

基于挥发性溶剂制备 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池/模组

周泽铸¹, 梁子辉^{1,2}, 李 静¹, 吴聪聪¹

(1. 湖北大学 材料科学与工程学院, 武汉 430062; 2. 武汉纺织大学 先进纺织织造及清洁生产国家地方联合工程实验室, 武汉 430073)

摘 要: 制备大面积、高效率的钙钛矿太阳能电池模组(PSM)是钙钛矿太阳能电池(PSCs)产业化的关键步骤。使用挥发性溶剂的钙钛矿前驱体溶液在形成液膜后, 溶剂可以迅速自行蒸发, 无需添加反溶剂、退火等后处理过程, 极大简化了工艺流程, 更加适合工业化生产。然而, 挥发性溶剂体系制备的钙钛矿薄膜结晶速率过快, 生成的钙钛矿晶粒尺寸偏小, 且薄膜的缺陷态密度较高, 这造成制备的器件效率和稳定性较差。本研究设计了一种由甲胺/乙腈(MA/ACN)组成的挥发性溶剂体系, 制备了 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池/模组, 并在钙钛矿前驱体溶液中添加适量的 PbCl₂, 用于延缓结晶并钝化晶界缺陷。使用这种方法制备的 0.06 cm² 小面积器件的光电转换效率(PCE)最高达到 21.21%, 并且稳定性较好, 基于此工艺制备的钙钛矿太阳能电池模组的 PCE 达到 18.89%。本研究为钙钛矿太阳能电池的大规模工业化生产提供了一种新的思路。

关 键 词: 钙钛矿太阳能电池; MAPbI₃; 挥发性溶剂; 大面积钙钛矿太阳能电池模组

中图分类号: O649 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1197-08

Preparation of MAPbI₃ Perovskite Solar Cells/Module via Volatile Solvents

ZHOU Zezhu¹, LIANG Zihui^{1,2}, LI Jing¹, WU Congcong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China; 2. National Local Joint Laboratory for Advanced Textile Processing and Clean Production, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)

Abstract: The fabrication of large-area, high-efficiency perovskite solar cell module (PSM) represents a pivotal stage in the industrialization of perovskite solar cells (PSCs). Leveraging volatile solvents within perovskite precursors is a streamlined approach which offers distinct advantages in the industrialization trajectory of PSCs, but often exhibits accelerated crystallization kinetics, diminutive grain dimensions and elevated defect densities within the films, consequently compromising device efficiency and stability. This study devised a volatile solvent system comprising methylamine/acetonitrile (MA/ACN) for the production of MAPbI₃ perovskite solar cells/module. Incorporation of an optimal quantity of PbCl₂ into the perovskite precursor solution served to retard crystallization kinetics and passivate grain boundary imperfections. Notably, small-area device fabricated *via* this methodology demonstrated a peak photovoltaic conversion efficiency (PCE) of 21.21%, alongside enhanced operational stability. Furthermore, PSM engineered through this approach achieved a PCE of 18.89%. This study presents a novel paradigm for advancing the

收稿日期: 2024-03-21; 收到修改稿日期: 2024-06-17; 网络出版日期: 2024-07-03

基金项目: 湖北省重点研发计划(2022BAA096); 湖北省科技创新人才计划(2023DJC081)

Key Research and Development Program of Hubei Province (2022BAA096); Hubei Province Science and Technology Innovation Talent Plan Project (2023DJC081)

作者简介: 周泽铸(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: zhouzezhu@stu.hubu.edu.cn

ZHOU Zezhu (1995-), male, PhD candidate. E-mail: zhouzezhu@stu.hubu.edu.cn

通信作者: 吴聪聪, 教授. E-mail: ccwu@hubu.edu.cn; 李 静, 实验师. E-mail: lijing68@hubu.edu.cn

WU Congcong, professor. E-mail: ccwu@hubu.edu.cn; LI Jing, experimentalist. E-mail: lijing68@hubu.edu.cn

large-scale industrial manufacturing of PSCs.

Key words: perovskite solar cell; MAPbI₃; volatile solvent; large-scale perovskite solar cell module

钙钛矿太阳能电池(PSCs)因其在成本、光吸收性能、载流子传输特性以及激子寿命等方面的优势而备受学术界关注,成为新一代薄膜太阳能电池的研究前沿之一。经过十几年的发展,其经认证的光电转换效率(PCE)已从 3.8%迅速提升至 26.1%^[1-4]。然而,高 PCE 主要在小尺寸(~0.1 cm²)的 PSCs 上实现,大面积钙钛矿太阳能模组(PSM)的进展仍不理想,发展明显滞后^[5]。导致 PSM 效率偏低的一个重要原因就是钙钛矿薄膜的制备工艺复杂,往往需要添加反溶剂、退火等一系列后处理过程,难以制备出均匀的大面积钙钛矿薄膜^[6]。因此,提升大面积 PSM 的薄膜均匀性及 PCE 是目前 PSCs 从实验室制备向商业化应用过渡的研究重点^[7-8]。

传统小面积钙钛矿薄膜的制备往往需要经过反溶剂处理。而反溶剂的种类、用量、滴加速率和滴加时间等参数对钙钛矿成膜质量有显著影响,难以优化适用于各种大面积薄膜的制备工艺^[9]。因此,将钙钛矿薄膜的制备从实验室规模扩展到工业生产时,确保其可重复性和可控性仍然是一个挑战^[10-12]。一个可行的解决方案是采用挥发性溶剂(如 MA/ACN)替代非挥发性溶剂。挥发性溶剂具有蒸气压高、沸点低的特性,在形成液膜后可以迅速自行蒸发,无需额外的后处理过程即可均匀成膜,极大简化了工艺流程,更加适合工业化生产^[13]。Liang 等^[14]以 MA/ACN 作为溶剂,使用 MAPbI₃ 钙钛矿单晶作为溶质,制备出高均匀性的大面积钙钛矿薄膜。然而,使用挥发性溶剂体系制备的钙钛矿薄膜结晶速率过快,生成的钙钛矿晶粒尺寸偏小,且薄膜的缺陷态密度较高,这会产生更多的非辐射复合,可能导致制备的器件效率和稳定性较差^[15]。Wu 等^[16]将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于 MA/ACN 钙钛矿前驱体溶液中,旋涂制成钙钛矿薄膜后,PMMA 包裹在生成的钙钛矿晶体表面,在钝化钙钛矿晶体表面缺陷的同时还能提升薄膜的湿度稳定性;但添加高分子会提高前驱体溶液的黏度,这可能会影响大面积薄膜的均匀性。

为解决这些问题,本研究采用 MA/ACN 为溶剂,在无反溶剂和无退火的条件下制备了高质量的 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜。由于 Pb-Cl 的键能大于 Pb-I, PbCl₂ 添加剂可以延缓 MAPbI₃ 结晶,从而生成更大的钙钛矿晶粒^[17]。此外,过量的 Pb 可以作为一种有效的钝化剂,通过离子键和其他静电相互作用与钙

钛矿中带负电荷的缺陷结合,减少非辐射复合导致的能量损失^[18]。使用该方法最终获得均匀的大面积钙钛矿薄膜,制备出高效的钙钛矿太阳能电池/模组,并且这种工艺适用于刮涂、狭缝涂布等可拓展的薄膜制备工艺,为未来的工业应用提供有力支持。

1 实验方法

1.1 实验材料

FTO 玻璃(TEC15, 15 Ω/□, 透过率>85%), 碘化铅(PbI₂, 纯度 99.999%), 甲基碘化胺(MAI, 纯度 99.999%), 氯化铅(PbCl₂, 纯度 99.99%), 2,2',7,7'-四(N,N'-二-4-甲氧基苯基氨基)-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 纯度 99.86%), [6,6]-苯基-C61-丁酸异甲酯(PCBM)购自辽宁优选新能源科技有限公司。二水合氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O, 纯度≥99.99%), 尿素(H₂NCONH₂, 纯度 99.999%), 硫代乙醇酸(TGA, 纯度≥98%), 乙腈(ACN, 纯度 99.8%), 氯苯(C₆H₅Cl, 纯度 99.5%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。甲胺的乙醇溶液(MA, 质量分数 33%)购自 Sigma-Aldrich。氧化锡水凝胶(SnO₂, 质量分数 15%)购自 Alfa Aesar。金(Au, 99.999%), 银(Ag, 99.999%)购自中诺新材料科技有限公司。盐酸(HCl, 质量分数 36%)购自国药集团化学试剂有限公司。所有药品和溶剂均未进一步提纯。

1.2 制备方法

钙钛矿前驱体溶液: 称取 0.1590 g MAI 与 0.4610 g PbI₂(摩尔比 1:1), 并分别添加摩尔百分数为 0、2.5%、5%、7.5%的 PbCl₂, 加入 1 mL 体积比为 1:1 的 MA/ACN 混合溶液, 磁力搅拌 1 h 至全部溶解, 配制成 1 mol/L 的钙钛矿前驱体溶液。根据 PbCl₂ 添加量的不同, 将制备的钙钛矿薄膜分别命名为 PVK-0PbCl₂、PVK-2.5PbCl₂、PVK-5PbCl₂、PVK-7.5PbCl₂, 制备的电池分别命名为 PSC-0PbCl₂、PSC-2.5PbCl₂、PSC-5PbCl₂、PSC-7.5PbCl₂。

化学浴溶液及 SnO₂ 胶体溶液: 在 200 mL 去离子水中加入 2.5 mL 盐酸、50 μL 硫代乙醇酸、2.5 g 尿素和 0.548 g SnCl₂·2H₂O, 充分搅拌, 配制成化学浴溶液^[19]。用去离子水将质量分数 15%的氧化锡水凝胶稀释成质量分数 2.5%的 SnO₂ 胶体溶液。

PSCs: 用去离子水、丙酮、异丙醇和乙醇将

FTO 玻璃清洗干净并用 N₂ 气体吹干, 采用紫外臭氧 (UVO) 处理 15 min, 以清除表面残留的有机污染物。使用化学浴沉积法 (CBD) 结合旋涂法制备 SnO₂ 电子传输层。将 FTO 玻璃在 90 °C 化学浴溶液中静置 4 h, 取出后超声 10 min, 以洗净玻璃表面残留的 SnO₂ 颗粒, 然后在 180 °C 退火 60 min。基板经 UVO 处理 15 min 后, 将质量分数 2.5% 的 SnO₂ 胶体溶液滴加在基板上, 在 5000 r/min 转速下旋涂 30 s, 随后在 150 °C 退火 30 min。采用 UVO 进一步处理负载 SnO₂ 电子传输层的 FTO 玻璃 15 min 后, 将其转移至 N₂ 手套箱中, 再将 25 μ L 钙钛矿前驱体溶液在 4000 r/min 转速下动态旋涂 30 s 制成钙钛矿层。将配制好的 Spiro-OMeTAD 溶液 (含 72.3 mg Spiro-OMeTAD, 29 μ L 4-叔丁基吡啶, 18 μ L 双三氟甲烷磺酰亚胺锂, 1 mL 氯苯) 在 4000 r/min 转速下旋涂 30 s 制成空穴传输层。样品在干燥空气环境下氧化 8 h 后, 放入掩模版中, 通过热蒸发制备厚度 80~100 nm, 面积为 0.06 cm² 的金电极。

PSM: 通过一系列薄膜沉积和激光刻蚀步骤来制备串联结构的 PSM^[20]。本研究使用波长为 532 nm、功率为 5 W 的纳秒激光器进行激光刻蚀。首先将 5 cm $\times$ 5 cm 的 FTO 玻璃以 100 kHz、100% 功率、700 mm/s 参数刻蚀出 P1, 用于切割 FTO 玻璃并确定子电池宽度。然后采用与制备 PSCs 相同的条件制备出 SnO₂ 电子传输层、钙钛矿层、空穴传输层, 再使用激光器以 150 kHz、75% 功率、1500 mm/s 参数刻蚀出 P2, 用于去除 FTO 上沉积的薄膜, 以便后续制备金电极并与 FTO 连接。蒸镀金电极后, 使用激光器以 150 kHz、30% 功率、1500 mm/s 参数刻蚀出 P3, 用于去除金电极以及除 FTO 外的其他层, 以形成串联结构。制备的 PSM 为 6 个串联的子电池, 单子电池宽度为 6.5 mm, 长度为 40 mm。

1.3 测试表征

使用经认证的标准电池校正的太阳光模拟器 (NEWPORT 91192-1000) 获得入射光强度 100 mW/cm² 的标准 AM1.5G 测试光源。使用数字源表 (Keithley 2400) 测试器件的电流密度-电压 (J - V) 曲线及稳态功率输出 (SPO)。使用紫外-可见吸收光谱仪 (岛津 UV3600) 测试薄膜的紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱图。使用电化学工作站 (Zahner IM6) 测试器件的电化学阻抗 (EIS)。使用外量子效率检测仪 (NEWPORT 66984) 测试器件的单色光外量子转换效率 (EQE)。使用 X 射线衍射仪 (XRD, 布鲁克 D8 Advance) 测试材料的结晶性能。使用场发射扫描电子显微镜 (SEM, 蔡司 Sigma 500) 测试材料的表面形貌。使用荧光光

谱仪 (NT-MDT Solver Nano) 测试薄膜的稳态荧光 (PL) 光谱、时间分辨荧光 (TRPL) 光谱, 用于评估其光致发光性能及载流子寿命。

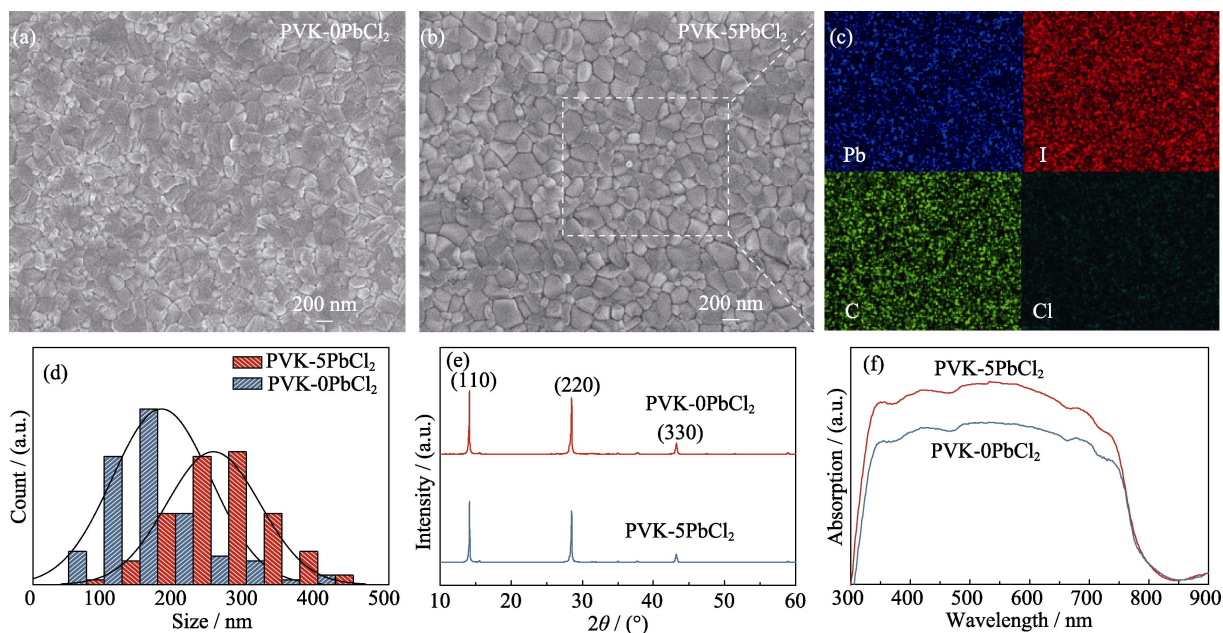
2 结果与讨论

2.1 添加 PbCl₂ 对薄膜形貌的影响

为了探究添加 PbCl₂ 对钙钛矿薄膜表面形貌的影响, 记录了 PVK-0PbCl₂ 和 PVK-5PbCl₂ 的 SEM 照片, 并利用能量散射 (EDS) 谱图分析 PVK-5PbCl₂ 的元素含量。图 1(a, b) 的 SEM 照片显示, 两种薄膜形貌均匀致密、无针孔。此外, PVK-5PbCl₂ 晶粒尺寸更大且分布更加均匀, 这是由于 Pb-Cl 的键能大于 Pb-I, 导致 MAPbI₃ 结晶速率减慢, 从而生成更大的钙钛矿晶粒^[17]。图 1(c) 的 EDS 元素分布图显示, PVK-5PbCl₂ 中 Cl 元素含量极低, 这是由于 Cl 元素在结晶过程中以 MACl 的形式挥发, 而过量的 Pb 会以 PbI₂ 的形式存在于薄膜中, 并在晶界处富集^[18, 21-22]。进一步地, 根据 SEM 照片得到粒径统计图。如图 1(d) 所示, PVK-0PbCl₂ 和 PVK-5PbCl₂ 的晶粒平均粒径分别为 180 和 253 nm。为了探究两种薄膜的结晶性和带隙变化, 分别对 PVK-0PbCl₂ 和 PVK-5PbCl₂ 进行了 XRD 和 UV-Vis 测试。图 1(e) 的 XRD 结果显示, 两种薄膜均表现出典型的 MAPbI₃ 钙钛矿晶型, 在 $2\theta=14.14^\circ$ 、 28.52° 、 43.22° 处出现了显著的衍射峰, 分别对应钙钛矿相的 (110)、(220)、(330) 晶面^[23]。相比于 PVK-0PbCl₂, PVK-5PbCl₂ 的衍射峰明显更强, 表明 PVK-5PbCl₂ 的结晶性更好, 这与 SEM 结果一致。图 1(f) 是 PVK-0PbCl₂ 和 PVK-5PbCl₂ 的 UV-Vis 光谱图, 结果显示 PVK-0PbCl₂ 和 PVK-5PbCl₂ 的吸收截止边均在 783 nm 左右, 没有明显变化, 对应的带隙为 1.584 eV, 这表明添加适量 PbCl₂ 不会对薄膜带隙产生明显影响。

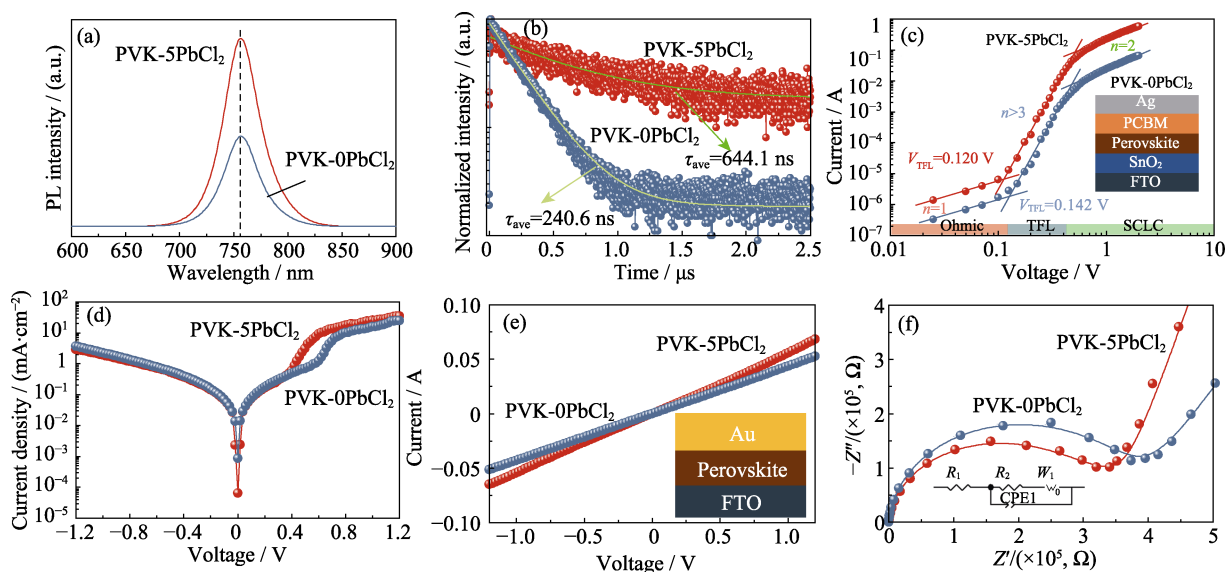
2.2 添加 PbCl₂ 对薄膜光伏性能的影响

为了研究添加 PbCl₂ 对钙钛矿薄膜光伏性能的影响, 测试了 PVK-0PbCl₂ 和 PVK-5PbCl₂ 的 PL 光谱、TRPL 光谱、空间电荷限制电流 (SCLC) 曲线、暗态 J - V 曲线、电导率和 EIS 谱图, 结果见图 2。图 2(a) 的 PL 光谱显示两种薄膜的 PL 峰均位于 756 nm, 但 PVK-5PbCl₂ 的 PL 峰明显增强, 这是由于在相同激发光源下, 晶界处富集的 PbI₂ 抑制了钙钛矿晶界的非辐射复合, 导致荧光增强^[18]。TRPL 可用于评估钙钛矿薄膜的载流子寿命^[24-25], 在无电荷传输层的样品中, 荧光寿命与其载流子扩散长度成正比, 根据公式 (1) 对 TRPL 光谱进行双指数拟合:

图 1 PVK-0PbCl₂ 和 PVK-5PbCl₂ 的表面形貌及物相结构Fig. 1 Surface morphologies and phase structures of PVK-0PbCl₂ and PVK-5PbCl₂

(a, b) SEM images of PVK-0PbCl₂ and PVK-5PbCl₂; (c) EDS mappings of PVK-5PbCl₂; (d) Histogram of particle size distribution; (e) XRD patterns of PVK-0PbCl₂ and PVK-5PbCl₂; (f) UV-Vis absorption spectra of PVK-0PbCl₂ and PVK-5PbCl₂

Colorful figures are available on website

图 2 PVK-0PbCl₂ 和 PVK-5PbCl₂ 的光伏性能Fig. 2 Photovoltaic properties of PVK-0PbCl₂ and PVK-5PbCl₂

(a) PL spectra; (b) TRPL spectra; (c) SCLC curves; (d) Dark state $J-V$ curves; (e) Conductivity; (f) Nyquist plots

Colorful figures are available on website

$$f(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

其中, $f(t)$ 是 t 时刻 TRPL 的信号强度, τ_1 (与界面上的电荷载流子重组有关) 和 τ_2 (与体外重组有关) 分别是快速衰变寿命分量和慢速衰变寿命分量, A_1 和 A_2 分别为对应的衰减振幅。通过公式(2)计算样品的平均荧光衰减寿命(τ_{ave}):

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

如图 2(b)所示, PVK-5PbCl₂ 的平均荧光衰减寿命达到了 644.1 ns, 而 PVK-0PbCl₂ 的平均荧光衰减寿命仅为 240.6 ns。这表明 PVK-5PbCl₂ 中载流子扩散长度更长, 能够更有效地传输电荷, 进而提升 PSCs 的开路电压与填充因子。

SCLC 可以表征薄膜的缺陷态密度和电荷迁移率等关键信息^[26-27], 通过公式(3)计算样品的缺陷密度 N_t :

$$V_{\text{TFL}} = \frac{eN_t L^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3)$$

其中, e 是电子电荷常数($e=1.6 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 是真空介电常数($\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ_r 是 MAPbI₃ 的相对介电常数($\epsilon_r=32$), L 是钙钛矿层厚度(从 SEM 截面照片可知, $L=650$ nm), V_{TFL} 是陷阱填充电压。这里使用纯电子传输层器件进行测试, 结果如图 2(c)所示, PVK-0PbCl₂ 的 $V_{\text{TFL}}=0.142$ V, PVK-5PbCl₂ 的 $V_{\text{TFL}}=0.120$ V。经计算, PVK-0PbCl₂ 的 $N_t=1.19 \times 10^{15}$ cm⁻³, 而 PVK-5PbCl₂ 的 N_t 降低到 1.01×10^{15} cm⁻³, 这是由于多余的 Pb²⁺ 作为一种路易斯酸, 可以接受钙钛矿薄膜中 I 原子未配位的孤对电子, 从而限制了离子迁移, 降低了薄膜的缺陷密度^[28]。高偏压条件下可以在无陷阱区($n=2$)估算钙钛矿薄膜的电荷传输特性, 并通过公式(4)计算电子迁移率 μ :

$$\mu = \frac{8J_D}{9\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{L^3}{V_b^2} \right) \quad (4)$$

其中, J_D 表示暗电流密度, V_b 表示施加电压。计算得到 PVK-0PbCl₂ 的电子迁移率为 4.06×10^{-2} cm²/(V·s), PVK-5PbCl₂ 的电子迁移率为 4.38×10^{-1} cm²/(V·s), 后者比前者提升了一个数量级。SCLC 与 PL 的测试结果一致, 进一步表明添加 PbCl₂ 可以降低钙钛矿薄膜的缺陷密度, 抑制钙钛矿晶界处的非辐射复合, 从而提升薄膜的电子迁移率^[29]。缺陷钝化效应可以通过暗态 $J-V$ 曲线进行验证, 如图 2(d)所示, PVK-0PbCl₂ 的漏电流为 8.60×10^{-4} mA/cm², 而 PVK-5PbCl₂ 的漏电流仅为 6.57×10^{-5} mA/cm²。这表明 PVK-5PbCl₂ 中被缺陷捕获的电子更少, 验证了 PbCl₂ 良好的钝化效果^[30]。

为了阐明载流子传输特性, 通过测试钙钛矿层的电流-电压($I-V$)曲线来评估其导电性^[23], 根据公式(5)计算电导率 σ :

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad (5)$$

其中, d 为钙钛矿薄膜的厚度, A 是钙钛矿薄膜的有效面积, R 是从 $J-V$ 曲线所获得的电阻值, 结果如图 2(e)所示。PVK-5PbCl₂ 的电导率为 6.16×10^{-5} S/cm, 明显高于 PVK-0PbCl₂ (4.75×10^{-5} S/cm)。这表明相比于 PVK-0PbCl₂, PVK-5PbCl₂ 中的电子迁移更快, 电荷更容易从钙钛矿层分离。为了更详细地阐明电荷转移效果, 对 PSC-0PbCl₂ 和 PSC-5PbCl₂ 进行了暗态 EIS 测试, 记录相应的 Nyquist 图谱, 并通过软件

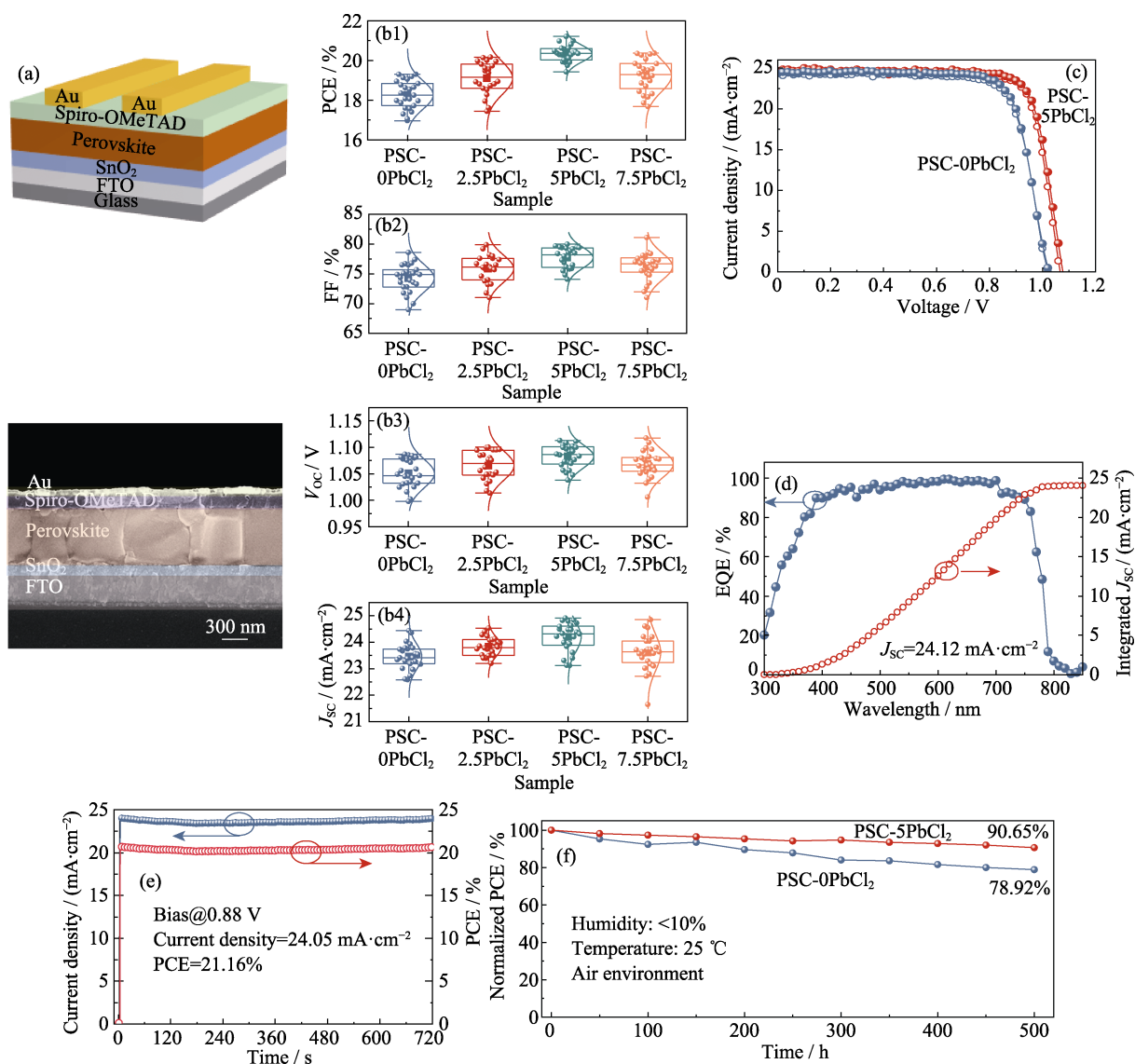
模拟建立器件的等效电路图, 结果如图 2(f)所示。等效电路图中包括串联电阻(R_1)、电荷转移电阻(R_2)和 Warburg 阻抗(W_1), 并且还带有一个恒相位元件(CPE)。在暗态 EIS 的 Nyquist 谱图中, 第一个半圆的半径通常被认为与 R_2 相关^[31-32]。根据测试结果拟合得到 PSC-0PbCl₂ 和 PSC-5PbCl₂ 的 R_2 分别为 4.09×10^2 和 3.18×10^2 kΩ。电荷转移电阻较低表明钙钛矿薄膜的电子迁移率较高, 添加适量 PbCl₂ 促进了界面处的电荷转移, 并抑制了载流子在界面处的复合^[33]。

2.3 添加 PbCl₂ 对 PSCs 性能的影响

为探究 PbCl₂ 对钙钛矿太阳能电池光电转换性能的影响, 制备了如图 3(a)所示的正式 PSC。分别制备了 PSC-0PbCl₂、PSC-2.5PbCl₂、PSC-5PbCl₂、PSC-7.5PbCl₂, 并进行了 $J-V$ 性能测试。如图 3(b1~b4)与表 S1 所示, 随着 PbCl₂ 摩尔百分数从 0 上升到 5%, PSCs 的填充因子(FF)、开路电压(V_{OC})均略微上升, 短路电流密度(J_{SC})明显提升, 并在 PbCl₂ 摩尔百分数为 5%时 PCE 最高; 当 PbCl₂ 摩尔百分数超过 5%, 器件性能则开始下降。这表明添加适量的 PbCl₂ 对 PSCs 性能有促进作用, 此时薄膜中的缺陷被钝化, 表现出更高的 PCE。如图 3(c)所示, PSC-0PbCl₂ 的最高 PCE 为 19.31%, FF 为 77.40%, V_{OC} 为 1.02 V, J_{SC} 为 24.35 mA/cm²; 与之相比, PSC-5PbCl₂ 冠军器件的 PCE 达到 21.21%, FF 为 79.70%, V_{OC} 为 1.08 V, J_{SC} 为 24.72 mA/cm²。光致发光的 EQE 测试(图 3(d))显示 PSC-5PbCl₂ 的积分电流密度为 24.12 mA/cm², 电致发光(EL)的 EQE 测试(图 S1 与表 S2)显示 PSC-5PbCl₂ 开路电压损失更少, 相比于 PSC-0PbCl₂ 开路电压损失提升约 0.042 V, 这与 $J-V$ 测试结果基本一致。为验证 PCE 测试的可靠性, 在 0.88 V 的外置偏压下测试了 PSC-5PbCl₂ 的 SPO 曲线。如图 3(e)所示, 稳态输出电流密度为 24.05 mA/cm², 相应的稳态输出 PCE 为 21.16%, 与 $J-V$ 曲线的结果基本一致。此外, PSC-0PbCl₂ 和 PSC-5PbCl₂ 的稳定性测试结果如图 3(f)所示, 在室温、湿度低于 10% 的空气环境中储存 500 h 后, PSC-5PbCl₂ 表现出更好的稳定性, 保持了超过 90% 的初始 PCE, 与之相比, PSC-0PbCl₂ 的 PCE 保持率仅有 78.92%。

2.4 钙钛矿太阳能电池模组效率及均匀性

为了验证大面积薄膜制备的器件性能, 在 5 cm×5 cm 的 FTO 玻璃上制备了 PSM, 其子电池的截面示意图如图 4(a)所示。使用光学显微镜测量激光刻蚀的死区(Dead area)宽度约为 300 μm, 其中 P1 的宽度约为 20 μm, P1 到 P2 的间隙约为 60 μm, P2 的宽

图 3 添加不同 PbCl_2 含量 PSCs 的光伏性能Fig. 3 Photovoltaic performance of PSCs with different PbCl_2 additions

(a) Schematic diagram and cross-sectional SEM image of PSC; (b1-b4) Photovoltaic parameters of PSCs with different PbCl_2 additions; (c) Forward and reverse sweep $J-V$ curves of PSC-0 PbCl_2 and PSC-5 PbCl_2 ; (d) EQE spectra of PSC-5 PbCl_2 ; (e) SPO curves of PSC-5 PbCl_2 ; (f) Stability tests of PSC-0 PbCl_2 and PSC-5 PbCl_2

度约为 $125\ \mu\text{m}$, P2 到 P3 的间隙约为 $35\ \mu\text{m}$, P3 的宽度约为 $60\ \mu\text{m}$ 。单个子电池的总宽度为 $6.5\ \text{mm}$, 活性面积(Active area)宽度约为 $6.2\ \text{mm}$, 长度为 $40\ \text{mm}$ 。经计算, 模組的几何填充因子(GFF)约为 95.4% , 模組的总有效活性面积为 $14.88\ \text{cm}^2$ 。在 AM1.5G 的标准阳光模拟器下测试模組的 PCE, $I-V$ 和功率-电压($P-V$)曲线如图 4(b)所示, 模組的最高 PCE 达到 18.89% , 最大输出功率(P_m)达到 $280.61\ \text{mW}$, FF 达到 73.69% , 短路电流(I_{sc})达到 $58.67\ \text{mA}$, V_{oc} 达到 $6.50\ \text{V}$, 模組能够在工作状态下稳定驱动 100 颗发光二极管(LED)灯珠发光, 具有优秀的光电转换性能。此外, 本研究在使用 MA/ACN 溶剂体系制备的 PSM 中 PCE 处于较高水平(表 S3)。为验证模組的工

作稳定性, 在外加 $4.90\ \text{V}$ 偏压的情况下测试其 SPO 曲线, 结果如图 4(c)所示, 模組稳态输出电流为 $56.85\ \text{mA}$, 与 $J-V$ 曲线结果基本吻合。

由小面积 PSCs 向大面积 PSM 发展的重要挑战之一是保持制备大面积薄膜的均匀性。为测试薄膜的均匀性, 采用旋涂法制备了 $5\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ 的大面积薄膜, 并将其切割成 16 片进行测试。所有样品的 UV-Vis 光谱图和 XRD 谱图分别如图 4(d, e)所示。光吸收性能和衍射峰强度的一致性表明薄膜具有较高的均匀性, 这有助于提升 PSM 的 FF。根据谢乐公式(公式 S1)计算(110)晶面衍射峰的半峰宽, 用于评估其晶粒尺寸的一致性。经归一化处理后, 如图 S2 所示, 钙钛矿薄膜径向晶粒尺寸的偏差低于 10% ,

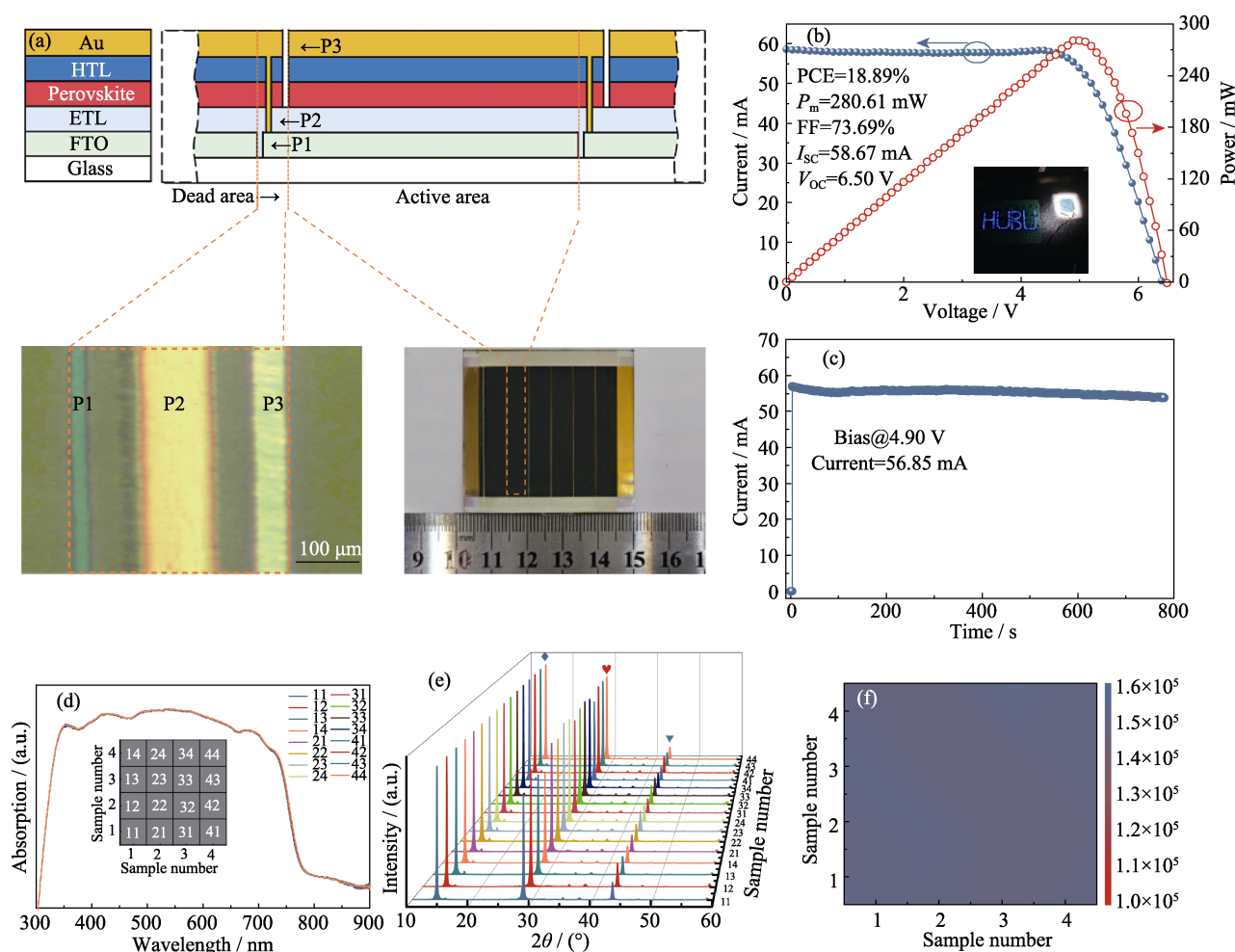


图 4 5 cm×5 cm PSM 的光伏性能及大面积钙钛矿薄膜的均匀性

Fig. 4 Photovoltaic performance of 5 cm×5 cm PSM and uniformity of large-area perovskite film

(a) Structure diagram and physical images; (b) I - V and P - V curves of the PSM with champion efficiency; (c) SPO curve; (d) UV-Vis absorption spectra and (e) XRD patterns of different sub-films; (f) PL intensity distribution mapping. Colorful figures are available on website

表明薄膜晶粒尺寸具有良好均匀性。此外, 根据 16 个样品的 PL 谱图得到 PL 强度分布图, 如图 4(f)所示, 颜色分布的一致性进一步证实了薄膜的均匀性。最后, 从 5 cm×5 cm 钙钛矿薄膜中心到边缘选取 4 个点, 测试其表面和截面 SEM 照片, 如图 S3 所示。4 个位置的薄膜表面均显示出致密的形貌且无针孔, 晶粒大小相近; 薄膜截面显示其厚度均一, 约为 650 nm。钙钛矿晶体沿垂直方向生长减少了晶界处的载流子复合, 有利于载流子的定向传输, 从而有助于 PSM 获得较高的 PCE。

3 结论

综上所述, 本研究提出了一种采用挥发性溶剂制备高效 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池及模组的方法。由于 Pb-Cl 的键能大于 Pb-I, 在前驱体溶液中添加适量的 PbCl₂ 延缓了钙钛矿结晶, 生成了更大的钙钛矿晶粒, 并钝化了钙钛矿晶界。相比于未添加 PbCl₂ 的

PSC-0PbCl₂, 添加了摩尔百分数 5% PbCl₂ 的 PSC-5PbCl₂ 冠军器件的 V_{OC} 从 1.02 V 提升至 1.08 V, FF 从 77.40% 提升至 79.70%, J_{SC} 从 24.35 mA/cm² 提升至 24.72 mA/cm², 最终该冠军器件的 PCE 达到了 21.21%, 并且展现出良好的稳态功率输出特性和稳定性。此外, 还使用相同工艺成功制备了总有效活性面积为 14.88 cm² 的 PSM, 其 PCE 达到 18.89%, 并获得 280.61 mW 的输出功率。这项研究为制备高性能、大面积的 PSM 提供了一种更为简便的工艺, 有助于推动钙钛矿太阳能电池产业化发展。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240138> 查看。

参考文献:

[1] AKIHIRO K, KENJIRO T, YASUO S, *et al.* Organometal halide

- perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050.
- [2] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, **338**(6107): 643.
- [3] KIM M, JEONG J, LU H, *et al.* Conformal quantum dot-SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells. *Science*, 2022, **375**(6578): 302.
- [4] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart. [2024-04-04]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5] YANG Y, LIU C, DING Y, *et al.* A thermotropic liquid crystal enables efficient and stable perovskite solar modules. *Nature Energy*, 2024, **9**(3): 316.
- [6] LI M, ZHU Z, WANG Z, *et al.* High-quality hybrid perovskite thin films by post-treatment technologies in photovoltaic applications. *Advanced Materials*, 2023, **36**(7): 2309428.
- [7] HUI Z, XU Z, ZHU C, *et al.* Progress on Large-area organic-inorganic hybrid perovskite films and its photovoltaic application. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(5): 457.
- [8] LI D, ZHANG D, LIM K S, *et al.* A review on scaling up perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(12): 2008621.
- [9] CHEN C, GAO J, FENG S P. The strategies for widening processing windows for perovskite solar cells: a mini review on the role of solvent/antisolvent. *International Materials Reviews* 2023, **68**(3): 301.
- [10] TAYLOR A D, SUN Q, GOETZ K P, *et al.* A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent. *Nature Communications*, 2021, **12**: 1878.
- [11] CHOI H, CHOI K, CHOI Y, *et al.* A review on reducing grain boundaries and morphological improvement of perovskite solar cells from methodology and material-based perspectives. *Small Methods*, 2019, **4**(5): 1900569.
- [12] NG A, REN Z, HU H, *et al.* A Cryogenic process for antisolvent-free high-performance perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2018, **30**(44): 1804402.
- [13] CASSELLA E J, SPOONER E L K, SMITH J A, *et al.* Binary solvent system used to fabricate fully annealing-free perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(11): 2203468.
- [14] LIANG Z, SHI Y, YUAN T, *et al.* Distinct reaction route toward high photovoltaic performance: perovskite salts versus crystals. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, **6**(4): 2247.
- [15] WU C, WANG K, LI J, *et al.* Volatile solution: the way toward scalable fabrication of perovskite solar cells? *Matter*, 2021, **4**(3): 775.
- [16] WU C, WANG K, YAN Y, *et al.* Fullerene polymer complex inducing dipole electric field for stable perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(12): 1804419.
- [17] CHEN Q, ZHOU H, SONG T B, *et al.* Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Letters*, 2014, **14**(7): 4158.
- [18] CHEN Y, MENG Q, XIAO Y, *et al.* Mechanism of PbI₂ *in situ* passivated perovskite films for enhancing the performance of perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(47): 44101.
- [19] GAO B, HU J, ZUO Z, *et al.* Doping mechanism of perovskite films with PbCl₂ prepared by magnetron sputtering for enhanced efficiency of solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(35): 40062.
- [20] GAO Y, LIU C, XIE Y, *et al.* Can nanosecond laser achieve high-performance perovskite solar modules with aperture area efficiency over 21%? *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(41): 2202287.
- [21] XIE Y, DUAN J, PENG L, *et al.* Understanding the mechanism of PbCl₂ Additive for MAPbI₃-based perovskite solar cells. *Advanced Photonics Research*, 2021, **2**(8): 2100012.
- [22] LING X, GUO J, SHEN C, *et al.* High-throughput deposition of recyclable SnO₂ electrodes toward efficient perovskite solar cells. *Small*, 2023, **20**(18): 2308579.
- [23] JIN B, MING Y, WU Z, *et al.* Silk fibroin induced homeotropic alignment of perovskite crystals toward high efficiency and stability. *Nano Energy*, 2022, **94**: 106936.
- [24] ZHAO J J, SU X, MI Z, *et al.* Trivalent Ni oxidation controlled through regulating lithium content to minimize perovskite interfacial recombination. *Rare Metals*, 2021, **41**(1): 96.
- [25] DAI X, ZHANG L, QIAN Y, *et al.* Controlling vertical composition gradients in Sn-Pb mixed perovskite solar cells *via* solvent engineering. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(9): 1089.
- [26] CHENG J, CHOI I, KIM W, *et al.* Wide-band-gap (2.0 eV) perovskite solar cells with a *V*_{OC} of 1.325 V fabricated by a green-solvent strategy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(19): 23077.
- [27] JIANG X, ZHANG B, YANG G, *et al.* Molecular dipole engineering of carbonyl additives for efficient and stable perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(22): e202302462.
- [28] LI C, WANG X, BI E, *et al.* Rational design of Lewis base molecules for stable and efficient inverted perovskite solar cells. *Science*, 2023, **379**(6633): 690.
- [29] CHEN S, YU X, CAI X, *et al.* PbCl₂-assisted film formation for high-efficiency heterojunction perovskite solar cells. *RSC Advances*, 2016, **6**(1): 648.
- [30] WANG P, ZHAO J, LIU J, *et al.* Stabilization of organometal halide perovskite films by SnO₂ coating with inactive surface hydroxyl groups on ZnO nanorods. *Journal of Power Sources*, 2017, **339**: 51.
- [31] DING T, FENG P, SUN X, *et al.* Perovskite film passivated by Fmoc-FF-OH and its photovoltaic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(9): 1076.
- [32] GALATOPOULOS F, SAVVA A, PAPADAS I T, *et al.* The effect of hole transporting layer in charge accumulation properties of p-i-n perovskite solar cells. *APL Materials*, 2017, **5**(7): 076102.
- [33] HAILEGNAW B, SARICIFTCI N S, SCHARBER M C. Impedance spectroscopy of perovskite solar cells: studying the dynamics of charge carriers before and after continuous operation. *Physica Status Solidi (A) – Applications and Materials Science*, 2020, **217**(22): 2000291.

补充材料:

基于挥发性溶剂制备 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池/模组

周泽铸¹, 梁子辉^{1,2}, 李 静¹, 吴聪聪¹

(1. 湖北大学 材料科学与工程学院, 武汉 430062; 2. 武汉纺织大学 先进纺织织造及清洁生产国家地方联合工程实验室, 武汉 430062)

使用布鲁克 D8 Advance X射线衍射仪以 2 (°)/min 的扫描速率在 2θ=10°~60°的范围内进行粉末 XRD 测试(Cu Kα 辐射, λ=1.54 Å)。根据谢乐公式计算径向晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(S1)

其中, D 为晶粒尺寸; K 为常数, 通常取 0.89; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰的半峰宽; θ 为衍射角。

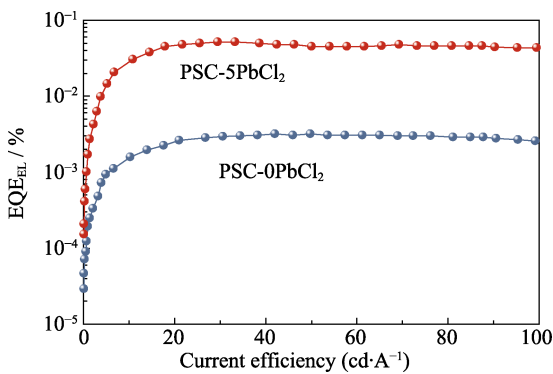


图 S1 PSC-0PbCl₂ 与 PSC-5PbCl₂ 的 EQE_{EL} 曲线
Fig. S1 EQE_{EL} curves of PSC-0PbCl₂ and PSC-5PbCl₂

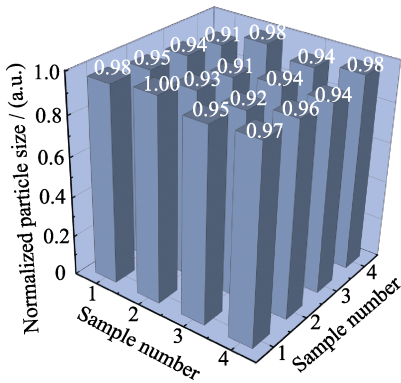


图 S2 归一化计算得到的径向晶粒尺寸分布图
Fig. S2 Normalized calculated radial grain size distribution map

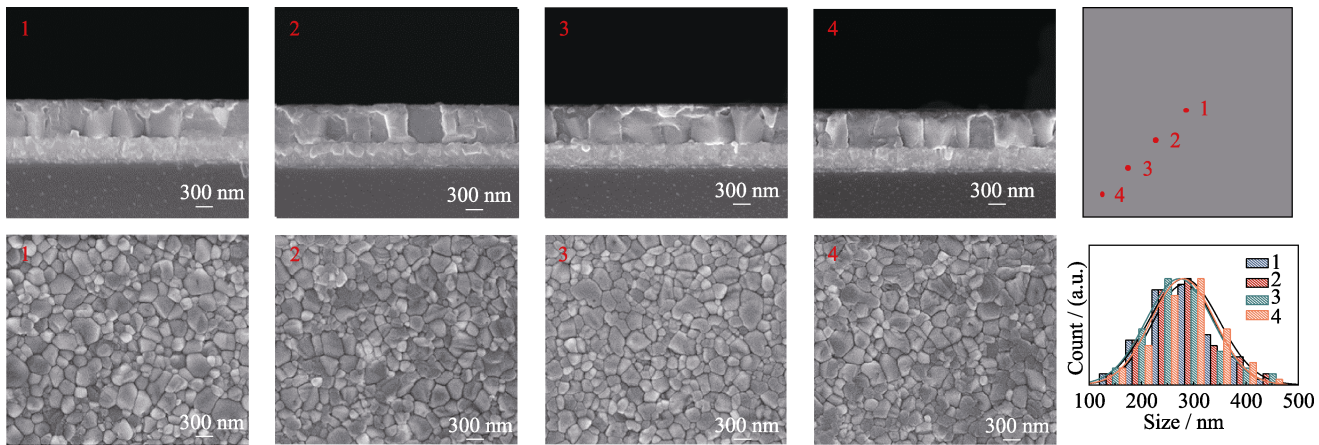


图 S3 5 cm×5 cm 钙钛矿薄膜不同位置的表面、截面 SEM 照片及粒径统计
Fig. S3 Surface and cross-sectional SEM images, and crystallite size distribution histogram for different positions on a 5 cm×5 cm thin film

表 S1 添加不同 PbCl₂ 含量 PSCs 的光伏性能参数Table S1 Photovoltaic parameters of PSCs with different PbCl₂ additions

Sample		PCE/%	FF/%	V _{OC} /V	J _{SC} /(mA·cm ⁻²)
PSC-0PbCl ₂	Average	18.26	74.26	1.04	23.48
	Champion	19.31	77.40	1.02	24.35
PSC-2.5PbCl ₂	Average	19.11	75.87	1.07	23.65
	Champion	20.17	76.70	1.08	24.03
PSC-5PbCl ₂	Average	20.35	77.72	1.08	24.20
	Champion	21.21	79.70	1.08	24.72
PSC-7.5PbCl ₂	Average	19.23	76.25	1.07	23.61
	Champion	20.37	78.10	1.08	24.21

表 S2 PSC-0PbCl₂ 与 PSC-5PbCl₂ 的 V_{OC} 损失分析Table S2 V_{OC} loss analysis of PSC-0PbCl₂ and PSC-5PbCl₂

Sample	EQE _{EL} /%	ΔV _{OC} /V*
PSC-0PbCl ₂	1.03×10 ⁻⁴	0.268
PSC-5PbCl ₂	2.02×10 ⁻⁵	0.226

*通过公式 $\Delta V = KT \ln(EQE_{EL})/q$ 计算得到开路电压损失, 其中 K 为玻尔兹曼常数, EQE_{EL} 为载流子在黑暗中注入太阳能电池时电致发光的 EQE, T 为测试温度, q 为基本电荷。

表 S3 本研究与其他 MA/ACN 溶剂体系

PSCs/PSM 研究的效率对比

Table S3 Comparison of the reported photovoltaic performance of MA/ACN solvent system PSCs/PSM

Ref.	Year	PCE _{PSC} /%	PCE _{PSM} /%
[S1]	2015	15.1	—
[S2]	2017	19.0	—
[S3]	2017	15.9	—
[S4]	2018	16.32	—
[S5]	2019	17.82	—
[S6]	2019	18.4	—
[S7]	2020	23.1	—
[S8]	2020	20.78	—
[S9]	2021	19.67	—
[S10]	2022	19.6	—
[S11]	2022	19.14	17.12 (15 cm ²)
[S12]	2023	21.04	19.03 (70 cm ²)
This work	2024	21.21	18.89 (14.88 cm ²)

参考文献:

[S1] ZHOU Z, WANG Z, ZHOU Y, *et al.* Methylamine-gas-induced

defect-healing behavior of CH₃NH₃PbI₃ thin films for perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **127(33)**: 9841.

- [S2] NOEL N K, HABISREUTINGER S N, WENGER B, *et al.* A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10(1)**: 145.
- [S3] WU C, LI H, YAN Y, *et al.* Cost-effective sustainable-engineering of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells through slicing and restacking of 2D layers. *Nano Energy*, 2017, **36**: 295.
- [S4] WU C, LI H, YAN Y, *et al.* Highly-stable organo-lead halide perovskites synthesized through green self-assembly process. *Solar RRL*, 2018, **2(6)**: 1800052.
- [S5] JEONG D N, LEE D K, SEO S, *et al.* Perovskite cluster-containing solution for scalable D-bar coating toward high-throughput perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 2019, **4(5)**: 1189.
- [S6] WU C, WANG K, YAN Y, *et al.* Fullerene polymer complex inducing dipole electric field for stable perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(12)**: 1804419.
- [S7] WANG K, WU C, HOU Y, *et al.* Isothermally crystallized perovskites at room-temperature. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13(10)**: 3412.
- [S8] ZHENG L, WANG K, ZHU T, *et al.* High-performance perovskite solar cells by one-step self-assembled perovskite-polymer thin films. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3(6)**: 5902.
- [S9] MING Y, ZHU Y, CHEN Y, *et al.* β-Alanine-anchored SnO₂ inducing facet orientation for high-efficiency perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(48)**: 57163.
- [S10] JIN B, MING Y, WU Z, *et al.* Silk fibroin induced homeotropic alignment of perovskite crystals toward high efficiency and stability. *Nano Energy*, 2022, **94**: 106936.
- [S11] LIANG Z, HOU Y, MING Y, *et al.* Paradigm ink with a temporally controllable processing-window for perovskite modules. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10(28)**: 14989.
- [S12] HOU Y, WU H, YOON J, *et al.* Self-assembly of 0D/3D perovskite Bi-layer from a micro-emulsion ink. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13(28)**: 2300570.