

## 全溶液法制备反式钙钛矿太阳能电池与表征综合创新实验设计

闫伟博<sup>1</sup>, 王义成<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>南京邮电大学化学与生命科学学院, 南京 210023

<sup>2</sup>南京邮电大学材料科学与工程学院, 南京 210023

**摘要:** 太阳能电池是太阳光能利用的主要途径, 是新能源重要发展领域之一。近年来钙钛矿太阳能电池异军突起, 光电转换效率大幅提升, 有望替代Si和CdTe等传统太阳能电池。钙钛矿太阳能电池器件的制备常用到高真空薄膜沉积装置, 设备昂贵且制备工艺复杂, 难以引入到本科生实验教学课程中。本文为“新能源材料与器件专业”设计的全溶液旋涂法制备反式平面钙钛矿太阳能电池的创新实验, 降低了对设备的要求, 简化了制备工艺流程, 可重复性好且安全性高, 有利于学生深入理解和掌握太阳能电池的工作原理、基本工艺流程和表征方法。

**关键词:** 全溶液旋涂法; 钙钛矿; 反式太阳能电池; 创新实验设计

**中图分类号:** G64; O6

## Innovative Experimental Design for the Preparation and Characterization of Inverted Perovskite Solar Cells via Full-Solution Method

Weibo Yan<sup>1</sup>, Yicheng Wang<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Life Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China.

<sup>2</sup> Department of Material Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China.

**Abstract:** Solar cells represent a primary means of harnessing solar energy and are a significant area of development in renewable energy. In recent years, perovskite solar cells have emerged as a promising alternative, demonstrating significantly enhanced photovoltaic conversion efficiencies and the potential to replace traditional solar technologies such as silicon (Si) and cadmium telluride (CdTe). The fabrication of perovskite solar cell devices typically relies on high-vacuum thermal deposition equipment, which is costly and entails complex manufacturing processes, thereby complicating its incorporation into undergraduate laboratory courses. This paper presents an innovative experiment designed for the “New Energy Materials and Devices” program, focusing on the preparation of inverted planar perovskite solar cells using a full-solution spin-coating method. This approach reduces equipment requirements, simplifies the fabrication process, ensures good reproducibility, and enhances safety. It facilitates a deeper understanding for students regarding the working principles, fundamental processes, and characterization techniques associated with solar cells.

**Key Words:** Full-solution spin-coating method; Perovskite; Inverted solar cells; Innovative experimental design

我国工业化进程的推进对于能源的消耗日益增加, 根据《巴黎协定》的约定, 在能源使用过程中要控制有毒物质和温室气体的排放, 因此必须大力发展水能、风能、核能、太阳光能等清洁能源。

收稿: 2024-05-27; 录用: 2024-08-09; 网络发表: 2024-09-19

\*通讯作者, Email: iamycwang@njupt.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金青年项目(61704087); 南京邮电大学校级自然科学基金(NY223103)

其中太阳光能是最丰富、最安全、可再生的清洁能源。而太阳光能利用的主要方式是太阳能电池，因此国家“十四五”规划中把发展太阳能电池作为新能源的重要组成部分。为适应国家新能源战略的布局，以及可能兴起的产业需求，许多高校陆续开设了“新能源材料与器件”新工科专业<sup>[1,2]</sup>。该专业具有能源、材料、化学、物理和电子等多学科交叉的特点，照搬传统的实验课程对本专业学生进行实验教学已无法满足该专业的培养需求，因此开设契合“新能源材料与器件”教学内容，融合前沿科学理论和工程技术的太阳能电池创新性综合实验，是十分迫切的<sup>[3,4]</sup>。

钙钛矿太阳能电池自2013年以来通过器件结构和制备工艺的优化，光电转换效率大幅提升至26.1%，组件效率达到了18.04%，有望成为可替代传统晶硅太阳能电池的第三代太阳能电池<sup>[5,6]</sup>。传统的钙钛矿太阳能电池器件的制备常用到高真空薄膜沉积装置，设备昂贵，造成普通本科生实验室无法配置；并且高真空薄膜沉积工艺复杂，流程耗时较长，不适合本科生实验教学；因此多数实验设计仅仅局限于钙钛矿吸光层和界面层的制备，无法有效让学生了解制备钙钛矿电池的全过程<sup>[7,8]</sup>。本文将科学研究中的全溶液旋涂法应用于本科实验教学，制备反式平面钙钛矿太阳能电池，降低了对设备的要求，简化了制备工艺流程，可重复性好且安全性高，有利于学生深入理解和掌握光伏器件的工作原理、基本工艺流程和表征方法<sup>[9-12]</sup>。下面将围绕薄膜材料制备、器件组装、薄膜材料表征与性能测试等方面展开深入讨论。

## 1 实验内容

### 1.1 实验主要目的

(1) 掌握全溶液法制备反式钙钛矿太阳能电池的方法和电池的光电转换机理。

(2) 掌握旋涂仪、热台等薄膜制备设备，电子扫描显微镜、X粉末衍射仪、紫外-可见光谱仪、荧光光谱仪等薄膜表征设备的使用，以及数据的采集与分析方法。

### 1.2 实验基本原理

本实验的基本原理源于光生伏效应，以反式结构电池(图1a)为例，从下到上分别是透明导电电极(ITO或FTO)、无机空穴传输层、钙钛矿晶体薄膜层、有机电子传输层、阴极背电极(铜、银、金等)，电池的工作原分为以下几个过程<sup>[9,13]</sup>(图1b)。

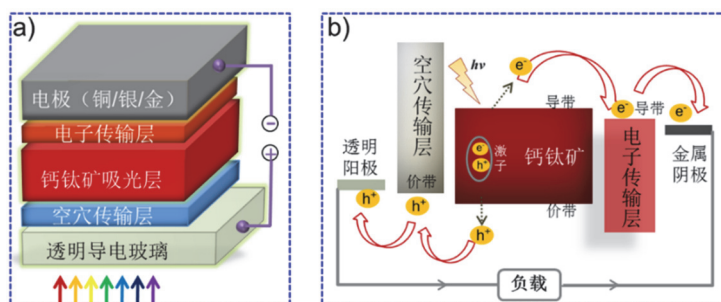


图1 反式平面钙钛矿太阳能电池的基本组成(a)和工作原理(b)

1) 激子的形成：钙钛矿吸光层受到太阳光辐射，吸收光子的能量，产生电子-空穴对，即激子。

2) 激子的扩散、分离：激子在整个钙钛矿晶体薄膜内做自由运动；由于钙钛矿材料的激子束缚能小，因此温度较高的激子就可以挣脱束缚能的束缚解离为电子与空穴；而未解离的激子扩散到界面处，在内建电场的作用下解离为电子与空穴，成为自由载流子。

3) 载流子的传输、转移、收集：自由载流子在钙钛矿层自由传输，其中电子经电子传输层的导带向金属阴极转移，空穴经空穴传输层价带向透明阳极传输。

4) 电流的输出：被阴、阳两极收集的电子和空穴在钙钛矿太阳能电池的两端形成电势差，连接导线形成了电流回路，为外电路负载提供电能。

## 2 实验部分

### 2.1 材料与试剂

碘化铅( $\text{PbI}_2$ , 99.9%)、氯化铅( $\text{PbCl}_2$ , 99.9%), 购自Alfa Aesar化学有限公司; 甲基碘化铵(MAI, 99.9%)购自西安宝莱特光电技术有限公司; 氧化镍纳米颗粒(粒径约5 nm)、苯乙胺碘盐(PEAI, 99.9%), 铟锡氧化物(ITO)导电玻璃衬底(方块电阻为 $10 \Omega/\text{sq}$ )购自辽宁优选科技有限公司; 萘酰亚胺-联噻吩共聚物(N2200,  $M_n > 4 \times 10^4$ ,  $\text{PDI} \leq 2$ )购自苏州纳凯科技有限公司。溶剂二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)、异丙醇(99.5%)和氯苯(99.9%)购自Adrich有限公司。银纳米线乙醇溶液(99.5%)购于阿拉丁生化科技有限公司。美国Alconox Alcojet牌洗涤剂购置于南京晚晴化玻仪器有限公司。

### 2.2 实验仪器

旋涂仪(EZ4, 江苏雷博科学仪器有限公司); 紫外-可见分光光度计(LAMBDA 35, 美国Perkin Elmer公司); 荧光光谱仪(Fluora Max-3P, 美国); 扫描电子显微镜(SEM) (Bruker dimension icon, 德国Bruker公司); X射线衍射仪(XRD) (Bruker D8, 德国Bruker公司); 太阳能电池光电性能测试系统(IVTest Station 2000, 美国颐光科技有限公司); 量子效率系统(QE-R, 美国颐光科技有限公司)。

### 2.3 实验步骤

图2为全溶液法制备反式钙钛矿太阳能电池流程示意图, 主要在ITO基底上旋涂无机 $p$ -型材料( $\text{NiO}_x$ )、反溶剂法旋涂沉积钙钛矿晶体薄膜、旋涂钙钛矿表面缺陷钝化层(PEAI)、旋涂有机 $n$ -型材料(N2200)、最后旋涂银纳米线作为阴极背电极, 完成钙钛矿太阳能电池的组装<sup>[10,14]</sup>。通过这些流程, 可以训练学生清洗基底、旋涂溶液成膜等实验操作。

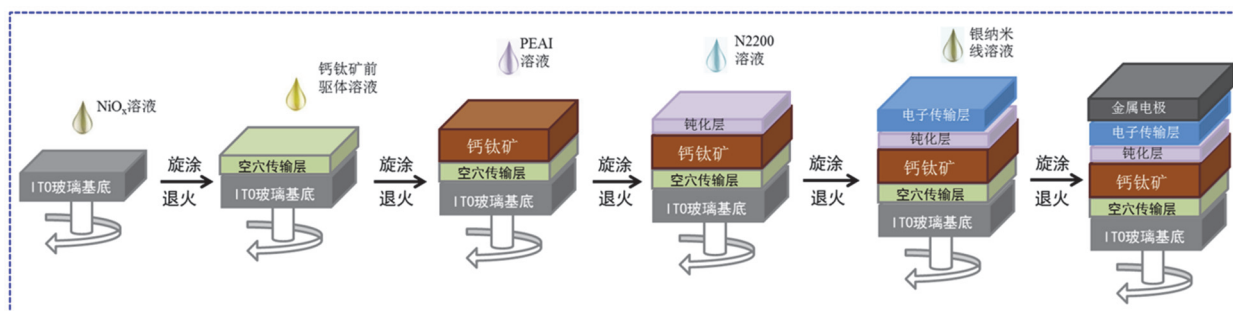


图2 反式钙钛矿太阳能电池器件的制备流程图

#### 2.3.1 透明导电基底的处理

首先将ITO导电玻璃基底( $6 \Omega/\text{sq}$ )在含有1%美国Alconox Alcojet洗涤剂的水溶液中超声除去表面杂质颗粒和油污, 用去离子水超声除去残留洗涤剂, 用乙醇超声除去表面水, 用丙酮超声进一步清洗残留油污, 最后用异丙醇超声除去残留丙酮, 每次超声处理约10 min, 干燥后氧等离子体处理4 min。

#### 2.3.2 空穴传输层的沉积

称取10 mg  $\text{NiO}_x$ 纳米颗粒分散于1 mL DMF溶液中, 超声分散8 min, 取70  $\mu\text{L}$ 溶液滴在 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 基底上,  $2000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂50 s, 在热台上 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热干燥10 min后获得约20 nm厚的 $\text{NiO}_x$ 空穴传输层。

#### 2.3.3 钙钛矿吸光层的制备

将5.112 g  $\text{PbI}_2$ 、0.163 g  $\text{PbCl}_2$ 和1.86 g MAI (MAI、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{PbCl}_2$ 摩尔比为1:0.9:0.1,  $1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )溶于1 mL的DMF溶液中, 室温搅拌30 min, 获得钙钛矿前驱体溶液。用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头将滤钙钛矿前驱体溶液过滤, 然后滴加到 $\text{NiO}_x$ 空穴传输层上, 以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂6 s后立即滴加反溶剂(甲苯)以诱导结晶, 然后以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速再旋转50 s, 获得钙钛矿前驱体膜。将钙钛矿前驱体膜分别在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (电池1)、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (电池2)退火10 min后形成约300 nm厚的钙钛矿吸光层。

### 2.3.4 钙钛矿钝化层的旋涂

称量1 mg的苯乙胺碘盐(PEAI)溶于1 mL异丙醇中, 将PEAI的异丙醇溶液滴加到钙钛矿表面, 5000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋转30 s, 并在100  $^{\circ}\text{C}$ 下退火10 min。

### 2.3.5 电子传输层的沉积

称量4 mg的电子传输材料N2200溶于1 mL氯苯中, 然后2000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂50 s, 并在100  $^{\circ}\text{C}$ 下加热5 min, 形成电子传输层。

### 2.3.6 阴极电极的沉积

直接量取浓度为10  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 银纳米线的乙醇分散液70  $\mu\text{L}$ , 滴加到电子传输层上, 然后1000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂30 s, 并在100  $^{\circ}\text{C}$ 下加热10 min除去乙醇溶剂, 完成电池组装, 单电池有效面积为0.065  $\text{cm}^2$ 。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 钙钛矿薄膜结晶性质

通过改变钙钛矿晶体薄膜退火温度来优化电池性能, 并通过SEM表征钙钛矿晶体薄膜晶粒大小、晶粒分布与晶粒致密性, 通过XRD表征钙钛矿晶体薄膜的结晶特征。从图3可以看出, 电池1的钙钛矿薄膜在100  $^{\circ}\text{C}$ 条件下退火, 晶粒尺寸分布在100–300 nm之间, 但是致密性高, 表面粗糙度小, 晶界不明显。电池2的钙钛矿薄膜在120  $^{\circ}\text{C}$ 条件下退火, 晶粒相对于电池1晶粒尺寸分布在300–500 nm之间, 有明显的晶界, 但是晶界出现明显缝隙。这说明提高钙钛矿薄膜的退火温度, 可以有效促进晶粒长大, 但是由于晶界存在明显的晶缺陷, 将导致较大的载流子复合, 进而导致较低的短路电流密度( $J_{\text{sc}}$ )和填充因子(FF), 使得电池的光电转换效率(PCE)降低<sup>[15]</sup>。图3e、3f的XRD谱可以看出, 电池1和2的钙钛矿晶体薄膜的XRD图谱没有明显差异, 都在14.11 $^{\circ}$ 、28.44 $^{\circ}$ 、31.89 $^{\circ}$ 、40.68 $^{\circ}$ 出现了属于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿(110)、(220)、(310)、(330)的特征衍射峰, 表明改变退火温度对钙钛矿晶体薄膜的结晶性没有较大影响。两个图谱都在12.57 $^{\circ}$ 出现了残留的 $\text{PbI}_2$ 的峰, 说明在退火的过程中少量钙钛矿晶体发生了分解。两个晶体薄膜在12.57 $^{\circ}$ 与14.11 $^{\circ}$ 衍射峰的强度比例分别为0.68、0.71, 说明120  $^{\circ}\text{C}$ 退火的钙钛矿薄膜中 $\text{PbI}_2$ 含量增多, 这是由于高的退火温度更容易造成钙钛矿的分解。因此低温退火的钙钛矿晶体薄膜的致密性更好、缺陷更少, 载流子复合程度低, 器件性能好<sup>[15]</sup>。

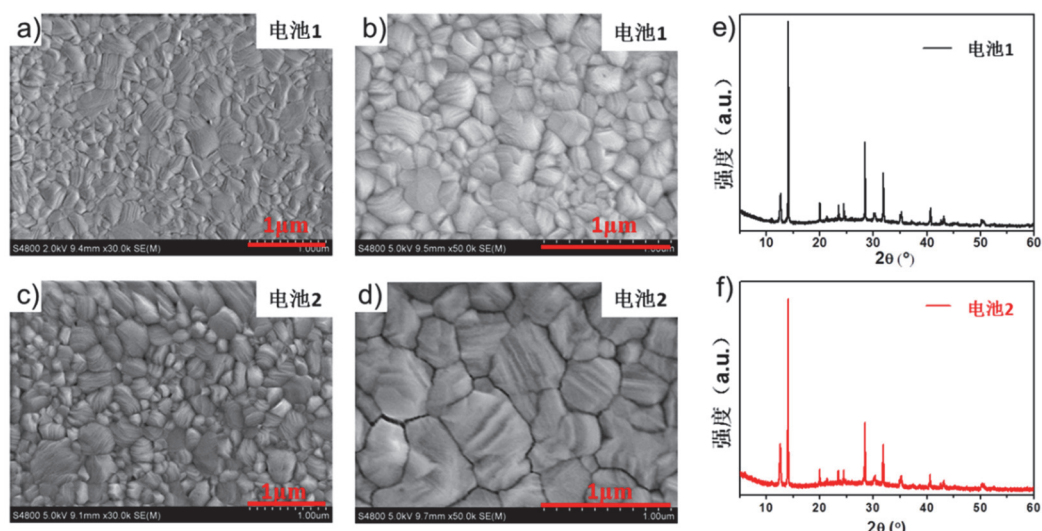


图3 (a, b) 电池1钙钛矿薄膜表面SEM图; (c, d) 电池2钙钛矿薄膜表面SEM图; (e) 电池1钙钛矿薄膜XRD图; (f) 电池2钙钛矿薄膜XRD图

(a) 放大3万倍; (b) 放大5万倍; (c) 放大3万倍; (d) 放大5万倍

### 3.2 钙钛矿薄膜光物理性能

图4a显示了钙钛矿晶体薄膜的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱, 对于100 °C、120 °C退火的样品吸收光谱形状没有明显变化, 而120 °C加热退火的样品在400–600 nm范围内的吸收强度稍微降低, 可能是由于更多的钙钛矿分解造成的, 这会增加 $J_{sc}$ 损失。图4b、4c分别显示了钙钛矿晶体薄膜的稳态荧光光谱(PL)、瞬态荧光光谱(TRPL); 相对于100 °C退火的样品, 120 °C退火的样品最大发射波长769 nm, 没有发生位移, 但是强度有一定的降低。图4c中两个样品中载流子寿命分别为109、212 ns; 结合PL结果, 推断应该是120 °C退火的样品中晶界处的载流子复合相对严重, 导致载流子寿命降低, 这也将大大影响电池器件的性能。

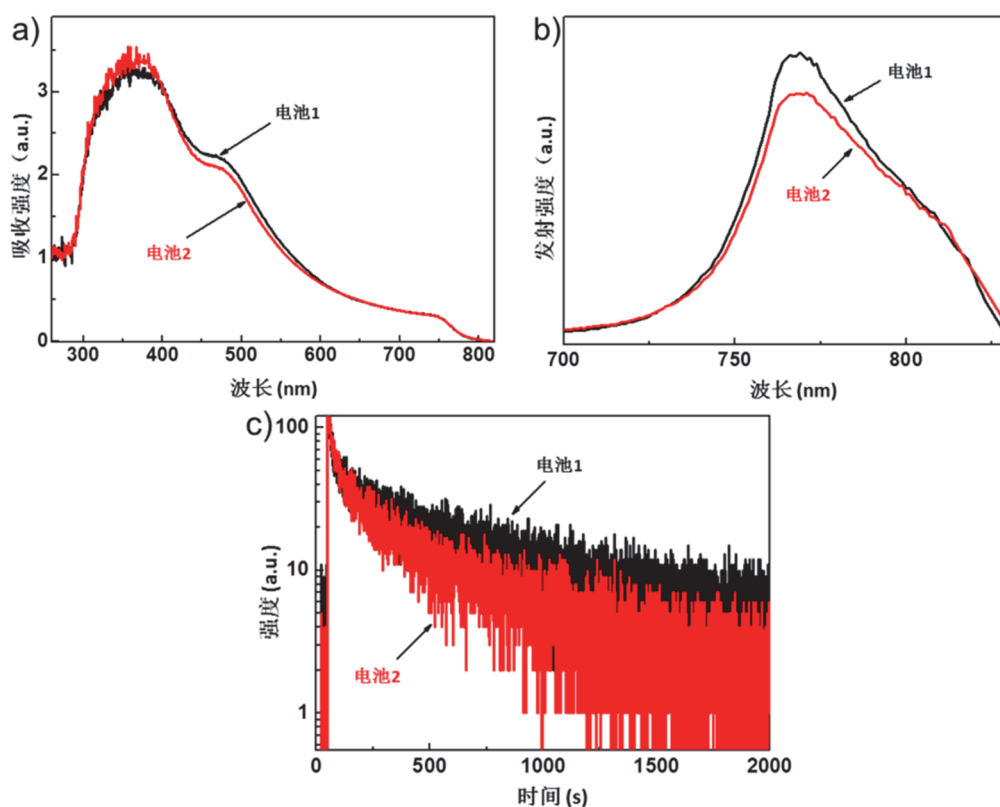


图4 电池1与电池2的钙钛矿晶体薄膜

(a) UV-Vis吸收光谱; (b) PL光谱; (c) TRPL光谱

### 3.3 钙钛矿太阳能电池的光电性能

从图5a的电流-电压( $J$ - $V$ )曲线及表1所示的电池性能参数可以看出, 电池1、电池2的开路电压( $V_{oc}$ )分别为1.058、1.039 V; 短路电流密度( $J_{sc}$ )分别为22.34、21.95  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 填充因子(FF)分别为71.19%、68.84%; 光电转换效率(PCE)分别为16.83%、15.70%。相对于电池1, 电池2的 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF参数都有明显降低, 分别降低了1.80%、1.74%、3.30%, 因此其PCE降低了6.71%。从 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF参数变化可以看出, 相对于电池1, 电池2内部载流子的复合明显增加了, 导致了光生载流子的损失。从图5b的EQE曲线可以看出, 电池1和2的光电响应范围为300–800 nm, 并且量子效率在整个范围内超过了70%; 并且具有相似的曲线形状、相同的吸收边, 与UV-Vis中吸收带边相吻合。相对于电池2, 电池1在440–540 nm、680–770 nm范围内表现出较高的量子效率, 说明电池1在这些波段对太阳光具有更高的利用效率。从EQE曲线拟合得到的积分光电流密度分别为20.17、20.03  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 这与从 $J$ - $V$ 曲线得到的 $J_{sc}$ 误差在10%范围内, 符合实际情况, 说明 $J$ - $V$ 曲线得到的 $J_{sc}$ 具有较好的可靠性。

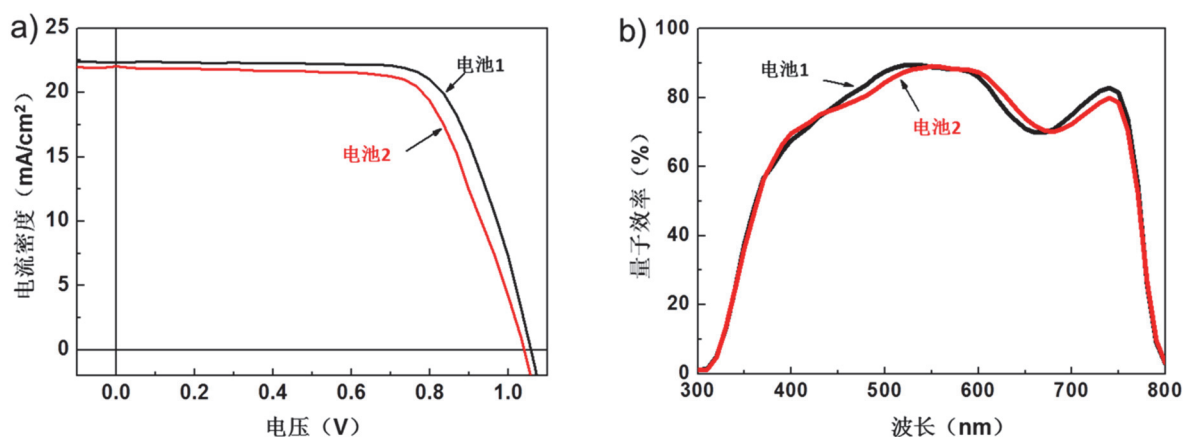
图5 电池1和电池2的电流-电压( $J$ - $V$ )曲线(a)和外量子效率(EQE)曲线(b)

表1 电池1和电池2的具体性能参数

电池参数	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
电池1	1.058	22.34	71.19	16.83
电池2	1.039	21.95	68.84	15.70

#### 4 教学组织与实施

本创新综合实验包含半导体物理、光学、材料、化学等多门交叉学科的基本理论与技术，所涉及的太阳能电池方向是新能源领域的重要分支，属于“新能源材料与器件专业”学生必须要掌握的内容，因此推荐将该创新实验编进“新能源材料与器件专业”实验课程中。本实验内容可以结合太阳能电池理论教学的安排，同时或者延后半学期开展。

鉴于该综合实验步骤较多、耗时较长，需要团队协作完成，可根据每个班级具体情况进行分组，每个小组3-4人。实验课时安排12个课时，分三次完成，每次课4个课时。上课前要求学生进行实验预习，第1课时，给学生讲解实验原理、实验流程、实验安全和操作注意事项；第2课时，安排学生配制钙钛矿前驱体溶液，清洗电池基底；第3-4课时，依次在基底上制备空穴传输层、钙钛矿吸光层、电子传输层及电极，并组装完整的钙钛矿太阳能电池；每小组制备2片尺寸为 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的钙钛矿太阳能电池器件，每片基底上有4个电池器件；第5-6课时，分组测试钙钛矿太阳能电池 $J$ - $V$ 曲线、EQE曲线；第7-8课时，分组测试钙钛矿晶体薄膜UV-Vis曲线、PL曲线以及TRPL光谱；第9-10课时，分组测试钙钛矿晶体薄膜XRD和SEM；第11-12课时，分析测试数据，讨论实验过程中遇到的问题，并完成实验报告。

实验结束后，布置作业即实验报告，实验报告包含以下内容：1) 实验题目；2) 实验原理；3) 实验过程。要求详细记录每一步实验过程和实验现象；4) 数据处理。要求学生利用Origin软件对数据进行处理，绘制出 $J$ - $V$ 、EQE曲线图，光谱图、XRD图等；5) 讨论。要求学生结合电池性能数据 $J$ - $V$ 、EQE曲线图，以及表征图谱UV-Vis、PL、XRD、SEM等讨论钙钛矿晶体薄膜性质对电池性能的影响；6) 思考题。钙钛矿晶体薄膜的制备参数、制备方法对薄膜厚度、形貌、晶粒大小的影响，其特性与器件性能之间的联系。

实验注意事项：(1) 由于含铅化合物具有毒性，称量 $\text{PbI}_2$ 和 $\text{PbCl}_2$ 要在通风橱里操作，并且必须带橡胶手套和口罩；称量完成后，要立即将使用的橡胶手套、口罩、称量纸要立即放置到指定废固回收桶中。(2) 实验结束后，钙钛矿电池器件及钙钛矿薄膜必须上缴给老师回收，集中处理。(3) 除此之外，实验全程必须佩戴橡胶手套和口罩。(4) 实验服不慎沾染铅化合物或钙钛矿粉末，应立即更换实验服，污染的实验服由老师同意进行清洁处理。

## 5 结语

本综合创新实验以光生伏特效应半导体物理科学为基础, 充分利用本科生基础实验室设备配置条件, 全部采用低成本的溶液旋涂技术来制备反式平面太阳能电池, 克服了太阳能电池制备依赖高真空蒸镀设备的瓶颈问题, 并且确保了太阳能电池制备流程的完整性。通过该实验教学的开展, 帮助学生掌握溶液法制备太阳能电池的基本方法, 拓展学生对太阳能电池性能测试与表征的设备、手段的认知。同时帮助学生初步建立开展交叉前沿领域科学研究的基本方法, 理解科学与技术之间相互制约关系, 为将来在太阳能电池及相关半导体领域的深造与就业提供助力。

## 参 考 文 献

- [1] 王强. 大学化学, **2019**, *34* (7), 42.
- [2] 吴宇平, 朱玉松, 雷编. 新能源材料与器件导论. 北京: 化学工业出版社, 2020.
- [3] 杨广武, 程元壮, 田忠诚, 王荣明. 实验技术与管理, **2022**, *39* (3), 30.
- [4] 刘宗怀, 陈沛, 何学侠, 石峰. 大学化学, **2022**, *37* (11), 2111057.
- [5] NREL. Best Research-Cell Efficiencies Chart. [2024-09-17]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [6] Green, M. A.; Dunlop, E. D.; Yoshita, M.; Kopidakis, N.; Bothe, K.; Siefert, G.; Hao, X. *Prog. Photovoltaics* **2024**, *32* (1), 3.
- [7] 肖文波, 颜超, 张华明, 王庆. 大学物理, **2016**, *35* (10), 39.
- [8] 赵春霞, 金伟, 周静. 新能源材料与器件实验教程. 北京: 化学工业出版社, 2022.
- [9] Yan, W.; Ye, S.; Li, Y.; Sun, W.; Rao, H.; Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (17), 1600474.
- [10] Yan, W. B.; Wang, Z. L.; Gong, Y. C.; Guo, S. G.; Jiang, J. J.; Chen, J. H.; Tang, C. C.; Xia, R.; Huang, W.; Xin, H. *Org. Electron.* **2019**, *67*, 208.
- [11] 段晓菲, 王金亮, 毛景, 裴坚. 大学化学, **2005**, *20* (3), 1.
- [12] 陈玉霞. 基于NiO<sub>x</sub>空穴传输层的反式钙钛矿太阳能电池制备及其光伏性能研究[硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2023.
- [13] 高怡璇, 咎灵兴, 张文林, 魏清渤. 大学化学, **2024**, *39* (4), 178.
- [14] Li, C.; Wang, X.; Bi, E.; Jiang, F.; Park, S.; Li, Y.; Chen, L.; Wang, Z.; Zeng, L.; Chen, H.; *et al.* *Science* **2023**, *379* (6633), 690.
- [15] Yan, W.; Rao, H.; Wei, C.; Liu, Z.; Bian, Z.; Xin, H.; Huang, W. *Nano Energy* **2017**, *35*, 62.