

## 关于钙钛矿膜层的覆盖率问题探讨

2014-09-08

最近经常有些新老客户向本公司技术部咨询,他们组装钙钛矿太阳能电池的钙钛矿膜层(也称敏化层)覆盖率很低,小于 50%,而且电池的光电转换效率一直在 6-8%之间徘徊,难以突破到 10%以上。那么,应该如何提高钙钛矿敏化层的覆盖率?本公司技术部总结出以下研究经验,供各位同仁共同分享。

钙钛矿膜层的制作一般是通过旋涂法制备的,其覆盖率主要与致密层的厚度、介孔层的厚度、钙钛矿膜层的厚度、晶化温度、旋涂液溶剂以及浓度等因素有关。我们可以通过控制这些因素来调整适宜的钙钛矿敏化层的覆盖率,从而实现更好光电转换效率的目的。

### 1. 致密层的影响

致密层位于导电基底表面且非常薄的一层,它的主要作用是阻隔空穴的作用,也叫作阻隔层。较佳的致密层必须是致密的,且没有空位的。目前无论是喷雾热解法,还是旋涂法,基本能实现这个要求的。那致密层的厚度对电池的效率有何影响呢?有人研究了在 10-300 纳米之间致密层厚度,结果发现,厚度在 30-100 纳米之间是较佳的,而小于 30 纳米,或大于 100 纳米都会使电池的效率下降。MG 组也专门研究了不同致密层厚度对钙钛矿层的覆盖率及电池效率的影响,结果发现随着致密层的厚度增加,钙钛矿敏化层的覆盖率也增加,但是电池的效率反而下降。他们分别研究了 75 纳米、150 纳米和 225 纳米的致密层厚度,钙钛矿覆盖率可以从 90%提高到 98%,接近 100%,但是,对于电池性能而言,无论是开路电压,短路电流,还是填充因子,都发生降低的趋势。因此,致密层有一个较佳的厚度,尽管通过改变致密层的厚度可以实现钙钛矿层的覆盖率,但是过厚的致密层厚度,对电池的效率呈负面影响。正因为如此,目前的致密层厚度一般为 30-100 纳米之间,低于 30 纳米或高于 100 纳米的致密层虽然有利于钙钛矿膜层的覆盖率,但是电池的效率是不利于的。

## 2. 介孔层及钙钛矿膜层厚度的影响

介孔层是一种多孔性的骨架结构，它的主要作用是作为支撑钙钛矿敏化层的骨架。目前，作为介孔层的材料有纳米二氧化钛、纳米氧化铝和纳米氧化锆。介孔层的厚度对钙钛矿膜层有明显的影响。如果没有采用介孔层，无论是一步法，还是两步法，较好的钙钛矿膜层的覆盖率一般也是小于 70%，有了介孔层，钙钛矿膜层的覆盖率将会明显得到提高。对于 300 纳米的介孔层，钙钛矿膜层的覆盖率正常下可以达到 80-90%之间。此外，钙钛矿膜层的覆盖率还与介孔层和钙钛矿层的相对位置有关，如果你的钙钛矿层完全渗透于介孔层中，那么钙钛矿膜层的覆盖率也会很低，一般也是小于 70%，只有当钙钛矿层的厚度大于介孔层，也就是形成了所谓的“双层结构”（介孔层中的钙钛矿层+单纯的钙钛矿层），那么钙钛矿膜层的覆盖率才会得到提高。MG 组曾研究双层结构的钙钛矿膜层厚度对于钙钛矿膜层的覆盖率的影响，结果发现，小于 100 纳米的钙钛矿层(完全渗透入介孔层中)，经过 95 度的完全晶化后，其覆盖率为 70-80%，当钙钛矿层的厚度为 200-400 纳米下，此时的钙钛矿层为双层结构，其覆盖率可达到 80-90%，如果钙钛矿层的厚度大于 500 纳米，此时的钙钛矿层也是双层结构，其覆盖率可以达到 90%以上。可见，要得到较高的钙钛矿膜层的覆盖率，不能简单地有没有介孔层，而应该认真制作出具有双层结构的钙钛矿层，只有在这种情况下，膜层增厚些，覆盖率才会越高。

## 3. 晶化温度的影响

钙钛矿膜层的覆盖率还与其晶化温度有关。刚旋涂完钙钛矿膜层，其膜层的覆盖率一般是很高的，除了膜面上含有很细小针孔以外，大部分的面是平整致密的。但是，随着退火温度的升高，湿度较大的钙钛矿膜层表面的针孔会迅速变多，同时也会不断地形成较大的空位，直至晶化完全。晶化完全后，即使再增加些温度后，空位的尺寸一般不会再发生变化了。MG 组曾报道，对于一定厚度的钙钛矿膜层，晶化温度越高，钙钛矿膜层的覆盖率会降低，如对于 650 纳米左右的钙钛矿膜层而言，如果在 90-100 度下加热使其晶化，其覆盖率可以达到 90%以上，但在 100-120 度下加热使其晶化，其覆盖率为 85-90%，如果在 120-150 度下加热使其晶化，则其覆盖率仅为 80-90%，如果高于 150 度加热使其晶化，那么膜

层的覆盖率为 80% 以下, 甚至更低。因此, 较低的晶化温度是有利于获得较高的钙钛矿膜层的覆盖率。但是, 如果晶化温度低于 80 度, 那么钙钛矿膜层的晶化时间将会成倍增加, 且可能出现晶化不完全, 这样即使获得更高的覆盖率, 也对电池的效率无益。因此, 文献上目前普遍采用的晶化温度约为 90-120 度之间, 且以 95 度的晶化温度较佳, 时间约 30 分钟-1 小时。过高过低的晶化温度是不可取的。

#### 4. 旋涂液溶剂及浓度的影响

钙钛矿膜层的制作是采用旋涂法进行的。旋涂液是实现膜层制作的关键。其中, 有三个重要的因素需要考虑, 一是纯度的影响; 二是溶剂的影响; 三是浓度的影响。就如何提高钙钛矿膜层覆盖率而言, 主要涉及溶剂和浓度两个因素。目前钙钛矿的前驱体主要是溶解于  $\gamma$ -丁内酯、DMF、DMSO 或 NMP 中, 其中  $\gamma$ -丁内酯是最早报道的溶剂, 由于这类溶剂对前驱体的溶解度受温度影响比较敏感, 如果采用通常的 40wt% 的固含量, 在室温下前驱体溶液会有沉淀发生, 从而给制膜工艺带来一定的困扰。因此, 后来就出现了性能较好的 DMF 作为钙钛矿前驱体的溶剂。不同溶剂对钙钛矿膜层的覆盖率有何影响呢? MG 组认为在同等条件下, 采用更高沸点的 DMSO 和 NMP 溶剂的钙钛矿膜层的覆盖率会低于采用 DMF 的钙钛矿膜层的覆盖率。其原因是高沸点导致了晶化时间的延长和晶化温度的提高, 从而导致膜层覆盖率的降低, 而采用 DMF 作为溶剂, 不仅对钙钛矿前驱体具有高的溶解度, 而且也具有适宜的沸点和粘度, 十分利于前驱体溶液在室温下成膜及晶化。因此, 目前的钙钛矿前驱体的溶剂主要仍以 DMF 为主。

除此之外, 钙钛矿膜层的覆盖率也与前驱体的浓度有关, 低浓度的钙钛矿前驱体是不利于厚的钙钛矿膜层的制作。即使采用多次旋涂并期望能获得较厚的钙钛矿膜层厚度也是徒劳的, 因此固化后的钙钛矿前驱体膜层容易受到极性溶剂的影响, 尤其是在旋涂的条件下。因此, 采用较高浓度的旋涂液对于获得较厚的膜层是必要的。MG 组曾报道过, 采用两步法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  膜层, 如果把碘化铅的浓度 (DMF 中) 从 0.8M 提高到 1.4M, 那么完全晶化后钙钛矿膜层的厚度会从 200 纳米增加到 800 纳米。可见, 增加旋涂液浓度也是获得厚的钙钛矿膜层

的有效方法之一，而厚的钙钛矿膜层可以实现较高的膜层覆盖率。

## 5. 钙钛矿覆盖率对电池效率的影响

开路电压，电流密度以及填充因子是评价电池效率高低的三个重要物理变量。要获得高的电池效率，必须保证电池具有高的开路电压、电流密度以及填充因子。然而，实际上，这三种变量是一个相互制约相互平衡的结果，在很多情况下，往往是一个变量提高了，而另一个变量可能会降低，不存在可以同时实现以上三种变量同时提高的条件和方法。因此，综合地考虑并优化上述三种变量的影响是获得高的电池效率的关键。

就钙钛矿膜层的覆盖率对电池效率的影响也是如此。钙钛矿覆盖率不是越厚，电池效率就会越高，也不是越薄，电池效率就会越差，同样也有个较佳的范围。一般地，钙钛矿覆盖率对开路电压、短路电流和填充因子的影响有如下的规律：

### 1) 开路电压的影响

所谓钙钛矿膜层的厚度主要包括两种，一是单层结构的钙钛矿层（如平面结构的钙钛矿层和介孔层钙钛矿层）；二是双层结构的钙钛矿层（介孔层钙钛矿层+单纯钙钛矿层）。无论是单层钙钛矿膜层，还是双层钙钛矿膜层，在保证膜层质量的前提下，一般膜层的覆盖率越大，开路电压会越大，而且双层结构的钙钛矿膜层也会比单层结构的开路电压大。除了膜层结构以外，介孔层的厚度也是影响开路电压的因素之一。一般介孔层的厚度越厚，开路电压反而会降低。因此，在这类电池上，如果开路电压小于 0.8V，电流密度达到 10mA/cm<sup>2</sup> 左右，那很可能的原因在于钙钛矿膜层的覆盖率较低，或者是钙钛矿膜层为单层结构，或者介孔层的厚度太厚所致。另外，针对介孔层，MG 组报道采用四氯化钛处理方法，也会有利于提高开路电压。其原因之一是由于四氯化钛处理后的介孔层，也会在一定程度上有利于提高膜层的覆盖率。

### 2) 电流密度的影响

钙钛矿是光吸收层，也是光敏化层。因此钙钛矿膜层覆盖率越高，电流密度一般越大。比较双层结构和单层结构的膜层，双层结构的钙钛矿膜层会比单层结构的电流密度大。但是，对于介孔层结构的电池而言，介孔层的厚度对电流密度的影响不是越厚越好，也不是越小越好，有一个较佳的厚度范围。MG 组曾分别

研究了 1 5 0 纳米、3 0 0 纳米和 5 5 0 纳米的介孔层厚度对电流密度的影响, 结果发现, 最优的介孔层厚度为 3 0 0 纳米, 其它两种情况下的电流密度都较低。另外, M G 组还认为, 较厚的钙钛矿膜层, 其电流密度大的原因不仅仅是由于覆盖率的提高, 而且还来自大颗粒的钙钛矿颗粒引起。因为钙钛矿膜层越厚, 大颗粒的钙钛矿越多, 大颗粒的钙钛矿具有较强的光散射效应, 利用的光的散射效应, 使光在膜层中的二次利用和吸收, 从而提高电流密度。

### 3) 填充因子的影响

电池内阻是影响填充因子的主要因素之一。这里的电池内阻主要是指电池内部的串联电阻, 包括基底电阻、膜层路径电阻和界面电阻。无论什么电池, 内阻越大, 填充因子一般越低。对于钙钛矿膜层的覆盖率而言, 膜层覆盖率越高, 填充因子也会越小。这是由于高的膜层覆盖率会造成电池的内阻增大引起的。另外, 钙钛矿膜层的厚度越厚, 也会导致填充因子的降低, 这是由于膜层路径电阻增大所致。因此, 厚的钙钛矿膜层和高的钙钛矿膜层覆盖率, 虽然有利于开路电压和电流密度, 但是对电池的填充因子确是不利。

### 4) 电池效率的影响

综上所述, 钙钛矿膜层的覆盖率对电池效率的影响不是简单的线性关系。M G 组也曾经报道, 如果钙钛矿膜层覆盖率为 60-90% 之间, 此时的电池效率值受钙钛矿膜层的覆盖率的变化而变化不大, 基本上达到了一个比较稳定的效率值。只有钙钛矿膜层覆盖率低于 60%, 或高于 90%, 电池的效率才会随着钙钛矿膜层的覆盖率变化而有明显的变化。因为此时钙钛矿膜层的覆盖率对开路电压和电流密度的影响超过了对填充因子的影响。因此, 总体而言, 即使也存在着填充因子的降低, 但随着钙钛矿膜层覆盖率的增大, 电池的效率还是呈上升趋势的。

上海迈拓威科技 研发部

2014-09