

技术分析

一种快速沉积结晶法（FDC 法）用于一步法旋涂制备钙钛矿膜层的研究

迈拓崴科技

2016/3

众所周知，常规一步法旋涂制备钙钛矿膜层，往往存在膜层不致密和覆盖率低等缺点，从而影响电池的效率。尽管有许多文献研究了不同的钙钛矿前驱体溶剂对钙钛矿形貌的影响，如 DMF、GBL 或 DMSO 等，但是仅仅改变溶剂对提高膜层覆盖率的作用是不太明显。

针对这一问题，2014 年，一种快速沉积结晶法（Fast deposition-crystallization, 简称 FDC 法）应运而生（Angew. Chem. Int. Ed. 2014,53,9898-9903.）。该方法的工作过程主要为：在钙钛矿旋涂液（溶剂一般为极性溶剂）的旋涂过程中，在开始的几秒时间里，采用一种钙钛矿不相容的弱极性溶剂，如甲苯或氯苯等，小心地滴到正在旋转的湿膜层表面，溶剂迅速甩开，从而使湿膜层里的钙钛矿前驱体在极短时间内（小于 1 分钟）快速析出晶体或固体而成膜。这种钙钛矿不相容的弱极性溶剂一般称为快速萃取溶剂或快速清洗溶剂，溶剂用量少（微升量级）。整个过程为动态旋涂过程，中间没有停留。

FDC 法的工作原理主要是利用溶解度差异和溶剂萃取的原理。与常规一步旋涂法相比，FDC 法具有膜层致密、覆盖率高以及晶粒大小可调等优点，见图 1 和图 2。在相同钙钛矿 MAPbI_3 膜厚条件下，FDC 法可以达到 8.0% 的效率，而常规的一步旋涂法却只有 1.5% 的效率，见表 1。造成这种效率差异大的原因主要在于钙钛矿膜层的覆盖率所致的。（备注：图 1、图 2 和表 1 均来自参考文献：Angew. Chem. Int. Ed. 2014,53,9898-9903.）。

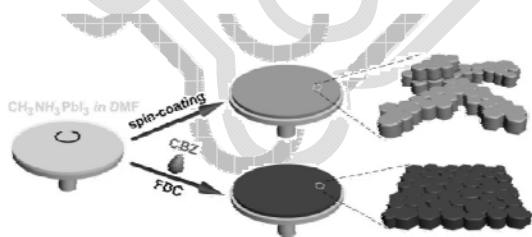


图 1 常规一步旋涂法和 FDC 法制备膜层的效果示意图

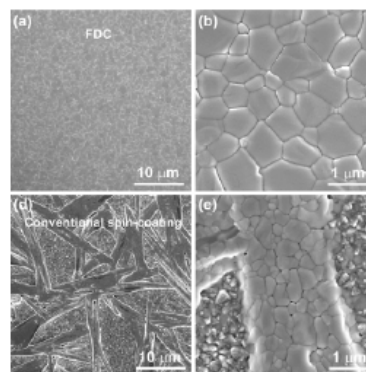


图 2 钙钛矿膜层 TEM 形貌（a,b 为 FDC 法；
d,e 为常规一步旋涂法）

表 1 FDC 法和常规一步旋涂法的钙钛矿电池效率差异

Cell	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	PCE [%]
Conventional	0.52 ± 0.05	5.6 ± 0.9	0.52 ± 0.04	1.5 ± 0.3
FDC, 150 nm	0.77 ± 0.08	17.0 ± 0.2	0.61 ± 0.01	8.0 ± 0.1
FDC, 260 nm	0.96 ± 0.13	19.3 ± 0.3	0.63 ± 0.01	11.7 ± 0.3
FDC, 350 nm	0.98 ± 0.01	21.0 ± 0.9	0.68 ± 0.03	13.9 ± 0.7
FDC, 550 nm	0.97 ± 0.22	20.3 ± 0.2	0.60 ± 0.02	11.7 ± 0.2

目前, FDC 方法已经成为一种常用的并且有效的一步法旋涂制备钙钛矿膜层的方法。采用该方法, FAPbI₃ 电池效率已经达到 18% 以上, 见表 2, 优化后最高效率可以达到 19.4%。电池效率提高的原因主要在于, 采用 FDC 方法可以有效地提高膜层的致密性和覆盖率, 另外通过进一步提高前驱体的浓度后, 可以获得更厚膜层和更大晶粒的钙钛矿覆盖层。(备注: 表 2 数据来自文献 Adv. Mater. 2015, DOI: 10.1002/adma.201504144)。

表 2 快速结晶沉积法的钙钛矿电池效率

Scan mode	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	FF	PCE / %
Forward scan	23.6	1.06	0.683	17.1
Reverse scan	23.6	1.06	0.740	18.5
Steady state	23.6	1.06	0.728	18.2

当然, FDC 方法不是固定不变的实验程序, 其优势需要通过对一些实验条件的优化才能体现出来。如不同的萃取溶剂和溶剂用量等都会对钙钛矿膜层形貌以及电池效率产生较大的影响, 见图 3 和表 3, 提高前驱体的浓度会增大钙钛矿晶粒的尺寸等, 见图 4。另外, 在旋涂前, 适当地预热导电基底片可以有效地提高钙钛矿膜层的覆盖率, 然而, 如果导电基底片没有预热, 钙钛矿膜层的覆盖率是很低的, 见图 5。(备注: 图 3、图 5 和表 3 的数据来自文献报道 RSC Adv., 2016, DOI: 10.1039/C5RA27122C; 图 4 的数据来自 Adv. Mater. 2015, DOI: 10.1002/adma.201504144)。

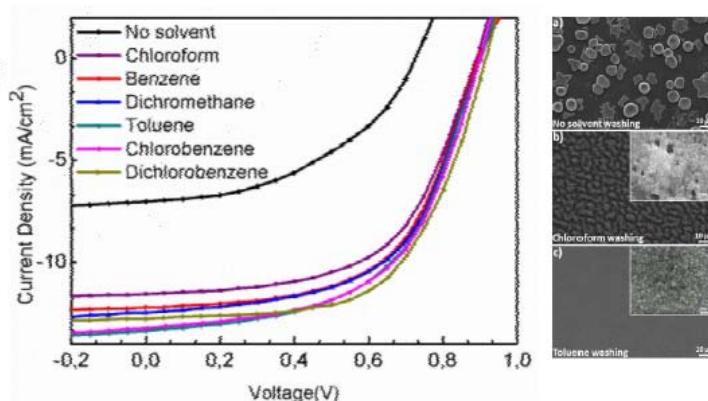


图 3 不同溶剂对钙钛矿形貌和电池效率的影响

表 3 溶剂用量对电池效率的影响

Toluene Amount (μl)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	Efficiency (PCE) %
80	900	9.46	0.53	6.43 ± 0.5
70	900	10.92	0.54	7.66 ± 0.4
60	900	11.33	0.56	8.22 ± 0.3
50	950	12.21	0.55	9.08 ± 0.5
40	900	12.31	0.59	9.16 ± 0.3
20	900	13.24	0.56	9.54 ± 0.5
0	750	7.04	0.43	3.07 ± 1.0

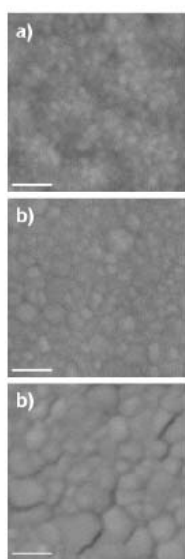


图 4 前驱体浓度对钙钛矿形貌的影响
(a:25wt%, b:45wt%, c:55wt%)

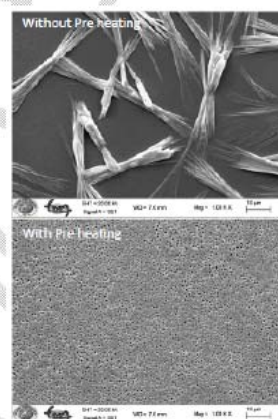


图 5 导电基底预热与否对钙钛矿形貌的影响

FDC 方法在大面积钙钛矿电池上的应用, 目前文献还不多见。但是基于我们公司的初步研究结果, 我们认为 FDC 方法针对较小面积的大面积电池仍然有效, 但是当面积大于一定程度后, FDC 方法具有明显的局限性, 主要体现在膜层粗糙以及覆盖率降低等。

