

全喷墨打印的大面积柔性 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池

高博文 孟婧

Large area and flexible $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell fabricated by all ink jet printing

Gao Bo-Wen Meng Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 208801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210788

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210788>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects

物理学报. 2019, 68(15): 158807 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190302>

CH_3NH_3 多聚体的形成对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effects of CH_3NH_3 polymer formation on performance of organic-inorganic hybrid perovskite solar cell

物理学报. 2021, 70(16): 168801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210353>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

高压下有机-无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的结构及光学性质研究

High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

物理学报. 2017, 66(3): 030701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.030701>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

有机阳离子对卤素钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effects of organic cations on performance of halide perovskite solar cell

物理学报. 2018, 67(10): 106701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180236>

全喷墨打印的大面积柔性 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池*

高博文^{1)2)†} 孟婧^{2)‡}

1) (泰山学院机械与建筑工程学院, 泰安 271021)

2) (泰山学院光伏材料与建筑一体化研究所, 泰安 271021)

(2021年4月24日收到; 2021年5月30日收到修改稿)

目前基于喷墨打印制备大面积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿型太阳能电池的报道较多, 主要集中在钙钛矿活性层薄膜的喷墨打印和电极打印两个方面, 电池结构中空穴传输层和电子传输层以及其他修饰层仍采用旋涂或涂布等工艺完成. 我们成功实现了基于全喷墨打印的大面积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池, 包括喷墨打印 PEN/Ag NWs 底电极, Ag NWs 顶电极, PEDOT:PSS 空穴传输层等. 研究发现全喷墨打印可以极大地节约材料成本和简化生产工艺流程, 并且可以获得密度高、均匀性好的 PC_{61}BM 层、PEDOT:PSS 层、PEI 层和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜, 在此基础上制备了面积分别为 60, 80 和 100 cm^2 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿型太阳电池. 结果表明, 当钙钛矿油墨浓度为 1 mol/L 时, 打印速度设置为 30 mm/s, 衬底温度为 50 $^\circ\text{C}$ 时, 打印生成的钙钛矿薄膜表面光滑, 晶粒均匀生长有序, 晶粒尺寸接近 500—600 nm. 晶粒具有规则的扁平形状, 薄膜的表面粗糙度仅为 10 nm, 可以获得高质量的钙钛矿薄膜. 采用绿色反溶剂萃取和热退火处理的有效面积为 60 cm^2 的钙钛矿型太阳能电池的功率转换效率高达 14.25% ($V_{\text{oc}} = 1.03$ V, $J_{\text{sc}} = 19.21$ mA/cm^2 , $\text{FF} = 72\%$), 这是迄今为止报道的用全喷墨打印法制备钙钛矿型太阳能电池的最高效率之一. 此外, 当器件在不封装时放置空气中 12 个月, 光电转换效率降低到初始值的 80%. 然而采用含氟热塑性聚氨酯 FTPU 封装, 光电转换效率仅降低 5%, 表现出良好的器件稳定性.

关键词: 全喷墨打印, 银纳米线电极, 绿色反溶剂萃取和热退火, 大面积制备, 柔性钙钛矿太阳能电池

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.70.20210788

1 引言

近十年来, 钙钛矿型太阳能电池 (perovskite solar cells, PeSCs) 的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 已经从最初的 3.8% 上升到 25.6%. 钙钛矿型的快速发展建立在优良的光电性能上, 即强吸收系数, 优良的缺陷容忍和高电荷载流子迁移率, 通过成分工程调整钙钛矿半导体带隙

的特殊能力^[1-3]. 尽管效率提升发展迅速, 但 PeSCs 的实际产业化仍面临许多挑战, 如可重复性、大面积制备和稳定性等. 另外, 采用旋涂技术的小面积器件在产业化过程中会造成很大的浪费, 导致制造成本高^[4-6]. 为了克服这些障碍, 人们将喷墨打印、喷涂、狭缝涂布和刮擦涂布应用于 PeSCs 的加工. 其中, 喷墨打印 (ink jet printing, IJP) 技术具有图案化、产品质量高、制造成本低、操作环境简单等优点, 使 PeSCs 在实验室规模向大规模生产的

* 山东省自然科学基金重点项目 (批准号: ZR2020KF001)、山东省重点研发计划 (批准号: 2019GGX103005) 和泰山学院教育教学研究专项重点课题 (批准号: JY-01-202101) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gbwhappy@163.com

‡ 通信作者. E-mail: mmmjjjcg@163.com

转变中发挥着不可替代的作用^[7-11];此外,IJP还可以实现对薄膜的精确控制,而且材料利用率高,被认为是制备大面积PeSCs的一种很有前途的方法.喷墨打印作为一种非接触式数字打印技术在这些技术中脱颖而出,它可以以极低的材料消耗自由打印任意设计图案^[12-15].喷墨打印是一种适应性强、速度快的打印技术,不仅用于大面积有机太阳能电池而且已经在有机发光二极管中取得实际应用.目前用IJP制造PeSCs的最大困难是油墨的早期开发和印刷参数的优化.成功的IJP工艺取决于一组复杂参数的相互作用,如液滴产生的电压波形、液滴的距离和体积、印刷层数、基底表面温度、环境条件、油墨的黏度和沉积温度、波形等.另外,如何在不发生腐蚀反应的情况下打印出高稳定性的电极还需要进一步的研究^[16-20]值得注意的是,目前实验阶段的PeSCs基板仍普遍为硬质玻璃.其易脆性不仅限制了最终产品的柔性,也制约了工业辊对辊技术的生产.为了解决这些瓶颈问题,本课题组提出选择PEN作为喷墨打印基板,将PbI₂和MAI按1:1的比例溶解在DMF或DMSO中作为油墨.采用美国SONO PLOT的GIX-Microplotter纳米材料喷墨打印机,通过设定印刷参数、优化基板温度、绿色反溶剂萃取和热退火等方法制备了CH₃NH₃PbI₃薄膜.薄膜的平均表面粗糙度约为10—20 nm,晶粒尺寸达到500—600 nm.另外,采用喷墨打印法制备了PEN/Ag-NWs底电极和Ag-NWs顶电极.器件结构为PEN/Ag-NWs/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/PEI/Ag-NWs,有效面积分别为60,80和100 cm².结果表明,有效面积为60 cm²的钙钛矿型太阳能电池的能量转换效率高达14.25% ($V_{oc} = 1.03$ V, $J_{sc} = 19.21$ mA/cm², FF = 72%),该性能参数是迄今为止全喷墨打印制备的钙钛矿型太阳能电池的最高效率和最大面积之一.但更重要的是,当器件在不封装的情况下置于空气中12个月以后,其光电转换效率降低到原始值的80%.而采用氟热塑性聚氨酯FTPU封装时,其光电转换效率仅降低5%,表现出良好的稳定性.

2 实验条件

2.1 化学溶剂和实验材料

N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.98%)、二甲基

亚砷 (DMSO, 99.97%)、氯仿 (99.95%)、四氢呋喃 (99.96%)、PbI₂ 和 MAI 购自 Sigma-Aldrich. 聚乙烯萘二甲酸酯 (PEN) 购自 Alfa Aesar. HTL 材料 (PEDOT:PSS) 和 ETL 材料 (PC₆₁BM) 从 Alfa Aesar 购买. 银纳米线购自北京新材料科技有限公司, 氟热塑性聚氨酯 FTPU 膜和聚醚酰亚胺购自 J&K 化工科技有限公司.

2.2 器件制备工艺

本实验工艺流程是通过采用美国 SONO PLOT 的 GIX-Microplotter 纳米材料喷墨打印机制备 PeSCs 来完成的. 打印机定制的波形频率为 10 kHz, 最大电压为 30 V, 脉冲宽度为 8 ms. 首先用异丙醇将银纳米线稀释至 1 mg/mL, 最佳打印速度为 20 mm/s, 在聚乙烯萘二甲酸酯 PEN 基片上印刷矩形电极银纳米线. 矩形尺寸分别为 6 cm × 10 cm, 8 cm × 10 cm 和 10 cm × 10 cm. 柔性电极印刷完成后, 用等离子清洗机进行 10 min 左右的处理, 以提高电极银丝膜的润湿性. 接着将空穴传输层 PEDOT:PSS(10 mg/mL) 溶液印刷在 PEN/Ag-NWs 上, 印刷速度设为 20 mm/s, 打印结束后在热台上进行 130 °C 退火处理 10 min, 获得薄膜厚度约 20 nm 的 PEDOT:PSS 层. 然后, 将 PEN/Ag-NWs/PEDOT:PSS 基板在 50 °C 下烘烤 30 min, 取 79.5 mg MAI, 461 mg PbI₂ 溶于 1 L 二甲基亚砷或者二甲基甲酰胺 (两者体积比 4:6) 溶液中, 制备 1 mol/L 钙钛矿油墨. 当衬底温度为 50 °C 时, 印刷速度设为 30 mm/s, 将 PbI₂ 与 MAI 的混合溶液印刷制备成钙钛矿薄膜. 在印刷的过程中, 加入绿色反溶剂乙酸乙酯萃取, 接着把 PEN/Ag-NWs/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃ 放在热台上进行 130 °C 退火处理, 处理时间约为 15 min, 可得到完全黑色钙钛矿薄膜. 然后将 20 mg 的 PC₆₁BM 溶解于 1 mL 氯苯中, 在 50 °C 下加热 2 h, 得到 20 mg/mL 的 PC₆₁BM 溶液. 印刷速度设为 20 mm/s, 在 PEN/Ag-NWs/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃ 上进行打印可得到 20 nm 左右的 PC₆₁BM 薄膜. 接着将 100 mg PEI 溶解于 10 mL 异丙醇中得到 10 mg/mL 的溶液, 然后将 PEI 溶液以 20 mm/s 的速度印刷在 PC₆₁BM 膜上, 可以得到约 10 nm 的 PEI 薄膜. 最后, 将 PEN/Ag-NWs/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/PEI 基板温度设为 50 °C, 最佳印刷速度设为 20 mm/s, 制备 Ag NWs. 在打印 Ag NWs 电

极后, 将器件置于 100 °C 热台上退火 20 min. 器件各层厚度如下: PEN(600 nm)/Ag NWs(120 nm)/PEDOT:PSS(20 nm)/CH₃NH₃PbI₃(500—600 nm)/PC₆₁BM(20 nm)/PEI(10 nm)/Ag NWs(100 nm).

2.3 Ag NWs 和钙钛矿薄膜表征

用扫描电子显微镜 (SEM, Nova-Nano-sem450, FEI, USA) 观察了 Ag-NWs 的形貌. 用四探针电阻测试仪 (日本三菱化学公司 MCP-T370) 测试银纳米线导电膜的方阻, 用紫外可见分光光度计 (日本岛津 UV-3600) 测试银纳米线透明电极的透过率. 用 AFM(Agilenttechnologies 5500) 对共混膜的形貌进行了研究, 并用 Zahner-Zennium 电化学工作站 在 0.01 Hz—1.5 MHz 频率范围内进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测量. 用 Rigakud/MAX-2400 型衍射仪记录了钙钛矿薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 钙钛矿型太阳能电池中各层的厚度和表面的厚度变化可通过台阶轮廓仪 (德国 Bruker, DektakXT) 获得, 电流密度-电压 (J - V) 曲线是在 PVIV-201VI-V 工作站 (Newport-Oriel) 上使用 Keithley 2611 源测量装置获得的. 采用 Si 参考电池系统 (91150v, Newport) 对光源进行了标定. 太阳模拟器的平均功率为 100 mW/cm². 所有器件的 J - V 曲线都是在 1.2—0.1 V 的 200 mV·s⁻¹ 扫描速度下获得的. 所有的测量都是在室温和环境条件下进行的. Qtest 站 1000ADX 系统 (Growthtech.Inc) 记录了空气中无偏光的外量子效率谱 (EQE).

3 结果与讨论

3.1 银纳米线 Ag NWs 的表征

一般来说, 在喷墨打印技术中, 纳米线的长径比、网络分散度、膜厚和后处理等因素决定了透明电极的导电性和透明度. 其方阻一般为 10—100 Ω·sq⁻¹, 相应的透光率为 80%—90%. 采用 GIX-Microplotter 纳米材料喷墨打印机, 定制的波形频率为 10 kHz, 最大电压为 30 V, 脉冲宽度为 8 ms, 打印速度分别设置为 10, 15, 20 和 30 mm/s. 用异丙醇将银纳米线稀释至 10 mg/mL, 并将银纳米线电极印刷在 PEN 基板上. Ag NWs 电极的矩形尺寸分别为 6 cm × 10 cm, 8 cm × 10 cm 和 10 cm × 10 cm. 钙钛矿油墨的参数为: 特征温度 50 °C, 密度 1 mol/L, 黏度 1.06 MPa·s, 表面张力 15 mN·m⁻¹. 采用压电

喷头完成喷墨打印. 由于油墨在室温下大多处于高黏度的悬浮状态, 一方面, 我们采用加热片装置加热油墨来降低油墨的黏度. 另一方面, 当正负压力波在墨腔中间相交时, 压电陶瓷会通过加载梯形电压波的下降沿而发生恢复性变形, 并在两个波形上叠加一个正压力波. 压力叠加后, 剩余的负压波向供墨池左端移动, 增大的正压波向喷嘴传播. 当这样大的正压力波的峰值到达喷嘴时, 墨水在截面积较小的喷嘴中发生快速运动, 气液界面的突起克服了墨水黏度和表面张力的束缚, 形成液滴. 不同印刷速度下银纳米线的 SEM 形貌显示, 随着印刷速度从 10 mm/s 增加到 20 mm/s, 银纳米线在 PEN 基板上的覆盖率逐渐增加, 纳米线的直径变小而且变得更加均匀, 长度变得更长, 因此纳米线的分散趋于均匀. 当印刷速度提高到 30 mm/s 时, Ag NWs 的直径和均匀性开始降低, 透过率显著降低. 这意味着银纳米线薄膜的质量严重下降. 另外测试了不同直径和长度的银纳米晶透明电极的方阻和透光率. 相关统计数据见表 1. 结果表明, 随着 Ag 纳米线直径从 80 nm 降低到 50 nm, 长度从 40 μm 增加到 60 μm, 透过率逐渐增加, 从最初的 90% 增加到 95%, 平方电阻从最初的 80 Ω 逐渐减小到 30 Ω. 当纳米银直径达到 30 nm, 纳米银长度达到 80 μm 时, 方阻开始增大, 薄膜的透射率下降到 90%. 因此, 当印刷速度设置为 20 mm/s 时, 可以获得高质量的银纳米线.

表 1 不同直径和长度的 Ag NWs 透明电极的方阻和透射率

Table 1. Square resistance and transmittance of Ag NWS transparent electrodes with different diameters and lengths.

印刷速度/ (mm·s ⁻¹)	直径/nm	长度/μm	透射率/%	方阻/ (Ω·sq ⁻¹)
10	80	40	90	80
15	60	50	92	60
20	50	60	95	30
30	30	80	90	40

3.2 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿型薄膜的制备与表征

本课题组主要研究了衬底温度对薄膜形貌的影响, 探索了制备高质量钙钛矿薄膜的工艺条件. 首先将 PEN/AgNWs/PEDOT:PSS 基板在 60 °C 下烘烤 30 min, 然后将 MAI 和 PbI₂ 分别溶解在

1000 μL DMSO 或者 DMF 的溶液中, 配置为 1.0 mol/L 钙钛矿型油墨. 采用微滴技术喷墨打印机. 定制的波形设置为打印频率 5.0 kHz, 最大电压 22 V, 脉冲宽度 6 ms, 当基板温度为 30, 50 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 打印速度分别为 20 和 30 mm/s, 打印 PbI_2 和 MAI 的溶液形成钙钛矿薄膜. 当印刷速度设定为 20 mm/s, 衬底温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 喷墨印刷得到的钙钛矿型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜晶粒生长无序, 晶粒呈正方形, 尺寸明显不均匀, 大部分约为 200 nm, 并且出现针孔现象. 衬底温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜质量明显提高, 晶粒生长有序. 晶粒具有规则的扁平形状, 尺寸接近 500—600 nm. 薄膜覆盖率大大提高, 针孔消失. 当衬底温度进一步升高到 70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜的形貌有所分散, 晶粒生长无序. 颗粒呈不规

则的鹅卵石状, 密实度降低. 当打印速度设置为 30 mm/s 时, 通过打印获得的薄膜与打印速度为 20 mm/s 时获得的结果一致. 但是, 薄膜的整体质量得到了提高. 当衬底温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 可以得到高质量的钙钛矿薄膜. 基于以上数据分析, 测量了在 30 mm/s 的印刷速度和 50 $^{\circ}\text{C}$ 的衬底温度下印刷得到的钙钛矿型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的 AFM 和 SEM, 分别如图 1 和图 2 所示. 首先, 在 DMF 或者 DMSO 的溶液中制备了不同浓度 (0.5, 1.0 和 1.5 mol/L) 的钙钛矿型油墨. 当钙钛矿油墨浓度为 0.5 mol/L 时, 所得钙钛矿薄膜表面形貌不均匀, 表面粗糙度大, 达到 25 nm. 当浓度为 1 mol/L 时, 钙钛矿薄膜有序光滑, 晶粒均匀, 表面粗糙度仅为 10 nm, 形成了有利于载流子传输的界面条

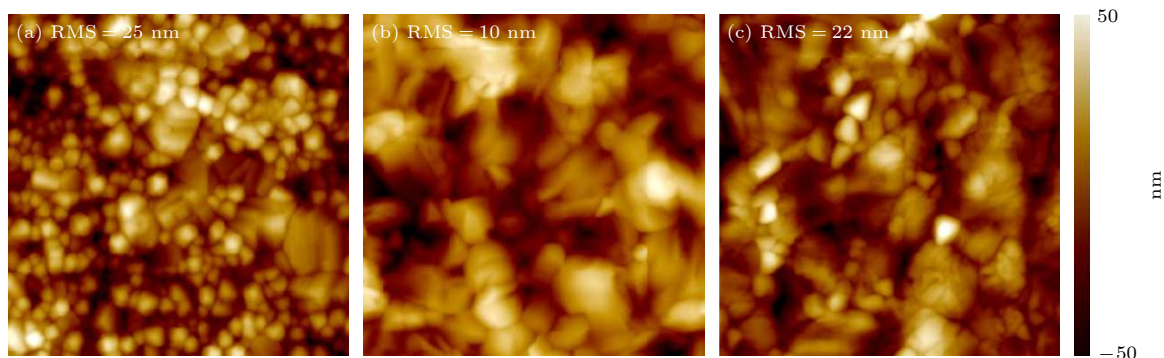


图 1 在 PEN/AgNWs/PEDOT:PSS 上以及 30 mm/s 和 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下不同浓度的钙钛矿薄膜 AFM 形貌 (a) 0.5 mol/L; (b) 1.0 mol/L; (c) 1.5 mol/L

Fig. 1. AFM morphologies of perovskite films with different concentrations on PEN/AgNWs/PEDOT:PSS, 30 mm/s and 50 $^{\circ}\text{C}$: (a) 0.5 mol/L; (b) 1.0 mol/L; (c) 1.5 mol/L.

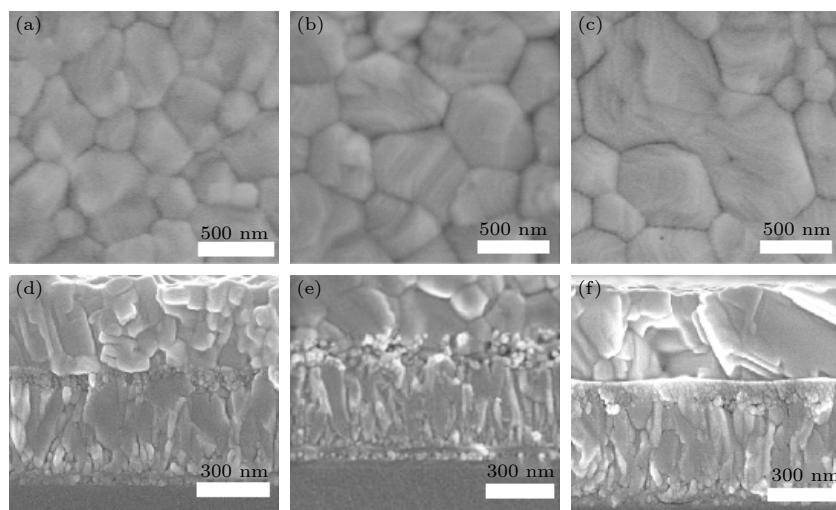


图 2 在 PEN/AgNWs/PEDOT:PSS 上以及 30 mm/s 和 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下不同浓度的钙钛矿薄膜 SEM 表面形貌图和器件部分截面图 (a), (d) 0.5 mol/L; (b), (e) 1.0 mol/L; (c), (f) 1.5 mol/L

Fig. 2. SEM surface morphologies of perovskite thin films with different concentrations on PEN/AgNWs/PEDOT:PSS at 30 mm/s and 50 $^{\circ}\text{C}$: (a), (d) 0.5 mol/L; (b), (e) 1.0 mol/L; (c), (f) 1.5 mol/L.

件. 当油墨浓度进一步增加到 1.5 mol/L 时, 钙钛矿薄膜的生长变得无序, 晶粒尺寸差别很大, 表面粗糙度增加到 22 nm, 这意味着钙钛矿薄膜的质量严重下降. 由以上数据可知, 当油墨浓度为 1.0 mol/L, 印刷速度为 30 mm/s, 衬底温度为 50 °C 时, 喷墨印刷可获得高密度、均匀的钙钛矿薄膜.

在上述制备工艺参数的基础上, 采用纳米材料喷墨打印机, 通过设置油墨浓度为 1.0 mol/L、打印速度 30 mm/s、衬底温度为 50 °C, 成功地制备了有效面积分别为 60, 80 和 100 cm² 的钙钛矿型太阳能电池, 在不同的衬底温度下制备了 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜, 发现在 50 °C 时 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜中的黄相峰和 PbI₂ 峰消失. 此外, (110) 和 (220) 的峰值逐渐增加, 表明衬底温度可以抑制 δ 相的形成, 促进高质量钙钛矿薄膜的形成. 器件结构为 PEN (600 nm)/Ag NWs(120 nm)/PEDOT:PSS(20 nm)/CH₃NH₃PbI₃(500—600 nm)/PC₆₁BM(20 nm)/PEI(10 nm)/Ag NWs(100 nm). 在这种结构中, 可以制备致密的 PEDOT:PSS 和 PC₆₁BM/PEI 层. 此外, 还增加了生成的 HTL 和 ETL 层的厚度, 以防止 Ag NWs 和 CH₃NH₃PbI₃ 直接接触并形成不良反应, 如图 3 所示.

3.3 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿型太阳能电池的光伏性能

我们测试了不同面积 MAPbI₃ 钙钛矿电池的光伏性能和阻抗性能, 如图 2 和表 2 所列示. 通过数据分析发现, 有效面积为 60 cm² 的钙钛矿电池的开路电压 V_{OC} 接近 1.03 V, 短路电流密度 J_{SC} 为 19.21 mA/cm², 填充因子高达 72%, 器件的平均外量子效率达到 82%, 该装置的能量转换效率 PCE 达到 14.25%, 如图 4 所示. 较高 PCE 的主要原因是在制备过程中引入了绿色反溶剂萃取和热退火工艺, 可以有效改善钙钛矿晶体的结晶和生长, 减少器件内部缺陷. 从而有效地降低了能量损耗, 提高了开路电压、短路电流密度和填充因子. 随着有效面积增加到 80 cm², 器件效率降低. 这主要是由于短路电流密度明显降低, 从 19.21 mA/cm² 降低到 16.95 mA/cm², 外量子效率下降为 70%, 器件效率降低到 11.82%. 当器件面积进一步增大到 100 cm² 时, 器件的开路电压和短路电流密度明显降低, 外量子效率仅为 63%, 器件效率降低到 9.26%. 这主要是由于钙钛矿薄膜的生长取向随器件面积的增加而多样化, 载流子复合几率增大,

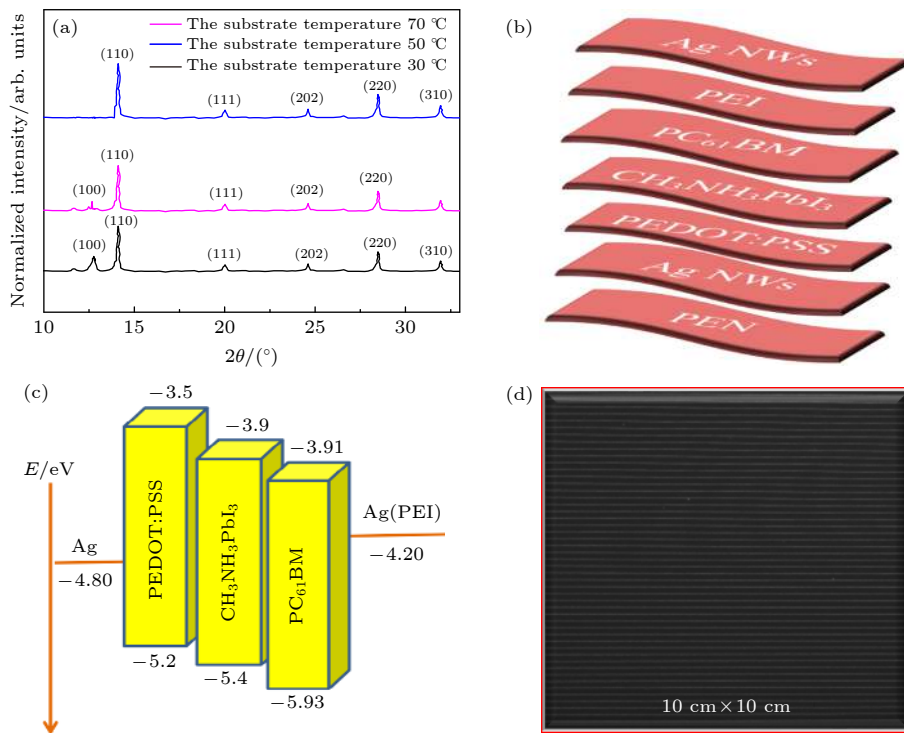


图 3 在不同衬底温度下制备的钙钛矿电池参数 (a) 钙钛矿薄膜的 XRD 数据; (b) 器件结构示意图; (c) 电池能级图; (d) 电池实物图

Fig. 3. Parameters of perovskite solar cells prepared at different substrate temperatures: (a) XRD data of perovskite thin films; (b) device structure diagram; (c) energy level diagram and (d) physical diagram of PeSCs.

表 2 不同有效面积的钙钛矿电池光伏特性和器件参数

Table 2. Photovoltaic characteristics and device parameters of perovskite cells with different effective areas.

电池有效面积/cm ²	串联电阻/(Ω·cm ²)	并联电阻/(Ω·cm ²)	V _{oc} /V	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%
60	80	1600	1.03	19.21	72	14.25
80	100	1000	1.02	16.95	68	11.82
100	120	800	1.01	13.90	66	9.26

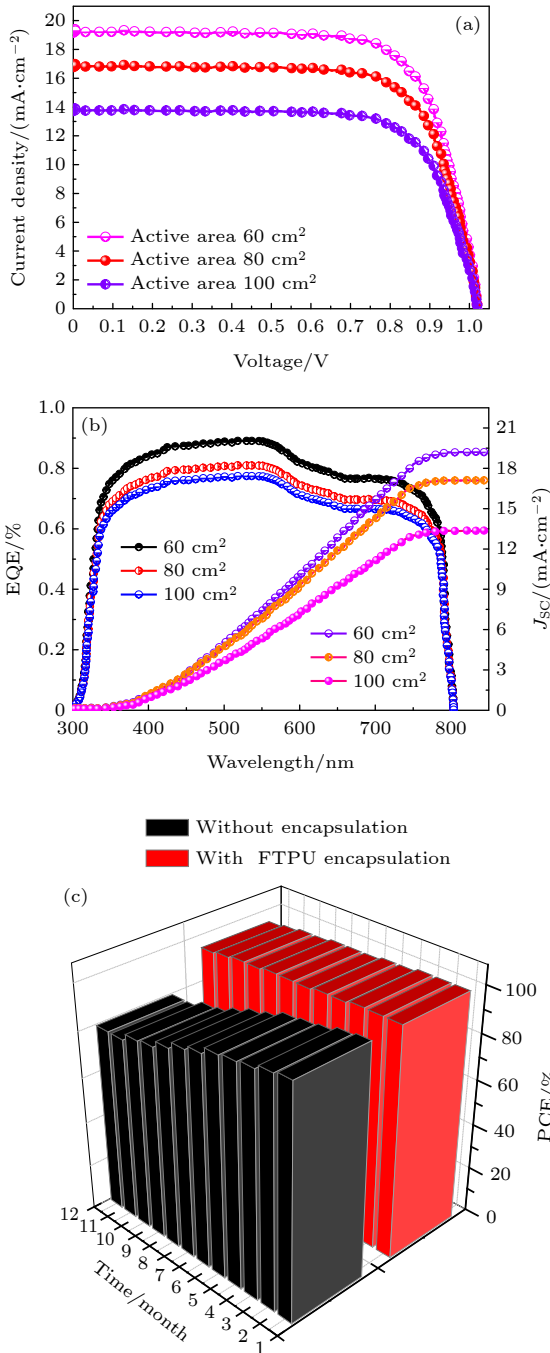


图 4 不同有效面积的钙钛矿电池光伏性能和稳定性 (a) J - V 曲线; (b) EQE 曲线; (c) 器件稳定性测试

Fig. 4. Photovoltaic performance and stability of perovskite solar cells with different effective areas: (a) J - V curve; (b) EQE curve; (c) device stability test.

薄膜的缺陷影响了器件的能量转换效率. 我们发现有效面积为 60 cm² 的器件正、反向扫描时的 J - V 数据基本一致 (PCE 分别为 14.25% 和 14.15%). 这可能是由于采用油墨印刷在 50 °C 的衬底温度下导致钙钛矿晶粒大、薄膜质量高, 从而有效地消除了界面离子迁移和无辐射复合, 因此滞后现象并不明显. 通过测试不同面积钙钛矿型太阳能电池的器件阻抗, 发现器件的串联电阻变化不大, 但随着器件有效面积的增大, 器件的并联电阻明显减小, 如表 2 所列. 器件的有效面积不可避免地影响晶体间的晶界和电荷复合. 有效面积为 60 cm² 的钙钛矿型太阳能电池的串联电阻仅为 80 Ω·cm², 并联电阻达到惊人的 1500 Ω·cm², 这意味着器件内部形成了良好的欧姆接触和接口连接. 随着器件面积从 60 cm² 增加到 100 cm², 器件的串联电阻略有增加, 而并联电阻则显著下降, 说明器件内部缺陷增多, 薄膜质量和器件性能明显恶化. 这说明器件面积越大, 器件内部空穴和自由电子的复合越大, 器件的短路电流密度和开路电压就会降低, 进而降低器件的能量转换效率. 另外, 器件面积从 60 cm² 增加到 100 cm², 会导致薄膜缺陷和针孔现象出现, 无法获得均匀的钙钛矿层, 这样使得在器件中电荷复合几率增大和内部电阻增加, 阻碍从钙钛矿层到传输层的载流子传输, 极大地降低器件的短路电流密度以及填充因子, 使得器件的效率下降. 与此同时, 器件面积增加会导致湿气和氧气对这些缺陷处的钙钛矿层降解, 从而破坏晶体结构, 缩短器件的寿命. 为了测试有效面积为 60 cm² 的器件的稳定性, 采用氟热塑性聚氨酯 FTPU 薄膜进行封装, 稳定性试验的准确外部条件为: 大气湿度 30%, 试验温度 25 °C, 所有装置均在实验室外照明. 结果表明, 在空气中放置 12 个月后, 未封装的器件的光电转换效率下降到原始值的 80%. 当用 FTPU 薄膜封装时, 器件的 PCE 下降仅为 5%, 表现出良好的稳定性, 研究发现 Ag 可以通过离子迁移被卤素离子腐蚀, 导致器件稳定性降低. 所以在 PeSCs 制备中, 我们引入了改进的 PEDOT:PSS 以及 PC₆₁BM

和 PEI 作为缓冲层,一方面利于电子和空穴的传输,另一方面也起到物理隔离作用,有效地防止了器件的损伤行为,保证了器件的稳定性.

4 结 论

以 PEN 为喷墨打印基材,将 PbI_2 和 MAI 按 1:1 的比例溶于 DMF 或者 DMSO 溶液中,制备 1 mol/L 的钙钛矿墨水.通过设置 20 或 30 mm/s 的印刷速度、50 °C 的衬底温度以及绿色反溶剂萃取和热退火处理,喷墨打印可获得高密度、均匀的钙钛矿薄膜.我们制备了有效面积分别为 60, 80 和 100 cm^2 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿型太阳电池.实验结果表明,有效面积为 60 cm^2 的钙钛矿型太阳电池的能量转换效率高达 14.25% ($V_{\text{oc}} = 1.03$ V, $J_{\text{sc}} = 19.21$ mA/cm^2 , $\text{FF} = 72\%$),这是国内迄今为止全喷墨打印钙钛矿型太阳电池效率最高、面积最大的器件之一.将该器件在空气中放置 12 个月,未封装的器件光电转换效率降低到初始值的 80%.采用氟热塑性聚氨酯薄膜 FTPU 封装时,其光电转换效率仅降低 5%,表现出良好的器件稳定性.全喷墨打印技术因具备图案化功能、提高产品质量、降低制造成本、操作环境简单等优点,其在 PeSCs 制造从实验室规模转化为大规模生产中扮演了不可替代的角色.因此,首先在打印过程中,除了考虑墨水与基底的润湿性,避免出现“咖啡污点”效应外,还需要考虑打印的墨水在太阳电池各层界面处的扩散,这将影响薄膜的均一性,从而影响太阳电池的转换效率.因此生产简单调控就能适用不同喷墨打印机的环境友好型墨水和打印后图案薄膜的后处理是今后一段时间内重要的研究课题.另外,需要进一步提高打印效率,降低打印成本,制备高固含量且性能稳定的墨水,从而降低太阳电池各层的打印时间.最后,为尽快推进 Pe SCs 的商业化,今后 IJP PeSCs 研究的热点可能会

集中在大面积和器件效率的进一步提升;器件稳定性和防降解机制的进一步优化以及器件迟滞效应的消除.

参考文献

- [1] Liang C, Li P, Gu H, Zhang Y, Li F, Song Y, Shao G, Mathews N, Xing G 2018 *Solar RRL* **2** 1700217
- [2] Li P, Liang C, Bao B, Li Y, Hu X, Wang Y, Zhang Y, Li F, Shao G, Song Y 2018 *Nano Energy* **46** 203
- [3] Mathies F, Eggers H, Richards B S, Hernandez-Sosa G, Lemmer U, Paetzold U W 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 1834
- [4] Schliiske S, Mathies F, Busko D, Strobel N, Lemmer U, Paetzold U W, Hernandez-Sosa G, Klampaftis E 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 764
- [5] Abzieher T, Moghadamzadeh S, Schackmar F, Eggers H, Sutterliti F, Farooq A, Kojda D, Paetzold U W 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1802995
- [6] Sahli F, Werner J, Kamino B A, et al. 2018 *Nat. Mater.* **17** 820
- [7] Chen B, Yu Z J, Manzoor S, Wang S, Weigand W, Yu Z H, Yang G, Ni Z Y, Dai X Z, Holman Z C, Huang J S 2020 *Joule* **4** 850
- [8] Mazzarella L, Lin Y H, Kirner S, Morales-Vilches A B, Korte L, Albrecht S, Crossland E, Stannowski B, Case C, Snaith H J, Schlattmann R 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803241
- [9] Bush K A, Manzoor S, Frohna K, Yu Z J, Raiford J A, Palmstrom A F, Wang H P, Prasanna R, Bent S F, Holman Z C, McGehee M D 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2173
- [10] Stolterfoht M, Caprioglio P, Wolff C M, et al. 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2778
- [11] Correa-Baena J B, Luo Y Q, Huang L B, Buonassisi T, Fenning D P 2019 *Science* **363** 627
- [12] Beal R E, Hagström N Z, Barrier J, McGehee M D, Toney M F, Nogueira A F 2020 *Matter* **2** 207
- [13] Mehrabian M, Dalir S, Mahmoudi G, Safin D A 2019 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019** 3699
- [14] Gao B W, Meng J 2020 *Solar Energy* **211** 1223
- [15] Gao B W, Meng J 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 8249
- [16] Gao B W, Meng J 2020 *Appl. Surf. Sci.* **530** 147240
- [17] Hashmi S G, Tiihonen, Martineau D, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4797
- [18] Huckaba A J, Lee Y, Xia R, Paek S, Dyson P J, Girault H 2019 *Energy Technol.* **7** 317
- [19] Ye T, Han G F, Surendran A, Li J 2019 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **201** 110113
- [20] Liang C, Zhao D, Li Y, Xing G 2018 *Energy Environ. Mater.* **1** 221

Large area and flexible $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell fabricated by all ink jet printing*

Gao Bo-Wen^{1)2)†} Meng Jing^{2)‡}1) (*School of Mechanical and Construction Engineering, Taishan University, Tai'an 271021, China*)2) (*Institute of Building Integrated Photovoltaic, Taishan University, Tai'an 271021, China*)

(Received 24 April 2021; revised manuscript received 30 May 2021)

Abstract

At present, there are many reports on the preparation of large area $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells based on ink-jet printing. These researches focus mainly on the ink-jet printing and electrode printing of perovskite active layer films. The hole transport layer, electron transport layer and other modified layers in the cell structure are still completed by spin coating or coating. In this work, we successfully realize large area $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells based on full ink-jet printing, including pen/Ag NWs bottom electrode, agnws top electrode, PEDOT: PSS hole transport layer, etc. It is found that the full inkjet printing can greatly reduce the material cost and simplify the production process, and obtain PC_{61}BM layer, PEDOT: PSS layer, PEI layer and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin film with high density and good uniformity. On this basis, we prepare the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with areas of 60, 80 and 100 cm^2 , respectively. The results show that when the concentration of perovskite ink is 1 mol/L, the printing speed is 30 mm/s and the substrate temperature is 50 °C, the surface of perovskite film is smooth and the grain size is in a range of 500–600 nm. The surface roughness of the film is only 10 nm, so high-quality perovskite film can be obtained. The power conversion efficiency of the perovskite solar cell with an effective area of 60 cm^2 is as high as 14.25% ($V_{\text{OC}} = 1.03$ V, $J_{\text{SC}} = 19.21$ mA/cm^2 , $\text{FF} = 72\%$), which is the highest efficiency of perovskite solar cell prepared by full ink-jet printing method reported so far. In addition, when the device is placed in the air for 12 months without packaging, the photoelectric conversion efficiency is reduced to 80% of the initial value. However, the photoelectric conversion efficiency of FTPU package is reduced only by 5%, demonstrating good device stability.

Keywords: all ink jet printing, silver nanowire electrode, green anti-solvent extraction and thermal annealing, large area preparation, flexible perovskite solar cell

PACS: 88.40.H–, 88.40.J–, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.70.20210788

* Project supported by the Key Program of the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2020KF001), the Key R&D Program of Shandong Province, China (Grant No. 2019GGX103005), and the Special Key Project of Education and Teaching Research of Taishan University, China (Grant No. JY-01-202101).

† Corresponding author. E-mail: gbwhappy@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: mmmjjjcg@163.com