

文章编号: 1000-7032(2024)12-2030-07

溶剂调控策略用于钙钛矿太阳能电池的空气环境制备

程俊杰¹, 王 进^{2*}, 毕伟辉³, 陈凤凤¹, 钟宇飞^{2,3*}

(1. 浙江理工大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018;

2. 浙大宁波理工学院 材料科学与工程学院, 先进光伏材料制备与应用浙江省工程技术研究中心, 浙江 宁波 315100;

3. 浙江大学宁波科创中心 双碳研究院, 先进光伏材料制备与应用浙江省工程技术研究中心, 浙江 宁波 315048)

摘要: 通过哈克尔理论计算阐明溶剂 N-乙基-2-吡咯烷酮(NEP)中羰基氧比 N-甲基吡咯烷酮(NMP)具有更强的电负性, 预测了其与 PbI_2 更强的相互作用, 以 NEP 代替溶剂中的 NMP 有效地提高了钙钛矿薄膜的结晶质量。利用溶剂调控辅助结晶策略经刮涂制备的 FAPbI_3 钙钛矿太阳能电池的最高光电转化效率(PCE)从 20.25% 提高到了 21.05%, 平均效率从 18.43% 提升到了 19.50%, 在相对湿度为 10% ~ 20% 和室温环境条件下, 未封装器件在 1 200 h 后仍能保持初始效率的 82.1%。此外, 该策略在双阳离子组分($\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$)钙钛矿前驱体溶液体系中同样适用, 表现出了一定的普适性, 有助于空气环境中钙钛矿太阳能电池的制备研究。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 空气环境器件印刷; 结晶调控

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240241

Solvent Regulation Strategy for Ambient Preparation of Perovskite Solar Cells

CHENG Junjie¹, WANG Jin^{2*}, BI Weihui³, CHEN Fengfeng¹, ZHONG Yufei^{2,3*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Engineering Research Center for Fabrication and Application of Advanced Photovoltaic Materials, School of Materials Science and Engineering, Ningbo Tech University, Ningbo 315100, China;

3. Zhejiang Engineering Research Center for Fabrication and Application of Advanced Photovoltaic Materials, Institute for Carbon Neutrality, Ningbo Innovation Centre, Zhejiang University, Ningbo 315048, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wjin@nit.zju.edu.cn; yufei.zhong@nit.zju.edu.cn

Abstract: This work shows that the carbonyl oxygen in the solvent N-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) has a stronger electronegativity than N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by extended huckel theoretical calculations, and predicts a stronger interaction between NEP and PbI_2 . The study employs a solvent-regulation-assisted crystallization strategy to effectively suppress the formation of solvent-perovskite complex intermediates, improving the crystallization quality of the perovskite films. The highest power conversion efficiency (PCE) of FAPbI_3 perovskite solar cells fabricated in atmosphere increased from 20.25% to 21.05%, and the average efficiency improved from 18.43% to 19.50%. The stability of unencapsulated devices was maintained at 82.1% of their initial efficiency after 1 200 h under 10%–20% RH at room temperature. Moreover, this strategy is applicable to other perovskite chemical compositions ($\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$) for perovskite precursor solutions, demonstrating the universality of which. This research would contribute to the research on the ambient preparation of perovskite solar cells.

Key words: perovskite solar cells; ambient printed devices; crystallization regulation

收稿日期: 2024-09-29; 修订日期: 2024-10-12

基金项目: 宁波市自然科学基金(2022J149); 浙江省自然科学基金(LY22E020010, LTGS24B030002); 宁波市科技计划项目(2022-DST-004, 2022A-230-G, 2024Z242)

Supported by the Natural Science Foundation of Ningbo(2022J149); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY22E020010, LTGS24B030002); Ningbo Science and Technology Project(2022-DST-004, 2022A-230-G, 2024Z242)

1 引 言

钙钛矿太阳能电池(PSCs)因其独特的光电性能、潜在的低成本优势和可集成于柔性器件等特点,成为最有发展前景的新能源器件之一^[1-3]。在过去的十多年间,PSCs的光电转化效率(PCE)已从3.8%提升至26%以上,钙钛矿光伏技术获得了国家政策的大力支持和学术界、产业界以及投资界的一致青睐,也为改善世界能源结构、提高清洁能源利用率带来了新机遇。然而,目前报道的实验室认证最高效率距离钙钛矿单结光伏电池的理论极限33%仍有很大提升空间。PSCs的主要结构包括导电玻璃基底、钙钛矿吸光层、载流子传输层和背电极,其中钙钛矿吸光层的晶体质量对PSCs的PCE具有重要影响,其结晶度越高、晶粒尺寸越大、晶界越少,则晶体缺陷越少,PSCs的PCE越高^[4]。

国内外学者在提高钙钛矿晶体薄膜质量、减少钙钛矿晶体缺陷的研究中探索出了界面修饰法,即通过在钙钛矿吸光层/载流子传输层界面修饰具有特定结构和性质的材料,钝化界面缺陷,抑制光生载流子的复合并最终提高PSCs的综合性能^[5]。张帆等通过邻氟苯乙胺碘(o-F-PEAI)在钙钛矿薄膜表面形成钝化层,以有效抑制钙钛矿薄膜表面和晶界位置的缺陷复合行为,钝化后的倒置结构器件PCE可高达21%^[6]。该方法在很大程度上推动了钙钛矿太阳能电池的发展,但界面修饰法一般只钝化钙钛矿晶体表面缺陷,其内部缺陷仍会引起非辐射复合,从而减少载流子寿命,降低量子效率并表现出更大的回滞和更短的电池寿命。相比之下,溶剂调控法具有更高的普适性,其根据不同溶剂分子与钙钛矿的相互作用调整溶剂的化学组分,并通过调控钙钛矿晶体成核-生长的动力学过程得到高质量钙钛矿薄膜。合理地设计钙钛矿前驱体溶剂,将实验室手套箱中小面积器件的太阳能电池制造技术转化为工业化规模生产大尺寸模块的可扩展技术,是PSCs未来商业化发展的方向。目前常用的钙钛矿溶剂体系主要为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)混合溶剂体系,以上极性非质子溶剂在结晶过程中易形成DMF-钙钛矿或DMSO-钙钛矿络合物,诱导不利于PSCs的光电性能的 δ -FAPbI₃形成^[4]。抑制 δ -FAPbI₃形成的有效方法是使用对PbI₂具有更强配位稳定性的路易斯碱添加剂溶剂^[7]。黄福

志等通过NMP与PbI₂的强配位作用抑制了不稳定的溶剂-钙钛矿络合物的生成,降低了制备 α -FA-PbI₃所需的活化能,促进 δ -FAPbI₃向 α -FAPbI₃转化得到高质量钙钛矿薄膜,改进后的器件具有超过23%的无迟滞高效率^[8]。然而,目前尚不清楚在空气环境印刷的条件下,稳定的中间相的存在是否对形成高质量的钙钛矿薄膜至关重要,需要进一步探索。

根据哈克尔理论计算,低毒性溶剂NEP分子中的羰基氧比NMP分子具有更强的电负性,其更易与PbI₂分子配位并成为稳定的络合物。因此,本文在以DMF为主要溶剂的钙钛矿前驱体溶液体系中,不同程度地以NEP取代部分DMF与NMP。DMF与FA⁺形成强氢键,并且在一定程度上与Pb²⁺形成配位作用。无机铅盐在有机溶剂里的溶解度有限,与PbI₂结合力强的NEP辅助溶剂可以提高其溶解度,同时NEP与Pb²⁺强配位作用能够形成稳定的中间相,抑制不稳定溶剂-钙钛矿络合物生成。通过对钙钛矿前驱体结晶过程的微观调控,得到了结晶度更高、晶粒尺寸更大、缺陷更少的钙钛矿薄膜并最终实现了空气环境中的纯FAPbI₃单结钙钛矿光伏器件的制备,其效率高达21.05%(面积:0.04 cm²)。在相对湿度为10%~20%和室温环境条件下,未封装器件稳定性较好,在1 200 h后仍能保持80%以上的初始效率。此外,本文提出的溶剂调控方法表现出了一定的普适性,在双阳离子组分(FA_{0.95}CS_{0.05}PbI₃)钙钛矿前驱体溶液体系中同样适用,为PSCs在空气环境中的制备提供了有效思路。

2 实 验

2.1 药品与试剂

实验材料:ITO导电玻璃购自辽宁优选;二氧化锡(SnO₂)15%水胶体分散液购自Alfa Aesar;PbI₂(99.999%)、CH₃NH₃Cl(MACI, 99.5%)、CH₂-(NH₂)₂I(FAI, 99.5%)、C₆H₅CH₂CH₂NH₃I(PEAI, 99.5%)、2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(SpiroOMeTAD, 99.5%)、乙腈(ACN, 99.8%)、4-叔丁基吡啶(4-TBP, 98%)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li-TFSI, 99.8%)和三(2-1H-吡唑-1-基-4-叔丁基吡啶)钴(Ⅲ)三[双(三氟甲烷)磺酰亚胺](FK209 Co(Ⅲ)-TFSI, 98%)购自西安宝莱特;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)和氯苯(CB, 99.5%)购自Sigma-aldrich;异丙醇(IPA,

98%)、N-乙基-2-吡咯烷酮(NEP, 98%)和N-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.5%)购自阿拉丁。

2.2 样品制备

将ITO玻璃基底用异丙醇超声清洗30 min,然后用氮气吹干,并放入等离子清洗机处理10 min。浓度为3%(质量分数) SnO_2 胶体溶液在基底上以4 000 r/min的转速自旋涂覆25 s,然后在150 °C下退火30 min。将461 mg PbI_2 、172 mg FAI和3.4 mg MACl的混合物分别溶于925 μL DMF与75 μL NMP或NEP中,得到钙钛矿前驱体溶液,分别记为DMF-NMP-7.5%和DMF-NEP-7.5%。使用刮刀将20 μL 钙钛矿前驱体溶液以150 μm 间隙和6 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度覆盖基底,然后将样品放入密闭腔室,在室温下用真空泵使腔室内气压在10 s内降至3.0 Pa并保持1 s;随后3 s内恢复常压,将基片转移至热台并在150 °C下退火10 min。将2.5 mg PEAi溶解于1 mL IPA中,并将溶液以5 000 r/min的速度在基底上旋涂30 s。将90 mg Spiro-OMeTAD溶解于1 mL CB中,并加入23 μL 浓度为520 mg/mL的Li-TFSI和10 μL 浓度为375 mg/mL的Co(III)-TFSI的ACN溶液,再加入39.5 μL 4-TBP,得到空穴传输层前驱体溶液,将该溶液以3 000 r/min的转速旋涂于基底上30 s。最后,在基底表面真空热气相沉积厚度约80 nm的银电极层,完成整个器件的制备。

2.3 样品表征

采用Regaku D公司的Max-2500衍射仪获得X射线衍射(XRD)谱。采用ZEISS公司的Sigma 300扫描电子显微镜(SEM)对样品表面和截面进行表征。通过紫外-可见分光光度计(Cary 4000, Agilent Technologies Inc)测定紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱。利用红外光谱仪(INVENIO, Bruker)表

征溶液傅里叶变换红外光谱(FTIR)。使用激发波长为465 nm的荧光光谱仪(FLS920, Edinburgh)测试稳态光致发光(PL)。使用载流子迁移率测试仪(PAIOS, Fluxim AG)测量器件的电化学阻抗(EIS)。采用带有AM 1.5太阳光谱滤波器和Keithley 2400源表的太阳模拟器(450 W Model 94023A, Newport)测量器件的J-V曲线。光的强度校准使用NREL认证的硅太阳能电池进行调整。

3 结果与讨论

目前报道的高效率PSCs通常需要在手套箱中利用旋涂法制备,该方法对环境条件(如氧气和水分)要求严格。使用刮涂、丝网印刷和狭缝涂布等适合大规模生产的涂布方式,可摆脱对手套箱或极低湿度环境的依赖,是推动PSCs商业化未来的一个发展方向^[4]。刮涂因操作简单、原料利用率高和设备成本低廉等优势,因而成为最适合PSCs大规模制备工艺之一。然而,刮涂工艺不能与旋涂工艺同样兼容反溶剂法来有效快速地迫使钙钛矿从溶剂中析出,缓慢的溶剂蒸发速率增加了钙钛矿吸光层下表面的溶剂与体系分离的难度,最终导致钙钛矿吸光层内易产生空隙和孔洞。因此,本文采用刮涂法探究钙钛矿吸光层在空气中的制备,为辅助钙钛矿快速结晶,利用真空抽取法(VCD)辅助刮涂工艺,通过真空抽取加速了溶剂的蒸发速率,促使钙钛矿前驱体析出,有助于形成更致密的薄膜结构,提升钙钛矿薄膜的质量。

图1(a)所示为NMP和NEP分子结构图,利用Cambridge Chemdraw 3D软件基于哈克尔理论计算了NMP、NEP和 PbI_2 之间的电荷密度分布^[9]。表

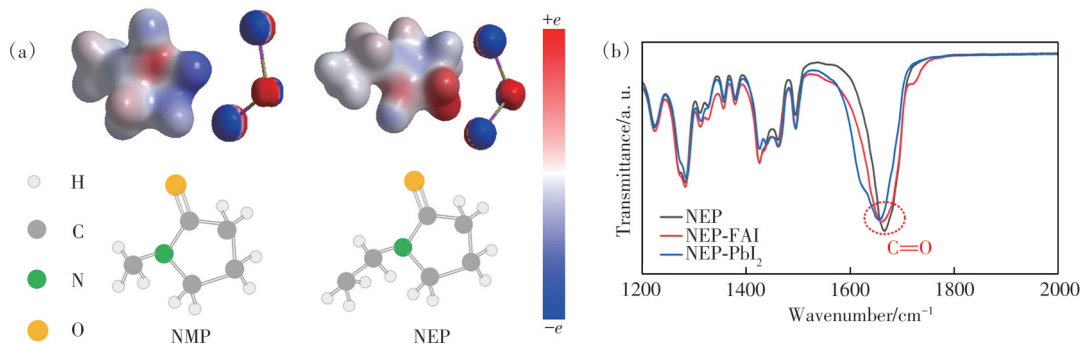


图1 (a)NMP和NEP的总电荷密度和分子结构的哈克尔理论计算;(b)NEP、NEP-FAI和NEP- PbI_2 的FTIR
Fig. 1 (a)Extended huckel theoretical calculations of total charge density and molecular structures of NMP and NEP. (b)The FTIR of NEP dissolved with PbI_2 and FAI

S1 计算结果显示, NMP 和 NEP 的氧原子所带电荷量分别为 -0.6979 e 和 -0.7000 e , 配位的 Pb^{2+} 所带电荷量分别为 0.0991 e 和 0.1248 e 。其中, 羰基带负电荷, 作为路易斯碱配体与 Pb^{2+} 配位。计算结果表明, NEP 在溶液体系里与 PbI_2 的相互作用更强, 与 Pb^{2+} 配位更稳定。此外, NEP 与 NMP 为路易斯碱配体同源溶剂, 结构上与 NMP 有所不同。NMP 和 NEP 连接氮原子的延伸烷基链分别为甲基和乙基, 相对分子质量的增加使得 NEP 的沸点 ($211\text{ }^\circ\text{C}$) 略高于 NMP ($203\text{ }^\circ\text{C}$), 较高的溶剂沸点可以改善钙钛矿湿膜在 VCD 减压过程中液体暴沸而导致的开裂, NEP 较低的饱和蒸汽压 ($20\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 18 Pa) 有助于调节 VCD 过程中溶剂蒸发速度。因此, NEP 被引入以取代传统的配体溶剂 NMP 和 DMSO, 用于调节钙钛矿在空气中的成核结晶, 从而形成均匀的钙钛矿薄膜。为了研究 NEP 与钙钛矿前驱体之间的相互作用机制, 将 230.5 mg PbI_2 和 171.6 mg FAI 分别溶解在 1 mL NMP 或 NEP 中, 得到 NMP/NEP- PbI_2 和 NMP/NEP-FAI, 分别测试其 FTIR 并记录在图 1(b) 和 S1 中。如图 1(b) 所示, 位于 1666 cm^{-1} 的吸收峰为 NEP 的 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸振动吸收峰, 在溶解 PbI_2 和 FAI 后分别蓝移至 1660 cm^{-1} 、 1656 cm^{-1} , 这是 $\text{C}=\text{O}$ 键与前驱体中的氧原子共享孤对电子导致的, 表明 NEP 与 PbI_2 和 FAI 形成了配位键, 存在较强相互作用^[10]。如图 S1 所示, NMP 作用机制与 NEP 类似, 但 NMP- PbI_2 的 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸振动峰未发现明显蓝移, 说明 NMP 与 PbI_2 的分子间相互作用力弱于

NEP, 这与理论计算 NEP 对 PbI_2 具有更强的作用力相对应。

钙钛矿的相变途径对其薄膜质量具有重要影响, 为研究其相变途径, 我们对 DMF-NMP-7.5% 和 DMF-NEP-7.5% 两种不同钙钛矿前驱体溶剂在 SnO_2 基底上刮涂, 随后立即进行 VCD 处理得到钙钛矿前驱体湿膜, 并将现象记录于图 2(a)、(b)。钙钛矿湿膜如图 2(a)、(b) 所示, DMF-NMP-7.5% 呈现浅红色, 而 DMF-NEP-7.5% 呈现浅黄色。根据文献报道, 亚稳态溶剂-钙钛矿络合物(结构式或化学式)呈红色, 因此 DMF-NMP-7.5% 形成的不稳定溶剂-钙钛矿络合物中间体较 NEP 更多^[11]。这种不稳定溶剂-钙钛矿络合物向 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 转化的能垒较高, 阻碍了 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 高质量结晶。NEP 作为一种对 PbI_2 具有更强配位稳定性的溶剂, 抑制不稳定溶剂-钙钛矿络合物生成, 随着 NEP 挥发 PbI_2 进一步与有机阳离子反应促进了 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 的生成^[12]。图 2(c)~(f) 分别为 DMF-NMP-7.5% 和 DMF-NEP-7.5% 的钙钛矿薄膜 SEM 表面和截面图, 插图为粒径统计图。DMF-NEP-7.5% 的晶粒尺寸约为 260 nm , 且具有贯穿晶粒。而 DMF-NMP-7.5% 的晶粒尺寸约为 220 nm , 表明 DMF-NEP-7.5% 的晶体尺寸更大。如图 2(g) 所示, 通过 XRD 对钙钛矿薄膜 DMF-NMP-7.5% 和 DMF-NEP-7.5% 的晶体结构和成分进行了深入表征。在 20.8° 、 30.6° 和 34.7° 处出现 3 个衍射峰, 这与 ITO 的 (211)、(222) 和 (400) 晶面对应。在 13.7° 、 19.3° 、 23.8° 、 27.6° 和 31.0° 处出现 5 个衍

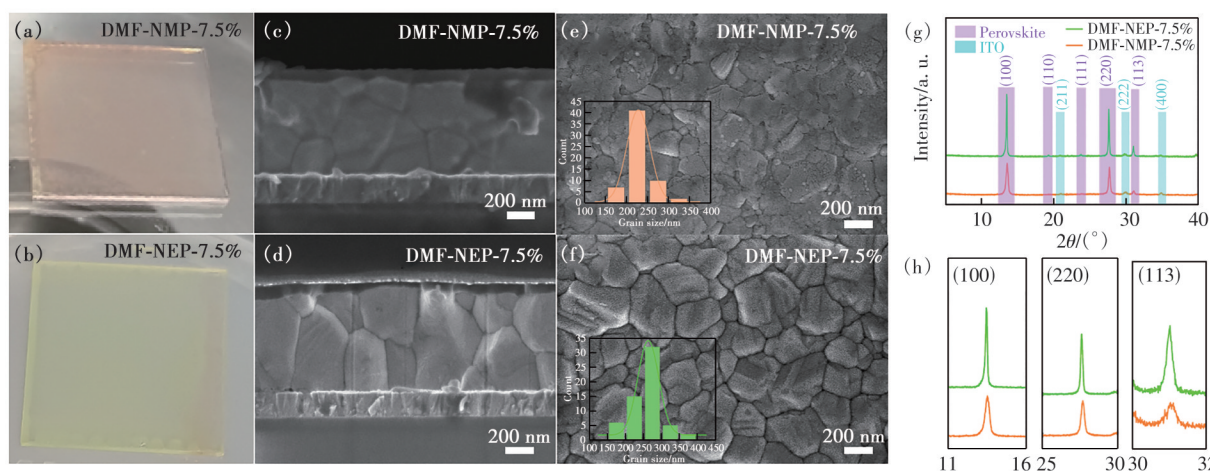


图 2 (a)~(b) 钙钛矿湿膜照片; (c)~(d) 器件的 SEM 截面; (e)~(f) 器件的 SEM 表面以及粒径统计图; XRD 谱图 (g) 和局部谱图 (h)

Fig. 2 (a)~(b) Perovskite wet film of the device. (c)~(d) SEM cross-sections of the device. (e)~(f) SEM surface and particle size statistics of the device. XRD spectra (g) and local spectra (h)

射峰,分别对应 α -FAPbI₃的(100)、(110)、(111)、(220)和(113)晶面。如图2(h)所示,钙钛矿薄膜DMF-NEP-7.5%的(100)、(220)和(113)三个晶面的主要衍射峰的半峰宽明显比DMF-NMP-7.5%更窄,以13.7°处的(100)晶面为例,DMF-NEP-7.5%和DMF-NMP-7.5%的半峰宽分别为0.68和0.80。该结果说明,钙钛矿薄膜DMF-NEP-7.5%的结晶度提高,结晶更好。

DMF-NMP-7.5%和DMF-NEP-7.5%直接刮涂在ITO基底上,并对钙钛矿薄膜DMF-NMP-7.5%和DMF-NEP-7.5%进行了稳态荧光测试,以研究不同溶剂对光学性质、电荷转移和重组的影响。其结果如图3(a)所示,相比于DMF-NMP-

7.5%,DMF-NEP-7.5%薄膜稳态荧光中心峰伴随更强的峰值强度,证明了DMF-NEP-7.5%晶体中非辐射复合损失低,晶体缺陷少,有利于载流子的传输。为了获得最佳的溶剂混合比,我们根据NEP所占混合溶剂体积比制备并研究了含有5%、10%和12.5%NEP的混合溶剂,分别命名为DMF-NEP-5%、DMF-NEP-10%和DMF-NEP-12.5%。钙钛矿光吸收性能越好,越有利于提高PSCs的综合性能,因此我们测试了所有样品的光吸收性能,结果如图3(b)所示。DMF-NEP-7.5%和DMF-NEP-10.0%对可见光较短波长的吸收最优,DMF-NMP-7.5%次之,DMF-NEP-5.0%和DMF-NEP-12.5%最差。

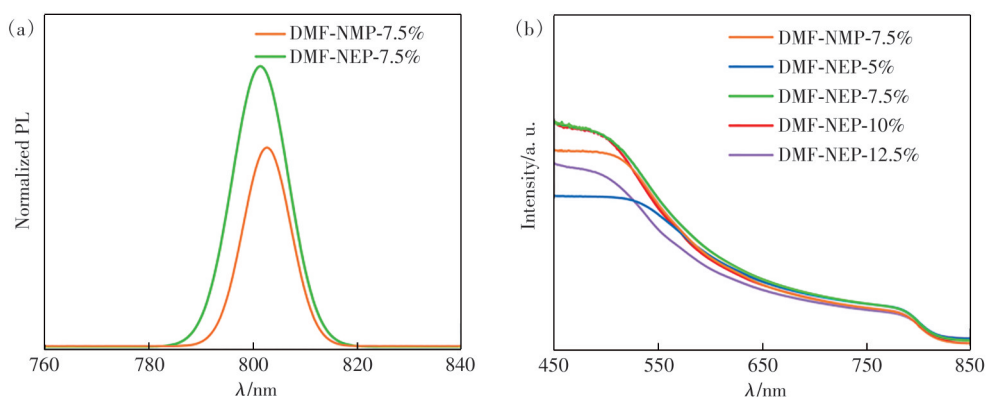


图3 (a)稳态PL谱;(b)UV-Vis谱
Fig. 3 (a)Steady-state PL spectra. (b)UV-Vis spectra

图S2所示为钙钛矿吸光层和功能层制备流程图,按照样品制备部分的方法将DMF-NMP-7.5%、DMF-NEP-5%、DMF-NEP-7.5%、DMF-NEP-10%和DMF-NEP-12.5%制备成器件并测试其电池性能,最高效率器件的 J - V 曲线结果如图4(a)所示。基于DMF-NMP-7.5%前驱体溶液制备的效率最佳的器件开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})、填充因子(FF)和PCE分别为1.07 V、23.48 mA/cm²、80.57%和20.25%。基于DMF-NEP-7.5%前驱体溶液制备的效率最佳的器件 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF和PCE分别为1.08 V、24.30 mA/cm²、80.36%和21.05%,器件DMF-NEP-7.5%获得更高的PCE。如图4(b)所示,我们统计了20个器件的效率分布,器件DMF-NEP-7.5%和DMF-NEP-7.5%的PCE分别分布在18%~21%和17%~20%之间。器件DMF-NEP-7.5%表现出更高的PCE,主要是由其较高的 α -FAPbI₃钙钛矿晶体质量和较好的载流子传输性能决定的。此外,表S2统计了DMF-NEP-5%、DMF-NEP-7.5%、DMF-NEP-10%、

DMF-NEP-12.5%和DMF-NMP-7.5%的最佳 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF、PCE和每种样品的20个器件的平均PCE。结果表明,器件DMF-NEP-7.5%和DMF-NEP-10%电池具有较高的性能,器件DMF-NMP-7.5%和DMF-NEP-12.5%次之,器件DMF-NEP-5%最差,这与它们的钙钛矿层吸光性强弱相关(图3(b))。图4(c)是钙钛矿电池器件在暗场下的电化学阻抗谱图(EIS),其中插图为器件的模拟等效电路图。器件DMF-NEP-7.5%表现出更大的圆弧,表明器件DMF-NEP-7.5%复合电阻更大,钙钛矿吸光层内非辐射复合的阻力变大,载流子的寿命变长。钙钛矿太阳能电池的长期工作稳定性也是重要的电池性能,因此我们对未封装器件DMF-NEP-7.5%和DMF-NMP-7.5%进行了稳定性测试。如图4(d)所示,在相对湿度为10%~20%和室温环境条件下放置1200 h后,器件DMF-NMP-7.5%和DMF-NEP-7.5%分别保持78.2%和82.1%的初始效率,器件DMF-NEP-7.5%中的高质量钙钛矿晶体具有更好的化学稳

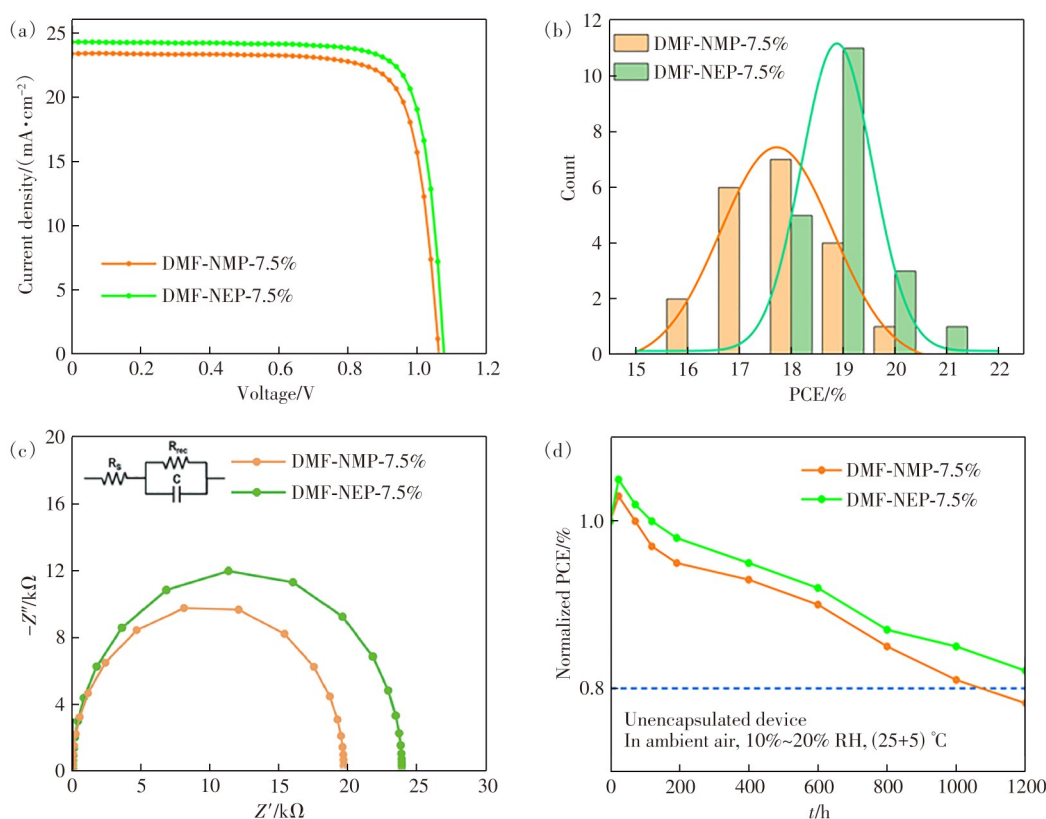


图 4 (a) J - V 曲线; (b) PCE 统计柱状图; (c) 电化学阻抗谱; (d) 环境条件下器件稳定性对比, 温度和湿度分别为 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 和 $10\% \sim 20\%$

Fig. 4 (a) J - V curves. (b) Corresponding PCE statistical histogram. (c) EIS. (d) Comparison of device stability under ambient conditions at $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ and $10\% \sim 20\%$ humidity

定性, 降解速率更慢是其稳定性高于 DMF-NMP-7.5% 的主要原因。

此外, 我们将上述溶剂调控辅助结晶策略用于 $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$ 混合体系, 根据溶剂区别, 将器件分别命名为 Cs-DMF-NMP-7.5% 和 Cs-DMF-NEP-7.5%, 并对器件电池性能进行测试。如表 S3 所示, 器件 Cs-DMF-NEP-7.5% 的最高效率和平均效率分别为 19.83% 和 19.30%, 均高于器件 Cs-DMF-NMP-7.5% 的最高效率 19.38% 和平均效率 18.42%, 证明了本文提出的该溶剂调控辅助结晶策略具有较高可靠性和一定的普适性。

4 结 论

本文通过在钙钛矿前驱体溶液中引入 NEP 替代溶剂 NMP 来调节钙钛矿薄膜结晶, 用于在空气环境条件下刮涂制备钙钛矿太阳能电池。测试

和实验结果表明, NEP 与 PbI_2 存在强相互作用, 对 PbI_2 配位能力更强, 抑制不稳定溶剂-钙钛矿络合中间体的形成, 从而在结晶过程中得到质量更高的钙钛矿薄膜。当 NEP 占 DMF 混合溶剂体积比为 7.5% 时性能最佳, 该器件的 PCE 高达 21.05%, 未封装器件在相对湿度为 $10\% \sim 20\%$ 和室温环境条件下, 1200 h 后仍能保持初始效率的 82.1% 以上。此外, 本文提出的溶剂调控方法表现出了一定的普适性, 在其他组分 ($\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_3$) 钙钛矿前驱体溶液中同样适用, 为实现在空气环境条件下制备高效稳定的 PSCs 以及未来钙钛矿商业化的卷对卷制造提供了创新思路。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240241>

参 考 文 献:

- [1] LU J, YANG T H, NIU T Q, *et al.* Formamidinium-based Ruddlesden-Popper perovskite films fabricated *via* two-step

- sequential deposition: quantum well formation, physical properties and film-based solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15(3): 1144-1155.
- [2] 李曼亚, 李禄东, 刘洲, 等. 柔性钙钛矿光伏: 研究进展、商业化进程和展望 [J]. 发光学报, 2023, 44(3): 466-485.
- LI M Y, LI L D, LIU Z, *et al.* Flexible perovskite photovoltaics: progress, commercialization and prospects [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 466-485. (in Chinese)
- [3] ZANG Y, TU Y B, JIAO C J, *et al.* Green N1 additive modified perovskite precursor enables effective manufacturing of large-area solar cell modules with high efficiency and stability [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 480: 148133.
- [4] DU Y C, TIAN Q W, WANG S Q, *et al.* Crystallization control based on the regulation of solvent-perovskite coordination for high-performance ambient printable FAPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(9): 2307583.
- [5] GUI Y, SHEN J H, ZHOU Y X, *et al.* Inorganic surface passivation strategies of metal halide perovskites [J]. *Inf. Funct. Mater.*, 2024, 1(2): 207-219.
- [6] 王松, 侯有政, 张帆, 等. 钙钛矿太阳能电池中钝化层对缺陷复合行为的影响 [J]. 发光学报, 2021, 42(7): 1029-1039.
- WANG S, HOU Y Z, ZHANG F, *et al.* Effect of passivation layer on trap assisted recombination in inverted perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7): 1029-1039. (in Chinese)
- [7] CHUNG J, KIM S W, LI Y, *et al.* Engineering perovskite precursor inks for scalable production of high-efficiency perovskite photovoltaic modules [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2023, 13(22): 2300595.
- [8] BU T L, LI J, LI H Y, *et al.* Lead halide-templated crystallization of methylamine-free perovskite for efficient photovoltaic modules [J]. *Science*, 2021, 372(6548): 1327-1332.
- [9] BI W H, WANG Z S, LI H M, *et al.* Highly stable and moisture-immune monocomponent white perovskite phosphor by trifluoromethyl (-CF₃) regulation [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(29): 6792-6799.
- [10] XU Y B, ZHOU C G, LI X Z, *et al.* Equally efficient perovskite solar cells and modules fabricated *via* N-ethyl-2-pyrrolidone optimized vacuum-flash [J]. *Small Methods*, 2024, DOI: 10.1002/smtd.202400428.
- [11] GUO S S, FAN B J, YAO S Y, *et al.* The effect of interfacial humidity on the printing of highly reproducible perovskite solar cells in the air [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(21): 2313715.
- [12] LIU D Y, TRAVERSE C J, CHEN P, *et al.* Aqueous-containing precursor solutions for efficient perovskite solar cells [J]. *Adv. Sci.*, 2018, 5(1): 1700484.



程俊杰(2000-),男,安徽六安人,硕士研究生,2022年于合肥大学获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池的研究。

E-mail: 13865775197@139.com



钟宇飞(1985-),男,四川成都人,博士,教授,2014年于东京大学获得博士学位,主要从事钙钛矿光伏的界面改性和大面积印刷器件的原位表征等的研究。

E-mail: yufei.zhong@nit.zju.edu.cn



王进(1992-),女,黑龙江哈尔滨人,博士,博士后,2021年于吉林大学获得博士学位,主要从事光电功能材料的研究。

E-mail: wjin@nit.zju.edu.cn