

文章编号: 1000-7032(2025)01-0070-11

## 基于绿色反溶剂工程的钙钛矿结晶过程调控及其机理

刘志军, 杨平, 亢天利, 刘凤霞, 许晓飞, 李志义, 魏炜\*

(大连理工大学 流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 乙酸乙酯(Ethyl acetate, EA)常作为绿色反溶剂来制备钙钛矿薄膜,但高极性导致萃取速率过快,使晶体的成核和结晶过程难以控制。本文通过向EA中添加正己烷(n-hexane, Hex)调节反溶剂萃取速率,进而控制溶液过饱和度使晶体的成核和生长过程达到动态平衡;同时使用Materials Studio软件对溶剂-反溶剂体系进行分子动力学模拟,定量计算其相互作用能。实验表明,60% N-Hex(反溶剂中Hex所占摩尔分数为60%)混合反溶剂制备的钙钛矿薄膜平均晶粒尺寸为249 nm,比纯EA和纯Hex制备薄膜分别提升17%和71%;载流子寿命为225 ns,比纯EA和纯Hex制备薄膜分别提升27%和45%;同时该薄膜(110)晶面优先取向。本实验的分子动力学计算结果表明,当溶剂-反溶剂相互作用力为1 385 kJ/mol时,得到最佳钙钛矿薄膜。

**关键词:** 钙钛矿; 绿色; 反溶剂工程; 分子动力学

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240201 CSTR: 32170.14.CJL.20240201

## Regulation of Perovskite Crystallization Process and Its Mechanism Based on Green Anti-solvent Engineering

LIU Zhijun, YANG Ping, KANG Tianli, LIU Fengxia, XU Xiaofei, LI Zhiyi, WEI Wei\*

(R&D Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

\* Corresponding Author, E-mail: hjweimei@dlut.edu.cn

**Abstract:** Ethyl acetate (EA) is commonly used as a green anti-solvent for the preparation of perovskite films. However, its high polarity leads to an excessively fast extraction rate, which complicates the control of the nucleation and crystallization processes. In this study, we adjusted the anti-solvent extraction rate by adding n-hexane (Hex) to EA, which allowed to control the solution's supersaturation and achieve a dynamic equilibrium in the nucleation and growth processes of the crystals. Additionally, molecular dynamics simulation of the solvent and anti-solvent system was carried out using Materials Studio software, and the interaction energy of the solvent and anti-solvent system was quantitatively calculated. The experimental results show that the average grain size of the perovskite film prepared by 60% N-Hex (*i. e.*, 60% molar percentage of Hex in the anti-solvent) is 249 nm, which is 17% and 71% larger than films prepared with pure EA and pure Hex, respectively. The carrier lifetime was 225 ns, which is 27% and 45% longer than that of films made with pure EA and pure Hex, respectively. Furthermore, the crystal plane of this thin film (110) is the dominant crystal plane. The molecular dynamics calculations of this experiment suggest that the best perovskite film was obtained when the solvent and anti-solvent interaction energy is 1 385 kJ/mol.

**Key words:** perovskite; green; anti-solvent engineering; molecular dynamics

### 1 引 言

钙钛矿材料具有吸收系数高、载流子扩散长度长、带隙可调等优异性能<sup>[1-4]</sup>,是一种理想的光伏材料,已成功地用作高效光伏电池的光吸收层和

电荷分离层<sup>[5]</sup>。随着钙钛矿薄膜沉积技术的进步,有机-无机卤化物钙钛矿太阳能电池的效率从2009年的3.8%<sup>[6]</sup>提升到现在的26%以上<sup>[7-8]</sup>。钙钛矿薄膜的结构形貌与钙钛矿太阳能电池性能高度相关,提高钙钛矿薄膜的成膜质量(大晶粒尺

寸、高取向性等)是改善钙钛矿太阳能电池性能的有效方法<sup>[9]</sup>。

为了制备高质量钙钛矿薄膜,研究人员开发出溶液法<sup>[10]</sup>、真空热蒸发法<sup>[11]</sup>等,其中溶液法因成本低、工艺简单和重复性良好成为最为广泛应用的方法。旋涂法是溶液法制备钙钛矿薄膜常用的方法之一,该方法将前驱体溶液旋涂在基底上形成湿膜,随后进行退火操作形成钙钛矿薄膜。为提高钙钛矿薄膜覆盖率,通常在旋涂过程中滴加反溶剂萃取主溶剂,从而使溶液迅速过饱和,提高成核密度。根据 LaMer 理论,溶液中溶质的浓度达到临界浓度时开始成核,低于临界浓度后现有晶粒继续生长且不再产生新核,即溶液的过饱和度对钙钛矿的结晶动力学有显著影响。Adachi 等发现反溶剂和前驱体溶剂间的混溶性与反溶剂的萃取能力息息相关<sup>[12]</sup>,他们通过使用与前驱体溶剂不同混相的反溶剂(甲苯(Toluene, TL)、正己烷(n-hexane, Hex)),调控溶液过饱和度,有效改善了钙钛矿薄膜的形成速率,显著提高了薄膜的覆盖率。Yu 等使用乙醚(Ethyl ether, DE)/Hex 混合反溶剂,有效控制了成核密度,制备出具有大晶粒尺寸和超光滑表面的钙钛矿薄膜<sup>[13]</sup>。Hang 等使用 TL/DE 混合反溶剂,当混合反溶剂中两者体积比为 1:1 时,得到光滑致密、缺陷减少且晶体沿(110)面优先取向的钙钛矿薄膜<sup>[14]</sup>。反溶剂工程为调控钙钛矿成核和结晶过程提供了一种简单有效的方法,促进了高质量钙钛矿薄膜的制备。

然而,目前常用的反溶剂如氯苯(Chlorobenzene, CB)、TL、DE 等的毒性问题不容忽视:CB 具有高毒性和高挥发性,会刺激皮肤黏膜和上呼吸道、抑制中枢神经系统;TL 则会对人体的肾脏和肝脏造成损害<sup>[15-16]</sup>;过量吸入 DE 会导致昏迷甚至死亡。因此,在追求钙钛矿薄膜质量提升的同时,必须考虑毒性反溶剂带来的操作和环境风险,选择合适的绿色反溶剂对大规模制备钙钛矿薄膜具有重要意义<sup>[17]</sup>。溶剂和反溶剂之间的平衡是保证钙钛矿薄膜质量的重要因素,但目前常用的绿色反溶剂乙酸乙酯(Ethyl acetate, EA)萃取速率过快,使钙钛矿结晶成核过程难以控制。后来,研究人员通过使用混合反溶剂体系来调节钙钛矿薄膜的生长过程。Zhang 等使用 EA/异丁醇(Isobutanol, IBA)绿色混合反溶剂,当 EA:IBA=3:2(体积比)时,晶体成核和生长速率达到动态平衡,得到

均匀致密的钙钛矿薄膜<sup>[18]</sup>。Yi 等采用 EA/石油醚(Petroleum ether, PE)绿色混合反溶剂,提高了钙钛矿薄膜的结晶度,制备出高效太阳能电池<sup>[17]</sup>。基于溶剂工程萃取原理,采用绿色混合反溶剂可以有效调控钙钛矿薄膜的晶体质量,但目前关于混合反溶剂对钙钛矿薄膜质量影响的结论多来自实验,关于其微观相互作用的研究很少。使用分子动力学模拟可以有效研究分子之间的微观相互作用,随着分子动力学模拟技术的发展,分子动力学模拟在多个领域如材料学领域、医学领域得到广泛的应用<sup>[19-20]</sup>。通过对溶剂-反溶剂模型进行分子动力学模拟,得到模拟结果,我们可以更好地理解体系的微观作用,从而为调节反溶剂和优化钙钛矿薄膜的综合性能提供有效支持。

为深入探究反溶剂萃取速率对钙钛矿薄膜形貌和光电性能的影响,本研究将绿色溶剂 EA、Hex 按照比例(0%、20%、40%、60%、80%、100% N-Hex)混合制备反溶剂,并通过 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)等对不同反溶剂制备的钙钛矿薄膜进行表征,发现 60% N-Hex 反溶剂制备出最优钙钛矿薄膜。同时,通过 Materials Studio 软件对溶剂-反溶剂体系模型进行分子动力学模拟,从分子层面定量探究溶剂-反溶剂的相互作用差异。本研究通过计算和实验相结合的方法,发现通过调控反溶剂萃取速率,可以实现对钙钛矿成核和结晶过程的精确控制,使晶体的成核和生长过程达到动态平衡,从而制备出高质量钙钛矿薄膜。

## 2 实 验

### 2.1 材料

导电玻璃(FTO)购自益阳湘城华南光电有限公司;碘化铅( $\text{PbI}_2$ , 纯度 $\geq 99.9\%$ )、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度 $\geq 99.8\%$ )、二甲基亚砜(DMSO, 纯度 $\geq 99.9\%$ )、丙酮(Acetone, AC, 分析纯)、异丙醇(Isopropanol, IPA, 分析纯)、二异丙氧基双乙酰丙酮钛(质量分数 $\geq 75\%$ )及甲基碘化铵( $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ , 纯度 $\geq 99.5\%$ )均购于阿拉丁公司。以上药品无需进一步提纯。

### 2.2 前驱体溶液制备

将 2.385 g  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ 、6.915 g  $\text{PbI}_2$ 、1.063 mL DMSO(量比 1:1:1)和 9.484 mL DMF 放入试管中混合,室温条件下在充满氩气的手套箱中搅拌 24 h,配制成澄清的钙钛矿前驱体溶液。

### 2.3 电子传输层制备

分别用玻璃洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗 FTO 导电玻璃 30 min, 清洗完后干燥备用。将先前清洗的 FTO 导电玻璃放在充满氩气手套箱内部的匀浆机上, 利用空气吸附固定; 然后将 80  $\mu\text{L}$  的二异丙氧基双乙酰丙酮钛滴加在 FTO 导电玻璃上, 匀浆机以 3 000 r/min 的转速旋涂 30 s。然后放置于马弗炉中退火, 125  $^{\circ}\text{C}$  下退火 10 min, 随后梯度升温至 500  $^{\circ}\text{C}$ , 500  $^{\circ}\text{C}$  保温 30 min, 最后自然冷却至室温。

### 2.4 钙钛矿层制备

采用旋涂法在 FTO 导电玻璃基底上旋涂钙钛矿薄膜, 取 50  $\mu\text{L}$  前驱体溶液滴加在之前制备好的玻璃基底上, 以 4 000 r/min 的转速旋涂 30 s, 并且在旋涂过程中的第 25 s 快速滴加 120  $\mu\text{L}$  不同混合比例的反溶剂, 然后放入烘箱中在 100  $^{\circ}\text{C}$  条件下退火 30 min 完成钙钛矿薄膜的制备。上述旋涂过程均在 0.008  $\text{mg}/\text{m}^3$  水含量和 0.014  $\text{mg}/\text{m}^3$  氧含量的手套箱中进行。钙钛矿层制备流程如图 1 所示。

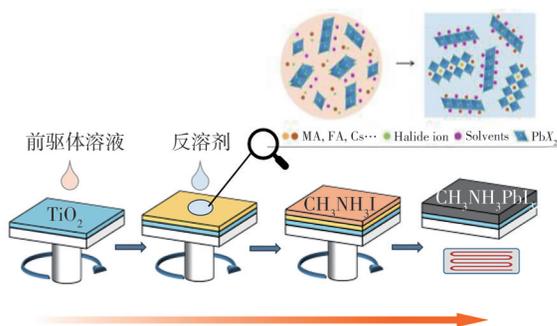


图 1 反溶剂法流程图<sup>[21]</sup>

Fig.1 Flow diagram of the anti-solvent method

### 2.5 材料与钙钛矿薄膜表征

使用紫外-可见分光光度计 (UV-1800SPC) 测试钙钛矿薄膜的吸光能力, 波长范围: 400~900 nm; 使用 X 射线衍射仪 (D8 Advance, Bruker) 进行钙钛矿薄膜的 X 射线衍射图谱测试, 测试条件为 Cu 靶,  $2\theta$  角范围:  $10^{\circ}$ ~ $50^{\circ}$ ; 通过瞬态稳态荧光光谱 (FLS1000) 表征钙钛矿薄膜界面处的电子传输性能; 使用高分辨场发射扫描电镜 (JSM-7610F Plus) 对钙钛矿薄膜的形貌进行表征。

### 2.6 计算模型建立

使用 Materials Studio 软件构建溶剂 (DMSO、DMF) 和反溶剂 (EA、Hex) 分子模型, 随后在软件

Forcite 模块对构建的小分子模型进行几何优化。分子建模及优化完成后, 在 Materials Studio 的 Amorphous Cell 模块构建含有 300 个反溶剂分子的盒子 (0%、20%、40%、60%、80%、100% N-Hex, 模型具体分子数组组成如表 1 所示) 和含有 50 个 DMSO 分子的盒子; 然后在 Forcite 模块对溶剂和反溶剂盒子进行几何优化, 采用 Smart 优化方法, 以能量收敛值为 0.004 kJ/mol 为目标, 进行最大迭代次数为 5 000 次的能量寻优。

表 1 反溶剂模型分子组分

Tab. 1 Anti-solvent model molecular components

N-Hex/%	EA	Hex
0	300	0
20	240	60
40	180	120
60	120	180
80	60	240
100	0	300

溶剂、反溶剂盒子优化完成后使用 Build Layer 模块构建溶剂-反溶剂界面模型, 随后在模型上方添加真空层。模型构建流程如图 2 所示。

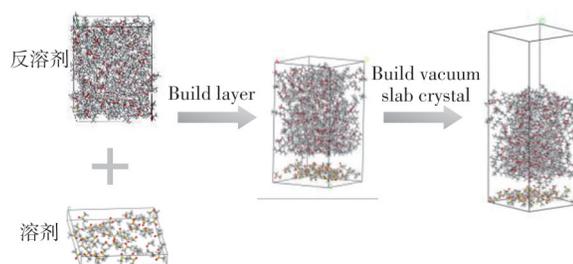


图 2 溶剂-反溶剂体系模型构建

Fig.2 Solvent and anti-solvent system model construction

## 3 结果与讨论

### 3.1 溶剂-反溶剂相互作用能计算

在对不同比例混合反溶剂与溶剂之间相互作用能分析中, 首先基于第一性原理计算了不同溶剂分子的静电势, 计算结果如图 3 所示。由图 3 可知, 分子表面静电势的正值区域通常分布在氢原子附近, 负值区域主要分布在其极性官能团附近 (如 DMSO 的 S=O 键, DMF 的 N=O 键, EA 的 COO 键), Hex 不存在极性官能团, 分子呈现电中性。由于主溶剂 DMSO 和 DMF 都是极性非质子溶剂 (Lewis 碱), 很容易与 Lewis 酸 (如  $\text{PbI}_2$ ) 发生配位作用。相比于 DMF, DMSO 的电子供体数量更多, DMSO 与  $\text{Pb}^{2+}$  配位形成的 Pb—O 键长为 0.238 6 nm,

DMF 则为  $0.2431 \text{ nm}^{[22]}$ , 即 DMSO 与  $\text{PbI}_2$  之间形成的配合物  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I-PbI}_2\text{-DMSO}$  更稳定。因此, 大部分 DMF 将在旋涂过程被去除而 DMSO 保留, 即反溶剂与 DMSO 之间的相互作用决定了萃取的效果。对于分子中原子, EA 的  $\text{C}=\text{O}$  键中 O 原子静电荷为  $-0.450 \text{ eV}$ , Hex 中氢原子电荷为  $0.053 \text{ eV}$ , DMSO 溶剂分子中氢原子静电荷为  $0.053 \text{ eV}$ , 即 EA 分子与 DMSO 分子在电荷的作用下相互吸引。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 的振动峰的位移可以反映分子间的相互作用<sup>[23]</sup>, 通过对 DMSO、EA、EA-DMSO 进行红外表征可以揭示 EA 对 DMSO 的  $\text{S}=\text{O}$  的影响。红外光谱结果如图 4 所示。由图 4 可知, EA 的  $\text{C}-\text{O}$  键 ( $1043 \text{ cm}^{-1}$ ) 与 DMSO 的  $\text{S}=\text{O}$  键 ( $1043 \text{ cm}^{-1}$ ) 位置相同, EA 与 DMSO 混合后,  $\text{C}-\text{O}$  键被  $\text{S}=\text{O}$  键覆盖, 且 DMSO 的  $\text{S}=\text{O}$  键

( $1042 \text{ cm}^{-1}$ , 原  $1043 \text{ cm}^{-1}$ ) 与 EA 的  $\text{C}=\text{O}$  键 ( $1732 \text{ cm}^{-1}$ , 原  $1737 \text{ cm}^{-1}$ ) 均发生轻微的位移。EA 的  $\text{C}=\text{O}$  基团位于分子中心位置,  $\text{C}=\text{O}$  的孤对电子可以为氢键  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  的形成提供机会, EA 分子提供氢键受体  $-\text{O}$ , 而 DMSO 提供氢键给体  $\text{C}-\text{H}$ 。

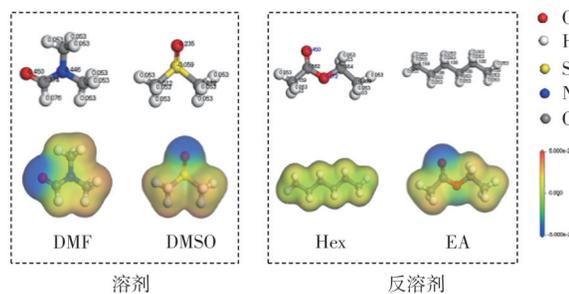


图 3 溶剂、反溶剂分子结构及电势图

Fig.3 Molecular structure and potential diagram of solvent and anti-solvent

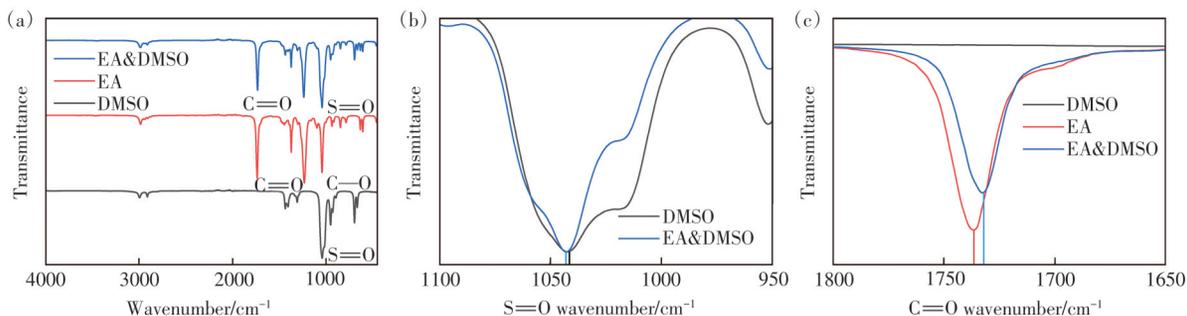


图 4 (a) EA、DMSO、EA/DMSO 溶液 FTIR 谱图; (b)  $\text{S}=\text{O}$ ; (c)  $\text{C}=\text{O}$

Fig.4 (a) EA, DMSO, EA/DMSO solution FTIR spectra. (b)  $\text{S}=\text{O}$ . (c)  $\text{C}=\text{O}$

在动力学模拟过程中, 溶剂和反溶剂分子始终处于不断运动中, 为了保证分子数目不变, 模拟过程在周期性条件下进行。根据实验条件, 使用 Forcite 模块中的 Dynamic, 在  $T=298 \text{ K}$ 、 $P=101.3 \text{ kPa}$  ( $1 \text{ atm}$ ) 条件下, 采用 NVT 系综, 进行总时长为  $100 \text{ ps}$ 、步长为  $2 \text{ fs}$  的分子动力学模拟, 并以  $2 \text{ ps}$ /帧的频率进行数据采样, 用于后续计算分析。溶剂-反溶剂体系动力学模拟流程如图 5 所示 (以 60% N-Hex 溶剂-反溶剂体系为例)。

从粒子类型的角度分类, 溶剂-反溶剂体系的

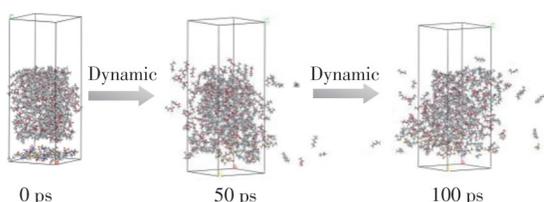


图 5 溶剂-反溶剂分子动力学模拟流程图

Fig.5 Flowchart of solvent and anti-solvent molecular dynamics simulation

总能量包括同类粒子之间的作用能及不同类粒子之间的作用能, 因此可以通过公式 (1) 计算溶剂-反溶剂相互作用能:

$$E_{\text{int}} = E - (E_{\text{R}} + E_{\text{F}}), \quad (1)$$

其中  $E_{\text{int}}$  为主溶剂与反溶剂的相互作用能;  $E$  为模型的总能量;  $E_{\text{R}}$  为模型中主溶剂分子间的相互作用能;  $E_{\text{F}}$  为模型中反溶剂分子之间的相互作用能 (单位:  $\text{kJ/mol}$ )。

图 6 为溶剂-反溶剂分子动力学模拟能量变化。由图 6 可知, 模拟初期能量变化较大, 在  $15 \text{ ps}$  之后能量趋于稳定, 因此取  $15 \text{ ps}$  后的数据进行分析。使用  $15 \text{ ps}$  后的数据计算  $E_{\text{int}}$ , 统计结果如图 7(a) 所示, 随后根据计算结果取平均值, 结果如图 7(b) 和表 2 所示。分子相互作用能符号的正、负分别代表分子间的排斥或吸引作用, 绝对值大小则代表作用强度。由图 7 可知, 所有溶剂-反溶剂模型的相互作用能均为负值, 且反溶剂中 Hex 含量增加, 相互作用能强度总体减弱。由上

文可知 EA 与 DMSO 之间存在氢键, EA 与 DMSO 剂体系中,反溶剂中 EA 含量越高,溶剂-反溶剂相之间的相互作用远强于 Hex。因此,在溶剂-反溶剂相互作用能越强。

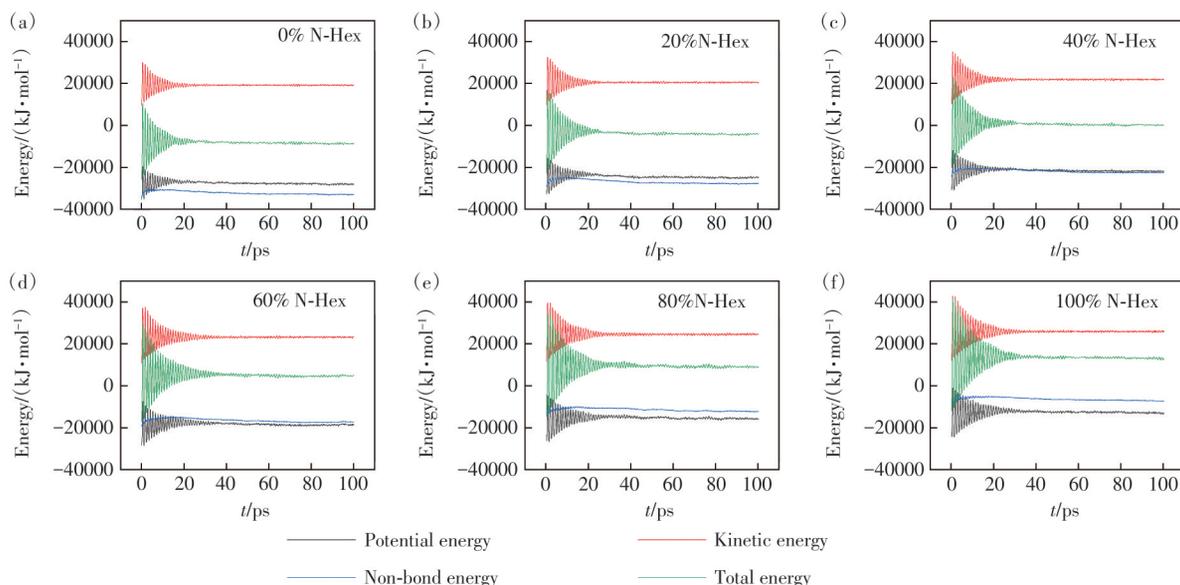


图 6 溶剂-反溶剂分子动力学模拟能量变化图:(a)~(f)分别为 0% N-Hex、20% N-Hex、40% N-Hex、60% N-Hex、80% N-Hex、100% N-Hex

Fig.6 Solvent and anti-solvent molecular dynamics simulation energy change plot: (a)~(f) 0% N-Hex, 20% N-Hex, 40% N-Hex, 60% N-Hex, 80% N-Hex, 100% N-Hex, respectively

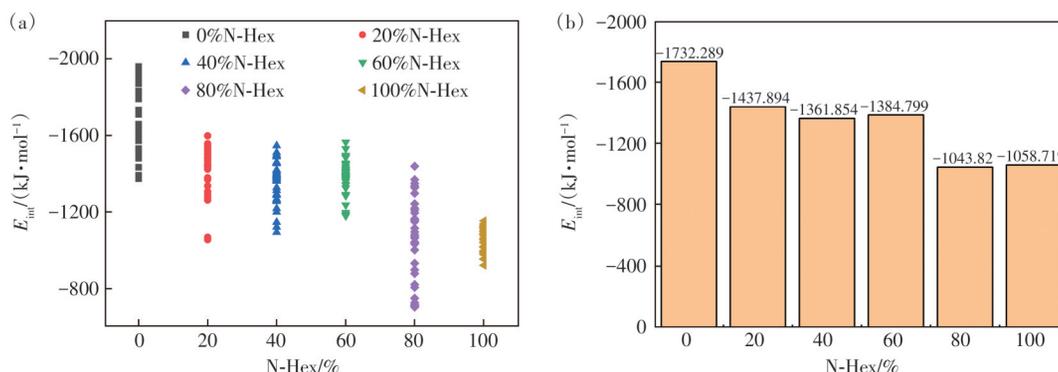


图 7 (a)溶剂-反溶剂相互作用能;(b)溶剂-反溶剂平均相互作用能

Fig.7 (a)Solvent and anti-solvent interaction energy diagram. (b)Solvent and anti-solvent average interaction energy

表 2 溶剂-反溶剂相互作用能

Tab. 2 Solvent and anti-solvent interaction energy

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

N-Hex/%	$E$	$E_R$	$E_r$	$E_{int}$
0	-23 295.374	-4 475.842	-17 087.142	-1 732.389
20	-19 996.035	-4 524.394	-14 033.743	-1 437.894
40	-17 053.490	-4 571.166	-11 120.465	-1 361.854
60	-14 171.070	-4 511.528	-8 274.747	-1 384.799
80	-11 079.847	-4 587.915	-5 448.112	-1 043.820
100	-8 312.713	-4 559.924	-2 694.069	-1 058.719

为了更直观地展示 EA 和 Hex 对晶体成核过程的影响,取 EA 和 Hex 各 50  $\mu\text{L}$  分别与前驱体溶液混合,充分摇匀后静置 15 min,结果如图 8(a)所示。钙钛矿前驱体溶液为黄色透亮液体,加入 EA

后,两种溶液互溶且产生大量白色沉淀;加入 Hex 后,两种液体分层。显然 EA 对前驱体溶剂萃取速率更快,溶液迅速过饱和,达到成核条件;而 Hex 与前驱体溶剂两者不相溶,萃取速率很慢且

仅发生在接触面,因此前驱体溶液未达到成核所需的过饱和度,没有沉淀产生。在使用反溶剂工程法制备钙钛矿薄膜时,配体溶剂 DMSO 的配位作用能够促进中间相的形成,而中间相的存在利于致密薄膜的制备<sup>[24-25]</sup>。图 8(a)显示,EA 的萃取能力优于 Hex,能够生成大量白色沉淀,所生成的白色沉淀即为中间相。经过退火后,中间相中的 DMSO 被去除,中间相转化为钙钛矿相。钙钛矿相生成过程如图 8(b)所示。

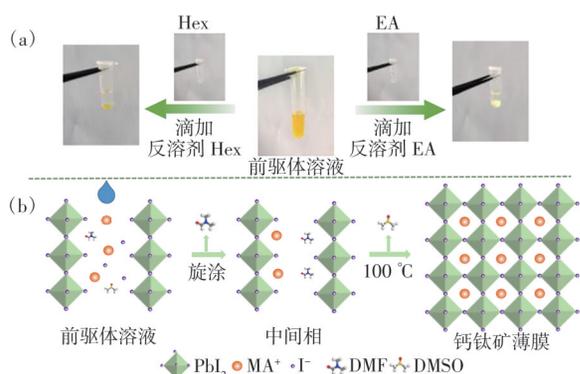


图 8 (a)EA/Hex 与前驱体溶液混合图;(b)钙钛矿结晶原理图

Fig.8 (a)Mixing diagram of EA/Hex and precursor solution. (b)Schematic diagram of perovskite crystallization

### 3.2 混合反溶剂对钙钛矿薄膜形貌的影响

为研究不同反溶剂对钙钛矿薄膜形貌的影响,我们采用 SEM 对不同反溶剂制备的钙钛矿薄膜表征,并利用 Nano Measure 软件分析了晶粒尺寸,平均晶粒尺寸如表 3 所示。由图 9 可知,0%、20%、40%、60%、80% N-Hex 反溶剂均制备出致密钙钛矿薄膜,而 100% N-Hex 反溶剂制备的钙钛

矿薄膜存在大量孔洞。0% N-Hex 反溶剂制备的样品虽然成致密薄膜,但晶粒尺寸较小,且呈现明显的明暗区别。由表 3、图 10 可知,在混合反溶剂中 Hex 浓度较低时(20%、40% N-Hex),制备的薄膜晶粒尺寸较未添加 Hex 时钙钛矿薄膜晶粒尺寸小;当混合反溶剂中 Hex 浓度进一步增加时(60%、80%、100% N-Hex),制备的钙钛矿薄膜晶粒尺寸先增大后减小,在 60% N-Hex 时达到最大值 249 nm;同时,100% N-Hex 反溶剂制备的钙钛矿薄膜存在大量空洞,未形成致密薄膜。小晶粒尺寸意味着多晶界,这会导致电荷复合严重。明暗区别的存在说明薄膜表面粗糙度高,这主要是由于 EA 萃取速率过快,导致晶粒生长紊乱造成的。较大的晶粒尺寸导致较少的晶界<sup>[26]</sup>,晶界少从而降低晶界处的钙钛矿降解,提高了电池的长期稳定性。EA 对前驱体溶剂有很强的萃取能力,随着钙钛矿膜中前驱体溶剂残留量的减少,过饱和程度增大,成核速率急剧增加。通过向纯 EA 反溶剂中添加弱萃取溶剂 Hex,可以有效调节反溶剂的萃取速率,当 EA 和 Hex 以适当比例混

表 3 不同反溶剂制备钙钛矿薄膜平均晶粒尺寸

Tab.3 Average grain size of perovskite films prepared by different anti-solvents

N-Hex/%	平均晶粒尺寸/nm
0	213
20	147
40	206
60	249
80	237
100	146

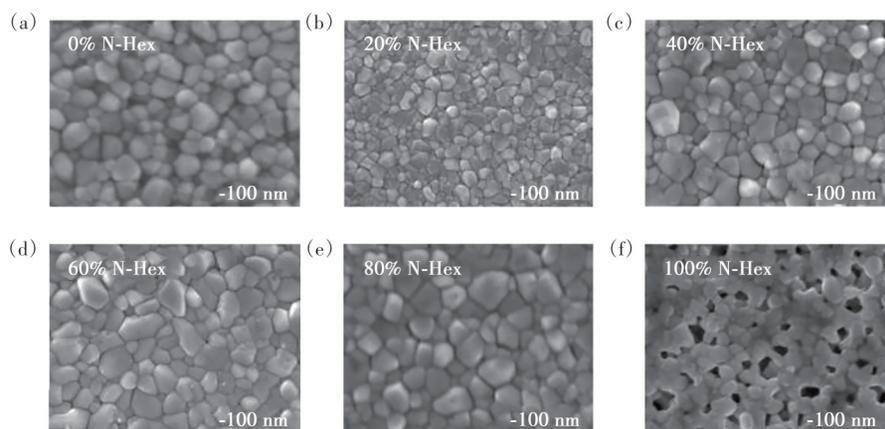


图 9 不同反溶剂制备钙钛矿薄膜 SEM 图:(a)~(f)分别是 0% N-Hex, 20% N-Hex, 40% N-Hex, 60% N-Hex, 80% N-Hex, 100% N-Hex  
Fig.9 SEM images of perovskite thin films prepared by different anti-solvents: (a)~(f)0% N-Hex, 20% N-Hex, 40% N-Hex, 60% N-Hex, 80% N-Hex, 100% N-Hex, respectively

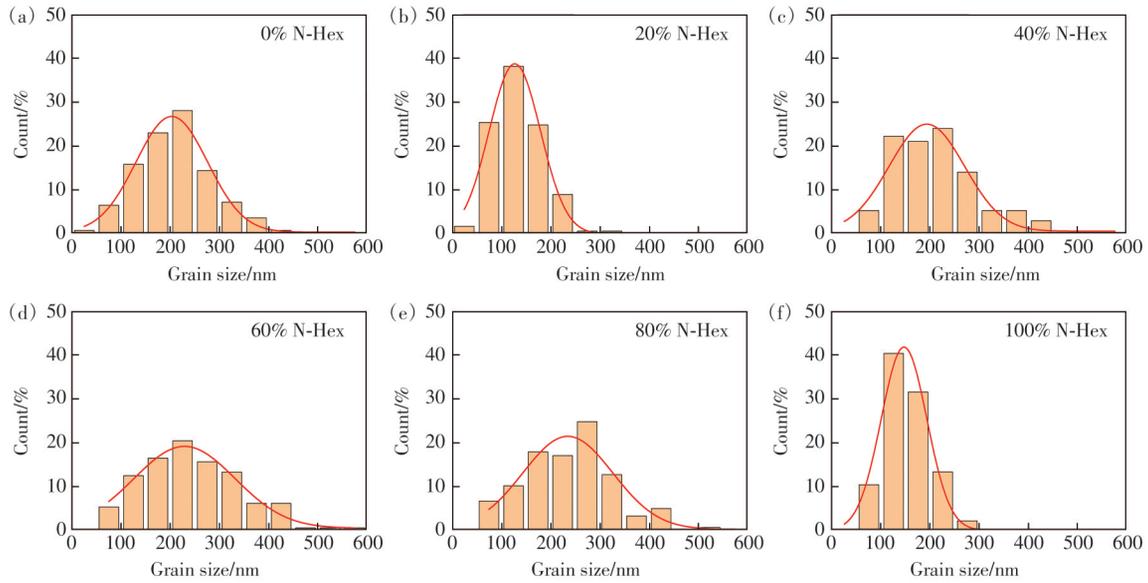


图 10 不同反溶剂制备钙钛矿薄膜粒径分布图:(a)~(f)分别为 0% N-Hex、20% N-Hex、40% N-Hex、60% N-Hex、80% N-Hex、100% N-Hex

Fig.10 Particle size distribution of perovskite films prepared by different anti-solvents: (a)-(f) 0% N-Hex, 20% N-Hex, 40% N-Hex, 60% N-Hex, 80% N-Hex, 100% N-Hex, respectively

合时,钙钛矿成核速率和晶体生长速率达到动态平衡。60% N-Hex 反溶剂制备的薄膜显示出最大的晶粒尺寸,并且薄膜表面均匀光滑,该混合比例达到了最佳的萃取速率,使晶粒的成核和生长达到动态平衡,从而制备出最理想的钙钛矿薄膜。

### 3.3 混合反溶剂对钙钛矿薄膜结构的影响

图 11(a)为不同反溶剂制备钙钛矿薄膜的 XRD 谱图。由图 11(a)可知,退火后所有样品均在  $14.20^\circ$ 、 $28.51^\circ$  和  $31.92^\circ$  处出现钙钛矿特征峰,分别对应钙钛矿结构的(110)、(220)和(310)晶

面,在  $12.5^\circ$  处没有观察到  $\text{PbI}_2$  的特征峰,这表明退火后完全形成钙钛矿结构。对各反溶剂制备的薄膜(310)、(110)衍射峰强度进行统计并计算比值,计算结果如图 11(b)、表 4 所示:不同反溶剂制备钙钛矿薄膜晶面(310)/(110)比值不同,其中 60% N-Hex 反溶剂制备薄膜(310)/(110)的比值远小于其他薄膜。相比于其他薄膜,60% N-Hex 反溶剂制备薄膜(110)晶面显著增强,(110)晶面取向薄膜具有低陷阱密度、长载流子寿命和环境稳定性优异的特点。提高(110)晶面强度,可以有效提高薄膜质量<sup>[27]</sup>。

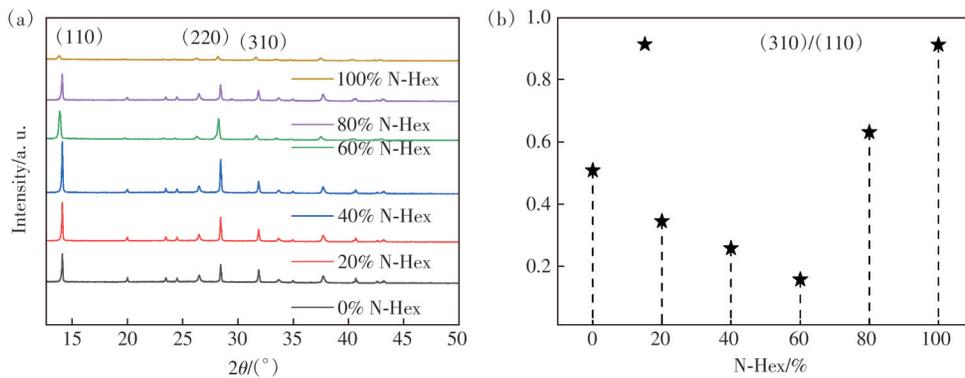


图 11 (a)不同反溶剂制备钙钛矿薄膜 XRD 谱图;(b)不同反溶剂制备钙钛矿薄膜(310)/(110)衍射峰强度比值  
Fig.11 (a) Preparation of perovskite films with different anti-solvents, XRD. (b) Intensity ratios of (310)/(110) diffraction peaks of perovskite films prepared by different anti-solvents

表 4 各钙钛矿薄膜(310)、(110)晶面峰高及比值

Tab. 4 The peak height and ratio of the crystal planes of each perovskite film (310) and (110)

N-Hex/%	310	110	310/110
0	1 406	2 765	0. 508
20	1 331	3 856	0. 345
40	1 320	5 113	0. 258
60	437	2 768	0. 158
80	1 155	1 831	0. 631
100	312	342	0. 912

## 3. 4 混合反溶剂对钙钛矿薄膜光电性能的影响

由图 12(a)可知,所有钙钛矿薄膜在 400~

800 nm 范围内有较强的吸收性,在所有钙钛矿薄膜中 100% N-Hex 反溶剂制备钙钛矿薄膜吸光能力较差,是由于其晶体结构较差导致。对于其他钙钛矿薄膜,紫外可见吸收光谱吸收强度没有特别明显的区别,60% N-Hex 反溶剂制备钙钛矿薄膜的吸收强度相对较高,表明该钙钛矿薄膜具有更优越的晶体结构。图 12(b)为不同反溶剂制备钙钛矿薄膜的 Tauc 图,钙钛矿薄膜禁带宽度计算结果如表 5 所示。由表 5 可知,100% N-Hex 反溶剂制备薄膜禁带宽度为 1. 578 eV,小于其他薄膜,可能是由于钙钛矿晶体缺陷和界面效应引起的能级分裂<sup>[28]</sup>。

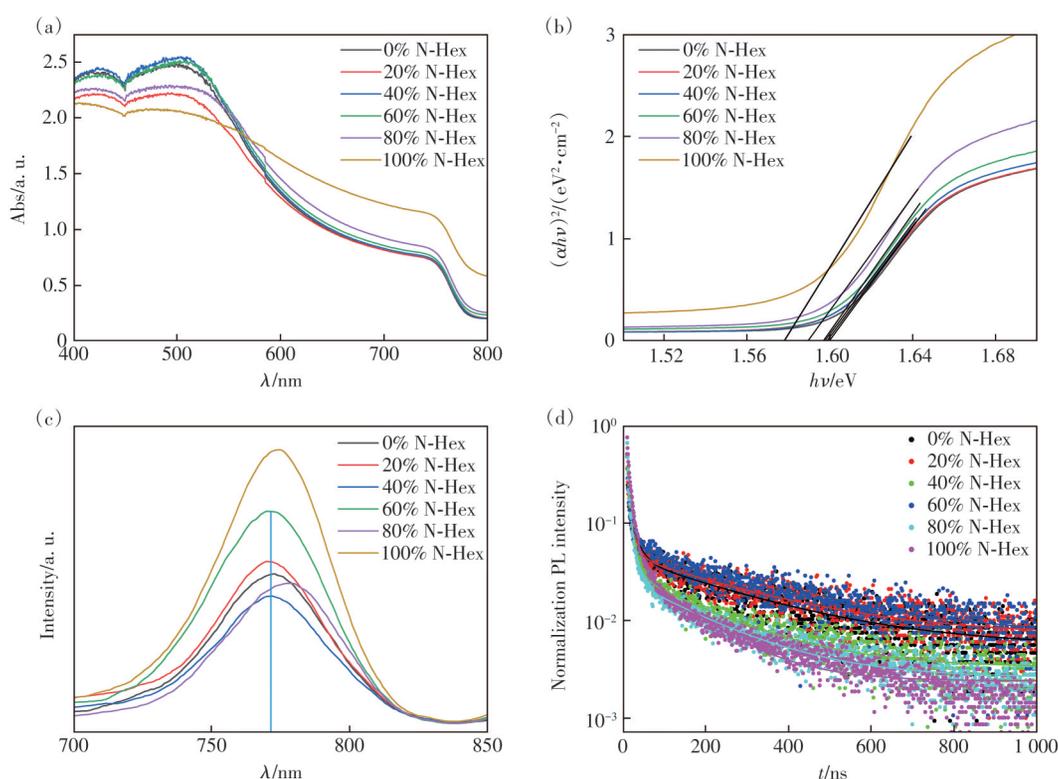


图 12 (a)不同反溶剂制备钙钛矿薄膜 UV-Vis;(b)不同反溶剂制备钙钛矿薄膜 Tauc 曲线;(c)不同反溶剂制备钙钛矿薄膜 PL 图;(d)不同反溶剂制备钙钛矿薄膜 TRPL 图

Fig.12 (a)Preparation of perovskite films with different anti-solvents UV-Vis. (b)Tauc curves of perovskite thin films prepared by different anti-solvents. (c)PL diagram of perovskite films prepared by different anti-solvents. (d)TRPL diagram of perovskite films prepared by different anti-solvents

表 5 各钙钛矿薄膜禁带宽度

Tab. 5 The band gap width of each perovskite film

N-Hex/%	禁带宽度/eV
0	1. 597
20	1. 599
40	1. 598
60	1. 598
80	1. 589
100	1. 578

作为载流子产生和运输的介质,钙钛矿薄膜的质量决定了载流子转移和猝灭性能,对器件性能有至关重要的影响<sup>[29]</sup>。由图 12(c)可知,钙钛矿薄膜的稳态 PL 光谱峰多集中在 765 nm 附近,但是 100% N-Hex 和 80% N-Hex 制备样品谱峰则分别在 775 nm 和 780 nm 处,两者发生轻微红移,这与禁带宽度减小的结果相一致。60% N-Hex 反溶剂制备样品强度最高,说明陷阱密度显著降低<sup>[30]</sup>。钙钛矿薄膜的时间分辨光致发光(TRPL)光谱如

图 12(d)所示。利用双指数衰减函数模型(公式(2))拟合时间分辨光致发光光谱(TRPL)强度衰减曲线,并利用公式(3)计算平均荧光寿命 $\tau_{ave}$ :

$$Y = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (2)$$

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (3)$$

其中, $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 分别为快速和慢速衰减寿命, $A_1$ 和 $A_2$ 为衰减分量的相对振幅分数。通过公式计算,得到不同反溶剂制备钙钛矿薄膜的 $\tau_{ave}$ (如表6所示)。

表 6 不同反溶剂制备的钙钛矿薄膜 TRPL 曲线拟合结果  
Tab. 6 Fitting results of TRPL curves of perovskite films prepared with different anti-solvents

N-Hex/%	$\tau_1$ /ns	$A_1$	$\tau_2$ /ns	$A_2$	$\tau_{ave}$ /ns
0	5.651	400.184	214.135	49.359	177.392
20	5.938	380.215	251.194	42.966	208.762
40	9.718	479.589	211.588	63.748	159.749
60	5.044	342.341	256.601	46.944	225.060
80	8.401	1100.752	196.659	104.491	138.234
100	17.926	830.312	220.524	141.755	155.175

载流子在钙钛矿薄膜中的寿命决定了它们能够在材料中存在多长时间。较长的载流子寿命通常与较低的电荷复合率相关联,有助于减少电荷损失。由表6可知,其中60% N-Hex反溶剂处理样品 $\tau_{ave}$ 为225 ns,明显高于其他样品,表明60%

N-Hex反溶剂制备钙钛矿薄膜晶体结晶度最高,缺陷最少,非辐射复合受到抑制<sup>[31]</sup>。

## 4 结 论

本文对六种不同比例下的绿色反溶剂(EA和Hex)与DMSO的作用机理和对钙钛矿薄膜表面形貌、光吸收能力和载流子寿命等影响进行了分析。计算结果表明,EA分子电负性强于Hex,EA分子C=O键中O原子电势为-0.450 eV,DMSO中氢原子电势为0.053 eV,两者之间存在强相互作用。傅里叶结果验证了DMSO与EA之间存在氢键。实验结果表明,在60% N-Hex反溶剂的作用下,得到晶粒尺寸为249 nm,载流子寿命为225 ns,且(110)晶面优先取向的钙钛矿薄膜。通过分子动力学计算,我们建立了溶剂-反溶剂相互作用力与钙钛矿薄膜形貌及其光电性能之间的关系,在一定程度上可以通过溶剂-反溶剂相互作用力反推钙钛矿薄膜的质量,这将为反溶剂的调控提供有效参考,从而有助于高质量钙钛矿薄膜的制备。

本文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.20240201>

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] JUNG K, OH K, KIM D H, *et al.* Ambient-air fabrication of stable mixed cation perovskite planar solar cells with efficiencies exceeding 22% using a synergistic mixed antisolvent with complementary properties [J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106387.
- [ 2 ] GAO L G, ZHANG F, XIAO C X, *et al.* Improving charge transport via intermediate-controlled crystal growth in 2D perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(47): 1901652.
- [ 3 ] HUANG Z Q, DUAN X P, ZHANG Y, *et al.* Pure- or mixed-solvent assisted treatment for crystallization dynamics of planar lead halide perovskite solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2016, 155: 166-175.
- [ 4 ] 祝熙翔, 胡斌. 利用磁-光-电综合手段解析有机与钙钛矿材料的激发态动力学过程: 实现跨学科交叉研究 [J]. *发光学报*, 2023, 44(7): 1287-1299.  
ZHU X X, HU B. Analyzing excited state dynamics of organic and perovskite materials using magnetic-optical-electrical comprehensive methods: achieving interdisciplinary research and cross-disciplinary collaboration [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(7): 1287-1299. (in Chinese)
- [ 5 ] CHEN J B, REN J K, LI Z F, *et al.* Mixed antisolvents assisted treatment of perovskite for photovoltaic device efficiency enhancement [J]. *Org. Electron.*, 2018, 56: 59-67.
- [ 6 ] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [ 7 ] ZHANG Z H, QIAO L, MENG K, *et al.* Rationalization of passivation strategies toward high-performance perovskite solar cells [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2023, 52(1): 163-195.

- [ 8 ] 弓箭, 陈谦, 李阳, 等. 机器学习辅助钙钛矿薄膜制备工艺优化及特征重要性评估 [J]. 发光学报, 2024, 45(3): 399-406.
- GONG J, CHEN Q, LI Y, *et al.* Machine learning assisted optimization of perovskite thin film fabrication process and assessment of feature importance [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(3): 399-406. (in Chinese)
- [ 9 ] ZHU H P, DUAN C H, QIN M C, *et al.* Trifluoromethylphenylacetic acid as *in situ* accelerant of ostwald ripening for stable and efficient perovskite solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2021, 5(5): 2100040.
- [ 10 ] IM J H, KIM H S, PARK N G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: one-step versus two-step deposition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [J]. *APL Mater.*, 2014, 2(8): 081510.
- [ 11 ] HOERANTNER M T, WASSWEILER E L, ZHANG H M, *et al.* High-speed vapor transport deposition of perovskite thin films [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(36): 32928-32936.
- [ 12 ] TAYLOR A D, SUN Q, GOETZ K P, *et al.* A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 1878.
- [ 13 ] YU Y, YANG S W, LEI L, *et al.* Ultrasoft perovskite film *via* mixed anti-solvent strategy with improved efficiency [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(4): 3667-3676.
- [ 14 ] YANG H F, WANG H, ZHANG J C, *et al.* A facile way to improve the performance of perovskite solar cells by toluene and diethyl ether mixed anti-solvent engineering [J]. *Coatings*, 2019, 9(11): 766.
- [ 15 ] XIU J W, AN B, GAO H, *et al.* A sustainable approach using nanocrystals functionalized green alkanes as efficient anti-solvents to fabricate high-quality perovskite films [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2023, 13(28): 2300566.
- [ 16 ] ALREZAKI A, ALDAWOOD N, MANSOUR L, *et al.* Toluene can disrupt rat ovarian folliculogenesis and steroidogenesis and induce both autophagy and apoptosis [J]. *Biology*, 2021, 10(11): 1153.
- [ 17 ] YI J, ZHUANG J, MA Z, *et al.* Regulated perovskite crystallinity *via* green mixed antisolvent for efficient perovskite solar cells [J]. *Org. Electron.*, 2019, 69: 69-76.
- [ 18 ] 张万年, 李志义, 魏炜, 等. 绿色混合反溶剂对钙钛矿薄膜形貌的影响 [J]. 现代化工, 2023, 43(S2): 238-242.
- ZHANG W N, LI Z Y, WEI W, *et al.* Regulating morphology of perovskite films *via* green mixed antisolvent [J]. *Mod. Chem. Ind.*, 2023, 43(S2): 238-242. (in Chinese)
- [ 19 ] ZHANG L H, CHEN J, HE M Y, *et al.* Molecular dynamics simulation-guided toehold mediated strand displacement probe for single-nucleotide variants detection [J]. *Exploration*, 2022, 2(1): 20210265.
- [ 20 ] BRITO-RAVICINI A, CALLE-VALLEJO F. Interplaying coordination and ligand effects to break or make adsorption-energy scaling relations [J]. *Exploration*, 2022, 2(2): 20210062.
- [ 21 ] 李瑶. 钙钛矿太阳能电池吸光层/界面调控及器件集成工艺研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- LI Y. *Photoabsorber Modification and Interface Regulation for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells* [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023. (in Chinese)
- [ 22 ] GIANNICCHI I, JOUVELET B, ISARE B, *et al.* Orthohalogen substituents dramatically enhance hydrogen bonding of aromatic ureas in solution [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(5): 611-613.
- [ 23 ] XING G, JIE S, LIN Z H, *et al.* Synergetic surface charge transfer doping and passivation toward high efficient and stable perovskite solar cells [J]. *iScience*, 2021, 24(4): 102276.
- [ 24 ] BAI Y, XIAO S, HU C, *et al.* A pure and stable intermediate phase is key to growing aligned and vertically monolithic perovskite crystals for efficient PIN planar perovskite solar cells with high processibility and stability [J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 58-68.
- [ 25 ] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 897-903.
- [ 26 ] YANG D, YANG R X, WANG K, *et al.* High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed  $\text{SnO}_2$  [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 3239.
- [ 27 ] WANG Q K, WANG R B, SHEN P F, *et al.* Energy level offsets at lead halide perovskite/organic hybrid interfaces and their impacts on charge separation [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2015, 2(3): 1400528.
- [ 28 ] LEE J W, SEOL D J, CHO A N, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(29): 4991-4998.
- [ 29 ] HU L, DUAN L P, YAO Y C, *et al.* Quantum dot passivation of halide perovskite films with reduced defects, suppressed

- phase segregation, and enhanced stability [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(2): 2102258.
- [ 30 ] YANG J C, TANG W J, YUAN R H, *et al.* Defect mitigation using D-penicillamine for efficient methylammonium-free perovskite solar cells with high operational stability [J]. *Chem. Sci.*, 2021, 12(6): 2050-2059.
- [ 31 ] FUJIHARA T, TERAKAWA S, MATSUSHIMA T, *et al.* Fabrication of high coverage MASnI<sub>3</sub> perovskite films for stable, planar heterojunction solar cells [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(5): 1121-1127.



刘志军(1969-),男,内蒙古赤峰人,博士,教授,2000年于大连理工大学获得博士学位,主要从事绿色低碳过程装备、新能源与储能技术装备、智能与自愈化工装备方向的研究。

Email: liuzj@dlut.edu.cn



魏炜(1980-),女,黑龙江大庆人,博士,副教授,2013年于大连理工大学获得博士学位,主要从事绿色低碳过程及装备、新能源与储能技术、新型材料方向的研究。

Email: hjweiwei@dlut.edu.cn