

钙钛矿太阳电池

——溶液法钙钛矿薄膜微结构调控

李燕◎著



中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

钙钛矿太阳电池

——溶液法钙钛矿薄膜微结构调控

李燕 著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书以溶液法制备太阳能电池薄膜为研究对象,以高效钙钛矿电池对太阳能电池膜层的要求以及溶质析出过程中结晶行为的本质入手,介绍了影响其结晶行为的因素,实现对太阳能电池薄膜微观结构的调整,具体内容包括微液膜内部的热力学形核行为、动力学生长行为、当前钙钛矿前驱体结晶行为控制方法、低压抽气法对薄膜微结构的影响等。

本书适用于太阳能电池常态化应用研究的工作者,也可供从事薄膜组织结构调控研究工作的教师及科研人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

钙钛矿太阳能电池:溶液法钙钛矿薄膜微结构调控 /
李燕著. —北京:中国石化出版社, 2019. 11
ISBN 978-7-5114-5534-5

I. ①钙… II. ①李… III. ①钙钛矿型结构-薄膜
太阳能电池 IV. ①TM914. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 250977 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

*

710×1000毫米 16开本 10.75印张 203千字

2019年12月第1版 2019年12月第1次印刷

定价:65.00元

前言

Preface

能源枯竭和环境污染是当前社会面临的两大严峻问题。为了解决这些问题，开发清洁无污染且储量巨大的太阳能成为研究热点。薄膜太阳能电池中的钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells)具有成本低、转换效率高、适合工业化生产的特点。然而，电池关键结构层薄膜的制备过程调控，一直是制约高效电池规模制备和稳定输出的关键问题。从2012年以来，为了用低成本的溶液法得到高质量的钙钛矿薄膜，研究者分别基于一步溶液法和两步溶液法进行了许多探索，例如改变溶剂、使用添加剂、改变前驱体比例和热处理等，取得了显著进展。然而，两步溶液法的 PbI_2 全反应问题和一步溶液法的钙钛矿薄膜全覆盖问题，尤其是实现薄膜可规模化大面积可控制备，迄今仍为未解难题。

解决这个问题的本质在于如何利用溶液法控制晶体的结晶从而进一步控制薄膜形貌。溶液法制备晶体的过程包括溶液过饱和、晶体形核和晶体生长三个步骤。为了控制薄膜的形貌必须从结晶出发，清楚结晶过程中影响薄膜形貌的因素，从而指导并控制晶体薄膜的制备过程。所以，本专著基于对已有理论的进一步修正和发展，确定了影响薄膜形貌的关键因素，并以此为指导实现了太阳能电池中薄膜形貌的有效调控。

结合国内钙钛矿太阳能电池中钙钛矿薄膜的薄膜化研究进展，本书首先介绍了太阳能电池的发展历程、工作原理、基本结构等；在第2章

中着重讲述了微液膜系统内的热力学形核行为等；第3章着重讲述了微液膜系统内的动力学生长行为等；第4章介绍了溶液法钙钛矿前驱体结晶行为控制的研究进展；第5章着重介绍了低压抽气法对钙钛矿薄膜、 PbI_2 薄膜以及聚合物薄膜微结构的有效控制等；第6章介绍了钙钛矿太阳电池存在的问题及发展方向等。本书能够为溶液法钙钛矿薄膜微结构调控提供新思路，同时希望本书能够为钙钛矿太阳电池性能的再提升提供基础支撑。

本书获西安石油大学优秀学术著作出版基金资助，并得到了陕西省自然科学基金计划(2019JQ-286)、西安石油大学能源新材料与器件设计和研制校级创新团队(2019QNKYCXTD13)、陕西省教育厅专项科研项目(19JK0660)等项目的资助；本书编写过程中的部分实验数据由西安交通大学热喷涂实验室提供。作者在此表示感谢。

由于作者水平有限，文中难免会有错误及不周之处，如蒙指正，不胜感激。

目录

Contents

1 概述	(1)
1.1 太阳能	(3)
1.2 薄膜太阳电池	(4)
1.2.1 硅太阳电池	(4)
1.2.2 化合物薄膜太阳电池	(5)
1.2.3 有机薄膜太阳电池	(6)
1.2.4 染料敏化太阳电池	(7)
1.3 钙钛矿太阳电池基础	(8)
1.3.1 效率发展	(8)
1.3.2 工作原理	(9)
1.3.3 基本结构	(11)
1.3.4 高效钙钛矿电池的基本要求	(16)
1.4 钙钛矿薄膜的制备方法	(19)
1.4.1 一步溶液法	(19)
1.4.2 两步溶液法	(20)
1.4.3 气相支持的溶液法	(22)
1.4.4 气相法	(24)
1.5 太阳电池的分析表征方法	(26)
1.5.1 $I-U$ 输出特性	(26)
1.5.2 电化学阻抗	(30)
1.5.3 二极管等效电路	(31)
2 微液膜系统的热力学形核行为	(35)
2.1 微液膜系统	(37)

2.2	溶质析出前微液膜内的传热传质	(37)
2.2.1	传热传质模型	(37)
2.2.2	微液膜内的对流	(39)
2.2.3	微液膜内的传热传质	(41)
2.2.4	前驱体溶液的溶解度	(43)
2.3	经典热力学形核理论	(45)
2.3.1	体积自由能和界面自由能	(45)
2.3.2	经典均相形核	(46)
2.3.3	经典异相形核	(47)
2.4	Lamer 曲线	(49)
2.4.1	经典 Lamer 曲线	(49)
2.4.2	恒温条件下异相形核和均相形核的 Lamer 曲线	(50)
2.4.3	非均匀场溶质析出过程中的 Lamer 曲线	(51)
2.5	微液膜内的形核位置判断	(54)
3	微液膜系统的动力学生长行为	(59)
3.1	晶体长大的基本步骤	(61)
3.2	前驱体的特性	(62)
3.2.1	钙钛矿前驱体的胶体特性	(62)
3.2.2	PbI ₂ 前驱体的多型	(64)
3.3	晶体生长过程中的运输	(67)
3.3.1	钙钛矿薄膜的形成过程	(67)
3.3.2	运输的方式	(70)
3.3.3	边界层的类型	(72)
3.4	晶体长大机制	(74)
3.4.1	二维晶核长大	(74)
3.4.2	螺型位错长大	(74)
3.4.3	垂直长大	(75)
4	钙钛矿前驱体的结晶行为控制	(77)
4.1	前驱体组分	(79)

4.2	溶剂组成	(84)
4.3	添加剂	(88)
4.4	溶剂蒸发	(92)
5	低压抽气法制备太阳能电池薄膜	(97)
5.1	低压抽气法的原理	(99)
5.2	全覆盖 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的制备	(102)
5.3	孔间距可控的 PbI_2 薄膜的制备	(103)
5.4	全联通全覆盖 PVDF/PEO 电解质薄膜的制备	(106)
5.5	极薄且全覆盖 TiO_2 致密层的制备	(109)
5.6	薄膜微结构对太阳能电池性能的影响	(111)
6	极薄且全覆盖 TiO_2 电子传输层的制备	(117)
6.1	高效钙钛矿太阳能电池需要极薄且致密 TiO_2 薄膜	(119)
6.2	极薄且致密 TiO_2 薄膜及钙钛矿太阳能电池的制备和表征方法	(119)
6.2.1	原材料	(119)
6.2.2	TiO_2 薄膜的溶液法制备	(120)
6.2.3	面结钙钛矿太阳能电池的组装	(121)
6.2.4	TiO_2 薄膜以及钙钛矿太阳能电池的相关表征	(122)
6.3	极薄且致密 TiO_2 薄膜的微结构及性能分析	(123)
6.3.1	微结构	(123)
6.3.2	粗糙度及润湿性	(126)
6.3.3	透光率	(128)
6.4	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜微结构及性能分析	(129)
6.4.1	形貌	(129)
6.4.2	晶粒尺寸	(130)
6.4.3	稳态荧光光谱	(131)
6.4.4	瞬态荧光光谱	(131)
6.5	钙钛矿太阳能电池性能分析	(132)
6.5.1	光电转换能力	(132)
6.5.2	电池内部的电子传输和复合	(134)

6.5.3 稳定性	(135)
7 钙钛矿太阳电池存在的问题及发展方向	(139)
7.1 钙钛矿太阳电池的稳定性问题	(141)
7.1.1 水氧不稳定	(141)
7.1.2 光不稳定	(143)
7.2 新型钙钛矿材料的开发	(145)
7.2.1 全无机钙钛矿薄膜	(145)
7.2.2 二维层状结构钙钛矿薄膜	(147)
7.3 钙钛矿太阳电池的其他功能层	(149)
7.3.1 电子传输层	(149)
7.3.2 空穴传输层	(151)
附录 特殊名词中英文对照	(153)
参考文献	(155)

1.1 太阳能

人类所需能量的绝大部分都直接或间接来自太阳，地球上的风能、水能、海洋温差能、波浪能和生物质能都来源于太阳，即使是地球上的化石燃料，如煤、石油、天然气等，从根本上也是远古储存下来的太阳能，所以广义的太阳能所包括的范围非常大，而狭义的太阳能则限于太阳辐射直接转换为热、电和化学能等。总体上，太阳能是来自太阳的辐射能量，太阳的辐射能量分布范围如图 1-1 所示，这部分辐射能量由太阳内部氢原子发生氢氦聚变释放出，它是一种取之不尽用之不竭的绿色能源。

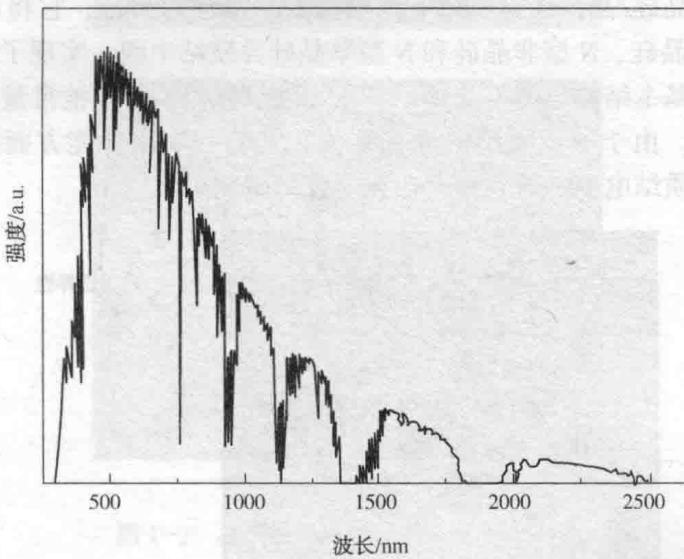


图 1-1 太阳光谱分布范围

照射到地球上的太阳辐射约为 $1.7 \times 10^{17} \text{W}$ ，全世界能源需求约为 $3 \times 10^{24} \text{J/a}$ ，太阳辐射能量约为全球能源需求的 1000 倍。地球轨道上的平均太阳辐射强度为 1369W/m^2 ，地球赤道周长约为 40076km ，所以单赤道所获得的能量就可达 173000TW 。若海平面上的太阳光谱标准峰值强度为 1kW/m^2 ，则它在地球表面的年平均辐射强度为 0.20kW/m^2 ，这相当于 102000TW 的能量。尽管太阳辐射到地球大气层的能量仅为其总辐射能量的 22 亿分之一，但已高达 173000TW ，也就是说太阳每秒照射到地球的能量则为 $1.465 \times 10^{14} \text{J}$ ，相当于 $500 \times 10^4 \text{t}$ 煤。基于如此巨大的能量，如果太阳能可以广泛利用并主导当前能源结构，就可以解决人类社会面临的能源短缺、环境污染和温室效应三大突出问题，所以开发低成本、高效率的太阳电池是未来世界能源领域的重要前沿课题之一。

1.2 薄膜太阳能电池

1.2.1 硅太阳能电池

晶体硅太阳能电池是当前光伏产业的主流，市场份额占到 90% 以上。晶体硅太阳能电池分为单晶硅太阳能电池和多晶硅太阳能电池。按照硅材料的掺杂类型又可分为 P 型电池和 N 型电池，当前研究的热点在于 P 型硅片的钝化发射极、背面电池以及高效率 N 型硅电池，其中来源于 N 型硅电池的钝化发射极背面全扩散电池、叉指式背接触电池和非晶硅/晶体硅异质结电池已经规模化投产。

其中，非晶硅/晶体硅异质结电池是硅太阳能电池的典范，它将本征非晶硅薄膜用于 P 型非晶硅、N 型非晶硅和 N 型单晶硅异质结中间，实现了异质结界面的良好钝化，其基本结构如图 1-2 所示，最早实现该结构硅电池批量化生产的是日本的三洋电机。由于硅异质结电池在结构、工艺和使用性能方面的优势，2010 年后关于硅异质结电池的研发和产业化一直是研究热点。

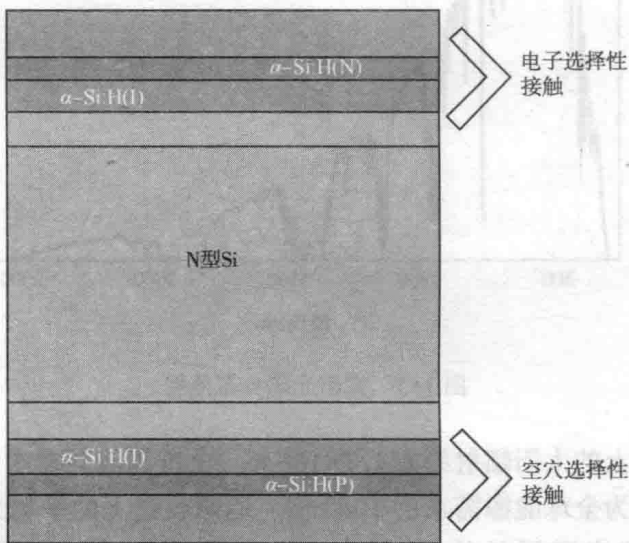
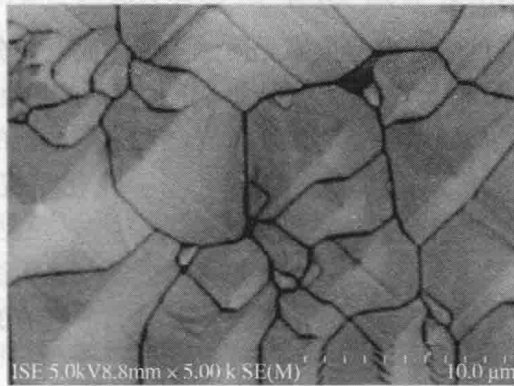


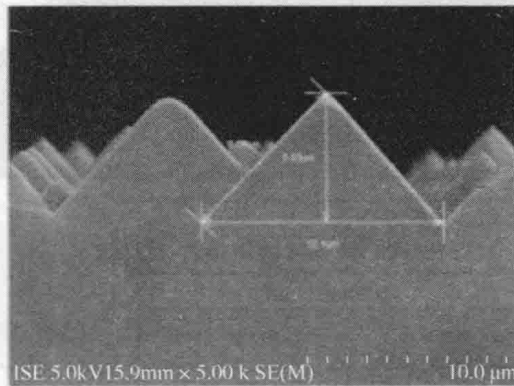
图 1-2 非晶硅/晶体硅异质结电池

硅异质结电池的基本制备工艺流程包括清洗制绒、非晶硅薄膜沉积、透明导电氧化物薄膜沉积和金属化电极制作。其中清洗制绒是在硅表面形成高清洁度且合适的金字塔形貌以陷光，图 1-3 为臭氧清洗工艺中臭氧去离子水溶液和氟化氢处理对金字塔结构表面进行的各向同性的轻微刻蚀。非晶硅薄膜沉积通常使用气相沉积法生长，根据设备的不同，又有等离子体增强化学气相沉积和热丝化学气相沉积两种方法。在硅异质结电池上透明导电氧化物薄膜的沉积主要是沉积方法

和材料的改进，其中等离子体沉积或者离子镀沉积是代表性的沉积方法。硅异质结电池的金属化电极正在向铜栅极甚至无栅极的方向发展。



(a) 低倍



(b) 高倍

图 1-3 臭氧处理后对 Si 表面的轻微刻蚀

1.2.2 化合物薄膜太阳电池

化合物薄膜太阳电池主要包括 II-VI 族的 CdS、III-V 的 GaAs 和 CuInSe 等。这类电池对制作要求不严格，在粗糙的制造工艺下也具有很好的光电转换性能，例如，GaAs 太阳电池与硅太阳电池相比，其带隙宽度最优、抗辐射能力强、转换效率高、耐高温且机械强度高。CuInSe 与硅太阳电池相比是一种特别的 I-III-V 组化合物薄膜太阳电池，这类电池现在已经到了中试生产的阶段，用 Ga 替代 CuInSe 中的 In，理论上将使薄膜的禁带宽度调整到在 1.0~1.7eV 之间，但研究的结果表明 Ga 的替代量有一个峰值，当其替代量大于同位元素的 30% 时，材料禁带宽度变为 1.15eV，太阳电池的效率会大幅度降低，这可能是由于 Ga 的替换量超过了一定值时，会造成固溶体晶格失配率增加，不利于电池中电荷的传输。用 Al 替代 In，在理论上也可制备禁带宽度在 1.0~2.67eV 间可调的

Cu(In, Al)Se₂ 高效化合物薄膜太阳电池，且电池的输出效率提高仍然决定于替换量的大小。Marsillac 等将 CuInSe 中的 In 位进行大量掺杂时，得到了高达 16.9% 的太阳电池转换效率。

这类电池光伏转换的核心也是依靠异质结实现界面电荷分离，电池的高转换效率主要体现在多结结构。理论计算结果表明，双结电池的最高转换效率为 30%，三结电池为 38%，四结电池为 41%，五结和六结电池的理论转换效率极限可达到 60%。如图 1-4 所示，目前美国 Spectorlab 用化学沉积法制作的 GaInP/AsGa/Ge 组成的三结电池，光电转换效率已接近 30%。虽然这类电池从制备工艺、原材料以及与太阳光谱的匹配度上，都有传统硅电池无法相比的优势，但它存在组成电池的某些成分有剧毒、资源紧张，以及整个电池的成本高等问题，因此商品化也存在一定问题。

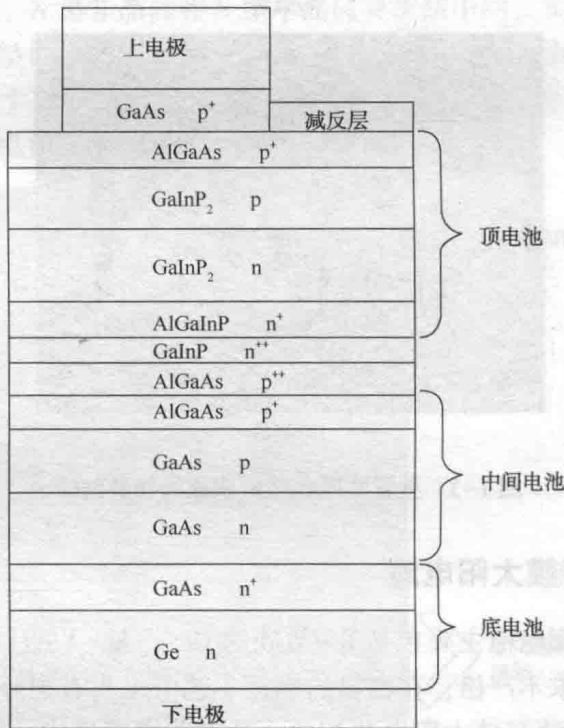


图 1-4 GaInP/AsGa/Ge 组成的三结电池结构

1.2.3 有机薄膜太阳电池

有机薄膜太阳电池以聚合物为电极材料，由于有机膜材料取材广，制作成本低，柔性好等特点，它已经成为太阳电池研究的另一个新领域。它由 P 型共轭聚合物给体和 N 型有机半导体受体共混活性层加在透明导电电极和金属电极之间组成，如图 1-5 所示。与商品化的硅太阳电池相比，有机太阳电池的薄、轻且柔，

这些是无机半导体太阳电池不可替代的优点。它可分为肖特基单层有机太阳电池、双层异质结有机太阳电池、本体混合异质结有机太阳电池和叠层有机太阳电池。有机太阳电池制备技术在过去的 20 年中，取得了显著进步，目前的最高效率由德国的 Heliatek 公司保持。

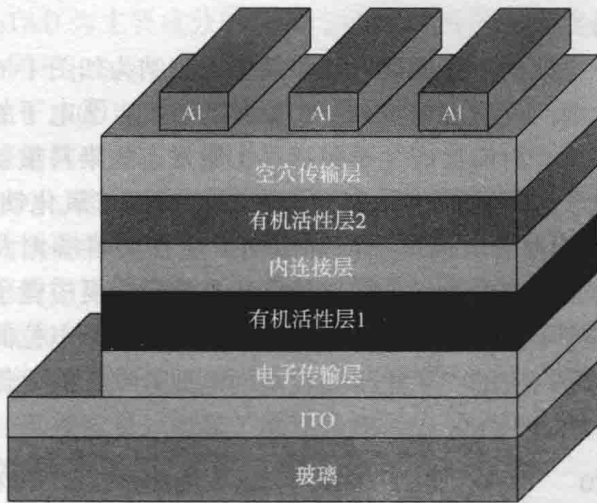


图 1-5 有机薄膜太阳电池的结构

有机薄膜太阳电池的工作原理可描述为，在光的照射下，有机太阳电池的活性层中的共轭聚合物给体吸收光子产生激子，激子将在给/受体界面分离成电子和空穴，分离的电子注入受体的最低未被占有分子轨道能级 (LUMO) 上，空穴停留在给体的最高已被占有分子轨道能级上 (HOMO)，最后在内部势场的作用下，空穴被传输到阳极而电子被传输到阴极，并对外输出光电流和光电压，这整个过程可描述为吸收光子、产生激子、激子扩散并发生分离、电子和空穴被两侧电极收集。所以，最后有机太阳电池的开路电压由受体的 LUMO 和给体的 HOMO 之差决定，且这个差值越大电池的开路电压越大，而短路电流则与给体和受体材料的光吸收吸收能力、激子的分离效率和电荷传输效率有关。

1.2.4 染料敏化太阳电池

染料敏化太阳能电池是 1991 年瑞士的 Gratzel 在 nature 上报道的一种新型光伏转换器件。首次报到时，在 AM1.5 的光照下已经获得了 7.1%~7.9% 的光电转换效率，经过十几年的努力，目前该电池的最高转换效率已经达到 15%。它的制备过程可描述为将多孔 TiO_2 附着在透明导电玻璃上，经过高温煅烧和敏化染料之

后，与沉积了 Pt 金属层的另一块透明导电玻璃通过热封膜封装成三明治结构，最后在结构中间灌注电解液，染料敏化太阳能电池制作完成。由于这种电池能有效地捕获光子产生电子并转移电子，因此它有相对较高的光电转换效率，同时又由于其成本很低，制作工艺简单，可以在很宽的环境温度范围内工作，适用于各种光照条件，所以，它已经成为最有可能取代传统硅电池的候选者，引起了越来越多科学工作者的研究兴趣。

染料敏化太阳能电池的工作机理可以很简单地归纳为如图 1-6 所示的前向反应和后向反应。其中前向反应主要包括：①染料的激发；②电子的注入；③电子的转移；④染料的再生。后向反应主要包括：①激发态的染料重新回到基态；②注入二氧化钛中的电子与氧化态的染料复合；③传递到二氧化钛或 FTO 表面的电子与电解液中的 I_3^- 的复合。前向反应和后向反应在染料敏化太阳能电池工作的过程中是相互竞争的关系，电池对外输出的电流是前后向反应竞争的结果。电池对外表现的电压则是光阳极氧化还原电位和电解液氧化还原电位的差。当体系固定时，电池的电压差是一定的，要想得到较高的电池效率，需要促进前向反应或者抑制后向反应。

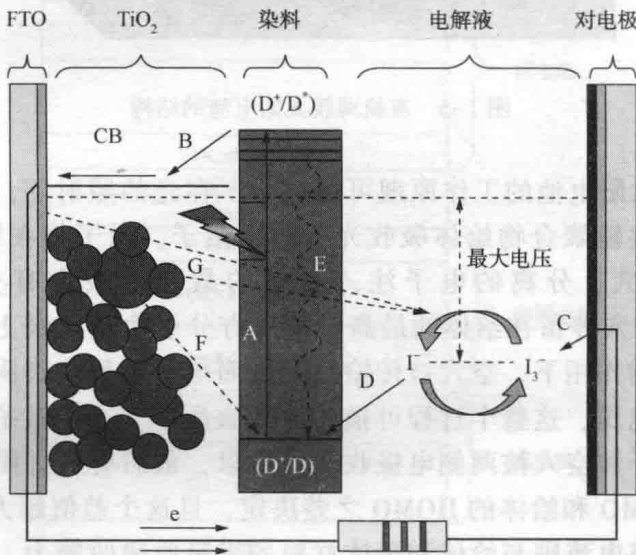


图 1-6 染料敏化太阳能电池工作原理的模型图

1.3 钙钛矿太阳能电池基础

1.3.1 效率发展

钙钛矿太阳能电池的转换效率发展如图 1-7 所示。2009 年，Kojima 等首次把