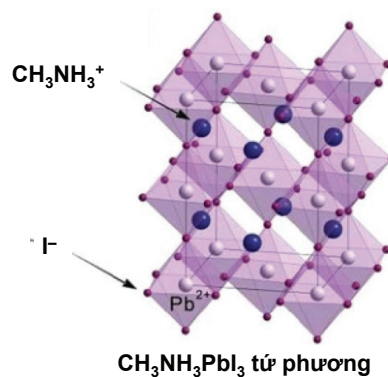


Tổng hợp phim perovskite với dung môi thích hợp sử dụng ở quy mô công nghiệp

Từ lâu, vật liệu perovskite đã thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học trên thế giới nhờ vào tiềm năng ứng dụng mạnh mẽ trong các hệ thống pin năng lượng mặt trời. Tuy nhiên, cho đến hiện tại, quá trình tổng hợp phim perovskite vẫn còn dựa trên việc sử dụng các dung môi độc hại, khó điều khiển, có nhiệt độ sôi cao, không chỉ ảnh hưởng đến tính chất sản phẩm mà còn gây ra nhiều khó khăn cho việc sản xuất phim perovskite ở quy mô lớn. Gần đây, GS Henry J. Snaith và các cộng sự thuộc Phòng thí nghiệm Clarendon (Khoa Vật lý, Đại học Oxford, Vương quốc Anh) đã đề nghị kết hợp methylaminne (MA) với dung môi công nghiệp acetonitrile nhằm phát triển một hệ dung môi mới có thể hòa tan dễ dàng các tiền chất, tạo ra sản phẩm perovskite vừa có độ tinh thể hóa cao, vừa có hình thái đặc khít, phù hợp cho ứng dụng trong pin năng lượng mặt trời.

Ứng dụng perovskite trong pin năng lượng mặt trời

Kể từ lần đầu tiên được Miyasaka và các đồng nghiệp sử dụng làm vật liệu hấp thụ ánh sáng trong pin năng lượng mặt trời vào năm 2009, perovskite với thành phần chính là halogen kim loại (hình 1) đã thu hút sự chú ý của rất nhiều nhà khoa học trên thế giới [1]. Tuy nhiên, hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời sang điện năng trên perovskite vào thời điểm đó chỉ đạt được 3% [1]. Cho đến năm 2012, khi một vài nghiên cứu bắt đầu báo cáo về pin perovskite dựa trên các lớp TiO_2 với lỗ xấp meso đạt hiệu suất chuyển hóa 9,2% [2], hoặc dựa trên khung Al_2O_3 đạt hiệu suất chuyển hóa 10,9% [3], lĩnh vực nghiên cứu trên vật liệu này mới thật sự cất cánh. Người ta nhận thấy perovskite không chỉ là một chất hấp thụ ánh sáng hiệu quả mà còn có thể duy trì quá trình vận chuyển điện tích trong các lớp màng mỏng trên phạm vi lớn, đồng thời hoạt động tốt trong các hệ ghép nối dị thể phẳng đơn giản



Hình 1. Cấu trúc tinh thể của perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tứ phương.

[4]. Những tính chất này đã giúp perovskite trở thành một vật liệu vừa hấp dẫn vừa giàu tiềm năng ứng dụng, từ đó mở ra hướng nghiên cứu mới về các vật liệu chuyển hóa năng lượng. Thật vậy, dù chỉ có xuất phát điểm khiêm tốn, ngày nay, pin mặt trời dựa trên perovskite đã được công nhận như một vật liệu dẫn đầu trong công nghệ năng lượng, với độ chuyển hóa 22,1% chỉ sau 4 năm kể từ ngày đầu phát triển, vượt qua thế hệ pin mặt trời dựa trên nền tảng silicon truyền thống [5].

Bên cạnh khả năng chuyển hóa cao, pin quang điện hóa perovskite còn sở hữu nhiều đặc tính hấp dẫn khác, bao gồm thời gian hoàn trả năng lượng ngắn hơn nhiều so với công nghệ silicon tinh thể [6] cũng như tính đơn giản trong quá trình chế tạo. Cụ thể, phim perovskite chất lượng cao đã được chế tạo thành công bằng nhiều phương pháp khác nhau, trong đó, phương pháp phủ quay một giai đoạn được công nhận là kỹ thuật đơn giản và nhanh nhất [7]. Mặc dù vậy, theo nhiều nhà khoa học, một trong những thách thức lớn nhất đối với quá trình chế tạo perovskite chính là việc điều khiển hình thái của vật liệu. Hầu hết các lớp phim perovskite được hình thành từ hỗn hợp dung dịch methylammonium iodide với dung môi N,N-dimethylformamide (DMF) và muối tiền chất PbI_2 thường có hình thái thô với số lượng lớn các lỗ trống [8]. Zhou và các cộng sự đã đề nghị sử dụng khí MA để hồi phục các khuyết tật trong lớp phim tinh thể perovskite,

nhằm cải thiện hình thái của vật liệu [9]. Dưới ảnh hưởng của MA, các tinh thể methylammonium chì iodide được nhận thấy dễ dàng hóa lỏng, sau đó tái kết tinh trong các lỗ trống của phim, nhờ vậy đã giảm thiểu mức độ gồ ghề của bề mặt vật liệu, tạo ra các lớp phim dày, không còn lỗ trống. Ngoài ra, trong nỗ lực cải thiện hình thái phim perovskite, một vài nghiên cứu đã thử điều chỉnh các điều kiện thực nghiệm trong phương pháp phủ quay, chẳng hạn sử dụng các hỗn hợp dung môi [10], thay đổi tiền chất muối chì [11], cũng như bổ sung giai đoạn loại bỏ dung môi [10]. Theo định hướng đó, gần đây các nhà khoa học đã đề nghị đưa thêm dimethyl sulfoxide (DMSO) vào dung dịch tiền chất thông qua việc sử dụng phức chất $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_2$ đã tổng hợp trước [12]. Những phương pháp này đã cải thiện rất đáng kể chất lượng màng phim, cho phép hình thành các lớp phim mượt mà hơn, với độ che phủ lớn.

Những hạn chế của dung môi trong quá trình tổng hợp perovskite

Tuy nhiên, việc điều chỉnh và sử dụng các loại dung môi trên lại nảy sinh vấn đề khác. Cho đến hiện tại, gần như trong tất cả các báo cáo về pin mặt trời perovskite hiệu năng cao, dung dịch sử dụng nhằm điều chế perovskite đều phải chứa các dung môi phân cực, không có hydrogen linh động và có nhiệt độ sôi cao. DMF là dung môi được sử dụng phổ biến nhất [13] bên cạnh một số dung môi khác như dimethyl sulfoxide (DMSO) [14], γ -butyrolactone và dimethylacetamide [15]. Những dung môi này luôn tiềm ẩn các vấn đề liên quan đến độc tính và

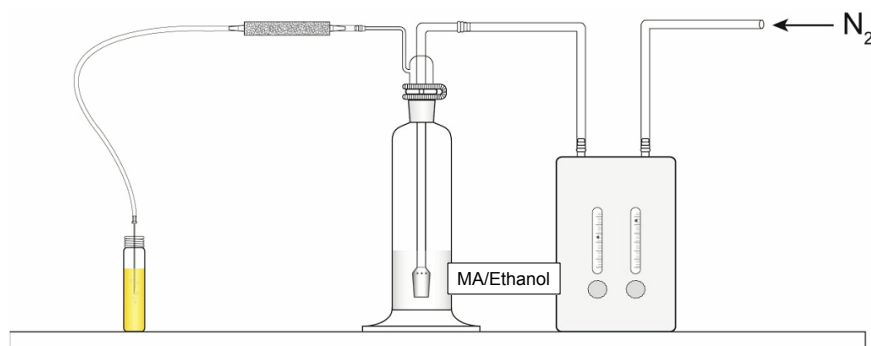
cách xử lý, khiến chúng trở thành rào cản lớn đối với việc sản xuất pin mặt trời perovskite ở quy mô công nghiệp. Tiếc thay, việc lựa chọn dung môi bị giới hạn rất nhiều bởi các muối chì halogen, vốn gần như hoặc hoàn toàn không tan trong các loại dung môi được ưa chuộng trong công nghiệp. Bên cạnh đó, nhiệt độ sôi cao của dung môi còn khiến cho quá trình sấy khô lớp vật liệu perovskite trở nên khó khăn hơn. Các lớp phim perovskite thường phải được gia nhiệt hơn 100°C trong thời gian dài chỉ để loại bỏ dung môi. Chính vì vậy, việc thay thế các dung môi này là yêu cầu tiên quyết cho quá trình phát triển pin năng lượng mặt trời perovskite trong công nghiệp.

Gần đây, GS Henry J. Snaith và các cộng sự [16] thuộc Phòng thí nghiệm Clarendon (Khoa Vật lý, Đại học Oxford, Vương quốc Anh) đã đề nghị một phương pháp mới để tổng hợp perovskite dựa trên việc đưa MA vào trong acetonitrile, một loại dung môi có độ nhớt thấp (0,25 cP) và nhiệt độ sôi thấp ($80-82^\circ\text{C}$), an toàn và dễ điều chỉnh, vốn được ưa chuộng trong các quy trình sản xuất công nghiệp. Thực tế acetonitrile thường được sử dụng để chế tạo

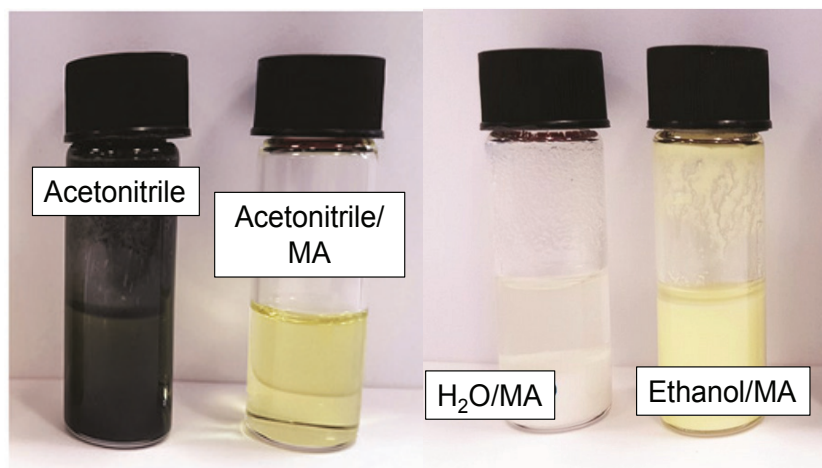
mực in không có nước, và là ứng cử viên hàng đầu cho quá trình solvat hóa các muối tiền chất. Tuy nhiên, trong khi methylammonium iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) có thể tan tốt trong acetonitrile, PbI_2 lại gần như không tan trong dung môi này, khiến cho acetonitrile vẫn chưa được ứng dụng trong quy trình tổng hợp perovskite. Bằng việc kết hợp MA vào acetonitrile, nhóm nghiên cứu của GS Snaith đã thành công trong việc thay đổi tính chất của hệ dung môi, từ đó tăng cường khả năng solvat hóa của hệ dung môi này đối với các muối tiền chất trong quá trình điều chế phim perovskite.

Sử dụng acetonitrile và MA để tổng hợp phim perovskite

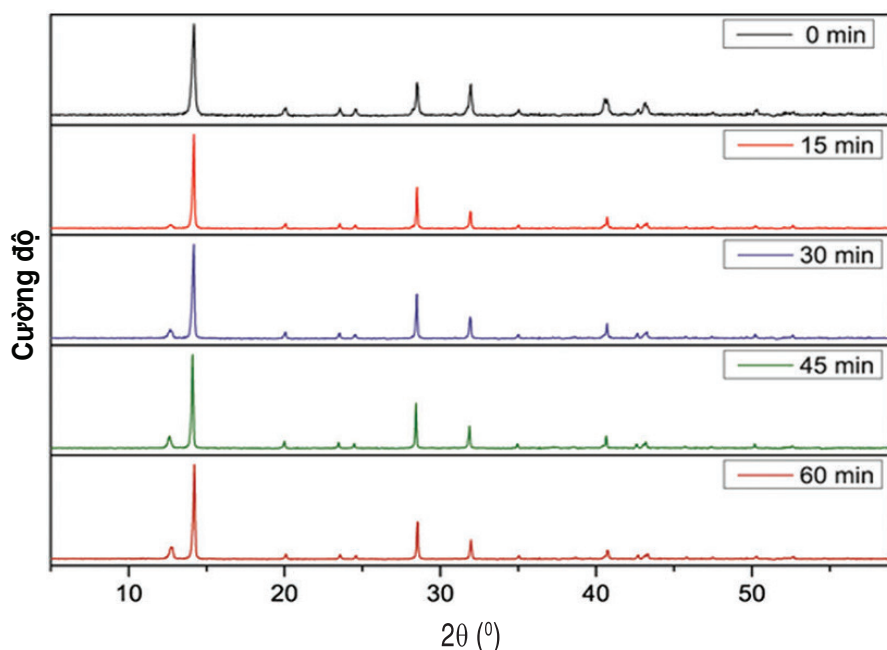
Quy trình tổng hợp phim perovskite với dung môi acetonitrile được bắt đầu bằng quá trình hòa tan MA vào ethanol ở gần 0°C . Tiếp theo, khí vận chuyển N_2 được sục vào trong bình ethanol để đẩy MA ra khỏi dung dịch dưới dạng khí. Khí MA sẽ được dẫn theo một đường ống có trang bị thành phần làm khô (CaO) và được sục trực tiếp vào dung môi acetonitrile đã chứa sẵn tiền chất perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (nồng độ 0,5 M) (hình 2).



Hình 2. Sơ đồ điều chế hệ dung dịch MA/acetonitrile để hòa tan tiền chất perovskite.



Hình 3. Thử nghiệm hòa trộn tiên chất perovskite vào các hệ dung môi khác nhau.



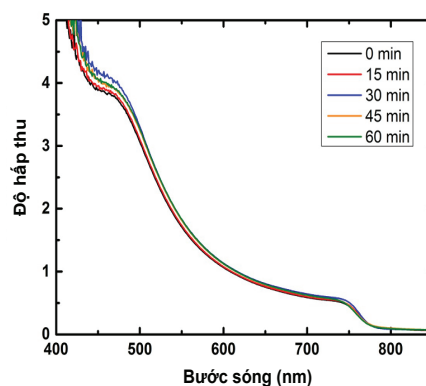
Hình 4. Giải đồ nhiễu xạ tia X của các lớp phim perovskite sấy ở 100°C trong các khoảng thời gian khác nhau.

Trước khi được sục MA, hỗn hợp acetonitrile và $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ chỉ tạo thành một hệ huyền phù màu đen (hình 3). Tuy nhiên, dưới tác động của MA, tiên chất perovskite này dần tan vào dung môi và tạo thành một dung dịch trong suốt có màu vàng nhạt (hình 3). Nhóm nghiên cứu cũng đã thử sục MA vào các hệ huyền phù

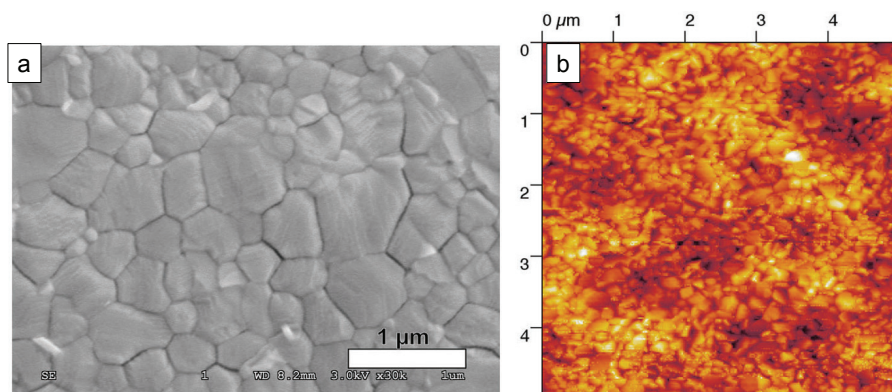
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ethanol}$. Kết quả thu được vẫn chỉ là những hệ huyền phù trắng đục hoặc vàng đục. Điều này chứng tỏ MA đã kết hợp với acetonitrile để tạo thành một hệ dung môi đặc biệt có khả năng hòa tan tiên chất perovskite. Theo nhóm nghiên cứu, quá trình sục MA vào hệ huyền phù đã thúc đẩy phản ứng

giữa MA và $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, hình thành phức chất $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot x\text{CH}_3\text{NH}_2$. Khác với nước và ethanol, vốn là những dung môi có hydrogen linh động; acetonitrile giống với DMF, DMSO, là những dung môi phân cực và không có hydrogen linh động. Nhờ đặc tính này, acetonitrile có thể hòa tan dễ dàng phức chất $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot x\text{CH}_3\text{NH}_2$, tạo ra dung dịch trong suốt có màu vàng.

Dung dịch này sau đó được nhỏ giọt lên nền để tiến hành phủ quay. Thể tích và nồng độ dung dịch lần lượt là 1 ml và 0,5 M. Nền được quay với tốc độ 2.000 vòng/phút trong vòng 45 giây để hình thành màng phim tinh thể với màu đen đậm, màu đặc trưng của $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ đa tinh thể. Cuối cùng sản phẩm được sấy ở 100°C trong các khoảng thời gian khác nhau để loại bỏ acetonitrile. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X trong hình 4 cho thấy toàn bộ các mẫu đều có cấu trúc perovskite tứ phương, ngay cả khi vừa mới phủ quay, chưa sấy ở 100°C. Khi thời gian sấy càng lâu, bề rộng của các peak nhiễu xạ có khuynh hướng giảm, chứng tỏ độ tinh thể hóa và kích thước tinh thể gia tăng theo thời gian sấy.



Hình 5. Phổ hấp thụ UV-khả kiến của các mẫu phim perovskite sấy ở 100°C trong các khoảng thời gian khác nhau.



Hình 6. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (a) và ảnh kính hiển vi lực nguyên tử (b) của mẫu phim perovskite sấy ở 100°C trong vòng 60 phút.

Các lớp phim mỏng cũng được khảo sát khả năng hấp thu ánh sáng và hình thái bề mặt. Hình 5 thể hiện phổ hấp thu UV-khả kiến của các mẫu, cho thấy toàn bộ 5 mẫu đều có khả năng hấp thu ánh sáng khả kiến tốt, đặc biệt trong vùng bước sóng ánh sáng từ 400-500 nm, thích hợp ứng dụng làm vật liệu hấp thu ánh sáng trong pin mặt trời.

Hình thái bề mặt cũng là điểm mạnh của các lớp phim perovskite trong nghiên cứu của GS Snaith. Ảnh kính hiển vi quét (hình 6a) và ảnh kính hiển vi lực nguyên tử (hình 6b) đều cho thấy một lớp phim perovskite với những vùng hạt tinh thể sắp xếp vô cùng đặc khít. Mỗi vùng hạt có kích thước từ 500-700 nm. Đặc biệt, rất ít lỗ trống trên bề mặt được quan sát thấy đối với vật liệu này.

Như vậy, xuất phát từ ý tưởng kết hợp methylamine với acetonitrile, GS Snaith và các cộng sự đã phát triển thành công hệ dung môi mới ứng dụng cho quy trình tổng hợp phim perovskite. Nhờ sở hữu nhiệt độ sôi thấp, an toàn, đặc biệt có khả năng ứng dụng trong những dây chuyền sản xuất công nghiệp, hệ dung môi mới này đã cho phép

nhóm nghiên cứu khắc phục hoàn toàn hạn chế của những quy trình tổng hợp truyền thống, đồng thời tạo ra lớp phim perovskite không chỉ có mức độ tinh thể hóa tốt mà còn thể hiện hình thái đặc khít, đáp ứng yêu cầu cho pin năng lượng mặt trời.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka (2009), "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, pp.6050-6051.
- [2] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Gratzel, N.G. Park (2012), "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", *Sci. Rep.*, **2**, p.591.
- [3] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith (2012), "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites", *Science*, **338**, pp.643-647.
- [4] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith (2013), "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition", *Nature*, **501**, pp.395-398.
- [5] V. Sivaram, S.D. Stranks, H.J. Snaith (2015), "Outshining silicon", *Sci. Am.*, **313**, pp.54-59.
- [6] J. Gong, S.B. Darling, F. You (2015), "Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts", *Energy Environ. Sci.*, **8**, pp.1953-1968.

- [7] B.R. Sutherland, S. Hoogland, M.M. Adachi, P. Kanjanaboos, C.T.O. Wong, J.J. McDowell, J. Xu, O. Voznyy, Z. Ning, A.J. Houtepen, E.H. Sargent (2015), "Perovskite thin films via atomic layer deposition", *Adv. Mater.*, **27**, pp.53-58.

- [8] G.E. Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H.J. Snaith (2014), "Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells", *Adv. Funct. Mater.*, **24**, pp.151-157.

- [9] Z. Zhou, Z. Wang, Y. Zhou, S. Pang, D. Wang, H. Xu, Z. Liu, N.P. Padture, G. Cui (2015), "Methylamine-gas-induced defect-healing behavior of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films for perovskite solar cells", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, pp.9705-9709.

- [10] N.J. Jeon, J.H. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu, S.I. Seok (2014), "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells", *Nat. Mater.*, **13**, pp.897-903.

- [11] F.K. Aldibaja, L. Badia, E. Mas-Marzá, R.S. Sánchez, E.M. Barea, I. Mora-Sero (2015), "Effect of different lead precursors on perovskite solar cell performance and stability", *J. Mater. Chem. A*, **3**, pp.9194-9200.

- [12] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok (2015), "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange", *Science*, **348**, pp.1234-1237.

- [13] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith (2014), "Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells", *Energy Environ. Sci.*, **7**, pp.982-988.

- [14] J.P.C. Baena, L. Steier, W. Tress, M. Saliba, S. Neutzner, T. Matsui, F. Giordano, T.J. Jacobsson, A.R.S. Kandada, S.M. Zakeeruddin, A. Petrozza, A. Abate, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, A. Hagfeldt (2015), "Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering", *Energy Environ. Sci.*, **8**, pp.2928-2934.

- [15] D. Shen, X. Yu, X. Cai, M. Peng, Y. Ma, X. Su, L. Xiao, D. Zou (2014), "Understanding the solvent-assisted crystallization mechanism inherent in efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells", *J. Mater. Chem. A*, **2**, pp.20454-20461.

- [16] N.K. Noel, S.N. Habisreutinger, B. Wenger, M.T. Klug, M.T. Horantner, M.B. Johnston, R.J. Nicholas, D.T. Moore, H.J. Snaith (2017), "A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films", *Energy Environ. Sci.*, **10**, pp.145-152.