

专题: 新型太阳能电池专题

高效率钙钛矿太阳电池发展中的关键问题*

杨旭东 陈汉 毕恩兵 韩礼元†

(上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2014年11月13日收到; 2014年12月18日收到修改稿)

钙钛矿太阳电池的迅速发展为解决未来能源问题带来一线曙光. 但是, 钙钛矿太阳电池在高效率电池器件的可重现性、稳定性以及性能评估等方面还面临着很多问题, 严重制约其今后的发展. 本文综述了钙钛矿太阳电池面世以来发生的重要进展, 以及存在的几个关键性问题. 从器件基本结构和基本工作原理出发, 本文重点讨论了光吸收层的光谱和形貌等性质对器件性能和可重现性的影响, 阐明了电子传输层和空穴阻隔层的重要作用, 论述了空穴传输层的相关进展以及其对器件稳定性的影响. 通过对以上关键问题的讨论和总结, 本文对钙钛矿太阳电池未来的研究发展进行了展望.

关键词: 太阳电池, 钙钛矿, 可重现性, 稳定性

PACS: 84.60.Jt, 88.40.hj, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.64.038404

1 引言

随着人类社会对能源需求的与日俱增以及传统化石能源的日益减少, 未来面临一个很大的挑战就是需要寻找一种可再生的新能源来代替传统的化石能源. 太阳能以其取之不尽, 用之不竭而又环保等特点而受到重视. 以光伏效应为工作原理的太阳电池, 可以将太阳能直接转化为工业和生活使用的电能, 是解决人类能源危机最具潜力的科技之一. 目前光伏技术的应用已经为我们提供了装机容量超过10 GW的产品, 其中占主导地位的为硅基太阳电池; 但是因为其制备成本较高, 工艺复杂, 能否成为人类未来的主要清洁能源, 发展中的太阳电池不断遭受着质疑. 因此, 寻找成本低廉, 制备工艺简单的新型太阳电池就很有必要. 自2009年开始, 以有机-无机钙钛矿材料为基础的新型太阳电池得到了广泛瞩目, 在短短几年内, 其能量转化效率从开始的3%快速提高至15%以上, 在国际上掀起了一个研究热潮^[1-11]. 钙钛矿太阳电池的转换效率进步如此之大, 而且比传统的硅电池更便

宜、更易生产, 《科学》(Science) 期刊把它评为2013年的10大科学突破之一. 随着电池工艺的进一步发展和成熟, 钙钛矿太阳电池有望获得20%以上的能量转化效率, 有着广泛的应用前景.

钙钛矿型材料典型结构分子式为 AMX_3 (图1). 其中, A和M代表不同的阳离子, 与阴离子X键合形成 $CaTiO_3$ 型晶格结构. 常见的钙钛矿材料, 主要包括无机氧化物钙钛矿材料(A: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} 等; B: Ti^{4+} , Si^{4+} 等; X: O^{2-})和卤族化合物钙钛矿材料(A: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 等; B: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 等; X: F, Cl, Br, I等). 2009年, Miyasaka研究组率先通过将薄薄的一层钙钛矿材料($CH_3NH_3PbI_3$ 和 $CH_3NH_3PbBr_3$), 当做吸光层应用于染料敏化太阳电池. 当时的光电转换率为3.8%^[1]. 后来研究者对电池进行了改进, 转换效率一下翻了一倍. 虽然转换效率提高了, 但还要面对一个致命问题——钙钛矿中的金属卤化物容易被电池的液体电解质破坏, 导致电池稳定性低, 寿命短. 2012年8月, 由Grätzel领导的韩国成

* 上海交通大学211三期工程项目(批准号: WS3116205009)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: han.liyuan@sjtu.edu.cn

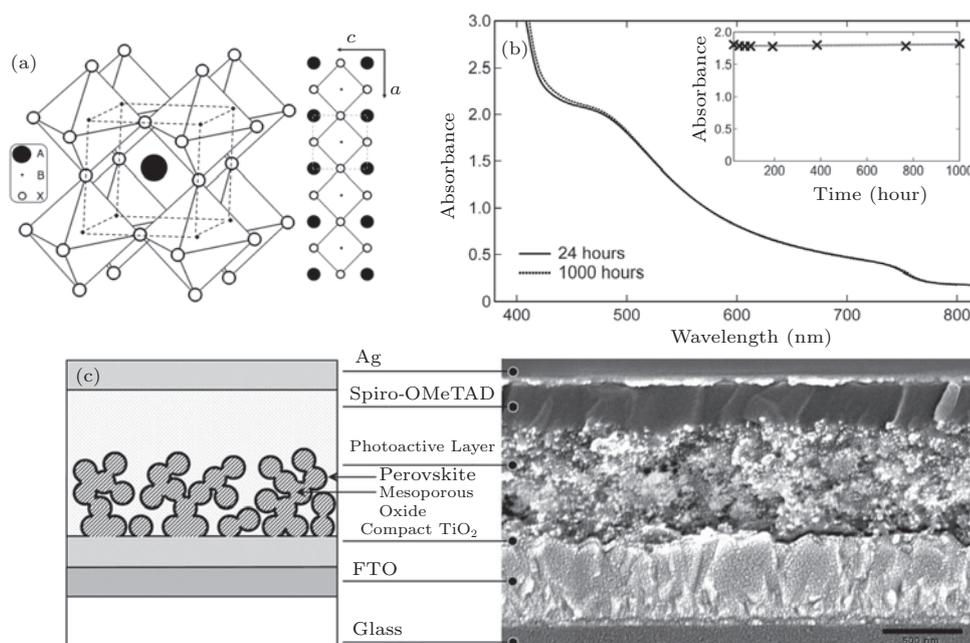


图1 钙钛矿材料的 (a) 晶格结构、(b) 吸收光谱, 以及 (c) 钙钛矿太阳能电池基本结构示意图和 SEM 截面图 [4]

均馆大学与洛桑理工学院实验室将 2, 2', 7, 7, '-tetrakis-(*N,N*-dimethoxyphenyl-amine)-9, 9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD) 作为一种固态的空穴传输材料 (hole transport materials, HTM) 引入太阳电池, 使电池效率一下提高到了 9.7%, 同时也提高了电池稳定性, 而且新型的钙钛矿太阳电池比以前用液体电解液时更容易封装 [3]。同年, 英国牛津大学 Snaith 小组通过对介孔材料及钙钛矿结构光吸收材料的优选, 采用了“介孔超结构杂化太阳电池”, 将固态敏化太阳电池的效率提高到了 10.9% [4]。通过进一步的研究发现降低杂化电池介孔层的厚度, 也可显著提高电池器件的光电转换效率, 这一结果为“平面异质结 (planar hetero-junction)”钙钛矿电池的出现提供了可能性; 2013 年, Snaith 小组首次报道了光电转换效率为 15.4% 的平面异质结钙钛矿太阳电池 [5]。2014 年 6 月, Gratzel 教授等基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的有机/层状类钙钛矿杂化电池的效率达到 15% [6]。与此同时, 低温条件制备钙钛矿太阳电池, 柔性钙钛矿太阳电池, 较大面积稳定的电池模块制备技术和钙钛矿太阳电池工作原理等研究也取得了显著进展, 通过发展致密层低温制备技术及开发新型电子收集层材料, 低温钙钛矿电池光电转换效率已达 15.9% [12]; 采用 ZnO 纳米颗粒作为电子输运层的柔性钙钛矿电池效率已高达 10.2% [13]。近日, 韩国化学技术研究所 (KRICT) 材料科学家 Sang Il Seok 领导的研

究小组在钙钛矿太阳电池研究领域取得重要进展, 他们发展了一种新的液相沉积工艺制备钙钛矿太阳电池, 新闻报道称他们获得的光电转换效率高达 20.1%。加州大学洛杉矶分校的华裔科学家杨阳领导的研究团队, 在《科学》(Science) 期刊上发表最新研究论文称, 他们通过改进钙钛矿结构层, 选择更适合传输电荷的材料, 让电池两端的电极更容易收集电荷, 从而使钙钛矿太阳电池的转换效率达到了 19.3% [9]。目前, 这一领域的迅速发展吸引了来自世界各国科学家们的研究兴趣, 包括深入理解电池的工作机理和如何利用材料科学和器件工艺来进一步提高电池的能量转化效率。

钙钛矿太阳电池要真正实现产业化和市场产品生产, 还面临许多问题: 1) 提高电池效率的可重现性。尽管目前报道的钙钛矿电池效率在 15% 以上, 但是存在重现性差的问题, 表现为同一条件下制备出的一组电池, 其效率数据也存在很大的统计偏差; 这导致难以进一步深入细致的研究, 因此必须提高钙钛矿太阳电池的可重现性。2) 提高材料对空气和水的耐受性以提高器件的稳定性。目前使用的钙钛矿材料存在遇空气分解、在水和有机溶剂中溶解的问题, 导致器件寿命较短, 因此需要开发出对空气和水稳定的电池材料或者从封装技术上解决这个问题。3) 无毒电池材料开发。目前的高效率钙钛矿电池中的吸光材料普遍含有铅, 如果大规模使用将会带来环境问题, 因此需要研发出光电转换

效率较高的无铅钙钛矿材料. 4) 商业化器件开发. 由于大面积薄膜难以保持均匀性, 目前报道的高效率钙钛矿电池的工作面积只有 0.1 cm^2 左右, 离实用化还存在相当远的距离, 因此需要发展出从实验室平方厘米量级到规模化应用平方米量级性能稳定的钙钛矿太阳电池器件制备技术. 由于钙钛矿太阳电池的发展非常迅速, 难以备述所有相关研究, 本文将集中讨论几个关键性问题和相关研究进展, 包括通过钙钛矿吸光层的形貌控制来提高高效率电池的可重复性, 致密空穴阻隔层的制备和性能及其对高效率器件的重要性, 空穴传输层的设计和对其对电池稳定性的影响等.

2 基本结构和工作机理

钙钛矿太阳电池的基本结构如图 2(a) 所示. 主要包括由钙钛矿材料组成的光吸收层, 电子传输层/空穴阻隔层, 空穴传输层/电子阻隔层, 工作电极等. 基本光电转换过程如图 2(b) 所示, 包括: 1) 在光照下, 能量大于光吸收层禁带宽度的光子将光吸收层中的价带电子激发至导带, 并在价带留下空穴; 2) 当光吸收层导带能级高于电子传输层/空穴阻隔层的导带能级时, 光吸收层的导带电子注入到后者的导带; 3) 电子进一步输运至阳极和外电路; 4) 当光吸收层价带能级低于空穴传输层/电子阻隔层的价带能级时, 光吸收层的空穴注入到空穴传输层的价带能级; 5) 空穴输运至阴极和外电路. 除上

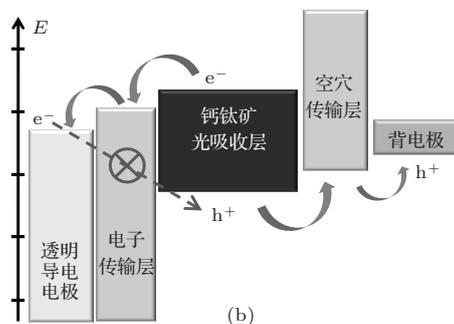
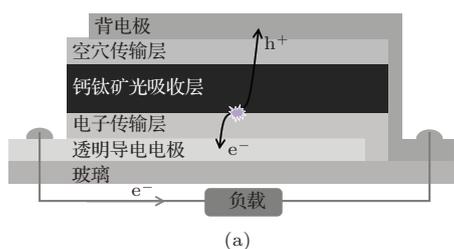


图2 钙钛矿太阳电池 (a) 基本结构和 (b) 基本工作原理示意图

述光电能量转化过程外, 还存在一些能量损失过程. 比如在光吸收层中, 高能量光激发态中的电子/空穴会快速弛豫至导带底/价带顶; 在光吸收层的两侧界面处, 存在电荷复合中心, 导致不必要的电荷和能量损失. 改善这些能量损失问题可以有效提高器件的效率.

3 高效率钙钛矿太阳电池关键问题讨论

3.1 光吸收层

光吸收层是决定太阳电池性能最基本的组成部分. 高效率太阳电池要求光吸收层能够充分吸收近紫外—可见光—近红外区的光子来产生光激发态, 这是决定能否实现下一步电荷分离的关键过程. 钙钛矿材料 (比如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, 通常简称为 MAPbX_3 , $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) 具有很高的消光系数, 作为光吸收层应用于太阳电池的报道始于 2009 年, 其中 MAPbI_3 的禁带宽度为 1.55 eV (对应吸收截止波长 800 nm), 可以有效吸收近紫外—可见光—近红外区的太阳光, 理论上在标准 AM 1.5 G 光照下可以产生高达 27 mA/cm^2 的光电流 (图 3). 在实际应用中, 受界面反射、材料吸收和电荷损失等影响, 目前实现的光电流可以达到 22 mA/cm^2 [9].

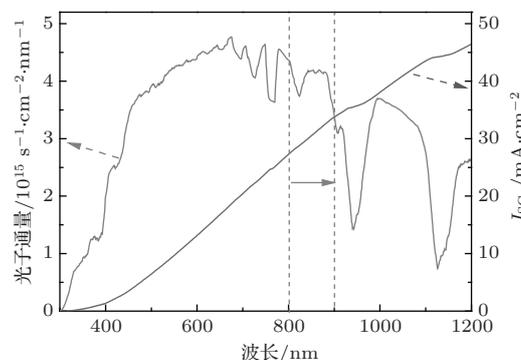


图3 太阳电池理论光电流与光吸收层吸收光谱截止波长的关系

为了进一步扩展钙钛矿材料的光吸收谱以增加对近红外光的利用来产生更高的光电流, 近来开发出的新型钛矿型太阳能材料 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃) 具有更小的禁带宽度 (1.48 eV , 吸收截止波长 838 nm , 图 4) 以及良好的热稳定性和光电转换性能 [14-22]. 与大量报道的 MAPbI_3 材料相比, 目前关于 FAPbI₃ 的报道仍然较少. 尽管相关研究结果报道了基于 FAPbI₃ 的钙

钙钛矿太阳能电池获得了 23.3 mA/cm^2 的光电流, 但是仍有很多的问题亟待解决, 包括有效提升开路电压和填充因子. 最近的研究表明, 同时利用 MA 和 FA 形成 $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0-1$) 可以优化电池性能并得到较好的结果, 包括超过 19 mA/cm^2 的短路电流, 1 V 左右的开路电压, 和 70% 的填充因子 [14].

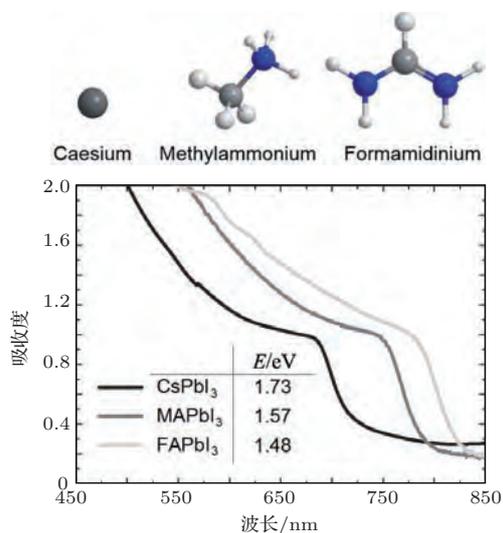


图4 钙钛矿材料中阳离子对光吸收谱的影响 [20]

光吸收层的结晶度和形貌对光电流的产生效率有很大影响. 在钙钛矿太阳能电池中, 结晶度高、均匀性好的钙钛矿光吸收层更有利于光电荷的产生和分离 [23-26]. 目前, 为了制备高质量的钙钛矿光吸收层, 先后出现了四种具有代表性的制备方法: 一步溶液法 [3]、两步溶液法 [6], 双源气相沉积法 [5], 气相辅助溶液法 [27]. 目前, 一步和两步溶液法是相对简单的制备方法, 而且在其基础上获得了高性能电池. 限于篇幅有限, 本文讨论的内容以这两种方法制备的钙钛矿电池相关研究为主. 一步溶液法是几种方法中最简单的一种, 一般是将 MAX, PbX_2 等材料按照一定比例加入到高沸点极性溶剂中, 比如二甲基甲酰胺 (DMF), γ -丁内酯 (GBL), 二甲亚砜 (DMSO) 等, 在较高温度下经过长时间将其充分溶解形成澄清的 MAPbX_3 溶液, 再用旋涂方法均匀涂布在电子或者空穴传输层基底上. 利用加热或者真空辅助过程去除残留溶剂后, 即可获得平整的钙钛矿薄膜. 两步溶液法则是先用旋涂方法制备一层 PbX_2 的薄膜作为钙钛矿前驱体, 再使用 MAX 溶液浸泡处理, 利用离子扩散渗透再键合的过程来形成钙钛矿薄膜. 基于上述制备方法制备的钙钛矿

太阳能电池, Seok 研究组获得了 16.7% 的能量转化效率 [28], 韩礼元研究组获得了 18.5% 的效率, 杨洋研究组获得了 19.3% 的效率 [9]. 根据上述在高效率钙钛矿太阳能电池研究中取得领先地位的三个研究组的相关报道, 他们都把制备结晶度高、均匀性好的钙钛矿薄膜作为制备高效率器件中的关键问题并加以解决.

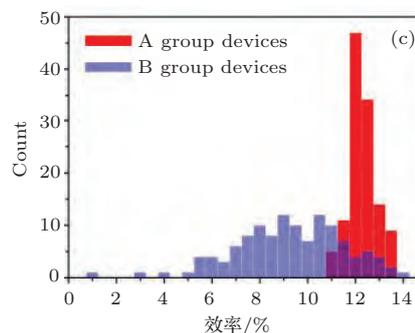
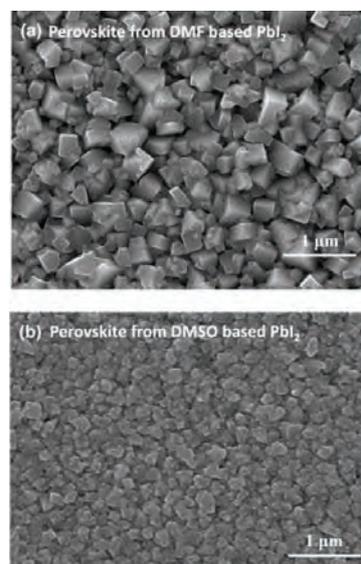


图5 钙钛矿太阳能电池光吸收层均匀性与器件可重复性之间的对应关系 ((c) 中蓝色数据来自 (a) 薄膜制备的电池组, 红色数据来自 (b) 薄膜电池组) [29]

高性能器件的再现性问题在钙钛矿太阳能电池的研究报道中广泛存在, 虽然报道的能量转换效率已达到 15%—20%, 然而其转换效率的再现性很低, 不但限制了其实际应用, 而且也不满足结果可重复这一科学研究的最基本要求 [29,30]. 比如在两步溶液法中, 把 200 nm 厚的 PbI_2 薄膜浸于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中, 在较短时间内仅有部分 PbI_2 转化成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 从而形成一种 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - PbI_2 的混合物. 因为混合比例难以控制, 另外, 钙钛矿晶粒大小在空穴阻抗层上难以控制, 这都不利于器件性能的再现性, 阻碍进一步的深入研究和批量生产. 韩礼元研究组发现这两个问题产生的主

要原因是因为 PbI_2 过于容易结晶, 产生晶粒大小不同的 PbI_2 ; 较大的 PbI_2 晶粒会阻碍 CH_3NH_3I 进入 PbI_2 内部和向 $CH_3NH_3PbI_3$ 的转化, 导致最终结果产生的钙钛矿晶粒大小不同, 组份不同, 形貌难以控制. 他们提出了通过抑制 PbI_2 快速结晶来实现对完全转化 $CH_3NH_3PbI_3$ 与其颗粒大小的控制. 他们利用强配位溶剂DMSO代替常用的DMF溶剂来溶解 PbI_2 薄膜, 通过DMSO与 PbI_2 更强的配位能力, 实现了抑制 PbI_2 的结晶, 产生均匀地无定形态 PbI_2 薄膜. 无定形态的 PbI_2 薄膜更容易与 CH_3NH_3I 反应, 最后形成晶粒大小分布均匀的高质量钙钛矿薄膜(图5). 由这种方法制备的钙钛矿太阳能电池具有更高的再现性[29], 为深入科学研究和进一步提高器件性能开辟了新的途径.

3.2 电子传输层/空穴阻隔层

钙钛矿太阳能电池中的电子传输层在初始研究中所采用的方案是基于染料敏化太阳能电池的研究结果, 即以 TiO_2 纳米晶构成的多孔层, 其作用是接受钙钛矿光吸收层中光生激发态中的导带电子, 并将其传输至透明导电电极. 空穴阻隔层则采用 TiO_2 致密层, 因为其价带能级远低于钙钛矿光吸收层的价带顶, 可以有效阻止空穴的注入. 经过几年的发展, 目前报道的电子传输层, 包括了常用的纳米晶 TiO_2 多孔层[1,3,6,11], TiO_2 纳米线阵列[31,32], TiO_2 致密薄膜[5,9,29], ZnO 薄膜[13,33], PCBM薄膜[23,34]等, 其中的致密层结构在起到电子传输层作用的同时还担负着空穴阻隔层的作用.

虽然纳米晶 TiO_2 多孔层在初始研究中起到了不可或缺的作用, 但是随后的研究发现用 Al_2O_3 多

孔层替代 TiO_2 多孔层也可以获得高性能钙钛矿电池[4], 表明纳米晶 TiO_2 多孔层并非必要组成部分. 由于 Al_2O_3 多孔层的导带底远高于MAPbX₃ 材料的导带底(图6), 不存在导电电子由MAPbX₃ 向 Al_2O_3 注入的过程; 决定电子注入过程的是介于电极与 Al_2O_3 多孔层之间的 TiO_2 致密薄膜. 进一步的研究发现, 不使用氧化物多孔层的平面结构薄膜电池工作良好, 而且节省了制备多孔层这一步骤, 证明平面结构是钙钛矿太阳能电池中一种重要的结构. 目前的研究表明, 在高效率钙钛矿电池中使用或者不使用多孔结构的电子传输层都可以实现高效率器件, 但是未来实用化是否弃用多孔层还尚不能得出结论. 比如Seok研究组和韩礼元研究组最近的研究结果都使用了多孔层结构的电子传输层, 而杨洋研究组则使用无多孔层的平面结构, 他们都获得了18%—20%左右的能量转化效率.

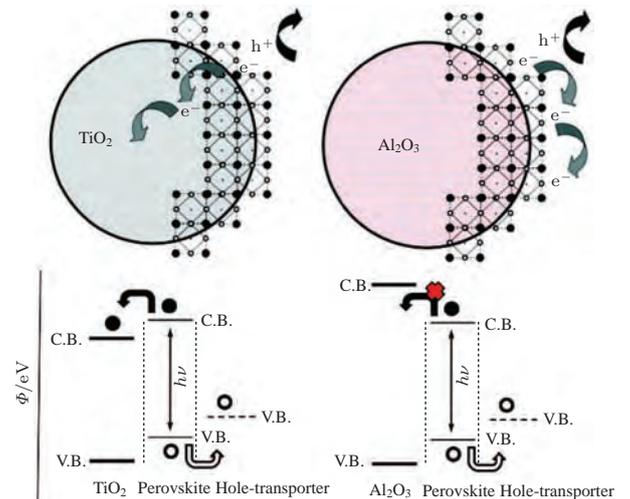


图6 钙钛矿太阳能电池中氧化物多孔层导带能级对电子注入和电子运输方式的影响[4]

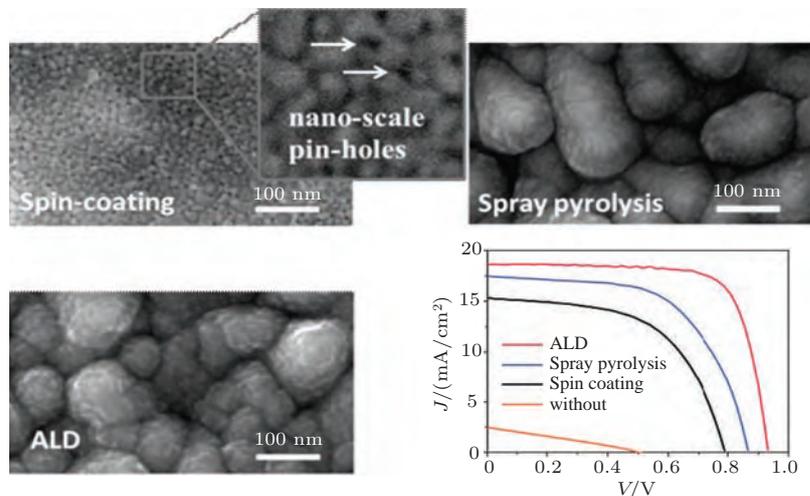


图7 钙钛矿太阳能电池空穴阻隔层形貌与器件性能之间的对应关系[35]

在目前报道的钙钛矿电池结构中, 空穴阻隔层一直起着不可替代的作用. 韩礼元研究组在最近的一篇报道详细阐述了空穴阻隔层的重要性. 通过旋涂法 (spin coating)、喷涂法 (spray pyrolysis) 和原子层沉积法 (atomic layer deposition, ALD) 制备了不同形貌的 TiO_2 薄膜, 利用高分辨率形貌分析研究了致密层中纳米尺度的孔洞对薄膜电阻和电池性能的影响 (图 7). 研究结果表明空穴阻隔层的高致密性非常重要, 通过有效阻隔导电电极与光吸收层之间的物理接触, 可以极大阻止界面电荷复合引发的能量和电荷损失, 从而提高器件的并联电阻以及整个器件的能量转化效率. [35].

3.3 空穴传输层

钙钛矿太阳能电池中空穴的产生与收集效率是决定电池能量转化效率的一个重要因素. 具有价带能级匹配 (相对于光吸收层)、高空穴迁移率、高稳定性等特定的理想空穴传输层可以有效的提升特定器件的性能. 由于钙钛矿太阳能电池的初始发展极大地受到染料敏化太阳能电池研究结果的影响, 一开始用到的空穴传输层是碘化物基的电解液, 存在着能量转化效率不高、稳定性差等问题 [1]. 随着固态空穴传输介质的使用, 并通过改善价带能级匹配和空穴迁移率, 以及新材料开发和应用, 器件效率和稳定性都有了很大的提高 [3, 22, 36–38].

目前成功运用于高效率钙钛矿太阳能电池上的空穴传输层的材料包括 2, 2', 7, 7'-tetrakis-(*N*, *N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9, 9'-spiro-bifluorene (spiro-OMeTAD), poly-(triarylamine) (PTAA) 等 [3–8, 39–41]. 研究发现, spiro-OMeTAD 的价带能级在 -5.22 eV (相对真空能级), 略高于 MAPbI_3 的价带能级 (-5.34 eV), 可以实现比较好的能级匹配. 但是 spiro-OMeTAD 本身的空穴迁移率较低 ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 加大了器件串联电阻. 为解决这个问题, 可以通过掺杂添加剂, 比如 lithiumbis (trifluoromethane-sulfonyl) imide (LiTFSI), tris [2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine] cobalt (III) tris (bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide)] (FK209) 等, 其空穴迁移率才能得到有效提高, 这对降低器件串联电阻、提高填充因子和光电流很重要 (图 8) [39].

虽然掺杂添加剂的方法有效提高了钙钛矿太阳能电池的能量转化效率, 但是 LiTFSI 具有很强的吸湿作用, 接触空气时所吸附水分容易造成钙钛矿

光吸收层的分解, 导致电池器件快速衰退. 因此, 开发不需要掺杂添加剂的空穴传输层成为一种有效提高器件稳定性的方法. 近来, 一种无掺杂空穴传输材料 (tetrathiafulvalene derivative, TTF-1) 被成功运用于钙钛矿太阳能电池. TTF-1 的价带能级与钙钛矿光吸收层相匹配, 空穴迁移率也较高 ($\sim 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 在获得与掺杂型 spiro-OMeTAD 同样能量转化效率的情况下, 器件的稳定性提升了 2 倍 (图 9) [42]. 这一发现为开发无掺杂空穴传输层指引了新的发展方向.

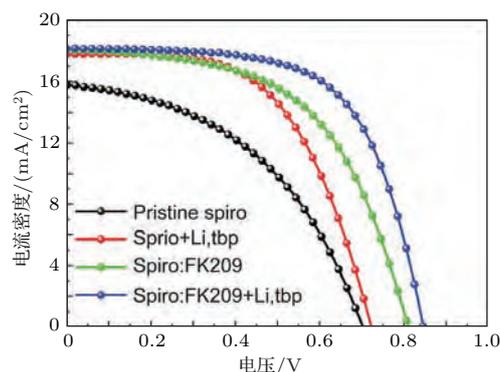


图 8 空穴传输层材料 Spiro-OMeTAD 经过掺杂添加剂后可以有效提升钙钛矿太阳能电池的性能 [39]

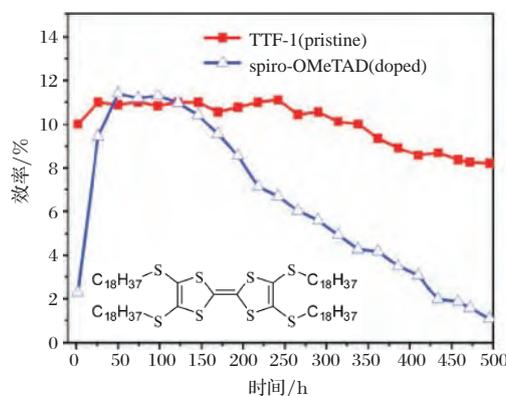


图 9 掺杂型 spiro-OMeTAD 和无掺杂型 TTF-1 空穴传输层对钙钛矿太阳能电池稳定性的影响 [42]

高效率钙钛矿太阳能电池目前均采用较为昂贵的有机分子 (比如 spiro-OMeTAD) 作为空穴传输材料, 这在很大程度上提高了电池成本, 且有机材料的长期稳定性也值得进一步检验. 无空穴传输材料钙钛矿电池能够进一步简化电池结构, 降低成本, 有利于提高电池稳定性, 是钙钛矿电池重要发展方向. 因此, 发展高效率的无空穴传输材料的钙钛矿型薄膜太阳能电池成为这类新型太阳能电池的重要研究方向之一 [37, 43–46].

最近, 孟庆波研究组在改进薄膜沉积工艺的基础上, 利用界面工程调控界面结构实现了无空穴传输材料钙钛矿电池率先突破10%光电转换效率; 在此工作基础上, 他们又有效提高了器件的开路电压^[45,47]. 韩宏伟课题组通过引入两性分子开发出混合阳离子型钙钛矿材料 $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{(1-x)}\text{PbI}_3$ (碘铅甲胺-5-氨基戊酸), 并将其应用于无空穴传输材料可印刷介观太阳能电池中. 其特点是在单一导电衬底上通过逐层印刷方式涂覆二氧化钛纳米晶膜、氧化镉绝缘层、碳对电极层, 之后填充钙钛矿材料. 这一关键技术实现了介观太阳能电池低成本和连续生产工艺的完美结合. 结果显示这种新材料的应用不仅获得了12.84%的光电转换效率, 且器件显示出良好的重复性及稳定性, 为目前国际上无空穴传输材料型钙钛矿太阳能电池最高效率^[10]. 这项创新能够极大地减少钙钛矿太阳能电池的成本, 并且有助于把它推向市场.

3.4 电池性能的测量评估

太阳能电池的能量转化效率是评价电池性能最重要的指标. 测量电池效率的一般方法是将电池置于标准光源下(AM 1.5G, 100 mW/cm²), 通过测量

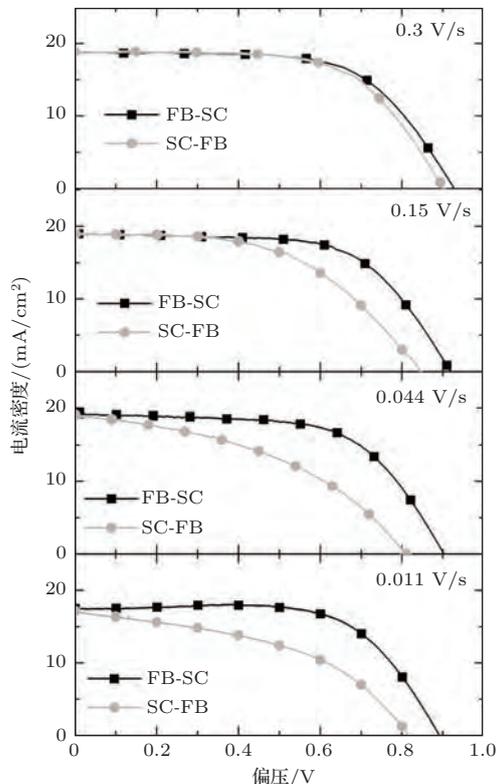


图10 钙钛矿太阳能电池电流-电压特征曲线受电压变化方向以及变化速率的影响^[49]

光照下电池的电流电压特征曲线来获得的. 以往研究发现, 太阳能电池的电流电压特征曲线容易受测量方式的影响, 比如当外加电压正向(从短路向开路)变化时, 测量得到的电池效率要比电压反方向(从开路向短路)变化时测量得到的效率低, 这样就产生了测量误差, 而且误差大小还与电压变化速率相关^[48]. 在钙钛矿太阳能电池中, 由正向、反向电压变化条件以及电压变化速率条件而产生的误差尤为显著(图10)^[49], 最近研究表明其原因很可能来自于钙钛矿太阳能电池内部较大的电容充放电效应^[50]. 近来, 这一问题受到各方研究者的广泛关注, 为了得到可靠准确的钙钛矿太阳能电池评估结果, 电池性能的测量方法需要受到严格的规定. 如何制定一种可靠的评估方法仍有待深入研究来解决.

4 未来发展展望

虽然目前钙钛矿太阳能电池的实验室效率已经达到20%, 但是距离大规模实用化的目标还有很大的距离, 这需要我们继续深入的研究来解决所面临的问题, 其中亟待解决的关键问题包括以下几点:

1) 严格的器件性能评估方法. 在评估太阳能电池性能方面, 由于世界范围内各研究组的实验室条件有所不同, 缺乏统一、严格的测量条件, 所以在比较各研究组不同评测结果的时候, 难以得到可靠的结论. 尤其值得注意的是, 目前很多钙钛矿太阳能电池在测量电流电压特性的时候, 其结果严重依赖测量方式. 比如当电压扫描方向由开路至短路时, 其测量得到的能量转化效率要明显高于由短路至开路方向扫描时的结果. 为了加快太阳能电池的发展, 使得不同研究组的结果可以得到可靠的比较和评估, 尤其是获得高效率的结果, 以及测量方式严重影响测量结果的时候, 有必要在具有统一严格测量条件的公共平台上进行器件测试评估.

2) 高性能器件的可重现性. 目前报道的高效率钙钛矿太阳能电池, 存在重现性不高的问题. 在同一设定条件下制备的一组电池, 其效率存在很大的统计偏差^[4]. 这表明目前的钙钛矿太阳能电池对制备过程中的细微条件变化非常敏感. 重现性差的问题严重影响了深入的科学研究和将来的大规模应用, 因此有必要尽快解决.

3) 大面积器件. 目前获得的高效率钙钛矿太阳能电池, 其有效工作面积很小. 在制备大面积器件时, 受薄膜均匀性差等因素的影响, 所获得的效率小于

小面积器件. 因此, 如何解决大面积器件效率低这一问题将是未来钙钛矿太阳能电池研究的重要工作之一.

4) 稳定性. 钙钛矿太阳能电池的稳定性受紫外光、水、热、有机分子的影响很大, 开发高稳定性的电池组成材料, 包括光吸收层、电子/空穴传输层材料, 以及开发简单有效的器件封装方法, 将对提高器件的稳定性有很大的帮助.

5) 环境友好问题. 目前广泛使用的钙钛矿光吸收层含有铅元素, 在制备过程中有时还会用到具有毒性的有机溶剂. 因此开发基于无铅型光吸收层的环境友好的高效率太阳能电池将是未来洁净能源的重要发展方向^[51,52].

为早日实现大规模太阳能发电来解决我国乃至全世界的能源和环境问题, 发展低成本、高稳定性的太阳能电池是一个十分迫切需要解决的科学和工程问题. 本文通过有限的篇幅指出目前所面临的关键性问题, 期望帮助加快相关科学技术研究, 从而使我国在新能源研发道路上取得更大的成就.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [3] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Gratzel M, Park N G 2012 *Scientific Reports* **2** 7
- [4] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [5] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [6] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [7] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [8] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, Lim S S, Lam Y M, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [9] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [10] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Gratzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [11] Luo J, Im J H, Mayer M T, Schreier M, Nazeeruddin M K, Park N G, Tilley S D, Fan H J, Gratzel M 2014 *Science* **345** 1593
- [12] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [13] Liu D Y, Kelly T L 2014 *Nat. Photonics* **8** 133
- [14] Pellet N, Gao P, Gregori G, Yang T Y, Nazeeruddin M K, Maier J, Gratzel M 2014 *Angew. Chem.-Int. Edit.* **53** 3151
- [15] Amat A, Mosconi E, Ronca E, Quarti C, Umari P, Nazeeruddin M K, Gratzel M, De Angelis F 2014 *Nano Lett.* **14** 3608
- [16] Hanusch F C, Wiesenmayer E, Mankel E, Binek A, Angloher P, Fraunhofer C, Giesbrecht N, Feckl J M, Jaegermann W, Johrendt D, Bein T, Docampo P 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2791
- [17] Koh T M, Fu K W, Fang Y N, Chen S, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G, Boix P P, Baikie T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16458
- [18] Baikie T, Fang Y N, Kadro J M, Schreyer M, Wei F X, Mhaisalkar S G, Gratzel M, White T J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [19] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [20] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [21] Lv S L, Pang S P, Zhou Y Y, Padture N P, Hu H, Wang L, Zhou X H, Zhu H M, Zhang L X, Huang C S, Cui G L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19206
- [22] Lee J W, Seol D J, Cho A N, Park N G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4991
- [23] Kim H B, Choi H, Jeong J, Kim S, Walker B, Song S, Kim J Y 2014 *Nanoscale* **6** 6679
- [24] Hsu H L, Chen C P, Chang J Y, Yu Y Y, Shen Y K 2014 *Nanoscale* **6** 10281
- [25] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [26] Dualeh A, Tetreault N, Moehl T, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3250
- [27] Chen Q, Zhou H P, Hong Z R, Luo S, Duan H S, Wang H H, Liu Y S, Li G, Yang Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [28] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Il Seol S 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [29] Wu Y Z, Islam A, Yang X D, Qin C J, Liu J, Zhang K, Peng W Q, Han L Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2934
- [30] Conings B, Baeten L, De Dobbelaere C, D'Haen J, Manca J, Boyen H G 2014 *Adv. Mater.* **26** 2041
- [31] Qiu J H, Qiu Y C, Yan K Y, Zhong M, Mu C, Yan H, Yang S H 2013 *Nanoscale* **5** 3245
- [32] Gao X F, Li J Y, Baker J, Hou Y, Guan D S, Chen J H, Yuan C 2014 *Chem. Commun.* **50** 6368
- [33] Bi D Q, Boschloo G, Schwarzmuller S, Yang L, Johansson E M J, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [34] Seo J, Park S, Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Sang S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [35] Wu Y, Yang X, Chen H, Zhang K, Qin C, Liu J, Peng W, Islam A, Bi E, Ye F, Yin M, Zhang P, Han L 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 4

- [36] Zheng L L, Chung Y H, Ma Y Z, Zhang L P, Xiao L X, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Gong Q H 2014 *Chem. Commun.* **50** 11196
- [37] Zhang F Q, Yang X C, Wang H X, Cheng M, Zhao J H, Sun L C 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16140
- [38] Li W Z, Li J L, Wang L D, Niu G D, Gao R, Qiu Y 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 11735
- [39] Noh J H, Jeon N J, Choi Y C, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Seok S I 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 11842
- [40] Heo J H, Im S H, Noh J H, Mandal T N, Lim C S, Chang J A, Lee Y H, Kim H J, Sarkar A, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Seok S I 2013 *Nat. Photonics* **7** 487
- [41] Bi D Q, Boschloo G, Hagfeldt A 2014 *Nano* **9** 7
- [42] Liu J, Wu Y, Qin C, Yang X, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W, Chen W, Han L 2014 *Energy & Environmental Science* **7** 2963
- [43] Etgar L, Gao P, Xue Z S, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [44] Aharon S, El Cohen B, Etgar L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17160
- [45] Xu Y, Shi J, Lv S, Zhu L, Dong J, Wu H, Xiao Y, Luo Y, Wang S, Li D, Li X, Meng Q 2014 *Acs Applied Materials & Interfaces* **6** 5651
- [46] Abu Laban W, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [47] Shi J J, Luo Y H, Wei H Y, Luo J H, Dong J, Lv S T, Xiao J Y, Xu Y Z, Zhu L F, Xu X, Wu H J, Li D M, Meng Q B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 9711
- [48] Yang X D, Yanagida M, Han L Y 2013 *Energy & Environmental Science* **6** 54
- [49] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [50] Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, Nguyen W H, Bowring A R, Heumueller T, Christoforo M G, McGehee M D 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3690
- [51] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photonics* **8** 489
- [52] Noel N K, Stranks S D, Abate A, Wehrenfennig C, Guarnera S, Haghighirad A A, Sadhanala A, Eperon G E, Pathak S K, Johnston M B, Petrozza A, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3061

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Key issues in highly efficient perovskite solar cells*

Yang Xu-Dong Chen Han Bi En-Bing Han Li-Yuan[†]

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 13 November 2014; revised manuscript received 18 December 2014)

Abstract

Preparation of Perovskite solar cell, an emerging low-cost photovoltaic technology in rapid development, has provided a ray of hope to solve the energy problem. However, its low reproducibility and stability limit the wide application of this potential technology. In this review, we summarize the recent progress with a focused discussion on some key issues in the development of perovskite solar cells. Starting from the analysis of basic structure and working principles, we first discuss the perovskite-based light harvesting layer and the general strategy to control its spectrum response. We also demonstrate the effect of film morphology on the device performance and the reproducibility which requires very uniform thin films. Then we discuss the major function of electron transporting layer and hole blocking layer, and point out the importance of compact hole blocking layer with less nano-scaled pinholes. For the hole transporting layer, we focus the discussion on the stability problem induced by widely used dopants that can improve the hole conductivity in the hole transporting layer while the dopants' deliquescent behavior also can induce the decomposition of perovskite-based light harvesting layer with a rapid degradation of the whole device. The potential approaches to solve this stability problem, such as using a dopant-free hole transporting material or making device without any hole transporting materials, are also discussed. Finally, we are in prospect of overcoming the main challenges in the future research for high performance perovskite solar cells.

Keywords: solar cell, perovskite, reproducibility, stability

PACS: 84.60.Jt, 88.40.hj, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.64.038404

* Project supported by the Project 211, Shanghai Jiao Tong University, China (Grant No. WS3116205009).

[†] Corresponding author. E-mail: han.liyuan@sjtu.edu.cn