

有机-无机杂化钙钛矿太阳电池的研究进展

吴 刚, 张欣茜, 顾卓伟, 陈红征

(浙江大学高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 可溶液加工的高效太阳电池及其活性层材料一直是全世界学术界与产业界关注与研究的热点。近年来, 由于优异的光吸收特性和载流子传输能力, 以及相对简单的制备方法, 具有立体三维结构的有机-无机杂化钙钛矿晶体材料在太阳电池中的应用受到越来越多的关注, 并在过去的两年内取得了重大的研究进展。有机-无机杂化钙钛矿太阳电池的光电转化效率(PCE)纪录被不断刷新, 目前已达19.3%, 与无机太阳电池相当。主要从有机-无机杂化钙钛矿材料的结构与性质、有机-无机杂化钙钛矿薄膜材料的制备方法、纳米多孔载体结构和平板结构钙钛矿太阳电池、杂化钙钛矿太阳电池的稳定性4个方面, 介绍了有机-无机杂化钙钛矿太阳电池近期的研究进展, 并对其发展方向进行了展望。

关键词: 有机-无机杂化钙钛矿太阳电池; 材料类型; 薄膜制备方法; 平板结构; 稳定性

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)02-0136-08

Progress of the Research on Organic-Inorganic Hybrid Perovskites Based Solar Cells

WU Gang, ZHANG Xinqian, GU Zhuowei, CHEN Hongzheng

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Solution-processable solar cells with high power conversion efficiency (PCE) are always the focus of studies all over the world. Because of the excellent light harvest and charge transport capability, solution-processable organic-inorganic hybrid perovskites and their application in solar cells have attracted most of the attention in the photovoltaic research field. During the past two years, the PCE record of the perovskite solar cells has been constantly refreshed, and currently arrived at 19.3%, which is comparable to the inorganic counterpart. An overview of the development progress in perovskite solar cells is presented, including the structure of the organic-inorganic hybrid perovskites, the film forming methods, the perovskites solar cells with mesoscopic or planar structure, and the device stability.

Key words: organic-inorganic hybrid perovskites; materials; film processing; planar structure; stability

1 前 言

太阳电池能够将广泛易得、无污染的太阳光能转变为电能, 是学术界与产业界关注与研究的热点。无机太阳电池是目前所有太阳电池中发展最为成熟的品种, 具有相对较高的光电转化效率(Power Conversion Efficiency, PCE)^[1-2], 但生产制造过程中高的能耗与污染, 一方面提高了电池产品的成本, 另一方面也给环境与社会带

来额外的压力。

可溶液加工的太阳电池, 能够通过 Roll-to-Roll 技术实现清洁、高效、大规模批量生产, 成为太阳电池未来发展的方向之一。在全世界科学家的努力下, 代表性的可溶液加工太阳电池(如染料敏化电池、有机(聚合物)电池、有机-无机杂化电池、量子点敏化电池等)的光电转换效率都获得了长足的进展^[3-5]。2012年底, 随着第一个光电转换效率达到9.7%的全固态有机太阳电池的公开报道^[6], 有机-无机杂化钙钛矿材料及其在太阳电池中的应用成为全世界光伏领域关注的焦点^[7]。在过去的两年中, 杂化钙钛矿电池的效率纪录不断刷新, 呈现出突飞猛进的上升势头, 如图1所示。据最新研究报道, 电池效率已经达到了19.3%^[8], 可溶液加工的高效率太阳电池的前景一片光明。

收稿日期: 2014-04-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91233114, 51261130582, 50990063); 科技部“973”计划项目(2014CB643503)

第一作者: 吴 刚, 男, 1977年生, 副教授, 博士生导师

通讯作者: 陈红征, 女, 1966年生, 教授, 博士生导师, Email: hzchen@zju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.02.05

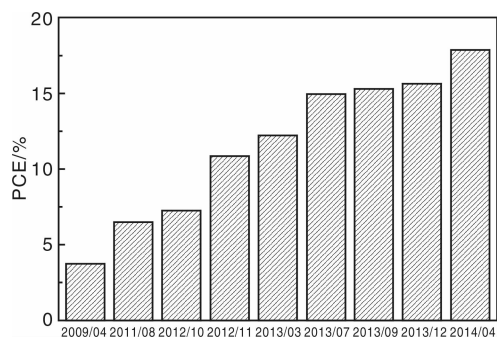


图1 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池效率(PCE)进展

Fig. 1 PCE development for the hybrid perovskites based solar cells

2 有机-无机杂化钙钛矿材料

有机-无机杂化钙钛矿材料的基本结构与 AMX_3 型无机钙钛矿类似, 其中 M 为二价金属阳离子 (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} 等), X 为卤素阴离子 (Cl^- , Br^- , I^-), A 为 $CH_3(CH_2)_{n-2}NH_3^+$ 或 $NH_3(CH_2)_nNH_3^{2+}$ ($n \geq 2$)。当 $n=2$ 时, 无机金属卤化物八面体 MX_6^{2-} 通过共顶的方式连接, 金属阳离子 M 位于卤素八面体的体心, 有机胺阳离子 A 填充在八面体间的空隙内, 形成无限延伸的三维结构; 当 $n > 2$ 时, 以共顶的方式连接的无机金属卤化物八面体 MX_6^{2-} 在二维方向延伸形成层状结构, 层间插入有机胺阳离子双分子层(质子化单胺)或有机胺阳离子单分子层(质子化双胺), 有机层与无机层相互交叠形成稳定的二维层状结构^[9]。自20世纪90年代起, 有学者陆续将有机-无机杂化钙钛矿材料应用于发光二极管、晶体管中, 取得了非常好的实验结果^[10]。随后, 研究人员开始尝试研究该类材料在太阳能电池中的应用。

2011年, 陈红征课题组^[11]合成了层状杂化钙钛矿结构材料 $(3-BrC_5H_6NH_3)_2CuBr_4$, 并制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/BPA-CuBr₄/C₆₀/Al的光伏器件, 由于二维结构的杂化钙钛矿材料吸收较窄, 且缺乏三维各向同性的载流子迁移能力, 加之未能解决BPA-CuBr₄与C₆₀间的界面相容性, 电池效率仅为0.021%。

相对于二维层状钙钛矿材料, 具有三维结构的杂化钙钛矿材料 $CH_3NH_3PbX_3$, 由于其较窄的光学带隙和更好的载流子传输特性受到了更多的关注。Miyasaka及其合作者最先将 $CH_3NH_3PbI_3$ 和 $CH_3NH_3PbBr_3$ 应用于太阳能电池的制备^[12-14], 并在2009年采用 $CH_3NH_3PbI_3$ 将电池效率提高到了3.8%^[15]。2011年, Park课题组^[16]使用液态电解质按染料敏化太阳能电池组装器件, 获得了

6.5%的电池效率。随后的一个重要突破是使用空穴传输材料替代液体电解质, 实现了全固态有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池, 其效率达到了9.7%^[6]。从此有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的效率得到了飞速的发展, 2012年达到10.9%^[17], 2013年达到15%^[18], 目前已接近20%^[8]。同时, 通过对 AMX_3 中各元素的替换, 一大批不同化学组成的杂化钙钛矿材料被合成出来并应用于太阳能电池中。

将窄带隙金属卤化物 SnI_2 引入 $CH_3NH_3PbI_3$ 结构中, 可有效拓宽杂化钙钛矿材料的吸收光谱。Ogomi与Shuzi^[19]将 SnI_2 、 PbI_2 与 CH_3NH_3I 按比例混合溶于DMF中, 制备了锡铅复合甲胺基钙钛矿材料 $CH_3NH_3Sn_xPb_{(1-x)}I_3$ 。当 $x=0.3$ 时, 吸收带边达1000 nm, 材料带隙变窄, 导电能力增强。当 $x=0.5$ 时, 电池短路电流高达19.88 mA/cm²。

由于调节杂化钙钛矿材料吸收光谱和稳定性的需要, Cl^- , Br^- 被引入到 $CH_3NH_3PbI_3$ 结构中。Yang课题组^[20]比较了 $CH_3NH_3PbI_2Br$ 与 $CH_3NH_3PbI_3$ 对电池性能的影响。发现 $CH_3NH_3PbI_2Br$ 在400~650 nm波段内具有更高的吸光系数, 同时 $CH_3NH_3PbI_2Br$ 较高的导带能级位置既可以有效驱使光生电子注入TiO₂中, 提高电子收集效率, 使电池获得较高的短路电流; 还可有效抑制TiO₂中激发电子与spiro-OMeTAD中空穴的复合, 提高电池的开路电压与填充因子。Seok课题组^[21]的研究结果表明, I^- , Br^- 共掺杂钙钛矿材料 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ 的带隙与 Br^- 含量间存在二次对应关系。随着钙钛矿体系中 Br^- 比例的增大, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ 由四方体结构逐渐转变为立方体结构, 材料颜色由深棕变为亮黄, 吸收光谱蓝移、吸光系数减小; 同时, 随着体系中 Br^- 含量的增大, 器件的开路电压逐渐增大、短路电流则明显降低; 当 $x=0.6$ 时, 器件性能最优, 光电转化效率为12.3%。

Snaith课题组^[17]首次采用 CH_3NH_3I : $PbCl_2$ 为3:1的DMF溶液为前驱体制备了 $CH_3NH_3PbI_2Cl$ 钙钛矿材料。该材料具有高度的取向性和长程有序性, 较适宜的可见/近红外光谱响应范围及较高的空气稳定性。持续光照1000 h后, $CH_3NH_3PbI_2Cl$ 吸收光谱基本不变。由于Al₂O₃介孔层介导能级高于 $CH_3NH_3PbI_2Cl$ 的HOMO能级, 在电池中 $CH_3NH_3PbI_2Cl$ 同时具有吸收光能和传输电子的作用。进一步的研究表明^[26]在 $CH_3NH_3PbI_2Cl$ 钙钛矿太阳能电池中, 激子的扩散长度达1 μm、电子空穴复合率较低, 有利于增大吸收层厚度、制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池。

除了甲胺基钙钛矿外, 体积相对较小的甲脒基

ABX_3 型钙钛矿也被应用于太阳电池体系,以增强对近红外光区太阳光的有效利用。Boix 与 Baikié 合作^[22],首次将 $H_2NCH=NH_2PbI_3$ 引入太阳电池中,拓宽了电池的光响应范围(350 ~ 800 nm),制备的电池具有与 $CH_3NH_3PbI_3$ 体系相当的开路电压和填充因子。由于 $H_2NCH=NH_2PbI_3$ 与 TiO_2 间能级匹配性较差,且存在一定比例带隙较宽、电荷传导性较低的层状非钙钛矿结构的 P63mc 异构体, $H_2NCH=NH_2PbI_3$ 基太阳电池的光电转化效率仅为 4.6 %。抑制吸光层中 P63mc 异构体的生成可进一步改善 $H_2NCH=NH_2PbI_3$ 基钙钛矿太阳电池的器件性能。崔光磊等^[23]发现,增大前驱体溶液中 $H_2NCH=NH_2I$ 的浓度,可有效抑制 P63mc 异构体的生成;采用两步浸润法,可将退火温度由 160 ℃ 降低至 100 ℃,获得结晶性更好、缺陷较低的 $H_2NCH=NH_2PbI_3$ 钙钛矿层,器件短路电流较高,光电转化效率可提高至 7.5 %。

Snaith 等人^[24]通过向 $PbI_2:H_2NCH=NH_2I$ 为 1:1 的 DMF 前驱体溶液中添加极少量的 HI,制备了均一性和连续性均极高的甲脒基钙钛矿薄膜,并在简单退火后得到纯净的 P3m1 构型。其制备的 $H_2NCH=NH_2PbI_3Br_{3-y}$ 薄膜针孔少、覆盖率高、光谱响应范围较宽,器件光生电流密度最高可达 23.3 mA/cm²,效率高达 14.2 %。

Grätzel 课题组^[25]采用两步法制备了阳离子组成与前驱体溶液一致的混合阳离子碘化铅钙钛矿材料 $(CH_3NH_3)_x[HC(NH_2)_2]_{1-x}PbI_3$ 。 $CH_3NH_3^+$ 阳离子的存在可有效抑制非钙钛矿型 $\delta-HC(NH_2)_2PbI_3$ 的生成,当 $x=0.6$ 时,相应的太阳电池器件 $V_{oc}=1.003$ V, $J_{sc}=21.2$ mA/cm²、FF=0.70, PCE=14.9%,明显优于各单一组分体系。

表 1 总结了近几年研发的有机-无机杂化钙钛矿材料及器件的光电性能。

表 1 有机-无机杂化钙钛矿材料及器件光电性能

Table 1 Summary of organic/inorganic hybrid perovskites used in solar cells and the performance parameters

Materials	V_{oc}/V	$J_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$	FF	PCE/%	Ref.
$(3-BrC_3H_6NH_3)_2CuBr_4$	0.38	0.21	0.25	0.021	[12]
$CH_3NH_3PbBr_3$	0.96	5.57	0.59	3.13	[16]
$CH_3NH_3PbI_3$	0.61	11.0	0.57	3.81	[16]
$CH_3NH_3PbI_3$	0.71	15.8	0.59	6.50	[17]
$CH_3NH_3PbI_2Cl$	0.98	17.8	0.63	10.9	[18]
$CH_3NH_3PbI_3$	0.99	20.0	0.73	15.0	[19]
$CH_3NH_3Sn_xPb_{(1-x)}I_3$	0.42	20.1	0.50	4.18	[20]
$CH_3NH_3PbI_2Br$	0.82	10.12	0.59	4.87	[21]
$CH_3NH_3PbI_{2.4}Br_{0.6}$	0.91	19.3	0.70	12.3	[22]
$H_2NCH=NH_2PbI_3$	0.97	6.45	0.69	4.30	[23]
$H_2NCH=NH_2PbI_3$	0.84	18.3	0.50	7.50	[24]
$H_2NCH=NH_2PbIBr_2$	0.94	23.3	0.60	14.2	[25]
$(CH_3NH_3)_{0.6}[HC(NH_2)_2]_{0.4}PbI_3$	1.00	21.2	0.70	14.9	[26]
$CH_3NH_3PbI_3$	1.07	21.5	0.67	15.4	[36]
$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$	1.05	21.9	0.73	15.7	[39]
$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$	1.13	22.75	0.75	19.3	[8]

3 有机-无机杂化钙钛矿薄膜材料制备技术

有机-无机杂化钙钛矿薄膜材料的制备方法有溶液旋涂法、两步浸液法、双源真空沉积法、单源熔融法、LB 膜法和低温熔融法等。

溶液法是制备有机-无机杂化钙钛矿材料最常用的方法^[27]。金属卤化物和有机胺盐在极性有机溶剂或水中混合溶解后,在配位作用、氢键、范德华力的共同驱动下,产生强烈的自组装倾向。当溶液中钙钛矿材料的局部浓度超出其溶解度时,晶体材料会从溶液中析出。

溶液旋涂法是将杂化钙钛矿晶体材料用适当溶剂溶解后滴加在旋转的衬底上,在表面张力和旋转离心力联合作用下,溶液逐渐展开形成均匀薄膜。对于难以从溶液中直接获得晶体的材料,如基于卤化铅的杂化钙钛矿材料,可以把卤化有机铵盐和卤化铅溶解在合适的溶剂中,直接用旋涂混合溶液的方法得到杂化钙钛矿薄膜^[28]。该方法操作简便,在有机-无机杂化钙钛矿太阳电池的早期研究中^[16-17,29]得到了广泛的应用。然而,由于难以控制钙钛矿晶体材料的结构与形貌,同时也无法保证钙钛矿晶体对介孔层的高填充度,溶液法制备的

器件光电转化效率相对较低、未能达到 10%。

对于难以找到合适溶剂的杂化钙钛矿材料, Liang^[30] 和 Takeoka^[31] 采用两步浸液法, 把金属卤化物(或有机胺盐)用旋转涂覆法预先沉积在衬底上, 然后将该衬底浸入到相应的有机胺盐(或金属卤化物)的溶液中。在较短时间内, 有机胺阳离子与金属卤化物在衬底上发生自组装, 形成杂化钙钛矿薄膜。两步法的优点是不需要找到一种有机和无机组份的共溶剂, 因此溶剂选择方便, 不会因为加热使有机组份分解, 并且能够得到高质量的晶体薄膜。Burschka 与 Grätzel 合作^[18], 首次采用了先旋涂 PbI_2 的 DMF 溶液, 退火后浸入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的异丙醇溶液中的两步浸液法, 制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 杂化钙钛矿薄膜作为吸光层。与溶液旋涂法相比, 两步法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料具有较小的晶粒尺寸, 较高的晶体纯度, 对 TiO_2 介孔层的填充率也更高、覆盖更为均匀, 电池效率高达到 15%。

气相沉积法是半导体工业中应用最为广泛的材料制备技术。Era 首先采用双源气相沉积的方法制备有机-无机杂化钙钛矿材料^[32], 并随后提出两步法的气相沉积制备方法^[33]。在真空条件下将 PbI_2 沉积成膜, 然后采用有机碘化铵蒸汽处理。由于 PbI_2 具有很高的自组装成衍生钙钛矿型的能力, 有机碘化铵分子插入 PbI_2 层, 形成有机-无机杂化钙钛矿晶体薄膜。Bolink 与 Nazeeruddin 合作^[34], 采用气相共沉积法在 PEDOT:SS 修饰的 ITO 电极上制备了均匀平滑的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜, 以聚三苯胺及 PCBM 为电荷传输层制备了反型结构钙钛矿薄膜太阳能电池 ($V_{oc} = 1.05 \text{ V}$ 、 $J_{sc} = 16.12 \text{ mA/cm}^2$ 、 $\text{FF} = 0.67$ 、 $\text{PCE} = 12.4\%$)。Snaith 课题组^[35] 采用双源气相沉积法制备了性能更高的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池, 器件 $V_{oc} = 1.07 \text{ V}$ 、 $J_{sc} = 21.5 \text{ mA/cm}^2$ 、 $\text{PCE} = 15.4\%$ 。通过对比器件的表面和剖面形貌发现, 溶液旋涂法易形成岛状结构, 形成的晶粒较大, 且薄膜的均匀性差; 气相沉积法所得钙钛矿表面更为均一, 且晶粒较小, 在厚达 330 nm 的大尺度范围内仍然保持了较好的均匀性。

虽然双源气相沉积法具有产物均一性好、方法适用性广等优点, 但是其制备过程涉及到较为复杂的物理和化学过程、且能耗较高, 难以进行大规模的生产应用。Yang 课题组^[36] 将溶液旋涂与气相沉积两种方法相结合发展了气相辅助溶液法, 在相对较低的挥发温度下制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜, 薄膜对介孔层的覆盖率达到了 100%, 并具有较小的晶粒尺寸和较低的表面粗糙度。不但有利于电荷的纵向传输, 而且能够有效抑制电子-空穴的复合。气相辅助溶液法巧妙地避免了金属卤化物的高温蒸镀及复杂的参数调控, 抑制了溶

液法中金属卤化物的溶蚀及胺盐与金属卤化物间的过快反应, 促进了钙钛矿晶型的有效转化, 具有较高的可控性。

4 纳米多孔载体结构和平板结构钙钛矿太阳能电池

目前, 绝大多数的杂化钙钛矿电池都离不开纳米多孔结构的金属氧化物衬底(图 2a), 尤其是 TiO_2 多孔层的使用, 对钙钛矿太阳能电池的发展起了十分重要的作用^[37-38]。随后, Snaith 课题组^[17] 以沉积于致密 TiO_2 层上的纳米 Al_2O_3 多孔层代替 TiO_2 , 进一步提高了器件的光电转化效率, 并证明了杂化钙钛矿层所兼具的电子传输的作用。 ZrO_2 ^[39] 被发现具有与 Al_2O_3 类似的作用, 器件的开路电压和短路电流都高于采用 TiO_2 多孔层的体系, 器件效率达到了 10.8%。

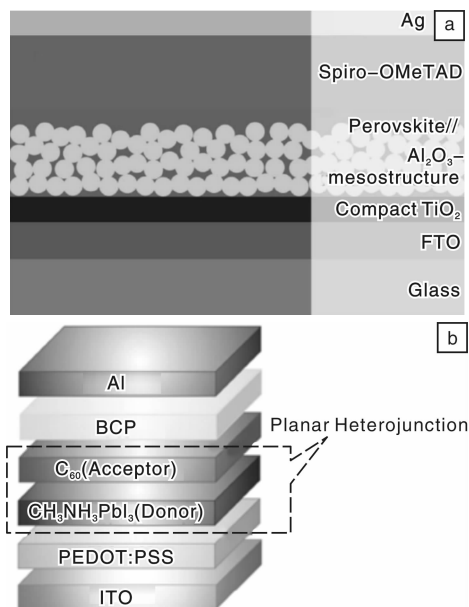


图2 杂化钙钛矿电池结构示意图: (a) 纳米多孔结构型^[26], (b) 平板结构型^[45]

Fig. 2 Device structure illustrations of the hybrid perovskites based solar cell: (a) mesoporous scale fold type^[26] and (b) planar heterojunction type^[45]

载体金属氧化物还被制成纳米粒子、纳米棒、纳米线等不同的形态, 以尝试获得更高的电子收集能力。Kelly^[40] 以 ZnO 纳米粒子制成薄膜替代 TiO_2 多孔层, 制备了效率达 15.7% 的太阳能电池。Mhaisalkar 与 Nam-Gyu Park 合作^[41] 采用水热法在 FTO/ TiO_2 上制得了金红石型 TiO_2 纳米棒, 并以其为载体获得了 9.4% 的光电转化效率。Hagfeldt 课题组^[42] 则首次报道了以直接生长在 FTO 上的 ZnO 纳米线为载体层, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为吸

光层的太阳电池, 光电转化效率为 5.2%。Mathews 与 Boix 合作^[43]采用静电纺丝法在 FTO/TiO₂ 上制备了 TiO₂ 纳米线多孔层, 并制备了效率为 9.4% 的杂化钙钛矿电池。

也有科学家尝试采用 C 材料来替代金属氧化物多孔层, 以期获得结构更为简单的太阳电池, 一般称为平板结构的杂化钙钛矿电池(图 2b)。

Chen 等^[44]采用 ABX₃ 型钙钛矿材料 CH₃NH₃PbI₃ 为“给体”, C₆₀/PCBM/ICBA 为“受体”并引入 BCP 空穴阻挡层, 首次制备了光电转化效率超过 1% 的基于富勒烯的钙钛矿平板结构太阳电池。研究表明, CH₃NH₃PbI₃ 主要起到吸收光子产生电子-空穴对的作用, 光生激子在 CH₃NH₃PbI₃ 中纵向传输, 并在 CH₃NH₃PbI₃-富勒烯给受体界面处进行分离, 随后光生电子经由富勒烯传输至电池的负极, 空穴则通过 CH₃NH₃PbI₃ 传输至电池的正极。富勒烯“受体”的 LUMO 能级对电池的开路电压具有较为显著的影响。经过优化后的电池效率达到了 3.9%。随后, 他们采用类似的结构, 在 Ni 掺杂 FTO/PET 基底上, 采用 100 °C 低温退火方法制备了效率为 4.54% 的柔性平板结构太阳电池。Chen 等认为, 由于 Ni 掺杂 FTO/PET 具有更高的功函, 降低了空穴从 CH₃NH₃PbI₃ 向 ITO 转移的能垒, 使器件具有较高的开路电压 ($V_{oc} = 0.92$ V), 从而提高了光电转换效率^[45]。

Snaith 等人^[46]分别在 FTO/Glass 和 ITO/PET 基底上, 制备了平板太阳电池 (Substrate/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/PCBM/TiO₂/Al), 光电转化效率分别为 10% 和 6.5%。发现 FTO/Glass 较粗糙的表面有助于形成相对均匀的钙钛矿薄膜, 器件的短路电流和填充因子也较高, 因而光电转化率优于 ITO/PET 体系。

Alex 课题组^[47]通过向前驱体溶液中添加少量的 DIO (1%) 的方法, 提高了 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 材料晶粒规整度和取向性及其在基底上的覆盖率, 减小了钙钛矿薄膜的表面粗糙度。这是因为少量的 DIO 的存在提高了 PbCl₂ 在 DMF 中的溶解度, 并通过竞配作用, 减缓了 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 晶粒的生长, 从而有效抑制了缺陷的产生, 并在很大程度上改善了钙钛矿薄膜的形貌。制备的 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x-PCBM 平板结构太阳电池因而具有了高的填充因子 (0.73) 和高的光电转化效率 (10.8%)。进一步, 他们还在 Snaith 等研究结果的基础上, 采用表面较为粗糙的 FTO/Glass 为基底, 将电池的光电转化效率进一步提高到了 11.8%。

5 钙钛矿太阳电池的稳定性研究

材料的稳定性是太阳电池能否投入实际应用的关键

因素之一。CH₃NH₃PbI₃ 在液体电解质液中会发生分解, 严重影响器件的可靠性。王立铎课题组^[29]将退火后的 CH₃NH₃PbI₃-TiO₂ 介孔膜浸入 Al(C₂H₅)₃ 的环己烷溶液 (25%, 质量分数) 中, 在 CH₃NH₃PbI₃ 敏化剂与 I⁻/I₂ 液体电解质间引入 Al₂O₃ 隔离层, 避免了 CH₃NH₃PbI₃ 与 I⁻/I₂ 液体电解质的直接接触, 有效地提高了电池的稳定性 (J_{sc} 保持率由 10% 提升至 50%)。

Park 课题组^[6]则采用高效的固态有机空穴传输层 Spiro-MeOTAD (Li-TFSI/TBP 掺杂) 代替传统的 I⁻/I₂ 液体电解质, 制备了首个钙钛矿敏化固态太阳电池, 在提升器件光电性能的同时, 极大的提高了器件的长期稳定性。在室温大气条件下储存 500 h 后, 器件短路电流略微降低、开路电压基本不变, 填充因子有所提高, 最终的电池效率高于起始值。

虽然采用固态空穴传输层可有效避免 CH₃NH₃PbI₃ 在电解质中的分解, 但空气中的 O₂ 和 H₂O 对 CH₃NH₃PbI₃ 的稳定性仍有较大的影响。王立铎等^[48]研究发现, 当暴露于空气中时, CH₃NH₃PbI₃ 首先水解形成 CH₃NH₃I 与 PbI₂, CH₃NH₃I 进一步分解生成 CH₃NH₂ 和 HI, 在氧气或紫外光照作用下, HI 最终被氧化生成碘单质。采用在 CH₃NH₃PbI₃-TiO₂ 介孔层与 Spiro-OMeTAD 间引入 Al₂O₃ 隔离层的方法, 可以在不影响器件自身光电性能的同时, 提高未封装的电池器件在空气中的稳定性 (PCE 保持率由 20% 提高至 48%)。

在此基础上, Kim 与 Park 合作^[49]以乙烯联噻吩 + DPP 为单体, 制备了主链疏水 (接触角 = 105°) 的共聚物 (PDPPDBTE), 并以此为空穴传输层制备了 CH₃NH₃PbI₃ 基钙钛矿太阳电池。由于聚合物主链的疏水作用, 器件的长期稳定性获得了大幅的提高。未封装的电池在相对湿度为 20% 的空气中储存 1 000 h 后, 仍能保持 8.4% 的光电转化效率, 优于参比的 Spiro-OMeTAD 体系 (5.5%)。李冬梅与肖殷合作^[50]以二磷酸酯基联苯 + 含不同双键数目的单醛基三苯胺为原料, 合成了新型小分子 2TPA-*n*-DP (*n* 为分子结构中所含双键数), 并制备了杂化钙钛矿太阳电池 (FTO/TiO₂-NPs/CH₃NH₃PbI₃/2TPA-2-DP/Au), 光电转化效率为 9.1%。电池在空气中避光保存 7 d 后, 光电转化效率仅降低了 9%。

CuI 拥有与 Spiro-OMeTAD 相近的价带能级、优良的导电性和溶液加工性, 且具有较好的空气稳定性。Kamat 等人^[51]制备了以 CuI 为空穴传输层, 稳定性极高的杂化钙钛矿太阳电池。在未封装条件下, 电池在空气中放置 2 h 后, 短路电流保持不变, 优于作为参比的 Spiro-OMeTAD 体系 (下降 10%)。在储存 45 d 后, CuI

电池各项指标仍无明显变化。

Seok 课题组^[21]研究了 I^- , Br^- 掺杂的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 钙钛矿材料太阳能电池的稳定性。发现 I^- 对空气的敏感程度大于 Br^- 。在相对湿度为 55% 的大气中放置 1 d 后, 再将器件转移至相对湿度为 35% 的环境中保存, 发现 I^- 含量高的器件效率显著降低, 而含 Br^- 量为 20% ~ 26% 的体系器件效率无明显变化。

Snaith 课题组^[52]研究了氩气条件封装、未封装、未封装 + 紫外滤光片三种条件下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 杂化钙钛矿太阳能电池的光照稳定性, 发现封装和紫外光照会明显降低电池的稳定性。紫外光照下 TiO_2 介孔光阳极中深能级电子陷阱是影响其稳定型的主要原因。用 Al_2O_3 介孔层替代 TiO_2 介孔光阳极, 在不加紫外滤光片条件下, 1 000 h 后 Al_2O_3 体系的光电流仍保持稳定。

6 结 语

有机-无机杂化钙钛矿电池的出现给低成本、可溶液加工的太阳能电池的研究开辟了新的天地, 为高性能太阳能电池的发展提供了新的途径。目前, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池已经达到了相对较高的光电转化效率, 进一步提高器件效率和稳定性以促进产业化过渡是其必然的发展趋势。此外, 当前的研究主要集中在含铅三卤基钙钛矿材料上, 该类物质具有一定的水溶性, 一旦渗漏至电池外部将对生态环境造成较大的危害, 因此有机-无机杂化钙钛矿材料的无毒化, 提高电池材料的环境友好性, 是其未来发展的重要方向。

参考文献 References

- [1] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, *et al.* Solar Cell Efficiency Tables[J]. *Progress in Photovoltaics*, 2009, 17(1): 85–94.
- [2] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, *et al.* Solar Cell Efficiency Tables (version 41) [J]. *Progress in Photovoltaics*, 2013, 21(1): 1–11.
- [3] Yella A, Zakeeruddin S M, Grätzel M, *et al.* Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency[J]. *Science*, 334(6056): 629–634.
- [4] Alexander H I, Susanna M T, Edward H S, *et al.* Hybrid Passivated Colloidal Quantum Dot Solids[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7, 577–582.
- [5] Liu Z K, Sun Y X, Ma W L, *et al.* High-Efficiency Hybrid Solar Cells Based on Polymer/ $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ Nanocrystals Benefiting from Vertical Phase Segregation[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(40): 5 772–5 778.
- [6] Kim H S, Grätzel M, Park N G, *et al.* Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% [J]. *Scientific Report*, 2012,

- 5: 591–597.
- [7] <http://news.sciencemag.org/breakthrough-of-the-year-2013>.
- [8] Zhou H P, Chen Q, Li G, *et al.* Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells [J]. *Science*, 2014, 345: 542.
- [9] Mitzi D B. Templating and Structural Engineering in Organic-Inorganic Perovskites[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2001, 1: 1–12.
- [10] Mitzi D B, Chondroudis Konstantinos, Kagan Cherie R. Organic-Inorganic Electronics[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1): 29–45.
- [11] Yang Zhisheng (杨志胜), Wu Gang (吴刚), Chen Hongzheng (陈红征), *et al.* A Heterojunction Based on Well-ordered Organic-Inorganic Hybrid Perovskite and Its Photovoltaic Performance(基于有机-无机杂化钙钛矿有序结构的异质结及其光伏性能的研究) [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2011, 69(6): 627–632.
- [12] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Tsutomu Miyasaka, *et al.* Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (2) [R]. Cancun: 210th ECS Meeting, 2006.
- [13] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Tsutomu Miyasaka, *et al.* Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (5) [R]. Washington: 212th ECS Meeting, 2007.
- [14] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, *et al.* Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (11) Honolulu [C]//*Proceedings of 214th ECS Meeting*. 2008.
- [15] Kojima A, Kenjiro T, Miyasaka T, *et al.* Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6 050–6 051.
- [16] Im J H, Lee C R, Park N G, *et al.* 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell [J]. *Nanoscale*, 2011(10): 4 088–4 093.
- [17] Lee M M, Teuscher J, Snaith H J, *et al.* Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites[J]. *Science*, 2012, 338(617): 643–647.
- [18] Burschka J, Pellet N, Grätzel M, *et al.* Sequential Deposition as A Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7 458): 316–319.
- [19] Ogomi Y, Morita A, Shuzi H, *et al.* $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ Perovskite Solar Cells Covering up to 1 060 nm [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(6): 1 004–1 011.
- [20] Qiu J H, Qiu Y C, Yang S H. *et al.* All-Solid-State Hybrid Solar Cells Based on a New Organometal Halide Perovskite Sensitizer and One-Dimensional TiO_2 Nanowire Arrays [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3 245–3 248.
- [21] Noh J H, Im S H, Seok S I, *et al.* Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nano-

- structured Solar Cells[J]. *Nano Letter*, 2013, 13(12): 764–769.
- [22] Koh T M, Boix P P, Baikié T, *et al.* Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, DOI: 10.1021/jp411112k.
- [23] Pang S P, Hu H, Cui G L, *et al.* $\text{NH}_2\text{CH}_3-\text{NH}_2\text{PbI}_3$: An Alternative Organolead Iodide Perovskite Sensitizer for Mesoscopic Solar Cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(3): 1485–1491.
- [24] Eperon G E, Stranks S D, Snaith H J, *et al.* Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3): 982–986.
- [25] Pellet N, Gao P, Grätzel M, *et al.* Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(12): 3151–3157.
- [26] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, *et al.* High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1584–1589.
- [27] Guan J. Syntheses, Characterization, *Properties of Organic-Inorganic Perovskite Compound*[D]. Houston: University of Houston, 2001.
- [28] Hattori T, Taira T, Era M, *et al.* Highly Efficient Electroluminescence from a Heterostructure Device Combined with Emissive Layered-Perovskite and an Electron-Transporting Organic Compound[J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 254(1): 103–108.
- [29] Li W Z, Li J L, Qiu Y, *et al.* Post Modification of Perovskite Sensitized Solar Cells by Aluminum Oxide for Enhanced Performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(38): 11735–11740.
- [30] Liang K, Mitzi D B, Prikas M T. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique[J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(1): 403–411.
- [31] Takeoka Y, Fukasawa M, Matsui T, *et al.* Intercalated Formation of Two-Dimensional and Multi-Layered Perovskites in Organic Thin Films[J]. *Chemical Communications*, 2005(3): 378–380.
- [32] Era M, Hattori T, Taira T, *et al.* Self-Organized Growth of PbI₂-Based Layered Perovskite Quantum Well by Dual-Source Vapor Deposition[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(1): 8–10.
- [33] Era M, Maeda K, Tsutsui T. Self-Organization Approach to Organic/Inorganic Quantum-Well Based on Metal Halide-Based Layer Perovskite[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 331(1): 285–290.
- [34] Malinkiewicz O, Yella A, Lee Y H, *et al.* Perovskite Solar Cells Employing Organic Charge-Transport Layers[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(2): 128–132.
- [35] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition[J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395–398.
- [36] Chen Q, Zhou H, Yang Y, *et al.* Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor Assisted Solution Process[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(2): 622–625.
- [37] Abrusci A, Stranks S D, Snaith H J, *et al.* High Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 124–128.
- [38] Wang J T, Snaith H J, Nicolas R J, *et al.* Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells[J]. *Nano Letters*, 2014, 4(2): 724–730.
- [39] Bi D Q, Grätzel M, Hagfeldt A, *et al.* Using a Two-Step Deposition Technique to Prepare Perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) for Thin Film Solar Cells Based on ZrO₂ and TiO₂ Mesostructures[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(41): 18762–18766.
- [40] Liu D, Kelly T L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(2): 133–138.
- [41] Kim H S, Grätzel M, Park N G, *et al.* High Efficiency Solid-State Sensitized Solar Cell-Based on Submicrometer Rutile TiO₂ Nanorod and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Sensitizer[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2412–2417.
- [42] Bi D, Boschloo G, Schwarzmüller S, *et al.* Efficient and Stable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Sensitized ZnO Nanorod Array Solid-State Solar Cells[J]. *Nanoscale*, 2013, (23): 11686–11691.
- [43] Manseki K, Ikeya T, Yoshida T, *et al.* Mg-Doped TiO₂ Nanorods Improving Open-Circuit Voltages of Ammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(19): 9652–9655.
- [44] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, *et al.* $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27): 3727–3732.
- [45] Chiang Y F, Jeng J Y, Lee M H, *et al.* High Voltage and Efficient Bilayer Heterojunction Solar Cells Based on Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Absorber with Low-Cost Flexible Substrate[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(13): 6033–6040.
- [46] Docampo P, Ball J M, Darwich M, *et al.* Efficient Organometal Trihalide Perovskite Planar-Heterojunction Solar Cells on Flexible Polymer Substrates[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2671–2676.
- [47] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, *et al.* Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells[J]. *Advanced Materials*, 2014, DOI: 10.1002/adma.201400231.
- [48] Niu G, Li W, Meng F, *et al.* Study on the Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films and the Effect of Post-Modification by Aluminum Oxide in All-Solid-State Hybrid Solar Cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(3): 705–710.
- [49] Kwon Y S, Lim J C, Park T, *et al.* A Diketopyrrolopyrrole-Containing Hole Transporting Conjugated Polymer for Use in Efficient

Stable Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells Based on a Perovskite [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1 454 – 1 460.

[50] Wang J, Wang S, Li X, *et al.* Novel Hole Transporting Materials with A Linear Pi-Conjugated Structure for Highly Efficient Perovskite Solar Cells [J]. *Chemical Communications*, DOI: 10.1039/c4cc01637h.

[51] Christians J A, Fung R C, Kamat P V, *et al.* An Inorganic Hole

Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(2): 758 – 764.

[52] Leijtens T, Eperon G E, Snaith H J, *et al.* Overcoming Ultraviolet Light Instability of Sensitized TiO₂ with Meso-Superstructured Organometal Tri-Halide Perovskite Solar Cells[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2 885 – 2 893.

(编辑: 惠 琼)