第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200938

综 合 评 述

钙钛矿太阳电池的研究进展与关键挑战

王爱丽[1]，汪舒蓉[1]，林 红[2]，丁黎明[3]，郝 锋[1]

(1. 电子科技大学材料与能源学院，成都 611731；2. 清华大学材料学院，北京 100084；3. 国家纳米科学中心，北京 100190)

摘 要：有机无机杂化钙钛矿材料具有卓越的光电特性，如高吸收系数、长载流子寿命和扩散长度，且可低温溶液加工，所制备的钙钛矿太阳电池最高认证光电转换效率已达 25.5%，展现出了巨大的商业化前景。本工作将围绕近年来该领域的主要研究进展，从钙钛矿光伏材料的定义与分类开始，重点综述了该类器件在光电转换效率、稳定性、低毒性、大面积制备 4 个方面的研究进展，最后对钙钛矿太阳电池商业化所面临的关键挑战进行了讨论与展望，旨在为未来钙钛矿太阳电池的研究和发展提供参考。

关键词：光电转换效率；叠层器件；稳定性；无机钙钛矿；毒性；锡基钙钛矿；大面积制备
中图分类号：TM914.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1306–17
网络出版时间：2021–06–25

Recent Advances and Critical Challenges of Perovskite Solar Cells

WANG Aili[1], *WANG Shurong*[1], *LIN Hong*[2], *DING Liming*[3], *HAO Feng*[1]

(1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, Sichuan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. The National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract: Organic–inorganic hybrid perovskites exhibit excellent optoelectronic properties, such as high absorption coefficients, long carrier diffusion lengths and lifetimes, low-temperature solution processibility and so on. The highest recorded power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells (PSCs) has reached 25.5%, displaying huge potential for their commercialization. Here, the definition and classification of perovskite semiconductors are first summarized. Subsequently, strategies to enhance the PCE and stability, development of lead-free perovskite alternatives and recent advances in the fabrication of large area devices are highlighted. Last but not the least, the economic feasibility of PSCs and the future prospects for commercialization are also discussed, which could be used as a reference for the future study and development of PSCs.

Keywords: power conversion efficiency; tandem devices; inorganic perovskites; stability; toxicity; Sn-based perovskites; large-area fabrication

太阳电池产业在国民经济中具有战略地位和可观的发展前景。目前市场上的光伏器件 90%为硅基太阳电池(禁带宽度为 1.12 eV，吸收范围为 300~1 200 nm)，实验室最高认证光电转换效率超过 26%，但其成本高昂，制备工艺复杂。铜铟镓硒($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$)禁带宽度在 1.04~1.7 eV，实验室最高光电转换效率为 23.4%，其成本约为晶体硅太阳电池的 1/2~1/3，器件不存在光致衰退问题[1]。由于铟和硒较稀有，其发展受到限制。砷化镓(GaAs)的禁带宽度达 1.43 eV，能有效地吸收太阳光，其理论效率达 28%，但 GaAs 原材料成本高出硅很多。因此开发高效率、低成本的新型太阳电池具有重要的现实意义。其中，钙钛矿太阳电池因成本低、光电转换效率高，成为光伏领域的研究热点。从晶体结构方面进行分析，钙钛矿光伏材料主要是指由阳离子、金属阳离子和卤素离子组成，具有 $CaTiO_3$ 型晶体结构

收稿日期：2020–12–21。　修订日期：2021–01–18。
基金项目：国家自然科学基金(51702038)；四川省科技厅重点研发计划(2020YFG0061)；青年千人计划。
第一作者：王爱丽(1992—)，女，博士研究生。
通信作者：郝 锋(1984—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–12–20.　**Revised date:** 2021–01–18.
First author: WANG Aili (1992—)，female, Doctoral candidate.
Correspondent author: HAO Feng (1984–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: haofeng@uestc.edu.cn

的一类材料，其分子式为 AMX_3。其中，A 为阳离子，如有机阳离子甲胺($CH_3NH_3^+$，MA^+)、甲脒($HC(NH_2)_2^+$，FA^+)，金属阳离子铯(Cs^+)、铷(Rb^+)等；B 一般为二价金属阳离子，如铅离子(Pb^{2+})、锡离子(Sn^{2+})；X 为卤素阴离子，如氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)。6 个卤素阴离子 X^-与一个金属离子 M^{2+}形成 1 个正八面体$[MX_6]^{4-}$，M^{2+}位于正八面体$[MX_6]^{4-}$的中心位置，X^-位于正八面体$[MX_6]^{4-}$的顶点处，并与相邻的八面体共用顶点扩展形成三维空间结构，A^+位于 4 个八面体形成的中心。因此，钙钛矿结构的稳定性和变形程度可以通过容忍因子(t)、八面体因子(μ)进行预测[2]，t 和 μ 由式(1)和式(2)计算得到：

$$t=\frac{r_A+r_X}{\sqrt{2}(r_M+r_X)} \tag{1}$$

$$\mu=\frac{r_M}{r_X} \tag{2}$$

其中：r_A、r_M、r_X 分别为钙钛矿中 A^+、M^{2+}、X^-的离子半径。理想的钙钛矿结构 t 应该接近于 1。当 $0.8\leqslant t\leqslant 1$ 时，钙钛矿可以保持稳定立方晶系结构。当 $t<0.8$ 或 $t>1.0$ 时，钙钛矿会形成 NH_4CdCl_3 型或者 $CsNiBr_3$ 型的晶体结构[3]。μ 可用于评价稳定的正八面体$[MX_6]^{4-}$能否形成。当 $0.414\leqslant\mu\leqslant 0.592$ 时，可以形成稳定的八面体。由于晶体结构的严格限制，只有有限的 A^+、M^{2+}、X^-三者的组合可以构成三维钙钛矿结构。

钙钛矿太阳电池是利用钙钛矿型的有机金属卤化物半导体作为吸光材料，通过光电效应直接把光能转化成电能的装置，属于第 3 代太阳电池。由于钙钛矿材料特殊的结构使其具有优异的光电性质，如吸光系数高、带隙可调、激子结合能低、载流子迁移率高和扩散距离长等。器件的基本结构通常包括平板正结构[4]、介孔正结构[5]、平板反结构[6]等。当光照在钙钛矿材料上，太阳光强度大于其禁带宽度时，钙钛矿吸收光子产生电子–空穴对，被激发的电子从价带跃迁到导带上，流向电子传输层，空穴则流向另一极，形成回路电流。太阳电池的特征表征参数包括开路电压(open-circuit voltage，V_{oc}，光照下电流 J=0 时的电压值)、短路电流(short-circuit current density，J_{sc}，光照下电压 V=0 时的电流值)、填充因子(fill factor，FF，电池的最大输出功率 P_m 与 V_{oc} 和 J_{sc} 乘积的比值)，根据上述参数可以计算出太阳电池的光电转换效率(power conversion efficiency，PCE，太阳电池的最大输出功率与入射的光功率的比值)。

经过短短 10 a 的发展，有机无机杂化钙钛矿太阳电池的研究取得了突破性进展，认证光电转换效率现已达到 25.5%。国内企业界也在积极地推进该类太阳电池的产业化，比如金风科技、三峡资本、协鑫纳米、万度光能、杭州纤纳等公司。然而，钙钛矿太阳电池要走向商业化生产，亟需进一步提升光电转换效率和器件稳定、降低毒性以及克服大面积制造等诸多挑战。

从钙钛矿光伏材料出发，分别对提高电池光电转换效率，提高钙钛矿太阳电池稳定性，降低钙钛矿太阳电池的毒性以及大面积的制备方法的近期显著性研究成果进行概括阐述，对钙钛矿太阳电池研究领域进行总结并展望。

1　钙钛矿光伏材料及分类

目前研究最多的为甲胺铅卤化物($MAPbX_3$)、甲脒铅卤化物($FAPbX_3$)、铯铅卤化物($CsPbX_3$)和铯锡卤化物($CsSnX_3$)及其它们的混合型钙钛矿材料。除了以上钙钛矿材料，近几年一些钙钛矿衍生结构材料被陆续开发出来。如图 1 所示，这些新化合物包括双钙钛矿结构的 A_2MX_6、$A_2MM'X_6$[7–8]，层状或者二聚体结构的 $A_3M_2X_9$，二维钙钛矿 $A_2A'_{n-1}M_nX_{3n+1}$[9]。其中，A_2MX_6 材料可以看成是 AMX_3 去掉一半的 M^{2+}形成，为了维持电中性，M 为+4 价，代表的化合物如 Cs_2SnI_6[10]、Cs_2PdBr_6[11]等。$A_2MM'X_6$ 材料的晶胞可以看成是由 2 个 AMX_3 的立方晶胞构成，其中，相邻的 2 个 B^{2+}被 B^+和 B^{3+}代替，代表的化合物如 $Cs_2AgBiBr_6$[12]、$Cs_2AgBiCl_6$[13]等。$A_3M_2X_9$ 材料可看作为由每 3 个 AMX_3 去掉 1 个 M^{2+}形成的，代表的化合物如 $Cs_3Sb_2I_9$[14]、$Rb_3Sb_2I_9$[15]、$Cs_3Bi_2I_9$[16]。二维钙钛矿材料 $A_2A'_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 是通过引入较大的有机阳离子形成的。

2　光电转换效率的进一步提高

光电转换效率是衡量钙钛矿太阳电池最重要的性能指标，为了进一步提高器件的性能，研究者们在溶剂工程、界面工程、添加剂工程、叠层电池器件等方面开展了大量研究工作。

2.1　溶剂工程

高质量的钙钛矿薄膜是获得高效的钙钛矿太阳电池的关键。而溶液加工制备工艺因其成本低廉，容易获得致密均一、高结晶度的钙钛矿薄膜而被广

泛应用于钙钛矿太阳电池研究。在钙钛矿前驱体溶解过程中，溶剂不仅起到溶解溶质的作用，而且还参与了钙钛矿的结晶过程[17]。溶剂在控制反应速率、形核生长、粗化晶粒等方面起着多重作用，且溶剂的沸点、蒸气压、路易斯碱度、分子大小和互溶性等性质对钙钛矿薄膜的形成过程均有重要影响，是实验室改善钙钛矿薄膜性能的有效方法[17]。Seok 团队使用 γ-丁内酯(GBL)和二甲基亚砜(DMSO)混合溶剂，甲苯(TOL)作为反溶剂，通过形成 MAI-PbI_2-DMSO (MAI:碘化甲胺；PbI_2:碘化铅)中间相制备均匀且致密的钙钛矿层，显着提高器件光电转换效率。这种方法大大改善了传统一步溶液法制备的钙钛矿薄膜针状形貌且覆盖不完整等缺点[18]。从生长动力学方面进行分析，低温和慢速结晶通常形成结晶度低、缺陷高、晶粒小的钙钛矿薄膜，不利于高质量钙钛矿太阳电池的制备。黄劲松团队使用挥发性非配位溶剂与 Pb^{2+}和低挥发性配位溶剂混合，实现了在室温下制备快速结晶的高质量钙钛矿薄膜。N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、DMSO 与 Pb^{2+}有很强的配位能力，而 2-甲氧基乙醇(2-ME)、GBL、乙腈(ACN)配位能力较差，这和供体数(D_N)结果一致。该团队通过将 2-ME 和 ACN 作挥发性非配位溶剂、DMSO 作低挥发性配位溶剂联用，制备出高度致密均匀的钙钛矿薄膜[19]。Alex 团队利用不同前驱体溶剂的配位能力，即二甲基乙酰胺(DMAc)主溶剂中添加强配位的 DMSO 和弱配位的甲苯(TOL)，调节胶体性质从而精确控制二维 Ruddlesden–popper 钙钛矿薄膜中相组分和分布(图 2a)。动态光散射的结果表明，配位作用越弱，胶体尺寸越大(图 2b)。基于$(TEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ (n=3) (TEA: 噻吩乙胺)的器件光电转换效率高达 14.68%[20]。一些绿色溶剂也被用于钙钛矿的结晶调控[21]。李永舫团队联合梯度热退火技术和绿色反溶剂异丙醇的协同效应(图 2c)，精确控制 α-$CsPbI_2Br$ 晶体生长，制备超过 1 μm 颗粒尺寸的全无机钙钛矿薄膜[22]。

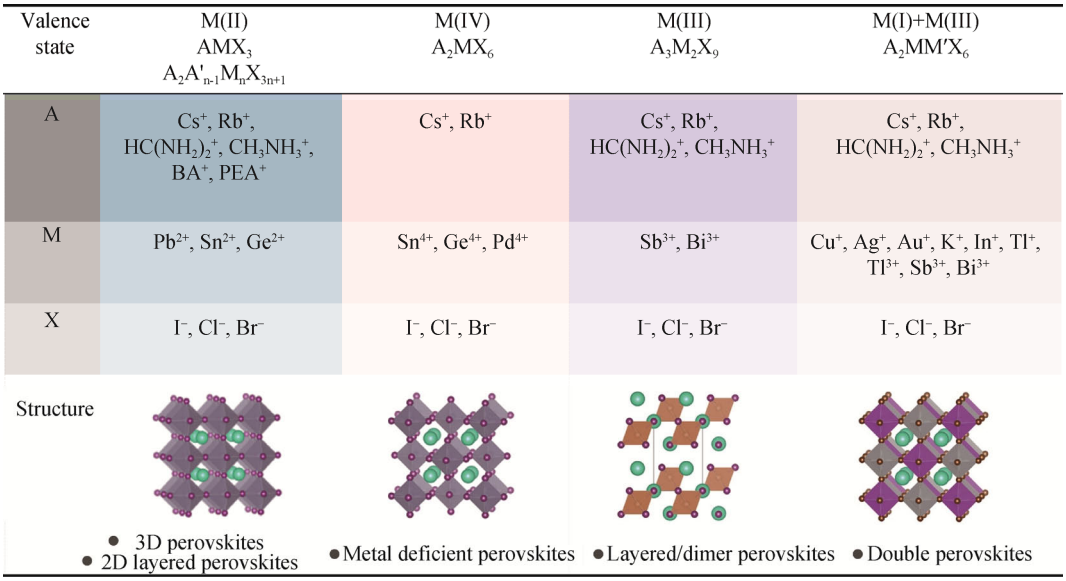


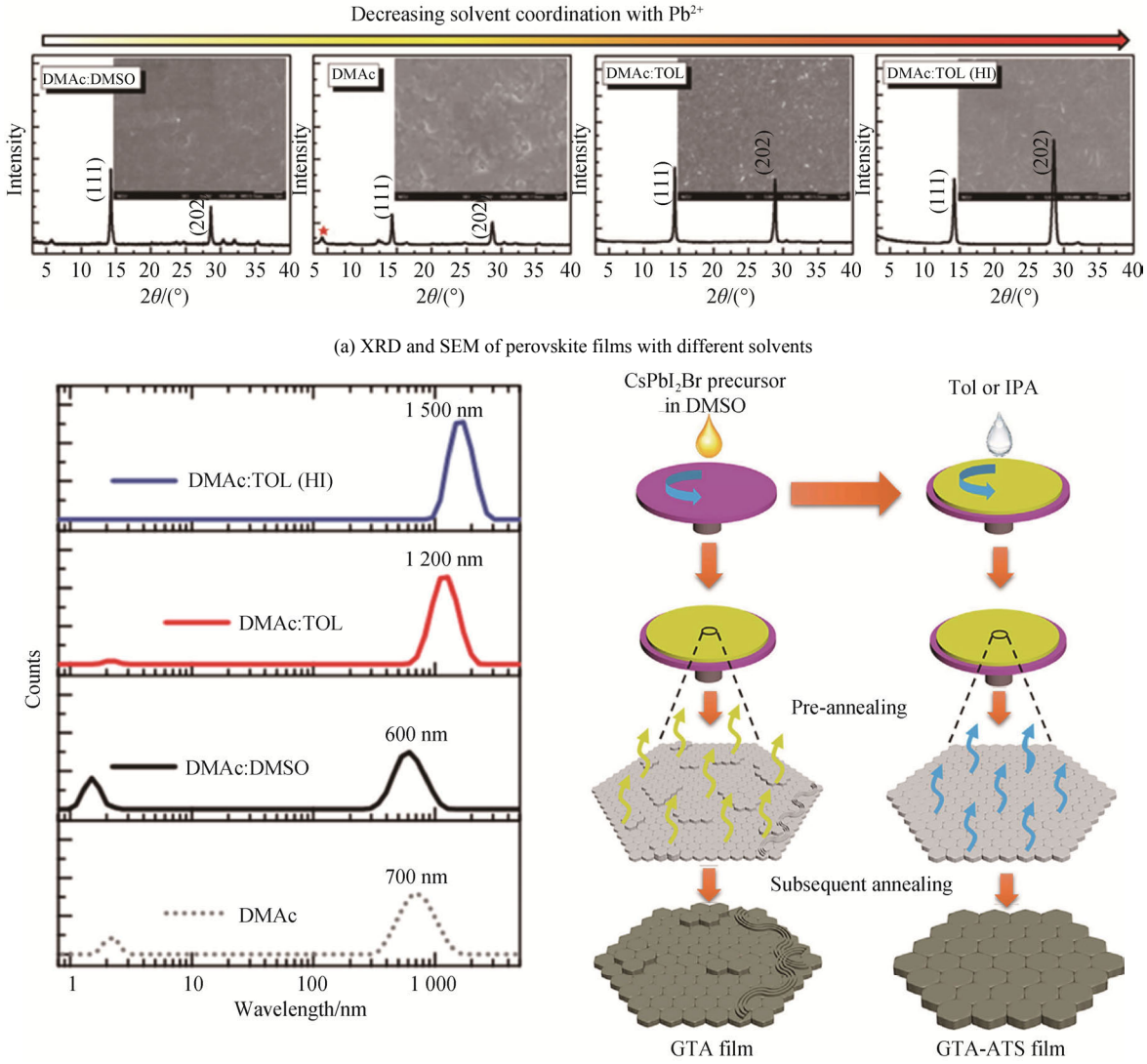
图 1 AMX_3 型钙钛矿材料及其几类衍生物的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of AMX_3 perovskites and several derivatives

上述传统溶剂的沸点通常较高，在热退火后容易形成缺陷杂质，影响钙钛矿薄膜的均匀致密性。由于 DMSO 的低挥发性，DMSO–PbI_2 中间体生长受温度局限性，这对控制高温退火钙钛矿材料的生长极为不利。刘生忠团队将常温下为固体的羟基乙酸(GA)加入钙钛矿前体溶液中调节钙钛矿结晶。在 DMSO 低温升华后，GA 在高温(100~150 ℃)升华。与 DMSO-PbI_2 配位能力相比，GA 和 Pb^{2+}之间形成更强的配位作用，该钙钛矿太阳电池最终实现了 21.32%的光电转换效率[23]。Kanatzidis 团队同样通过溶剂工程学，在前驱体溶液中加入少量的氢碘酸(HI)，晶体在垂直方向择优生长，这种基于(3AMP)$(MA_{0.75}FA_{0.25})_3Pb_4I_{13}$ (AMP: 3-(aminomethyl) piperidinium) 的器件实现了 12.04%的光电转换效率[24]。

溶剂工程中从中间体到钙钛矿膜的转化过程，通常进行热退火工艺去除溶剂，这是一个耗时且耗能的过程。此外，在加热和冷却过程，钙钛矿薄膜与衬底热应力失配而产生晶格应变，从而加速钙钛矿材料的降解。为了简化钙钛矿薄膜的制备过程并

降低生产成本，Padture 团队提出了溶剂萃取理念，通过把钙钛矿前驱体溶液涂覆在基板上，涂覆的基板在室温下立即浸入另一种溶剂，实现高效提取前驱溶剂并诱导快速结晶。这种在室温下诱导高质量的钙钛矿薄膜快速结晶方法非常适用于大面积混合钙钛矿薄膜的制备[25]。



(a) XRD and SEM of perovskite films with different solvents

(b) Size distribution of precursor solutions

(c) Schematic illustration of GTA-ATS

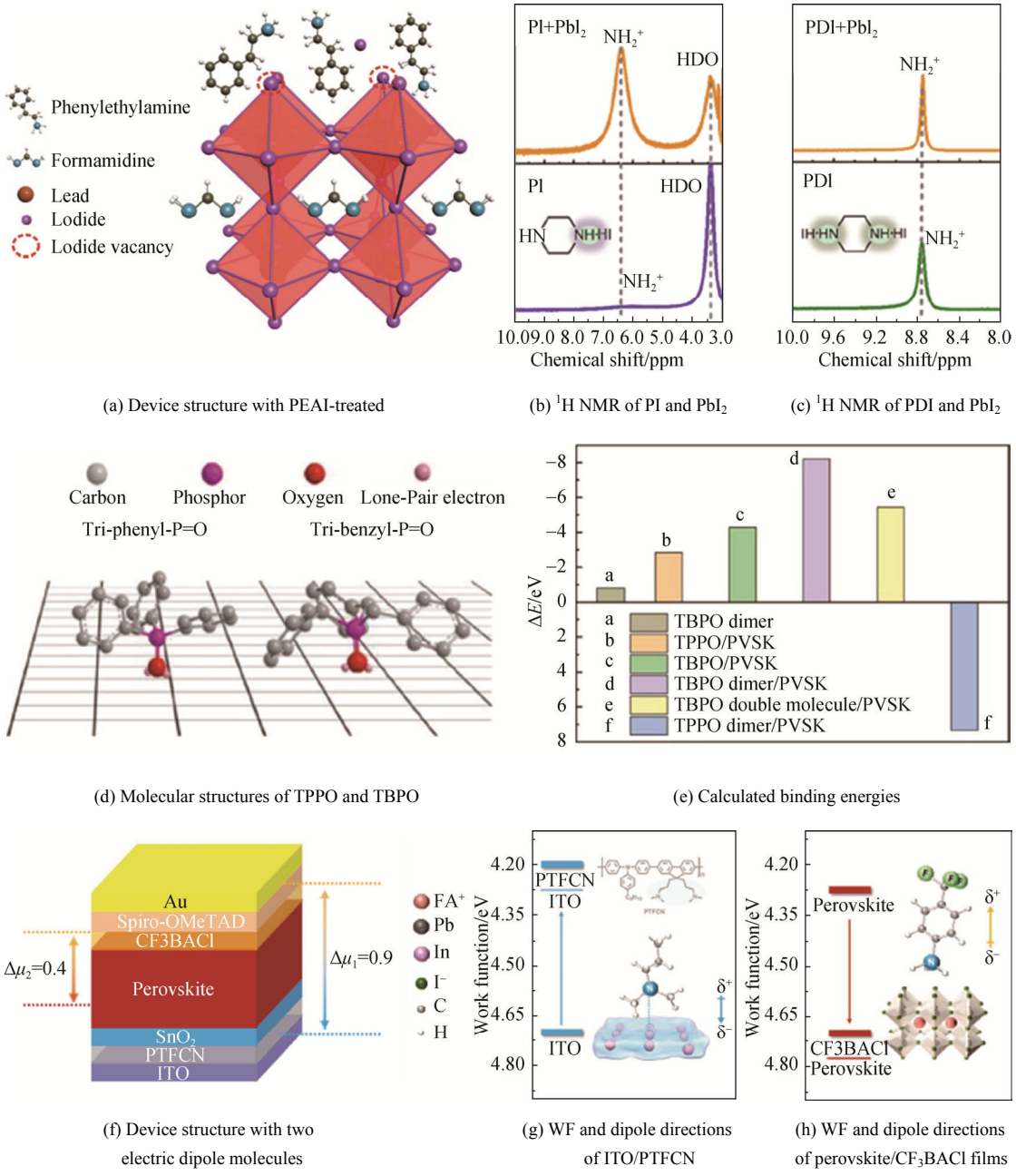
图 2　不同溶剂制备的钙钛矿薄膜 X 射线衍射，扫描电子显微镜及前驱体溶液的尺寸分布[20]、梯度热退火(GTA)和梯度热退火-反溶剂联合退火(GTA-ATS)流程示意[22]

Fig. 2　X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) of perovskite films, size distribution of precursor solutions with different solvents[20]; (c) Schematic illustration of gradient thermal annealing (GTA) or GTA-antisolvent (ATS) (GTA-ATS) processing[22]

2.2　界面工程

典型的钙钛矿太阳电池在钙钛矿层上下有 2 个电荷传输层(电子传输层和空穴传输层)，其界面处容易形成非辐射复合中心，增加载流子复合和开路电压损失，降低器件的光电转换效率和稳定性。因此，界面工程被认为是进一步提高光电转换效率的有效途径。黄维团队报道了多巴胺修饰二氧化锡(SnO_2)和钙钛矿的界面，增加了 SnO_2 亲水性，促进钙钛矿膜的高质量转变，所制备的器件光电转换效率明显提高到 16.65%，同时改善了器件稳定性[26]。Grätzel 团队 2018 年报道了对有孔的钙钛矿表面进行碘化处理(碘溶解在异丙醇中)来钝化表面陷阱态，器件光电转换效率提高到 21.65%，开路电压提高至 1.24 V，而开路电压损失仅为 0.37 V。同时在 20、50 ℃和 65 ℃条件下，连续光照下 500 h 后器件仍保持初始光电转换效率的 96%、90%和 85%，这是迄今为止报道的最稳定的平板钙钛矿光伏器件之一[27]。本课题组使用乙醇/氯苯溶剂处理钙钛矿和电

子传输材料界面，制备高取向性的 $MAPbI_3$ 薄膜。界面处理使得晶粒尺寸增大，缺陷浓度降低[28]。游经碧团队采用苯乙基碘化铵(PEAI)后处理混合钙钛矿 $FA_{1-x}MA_xPbI_3$(图 3a)，PEAI 的存在钝化了薄膜表面缺陷，减少表面缺陷和抑制非辐射复合，进而所制备的平板钙钛矿太阳电池取得了 23.6%的高光电转换效率，认证稳态光电转换效率达到了 23.32%[29]。香港城市大学 Alex 团队报道了一种双功能分子-哌嗪碘化物(piperazinium iodide，PI)，该分子的同一个六元环中 R_2NH、$R_2NH_2^+$官能团同时展现出给电子和拉电子效应，与钙钛矿表面的不同末端反应。该器件在反式结构中获得 23.37%的光电转换效率(认证光电转换效率 22.75%)。与 PDI (piperazinium diiodide)的核磁共振氢谱相比(图 3b，图 3c)，PI 中 R_2NH



(a) Device structure with PEAI-treated (b) ^{1}H NMR of PI and PbI_2 (c) ^{1}H NMR of PDI and PbI_2

(d) Molecular structures of TPPO and TBPO (e) Calculated binding energies

(f) Device structure with two electric dipole molecules (g) WF and dipole directions of ITO/PTFCN (h) WF and dipole directions of perovskite/CF_3BACl films

图 3 PEAI 表面钝化的器件结构[29]、PI、PI 和 PbI_2 以及 PDI、PDI 和 PbI_2 的核磁共振氢谱、三苯基氧膦(TPPO)和 TBPO 的分子结构、计算的配位作用和相互作用的结合能[33]、2 种界面偶极材料修饰的器件结构图、ITO/PTFCN(氧化铟锡/二甲氨基)和钙钛矿/CF_3BACl(三氟化物)的功函数(WF)变化和偶极子方向示意图[34]

Fig. 3 Device structure with PEAI-treated[29]; ^{1}H NMR spectra of PI and PI + PbI_2, PDI and PDI+PbI_2[30]; Molecular structures of triphenylphosphine oxide (TPPO) and tribenzylphosphine oxide (TBPO); Calculated binding energies; Device structure with two electric dipole molecules modified; Schematic diagrams of wok function (WF) changes and dipole directions of ITO/PTFCN (Indium tin oxide /dimethylamino) and perovskite/CF_3BACl (trifluoride) films[34].

和 PbI_2 具有更强相互作用。同时，使用含有极性质子溶剂(异丙醇)的常规沉积方法会导致下部钙钛矿层的不稳定和器件性能的衰减[30]。Bawendi 团队报道了一种独特的选择性前体溶解(SPD)策略，获得23.4%最优器件光电转换效率(22.6%的认证稳态光电转换效率)，即使用前体/溶剂组合(直链烷基溴化铵/氯仿)在钙钛矿薄膜上原位合成层状钙钛矿(LP)。SPD 策略能够最有效地将各种钝化层合成到三维钙钛矿层上且无破坏性，并抑制钙钛矿正交相和非晶相的形成来最大化提升器件性能和稳定性[31]。高鹏课题组采用具有大体积的 1-萘甲胺碘(NMAI)来钝化钙钛矿表界面，开路电压最高达到 1.20 V，光电转换效率超过 21%。一方面，NMAI 在强极性溶剂中与 PbI_2 混合可一步旋涂形成二维钙钛矿；另一方面，NMAI 在弱极性溶剂(异丙醇)中后处理三维钙钛矿薄膜时，仅形成极少量的二维钙钛矿，从而钝化钙钛矿的表面离子缺陷，并且 NMAI 与钙钛矿表面相互作用形成界面偶极而改善界面的能带匹配[32]。

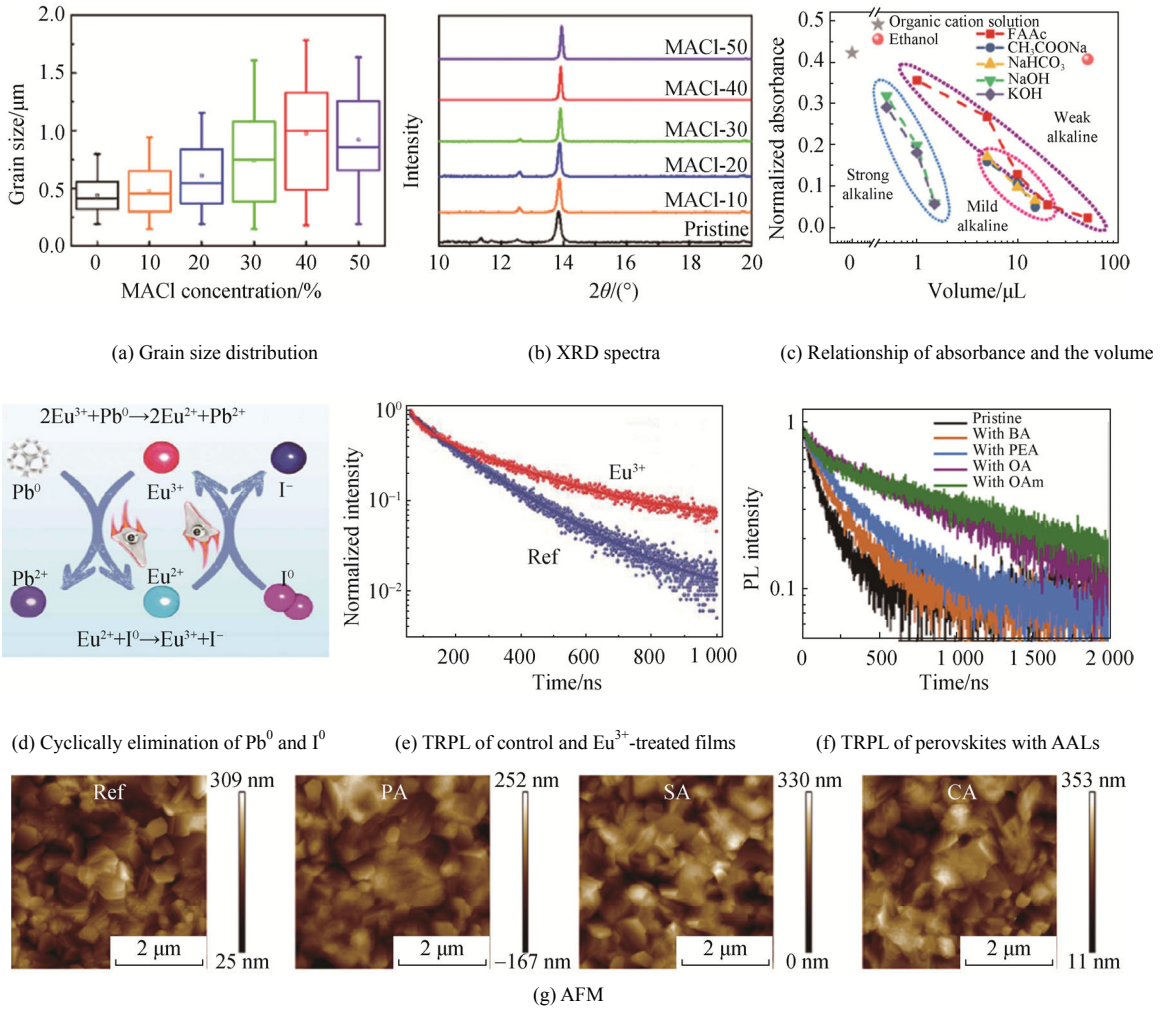
在钙钛矿太阳电池中，不同功能层材料形成的界面，可能造成能级弯曲和电荷传递，进而影响界面处的能级匹配。能级的不匹配会造成载流子在界面传输过程中能量严重损耗，降低器件的光电转换效率，因此界面工程被认为是提升高效界面传递的重要途径之一。此外，自组装分子的界面修饰也是提高钙钛矿太阳电池性能的有效手段，它能调节界面的功函，降低接触电阻，近年来成为钙钛矿界面工程的研究热点。孟庆波、李冬梅团队采用氧化三苄基膦(TBPO)对二氧化钛(TiO_2)界面进行钝化处理，TBPO 分子间 π–π 共轭诱导结构，以及 TBPO-钙钛矿配位作用(—P==O—Pb 键)协同钝化钙钛矿薄膜表面(图 3d，图 3e)，获得了超过 22%的光电转换效率。TBPO 和钙钛矿层更大的结合能(–4.2 eV)使钙钛矿太阳电池具有更好的稳定性[33]。吴春桂课题组开发 2 种新型界面偶极材料(图 3f~图 3h)：含胺基高分子促进电子的定向传输以及含氟小分子提升空穴定向传输，2 种偶极材料可最大化钙钛矿太阳电池的内建电场，协同提高钙钛矿太阳电池的效能，最高光电转换效率为 21.5%，具有良好重现性和稳定性[34]。本课题组将具有空穴传输能力的腺嘌呤作为氧化镍和钙钛矿的界面传输材料，在调节氧化镍能级的同时钝化其缺陷，基于 $MAPbI_3$ 的反式平板器件光电转换效率达 18.96%，开路电压提高至 1.06 V[35]。

2.3　添加剂工程

添加剂被广泛用于高效、稳定、无回滞的钙钛矿太阳电池制备中，是优化钙钛矿太阳电池的有效手段之一，其可以是盐、聚合物等。添加剂种类的多样性主要是由于和 Pb^{2+}、I^-配位能力的不同。Mitzi 团队在钙钛矿前体溶液中添加硫氰酸铅可以显著增大其薄膜的晶粒尺寸，降低晶界的电导率，从而使钙钛矿太阳电池的迟滞降低，填充因子提高，界面钝化的平板器件实现了 18.42%的稳态光电转换效率[36]。Kim 等将甲基氯化铵(MACl)添加入 $FAPbI_3$ 钙钛矿中(图 4a，图 4b)。在无需退火的情况下，MACl 通过阳离子位点成功地诱导合成了超纯 $FAPbI_3$ 的立方相，显著提升了颗粒尺寸和晶体质量[37]。方国家等发现 MACl 能够很好地调节 PbI_2 和 FAI 反应，在室温下即可调节相变，在热退火过程中调节中间相的结晶和分解平衡[38]。Grätzel 团队报道了去离子水添加剂和 DMF 蒸汽的协同效应并通过 2 步旋转涂布方法制备高质量的钙钛矿薄膜，去离子水的引入有助于 MAI 穿透厚的 PbI_2 形成 $MAPbI_3$ 厚膜，并通过减慢钙钛矿的结晶速率来形成更大的晶粒，还可以与 DMF 蒸汽协同控制钙钛矿颗粒的溶解[39]。关于碱金属添加剂的掺杂，剑桥大学卡文迪许实验室 Stranks[40]、美国麻省理工学院 Correa-Baena[41]、韩国成均馆大学 Park[42]等指出适量的碱金属离子掺杂可增强钙钛矿电荷-载流子寿命，降低器件回滞现象[43]。周欢萍团队报道添加剂的碱度是影响钙钛矿薄膜结晶动力学和光电性能的重要参数，少量的强碱性氢氧化钾(KOH)足以消除前驱体中的碘(I_2)(图 4c)[44]。该团队也报道了一种能充当“氧化还原反应”来回穿梭的铕离子(Eu^{3+}-Eu^{2+})，在周期性的转化中同时氧化 Pb^0 并还原 I^0(图 4d，图 4e)，铕离子的添加有效抑制了非辐射复合[45]。Bakr 等使用不同链长的表面锚定烷基胺配体(AALs)来改善混合卤化物钙钛矿薄膜的光电性能，获得具有明显(110)取向的薄膜，抑制载流子的非辐射复合，同时提高了载流子的迁移率和扩散长度(图 4f)[46]。

杨阳等报道了 3 种结构相似但官能团不同的氨基酸分子，其中 2-氨基乙基膦酸(PA)分子在供电子氧原子上具有较强的局域负电荷，与带正电的缺陷具有较高的相互作用能，从而产生更大的钝化效应，降低钙钛矿薄膜的缺陷密度，提高了薄膜的颗粒尺寸(图 4g)[47]。Snaith 团队报道将离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($BMIMBF_4$)加入钙钛矿薄膜

中，在提高器件的光电转换效率的同时极大地提高了器件的长期稳定性。封装器件在 70~75 ℃并置于连续模拟的全光谱光下 1 800 h 后，光电转换效率衰减只有 5%，并估计器件性能降至 80%所需的时间大约是 5 200 h[48]，且薄膜晶粒尺寸增大了 6 倍，光致发光寿命增加了 4.33 倍。优化后的太阳电池达到了 23.48%的认证光电转换效率[37]。同年，该团队在钙钛矿中掺杂 1-丁基-1-甲基哌啶四氟硼酸酯($[BMP]^+[BF_4]^-$)，这种离子液体的加入非常有利于钙钛矿/硅叠层太阳电池的构建[49]。杨阳团队提出一种长链聚合物形成大分子中间相的策略，这种聚合物-钙钛矿交联剂最大限度减少了晶粒间的电解耦现象，具有优异的抗湿、抗光和抗热性能[50]。本课题组将四氮唑加入钙钛矿前驱体，通过与 Pb^{2+}的相互作用调控钙钛矿的结晶，制备出稳定且光电转换效率超过 20%的平板反结构 $MAPbI_3$ 器件[51]。其他材料如碳纳米管、石墨烯等已报道能增强吸收上层的光捕获特性，提高光伏性能[52]。



(a) Grain size distribution (b) XRD spectra (c) Relationship of absorbance and the volume

(d) Cyclically elimination of Pb^0 and I^0 (e) TRPL of control and Eu^{3+}-treated films (f) TRPL of perovskites with AALs

(g) AFM

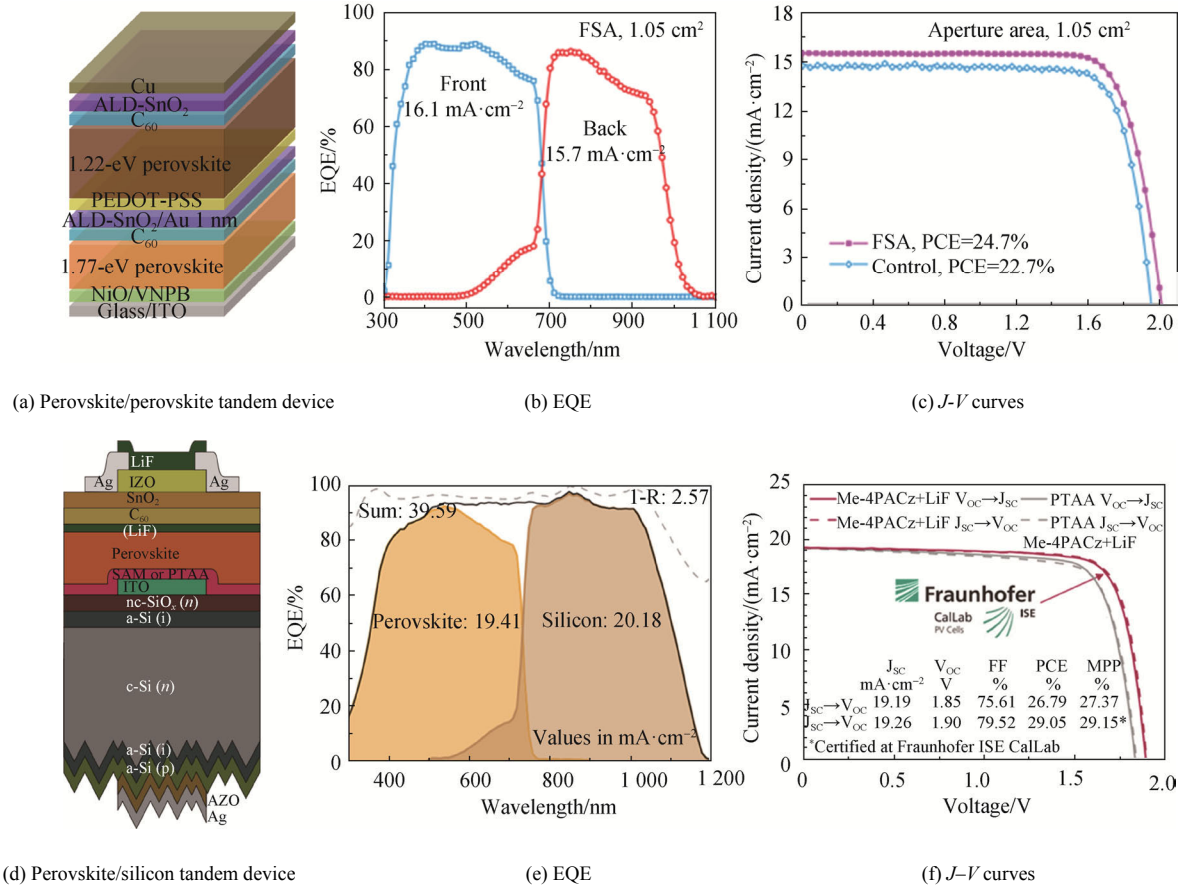
图 4 不同 MACl 掺杂量的颗粒尺寸分布、XRD[37]、不同添加剂溶液的吸收[44]、Eu^{3+}–Eu^{2+}离子对循环消除 Pb^0 和 I^0 缺陷示意、Eu^{3+}处理前后钙钛矿薄膜的时间分辨光致发光(TRPL)光谱[45]、含不同链长 AALs 分子钙钛矿薄膜的 TRPL[46]、原子力显微镜(AFM)[47]

Fig. 4 Grain size distribution and XRD spectra as a function of the MACl contents[37]; Normalized absorbance with different additives as a function of the volume[44]; Diagram of cyclically elimination of Pb^0 and I^0 defects and regeneration of Eu^{3+}–Eu^{2+} metal ion pair. Time-resolved photoluminescence (TRPL) spectra of control and Eu^{3+}-treated films[45]; TRPL of perovskite with AALs with different alkyl-chain lengths[46]; Atomic force microscopy (AFM) images of perovskite films with or without additives[47].

2.4 叠层电池

为了突破单结太阳电池的 Shockley–Queisser 极限，研究者在钙钛矿基叠层电池(包括钙钛矿/钙钛矿(全钙钛矿)和钙钛矿/硅)中做出了巨大努力。晶硅技术的理论光电转换效率是 29.3%，单结钙钛矿的理论光电转换效率是 33%，多结钙钛矿的光电转换效率可以高达 47%。提高光伏器件光电转换效率的核心为改善器件的能带结构。调控钙钛矿组分可以

调节带隙，此外制备不同带隙的多结叠层太阳电池也是提高光电转换效率的重要方向之一。朱凯团队 2019 年报道了 Sn—Pb 叠层电池并用硫氰酸胍作为添加剂改善了 Sn—Pb 混合钙钛矿薄膜的结构和光电子性质，其缺陷密度降低了 10 倍，载流子寿命大于 1 μs，扩散长度为 2.5 μm，实现了光电转换效率>20%的低带隙钙钛矿太阳电池。当与更宽带隙钙钛矿器件串联时，实现了 25%的高效四端和 23.1%的高效两端全钙钛矿多晶薄膜叠层电池[53]。2020 年，叠层光伏器件实现了更大的突破。谭海仁团队在窄带隙前驱体中添加两性离子还原剂甲脒亚磺酸(FSA)，甲脒亚磺酸能稳定存在于钙钛矿薄膜中，对窄带隙薄膜有抗氧化作用，最终提升电池的稳定性。所制备的大面积(1.05 cm^2)钙钛矿/钙钛矿叠层器件光电转换效率为 24.2%，是目前全球钙钛矿/钙钛矿叠层电池最高认证光电转换效率(图 5a~图 5c)[54]。硅能将大部分太阳光的红外/近红外转化为电能，而钙钛矿化合物则主要利用光谱的可见光部分。因此，由硅和钙钛矿制成的叠层电池比单独的单个电池可实现更高的光电转换效率。德国 Helmholtz 环境研究中心通过带宽为 1.68 eV 钙钛矿以及自组装的甲基取代咔唑单分子层的空穴选择性接触，最大程度地抑制非辐射载流子复合，所制备的钙钛矿/硅叠层电池获得目前最高认证光电转换效率为 29.1%(图 5d~图 5f)。低理想因子(1.26)和高单结填充因子(84%)加速了空穴提取，叠层器件开路电压高达到 1.92 V。未封装器件于空气中运行 300 h 后，保持其初始光电转换效率的 95%[55]。



(a) Perovskite/perovskite tandem device　(b) EQE　(c) *J-V* curves

(d) Perovskite/silicon tandem device　(e) EQE　(f) *J–V* curves

图 5　钙钛矿/钙钛矿叠层电池和钙钛矿/硅叠层电池的器件结构、外量子效率光谱(EQE)、电流-电压曲线[54–55]

Fig. 5　Device structure, the external quantum efficiency (EQE) and *J–V* curves of perovskite/perovskite and perovskite/silicon tandem solar cell[54–55].

3.　电池稳定性提升

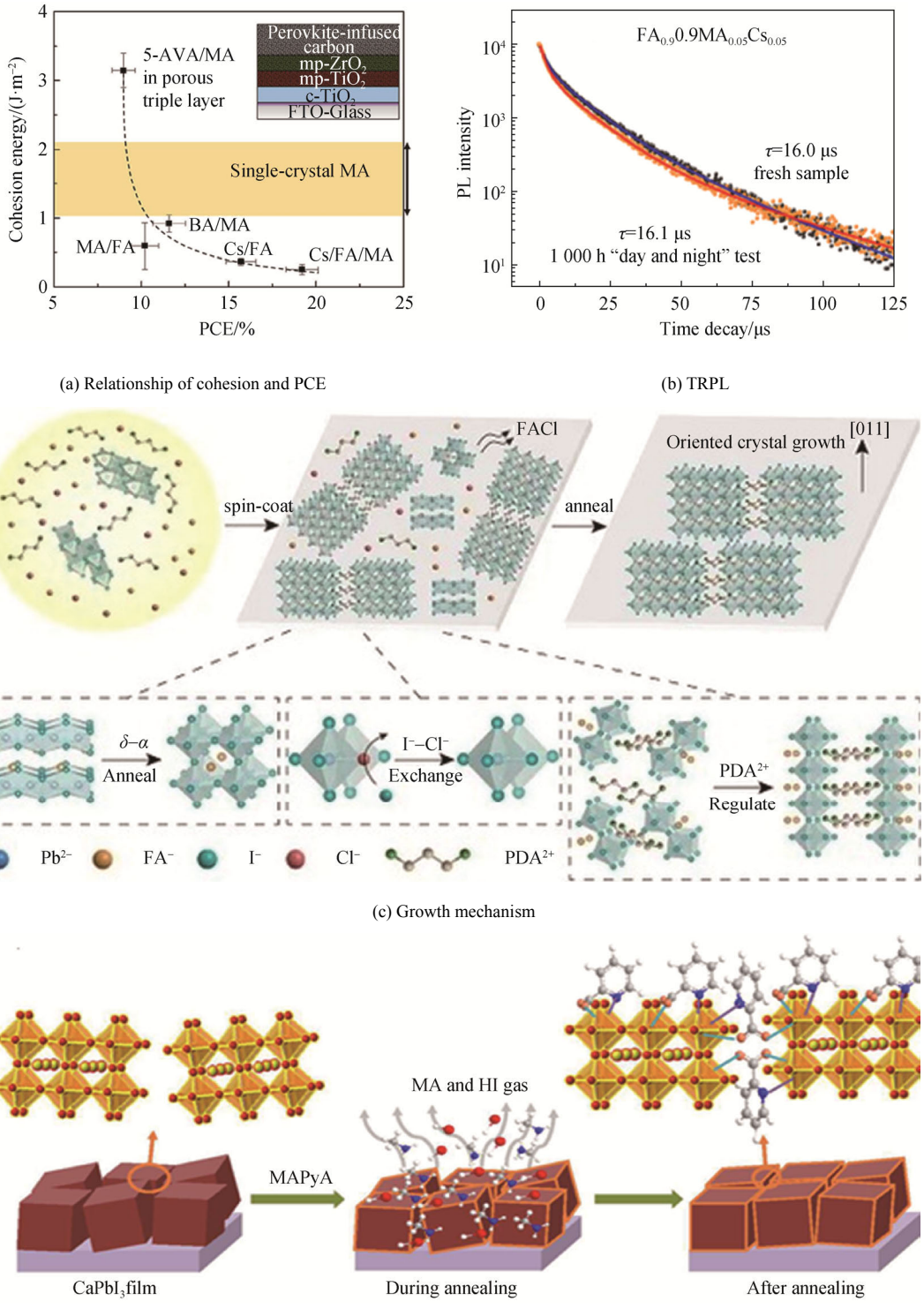
韩礼元团队对钙钛矿太阳组件进行了性价比分析，在光电转换效率大于 12%，使用寿命超过 15 a，其平均成本为 3.5~4.9 US cents/KWh 时，低于传统能源成本[56]。硅电池的寿命要求是 25 a，有机无机杂化金属卤化物钙钛矿容易受到湿度、温度、光照、紫外线等的影响，发生分解使得钙钛矿太阳电池光电转换效率下降，稳定性较差。因此钙钛矿太阳电池面向产业化应用，使用寿命仍是最关键的技术指

标，因此很多研究工作旨在提高钙钛矿太阳电池的稳定性。提高钙钛矿太阳电池稳定性有 2 种基本思路：一是改善钙钛矿材料本征稳定性，抑制其分解；另一种是寻找合适的传输层材料或封装材料使电池与环境隔绝，阻碍钙钛矿材料接触水等。在第 1 种方法中，通过组分工程来提高钙钛矿本征稳定性是科学高效的策略。首先，大量研究证明，*A* 位混合有机阳离子可以提高其稳定性。Dauskardt 团队报道了含 MA^+、FA^+、BA^+(丁胺离子)和 5-氨基戊酸阳离子(5-AVA^+)钙钛矿的内聚能(图 6a)，证明了器件机械稳定性和光电转换效率之间的关系。高效器件具有较低的内聚能，是由于阳离子和 PbI_2 添加剂造成的晶粒尺寸减小所致。由多种阳离子组成的钙钛矿比单阳离子钙钛矿表现出更好的稳定性，因此更具商业可行性[57]。田中群团队优化出高效混合阳离子钙钛矿组分，$(FAPbI_3)_{0.9}(MAPbBr_3)_{0.05}(CsPbBr_3)_{0.05}$，且在 10 000 h 的水氧稳定性和 1 000 h 的光稳定性测试后仍能维持其结构稳定性。此组分的载流子寿命长达 16 μs，且 1 000 h 测试后寿命基本没有变化(图 6b)[58]。

其次，通过引入长链有机阳离子形成低维钙钛矿可以有效提高材料的本征稳定性。陈红征团队制备了 $C(NH_2)_3(CH_3NH_3)_3Pb_3I_{10}$ (*n*=3)的二维层状钙钛矿，其中胍(GA^+)和 MA^+用作间隔阳离子。用具有疏水性的苯乙铵(PEA^+)替代少量的 MA^+，可以钝化钙钛矿薄膜的陷阱态，制备的器件开路电压增加到 1.1 V，并获得 10.12%的光电转换效率。GA^+的器件表现出优异的热稳定性和湿度稳定性。未封装器件在 20%相对湿度下放置 30 d 后，仍能保持约 80%的起始光电转换效率[59]。Grätzel 团队构建一个超稳定的二维/三维$(HOOC(CH_2)_4NH_3)_2PbI_4/MAPbI_3$钙钛矿结，二维/三维形成了一个特殊的渐进多维界面，在碳基结构中光电转换效率最高可达 12.9%，在介孔钙钛矿太阳电池中光电转换效率可达 14.6%，而且采用完全可打印的工业规模工艺制造了 10 cm×10 cm 的太阳模块，光电转换效率可达 11.2%，且在标准光照条件下，模块在超过 1 000 h 后性能没有明显衰减[60]。该团队也将五氟苯基乙基铵(FEA)碘化铅$[(FEA)_2PbI_4]$(超疏水性二维钙钛矿)沉积到三维钙钛矿薄膜表面形成高效双层二维/三维架构。全氟化苯单元赋予间隔层超疏水特性，保护钙钛矿免受环境湿气的影响。FEA 改性的光伏器件实现了 22.2%的光电转换效率，且未封装的二维/三维器件在潮湿空气中连续光照 1 000 h 后保持 90%的初始光电转换效率，显示出优异的耐湿性[61]。陈刚课题组研发了一种新型的不含 MA 的二维 Dion-Jacobson 相(DJ)钙钛矿结构(图 6c)，其通式为$(PDA)(FA)_{n-1}Pb_nI3_{n+1}$(丙烷二胺(PDA))。在这种 FA 基的二维 DJ 相钙钛矿材料中，FA 可以有效地提高钙钛矿薄膜的热稳定性，PDA 则通过氢键作用链接两层钙钛矿面来提高载流子的传输能力[62]。

小的无机阳离子 Cs^+等取代 *A* 位有机阳离子，即纯无机钙钛矿具有良好的热稳定性[63]。2015 年，Snaith 等首次制备了 $CsPbI_3$ 太阳电池，光电转换效率仅为 2.9%[64]。无机钙钛矿存在显著的缺点是在常温下容易发生相变，转化为非光活性相，且光活性相一般是在高温下(>250 ℃)条件下制备得到的，这对能源的消耗较大，也会限制其在柔性和叠层电池中的应用。Hayase 等报道了黄原酸诱导的硫对全无机钙钛矿掺杂提高其相稳定和器件性能[65]。2018 年，游经碧等通过溶剂控制生长方法，制备了高质量的光伏相 $CsPbI_3$ 薄膜，器件光电转换效率高达 15.7%[66]。赵一新团队将二甲基碘化铵(DMAI)添加剂引入 $CsI+PbI_2$ 前体中，调控钙钛矿的结晶和形貌。通过优化的 DMAI 添加剂含量和苯基三甲基氯化铵(PTACl)的钝化，最终制备光电转换效率为 19.03%的 $CsPbI_3$ 太阳电池。在 500 h 连续光照后，仍保留了初始光电转换效率的 90%，证明了其良好的光稳定性[67]。最近，Seok 团队采用界面工程在空气中制备高光电转换效率 $CsPbI_3$ 太阳电池。通过滴加 MACl 溶液加快其结晶制备均匀无针孔的薄膜，并采用辛基碘化铵钝化薄膜表面缺陷。优化的器件具有 20.37%的光电转化效率[68]。Hong 团队于使用动态热风辅助法在空气中制备高效稳定的铟铕掺杂的 $CsPbI_2Br$ 器件。此方法可获得高质量大面积钙钛矿薄膜，铟铕掺杂提高器件稳定性。优化的器件光电转换效率为 17.46%。未封装器件分别在 65 和 85 ℃条件下老化 400 h，仍具有大于 95%和 75%的初始光电转换效率[69]。无机钙钛矿反式器件也取得了巨大的研究进展。本课题组采用高导电性、无毒的离子液体材料 $BMIMBF_4$ 修饰 $CsPbI_2Br$ 表面，可以降低能量损失，抑制相转变。未封装的器件在氮气氛围中保存超过 1 000 h，仍能保持约 87%的初始光电转换效率[70]。方俊锋团队采用 MAPyA (methylammonium pyridine-2-carboxylic)修饰全无机钙钛矿薄膜，当薄膜进行 100 ℃退火时，MAPyA 分解为 MA 气体与 PyA^-。MA 气体可以原位修复疏松的 $CsPbI_3$ 薄膜并降低缺陷。PyA^-不仅能钝化晶界，还与 $CsPbI_3$ 钙钛矿相互作用，从而抑制铅碘八面体的扭转，进而抑

制其相变。优化后的全无机反式器件具有 16.67%的光电转换效率，未封装的器件在相对湿度 30%下运行 1 800 min 后仍能保持初始光电转换效率的 81.31%(图 6d)[71]。



(a) Relationship of cohesion and PCE

(b) TRPL

(c) Growth mechanism

(d) Schematic diagram of the role of MAPyA

图 6　不同阳离子的平均内聚能和光电转换效率的关系[57]、光稳定性测试前后$(FAPbI_3)_{0.9}(MAPbBr_3)_{0.05}(CsPbBr_3)_{0.05}$ 的 TRPL[58]、FAC1 辅助二维钙钛矿薄膜的生长[62]、MAPyA 作用示意图[71]

Fig. 6　Measured average cohesion and PCE as a function of cation composition[57]; TRPL comparisons of $(FAPbI_3)_{0.9}(MAPbBr_3)_{0.05}(CsPbBr_3)_{0.05}$ before and after light stability test[58]; Schematic illustration depicting the microscopic growth mechanism of the two dimensional perovskite film with FACl[62]; Schematic diagram of the role of MAPyA[71].

传输层添加剂可提高其载流子浓度，减少串联电阻及界面电荷传输阻抗[72]，而且一些疏水性添加剂可以提高器件稳定性。Ahmad 团队通过采用 *n*-杂环疏水离子液体，1-丁基-3-甲基吡啶双(三氟甲基磺酰亚胺)酰亚胺(BMPyTFSI)作为 p 型添加剂和空穴传输材料的添加剂，提高电池的使用寿命。BMPyTFSI 可以提高 Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴)的导电性，减少载流子复合，改善空穴传输材料表面针缺陷孔，该掺杂剂有望替代目前广泛使用的超吸湿性锂盐(LiTFSI)和 4-叔丁基吡啶(tBP)添加剂[73]。除了通过材料组分或化学修饰来提高耐湿性外，另一种常用的方法是利用封装材料保护及采用疏水性电极来防止水分对器件的侵蚀。此外，光照导致的离子迁移问题被认为是导致钙钛矿材料分解和器件性能衰减的重要原因。由于 $MAPbI_3$ 材料中的有机基团和卤素离子在常温下也会通过缺陷和晶界实现长距离的迁移，因此开发有效抑制离子迁移的策略已成为解决钙钛矿材料及器件稳定性问题的关键。

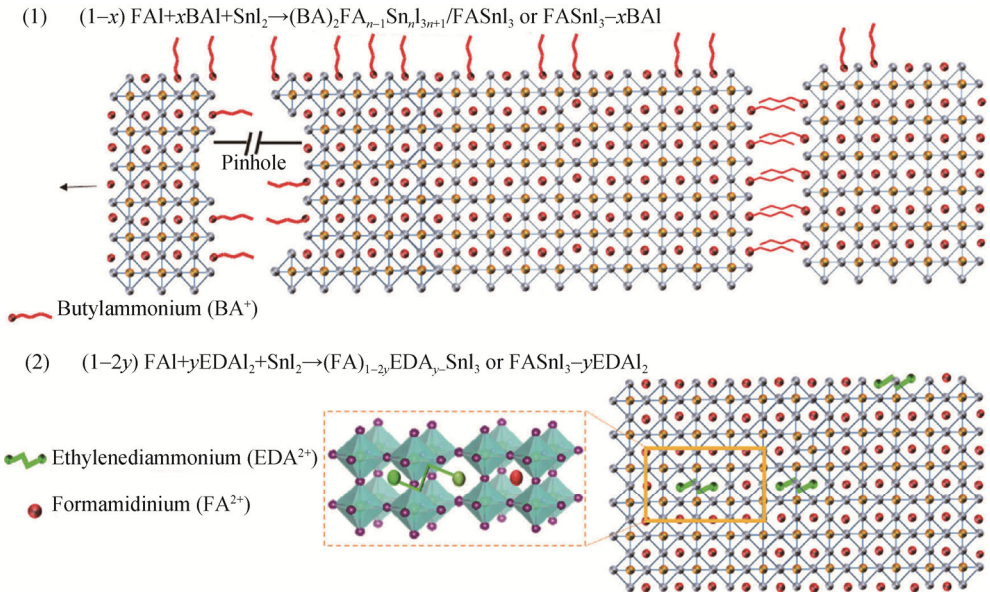
4 降低毒性

由于含铅材料对环境和人体健康的不友好性，科研工作者在努力实现钙钛矿材料的无铅化[74]，最直接的方法是利用同族元素[如 Sn、锗(Ge)]来代替 Pb 元素。无毒的锡离子半径与铅相似，且锡卤钙钛矿具有与铅基钙钛矿相似的光电特性，具有很大的潜力实现高的光电性能。自 2014 年 Noel[75]和我们[76]的开拓性工作以来，卤化锡钙钛矿太阳电池的光电转换效率已超过 13%。然而，锡钙钛矿存在结构缺陷多、易氧化和器件结构能级不匹配等问题，致使锡基钙钛矿太阳电池的光电转换效率低，能量损耗使得开路电压偏低。研究者们从结晶调控、缺陷钝化、降低锡基钙钛矿的维度、组分工程等方面改善其光电转换效率和稳定性[77]。由于高质量的钙钛矿薄膜对 Sn^{2+}氧化具有抑制作用，陈永华教授和黄维院士团队合作报道了混合溶剂工程(极性非质子溶剂 DMSO 和离子液体溶剂乙酸甲基铵(MAAc))实现了结晶动力学的有效调控，钝化缺陷并改善了 Sn 基器件的热力学稳定性和疏水性，并且在氮气气氛中放置 94 d，光电转换效率几乎没有衰减[78]。Diau 团队研究了乙二胺二碘化铵($EDAI_2$)和丁基碘化铵(BAI)作为添加剂对大体积有机阳离子的掺杂作用。BAI 的添加调节了晶体的生长方向，而 $EDAI_2$ 解决薄膜针孔问题，钝化表面缺陷状态，防止 Sn^{2+}氧化并诱导晶体结构缓慢弛豫的作用(图 7a)，从而改善了锡基器件的光电转换效率和稳定性[79]。宋延林团队通过维度工程将疏水性有机分子 1, 4-丁二胺引入到锡基无铅钙钛矿中，合成了一系列具有 DJ 相的准二维钙钛矿，抑制锡的氧化(图 7b，图 7c)。基于 $(BEA)FA_2Sn_3I_{10}$ 的器件光电转换效率为 6.43%[80]。组分调控有助于提高锡卤钙钛矿太阳电池的光电转换效率和稳定性。Hayase 团队通过调控 A 位点阳离子，使卤化锡钙钛矿的耐受因子接近 1，所制备的器件光电转换效率为 13.2%。乙胺离子(EA^+)部分取代 MA^+，使钙钛矿晶体更稳定，同时使缺陷密度降低 1 个数量级[81]。刘志伟团队协同引入苯肼阳离子($PhNHNH_3^+$)和卤素阴离子(Cl^-和 Br^-)(图 7d)，优化的器件具有 13.4%的光电转换效率(认证 12.4%)，在连续 AM 1.5G 太阳光照射下，经过 330 h 老化后仍能保持 82%的初始光电转换效率[82]。开路电压较低是锡基钙钛矿目前的主要问题之一。宁志军团队开发了一种具有较高能级的茚-C60 双加合物(ICBA)作为电子传输材料(图 7e)。ICBA 大大减少了界面载流子的复合，同时能够通过能级调控增加器件的开路电压至 0.94 V，器件最高光电转换效率为 12.4%[83]。

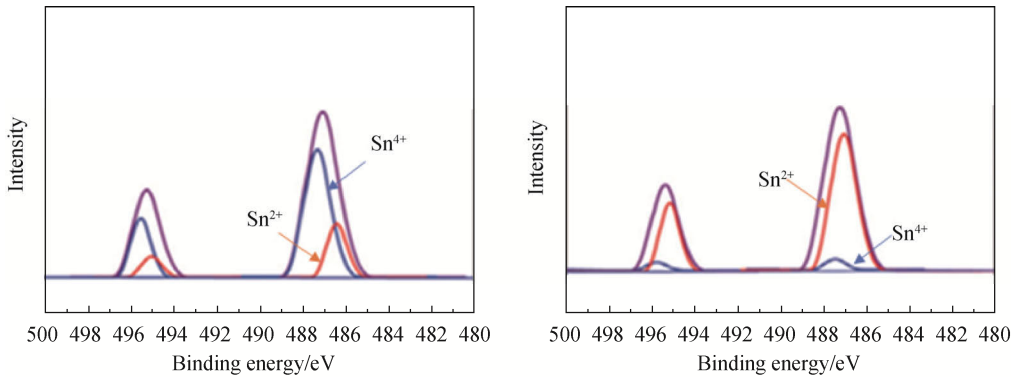
另外一种降低毒性的方法是部分替换钙钛矿材料中的铅元素。一定量的 Pb 掺杂锡钙钛矿可以提高稳定性和性能，使得 Sn—Pb 混合钙钛矿具有可调的带隙，使之成为全钙钛矿叠层电池的理想吸光层[84]。但是，Sn^{2+}氧化造成的高缺陷密度限制了锡基钙钛矿中的载流子寿命和电荷收集。谭海仁团队最近报道了通过利用与金属锡粉的歧化反应来防止前驱体溶液中的 Sn^{2+}氧化为 Sn^{4+}，2 端全钙钛矿叠层电池的光电转换效率高达 24.8%。在手套箱中连续 AM 1.5G 太阳光照射和最高功率点下放置 463 h 后，仍然保持初始光电转换效率的 90%[85]。

5 大面积制备技术

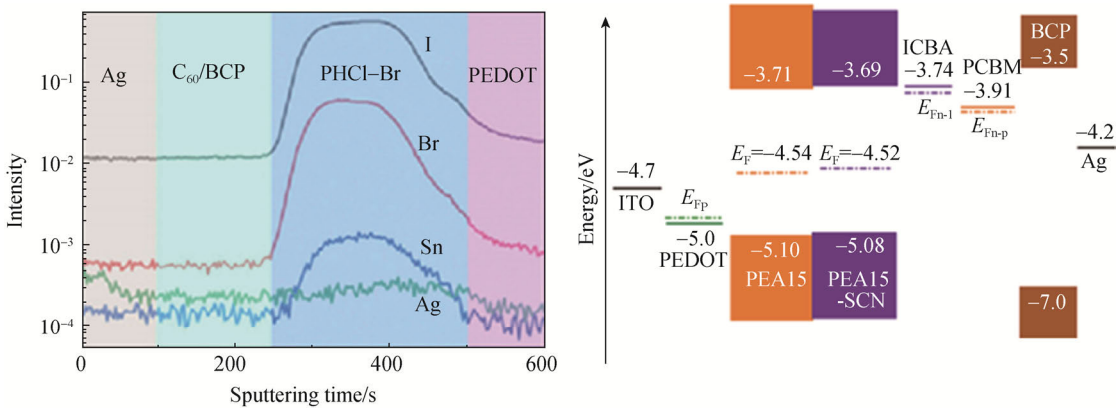
溶液旋涂法是实验室制备钙钛矿太阳电池的常用方法，虽然操作简单、成膜速度快、重复性好，但无法满足钙钛矿太阳电池大规模工业化生产所需的大面积、低成本等制造要求。研究者们探索尝试了多种大面积钙钛矿薄膜的制备方法。目前常用的制备钙钛矿的生产工艺主要有刮涂法、狭缝涂布法、喷涂印刷、气相辅助沉积技术卷对卷法等。大面积钙钛矿太阳能电池的光电转换效率与旋涂法相比仍存在差距。2015 年，日本国立先进工业科学技术研



(a) Schematic diagram of perovskite crystals with BAI and $EDAI_2$ additives



(b) XPS of $FASnI_3$　　(c) XPS of $(BE_A)FA_2Sn_3I_{10}$



(d)TOF-SIMS　　(e) Energy levels

图 7　BAI 和 $EDAI_2$ 添加剂对钙钛矿晶体作用示意[79]、$FASnI_3$ 和$(BE_A)FA_2Sn_3I_{10}$ 膜的 X 射线光电子能谱(XPS) (Sn 3d)[80]、PHCl–Br 器件的飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)[82]、能级示意图[83]

Fig. 7　Schematic representations of perovskite crystals in the presence of BAI and $EDAI_2$ additives[79]; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Sn 3*d* spectra of $FASnI_3$ and $(BE_A)FA_2Sn_3I_{10}$ films[80]; The depth profiles of time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF–SIMS) for PHCl-Br devices[82]; Schematic illustration of energy levels[83].

究所制备 1.02 cm^2 的钙钛矿太阳电池，获得认证光电转换效率为 15.6%[86]。2016 年，Grätzel 团队采用简单的真空闪蒸(图 8a)的方法将认证光电转换效率进一步提高到 19.6%[87]。印刷技术能极大地降低生

产成本，提高生产效率，可以与卷对卷方式完美结合。2019 年 7 月，宋延林团队采用印刷工艺制备了一种新型导电高分子透明电极，所制备的柔性钙钛矿太阳电池(0.1 cm^2)和模组(25 cm^2)，器件光电转换效率达到 19%和 10%[88]。2020 年，Lidzey 团队采用全喷涂法制备三元钙钛矿太阳电池。经过优化在小面积获得 19.4%的光电转化效率。采用快速喷涂(>80 mm/s)涂覆 25 mm×75 mm 的基板，并将基板分成一个个面积为 15.4 mm^2 的器件，其最高光电转换效率为 16.3%，平均光电转换效率为 10.3%，并联 7 个 15.4 mm^2 的器件，获得 1 个有效面积为 1.08 cm^2 的组件，其光电转换效率为 12.7%[89]。黄劲松团队将挥发性非配位溶剂与 Pb^{2+}和低挥发性配位溶剂结合，既能实现快速干燥，又能在室温下形成较大的钙钛矿晶粒。以 99 mm/s 的快速度刮涂制备大面积钙钛矿薄膜，该可重复制造工艺获得了 16.4%的认证模块光电转换效率(面积为 63.7 cm^2)[19]。为了进一步提高薄膜质量，该团队也尝试了热基底辅助的刮涂(图 8b)，所制备的钙钛矿太阳电池具有 22%的光电转换效率[90]。Paetzold 团队用喷墨印刷方法制备了高质量钙钛矿层，厚度>1 μm，器件光电转换效率大于 21% (图 8c)[91]。狭缝涂布技术是在一定压力下，墨水沿模具缝隙压出并转移到基底上的一种印刷技术，具有可控、高产量、连续卷对卷制造的潜力。林唯芳团队采用环境友善的材料配合不同的环保溶剂，以传统大面积狭缝式涂布法在大气室温下将材料溶液涂布成湿膜，再配合快速红外光一步干燥生长出均匀的薄膜(图 8d)，在 18 s 内涂布 12 cm×12 cm 的均匀大面积钙钛矿薄膜，最高光电转换效率可达 14.30%。另外，全狭缝涂布法制备的钙钛矿太阳电池(除上下方电极外之所有膜层)，其最高光电转换效率约为 11%[92]。刘生忠团队使用高压氮气萃取策略来辅助结晶，可以在控制良好的印刷过程中获得宽阔的加工窗口，以制备高质量的大面积钙钛矿。生产出的 40 mm×40 mm 模块的稳态光电转换效率高达 19.4%，这是迄今为止大面积模组的最高光电转换效率[93]。另外，提拉法，热铸、蒸镀辅助溶液工艺等都被应用于尝试大面积制备钙钛矿薄膜。

大面积制备仍然是产业化的所需要迫切发展的方向，一些企业也在积极推进大面积制备工艺。如万度光能公司专注于印刷太阳光伏技术，协鑫纳米的 10 MW 中试生产线制造的钙钛矿光伏组件尺寸为 45 cm×65 cm，光电转化效率达到 15.3%。

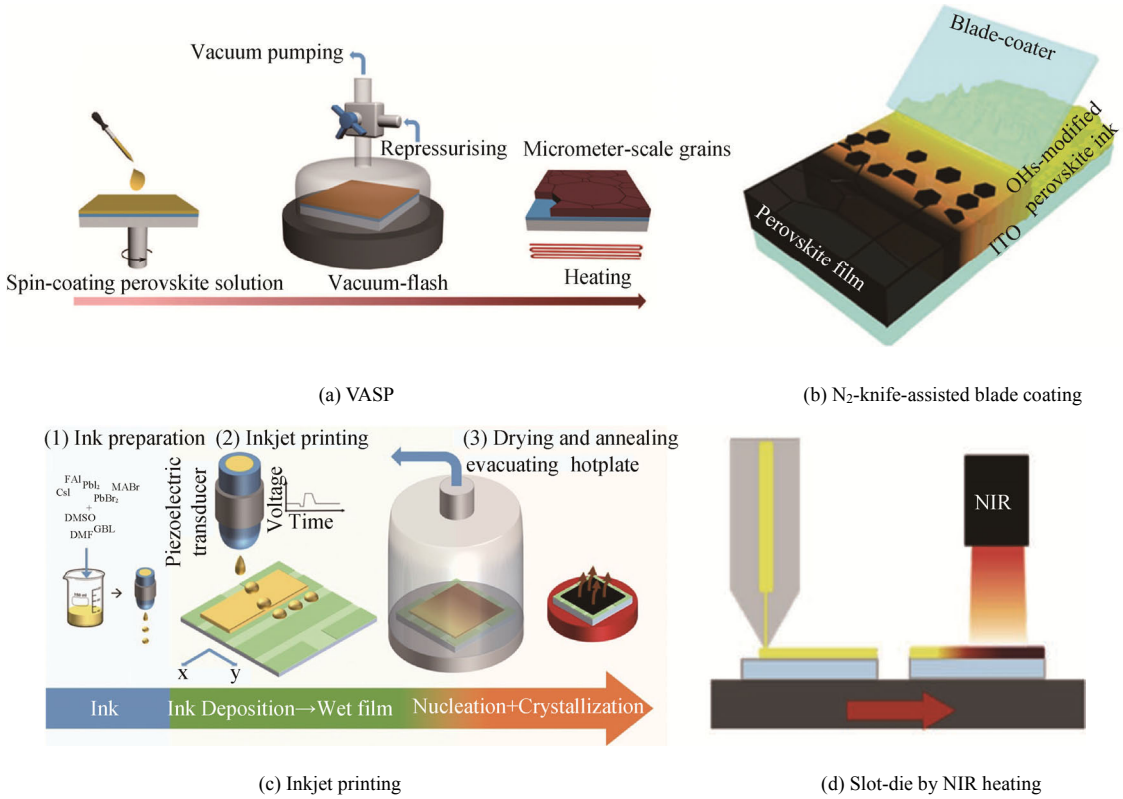


图 8 真空闪蒸辅助溶液处理(VASP)[87]、氮气辅助刮涂[90]、喷墨印刷[91]及狭缝式涂布法结合快速红外光干燥制备[92].

Fig. 8 Schematic illustration of vacuum flash–assisted solution processing (VASP)[87], N_2-knife–assisted blade coating[90], inkjet printing[91], slot-die coated perovskite layer by near-infrared irradiation (NIR) heating[92].

6　结论与展望

从钙钛矿光伏材料的主要研究方向和存在的问题出发，综述了近年来钙钛矿材料以及钙钛矿光伏器件在进一步提升光电转换效率和稳定性、降低毒性以及大面积制备策略的研究进展。钙钛矿太阳电池作为低成本、高光电转换效率的绿色第 3 代太阳电池，有望成为新一代低成本、绿色能源产业的主流产品，成为光伏领域的领头羊。因此未来钙钛矿太阳电池领域的关键挑战将来自于进一步提升器件光电转换效率和稳定性，低毒性组分和工艺，大面积制备方法以及柔性器件的开发和优化，如图 9 所示。

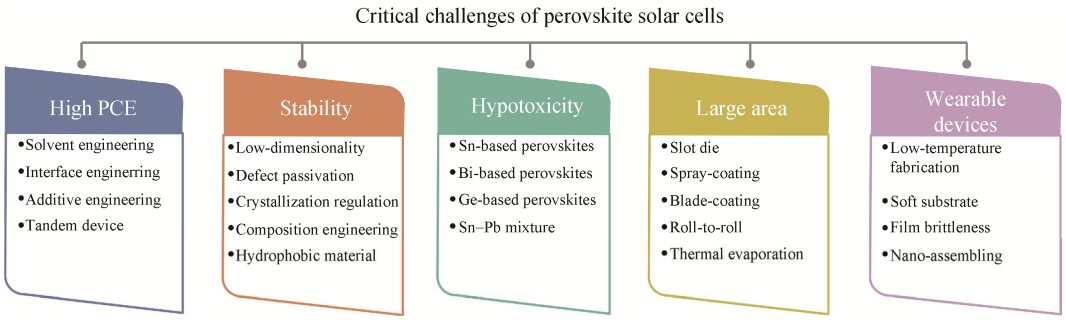


图 9　钙钛矿太阳电池发展的关键挑战

Fig. 9　Critical challenges for perovskite solar cells

面向产业化应用，钙钛矿太阳电池还需要进一步提升光电转换效率。目前钙钛矿材料体系，电池光电转换效率的进一步提升存在诸多阻碍。叠层电池比如与硅电池结合或者全钙钛矿叠层电池将是未来重要发展方向，利用钙钛矿太阳电池可以将硅电池的光电转换效率提高到 30%以上，这在未来民用光伏市场极具竞争力。另外锡铅混合钙钛矿不仅降低毒性，而且其带隙可调，为应用于叠层钙钛矿太阳电池提供新的视角，但其稳定性需要进一步优化。

稳定性上，混合阳离子型钙钛矿、二维层状钙钛矿、无机钙钛矿等方向的研究使得钙钛矿太阳电池的稳定性得到了显著的改善。但面向产业化应用，使用寿命仍是最重要的因素。硅电池的寿命要求是 25 a，钙钛矿太阳电池想要完全满足产业化要求还需一段过程。目前稳定性研究主要集中在钙钛矿薄膜的钝化上，除了钙钛矿活性层本身，其余功能层的设计及器件的封装技术，钙钛矿结构维度下降、无机钙钛矿、疏水层等还需要全链条一体化设计。

大面积制备仍然是产业化需要迫切发展的方向。目前实验室的研究以及记录认证光电转换效率都是基于小面积器件(小于 1 cm^2)，对于光电转换效率与大面积制备之间的矛盾有待解决，如面积放大，随之薄膜工艺改变和薄膜缺陷浓度增加的现实问题，同时光电转换效率和稳定性也会下降。因此，在不牺牲高性能和可靠性的前提下打造大面积沉积设备，结合基础研究取得的创新性成果，由光伏企业来主导，可以加快大面积制备钙钛矿器件进程。目前基础研究中，夹缝式涂布、喷涂、刮涂、旋涂、热铸、真空闪蒸辅助溶液工艺、蒸镀、卷对卷、喷墨打印等方法等都被应用于尝试大面积制备钙钛矿薄膜。

产业化需要开发低毒性钙钛矿组分以及无毒的钙钛矿制备技术。在所有的无铅替代品中，锡卤钙钛矿有着很大的潜力实现高的光电性能。研究者们从结晶调控、缺陷钝化、降低锡基钙钛矿的维度、组分上锡铅混合等方面改善其光电转换效率和稳定性，但还远远达不到商业化的需求。因此，锡基钙钛矿的不稳定性机理和载流子传输动力学相关机理仍需要探索。开发二维/三维异质结或者其他低维的锡基钙钛矿是提高锡基钙钛矿太阳电池性能和稳定性的有效手段。提高锡卤钙钛矿的开路电压对提高其光电转换效率有至关重要的意义。此外开发绿色溶剂的钙钛矿制备技术，也是未来重要的研究方向。

钙钛矿太阳电池能够实现柔性可穿戴和半透明贴附，可应用于未来智能器件和智能建筑、汽车等领域。纳米组装——印刷工艺制备的蜂巢状纳米支架作为力学缓冲层和光学谐振腔，可提高柔性钙钛矿太阳电池的光电转换效率和力学稳定性。而且，两亲性弹性结晶基质作为钙钛矿前体溶液添加剂，可解决薄膜的脆性，有利于制备可穿戴模组。另外，低温制备钙钛矿太阳器件，对开发柔性钙钛矿太阳电池有着巨大的应用潜力。

参考文献:

[1]　崔国楠, 杨艳春, 李月敏, 等. 溶液法制备铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 483–494.

CUI Guonan, YANG Yanchun, LI Yuemin, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 483–494.

[2] BARTEL C J, SUTTON C, GOLDSMITH B R, et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides[J]. Sci Adv, 2019, 5(2): eaav0693.

[3] STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G. The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors[J]. Acc Chem Res, 2015, 48(10): 2791–2802.

[4] ZHOU Y, YIN X, LUO Q, et al. Efficiently improving the stability of inverted perovskite solar cells by employing polyethylenimine-modified carbon nanotubes as electrodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(37): 31384–31393.

[5] ZHOU L, GUO X, LIN Z, et al. Interface engineering of low temperature processed all-inorganic $CsPbI_2Br$ perovskite solar cells toward PCE exceeding 14%[J]. Nano Energy, 2019, 60: 583–590.

[6] ZHANG M, ZHOU W, HU W, et al. Modifying mesoporous TiO_2 by ammonium sulfonate boosts performance of perovskite solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(11): 12696–12705.

[7] 裴志鹏, 陆遥, 吴恒, 等. $A_2B'B''O_6$ 型双钙钛矿氧化物的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(4): 526–537.
PEI Zhipeng, LU Yao, WU Heng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(4): 526–537.

[8] 王露平, 樊国栋, 王乐, 等. $Cs_2NaBiCl_6:Mn^{2+}$一种橙黄色全无机双钙钛矿荧光粉[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 749–756.
WANG Luping, FAN Guodong, WANG Le, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 749–756.

[9] CHAKRABORTY S, XIE W, MATHEWS N, et al. Rational design: A high-throughput computational screening and experimental validation methodology for lead-free and emergent hybrid perovskites[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2(4): 837–845.

[10] SAPAROV B, SUN J P, MENG W, et al. Thin-film deposition and characterization of a sn-deficient perovskite derivative Cs_2SnI_6[J]. Chem Mater, 2016, 28(7): 2315–2322.

[11] SAKAI N, HAGHIGHIRAD A A, FILIP M R, et al. Solution-processed cesium hexabromopalladate(IV), Cs_2PdBr_6, for optoelectronic applications[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(17): 6030–6033.

[12] SLAVNEY A H, HU T, LINDENBERG A M, et al. A Bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(7): 2138–2141.

[13] MCCLURE E T, BALL M R, WINDL W, et al. Cs_2AgBiX_6 (X = Br, Cl): New visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors[J]. Chem Mater, 2016, 28(5): 1348–1354.

[14] SAPAROV B, HONG F, SUN J P, et al. Thin-film preparation and characterization of $Cs_3Sb_2I_9$: A lead-free layered perovskite semiconductor[J]. Chem Mater, 2015, 27(16): 5622–5632.

[15] HARIKESH P C, MULMUDI H K, GHOSH B, et al. Rb as an alternative cation for templating inorganic lead-free perovskites for solution processed photovoltaics[J]. Chem Mater, 2016, 28(20): 7496–7504.

[16] PARK B W, PHILIPPE B, ZHANG X, et al. Bismuth based hybrid perovskites $A_3Bi_2I_9$ (A: Methylammonium or cesium) for solar cell application[J]. Adv Mater, 2015, 27(43): 6806–6813.

[17] ZHA W, ZHANG L, WEN L, et al. Controllable formation of PbI_2 and PbI_2(DMSO) nano domains in perovskite films through precursor solvent engineering[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2020, 36(X): 2003022.

[18] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells[J]. Nat Energy, 2014, 13(9): 897-903.

[19] DENG Y, VAN BRACKLE C H, DAI X, et al. Tailoring solvent coordination for high-speed, room-temperature blading of perovskite photovoltaic films[J]. Sci Adv, 2019, 5(12): eaax7537.

[20] QIN Y, ZHONG H, INTEMANN J J, et al. Coordination engineering of single-crystal precursor for phase control in ruddlesden-popper perovskite solar cells[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(16): 1904050.

[21] CUI Y, WANG S, DING L, et al. Green-solvent-processable perovskite solar cells[J]. Adv Energy Sustain Res, 2020, 2(2), 2000047.

[22] CHEN W, CHEN H, XU G, et al. Precise control of crystal growth for highly efficient $CsPbI_2Br$ perovskite solar cells[J]. Joule, 2019, 3(1): 191–204.

[23] WU G, LI H, CUI J, et al. Solvent engineering using a volatile solid for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. Adv Sci, 2020, 7(10): 1903250.

[24] KE W, MAO L, STOUMPOS C C, et al. Compositional and solvent engineering in dion-jacobson 2D perovskites boosts solar cell efficiency and stability[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(10): 1803384.

[25] ZHOU Y, YANG M, WU W, et al. Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent–solvent extraction for high-performance solar cells[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(15): 8178–8184.

[26] HOU M, ZHANG H, WANG Z, et al. Enhancing efficiency and stability of perovskite solar cells via a self-assembled dopamine interfacial layer[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(36): 30607–30613.

[27] TAVAKOLI M M, SALIBA M, YADAV P, et al. Synergistic crystal and interface engineering for efficient and stable perovskite photovoltaics[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(1): 1802646.

[28] LI C, WANG A, XIE L, et al. Secondary lateral growth of $MAPbI_3$ grains for the fabrication of efficient perovskite solar cells[J]. J Mater Chem C, 2020, 8: 3217–3225.

[29] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells[J]. Nat Photon, 2019, 13(7): 460–466.

[30] LI F, DENG X, QI F, et al. Regulating Surface Termination for efficient inverted perovskite solar cells with greater than 23% efficiency[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(47): 20134–20142.

[31] YOO J J, WIEGHOLD S, SPONSELLER M C, et al. An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(7): 2192–2199.

[32] LIANG L, LUO H, HU J, et al. Efficient perovskite solar cells by reducing interface-mediated recombination: a bulky amine approach[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(14): 2000197.

[33] LI H, SHI J, DENG J, et al. Intermolecular π–π conjugation self-assembly to stabilize surface passivation of highly efficient perovskite solar Cells[J]. Adv Mater, 2020, 32(23): 1907396.

[34] WANG W T, CHEN P, CHIANG C H, et al. Synergistic reinforcement of built-in electric fields for highly efficient and stable perovskite photovoltaics[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(19): 1909755.

[35] XIE L, CAO Z, WANG J, et al. Improving energy level alignment by adenine for efficient and stable perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2020, 74: 104846.

[36] KE W, XIAO C, WANG C, et al. Employing Lead Thiocyanate additive to reduce the hysteresis and boost the fill factor of planar perovskite solar cells[J]. Adv Mater, 2016, 28(26): 5214–5221.

[37] KIM M, KIM G H, LEE T K, et al. Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells[J]. Joule, 2019, 3(9): 2179–2192.

[38] YE F, MA J, CHEN C, et al. Roles of MACl in sequentially deposited bromine-free perovskite absorbers for efficient solar cells[J]. Adv Mater, 2020, 33(3): 2007126.

[39] CHIANG C-H, NAZEERUDDIN M K, GRÄTZEL M, et al. The synergistic effect of H_2O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cells[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(3): 808–817.

[40] ABDI-JALEBI M, ANDAJI-GARMAROUDI Z, CACOVICH S, et al. Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation[J]. Nature, 2018, 555(7697): 497–501.

[41] CORREA-BAENA J P, LUO Y, BRENNER T M, et al. Homogenized halides and alkali cation segregation in alloyed organic-inorganic perovskites[J]. Science, 2019, 363(6427): 627–631.

[42] LIU S, GUAN Y, SHENG Y, et al. A Review on additives for halide perovskite solar cells[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(13): 1902492.

[43] LI C, WANG A, XIE L, et al. Emerging alkali metal ion (Li^+, Na^+, K^+ and Rb^+) doped perovskite films for efficient solar cells: recent advances and prospects[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(42): 24150-24163.

[44] CHEN Y, LI N, WANG L, et al. Impacts of alkaline on the defects property and crystallization kinetics in perovskite solar cells[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1112.

[45] WANG L, ZHOU H, HU J, et al. A Eu^{3+}-Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells[J]. Science, 2019, 363(6424): 265–270.

[46] ZHENG X, HOU Y, BAO C, et al. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells[J]. Nat Energy, 2020, 5(2): 131–140.

[47] ZHAO Y, ZHU P, HUANG S, et al. Molecular Interaction regulates the performance and longevity of defect passivation for metal halide perovskite solar Cells[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(47): 20071–20079.

[48] BAI S, DA P, LI C, et al. Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives[J]. Nature, 2019, 571(7764): 245–250.

[49] LIN Y-H, SAKAI N, DA P, et al. A piperidinium salt stabilizes efficient metal-halide perovskite solar cells[J]. Science, 2020, 369(6499): 96–102.

[50] HAN T-H, LEE J W, CHOI C, et al. Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 520.

[51] XIE L, DENG X, LI C, et al. Tetrazole modulated perovskite films for efficient solar cells with improved moisture stability[J]. Chem Eng J, 2020, doi.org/10.1016/j.cej.2020.127579.

[52] GAN X, YANG S, ZHANG J, et al. Graphite-N doped graphene quantum dots as semiconductor additive in perovskite solar cells[J]. ACS Appl Mater Interf, 2019, 11(41): 37796–37803.

[53] TONG J, SONG Z, KIM D H, et al. Carrier lifetimes >1 μs in Sn-Pb perovskites enable efficient all-perovskite tandem solar cells[J]. Science, 2019, 364(6439): 475–479.

[54] XIAO K, LIN R, HAN Q, et al. All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm^2 using surface-anchoring zwitterionic antioxidant[J]. Nat Energy, 2020, 5(11): 870-880.

[55] AL-ASHOURI A, KöHNEN E, LI B, et al. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction[J]. Science, 2020, 370(6522): 1300–1309.

[56] CAI M, WU Y, CHEN H, et al. Cost-performance analysis of perovskite solar modules[J]. Adv Sci, 2017, 4(1): 1600269.

[57] ROLSTON N, PRINTZ A D, TRACY J M, et al. Effect of cation composition on the mechanical stability of perovskite solar cells[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(9): 1702116.

[58] CHEN L, TAN Y Y, CHEN Z X, et al. Toward long-term stability: Single-crystal alloys of cesium-containing mixed cation and mixed halide perovskite[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(4): 1665–16671.

[59] ZHANG Y, CHEN J, LIAN X, et al. Highly efficient and thermal stable guanidinium-based two-dimensional perovskite solar cells via partial substitution with hydrophobic ammonium[J]. Sci China Chem, 2019, 62(7): 859–865.

[60] GRANCINI G, ROLDAN-CARMONA C, ZIMMERMANN I, et al. One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering[J]. Nat Commun, 2017, 8: 15684.

61] LIU Y, AKIN S, PAN L, et al. Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%[J]. Sci Adv, 2019, 5(6): eaaw2543.

[62] CHENG L, LIU Z, LI S, et al. Highly thermostable and efficient formamidinium-based low-dimensional perovskite solar cells[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 133: 869–877.

[63] 王娜, 申慧, 金敏, 等. 全无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$ 晶体研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 972–982.
WANG Na, SHEN Hui, JIN Min, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 972–982.

[64] EPERON G E, PATERNò G M, SUTTON R J, et al. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(39): 19688–19695.

[65] WANG Z, BARANWAL A K, KAMARUDIN M A, et al. Xanthate-induced sulfur doped all-inorganic perovskite with superior phase stability and enhanced performance[J]. Nano Energy, 2019, 59: 258–267.

[66] WANG P, ZHANG X, ZHOU Y, et al. Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 2225.

[67] WANG Y, LIU X, ZHANG T, et al. The Role of Dimethylammonium iodide in $CsPbI_3$ perovskite fabrication: additive or dopant?[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(46): 16691–16696.

[68] YOON S M, MIN H, KIM J B, et al. Surface engineering of ambient-air-processed cesium lead triiodide layers for efficient solar cells[J]. Joule, 2021, 5(1): 183–196.

[69] MALI S S, PATIL J V, SHINDE P S, et al. Fully air-processed dynamic hot-air-assisted M:$CsPbI_2Br$ (M: Eu^{2+}, In^{3+}) for stable inorganic perovskite solar cells[J]. Matter, 2021, 4(2): 635–653.

[70] WANG A, DENG X, WANG J, et al. Ionic liquid reducing energy loss and stabilizing $CsPbI_2Br$ solar cells[J]. Nano Energy, 2021, 81: 105631.

[71] FU S, WAN L, ZHANG W, et al. Tailoring *in situ* healing and stabilizing post-treatment agent for high-performance inverted $CsPbI_3$ perovskite solar cells with efficiency of 16.67%[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(10): 3314–3321.

[72] ZHANG J, HE Y, MIN J. Recent progress in hybrid perovskite solar cells based on p-type small molecules as hole transporting materials[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2018, 34(11): 1221–1238.

[73] CALIò L, SALADO M, KAZIM S, et al. A generic route of hydrophobic doping in hole transporting material to increase longevity of perovskite solar cells[J]. Joule, 2018, 2(9): 1800–1815.

[74] 杨志胜, 柯蔚芳, 王艳香, 等. 无铅 Cu 基杂化钙钛矿太阳电池[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 455–460.
YANG Zhisheng, HE Weifang, WANG Yanxiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(4): 455–460.

[75] NOEL N K, STRANKS S D, ABATE A, et al. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(9): 3061–3068.

[76] HAO F, STOUMPOS C C, CAO D H, et al. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells[J]. Nat Photon, 2014, 8(6): 489–494.

[77] HAO F, TAN H, JIN Z, et al. Toward stable and efficient sn-containing perovskite solar cells[J]. Sci Bull, 2020, 65(10): 786–790.

[78] QIU J, XIA Y, CHEN Y, et al. Management of crystallization kinetics for efficient and stable low-dimensional ruddlesden-popper (LDRP) lead-free perovskite solar cells[J]. Adv Sci, 2019, 6(1): 1800793.

[79] JOKAR E, CHIEN C H, FATHI A, et al. Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(9): 2353–2362.

[80] LI P, LIU X, ZHANG Y, et al. Low-dimensional dion-jacobson-phase lead-free perovskites for high-performance photovoltaics with improved stability[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(17): 6909–6914.

[81] NISHIMURA K, KAMARUDIN M A, HIROTANI D, et al. Lead-free tin-halide perovskite solar cells with 13% efficiency[J]. Nano Energy, 2020, 74: 104858.

[82] WANG C, ZHANG Y, GU F, et al. Illumination durability and high-efficiency sn-based perovskite solar cell under coordinated control of phenylhydrazine and halogen ions[J]. Matter, 2020, 4(2): 709–741.

[83] JIANG X, WANG F, WEI Q, et al. Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells *via* an electron transporting layer design[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 1245.

[84] HAO F, STOUMPOS C C, CHANG R P H, et al. Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(22): 8094–8099.

[85] LIN R, XIAO K, QIN Z, et al. Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn(ii) oxidation in precursor ink[J]. Nat Energy, 2019, 4(10): 864–873.

[86] GREEN M A, EMERY K, HISHIKAWA Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 47)[J]. Prog Photovoltaics Res Appl, 2016, 24(1): 3–11.

[87] LI X, BI D, YI C, et al. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells[J]. Science, 2016, 353(6294): 58–62.

[88] HU X, MENG X, ZHANG L, et al. A mechanically robust conducting polymer network electrode for efficient flexible perovskite solar cells[J]. Joule, 2019, 3(9): 2205–2218.

[89] BISHOP J E, READ C D, SMITH J A, et al. Fully spray-coated triple-cation perovskite solar cells[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 6610.

[90] WU W Q, RUDD P N, WANG Q, et al. Blading phase-pure formamidinium-alloyed perovskites for high-efficiency solar cells with low photovoltage deficit and improved Stability[J]. Adv Mater, 2020, 32(28): 2000995.

[91] EGGERS H, SCHACKMAR F, ABZIEHER T, et al. Inkjet-printed micrometer-thick perovskite solar cells with large columnar grains[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(6): 1903184.

[92] HUANG S-H, GUAN C K, LEE P-H, et al. Toward all slot-die fabricated high efficiency large area perovskite solar cell using rapid near infrared heating in ambient air[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(37): 2001567.

[93] DU M, ZHU X, WANG L, et al. High-pressure nitrogen-extraction and effective passivation to attain highest large-area perovskite solar module efficiency[J]. Adv Mater, 2020, 32(47): 2004979.