

2018年钙钛矿太阳能电池研发热点回眸

胡笑添^{1,2}, 宋延林^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所绿色印刷重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 2018年是钙钛矿太阳能电池发展的第10年,国际上该领域取得了一系列重要进展。从器件效率的持续刷新,钙钛矿材料和器件稳定性问题的解决,器件到模块化制备以及柔性半透明电池的应用等方面简要介绍了代表性研究进展。

关键词 太阳能电池;钙钛矿;光电转换效率;稳定性

2018年是钙钛矿太阳能电池突飞猛进发展的第10年,更是其器件性能提高、应用前景拓展的一年。这一年里,钙钛矿太阳能电池研究依旧是热点,全球科技工作者的努力使研究达到新高度。从电池光电转换效率的突破和器件稳定性问题的解决,到大面积模块化的制备,再到柔性可穿戴及半透明电池的多样化应用,2018年钙钛矿太阳能电池迎来里程碑式的发展。

1 光电转换效率获突破

有机无机杂化钙钛矿电池材料具有合适且可控的带隙、较强的太阳光谱吸收、长载流子传输距离和高缺陷态容忍度等优良的光生伏特特性^[1]。2018年,钙钛矿太阳能电池多种器件结构的光电转换效率均有较大突破,并且已可匹敌商业化标准硅基电池效率。相比于钙钛矿电池最初发展的正式结构,反式结构器件具有可低温加工、无明显迟滞效应、制备工艺简单、可与传统太阳能电池材料结合于叠层结构等优点,然而开路电压低和界面非辐射复合多造成其光电转换效率相

对偏低则限制了它的发展。

北京大学朱瑞课题组联合英国牛津大学和萨里大学研究人员共同发展出一种可溶液加工的钙钛矿晶体二次生长技术,如图1(a)^[2]所示。钙钛矿薄膜的质量得到大幅度改善,基于反式平面结构的钙钛矿太阳能电池开路电压和光电转换效率均有所提高。他们首次提出“胍盐辅助二次生长”方法,开创性地调控了钙钛矿材料的半导体特性,从而大幅降低器件中非辐射复合的能量损失,这对于开路电压的补偿至关重要。通过调节钙钛矿材料的带隙宽度,在反式结构器件中首次获得1.21 V的高开路电压,从而实现了21.51%的实验室最高光电转换效率。经中国计量科学研究院认证,电池光电转换效率高达20.90%,这是目前基于反式结构最高的光电转换效率,为进一步发展叠层复合结构电池奠定了基础。

为了进一步解释电池器件的界面非辐射复合问题,来自德国波茨坦大学Neher课题组和英国斯旺西大学Unold课题组通过瞬态和光致发光成像技术实现了对于有机半导体界面材料产生的非辐射复合的原位观

收稿日期:2019-01-03;修回日期:2019-01-07

基金项目:国家自然科学基金项目(51773206,51473173);国家重点研发计划项目(2018YFA0208501)

作者简介:胡笑添,博士研究生,研究方向为柔性钙钛矿太阳能电池,电子信箱:xiaotian@iccas.ac.cn;宋延林(通信作者),研究员,研究方向为绿色印刷及功能器件,电子信箱:ylsong@iccas.ac.cn

引用格式:胡笑添,宋延林. 2018年钙钛矿太阳能电池研发热点回眸[J]. 科技导报, 2019, 37(1): 144-150; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2019.01.015

测,如图1(b)^[3]所示。研究采用稳态和时间分辨光致发光(PL和TRPL)光谱解释了钙钛矿电池界面处发生的非辐射复合损失原因,发现了准费米能级分裂的损耗和界面额外自由能的损失均发生在钙钛矿与电极接触的界面处,进而阐述了器件界面层优化相比于钙钛矿材料体相优化的重要性。该研究在三苯胺衍生物(PTAA)与钙钛矿层之间引入共轭聚电解质材料,在电子传输层中也引入了超薄的LiF材料,电池器件的开路电压提高至1.17 V,1 cm²面积的电池芯片光电转换效率突破20%,并且无回滞现象。该工作指出了提高反式结构开路电压的有效途径。

2018年,在单节钙钛矿电池光电转换效率方面也取得重要进展。韩国化学技术研究所Seo团队针对正式器件结构开发了一种新型氟端空穴传输材料,替代价格昂贵的传统螺芬(spiro-OMeTAD)材料,如图1(c)^[4]所示。研究发现,良好的能级匹配性和玻璃化转变温

度使得该传输层材料相比 spiro-OMeTAD 表现出更高的光电转换效率和稳定性,基于此材料制备的电池器件效率达23.2%。此外,该电池表现出优异的稳定性,在60℃温度下500 h仍保持95%的初始光电转换效率。2018年末,中国科学院半导体研究所游经碧团队进一步刷新了钙钛矿电池的转换效率,经美国可再生能源实验室权威认证,其效率突破23.7%,是目前最高的单节电池效率。此外,瑞士洛桑联邦理工学院Sahli等结合商业化普及率最高的硅基材料,开发出了一种硅和钙钛矿结合的叠层结构电池,如图1(d)^[5]所示。使用钙钛矿和硅两种材料可以同时发挥它们的光谱吸收优势,拓宽器件整体的光谱范围。该研究中,科学家创造性地采用微米“金字塔”界面结构,可以更好地捕获光,从而将光电转换效率进一步提高至25.2%。方法制备过程简单,可在现有生产线上改造,展现出优良的应用潜力。

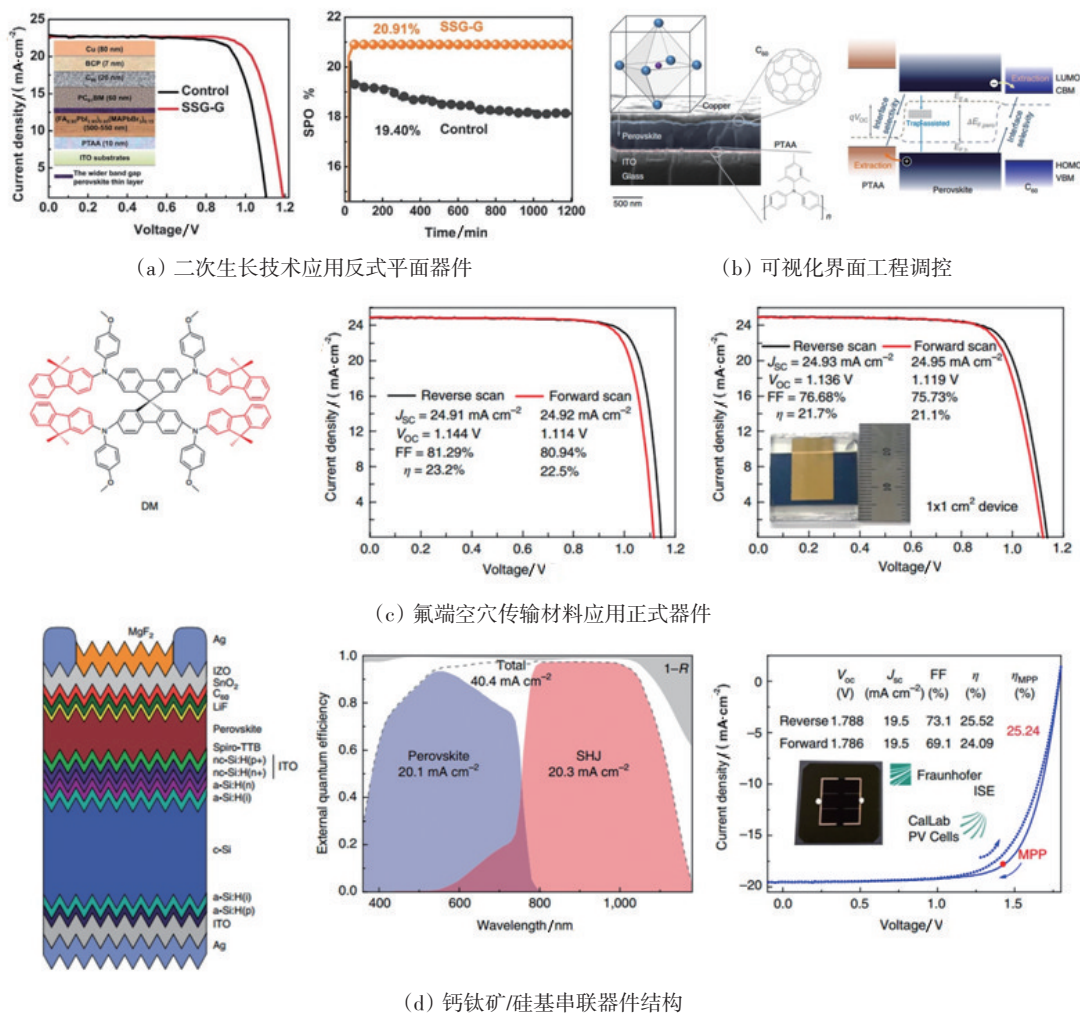


图1 钙钛矿太阳能电池光电转换效率进展

Fig. 1 Advances in photoelectric conversion efficiency of perovskite solar cells

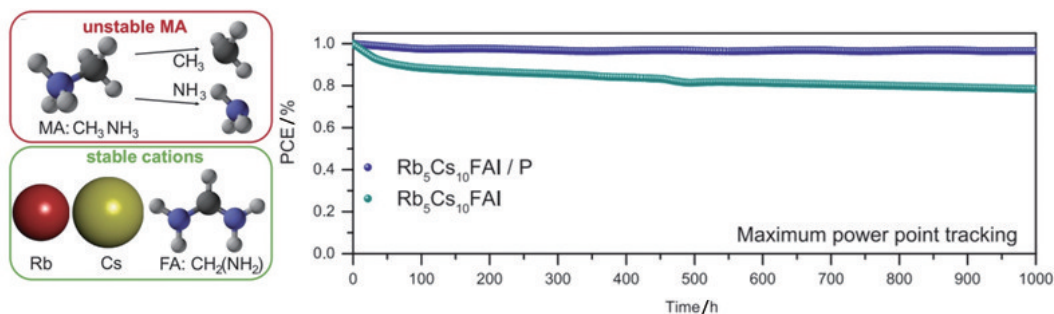
2 稳定性问题得到解决

钙钛矿电池材料和器件的稳定性是制约电池发展和应用的瓶颈。随着研究的深入,越来越多的研究关注材料的稳定性。在获得高性能光电转换效率的前提下,如何提高电池在不同环境下的稳定性成了2018年这一领域的热点问题。

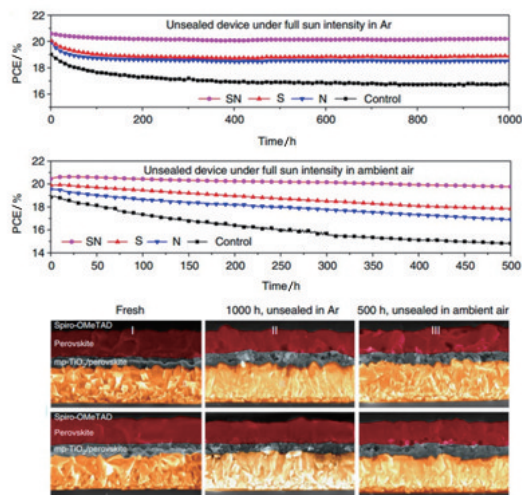
瑞士洛桑联邦理工学院 Saliba 团队发现,钙钛矿材料的甲基氨分子是相结构不稳定的重要原因之一,在湿稳和热稳的条件下,甲基氨分子十分容易发生分解,基于这一角度出发寻找更稳定的材料,如图2(a)^[6]所示。研究发现,采用Rb和Cs无机阳离子可以有效制备出不

含甲基氨分子的钙钛矿薄膜;进而通过调控阳离子的浓度,可实现钙钛矿晶体不掺杂Br元素,大大增强钙钛矿材料带隙的可调控性。采用稳定的甲脒类分子取代甲基氨分子制备的RbCsFAPbI₃钙钛矿材料带隙为1.53 eV。基于以上结果,研究人员通过优化电子和空穴传输,最终实现了20.35%光电转换效率的稳定电池器件。这一研究提出了一种稳定制备钙钛矿电池的新方法,并且制备过程中处理温度低,可应用于柔性电池结构。

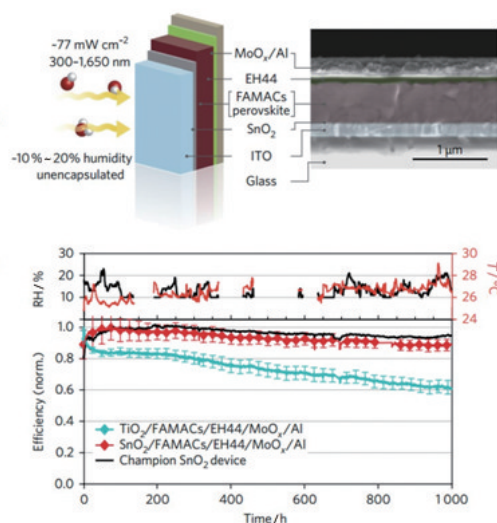
上述研究表明,从钙钛矿材料分子结构设计和晶体生长角度出发解决钙钛矿材料稳定性问题是一种有效途径。瑞士洛桑联邦理工学院 Grätzel Michael 团队同时针对钙钛矿材料中甲基氨分子不稳定的问题和反



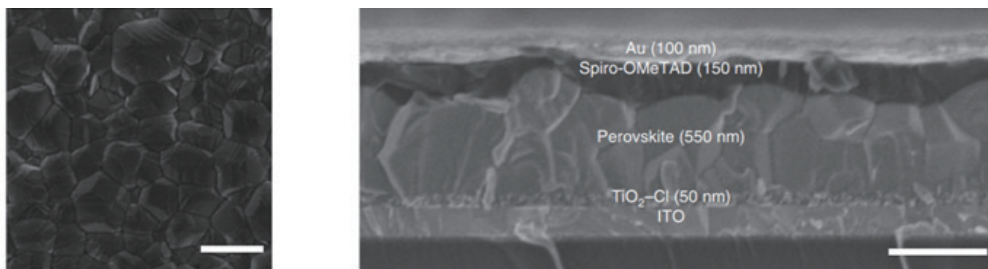
(a) 无甲铵平面钙钛矿太阳能电池



(b) 多功能小分子应用于稳定器件



(c) 钙钛矿太阳能电池的1000 h老化测试



(d) 等价小离子抑制钙钛矿材料中原子空位

图2 钙钛矿太阳能电池稳定性问题研究

Fig. 2 Study on the stability of perovskite solar cells

溶剂制膜方法难以大面积应用的问题,提出利用多功能分子设计策略,能同时解决以上两大难题,如图2(b)^[7]所示。研究发现,甲基氨分子的不稳定性主要表现在多晶钙钛矿薄膜晶界和界面处,造成载流子非辐射复合,并容易产生钙钛矿材料自身离子迁移和水氧等外界渗透。该团队针对 $\text{FA}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$ 钙钛矿结构,设计了多种小分子添加剂修饰钙钛矿材料。通过引入硫醇基和胺基来功能化疏水芳香团,可抑制A位阳离子空位缺陷并增加晶粒尺寸和钝化表界面。其独特的互变异构分子形式可以同时起到辅助结晶和减少缺陷的作用,所制备的钙钛矿电池光伏性能得到大幅改善,并具有优异的工作稳定性。研究人员制备的 1 cm^2 的电池,效率突破20%,并且这种制备方法无须借助反溶剂工艺,相比传统方法更容易实现大面积制备。

在解决电池稳定性问题的研究中,2018年还有一部分研究工作集中在器件界面上。美国国家可再生能源实验室 Luther 团队提出一种界面控制策略,可同时满足电池在水、氧气、光照的长期实际使用过程中对稳定性的要求,如图2(c)^[8]所示。研究人员以常规的正式钙钛矿结构为研究对象,从器件的界面出发,系统性地研究了原始结构稳定性差的原因。研究发现,界面材料的选择至关重要,传统的 Spiro-OMeTAD 材料无法对电池各方面的稳定性起到保护作用,采用EH44/MoO₃新型复合空穴传输层替代 Spiro-OMeTAD 层,在最大功率密度的模拟光照条件下,未封装的器件在1000 h内仍可保持94%的原始光电转换效率。这一研究结果揭示了界面对于器件稳定性的影响,并提供了可靠的解决思路。基于器件界面层提高稳定性的方法,加拿大多伦多大学 Sargent 等提出由阳离子和卤化物相互作用而产生的应变弛豫可以有效抑制钙钛矿空位的形成,如图2(d)^[9]所示。这种方法的本质在于通过卤素元素的掺杂可大幅提高缺陷形成能,同时抑制钙钛矿的分解和离子迁移。研究发现,Cd和Cl的元素掺杂可以抑制原子空位的形成,大大提高了器件在湿度较大的环境下的稳定性,放宽了钙钛矿电池对于器件封装材料和加工工艺要求,为商业化使用提供了新思路。

3 大面积模块化制备获突破

钙钛矿太阳能电池要实现商业应用,必须实现标准的模块化制备。从实验室小面积器件芯片到大面积

模组,通常会遇到诸如大面积制膜工艺、缺陷态密度增大和组件串联衰减等问题。2018年,科研工作者在钙钛矿太阳能电池大面积模块化制备中取得一系列重要突破。

通常太阳能电池模组的串联图案化工艺复杂、要求精度高,在钙钛矿电池制备过程中往往会造成明显的性能损失。韩国光州科学技术学院 Lee 等开发了一种电化学图案化技术,解决了钙钛矿芯片串联的问题,如图3(a)^[10]所示。该工作中,研究者巧妙利用了钙钛矿材料离子传导的特性,通过离子传导诱导金属银纳米电极构筑串联的模块结构。这一研究完全基于低温和全溶液加工工艺,可适用于多种衬底的电池。基于平面型结构 9 cm^2 的模组表现出14%的光电转换效率,更为重要的是,其几何填充系数高达94.1%。此外,平面结构电池界面层的印刷工作也有突破性进展,商业化 SnO₂ 印刷墨水会造成印刷模头的腐蚀,无法制备大面积平滑的 SnO₂ 界面层。武汉理工大学程一兵课题组通过掺杂 KOH 到商业化 SnO₂ 印刷墨水中巧妙地解决了这一问题,如图3(b)^[11]所示。KOH 掺杂可以有效调节墨水的酸碱性,满足保护印刷模头的需求。此外, K⁺ 在 SnO₂ 界面层中可以促进钙钛矿的晶核生长制备高质量钙钛矿薄膜,同时 K⁺ 可以填补钙钛矿的晶体空位,在界面层钝化。通过这种策略的应用,可以狭缝挤出印刷制备大面积高质量 SnO₂ 薄膜, SnO₂ 界面层可制得 16.07 cm^2 无迟滞柔性钙钛矿太阳能电池模组,光电转换效率突破15%。

继2017年软膜覆压法制备钙钛矿晶体,2018年大面积模组制备的印刷工艺技术也取得重要进展。传统刮涂印刷法制备的钙钛矿薄膜由于表面张力或热对流容易使薄膜表面产生岛状或环状图案,继而影响钙钛矿的晶体质量和光电转换效率。美国内布拉斯加林肯大学黄劲松等通过在钙钛矿前驱体墨水中加入表面活性剂,实现了大面积高品质钙钛矿薄膜的快速制备,如图3(c)^[12]所示。该研究表明,钙钛矿前驱液中加入少量表面活性剂大豆卵磷脂,可形成与马拉格尼流动方向相反的溶剂蒸发流动,从而实现了刮涂过程中对流体动力学和干燥过程的调控,并且表面活性剂能够大幅提高墨水的延展性,提高大面积薄膜质量。研究者提出,这种方法可实现钙钛矿薄膜的快速大面积制备,表面活性剂中的离子还可起到对晶体的界面钝化作用,有利于提高器件效率和稳定性。基于这种方法可制备

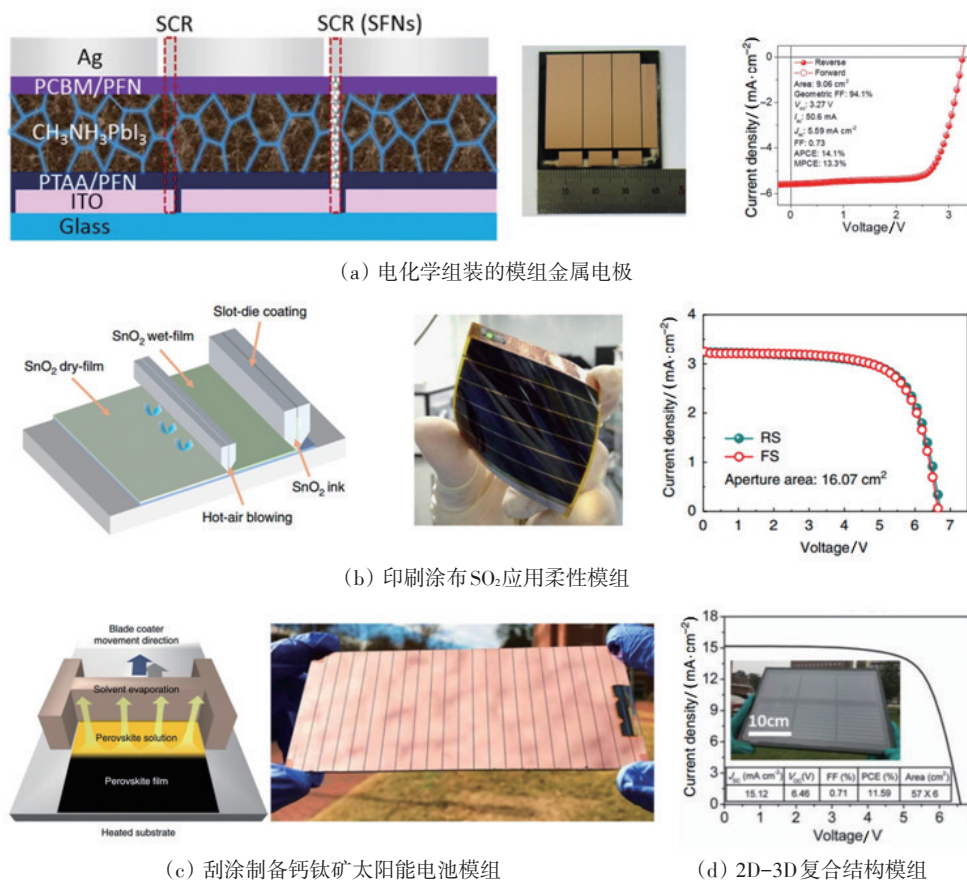


图3 钙钛矿太阳能电池模组制备

Fig. 3 Preparation of perovskite solar cell module

光电转换效率为14.6%、面积为 57 cm^2 的太阳能电池模组,并且20天内可连续稳定工作。对于钙钛矿电池模组的稳定性研究,中国科学院化学研究所宋延林团队提出了将纯相的二维(2D)钙钛矿引入传统三维(3D)钙钛矿晶体的晶界中,从而实现高度取向性的2D-3D钙钛矿横向异质结结构,如图3(d)^[13]所示。这一结构可以有效克服载流子传输过程中量子尺寸效应的限制,抑制载流子自晶界处的非辐射复合,阻挡水和氧从晶界处腐蚀薄膜,所制备的太阳能电池光电转换效率超过21%。进一步通过调控印刷过程中墨水的浸润性,制备的电池模组经过3000 h的衰减测试,光电转换效率仍然保持在初始值的90%以上。这种2D-3D平面钙钛矿结构,同时满足了电池模组高效率和高稳定性,具有很强的实际应用价值。

4 柔性可穿戴及半透明电池应用更多样

钙钛矿电池的低温制备特点非常适合制备柔性和半透明钙钛矿电池。在过去10年里,一步法、两步法、

真空制膜法、软膜覆压和溶剂退火等多种低温技术得到了发展,从而提高了柔性和半透明钙钛矿太阳能电池的光电转换效率和稳定性。2018年,这一领域也取得了显著进展。

陕西师范大学刘生忠研究团队针对柔性基底钙钛矿晶体生长问题进行研究,发现采用二甲硫醚添加剂可以有效地控制钙钛矿晶体生长速率,从而提高晶体质量,如图4(a)^[14]所示。其机理在于,二甲硫醚中S原子的孤对电子可以与Pb的空轨道结合,产生相互作用形成络合物。在前驱体结晶过程中,二甲硫醚缓慢从络合物中解离继而降低了钙钛矿晶体的生长速率。利用二甲硫醚添加剂方法制备的高质量钙钛矿薄膜应用到柔性器件中,光电转换效率明显提升至18.4%,是目前柔性钙钛矿太阳能电池的最高效率。此外,这种柔性结构表现出很好的耐弯折性,在4 mm曲率半径处弯折5000次后仍保持86%的原始效率。中国科学院化学研究所宋延林课题组将柔性钙钛矿进一步发展,制备了高性能可穿戴电池模组,如图4(b)^[15]所示。受自然界中珍珠质结晶机理及结构的启发,课题组通过引入两亲

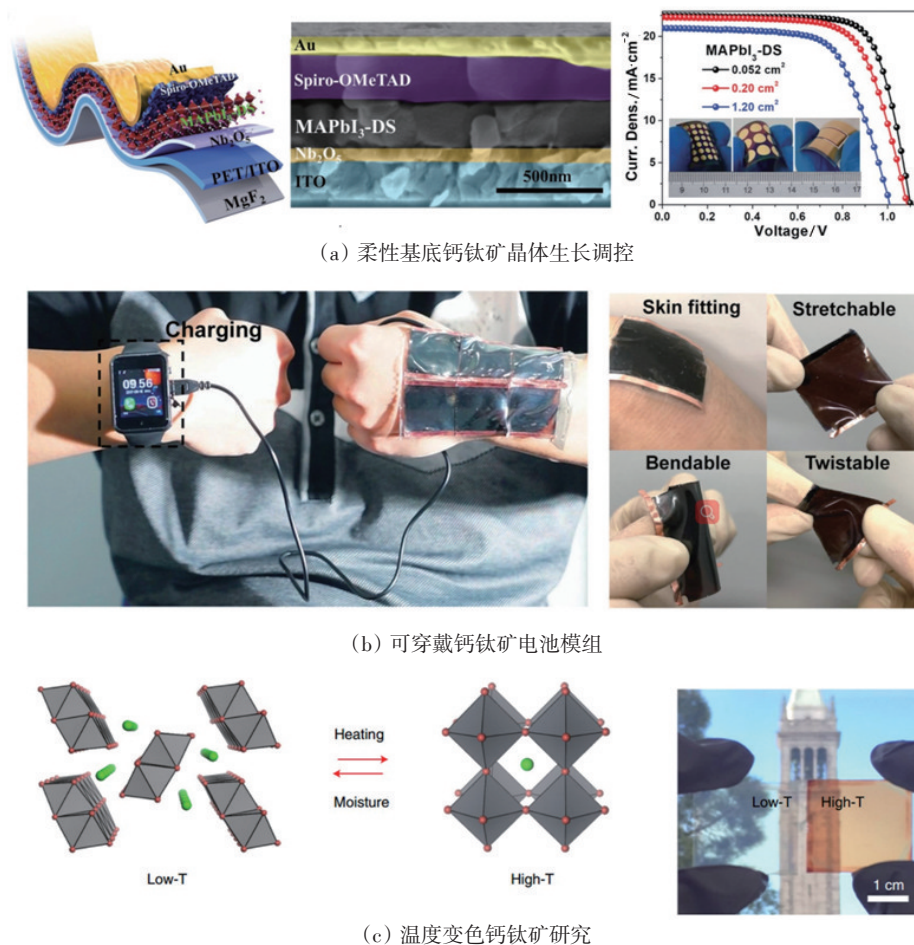


图4 柔性半透明钙钛矿太阳能电池进展

Fig. 4 Progress in flexible and semi-transparent perovskite solar cells

性弹性结晶基质提高钙钛矿晶体在柔性基底上的质量,解决了钙钛矿材料自身易脆性的问题。研究表明,通过调控掺杂量可实现钙钛矿晶体的垂直并联结构生长,消除了横向晶界对载流子传输的抑制作用。同时,所形成的弹性“砖泥”结构在力学稳定性上实现突破,首次实现平面薄膜的可拉伸功能。通过这种仿生结晶和结构设计,所制备 1 cm^2 的柔性钙钛矿太阳能电池光电转换效率突破 15%, 56 cm^2 大面积电池组件第三方认证效率高达 7.9%。该太阳能电池组件具有光电转换效率高、性能稳定、可穿戴贴合性强等优势,可满足多种可穿戴电池产品供电要求。

2018年,钙钛矿材料在智能玻璃领域也取得突破进展。其中,半透明钙钛矿太阳能电池展现出优异性能,可为智能窗户提供遮阳、发光和供能等服务。但是这种半透明器件往往无法变色,透光率有时无法满足室内采光的需求。美国加州大学伯克利分校杨培东团队在实验中偶然发现铯铅碘溴纯无机钙钛矿材料,具

有优异的热稳定性和环境稳定性,如图4(c)^[6]所示。更重要的是,该类钙钛矿的晶体结构可以有效地在低温相和高温相之间发生可逆转变,且其电学性能能够得到恢复。铯铅碘溴可以通过加热完成从 low-T 相到 high-T 相的转变,材料也从无色透明变成橘红色,并且具有很好的可逆性——在水蒸气室温环境下即可高效率地由 high-T 相转变为 low-T 相。研究发现,high-T 相和 low-T 相时的器件光伏性能差别很大。基于 $\text{CsPbI}_2\text{Br}_2$ 的电池器件在 high-T 相时,能量转换效率(PCE)可以达到 5.57%;同一个电池器件,钙钛矿转变为 low-T 相时,PCE 却只有 0.11%。不同的钙钛矿组分,最高 PCE 在 7% 左右。

通过温度与湿度等条件控制,可以有效实现钙钛矿高温相(低透过率)与低温相(高透过率)的转变,可成功制备出热致变色智能窗户。该器件具有高的热稳定性和完全可逆的颜色和性能,有望应用于建筑物玻璃、汽车车窗、信息显示器屏幕等。

5 结论

钙钛矿太阳能电池问世以来以其制备工艺简单、成本低廉等优点,展现了很强的商业化应用前景。2018年,科研工作者已经在实验室光电转换效率、稳定功率持续输出等方面取得重要突破。目前基于电池模组稳定性的研究尚不够系统,并缺乏模组效率和稳定性测试的标准,需要从应用的角度进一步研究。相比硅电池,钙钛矿太阳能电池展现出更多样化的应用潜力,相信通过科学家的努力,将来会有便携式钙钛矿太阳能电池产品进入日常生活。

参考文献(References)

- [1] Chen H, Ye F, Tang W T, et al. A solvent- and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules[J]. *Nature*, 2017, 550(7674): 92-95.
- [2] Luo D Y, Yang W Q, Wang Z P, et al. Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Science*, 2018, 360(6396): 1442-1446.
- [3] Stolterfoht M, Wolff C M, Marquez J A, et al. Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(10): 847-854.
- [4] Jeon N J, Na H, Jung E H, et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 682-689.
- [5] Sahli F, Werner J, Kamino B A, et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency[J]. *Nature Materials*, 2018, 17: 820-826.
- [6] Hagfeldt A, Saliba M. Perovskite solar cells on a planar architecture[J]. *Science*, 2018, 362(6413): 449-453.
- [7] Bi D Q, Li X, Milic J V, et al. Multifunctional molecular modulators for perovskite solar cells with over 20% efficiency and high operational stability[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4482.
- [8] Christians J A, Schulz P, Tinkham J S, et al. Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1000 hour operational stability[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 68-74.
- [9] Saidaminov M I, Kim J, Jain A, et al. Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 648-654.
- [10] Hong S, Lee J, Kang H, et al. High-efficiency large-area perovskite photovoltaic modules achieved via electrochemically assembled metal-filamentary nanoelectrodes[J]. *Science Advances*, 2018, 4(8): 1-9.
- [11] Bu T L, Li J, Zheng F, et al. Universal passivation strategy to slot-die printed SnO₂ for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4609.
- [12] Deng Y H, Zheng X P, Bai Y, et al. Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 560-566.
- [13] Li P W, Zhang Y Q, Liang C, et al. Phase pure 2D perovskite for high-performance 2D-3D heterostructured perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2018, doi: 10.1002/adma.201805323.
- [14] Feng J S, Zhu X J, Yang Z, et al. Record efficiency stable flexible perovskite solar cell using effective additive assistant strategy[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(35): 1-9.
- [15] Hu X T, Huang Z Q, Li F Y, et al. Nacre-inspired crystallization and elastic "brick-and-mortar" structure for a wearable perovskite solar module[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, doi: 10.1039/C8EE01799A.
- [16] Lin J, Lai M L, Dou L T, et al. Thermochromic halide perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2018, 17: 261-267.

Achievements of perovskite solar cells in 2018

HU Xiaotian^{1,2}, SONG Yanlin^{1,2*}

1. Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract 2018 was the tenth year for the development of perovskite solar cells. A series of achievements in efficiency, device stability, module preparation, and flexible semi-transparent devices are summarized in this article. Several representative achievements in perovskite solar cells are introduced as well.

Keywords solar cell; perovskite; photoelectric conversion efficiency; stability ●



(责任编辑 王丽娜)