

## 钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池研究进展与展望\*

方小利<sup>1</sup>, 潘璇<sup>2</sup>, 陈伟<sup>2</sup>

(1 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉大学人工微结构教育部重点实验室, 武汉 430072;

2 中国科学院武汉文献情报中心, 武汉 430071)

**摘要** 钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池是以钙钛矿相有机金属卤化物作为吸光材料的薄膜太阳能电池, 因制备工艺简单、成本低廉、能量回报周期短以及光电转换效率高等优点而备受科学家的青睐。在钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池研究发展的短短 5 年时间内, 其光电转换效率已从最初的 3.8% 迅速上升到 20% 以上, 超过了非晶硅、染料敏化、有机太阳能电池等新一代薄膜电池历经 10 多年研究的成果。为了进一步提升效率, 以期获得实际应用, 钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池的工作机制、新材料、温和制备工艺和稳定性是研究者们最为关注的研究方向。解决这些问题, 对钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池今后的发展起着指导和借鉴作用。介绍了钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池的结构及其工作原理, 对国内外钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池的研究进行了总结和分析, 指出了目前钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池研究的不足, 并对其未来的研究提出了一些建议。

**关键词** 钙钛矿相有机金属卤化物太阳能电池 工作机制 新材料 制备工艺 稳定性 光电转换效率

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2015.09.002

## Advances and Prospects in Research on Organometal Halide Perovskites Solar Cells

FANG Xiaoli<sup>1</sup>, PAN Xuan<sup>2</sup>, CHEN Wei<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory of Artificial Micro/Nano Structures of Ministry of Education, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072; 2 Wuhan Documentation and Information Centre of Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

**Abstract** Organometal halide perovskites solar cells (PSCs) are thin film solar cells which use organometal halide perovskites as light absorbers. They have acquired great attention for their amazing properties of simple making-method, low cost, good stability, short energy pay-back time and high photocurrent conversion efficiency. During the short research history of PSCs, their photocurrent conversion efficiency quickly increased from 3.8% to 20.1%, which is higher than those of the thin films solar cells such as the silicon-based solar cells, dye-sensitized solar cells, organic solar cells. To further improve the photocurrent conversion efficiency of PSCs and realize their practical applications, the working mechanism, new materials, mild preparation process and stability of PSCs should be the most important factors troubling the researchers. The structures and working principles of PSCs are reported, and the research developments both at home and abroad, as well as research disadvantages of PSCs are summarized. Finally, advices on the developments of PSCs are proposed.

**Key words** organometal halide perovskites solar cells, working mechanism, new materials, preparation process, stability, photocurrent conversion efficiency

## 0 引言

高效低成本太阳能电池是太阳能技术研究的前沿, 受到全世界的关注与重视。2013 年以来, 以钙钛矿相有机金属卤化物( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ))作为吸光材料的薄膜太阳能电池(简称钙钛矿太阳能电池(Organometal halide perovskites solar cells, PSCs))因其兼具较高的光电转换效率和潜在极

低的制备成本等优点引起学术界的高度关注, 相关主题 SCI 发文量、引文量以及参与研究的国家和机构数量呈现爆发式增长态势, 截至检索日该领域总发文量已达到 331 篇, 其中 2014 年较 2013 年增长了 6 倍之多(图 1)。虽然, PSCs 研究历史很短, 但其光电转换效率上升速度却十分惊人, 2009 年才首次制成 PSCs, 在短短 5 年时间里效率已迅速达到 20.1%, 超过了非晶硅、染料敏化、有机太阳能电池等新一代薄

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB933304); 中国中央高校基本科研业务费专项基金(20102020101000036); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-701); 中国科学院太阳能行动计划项目(Y2KZ01)

方小利: 女, 1985 年生, 博士, 研究方向为染料敏化太阳能电池 E-mail: xiaoli\_us@126.com 潘璇: 女, 1985 年生, 博士, 研究方向为太阳能电池和能源科技战略研究 E-mail: panx@mail.whlib.ac.cn 陈伟: 通讯作者, 男, 1981 年生, 副研究员, 主要从事能源科技战略研究 E-mail: chenw@mail.whlib.ac.cn

膜电池历经 10 多年研究的成果<sup>[1]</sup>,成为最快突破 20% 转换效率的太阳电池类型(图 2)。这一效率的演变使得 PSCs 被 *Science* 评为 2013 年十大科学突破之一<sup>[2]</sup>,年仅 35 岁的牛津大学青年科学家 Henry J. Snaith 因其在 PSCs 上的突出成就也被 *Nature* 评为 2013 年十大科学人物之一<sup>[3]</sup>。在美、欧等国已涌现了多家创新企业(包括由科学家创立的)致力于 PSCs 的产业化研究。

### 1 钙钛矿太阳电池结构及工作原理

PSCs 是在染料敏化太阳电池的器件结构上发展起来

的,其结构如图 3(a)所示。通常, PSCs 的负极由导电基底(Fluorine-doped tin oxide, FTO)上的多孔二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)膜构成,起着骨架作用以填充钙钛矿吸光材料,从而实现电子从钙钛矿到 TiO<sub>2</sub> 的快速注入;作为吸光层的有机金属卤化物一般为 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>(X=Cl, Br, I)(结构如图 3(b)、(c)所示)等,起着吸收光、光电转换、传输电子和空穴到对应的界面的作用;空穴传输层一般为固态的有机空穴传输材料(Hole transport material, HTM);对电极通常采用金、银、碳等薄膜。通常为了防止电荷复合,在多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜与导电 FTO 之间加一层致密的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

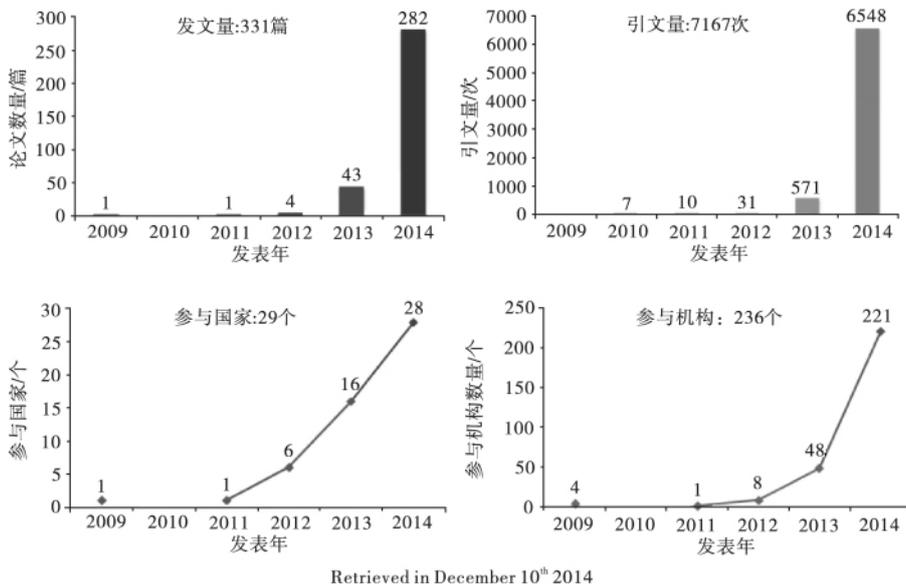


图 1 PSCs 相关 SCI 研究论文计量分析

Fig. 1 Bibliometric analysis of Science Citation Index (SCI) literatures on PSCs research

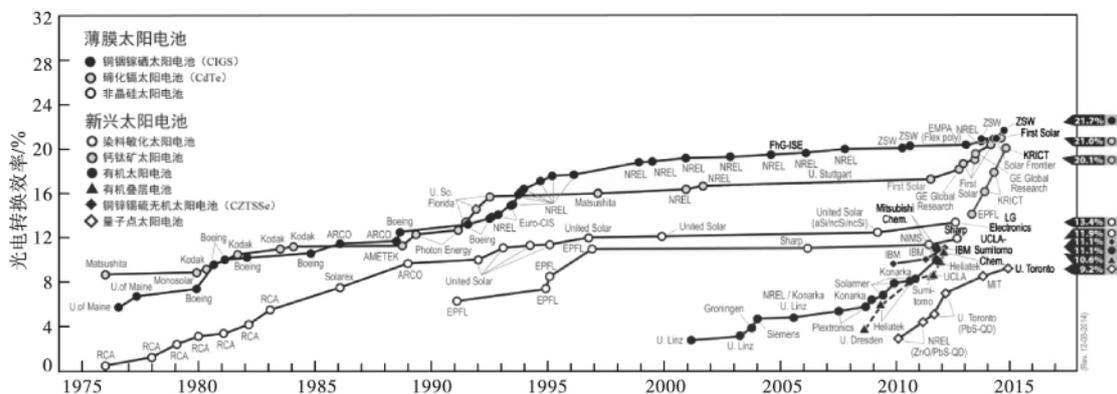
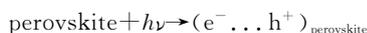


图 2 PSCs 及新一代薄膜太阳电池光电转换效率的演变<sup>[1]</sup>

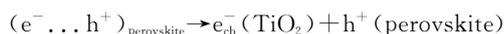
Fig. 2 Comparing the rate of increase in PSCs efficiencies with leading third-generation solar cells<sup>[1]</sup>

以 TiO<sub>2</sub> 基 PSCs 为例,其工作原理为<sup>[4]</sup>:

(1)在光照下,钙钛矿吸光材料受光激发,产生电子-空穴对:



(2)在势垒作用下,电子-空穴对迅速发生分离,电子注入到 TiO<sub>2</sub> 导电中,留下空穴:



(3)空穴被空穴传输材料(HTM)提取,变成氧化态,留下自由电子:

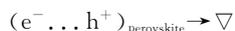


(4)注入到 TiO<sub>2</sub> 中的电子在其与导电基底(FTO)界面富集,在势垒作用下,迅速转移到导电基底,并通过外电路流向对电极,对电极将电子传输给氧化态的 HTM,使其回到基态,从而形成了电流。而此时,激发态的吸光材料由于其本

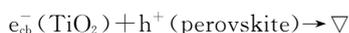
身将电子、空穴传给  $\text{TiO}_2$  和 HTM 而留下了自由移动的电子及空穴,自由电子扩散至空穴处,与之复合,将吸光材料还原到基态,从而完成了一个电路循环:



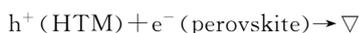
(5) 然而,钙钛矿吸光材料受光激发产生的电子-空穴对并不能全部用于产生电流,一部分会促使材料本身发出荧光或以热辐射形式损失掉:



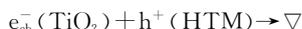
(6) 此外,  $\text{TiO}_2$  导带中的电子会在其与吸光材料的界面与空穴复合:



(7) HTM 中的空穴在 HTM 与吸光材料的界面上与自由电子复合而损失:



(8) 由于实际上钙钛矿材料并不能完全覆盖  $\text{TiO}_2$ ,在将 HTM 沉积到 PSCs 结构中时,会有一部分 HTM 与  $\text{TiO}_2$  直接接触,因此在它们的界面也会产生电荷复合:



其中,过程(5) - (8) 由于电荷复合会形成暗电流,对 PSCs 的光电转换效率产生不利影响。

面继续改进,2011 年韩国成均馆大学 Park Nam-Gyu 课题组优化了  $\text{TiO}_2$  表面和钙钛矿的制作工艺,将 PSCs 效率提高到 6.5%<sup>[6]</sup>。2012 年牛津大学 Snaith 课题组提出了“介孔超结构太阳能电池”的概念,用绝缘  $\text{Al}_2\text{O}_3$  替代  $\text{TiO}_2$  作为钙钛矿吸光材料的骨架,用固态空穴传输材料替代传统液体电解液, PSCs 效率首次突破 10%,达到 10.9%<sup>[7]</sup>。2013 年瑞士洛桑联邦理工学院 Michael Grätzel 课题组和牛津大学 Snaith 课题组分别利用两步顺序沉积新工艺和简单气相法制备平面异质结结构,将 PSCs 效率提高到 15% 和 15.4%<sup>[8,9]</sup>。而到 2014 年底韩国化学技术研究所 Sang Il Seok 课题组已将转换效率迅速提高至 20.1%。瑞士洛桑联邦理工学院 Michael Grätzel、牛津大学 Henry Snaith、韩国成均馆大学 Nam-Gyu Park 和韩国化学技术研究所 Sang Il Seok 等课题组所做工作具有极高影响力,目前在 PSCs 研究领域处于领先地位。科学家认为这种电池还有改进的空间,其与硅基电池构成叠层电池,效率可达到 30% 以上<sup>[10]</sup>。

目前, PSCs 的研究重点主要有 4 个方面: (1) 工作机制研究,包括光生载流子产生机理、高效能量转换机理与制约因素、电子/空穴输运通道与机理、界面作用探讨等; (2) 新材料开发,包括寻找替代铅元素的吸光材料,低成本电子/空穴传输材料等; (3) 开发原料利用率高、过程简单可控、可以大面积制备吸光层的温和条件制备工艺; (4) 提高器件稳定性和寿命。目前所报道的 PSCs 稳定性都是在实验室条件下测试的,没有考虑到外界自然环境的影响。研究和解决这些问题,将会加速 PSCs 实际应用步伐,在太阳能行业引发新的革命。

## 2.2 工作机制研究

理解 PSCs 光诱导电荷转移、载流子输运和复合等工作机制,对于指导下一步开发更高转换效率的 PSCs 至关重要,目前关于钙钛矿材料强吸光能力的微观机理、光生载流子产生机理、高效能量转换的主导机理以及电子/空穴输运通道与机理等关键科学问题的探讨尚存在争议。Grätzel 课题组在 2013 年利用飞秒瞬态吸收光谱测量技术,首次发现在较低温度液相合成的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  溶液中,钙钛矿相  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  具有近乎完美的结晶性,平衡电子-空穴对的扩散长度大于 100 nm,比在传统电池材料中高出一个数量级,可比拟吸光材料的光学吸收深度,因此使得 PSCs 中电荷复合少,从而使开路电压较高,产生较高的光电转换效率,并提出调控吸光层的结构可以获得较高效率的 PSCs<sup>[11]</sup>。该课题组还利用瞬时激光光谱和微波光导测量技术分析了  $\text{TiO}_2$  基 PSCs 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基 PSCs 的光生载流子传输机制,发现当光生载流子从钙钛矿吸光材料注入到收集极  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和空穴传输层时,载流子在吸光材料与这两个部位的界面迅速分离,并且这种电荷分离机制与材料的制备方法有关;  $\text{TiO}_2$  基 PSCs 中的电荷复合速率小于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基 PSCs 中的电荷复合速率<sup>[4]</sup>。几乎与 Grätzel 课题组在同一时间, Snaith 课题组也利用瞬态吸收和荧光猝灭光谱测量技术分析比较了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  与混合钙钛矿材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , 发现后者电子-空穴对扩散长度更是高达 1  $\mu\text{m}$  以上,该团队还指

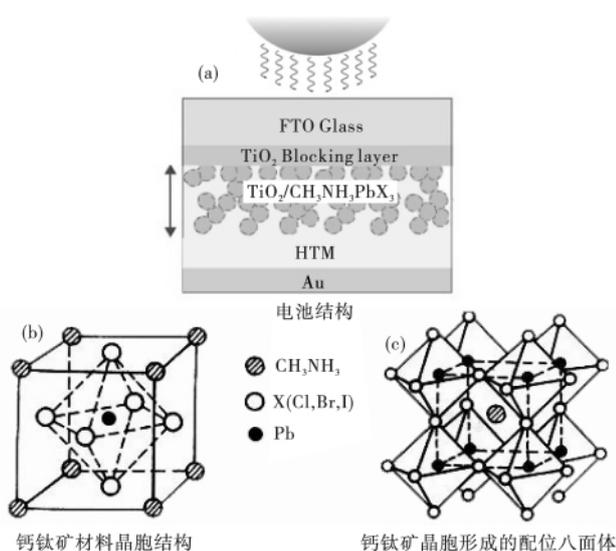


图 3 PSCs 结构

Fig. 3 The structure of PSCs

## 2 国外研究进展

### 2.1 发展历程

PSCs 发展历史仅有短短 5 年时间,这一期间的里程碑式工作包括:日本桐荫横滨大学宫坂力(Tsutomu Miyasaka)在 2009 年率先通过将薄薄的一层钙钛矿( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) 当作吸光层应用于染料敏化太阳能电池,制造出了 PSCs,由于钙钛矿吸光层在液态电解质中稳定性较差,最高光电转换率仅为 3.8%<sup>[5]</sup>。后来研究人员陆续深入开展了传输机理基础研究以及从界面工程、制备工艺及材料等方

出,只要通过合理调控 PSCs 吸光层的性能参数,即使不用任何骨架材料,依然可以获得光电转换效率较高的 PSCs<sup>[12]</sup>。美国圣母大学 Prashant Kamat 课题组借助飞秒瞬态吸收光谱测量技术,研究了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿薄膜的激发态性质,证明了主要的弛豫过程是通过自由电子和空穴的复合,并且研究了以上复合机制和禁带边缘漂移与光生载流子密度的关系,为进一步阐明载流子在混合钙钛矿材料中的传输机理打下了理论基础<sup>[13]</sup>。意大利分子科学与技术研究所的 Filippo De Angelis 课题组通过借助各种光谱技术重点研究钙钛矿材料的结构性质和电学性质,并分析发现介孔氧化物与钙钛矿材料界面处存在的有序结构很有可能是钙钛矿薄膜中载流子高效传输的决定因素<sup>[14-16]</sup>。西班牙海梅一世大学的 Mora-Sero 和 Bisquert 课题组利用阻抗谱研究了 PSCs 中光生载流子积累、分离和复合机理,并首次证实了长达  $1\ \mu\text{m}$  的载流子扩散长度是降低复合率的因素<sup>[17,18]</sup>。这些研究成果为深入认识有机金属卤化物钙钛矿吸光材料的工作机制,指导进一步提高 PSCs 效率提供了理论依据。

### 2.3 新材料开发

目前的钙钛矿材料普遍以有毒且具有水溶性的铅作为原料,这为环境带来了极大的危害并且阻碍了该项技术的工业化应用。目前的研究热点之一在于如何通过金属元素替代的方法找到同等或更高转换效率的无铅钙钛矿吸光材料。Snaith 课题组利用锡( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ )替代吸光材料中的有毒铅元素,实现了 6% 的转换效率,开路电压达到  $0.88\ \text{V}$ <sup>[19]</sup>,但由于锡二价氧化态存在不稳定性,原型电池需要在氮气环境下制备和封装,这方面还需要开展更多的工作。几乎与此同时,美国西北大学 Mercuri Kanatzidis 团队也报道了利用锡( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ )替代铅,实现转换效率达到 5.73% (图 4)<sup>[20]</sup>,未来需要通过进一步优化和更好地理解内部电子动力学与相应的界面工程来提高效率,研究人员认为理论上锡基 PSCs 转换效率也能达到 20% 以上。

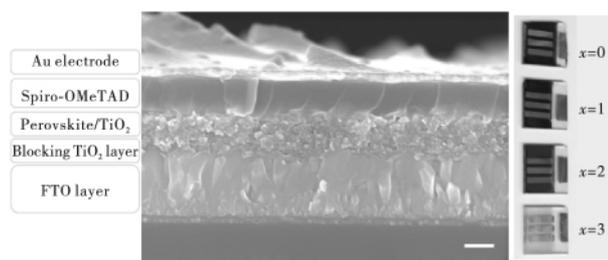


图 4 锡基 PSCs 的扫描电镜截面图<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Representative cross-sectional SEM view of a completed photovoltaic device with  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite<sup>[20]</sup>

另外,PSCs 通常使用的与吸光层相匹配的是有机空穴传输材料 Spiro-OMeTAD,但其合成价格很高,是黄金价格的 5 倍以上。因此寻找开发低成本电子/空穴传输材料成为不少课题组致力于降低 PSCs 成本的重要工作。Kamat 课题组首次提出利用具有高电导率的廉价碘化铜(CuI)无机材料来替代 Spiro-OMeTAD 作 PSCs 的传输层(图 5),虽然其效率只有 6%,但是 CuI 具有较高的导电性和稳定性,可以提高

PSCs 稳定性,降低电池成本,并且研究人员认为利用 CuI 作为空穴传输材料 PSCs 效率较低的原因是开路电压较低,在提高开路电压并满足电池各项性能参数最优的条件下,其效率可以通过优化手段提高到 10%<sup>[21]</sup>。Grätzel 课题组采用高效且价格低廉的无机 p 型空穴传输材料硫氰酸铜( $\text{CuSCN}$ ),成功制备了含铅卤化物 PSCs(图 6),达到 12.4% 的光电转换效率,其成本将比有机空穴传输材料低 2 个数量级,具有大规模生产的前景<sup>[22]</sup>。

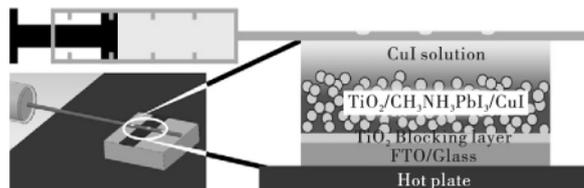


图 5 以 CuI 作空穴传输层的 PSCs<sup>[21]</sup>

Fig. 5 PSCs using CuI as hole conductor<sup>[21]</sup>

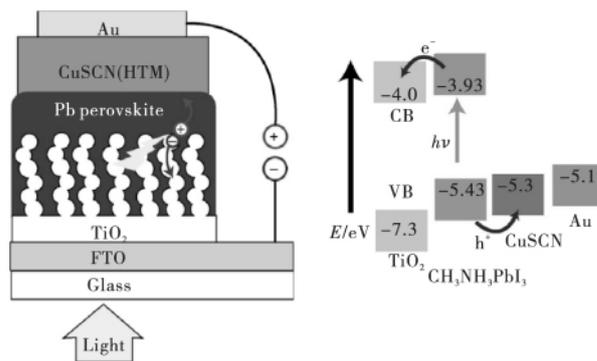


图 6 以 CuSCN 为空穴传输材料的 PSCs 器件结构和能级图<sup>[22]</sup>

Fig. 6 Device architecture and energy level diagram of the  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuSCN}/\text{Au}$ <sup>[22]</sup>

### 2.4 温和制备工艺

开发原料利用率高、过程简单可控、可以大面积制备吸光层的温和制备工艺是实现 PSCs 最终能够规模应用的关键因素。实验室中常采用液相沉积、气相沉积以及液相/气相混合沉积工艺。目前通过真空沉积工艺生产出的钙钛矿结构薄膜质量最高,但因需要同时沉积有机和无机材料容易造成校准问题和靶交叉污染,而且对实验设备要求较高。低温溶液沉积方法的研制提供了一种更简单的方法,Snaith 课题组通过优化  $\text{TiO}_2$  层旋涂液,降低其退火温度,报道了一种在  $150\ ^\circ\text{C}$  低温下生成致密  $\text{TiO}_2$  薄膜的方法,获得 15.9% 的光电转换效率<sup>[23]</sup>。Grätzel 课题组在低温 ( $70\ ^\circ\text{C}$ ) 下通过化学浴沉积方法制作出基于  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的太阳电池,其光电转换效率为 13.7%,开路电压达到  $1.11\ \text{V}$  为迄今为止最高值<sup>[24]</sup>。美国加州大学洛杉矶分校 Yang Yang 课题组通过精确控制湿度,在低于  $150\ ^\circ\text{C}$  制备完成的 PSCs 平均效率达到 16.6%,在没有抗反射涂层的情况下最高效率约达到 19.3%<sup>[25]</sup>。

### 2.5 提高稳定性

钙钛矿吸光材料多是卤素八面体共顶点连接的卤化物

钙钛矿结构,比共棱、共面连接更稳定,并在大尺寸离子嵌入脱嵌过程中仍能够保持结构稳定。而且,固态有机空穴传输材料 Spiro-OMeTAD 的出现代替了传统的碘电解液,大大提高了电池的稳定性,工艺可重复性。然而在现阶段的技术条件下,氧气、水分、紫外线、溶液处理(溶剂、溶质、添加剂)以及温度等因素都可能破坏 PSCs 的化学稳定性,从而使得 PSCs 仍然停留在实验室阶段,还不能投入大规模生产。Snaith 课题组研究发现, TiO<sub>2</sub> 基的 PSCs 在紫外光照射下, TiO<sub>2</sub> 产生本征激发,形成电子-空穴对, TiO<sub>2</sub> 中深电子施主能级处的电子与空气中的氧分子反应,形成一种 O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ti<sup>4+</sup> 复杂带电体,该复杂带电体与 TiO<sub>2</sub> 本征激发出的空穴反应,释放出氧分子,留下自由电子和 TiO<sub>2</sub> 中未被占据的氧空位,如图 7 所示,自由电子与空穴传输层的空穴复合,导致 PSCs 性能下降,其稳定性降低,通过用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替 TiO<sub>2</sub>,或者在前加一层紫外线过滤膜都可以有效降低因紫外照射而导致的衰减<sup>[26]</sup>。Sang Il Seol 课题组通过研发出新钙钛矿材料 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (x=0.2, 0.29) 提高材料本身在湿度环境中的稳定性,实现 12.3% 的转换效率,并通过提升封装防潮工艺延长电池使用寿命<sup>[27]</sup>。

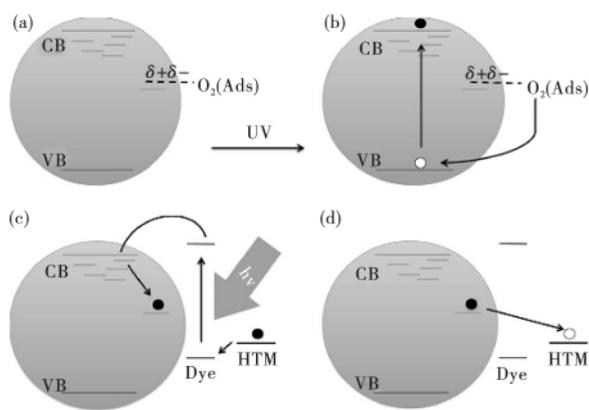


图 7 PSCs 紫外光诱导的衰减机制<sup>[26]</sup>

Fig. 7 Proposed mechanism for UV-induced degradation in the PSCs<sup>[26]</sup>

### 3 国内研究进展

香港科技大学 Yang Shihe 课题组是国内首先报道研制出 PSCs 的研究团队,在 2013 年利用 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列结合 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿吸光层,采用 Spiro-MeOTAD 作为空穴传输材料,效率达到 4.87%<sup>[28]</sup>。随后中国科学院大连化学物理研究所、等离子体物理研究所、物理所和华中科技大学等相继开展了研究工作。

华中科技大学韩宏伟课题组致力于研发 TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 异质结太阳能电池,2014 年利用 TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 双层微孔结构制作出了 PSCs,达到了 12.8% 的光电转换效率<sup>[29]</sup>,电池采用双层支架材料,对电极采用可印刷碳层,ZrO<sub>2</sub> 层起到阻隔光生电子回流并且降低复合率的作用,所以该电池不需要使用价格昂贵的空穴传输层以及金反射层,并且在

全光照的空气中能保持超过 1000 h 的稳定性。

中国科学院物理研究所孟庆波研究员带领的太阳能材料与器件研究组于 2013 年开始开展 PSCs 的相关研究工作,研究人员通过使用 AZO 对 ZnO 进行界面修饰,抑制 ZnO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 异质结界面的载流子复合,极大地提高了开路电压,最高光电转换效率达到 10.7%<sup>[30]</sup>,并且制作出的无空穴传输材料 PSCs 效率为 10.49%,结合单异质结理想二极管模型及阻抗技术证明了该类无空穴传输材料的 PSCs 是一种典型的异质结电池<sup>[31]</sup>。

中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊课题组是世界首批研究 NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> (FAPbI<sub>3</sub>) 新型钙钛矿材料的团队之一,其 1.43 eV 的禁带宽度比 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿 (1.51 eV) 更接近理论最优值 (1.4 eV),具有良好的热稳定性和光电转换性能,利用 P3HT 作为空穴传输材料研制的 PSCs 转换效率达到 7.5%<sup>[32, 33]</sup>。

中国科学院等离子体物理研究所潘旭、戴松元课题组和大连化学物理研究所张文华课题组在探索新型有机空穴传输材料方面进行了研究,分别采用 P3HT/多壁碳纳米管和 PCBTDPP 作为空穴传输材料,获得了 6.45%<sup>[34]</sup> 和 5.55% 的光电转换效率<sup>[35]</sup>。

综合来看,我国科学家 PSCs 研究起步较国外同行晚,但对国外研究团队新成果的跟进复制方面反应迅速,在改进电池结构和新材料的研发等方面做出了一些有显示度的工作,为我国 PSCs 的研究打下了基础,也为后来研究者提供了实践经验。然而,仍然缺乏相关原创性工作,发表的论文数量很多但是高水平研究论文还明显不足,有关 PSCs 工作机制原理性基础研究还存在明显缺陷。未来工作应该鼓励更多原始创新工作,各个团队优势互补、开展合作研究。

### 4 目前存在问题

PSCs 研究的最终目标是:通过高效率 and 极低成本太阳能电池实现平价光伏发电,引发能源结构重大变革。目前科学家已通过多种材料和结构优化手段将 PSCs 的光电转换效率提高到了 20% 以上,并且初步从工作机制层面分析了 PSCs 转换效率较高的原因,也对 PSCs 稳定性开展了一定的研究,但是这些研究不够全面,也未提供完善的解决办法,从而无法快速实现 PSCs 的实际应用。从太阳能技术最关键的三大要素(效率、成本和稳定性)来看,PSCs 面临的最大问题还是稳定性:(1)如前文提到的 PSCs 易受自然环境的影响,在各种条件下测试器件整体的稳定性和理解可能发生的变化将是一个重要课题;(2)由于涂布工艺导致材料形态差异过大,难以形成大面积均匀的钙钛矿连续膜,影响实际应用,需要进一步优化工艺;(3)PSCs 中最关键的钙钛矿相有机金属卤化物存在着铅污染问题,科学家们提出用锡、铜等其它材料替代,但转换效率还处于较低水平。

### 5 展望

PSCs 目前的发展尚处于初级阶段,要达到实用化的水平,还需要大量的人力和资金投入。根据目前 PSCs 的研究

进展和已取得成果,未来可以在以下方面开展相关研究工作:

(1)彻底弄清 PSCs 光激发载流子的产生,电子和空穴的扩散、漂移、传输及复合等工作机制。解决关于钙钛矿材料强吸光能力的微观机理、光生载流子产生机理、高效能量转换的主导机理以及电子/空穴输运通道与机理等关键科学问题。

(2)探索新的性能稳定、无污染的吸光材料。目前 PSCs 所用的吸光材料都是铅系的钙钛矿相有机金属卤化物,其用在 PSCs 中会使电池具有很高的开路电压和填充因子,电池效率高,但是该材料本身并不稳定,无法在恶劣的自然环境下持续稳定的工作,导致 PSCs 稳定性较差,并且存在铅污染问题。因此,开发探索性能稳定、不含铅的吸光材料是 PSCs 研究的一个重要方向。

(3)研究价格低廉的传输材料。PSCs 中一般都是用有机材料作为传输层,这种材料价格昂贵,导电性较差。因此,开发价格低廉的无机材料作为传输层是 PSCs 的另一研究方向。

(4)开发新型结构的 PSCs。PSCs 的结构主要由 4 个部分组成:光阳极(一般由导电基底、致密层和多孔  $\text{TiO}_2$  组成)、吸光层(主要为钙钛矿相有机金属卤化物)、传输层(主要为有机空穴传输材料)和对电极(作为空穴收集极,一般是导电性较好的金属或非金属材料)。据报道<sup>[7]</sup>,光阳极层中的纳米多孔结构对电荷传输贡献不大,主要是作吸光层的骨架,因此可以通过结构工程制备多孔钙钛矿 p-n 异质结构电池、p-i-n 薄膜结构电池,利用微纳多级结构进一步提升转换效率<sup>[36]</sup>。

(5)从制备工艺上进一步降低 PSCs 的成本。目前, PSCs 中的金属氧化物骨架都是在较高温度下制备的,其烧结工艺较复杂,耗时长,甚至需要特殊的设备,对降低 PSCs 的成本不利。因此开发新工艺有望大幅度降低其成本,实现大规模产业化。

### 参考文献

- National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiencies[EB/OL]. [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
- Anonymous. Newcomer juices up the race to harness sunlight[J]. *Science*, 2013, 342(6165):1438
- Gressey D, Ledford H, Reardon S, et al. 365 days; Nature's 10[J]. *Nature*, 2013, 504(7480):357
- Marchioro A, Teuscher J, Friedrich D, et al. Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(3):250
- Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(17):6050
- Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10):4088
- Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012, 338(6107):643
- Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458):316
- Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, 501(7467):395
- Service R F. Turning up the light[J]. *Science*, 2013, 342(6160):794
- Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342(6156):341
- Xing G C, Mathews N, Sun S Y, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [J]. *Science*, 2013, 342(6156):344
- Manser J S, Kamat P V. Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(9):737
- Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K, et al. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(27):13902
- Amat A, Mosconi E, Ronca E, et al. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites; Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(6):3608
- Roiati V, Mosconi E, Listorti A, et al. Stark effect in perovskite/ $\text{TiO}_2$  solar cells; Evidence of local interfacial order [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(4):2168
- Kim H S, Mora-Sero I, Gonzalez-Pedro V, et al. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells[J]. *Nature Commun*, 2013, 4:2242
- Gonzalez-Pedro V, Juarez-Perez E J, Arsyad W S, et al. General working principles of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  perovskite solar cells[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(2):888
- 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
- Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, et al. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(6):489
- Christians J A, Fung R C M, Kamat P V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(2):758
- Qin P, Tanaka S, Ito S, et al. Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency[J]. *Nature Commun*, 2014, 5:3834
- Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, et al. Sub-150 de-

- grees c processed meso-structured perovskite solar cells with enhanced efficiency[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(3):1142
- 24 Yella A, Heiniger L P, Gao P, et al. Nanocrystalline rutile electron extraction layer enables low-temperature solution processed perovskite photovoltaics with 13.7% efficiency [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(5):2591
- 25 Zhou H P, Chen Q, Li G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2014, 345(6196):542
- 26 Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, et al. Overcoming ultra-violet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-structured organometal tri-halide perovskite solar cells[J]. *Nature Commun*, 2013, 4:2885
- 27 Noh J H, Im S H, Heo J H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(4):1764
- 28 Qiu J H, Qiu Y C, Yan K Y, et al. All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanowire arrays [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8):3245
- 29 Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability [J]. *Science*, 2014, 345(6194):295
- 30 Dong J, Zhao Y H, Shi J J, et al. Impressive enhancement in the cell performance of zno nanorod-based perovskite solar cells with Al-doped ZnO interfacial modification[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(87):13381
- 31 Shi J J, Dong J, Lv S T, et al. Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(6):063901
- 32 Pang S P, Hu H, Zhang J L, et al. NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>PBI<sub>3</sub>: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(3):1485
- 33 Lv S L, Pang S P, Zhou Y Y, et al. One-step, solution-processed formamidinium lead trihalide (FAPbI<sub>(3-x)</sub>Cl<sub>x</sub>) for mesoscopic perovskite-polymer solar cells[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(36):19206
- 34 Chen H W, Pan X, Liu W Q, et al. Efficient panchromatic inorganic-organic heterojunction solar cells with consecutive charge transport tunnels in hole transport material [J]. *Chem Commun*, 2013, 49(66):7277
- 35 Cai B, Xing Y D, Yang Z, et al. High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(5):1480
- 36 Snaith H J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(21):3623

(责任编辑 杨霞)

(上接第 12 页)

- 20 Moore B L, Moatsou D, Lu A, et al. Studying the activity of the MacMillan catalyst embedded within hydrophobic cross-linked polymeric nanostructures [J]. *Polym Chem*, 2014, 5(10):3487
- 21 Doyagüez E G, Corrales G, Garrido L, et al. Linear copolymers of proline methacrylate and styrene as catalysts for aldol reactions in water: Effect of the copolymer aggregation on the enantioselectivity[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(16):6268
- 22 Doyagüez E G, Rodríguez-Hernández J, Corrales G, et al. Water-soluble pendant copolymers bearing proline and permethylated  $\beta$ -cyclodextrin: pH-dependent catalytic nanoreactors[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(19):7676
- 23 Chen Z, Cui Z M, Cao C Y, et al. Temperature-responsive smart nanoreactors: Poly (N-isopropylacrylamide)-coated Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> hollow nanospheres[J]. *Langmuir*, 2012, 28(37):13452
- 24 Li S, Ge Y, Tiwari A, et al. A Temperature-responsive nanoreactor[J]. *Small*, 2010, 21(6):2453
- 25 Cotanda P, Lu A, Patterson J P, et al. Functionalized organocatalytic nanoreactors: Hydrophobic pockets for acylation reactions in water[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(5):2377
- 26 O'Lenick T G, Jiang X M, Zhao B. Catalytic activity of a thermosensitive hydrophilic diblock copolymer-supported 4-N, N-dialkylaminopyridine in hydrolysis of p-nitrophenyl acetate[J]. *Polymer*, 2009, 50(18):4363
- 27 Zayas H A, Lu A, Valade D, et al. Thermoresponsive polymer-supported L-proline micelle catalysts for the direct asymmetric aldol reaction in water[J]. *ACS Macro Lett*, 2013, 2(4):327
- 28 Lu A, Moatsou D, Hands-Portman I, et al. Recyclable L-proline functional nanoreactors with temperature-tuned activity based on core-shell nanogels[J]. *ACS Macro Lett*, 2014, 3(12):1235
- 29 Suzuki N, Inoue T, Asada T, et al. Asymmetric aldol reaction on water using an organocatalyst tethered on a thermoresponsive block copolymer[J]. *Chem Lett*, 2013, 42(12):1493
- 30 Zhang J, Han B. Supercritical or compressed CO<sub>2</sub> as a stimulus for tuning surfactant aggregations [J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(2):425
- 31 Qin L, Zhang L, Jin Q, et al. Supramolecular assemblies of amphiphilic L-Proline regulated by compressed CO<sub>2</sub> as a recyclable organocatalyst for the asymmetric aldol reaction [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(30):7761
- 32 Ge Z, Xie D, Chen D, et al. Stimuli-responsive double hydrophilic block copolymer micelles with switchable catalytic activity[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(10):3538

(责任编辑 何欣)