

钙钛矿太阳能电池稳定性研究进展

朱 彧, 杜 晨, 王 硕, 马瑞新, 王成彦[✉]

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: chywang@yeah.net

摘 要 从钙钛矿晶格结构和器件结构入手, 介绍了钙钛矿电池的发展历程, 总结了 A 位, B 位及 X 位的组分调控方法、一步法、两步法及其他成膜方法, 形貌控制方法, 最后, 详细讨论了钙钛矿太阳能电池稳定性的影响因素, 光热湿等因素是引起钙钛矿晶体分解, 导致电池性能下降的主要原因。最后, 稳定性问题已经成为阻碍钙钛矿电池产业化的最大的障碍, 介绍了钙钛矿太阳能电池当前稳定性问题的主要解决方案: 开发更稳定的钙钛矿结构, 开发用于控制晶粒生长的新添加剂, 以及选择具有优异性能的空穴传输层和电子传输层。

关键词 钙钛矿太阳能电池; 稳定性; 结构; 影响因素; 调控

分类号 O472

Research progress on the stability of perovskite solar cells

ZHU Yu, DU Chen, WANG Shuo, MA Rui-xin, WANG Cheng-yan[✉]

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: chywang@yeah.net

ABSTRACT In recent years, with the rapid development of new energy and industrial technologies, the solar cell industry has begun to receive considerable attention. Perovskite solar cells are regarded as the third-generation solar cells. As of April 2019, on the basis of the international certification, the maximum power conversion efficiency of perovskite solar cells is 24.2%, which is similar to the highest power conversion efficiency of silicon solar cells. Perovskite solar cells exhibit high power conversion efficiency, low cost, simple preparation, and diversity of structure, which makes them the leaders in next-generation thin-film photovoltaic devices. In this paper the development history of perovskite solar cells was reported; the perovskite crystal structure and device structure were discussed in detail; and a tolerance factor for obtaining a more stable perovskite structure was introduced. We then summarized the A-site, B-site, and X-site composition engineering, the one-step, two-step and other fabrication methods and morphology control methods of perovskite thin films that could stabilize the perovskite crystal structure, reduce the pollution and harm of lead in perovskite films, control the growth of perovskite film, and regulate the band gaps. In addition, the influencing factors on the stability of perovskite solar cells was also discuss; light stability, thermal stability, and humidity stability that are the main causes of the decomposition of perovskite crystals, resulting in a serious decrease in device performance owing to the phase transition and degradation. The biggest obstacle for the industrialization of perovskite solar cells is the stability. Finally a series of methods that can improve the stability of perovskite solar cells were analyzed. The main solutions to the current stability problems of perovskite solar cells include the development of more stable 2D/3D perovskite structures, the development of new additives to control the growth of grains using the interfacial medication methods, and the selection of suitable hole and electron transport materials with superior properties.

KEY WORDS perovskite solar cell; stability; structure; influencing factors; regulation

收稿日期: 2019-06-24

基金项目: 中央高校基础研究基金资助项目(230201606500078); 国家自然科学基金资助项目(U1702252, U1302274, 51674026)

经过这几年的快速发展, 钙钛矿太阳能电池由于其廉价的成本和简单的制作工艺以及高光电转化效率, 成为当前纳米技术和光电转换材料研究的热点之一, 是最有希望取代传统太阳能电池的新型太阳能转换材料. 钙钛矿电池主要经过了以下几个发展历程, 2009年, 日本 Kojima 等率先将 MAPbI_3 和 MAPbBr_3 应用于染料敏化太阳能电池, 获得了 3.8% 的光电转换效率^[1]. 随后, 大量的工作开始围绕钙钛矿太阳能电池展开, 研究人员从基础研究^[2]、界面工程^[3]、制备工艺^[4]和材料^[5]等方面入手对电池器件进行了全面优化. 2011年, Im 等成功合成一种 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点, 并利用二氧化钛介孔结构, 将电池效率增加到 6.54%^[6]. 2012年, Kim 等将固态空穴导体材料 spiro-OMeTAD 引入钙钛矿太阳能电池中, 实现电池效率突破 10%^[7]. 2015年, Yang 等将钙钛矿太阳能电池效率突破到 20.1%^[8]. 2018年, Jiang 等通过 PEA^+ 阳离子钝化缺陷, 将钙钛矿器件效率提高至 23.3%^[9], 随后又制备出 23.7% 的电池器件. 目前, KRICT 已经将钙钛矿太阳能电池效率纪录提高到 24.2%^[10].

1 钙钛矿太阳能电池原理及结构

1.1 钙钛矿材料结构

图 1 为钙钛矿电池器件效率发展图(括号内为效率点对应的院校名称), 钙钛矿最初是以俄国矿物学家 Lev A Perovski 命名, 指德国矿物学家 Gustav Rose 发现的 CaTiO_3 矿物^[11]. 现在的钙钛矿材料已经逐渐成为一种通用术语指一大类具有钙钛矿结构(ABX_3)的化合物, 如图 2 所示, A、B 分别是指离子半径不同的有机或无机阳离子, X 代表阴离子. 在有机无机杂化钙钛矿结构中, A 一般是 Cs^+ 无机阳离子或甲脒阳离子($(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$, FA^+), 甲胺阳离子(CH_3NH_3^+ , MA^+)等有机阳离子, B 位则是由 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等阳离子占据, X 阴离子一般是指 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 等卤族元素^[12-14]. 通常, 为了保证八面体结构的稳定和对称性, B 位阳离子的离子半径会小于 A 位阳离子, 6 个 X 位阴离子围绕在 B 位阳离子四周组成 BX_6 构造的八面体晶体, 这些晶体顶对顶共点构成三维结构. A、B、X 离子半径存在差异将影响最终钙钛矿晶体结构和性能.

1.2 钙钛矿材料晶体结构调控

在 MAPbI_3 型的钙钛矿结构中, 金属阳离子 Pb^{2+} 和卤族阴离子 I^- 在空间构成以 Pb 为核心, 以 I 为角的 PbI_6 正八面体构造, 而有机阳离子 MA^+ 就位于这些八面体晶体核心. 通常, 容忍因子 t 可以

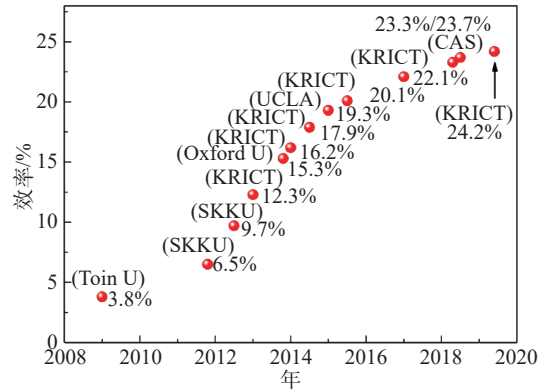


图 1 钙钛矿电池器件效率发展图

Fig.1 Perovskite battery device efficiency development chart

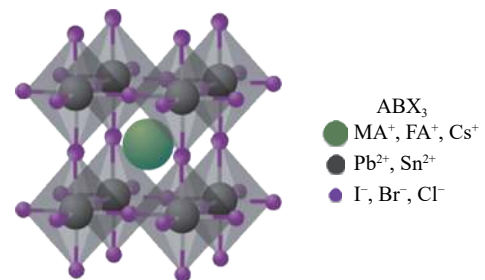


图 2 钙钛矿材料结构

Fig.2 Perovskite material structure

用来判断钙钛矿晶体结构的稳定, $t = (r_A + r_X) / [(r_B + r_X)]$, 其中 r_A 和 r_B 分别是晶体结构中 A 和 B 位阳离子的离子半径, r_X 是 X 位阴离子半径. 若要构成稳定的钙钛矿结构, t 的取值需要在 0.8 ~ 1.0 之间(图 3(a)), 当 t 值偏离理想的容忍因子的时候, 晶体的结构将发生畸变, 对称性降低, 钙钛矿结构将转变成四方相和正交相(图 3(b))^[15-16].

1.3 A 位离子调控

目前在有机-无机杂化钙钛矿材料的体系中, A 位常由有机阳离子占据, B 是金属离子, X 是卤素离子. 有机阳离子主要充当一个晶格电荷补偿作用, 并没有对材料能带结构产生太大影响, 但它的离子半径大小会导致晶格的收缩或膨胀, 从而影响钙钛矿材料带隙. 以 APbI_3 为例, A 位离子的尺寸通常较小, 极易填入 PbI_6 的网格中心形成三维的钙钛矿结构. 但随着 A 位阳离子半径增加, 晶格发生膨胀, 从而引起吸收带的红移, 带隙减小. 如果 A 离子的尺寸太大, 钙钛矿的三维结构就会被破坏, 导致低维钙钛矿的形成^[5].

如图 4 所示, 最常用的有机阳离子有甲胺阳离子和甲脒阳离子. 甲胺阳离子形成的钙钛矿 MAPbI_3 的带隙理想(1.55 eV), 吸光系数高, 较薄的薄膜就能够实现吸收大部分可见光, 激子束缚能较小, 受到光照后, 激子在 MAPbI_3 膜中比较容易拆分为电

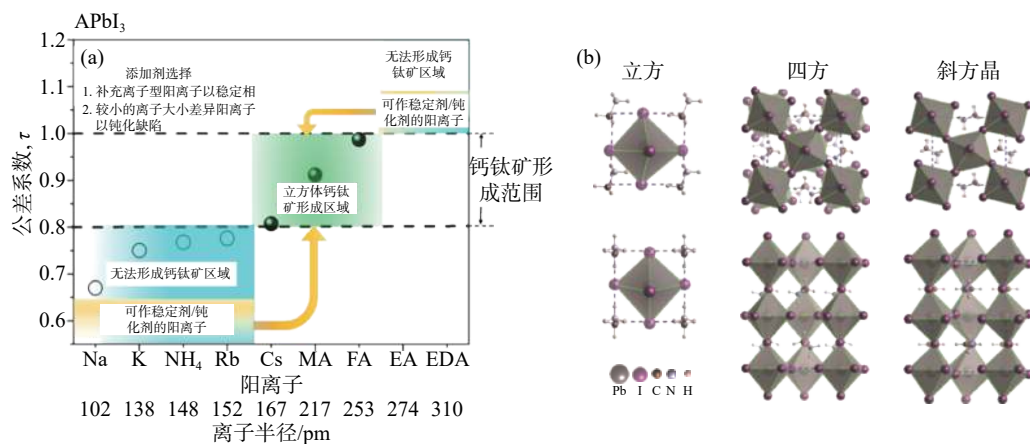


图3 不同A位阳离子下(a)钙钛矿的容忍因子及(b)钙钛矿的3种晶体结构^[15-16]

Fig.3 (a) Tolerance factors for perovskites at different A sites and (b) three crystal structures of perovskites^[15-16]

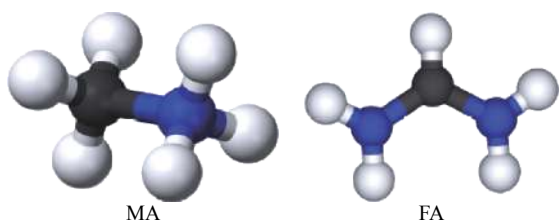


图4 MA和FA结构模型

Fig.4 MA and FA structural models

子和空穴,从而实现电子和空穴的高效分离,这些特性是MAPbI₃结构钙钛矿能实现高光电转换效率的主要原因。然而,MAPbI₃钙钛矿电池也存在着一些问题,比如其湿度稳定性和热稳定性是制约这种组分进一步发展的最主要的问题^[17]。

2014年, Pang等^[18]首次使用FA替换MA阳离子形成FAPbI₃钙钛矿材料,将太阳光的吸收边界拓宽至900 nm附近。经过测试,基于该体系的钙钛矿材料带隙约为1.43 eV,这个数值更加接近理论最佳带隙值,因此FAPbI₃被看作是一种较好的吸光材料。FA不仅可以改变钙钛矿材料的带隙,而且基于FA钙钛矿材料的光电性能和载流子寿命都明显增加,器件的滞后现象也得以消除。但是,纯甲脒铅碘钙钛矿晶体结构不稳定,在水分子的诱导下,极易发生相转变,由黑相转变为黄相。随后, Seok教授用一种混合钙钛矿结构来替代纯FAPbI₃,结果混合钙钛矿结构更加稳定,效率最高的一个组分是(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15},认证的光电转换效率超过了20%^[19],然而,随后研究人员发现这种混合组分钙钛矿极易发生相分离。Saliba等通过铷、铯掺杂部分取代甲脒阳离子消除了混合组分钙钛矿薄膜中出现的相分离,如图5所示,得到的三元、四元混合组分钙钛矿薄膜具有令人惊讶的相稳定性和热稳定性^[20]。此后, Cs、Rb掺杂

的杂化钙钛矿成为一种常用的钙钛矿吸光层。

1.4 B位离子调控

B金属离子对于钙钛矿结构的影响主要集中在Ge、Sn、Pb、Cu等元素上^[21]。目前广泛使用的一种金属离子是Pb²⁺,但是Pb离子有毒性,会造成环境污染,因此使用无毒或低毒金属离子来替代铅显得尤为重要。研究表明金属-卤素的键角对于带隙有着重要影响,随着键角的增加,带隙则随之降低,可以将钙钛矿材料的吸收光谱拓展到近红外区域。用Sn取代部分Pb制备钙钛矿器件,可以有效降低铅离子带来的污染,更利于环保,而目前无铅钙钛矿太阳能电池的最高效率为7%^[22]。但含Sn钙钛矿材料的晶格稳定性差,导致器件寿命也随之降低^[23]。所以,现在大部分的工作集中在少量Sn取代Pb掺杂制备少铅钙钛矿器件。除此之外,也有很少量研究者用Sn以外的元素进行替代。Li等^[24]在这方面取得了一系列成果,开发了铅-锡-铜三元体系钙钛矿太阳能电池,图6(a)为MAPb_{1-a-b}Sn_aCu_bI_{3-2b}Br_{2b}型钙钛矿结构示意图,控制不同的铅/锡/铜配比,得到最佳性能的MAPb_{0.9}Sn_{0.05}Cu_{0.05}I_{2.9}Br_{0.1}组分,获得的短路电流为23.97 mA·cm⁻²,开路电压为1.086 V,填充因子为81%,器件效率为21.08%,如图6所示。

1.5 X位离子调控

X卤族原子的大小会直接影响钙钛矿材料的禁带带隙,这是因为X原子与Pb原子间的作用力会因X原子半径的增大而降低,从而长波区域的吸收能力会随之提高,因此通过I-Br或Cl-Br的掺杂比例的调控,可以成功实现对钙钛矿材料吸光区域的连续性调控^[25]。如图7所示,通过控制不同卤族离子在钙钛矿材料中的比例,可以得到一系列不同带隙的钙钛矿材料^[26]。此外,卤族元素还

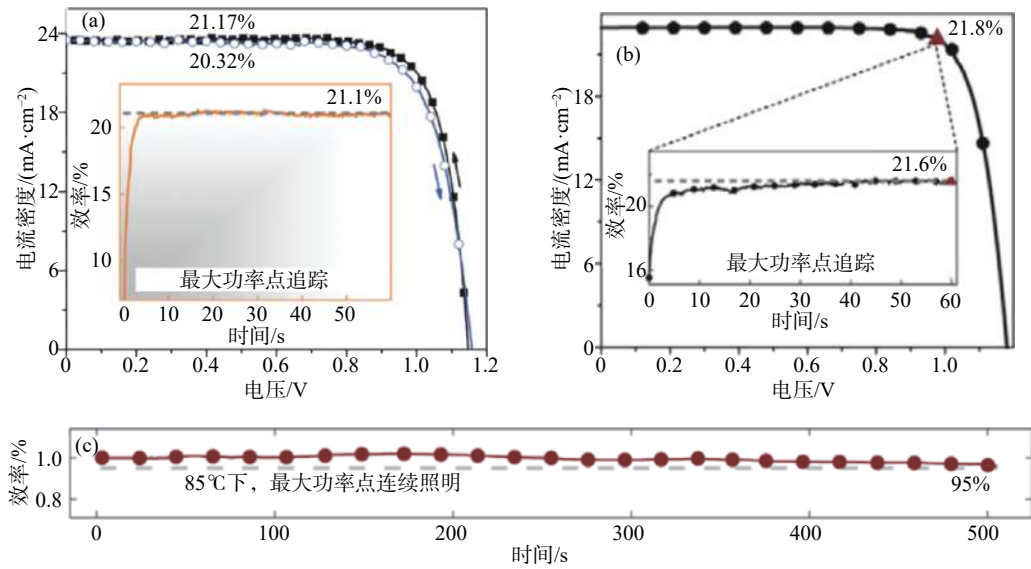


图5 铷、铯掺杂部分取代甲脒阳离子制备的器件性能测试曲线。(a) Cs 掺杂钙钛矿器件的性能；(b) Rb 掺杂钙钛矿器件的性能；(c) Rb 掺杂钙钛矿器件的稳定性测试^[20]

Fig.5 Rubidium and cesium doped part substituted formamidine cationic preparation of the device performance test curves: (a) performance of Cs doped perovskite devices; (b) performance of Rb doped perovskite devices; (c) stability testing of Rb doped perovskite devices^[20]

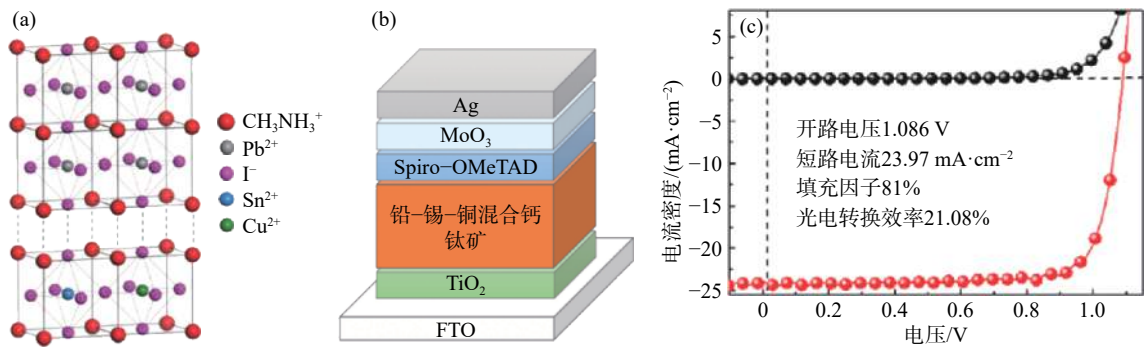


图6 (a) $\text{MAPb}_{1-a-b}\text{Sn}_x\text{Cu}_{0.5}\text{I}_{3-2b}\text{Br}_{2b}$ 钙钛矿结构示意图；(b) 铅-锡-铜三元体系钙钛矿器件结构图；(c) $\text{MAPb}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{I}_{2.9}\text{Br}_{0.1}$ 组分的器件效率^[24]

Fig.6 (a) Schematic diagram of the $\text{MAPb}_{1-a-b}\text{Sn}_x\text{Cu}_{0.5}\text{I}_{3-2b}\text{Br}_{2b}$ perovskite structure; (b) Pb-Sn-Cu ternary system perovskite device structure diagram; (c) $\text{MAPb}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{I}_{2.9}\text{Br}_{0.1}$ component device efficiency^[24]

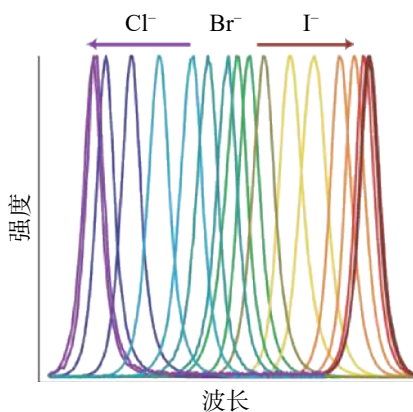


图7 控制 I 与 Br 含量得到一系列不同吸收带的钙钛矿材料^[26]

Fig.7 Controlling the I and Br contents to obtain a series of perovskite materials with different absorption bands^[26]

具有调控晶体生长和增强结晶的作用，目前比较常见的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿是直接带隙半导体，载

流子的扩散长度仅为 200 nm 左右，掺杂 Cl 后可以达到约 1 μm ，充分保证了钙钛矿材料优异的光伏性能。与此同时，Cl 掺杂却对钙钛矿材料的吸收几乎没有影响，这说明 Cl 很难取代填入 PbI_6 的网络结构中，Chen 等^[27] 通过图 8(a) 两种实验流程，制备出 Cl 掺杂 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) 和不掺杂 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 的钙钛矿薄膜，他们发现实际上，Cl 的掺入只是改变晶体生长的动力学过程，从而对最终形成的钙钛矿晶体形貌产生影响，减少缺陷的生成，使得材料的电学特性有着显著的变化 (图 8)。

2 钙钛矿电池稳定性

目前，钙钛矿太阳能电池的效率正在不断提高，但是钙钛矿材料本身的稳定性严重影响了其

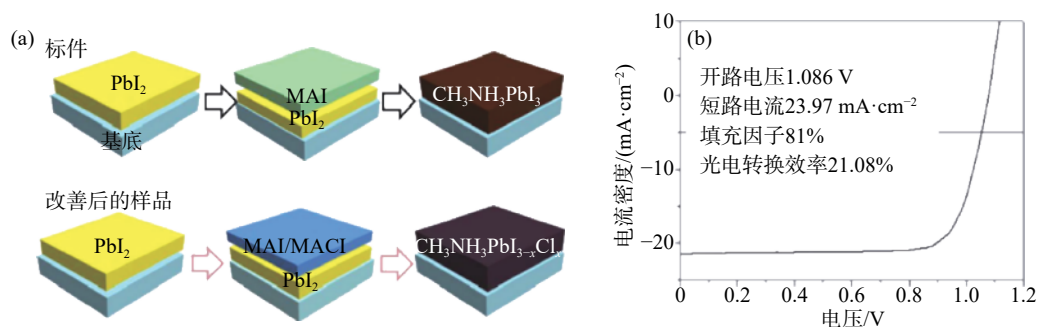


图 8 通过 Cl 离子掺杂控制钙钛矿结晶形貌^[27]。(a) 实验流程示意图(PbI₂: 碘化铅, MAI: 甲基碘化铵, MACl: 甲基氯化铵); (b) Cl 离子掺杂器件的最佳性能图

Fig.8 Crystal morphology of perovskite controlled by Cl ion doping^[27]: (a) schematic diagram of experimental process (PbI₂: lead iodide, MAI: methyl ammonium iodide, MACl: methyl ammonium chloride); (b) optimal performance diagram of Cl ion doped devices

商业化的进程。根据国际规定的光伏组件老化测试标准 (IEC61646, 2008), 光伏器件必须可以在 85% 湿度和 85 °C 温度的条件下连续工作 1000 h 后仍保持初始效率的 90% 以上^[28]。因此, 深入研究钙钛矿电池不稳定的因素, 通过对材料和器件的设计来提高钙钛矿太阳能电池的稳定性, 是促进钙钛矿电池进一步发展和商业化的关键, 对光伏产业的发展具有重大的现实意义。

2.1 湿度稳定性

周围环境中存在的水分对钙钛矿电池的制备和测试影响具有双面性^[29]。Eperon 等^[30]研究发现, 在一定的湿度条件下, 周围环境中的水分将会有利于钙钛矿薄膜的生长结晶, 减少薄膜中存在的缺陷, 提钙钛矿薄膜的结晶质量, 增强薄膜的载流子寿命, 从而器件的光伏参数得到提升。但是, 由于钙钛矿薄膜属于软物质状态, 如果将已经制备的钙钛矿薄膜暴露在高湿环境下, 在水分和氧气的作用下促进钙钛矿薄膜分解, 分解过程如下:

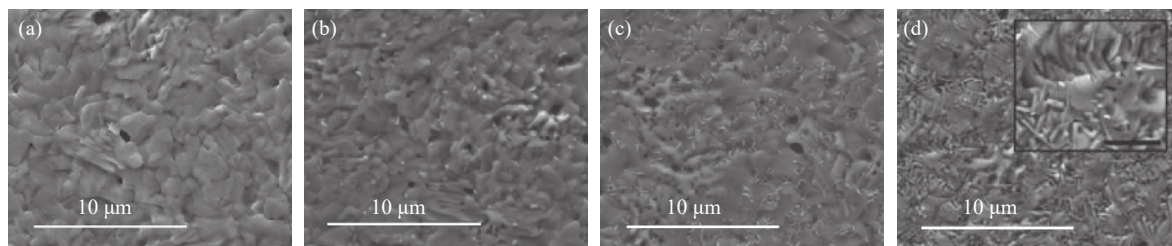
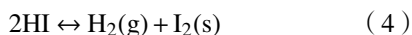
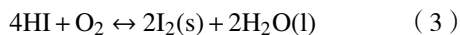
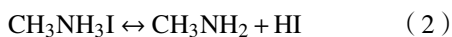
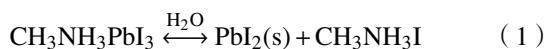


图 9 MAPbI₃ 薄膜在不同气氛下 85 °C 保持 24 h 后的衰减情况^[28]。(a) 无处理, (b) N₂ 气氛, (c) O₂ 气氛, (d) 空气

Fig.9 Attenuation of the MAPbI₃ film after heating at 85 °C for 24 h in different atmospheres^[28]: (a) without treatment; (b) N₂ atmosphere; (c) O₂ atmosphere; (d) air

从上面的反应方程式可以看出, 除了水分和氧气, 太阳光中的紫外光部分也是促使钙钛矿分解的重要影响因素^[31]。

此外, 目前使用的空穴传输材料是 spiro-OMeTAD, 在器件的制备过程中, 一般会添加少量有机盐来优化 spiro-OMeTAD 的导电性, 例如锂盐、钴盐等, 这些添加剂具有较强的吸湿性, 极易造成 spiro-OMeTAD 的性能衰减和钙钛矿的分解^[32]。

2.2 热稳定性

由于太阳能电池的实际工作温度往往会在 60 °C 以上, 钙钛矿材料的热稳定性也是影响其长期稳定性的重要因素。Conings 等^[28]对 MAPbI₃ 薄膜在不同气氛下的热稳定性进行了研究。如图 9 所示, 暗态下, 将 MAPbI₃ 薄膜放置在 85 °C 下 24 h, 在 N₂ 惰性气氛保护下, 钙钛矿薄膜的形貌也发生了明显改变, 较多的孔洞表明了钙钛矿薄膜的分解, 而在 O₂ 气氛下, MAPbI₃ 分解程度更加严重, 验证了 O₂ 有加速分解的作用。在空气中时, 由于水分和氧气共存, 高温条件促进了 MAPbI₃ 薄膜的分解, 改变了薄膜原有的表面形貌。虽然水氧稳定性通常可以通过封装技术来解决, 但是钙钛矿材料的热稳定性是一个本征问题, 也是钙钛矿电池要实现商业化必须面临的挑战之一。

2.3 光稳定性

TiO₂ 是一种常用的电子传输材料, 这种材料对大气中的紫外光较为敏感, 容易在紫外光的作用下产生光生空穴, 催化分解钙钛矿层, 将钙钛矿中的有机阳离子分解^[33-34], 反应过程如下:

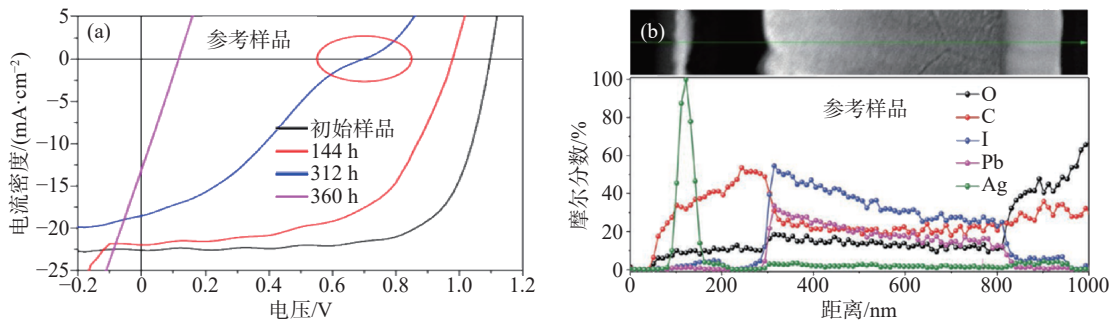
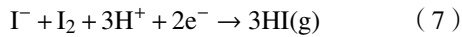
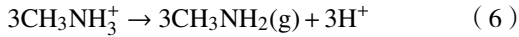


图 10 MAPbI₃ 器件在 N₂ 气氛下连续光照老化后的器件性能(a)与离子的排布情况(b)^[38]

Fig.10 Device performance (a) and ion arrangement (b) of MAPbI₃ devices after continuous illumination aging under the N₂ atmosphere^[38]

3 稳定性问题目前的解决方法

3.1 大基团有机阳离子构筑 2D/3D 结构钙钛矿

为了解决传统钙钛矿材料 CH₃NH₃PbI₃ 的不稳定问题, 大有机阳离子(BA, EA, PEA 等)开始受到人们的关注^[39-44]. Smith 等^[45]用大有机阳离子 PEA⁺代替部分 CH₃NH₃⁺, 成功制备出稳定性更好的具有二维结构的 (PEA)₂(CH₃NH₃)₂[Pb₃I₁₀] 钙钛矿

此外, 光照不仅能够辅助水、氧分解钙钛矿, 而且能够引起钙钛矿材料中离子的迁移和重新排布, 进而导致薄膜性能衰减^[35-37]. Liu 等利用时间飞行二次离子质谱研究了光照对 MAPbI₃ 器件中离子分布的影响. 研究发现, 因为长时间光照使钙钛矿薄膜中的 I⁻ 和 Pb²⁺ 发生迁移并重新分布, 从而导致 MAPbI₃ 器件效率的大幅度下降 (图 10)^[38].

材料. 随后, 他们将得到的两种钙钛矿薄膜暴露在湿度为 50% 左右的空气中, 经过 4~5 d, CH₃NH₃PbI₃ 薄膜出现分解, 而 (PEA)₂(CH₃NH₃)₂[Pb₃I₁₀] 经过 46 d 依然没有发生分解, 这说明大有机阳离子的引入使二维钙钛矿 (PEA)₂(CH₃NH₃)₂[Pb₃I₁₀] 具有更优异的稳定性的. 但是, 如图 11 所示, 随着薄膜中大有机阳离子增多, 器件的湿度稳定性大幅

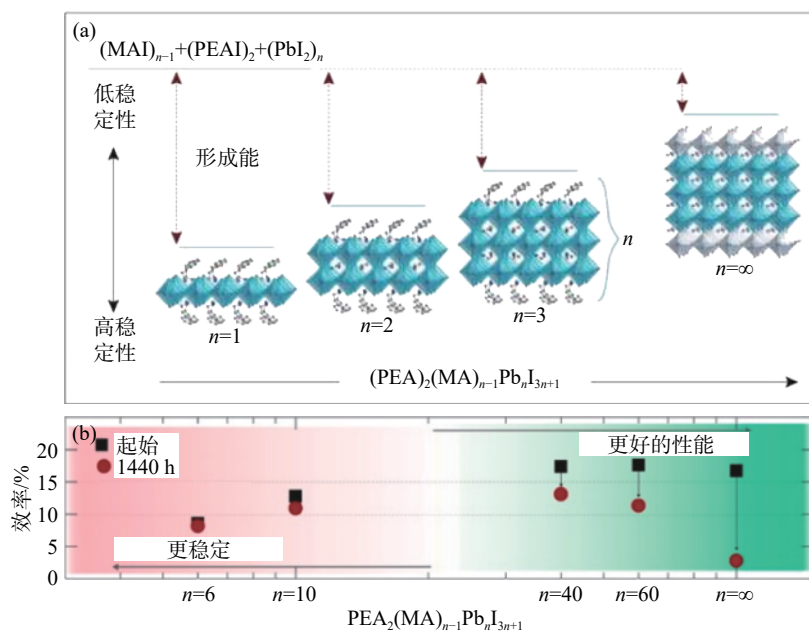


图 11 PEA 阳离子含量对 CH₃NH₃PbI₃ 形成能及稳定性(a)和 CH₃NH₃PbI₃ 器件性能(b)的影响^[46]

Fig.11 Effect of PEA cation content on the formation energy and stability of CH₃NH₃PbI₃ (a) and the performance of CH₃NH₃PbI₃ devices (b)^[46]

提高,但是 2D 片状钙钛矿的存在影响了载流子的扩散分离,造成器件效率降低^[45-46].

3.2 溶剂工程控制钙钛矿晶粒生长

钙钛矿的晶粒尺寸及薄膜质量对其最终的器件性能至关重要. 理想的钙钛矿层应该拥有平整致密的上表面,而且还需要足够的厚度来保证充足的光吸收. 此外,高结晶的钙钛矿颗粒会提供高速电荷传输与分离通道,有利于载流子复合的降低^[47-54]. Wu 等^[55]报道了一种混合添加剂醋酸甲胺(MAAc)和氨基硫脲(TSC),如图 12 所示,单一添

加剂 MAAc 可以形成均匀的钙钛矿薄膜,但由于大量的晶粒界限的存在,不利于载流子的传输及收集. 在摩尔分数 10%~15% 的 MAAc 和少量添加 TSC(摩尔分数 3%~5%)的帮助下,可以通过一步法制备出高结晶、大晶粒、缺陷密度低的甲胺铅碘(MAPbI₃)钙钛矿薄膜. 经过 500 h 的热老化试验(85 °C),仍然可以保持原有效率的 85%,经过 1000 h 的光老化试验,发现其效率几乎未发生改变. 两种添加剂的使用,极大的改善了钙钛矿器件的运行稳定性和热稳定性.

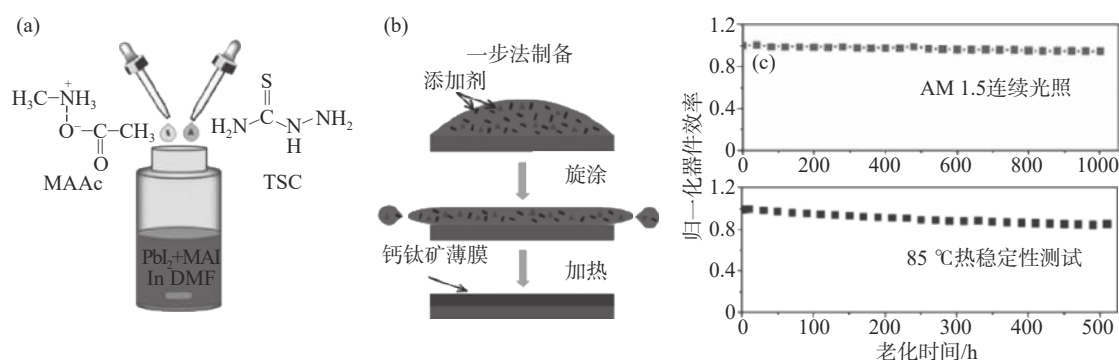


图 12 MAAc/TSC 添加剂制备钙钛矿薄膜. (a) MAAc/TSC 添加剂的结构示意图; (b) CH₃NH₃PbI₃ 薄膜生长过程; (c) 器件的连续光照稳定性和热稳定性测试^[55]

Fig.12 Preparation of perovskite thin films by MAAc/TSC additive: (a) schematic diagram of the MAAc/TSC additive; (b) CH₃NH₃PbI₃ film growth process; (c) continuous illumination stability and thermal stability test^[55]

3.3 有机小分子界面修饰

小分子有机物不仅能提高钙钛矿薄膜的抵抗湿度能力,而且还能够钝化缺陷,减少非辐射性复合,目前正受到大量的关注^[3,56-57]. Tavakoli 等^[58]引入一种卤化金刚烷(ADAHX, X = Cl, Br, I),如图 13 所示. 结果表明,卤化金刚烷上的胺基官能团可以减少钙钛矿薄膜中的非辐射性复合,将器件开路电压提高到 1.185 V. 与此同时,钙钛矿薄膜表现出非常优秀的疏水能力,这大大提高了器件的湿度稳定性. 最后,所制备的器件经过 500 h

连续测试,器件效率未发生明显降低.

3.4 无机空穴传输材料

无机的 p 型半导体材料具有空穴迁移率和电导率高、价格低、疏水等优点,是一种非常重要的空穴传输材料^[59-63]. Akin 等^[64]将 CuCrO₂ 作为空穴传输层引入介孔结构的钙钛矿器件中,如图 14 所示,获得了 16.25% 的效率. 更重要的是,在钙钛矿层上制备 CuCrO₂ 空穴传输层,能起到保护钙钛矿层的作用,即使暴露在水汽的氛围下,电池效率也不会受到大的影响. 目前,虽然各种新型空穴传输

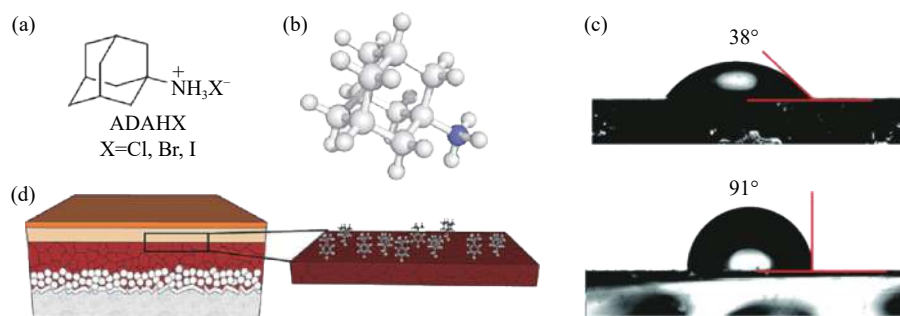


图 13 ADAHX 对钙钛矿薄膜的界面修饰. (a) ADAHX 结构式; (b) ADAHX 分子模型; (c) 钙钛矿薄膜的接触角测试; (d) 界面修饰示意图^[58]

Fig.13 Interface modification of perovskite thin films by ADAHX: (a) structural formula of ADAHX; (b) molecular model of ADAHX; (c) contact angle test of perovskite thin films; (d) schematic diagram of interface modification^[58]

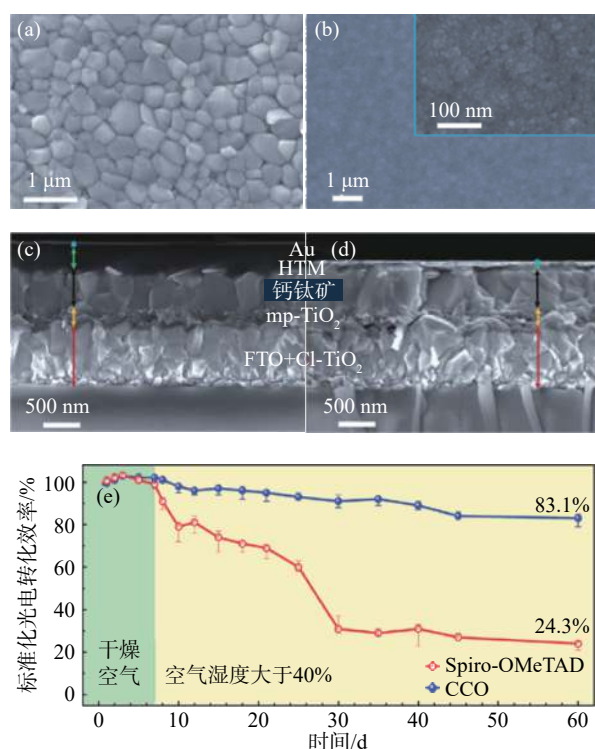


图 14 CuCrO_2 作为空穴传输层所制备的器件表征图。(a) 钙钛矿表面形貌; (b) CuCrO_2 薄膜表面形貌; (c) Spiro-OMeTAD 做空穴传输层的器件截面图; (d) CuCrO_2 做空穴传输层的器件截面图; (e) 器件湿度稳定性测试 (CCO: CuCrO_2 , cl-TiO_2 : 致密 TiO_2 层, mp-TiO_2 : 介孔 TiO_2 层, HTM: 空穴传输层)

Fig.14 Device characterization diagram prepared by CuCrO_2 as a hole transport layer: (a) surface morphology of perovskite; (b) surface morphology of CuCrO_2 film; (c) cross section of device for hole transport layer of Spiro-OMeTAD; (d) cross-sectional view of device for hole transport layer of CuCrO_2 ; (e) device humidity stability test (CCO: CuCrO_2 , cl-TiO_2 : compact TiO_2 layer, mp-tio_2 : mesoporous TiO_2 layer, HTM: hole transport layer)

材料不断出现与发展,但是真正能够在器件效率上媲美 spiro-MeOTAD 的还寥寥无几。

4 总结

从 2009 年以来,钙钛矿电池效率飞速增长,已经接近单晶硅太阳能电池的 25% 效率,稳定性问题已经成为阻碍钙钛矿电池产业化的最大的障碍。本文从钙钛矿晶格结构和器件结构入手,介绍了钙钛矿电池的发展历程,总结了 A 位, B 位及 X 位的组分调控方法、一步法、两步法及其他成膜方法,形貌控制方法。最后,详细讨论了钙钛矿太阳能电池稳定性的影响因素,并总结了钙钛矿太阳能电池当前稳定性问题的主要解决方案。要解决钙钛矿太阳能电池稳定性问题,需要从以下几点入手: (1) 从钙钛矿组分入手,引入大阳离子,从而形成更稳定的钙钛矿结构; (2) 从钙钛矿薄膜生

长入手,开发新型添加剂,促进晶粒生长,抑制离子迁移,从而提高器件运行稳定性及热稳定性; (3) 从钙钛矿器件结构入手,选择性能稳定的无机空穴传输层和电子传输层,从而提高器件的湿度稳定性。因此,想要将稳定性提高到电池能被产业化,还有许多工作要做。

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(17): 6050
- [2] Wang S H, Sakurai T, Wen W J, et al. Energy level alignment at interfaces in metal halide perovskite solar cells. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5(22): 1800260
- [3] Li Y, Ji L, Liu R G, et al. A review on morphology engineering for highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2018, 6(27): 12842
- [4] Petrus M L, Schlipf J, Li C, et al. Capturing the sun: a review of the challenges and perspectives of perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(16): 1700264
- [5] Gong J, Guo P J, Benjamin S E, et al. Cation engineering on lead iodide perovskites for stable and high-performance photovoltaic applications. *J Energy Chem*, 2018, 27(4): 1017
- [6] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088
- [7] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci Rep*, 2012, 2: 591
- [8] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, 348(6240): 1234
- [9] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X W, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nat Photonics*, 2019, 13: 460
- [10] Yang S, Chen S, Mosconi E, et al. Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts. *Science*, 2019, 365(6452): 473
- [11] Chen Q, De Marco N, Yang Y M, et al. Under the spotlight: the organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*, 2015, 10(3): 355
- [12] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photonics*, 2014, 8: 506
- [13] Kim H S, Im S H, Park N G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *J Phys Chem C*, 2014, 118(11): 5615
- [14] Sum T C, Mathews N. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(8): 2518
- [15] Han G F, Hadi H D, Bruno A, et al. Additive selection strategy for high performance perovskite photovoltaics. *J Phys Chem C*, 2017, 122(25): 13884

- [16] Da P M, Zheng G F. Tailoring interface of lead-halide perovskite solar cells. *Nano Res*, 2017, 10(5): 1471
- [17] Gholipour S, Saliba M. From exceptional properties to stability challenges of perovskite solar cells. *Small*, 2018, 14(46): 1802385
- [18] Pang S P, Hu H, Zhang J L, et al. $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$: an alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chem Mater*, 2014, 26(3): 1485
- [19] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 2015, 517(7535): 476
- [20] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(6): 1989
- [21] Shi Z J, Guo J, Chen Y H, et al. Lead-free organic-inorganic hybrid perovskites for photovoltaic applications: recent advances and perspectives. *Adv Mater*, 2017, 29(16): 1605005
- [22] 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. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(9): 2353
- [23] Xiao Z W, Song Z N, Yan Y F. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives. *Adv Mater*, 2019, 31(47): 1803792
- [24] Li M, Wang Z K, Zhuo M P, et al. Pb-Sn-Cu ternary organometallic halide perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2018, 30(20): 1800258
- [25] Saliba M, Correa-Baena J P, Grätzel M, et al. Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(10): 2554
- [26] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(3): 982
- [27] Chen Q, Zhou H P, Fang Y H, et al. The optoelectronic role of chlorine in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(\text{Cl})$ -based perovskite solar cells. *Nat Commun*, 2015, 6: 7269
- [28] Conings B, Drijkoningen J, Gauquelin N, et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(15): 1500477
- [29] Huang J B, Tan S Q, Lund P D, et al. Impact of H_2O on organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(11): 2284
- [30] Eperon G E, Habisreutinger S N, Leijtens T, et al. The importance of moisture in hybrid lead halide perovskite thin film fabrication. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9380
- [31] Fu Q X, Tang X L, Huang B, et al. Recent progress on the long-term stability of perovskite solar cells. *Adv Sci*, 2018, 5(5): 1700387
- [32] Jeon N J, Na H, Jung E H, et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2018, 3: 682
- [33] Zhang C X, Deng X S, Zheng J F, et al. Solution-synthesized SnO_2 nanorod arrays for highly stable and efficient perovskite solar cells. *Electrochim Acta*, 2018, 283: 1134
- [34] Tavakoli M M, Yadav P, Tavakoli R, et al. Surface engineering of TiO_2 ETL for highly efficient and hysteresis-less planar perovskite solar cell (21.4%) with enhanced open-circuit voltage and stability. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(23): 1800794
- [35] Mahmoudi T, Wang Y S, Hahn Y B. Stability enhancement in perovskite solar cells with perovskite/silver-graphene composites in the active layer. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(1): 235
- [36] Li Z, Xiao C X, Yang Y, et al. Extrinsic ion migration in perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(5): 1234
- [37] Wei D, Ma F S, Wang R, et al. Ion-migration inhibition by the cation- π interaction in perovskite materials for efficient and stable perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2018, 30(31): 1707583
- [38] Liu L, Huang S, Lu Y, et al. Grain-boundary “patches” by in situ conversion to enhance perovskite solar cells stability. *Adv Mater*, 2018, 30(29): 1800544
- [39] Tsai H, Asadpour R, Blancon J C, et al. Design principles for electronic charge transport in solution-processed vertically stacked 2D perovskite quantum wells. *Nat Commun*, 2018, 9: 2130
- [40] Chen P, Bai Y, Wang S C, et al. *In situ* growth of 2D perovskite capping layer for stable and efficient perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(17): 1706923
- [41] Lin Y, Bai Y, Fang Y J, et al. Enhanced thermal stability in perovskite solar cells by assembling 2D/3D stacking structures. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(3): 654
- [42] Thote A, Jeon I, Lee J W, et al. Stable and reproducible 2D/3D formamidinium-lead-iodide perovskite solar cells. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(4): 2486
- [43] Lee J W, Dai Z H, Han T H, et al. 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells. *Nat Commun*, 2018, 9: 3021
- [44] Li M H, Yeh H S, Chiang Y H, et al. Highly efficient 2D/3D hybrid perovskite solar cells *via* low-pressure vapor-assisted solution process. *Adv Mater*, 2018, 30(30): 1801401
- [45] Smith I C, Hoke E T, Solis-Ibarra D, et al. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(42): 11232
- [46] Quan L N, Yuan M J, Comin R, et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(8): 2649
- [47] Seok S I, Grätzel M, Park N G. Methodologies toward highly efficient perovskite solar cells. *Small*, 2018, 14(20): 1704177
- [48] Li L, Chen Y H, Liu Z H, et al. The additive coordination effect on hybrids perovskite crystallization and high-performance solar cell. *Adv Mater*, 2016, 28(44): 9862
- [49] Huang P H, Wang Y H, Ke J C, et al. The effect of solvents on the performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Energies*, 2017, 10(5): 599
- [50] Han F, Luo J S, Malik H A, et al. A functional sulfonic additive for high efficiency and low hysteresis perovskite solar cells. *J Power Sources*, 2017, 359: 577

- [51] Fei C B, Li B, Zhang R, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells based on monolithically grained $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(9): 1602017
- [52] Niu T Q, Lu J, Munir R, et al. Stable high-performance perovskite solar cells *via* grain boundary passivation. *Adv Mater*, 2018, 30(16): 1706576
- [53] Li X D, Zhang W X, Wang Y C, et al. *In-situ* cross-linking strategy for efficient and operationally stable methylammonium lead iodide solar cells. *Nat Commun*, 2018, 9: 3806
- [54] Feng J S, Zhu X J, Yang Z, et al. Record efficiency stable flexible perovskite solar cell using effective additive assistant strategy. *Adv Mater*, 2018, 30(35): 1801418
- [55] Wu Y Z, Xie F X, Chen H, et al. Thermally stable MAPbI_3 perovskite solar cells with efficiency of 19.19% and area over 1 cm^2 achieved by additive engineering. *Adv Mater*, 2017, 29(28): 17011073
- [56] Tavakoli M M, Bi D Q, Pan L F, et al. Adamantanes enhance the photovoltaic performance and operational stability of perovskite solar cells by effective mitigation of interfacial defect states. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(19): 1800275
- [57] Tavakoli M M, Yadav P, Prochowicz D, et al. Controllable perovskite crystallization *via* antisolvent technique using chloride additives for highly efficient planar perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(17): 1803587
- [58] Tavakoli M M, Tress W, Milić J V, et al. Addition of adamantylammonium iodide to hole transport layers enables highly efficient and electroluminescent perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(11): 3310
- [59] Li X, Yang J Y, Jiang Q H, et al. Perovskite solar cells employing an eco-friendly and low-cost inorganic hole transport layer for enhanced photovoltaic performance and operational stability. *J Mater Chem A*, 2019, 7(12): 7065
- [60] Kung P K, Li M H, Lin P Y, et al. A review of inorganic hole transport materials for perovskite solar cells. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5(22): 1800882
- [61] Kang J S, Kim J Y, Yoon J, et al. Room-temperature vapor deposition of cobalt nitride nanofilms for mesoscopic and perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(13): 1703114
- [62] Arora N, Dar M I, Hinderhofer A, et al. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science*, 2017, 358(6364): 768
- [63] Zhang H, Wang H, Chen W, et al. CuGaO_2 : a promising inorganic hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2017, 29(8): 1604984
- [64] Akin S, Liu Y H, Dar M I, et al. Hydrothermally processed CuCrO_2 nanoparticles as an inorganic hole transporting material for low-cost perovskite solar cells with superior stability. *J Mater Chem A*, 2018, 6(41): 20327