

高效钙钛矿太阳电池的研究进展*

张天恺 于涛[†] 邹志刚

(南京大学环境材料与再生能源研究中心 物理学院 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

2014-03-06收到

[†] email: yutao@nju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20150506

Research progresses on the high efficient perovskite solar cells

ZHANG Tian-Kai YU Tao[†] ZOU Zhi-Gang

(Ecomaterials and Renewable Energy Research Center, Department of Physics, Nanjing University, National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing 210093, China)

摘要 具有钙钛矿结构的新型光吸收材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 被引入染料敏化太阳电池体系以后, 电池效率取得重大突破, 引发了科学界对钙钛矿太阳电池研究的极大兴趣。目前, 为了进一步提高这种钙钛矿太阳电池的效率 and 深入理解其工作机理, 太阳电池研究者们正在不断地工作和探索。文章简述了钙钛矿型化合物的基本性质, 回溯了这种新型太阳电池的效率提升直至突破 15% 的研究历史, 介绍了近期这一领域国内外研究组的一些重要工作, 并对这种高效新型钙钛矿太阳电池的未来发展进行了展望。

关键词 钙钛矿型化合物, 光吸收材料, 太阳电池, 染料敏化, 平面异质结

Abstract Recently, a new type of light absorption material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ with a perovskite structure has made its debut in the series of dye-sensitized solar cell systems, and has attracted great attention due to the resultant high increase in conversion efficiency. To understand the mechanism behind this and to attain even better performance, researchers have focused on almost all aspects of the perovskite solar cells. In this article, the basic properties of perovskite compounds, the history of their use in solar cells including their role in raising the conversion efficiency to beyond 15%, and recent important progresses in this field are briefly reviewed. The future prospects of perovskite solar cells are also discussed.

Keywords perovskite compounds, light absorption materials, solar cells, dye sensitized, planar heterojunction

1 引言

美国国家可再生能源实验室每年都会在其网站(<http://www.nrel.gov/ncpv/>)发布一张权威的“最佳研究: 太阳电池效率图(Best Research — Cell

Efficiencies)”, 图上绘制着各种类型太阳电池的能量转化效率及其发展历程。在 2013 年最新发布效率图上, 首次出现了一种新型太阳电池——钙钛矿太阳电池(Perovskite Cells), 图中显示这种电池的效率在 2013 年 7 月份达到了 14.1%, 而在同年 12 月份该纪录迅速攀升到了 16.2%(由韩国化学技术研究所实现)。2013 年 11 月 15 日, 国际著名学术刊物 *Science* 以“Turning Up the Light”为

* 国家自然科学基金(批准号: 11174129, 61377051)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20130053)、国家基础学科人才培养基金(批准号: J1103203)资助项目

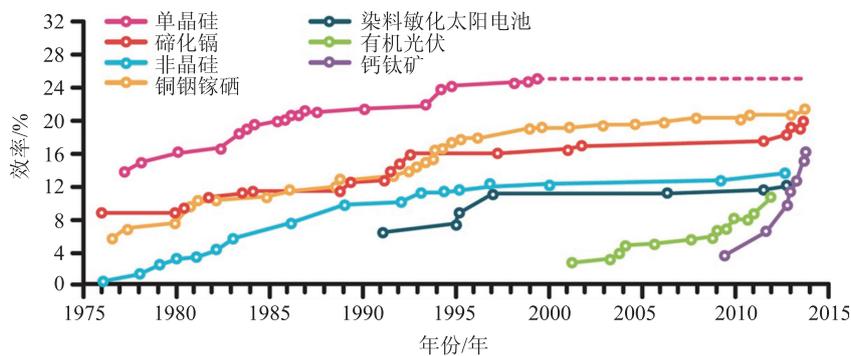


图1 钙钛矿太阳能电池效率研发进展历程^[1](引自 <http://www.sciencemag.org/content/342/6160/794/F2.large.jpg>)

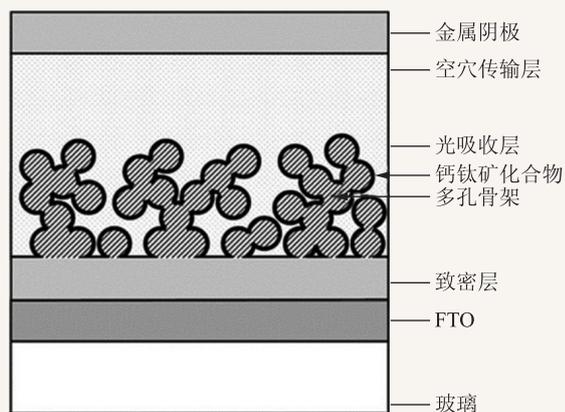


图2 钙钛矿太阳能电池结构(引自 <http://www.sciencemag.org/content/early/2012/10/03/science.1228604/F1.expansion.html>)

题对这种新型太阳电池进行了介绍^[1], 细致展示了该电池效率提升的研究和发展历程(见图1)。

这种新型太阳电池由瑞士洛桑联邦理工学院(EPFL) Michael Grätzel 教授领导的研究组研制, 经认证的电池效率高达 14.1%, 研究成果于 2013 年 7 月发表在国际著名学术刊物 *Nature* 上^[2], 在论文题目中, 该研究组赋予这种新型太阳电池一个特殊的名称: Perovskite Cells, 即钙钛矿太阳电池。该名称源自于这种电池中引入了一种重要的光吸收材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (其中 X 为卤素原子), 而它属于具有钙钛矿型(Perovskite)晶体结构的金属有机化合物。该电池的结构为 Au/spiro-MeOTAD/金属有机钙钛矿化合物层/多孔 TiO_2 层/致密 TiO_2 层/FTO(如图 2 所示, FTO 为透明导电玻璃)。由于钙钛矿太阳电池是从传统染料敏化太阳电池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSC)体系中衍生出

的一种新型太阳电池, 研究初期, 人们很自然地基于染料敏化太阳电池的工作原理来理解这种新型电池的光电转换过程, 即太阳光透过透明导电玻璃 FTO 和其上的 TiO_2 层照射到钙钛矿化合物上, 钙钛矿化合物吸收光子后激发出电子空穴对, 电子经过致密的 TiO_2 层传导到外电路, 空穴经过空穴传输材料传导到外电路。由于这种

电池能量转化效率优异, 迅速突破了染料敏化太阳电池效率提升的瓶颈, 进一步接近了光伏行业产业化的要求。自此以后, 相关研究便迅速吸引了世界各国从事太阳电池研发工作学者们的高度关注, 成为物理学、化学、材料科学及能源科学交叉领域的重要研究热点。

本文将对这种高效钙钛矿太阳电池的研究历史、材料探索、器件制备及其电池结构衍化等方面的研究进展进行介绍和评述。

2 钙钛矿型化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 简介

钙钛矿是地球上最多的矿物之一, 在对地球地质历史的研究中很早便引起了地球物理学家的关注。钙钛矿一词 Perovskite 源自俄罗斯地质学家 Perovski 的名字, 最初是指 CaTiO_3 。传统的钙钛矿化合物的化学分子式是 ABX_3 , 其中 A , B 代表金属原子, X 代表非金属原子, 它们的化学计量比为 1:1:3。典型的钙钛矿晶胞如图 3 所示, 其中 B 原子和 6 个 X 原子形成八面体单元, 8 个八面体单元占据以 A 原子为中心的六面体顶角的位置。

钙钛矿并不是一种新发现的材料, 人们认识它已经有超过 170 年的历史。在众多无机非金属材料中, 钙钛矿型复合氧化物 ABO_3 也是一类重要的功能材料, 这类化合物具有稳定的晶体结构, 独特的电、磁、光响应等物理性质, 兼具高氧化

还原、电催化等化学活性，成为物理学、化学和材料学研究领域的常见材料体系。像铁电材料^[3]、多铁材料^[4]、高温超导材料^[5]、巨磁电阻材料^[6]、光催化材料^[7]等，其中许多都属于钙钛矿型材料体系。钙钛矿化合物功能材料通常采用高温固相反应(高于 1300 K)、溶胶凝胶或水热等传统方法制备。

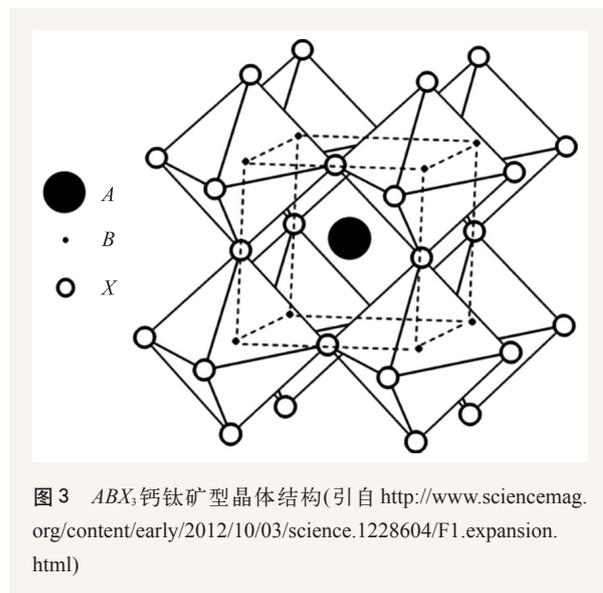
钙钛矿太阳能电池中的化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 具有钙钛矿结构，然而又与传统钙钛矿型复合氧化物 ABO_3 的结构不尽相同。它是由碱性基团甲胺 CH_3NH_3 、金属 Pb(或者为 Ge, Sn)和卤素原子组成的 ABX_3 型钙钛矿结构，本质上它是一种金属有机化合物，兼具有机物光谱响应性能良好和无机物化学稳定性高的特点。在上世纪 90 年代早期，Mitzl, Era 和合作者一起深入探究了一些金属有机钙钛矿化合物的光电转换特性^[8]。他们发现层状金属有机钙钛矿化合物具有良好的光生激子特性。这一特性使得这类材料很快被引入晶体管和发光二极管(light emitting diodes, LED)研究领域，然而却未被太阳能电池领域的研究者们关注。

目前钙钛矿太阳能电池中比较通用的材料是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-r}\text{Cl}_r$ ($0 < r < 3$)。其中典型的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料的结构会随温度变化而改变，升温至 327 K 时，四方晶系会变为立方晶系，降温至 330 K 时，又会从立方晶系变回四方晶系^[9]。

如今将钙钛矿化合物材料引入太阳能电池体系，又为该类材料的研究和应用开辟了一个新的广阔空间。

3 钙钛矿太阳能电池的首次报道

追根溯源，最早将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料应用于太阳能电池的是日本的 Miyasaka 教授研究组，他们的工作发表于 2009 年 4 月^[10]。当时，很多研究者尝试采用无机半导体(CdS, CdSe, PbS 等)的微粒(即量子点)作为敏化材料来制备“量子点敏化太阳能电池”。但 Miyasaka 教授认为，量子点敏化材料和半导体电极之间电子传输效率不高，而纯有机敏化材料能带相对较窄，光吸收效率不好。因



此，该研究组将目光转向了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 这种金属有机化合物材料。这种材料能高效率地吸收从可见光波段直到 800 nm 波长的宽光谱太阳光，可作为超薄光吸收层材料引入太阳能电池。另外，它还具有能在 TiO_2 等多孔材料上直接进行化学合成的特点，非常适合采用在染料敏化太阳能电池制作中常用的旋涂工艺成膜。

不过，Miyasaka 教授研究组在 2009 年首次将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 引入时，仍然采用传统的染料敏化太阳能电池中常用的 I^-/I_3^- 电解液，用铂作对电极。在他们的工作中，采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 时，得到的电池体系开路电压达到了 0.96 V，但能量转换效率只有 3.1%；而采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 时，得到的电池体系最高电流密度达到了 11.0 mA/cm^2 ，但能量转换效率也只有 3.8%，而且 I^-/I_3^- 电解液的存在也使得电池的性能非常不稳定。

4 钙钛矿太阳能电池的研究进展

4.1 瑞士 Grätzel 及其相关研究组的工作

瑞士的 Grätzel 研究组于 1991 年首次将 TiO_2 纳米晶材料引入染料敏化太阳能电池中，并成功地将电池的效率大幅度提升，为染料敏化太阳能电池的发展做出了开创性的工作，因此，Grätzel 教授在国际上被誉为“染料敏化太阳能电池之父”。正

是由于Grätzel与其合作者一起将钙钛矿太阳能电池的效率提高到9%以上^[11],这种新型钙钛矿太阳能电池才得到众多相关领域研究者的关注。在钙钛矿太阳能电池的研究前沿,Grätzel研究组的主要进展和贡献有以下几个方面:

(1)太阳能电池体系结构创新方面。这种电池体系最初包含了金属阴极、空穴传输层、光吸收层、多孔层、致密层和FTO导电玻璃,整个结构比较复杂。Etgar等在结构体系中舍去固态空穴传输材料层,电池能量转换效率仍然达到了7.28%^[12],这说明钙钛矿材料本身也具有传导空穴的特性。该工作一方面简化了制备工艺,对研究电池的工作机理很有帮助;另一方面也为众多研究组在制备方法和制备材料上进行创新提供了思路。另外,为了寻找更合适的空穴传输层,Jin Hyuck Heo等比较了不同的空穴传输材料,发现PTAA作为空穴传输材料时,电池的开路电压和填充因子较高,对比了采用不同厚度多孔TiO₂骨架的电池的效率,发现在多孔层厚度分别为0 nm, 600 nm, 1000 nm的电池体系中,多孔层为600 nm时电池能量转换效率最高^[13]。

(2)材料制备方法方面。上面提到的14.1%的钙钛矿太阳能电池采用分步旋涂的方法进行制备,即先在涂覆TiO₂致密层和多孔层的基底上旋涂一层PbI₂,再将样品浸入CH₃NH₃I溶液中,退火后再将空穴传输层旋涂在体系表层,最后沉积上Au电极^[2]。这种方法可以更好地控制Perovskite材料的形貌,提高电池性能的可重复性。

(3)电池工作机理方面。为了研究电荷积累和传输的机理,Guichuan Xing等将电子传导材料、钙钛矿材料和空穴传导材料依次连接,利用时间积分光致发光谱(time-integrated photoluminescence spectra)和时间分辨光致发光谱(time-resolved photoluminescence spectra),研究了电子和空穴传输的动力学过程,发现电子的扩散长度在110 nm左右,而空穴的扩散长度在90 nm左右,要比在传统有机薄膜电池体系中大将近一个数量级^[14]。受其他研究组用绝缘材料代替TiO₂作多孔层的启发^[15], Dongqin Bi等利用ZrO₂代替TiO₂作

多孔骨架,在其他条件相同的情况下,得到了具有更高的电池体系的开路电压(1.07 V)和电池能量转化效率(11.4%)的电池^[16]。为了进一步深入研究这种材料的结构对电子性质的影响,优化其作为太阳能电池光吸收层的效果,意大利的Filippo De Angelis组和Grätzel组合作,用第一性原理计算得到CH₃NH₃PbX₃材料改变卤素元素种类后的结构、电子态密度谱和电子色散曲线等的变化。理论计算的结果表明,该材料是一种直接带隙半导体。当卤素部分为纯I或为I和Cl混合时,带隙较小,为1.64 eV,相应的光吸收带边为800 nm,而卤素部分掺杂Br元素后,带隙加大,如CH₃NH₃PbI₂Br带隙达到1.83 eV,相应的光吸收带边只达到700 nm。同时氨和卤素之间形成的氢键是导致材料结构变化的关键原因^[17]。

4.2 英国Snaith研究组的工作

当今世界有关太阳能电池研究的交流非常广泛,相互竞争亦非常激烈。与此同时,英国牛津大学的Snaith研究组也在进行钙钛矿电池的研究和开发,并取得了一系列非凡的成果。Snaith组研发的钙钛矿太阳能电池在材料选择上与Grätzel组有一个主要区别,即吸光物质用CH₃NH₃PbI_{3-r}Cl_r(0<r<3)代替了CH₃NH₃PbI₃。Snaith研究组的主要贡献有以下几个方面:

(1)电池体系结构创新方面。该组最重要的一个工作是用Al₂O₃代替TiO₂作多孔层,将效率从9%提高到了10.9%,并提出了载流子在钙钛矿电池中传输可能的两种途径^[15]。通常太阳能电池体系中电子空穴的反向复合严重,因此Agnese Abrusci等在钙钛矿层和TiO₂之间加一层富勒烯,抑制电子的复合,电池效率从10.2%上升到11.7%^[18]。Wei Zhang等在Al₂O₃多孔骨架之间掺杂Au@SiO₂(其中@表示Au核颗粒包裹在SiO₂外壳中),通过时间分辨光致发光谱分析得到,这种核壳结构的引入加强了光生电子空穴对的分离,提高了电池的光电转化效率^[19]。

(2)材料制备方法方面。Snaith研究组也做出

了较大创新,改旋涂法为气相沉积法。Mingzhen Liu 等将 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 放置于不同蒸发热源中(蒸发温度分别为 $325\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $120\text{ }^\circ\text{C}$),制备出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜。在电镜下观察发现,得到的钙钛矿层表面平整致密,覆盖均匀,而通常溶液旋涂法制得的钙钛矿层呈现岛状。性能测试发现,由蒸汽沉积法制得的电池效率也较溶液旋涂法更高,达到了 15.4% ^[20]。同时,这一方法制备出的电池仅仅用致密 TiO_2 层作为电子传输层,无需使用多孔 TiO_2 结构,便可以得到很高效率,这也引发了众多研究者对钙钛矿太阳能电池工作机理的讨论。很多学者认为,全新的钙钛矿太阳能电池已经不再类似传统的染料敏化电池,而是更像平面异质结电池。在用绝缘材料 Al_2O_3 代替 TiO_2 作多孔层获得了更高的电池效率后,James M. Ball 等还进一步发展了低温下制备 Al_2O_3 多孔层的方法,以便将其制备在柔性基底上^[21, 22]。另外,他们还特别注意电池制备的细节,Giles E. Eperon 等通过观察不同退火温度和时间对钙钛矿层成膜覆盖率的影响,探究了退火温度和时间对电池性能的影响^[23]。

(3) 电池工作机理方面。目前主要还是利用扩散理论来解释。Stranks 等利用瞬态吸收光谱和时间分辨光致发光光谱测量,得到采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的钙钛矿太阳能电池中电子和空穴的扩散长度分别约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 和 100 nm ,这在一定程度上从电荷输运的角度揭示了电池工作的机理^[24]。

4.3 国外其他研究组的重要工作

除了 Grätzel 研究组和 Snaith 研究组,世界上其他一些研究组,如韩国的 Nam-Gyu Park 研究组、日本的 Miyasaka 研究组等也开展了不少重要工作。

Park 和 Grätzel 合作,第一次将钙钛矿太阳能电池的效率大幅提高,达到 9% ^[11],吸引了众多研究者的关注。由于在传统染料敏化太阳能电池的研究中,纳米棒要比纳米颗粒更有利于电子的传导,该组将多孔 TiO_2 层做成纳米棒的结构,探究了改变纳米棒长度对光电转化效率的影响,选取比较合适的长度($0.56\text{ }\mu\text{m}$)后,电池效率最高达到

9.4% ^[25]。该组还和西班牙的 Bisquert 组合作,研究了电荷在光照下的积累和电荷的分离过程。该工作首次在钙钛矿光吸收材料中观察到了电荷累积过程^[26],使钙钛矿太阳能电池机理的研究迈出了重要一步。在 2013 年 7 月的一篇综述文章中, Park 乐观地指出,钙钛矿材料 1.5 eV 的带隙有能力带来 1.1 V 的开路电压(余下的 0.4 eV 势能中 0.2 eV 用于驱动电子传导, 0.2 eV 用于驱动空穴传导), $280\text{—}820\text{ nm}$ 的光谱吸收范围足够带来 22 mA/cm^2 的电流密度,加上填充因子达到 0.7 ,这种电池在不久以后很有希望达到 20% 的效率^[27]。

除此之外,瑞典的 Johansson 组通过测量光致吸收(photoinduced absorption, PIA)谱,比较了三种不同的空穴传输材料体系(spiro-OMeTAD, P3HT, DEH)中的电子和空穴寿命和复合率。结果表明,在相同条件下采用 spiro-OMeTAD 的电池体系中,电子和空穴的寿命更长,电子空穴复合率更低,从而工作效率也最高^[28]。美国可再生能源实验室研究了 TiO_2 多孔层的厚度与电荷的传导及复合,以及它们与电池特性之间的关系。光生载流子扩散系数和寿命的测量表明,提高多孔 TiO_2 层厚度(从 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 到 $8.3\text{ }\mu\text{m}$)会降低电子扩散长度,增大电子复合,从而不利于电池的有效工作^[29]。

4.4 国内主要研究组的工作

最近,国内也有不少研究组开展了钙钛矿太阳能电池方面的研究,现将主要工作介绍如下:

华中科技大学韩宏伟组在 FTO 玻璃上制备了 TiO_2 致密层/ TiO_2 多孔层,用石墨作对电极。为了防止石墨和 TiO_2 多孔层接触而短路,在石墨和多孔层之间加了一层 ZrO_2 多孔绝缘层,从上面将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前驱体(0.123 g 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 0.3625 g 的 PbI_2 共同溶解于 1 mL γ -丁内酯中)滴入, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 会穿过石墨、 ZrO_2 和 TiO_2 多孔层。由此方法制备的钙钛矿太阳能电池稳定性好,对比球状和片状石墨电极,球状电极效率更高,达到了 6.5% 。该研究组认为,球状石墨结构松散,更便于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 溶液的注入,使所形成的

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 膜更加均匀。这一工作在电池制备方法和结构上都有一定的创新^[30]。中国科学院等离子体物理研究院戴松元组在空穴传输层材料P3HT中掺碳纳米管,碳纳米管能够形成有效传导电荷的通道,掺杂后的电池有效地提高了填充因子,电池效率也从4.12%提高到了6.15%^[31]。钙钛矿型吸光物质如果选用溴化物,电池的开路电压会相对较高。中国科学院大连化学物理研究所张文华组用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作吸光层,聚吡啶衍生物(PCBTDP)作空穴传输材料层,所制备的钙钛矿太阳能电池的效率达到5.5%,开路电压很高,达到1.15 V^[32]。香港科技大学杨世和教授组采用溴碘化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 作为吸光物质,多孔层采用一维 TiO_2 纳米线,电池效率达到4.87%,开路电压达到0.82 V^[33]。

5 钙钛矿太阳能电池的研发机遇和挑战

最新的研究报道表明,Grätzel, Snaith, Park等人各自带领的研究组都具备了独立开发出转换效率超过15%的钙钛矿型太阳能电池的能力。作为采用有机无机杂化材料制造的太阳能电池,终于拥有了接近晶体硅太阳能电池的能量转换效率。而且Grätzel等人的研究小组通过采用分两步旋涂制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的工艺,不仅实现了高转换效率,还大幅度地改善了不同样品的特性差异^[2],为这种电池的工业化生产提供了必要条件。尽管目前仍难以预测钙钛矿太阳能电池的效率最终可以达到怎样的高度,但研究者们提出了以下一些值得尝试的方法可能将这种电池的效率提高到20%以上:第一,选择更好的空穴传输材料层,一方面能够有效地传导空穴,另一方面能阻止吸光材料和金属电极的直接接触,从而提高电池的填充因子;第二,通过能带调控,开发出带隙更窄的金属有机钙钛矿化合物,将光谱吸收范围拓展到940 nm;第三,将多种吸光物质组成多异质结叠层电池系统,这一电池体系能更多地利用光能,减少光能的热损耗,带来更高的开路电压^[34]。

虽然钙钛矿太阳能电池的研究近两年来进展非

常快,但总的来讲还处于起步阶段,在很多问题上还没有完全清晰的认识。在物理机理层面上,电子空穴的分离机制和载流子输运过程尚不明确, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料是起着传统染料敏化太阳能电池中敏化剂的作用还是作为异质结电池中的一层半导体薄膜,目前国际上还存在着争论;多孔层和致密层在电荷传输过程中究竟起着怎样的作用,有无必要在其中引入微纳结构来引导和强化电荷传输,这仍然是一个有待讨论的问题;在制备工艺上,目前常用的旋涂法或气相沉积法还有待优化,在确保制备出高结晶性、低缺陷的钙钛矿材料的同时,兼顾大规模、低成本生产的需要;最后考虑到产业化的需求,电池的稳定性也是未来研究中一个不可避免的问题。因此,钙钛矿电池离最终产业化的目的还有一段很长的路要走,需要众多研究者们持续努力,不断推进。

6 结束语与展望

钙钛矿结构化合物这一大家族的成员具有众多优良的电学、磁学和光学性质。最新出现的钙钛矿太阳能电池以金属有机钙钛矿型复合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 作为吸光物质,取得了令人瞩目的成果。该电池于2009年由日本Miyasaka教授组首次提出,在Grätzel, Snaith, Park等众多研究组的努力下,电池效率在不到4年的时间里从3%迅速突破到15%以上,见表1。

与此同时,虽然钙钛矿太阳能电池是以染料敏化太阳能电池为基础,但在不断优化的过程中,从材料、结构到机理,研究者们意识到这种电池拥有很多与薄膜太阳能电池相似的特点,对整个体系的认识正在逐步向平面异质结过渡。

最近,在电池的制备方法、结构优化以及原理探究三个方面,国内外研究组都开展了一系列重要工作,取得了非常关键的研究进展。尽管这种太阳能电池的具体工作模型尚未建立,制备方法的优化和结构的进一步简化将面临很多挑战,但极低的成本,较好的稳定性和极大的效率提升空间,决定了钙钛矿太阳能电池在未来必定具有非常

表1 钙钛矿太阳能电池效率重大提升记录

时间	研究组	多孔层材料	光吸收材料	HTM材料	光吸收层制备方法	效率	参考文献
2009年4月	Miyasaka	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	I ⁻ /I ₃ ⁻ 电解液	旋涂	3.81%	[10]
2012年8月	Grätzel	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	无	旋涂	7.28%	[12]
2012年8月	Grätzel 和 Park	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	spiro-OMeTAD	旋涂	9.7%	[11]
2012年11月	Snaith	Al ₂ O ₃	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ Cl	spiro-OMeTAD	旋涂	10.9%	[15]
2013年7月	Grätzel	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	spiro-OMeTAD	分步旋涂	15.0%	[2]
2013年9月	Snaith	无	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ -Cl	spiro-OMeTAD	气相沉积	15.4%	[19]

广阔的应用前景。

致谢 感谢南京大学环境材料与再生能源研究中心太阳光子转换(solar photon conversion, SPC)研

究组高皓、包春雄、李发明、杨洁、付高、魏玉龙、周小新、崔熹旻等在论文构思和写作方面的讨论和帮助。张天恺感谢南京大学匡亚明学院拔尖人才培养计划的支持。

后记 在本文修改过程中, 2013年12月19日出版的*Nature*杂志评选出2013年度十大科学人物(见<http://www.nature.com/news/365-days-nature-s-10-1.14367>)。 *Nature*指出, 这十大人物是本年度一些重要科学事件的中心人物。英国牛津大学物理学家Henry Snaith因其在新型钙钛矿太阳能电池研究中的杰出贡献名列其中。2013年12月20日出版的*Science*杂志公布了2013年度十大科学突破(见<http://www.sciencemag.org/content/342/6165/1438.2.full>), 钙钛矿太阳能电池名列其中, 杂志以“Newcomer Juices Up the Race to Harness Sunlight”为题撰文指出: 钙钛矿太阳能电池在过去的一年中获得了大量的关注, 它比那些传统的硅电池要更便宜且更容易生产。钙钛矿电池还没有像商用太阳能电池那样成熟, 但它正在快速不断地得到改善和发展。

2014年5月24—25日, 由中国可再生能源学会光化学委员会主办, 由中国科学院清洁能源前沿研究重点实验室、中国科学院光化学重点实验室、北京市新能源材料与器件重点实验室、中国科学院物理研究所清洁能源中心和清洁能源实验室共同承办的“第一届新型太阳能电池暨钙钛矿电池学术研讨会”在北京举行。

截至2015年2月, 经认证的钙钛矿太阳能电池的最高效率已达20.1%(见<http://www.nrel.gov/ncpv/>)。有关钙钛矿太阳能电池的最新研究进展, 可参考Hyun Suk Jung和Nam-Gyu Park两位教授合撰的综述论文^[35]。

参考文献

- [1] Robert F S. *Science*, 2013, 342(6160): 794
- [2] Burschka J, Pellet N, Moon S J *et al.* *Nature*, 2013, 499(7458): 316
- [3] Swartz S L, Shrout T R. *Materials Research Bulletin*, 1982, 17(10): 1245
- [4] Choi T, Lee S, Choi Y J *et al.* *Science*, 2009, 324(5923): 63
- [5] Cava R J, Batlogg B, Van Dover R B *et al.* *Physical Review Letters*, 1987, 58(16): 1676
- [6] Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H *et al.* *Nature*, 1996, 380: 141
- [7] Kim H G, Hwang D W, Kim Y G *et al.* *Chemical Communications*, 1999, (12): 1077
- [8] Mitzi D B. *Progress in Inorganic Chemistry*, 2007, 48: 1
- [9] Baikie T, Fang Y, Kadro J M *et al.* *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(18): 5628
- [10] Kojima A, Teshima K, Shirai Y *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050
- [11] Kim H S, Lee C R, Im J H *et al.* *Scientific Reports*, 2012, 2: 591
- [12] Etgar L, Gao P, Xue Z *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17396
- [13] Heo J H, Im S H, Noh J H *et al.* *Nature Photonics*, 2013, 7(6): 486
- [14] Xing G, Mathews N, Sun S *et al.* *Science*, 2013, 342(6156): 344
- [15] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T *et al.* *Science*, 2012, 338(6107): 643
- [16] Bi D, Moon S J, Häggman L *et al.* *RSC Adv.*, 2013, 3(41): 18762
- [17] Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(27): 13902
- [18] Abrusci A, Stranks S D, Docampo P *et al.* *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3124

- [19] Zhang W, Saliba M, Stranks S D *et al.* *Nano Letters*, 2013, 13 (9):4505
- [20] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. *Nature*, 2013, 501(7467):395
- [21] Ball J M, Lee M M, Hey A *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6):1739
- [22] Carnie M J, Charbonneau C, Davies M L *et al.* *Chem. Commun.*, 2013, 49(72):7893
- [23] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P *et al.* *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(1):151
- [24] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G *et al.* *Science*, 2013, 342 (6156):341
- [25] Kim H S, Lee J W, Yantara N *et al.* *Nano Letters*, 2013, 13:2412
- [26] Kim H S, Mora-Sero I, Gonzalez-Pedro V *et al.* *Nature Communications*, 2013, 4:2242
- [27] Park N G. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4 (15):2423
- [28] Bi D, Yang L, Boschloo G *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(9):1532
- [29] Zhao Y, Zhu K. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(17):2880
- [30] Ku Z, Rong Y, Xu M *et al.* *Scientific Reports*, 2013, 3:3132
- [31] Chen H, Pan X, Liu W *et al.* *Chem. Commun.*, 2013, 49:7277
- [32] Cai B, Xing Y, Yang Z *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6(5):1480
- [33] Qiu J, Qiu Y, Yan K *et al.* *Nanoscale*, 2013, 5(8):3245
- [34] Snaith H J. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4 (21):3623
- [35] Jung H S, Park N G. *Small*, 2015, 11(1):10

安装在隐形眼镜上的软电子学线路

瑞士的研究人员发明了一种制造超薄的柔软而透明的电子学线路的方法。他们将微米厚的电子学线路制作在一普通的硅片上，然后通过在水中浸泡，使硅片与电子学线路脱离。漂浮着的线路可以放在各种生物组织上，包括人类皮肤，甚至一根头发上。这种技术可以用来制作“智能”隐形眼镜，监测眼球的压力，或制作柔软的太阳电池。

制作与柔软的活体组织相容的装置是将电子学与生物系统结合起来的主要困难。在通常的电子学中使用的硅材料又硬又脆，不适于很多生物学方面的应用，因此许多研究者急于研发使用更柔软材料的装置。

瑞士苏黎世联邦研究所的 Giovanni Salvatore 等研发出一种新技术，使用非常薄而且柔软的三极管制造出透明的电子学装置。他们首先在直径为 51 mm 的普通硅片上涂上两层不同的可溶于水的胶，其中一种是聚醋酸乙烯酯。另将 1 μm 厚的聚对二甲苯沉积在上层胶上面。然后将电子学元件制作在聚对二甲苯上。所制成的电子学线路很薄，附着在聚对二甲苯基底表面上，不到 200 nm 厚。研究者在某些线路中使用了金属导体，这些线路不是完全透明的。为了制作完全透明的三极管，研究人员改用铟锡氧化物，这是一种光学透明的导电体。

电子学线路制作好之后，把硅片浸在一盘水中。约一个半小时后，胶便溶解在水中，载有电子学线路

物理新闻和动态

的薄膜飘在水面，可以收集起来，切割成单个的元件。

研究团队制成了一个具有输入和输出电极的微分放大器。他们在放大器展平和弯曲的两种情况下进行测试，发现在后一种情况下，放大器的性能只稍许变差。在另一项研究中，他们将一个含有薄膜三极管 (TFT) 的装置绕在一根头发丝上，TFT 弯成的弧形的曲率半径只有 50 μm 大小，TFT 仍能正常工作。

研究人员还将一个应力仪集成到他们的一个装置中，并将这个装置移植到一个隐形眼镜的表面。Salvatore 认为，这种装置可以提供关于眼球压力的实时信息。有助于青光眼的诊断。

研究人员还表明，这种柔软的电子学装置可以粘在不同的表面上，包括人类皮肤、植物叶子和一些不同的日常生活中使用的材料，例如纺织品和橡胶。

到目前为止，这些装置使用外部电源供电。但是为了实际应用，装置需要由内部供电。目前研究团队正在采用不同的方案为装置供电。其中一种方案是借用无源标签 (RFID) 的技术。RFID 可用于鉴别和跟踪物品或人。在装置安装于隐形眼镜上的情况下，将一射频信号发送到装置上，并被装置上装有的天线接收。这样就可以供给传感器足够的能量读取应力仪上的数据，并将数据作为射频信号发射出来。研究者还在探讨是否可以用太阳能为装置供电。有关论文发表在 *Nature Communications*, 7 January, 2014 上。

(周书华 编译自 *Physics World News*, 15 Jan 2014)