

太阳能电池的明天

牛秀秀 田铎 陈棋[†]

(北京理工大学材料学院 北京 100081)

2017-11-26收到

[†] email: chacha.chenqi@gmail.com

DOI: 10.7693/wl20180302

Photovoltaics of the future: perovskite solar cells

NIU Xiu-Xiu TIAN Duo CHEN Qi[†]

(School of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要 以杂化卤素钙钛矿为吸光层的新兴光伏技术,在不到10年时间内,其光电转换效率已提升至22.7%,从而成为太阳能电池中的一匹黑马,引起了学术界和工业界的广泛关注和大量研究。2017年更是成为诺贝尔奖的候选。可以预见,在今后几年的发展中,这种电池技术很可能进一步提升效率,并保持低成本,为我们的生活提供更加廉价清洁的太阳能。

关键词 太阳能电池, 钙钛矿太阳能电池, 产业化

Abstract The organic-inorganic hybrid perovskite solar cell has attracted much attention in both academia and industry recently. In less than ten years their power conversion efficiency has reached 22.7%, which is regarded as a real game changer in the field of photovoltaics. It is expected that within a few years even higher efficiencies and lower costs will be achieved, providing us with even cheaper clean solar energy.

Keywords solar cells, perovskites, commercialization

1 引言

能源问题一直是人类社会最根本的问题。可以说,一部人类文明史就是一部人类利用和发展能源的历史。从茹毛饮血到钻木取火,从燃气机的利用到原子能发电,伴随着人类科学技术的不断进步,人类能源利用的效率也在不断提高。而与此同时,随着人类文明的进步和规模的扩大,人类对于能源的需求也不断增长。目前,全球能源消耗约为16 TW($1\text{ T} = 10^{12}$),而已探明的当前人类消费主力的石化能源,其储量仅可以供人类使用30年。与之相比,太阳能却相当丰富,它能为地球提供2300 TW的能量。也就是说仅使用不到千分之一的太阳能资源就能点亮整个世界,但是太阳能的利用却不容乐观。2012年全球总能源

消耗中,太阳能光伏提供的能量仅占0.21%。如此巨大的反差为我们发展太阳能电池技术提供了极大的舞台和机会。

崛起中的中国有着适合光伏技术生长的土壤。几个简单数据:2016年全球光伏新增装机容量约为70 GW($1\text{ G} = 10^9$),其中的一半安装在了中国的土地上。同年在全球十大组件生产厂商中,有7家是中国企业,而剩余的3家企业有两家把生产基地放在了中国的土地上。简单说来,中国有着光伏技术最大的市场和产业。可以预见,光伏产业将会成为中国现代技术井喷的一个缩影。

光伏产业的发展需要技术的支撑。目前,光伏技术主要基于晶硅材料,其占据市场份额的90%以上。经过半个世纪的发展,晶硅技术已经日趋成熟,所以任何一点点效率的提升都需要付

出巨大的努力和高昂的成本。而要从根本上实现光伏技术的突破,就需要从材料下手,而杂化卤素钙钛矿材料就恰恰出现在了这个关键的时间节点。本文将简单介绍基于杂化卤素钙钛矿的光伏技术。

2 光伏技术简介

光伏发电的历史起源要追溯到1839年,19岁的法国贝克勒尔做物理实验时,发现在导电液中的两种金属电极用光照射时,电流会加强,从而发现了“光生伏打效应”;随后在1930年,朗格首次提出用“光伏效应”制造“太阳能电池”,使太阳能变成电能;1932年,奥杜博特和斯托拉制成第一块“硫化镉”太阳能电池;1941年,奥尔在硅板上发现光伏效应;但是直到20世纪中叶,也就是直到1946年才由Russell Ohl申请了现代太阳能电池的制造专利,从此之后光伏器件才开始正式进入快速发展阶段。到了1954年5月,美国贝尔实验室恰宾、富勒和皮尔松开发出效率为6%的单晶硅太阳能电池,这是世界上第一个有实用价值的太阳能电池。同年,威克尔首次发现了砷化镓有光伏效应,并在玻璃上沉积硫化镉薄膜,制成了太阳能电池。太阳光能转化为电能的实用光伏发电技术由此诞生并发展起来。

2017年太阳能电池(发电组件)的生产量为97.7 GW,其中出货量为93.8 GW,其安装容量为95.1 GW。根据组件类型的占有率分析,在93.8 GW的出货量中,单晶硅硅型的市场占有率

为49%,多晶硅硅型为46%,化合物型的碲镉(CdTe)类型为3%,如图1所示。

2.1 晶硅太阳能电池

典型的晶体硅太阳能电池主要包括单晶硅或多晶硅太阳能电池,图2所示为其典型单晶硅背表面电池(PERC)结构示意图。单晶硅电池由伪正方晶硅晶片制备而成,通过切克劳斯基(Czochralski)工艺生长的晶粒,通过浮选区技术,带生长或其他新兴技术进行基底的切割。传统的多晶硅太阳能电池是由在石英坩埚中铸造的铸锭切割的方形硅衬底制成的。由于硅电池表面反射、载流子收集、复合和寄生电阻的基本设计限制导致最佳器件的理论效率约为25%,但因为晶硅太阳能电池具有可大面积制备且产业化已经达到相当纯熟的地位,所以未来短期内其在太阳能电池领域的地位是别的电池无法撼动的。

p型多晶(mc)硅太阳能电池约占全球太阳能电池总产量的70%,尽管多晶硅由于结构缺陷和杂质浓度高而导致载流子复合率高,但是与单晶硅相比,多晶硅具有更简单的结晶过程从而具备很好的成本优势。而对于工业型丝网印刷的p型单晶太阳能电池,据报道效率高达22.6%,迄今报道的最高认证效率为21.3%。

然而,对于n型硅,其优良的材料质量主要是由于其对普通杂质(例如Fe)的相对耐受性,导致与具有相似杂质浓度的p型衬底相比,n型硅具有更高的载流子扩散长度,其中针对交错的背接触太阳能电池,已经报道的效率已高达26.6%。高性能多晶硅(HPmc)完美的晶体结构与n型掺杂的固有优点相结合(对常见杂质具有较高的耐受性)使得人类可以在多晶硅上制造高效太阳能电池。弗劳恩霍夫太阳能系统研究所(FhG—ISE)制备的n型多晶硅太阳能电池(面积为4 cm²)的转换效率可达21.9%,这是目前世界的最高水平。

2.2 CIGS太阳能电池

铜铟镓硒太阳能电池(或CIGS电池,有时可

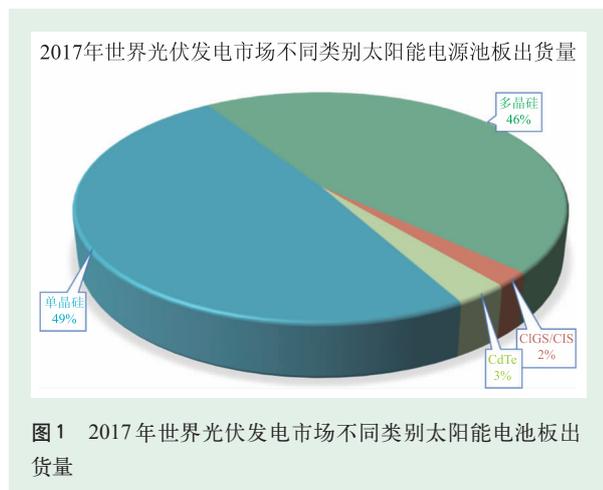


图1 2017年世界光伏发电市场不同类别太阳能电池板出货量

写作CI(G)S或CIS电池)是一种典型的薄膜太阳能电池。它主要通过玻璃或塑料背衬上沉积铜、铟、镓和硒化物的薄层,以及前后的电极来收集电流。由于该材料具有高吸收系数,因此与其他半导体材料相比需要更薄的膜。与其他传统光伏技术相比,CIGS的主要优点包括高能量、低功耗、温度系数低、对遮蔽物的敏感度低、能量回收时间短等优点。基于 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGS)的薄膜太阳能电池是最有希望的光伏(PV)技术之一,到目前为止实验室制备的最佳电池效率是 Philip Jackson 报道的 22.6%,与此同时,其他的研究机构和工业企业在刚性和柔性基材上也达到了 20% 以上的效率。其中最具有代表性的是由 Solar Frontier 制造的 1 cm^2 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 电池,其效率已经可以达到 21.7%,并在日本国立先进工业科技研究所(AIST)得到验证。

2.3 GaAs 太阳能电池

砷化镓(GaAs)是光伏材料中最常用的 III—V 半导体化合物之一。这可以归因于其较高的电子迁移率,同时,它是直接带隙半导体,生长机制可以很好的控制。国内外相关领域已经对其有了广泛的研究,并使其迅速成为薄膜太阳能电池的参考系。主要用于单晶薄膜太阳能电池和多结太阳能电池。

1970 年,第一个 GaAs 异质结太阳能电池是在 20 世纪 80 年代初由苏联的 Zhores Alferov 领导的团队创建的,最好的 GaAs 太阳能电池的效率超过了传统的晶体硅基太阳能电池的效率。在 20 世纪 90 年代, GaAs 太阳能电池从硅片接管,成为最常用于卫星应用的光伏阵列的电池类型。

目前,由 Alta Device 制造的单结薄膜 GaAs 模块太阳能电池,其独立确认的太阳能转换效率为 23.5%,这是非集中日光下模块电池的新纪录。他们通过减少对电池的遮蔽,优化了光的耦合从而使得模块太阳能电池具有无与伦比的性能。这些属性的背后是 Alta 太阳能材料的薄而灵活的性质,可以在电池和模块间直接实现高转换效率。

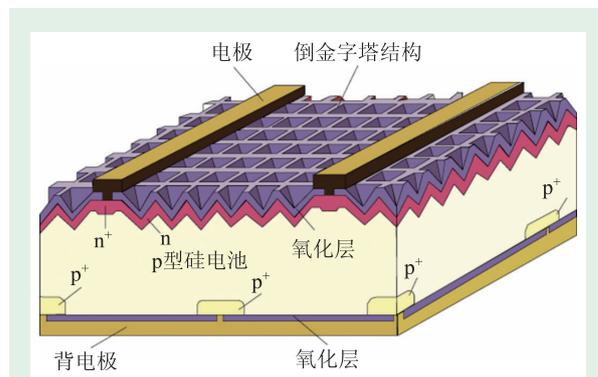


图2 典型单晶硅PERC结构示意图(来源 <http://www.pveducation.org/pvc/drom/manufacturing/high-efficiency>)

2.4 CdTe 太阳能电池

碲化镉太阳能电池是除晶体硅太阳能电池的第二大光伏(PV)技术,目前占世界市场的 5%。CdTe 薄膜太阳能电池制造周期短且成本低,为传统的硅基技术提供了较低成本的替代方案。最常见的 CdTe 太阳能电池由简单的 p—n 异质结结构组成,其包含 p 型掺杂的 CdTe 层,与窗口层的 n 掺杂硫化镉(CdS)层能级很好的匹配,该结构类似于 CIGS 电池中的异质结。与大多数薄膜太阳能技术一样,载体收集通过漂移或场辅助来实现。

碲化镉薄膜太阳能电池的最高转化效率为 21.5%,是由美国的 First solar 公司制备的。碲化镉薄膜太阳能电池已经走向规模生产,但是类似于砷化镓薄膜太阳能电池,其中的镉元素有毒,并且碲资源有限也使其在推广使用上受到了很大的限制。

2.5 CZTS 太阳能电池

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)材料具有直接带隙能量(范围从 1.0 eV 到 1.5 eV)和高的吸收系数($>10^4 \text{ cm}^{-1}$),这使其成为光伏薄膜领域一种可行的选择。与 CIGS 相比,基于 CZTSSe 的材料由地球上含量丰富的元素组成,因此,它是低成本和高效率的地球丰富的薄膜太阳能电池非常有希望的候选者。

作为有希望的薄膜光伏材料,CZTSSe 由于其合理的性能和合金成分,有可能替代市售的

CIGS。CZTSSe太阳能电池的许多合成路线已达到接近或高于10%的光电转换效率，Fangyang Liu等人通过改善p-n结处不理想的异带偏移，有效地提高了CZTS太阳能电池的开路电压，使其高达762 mV。他们主要通过采用 $Zn_{0.35}Cd_{0.65}S$ 作为新型缓冲材料，获得了光电转换效率为9.2%的纯硫化物CZTS太阳能电池。

2.6 有机太阳能电池 OPV

有机光伏(OPV)太阳能电池旨在提供丰富的低能耗光伏(PV)解决方案。这种技术还具有比第一代和第二代太阳能技术更低的成本提供电力的理论潜力。由于可以使用各种吸收器来制造有色或透明的OPV设备，因此该技术对建筑一体化光伏市场特别有吸引力。有机光伏技术的效率已经接近11%，但效率的限制以及长期可靠性仍然是其发展的重大障碍。

与大多数无机太阳能电池不同，OPV电池使用分子或聚合物作为吸收剂，从而产生局部激子。该吸收剂与电子受体(例如富勒烯)一起使用，其具有促进电子转移的分子轨道能态。在吸收光子时，所得到的激子迁移到吸收材料和电子受体材料之间的界面。在界面处，分子轨道的能量失配提供了足够的驱动力来分裂激子并产生自由的载流子(电子和空穴)。

目前已经证明有机光伏(OPV)模块的光电转换效率已达到9.5%(25 cm²)和8.7%(802 cm²)。模块设计和涂层技术都有了持续研究并用于模块开发。为了实现高效模块，Shigehiko Mori等人将光活性面积与指定照明面积的比例提高到94%，而无需任何划线工艺，并放置绝缘层，以减少漏电流。弯液面涂覆法用于制备缓冲层和光活性层。这种技术确保厚度变化小于3%的均匀和纳米级厚度层的制造。此外，发现OPV在室内照明下的光电转换效率高于常规Si型太阳能电池的PCE。这表明OPV有望成为室内可应用的电源。因此，Shigehiko Mori等人还开发了几种电子集成光伏(EIPV)的原型，如电子货架标签和嵌入我们的OPV模块的无线传感器，可以由室内灯操作。

2.7 染料敏化太阳能电池(DSSC)

染料敏化太阳能电池(DSSC)于1991年由瑞士科学理工学院(EPFL)的Michael Grätzel教授和Brian O'Regan博士发明，通常被称为Grätzel电池。DSSC是一种开创性的技术，可用于在室内和室外广泛的光线条件下生产电力，使用户能够将人造和自然光转换为能量，为用户提供动力。

染料是DSSC的光活性材料，一旦被光敏化，就能产生电能，染料捕获入射光(阳光和环境人造光)的光子，并利用其能量激发电子，与光合作用中叶绿素作用一致，染料将这种激发的电子注入到二氧化钛(一种常见的白色颜料)中。电子被纳米晶体二氧化钛(二氧化钛的纳米级结晶形式)导出。然后，电池中的化学电解质封闭电路，使电子返回到染料中，这些电子的运动产生能够收集到的可充电电池、超级电容器或其他电气装置中的能量。

目前，科学家们已经合成了一系列含有不同供体和对隔离物的吡啶并[3, 4-b]吡嗪类有机敏化剂(PP-I和APP-I-IV)，用于染料敏化太阳能电池(DSSCs)，并可以通过密度泛函理论(DFT)分析染料的吸收光谱性质。Michael Grätzel等人通过引入辛氧基二苯胺基作为电子给体有效地改善了基于APP-IV的染料敏化电池的 J_{sc} 和 V_{oc} ，使得电池的效率达到目前最高的7.12%。

2.8 量子点太阳能电池

量子点是一类特殊的半导体，它们是由II—VI、III—V或IV—VI材料的周期性基团组成的纳米晶体，可以限制电子(量子限制)。当量子点的尺寸接近材料的激子玻尔半径的大小时，量子限制效应变得突出，电子能级不再被视为连续带，它们必须被视为离散能级。因此，量子点可以被认为是具有能隙和能级间隔的人造分子，其尺寸取决于其半径。能量带隙随量子点尺寸的减小而增加。随着量子点尺寸的增加，其吸收峰由于其

带隙的收缩而发生红移。量子点的可调节带隙的优异性能使构建能够吸收更多太阳光谱的纳米结构太阳能电池成为可能。量子点具有大的固有偶极矩，这可能导致快速的电荷分离。

量子点为光伏提供了一个有吸引力的选择。由胶体量子点(CQD)制成的多结太阳能电池已经能够在实验室中实现约7%的转换效率。尽管与硅太阳能电池相比，这样的数字似乎并不太令人印象深刻，但据计算得到的理论转换效率可以达到65%。实现这个理论值是可能的，因为当单个光子被量子点吸收时，它产生多于一个的结合的电子-空穴对或激子，从而可以使得单结硅电池的正常转换效率倍增。目前，麻省理工大学(MIT)的研究人员已经提出了量子点太阳能电池的生产线，并且能够生产9%的电池。他们团队可以使用廉价的生产方法来生产，将会有效地降低生产成本。

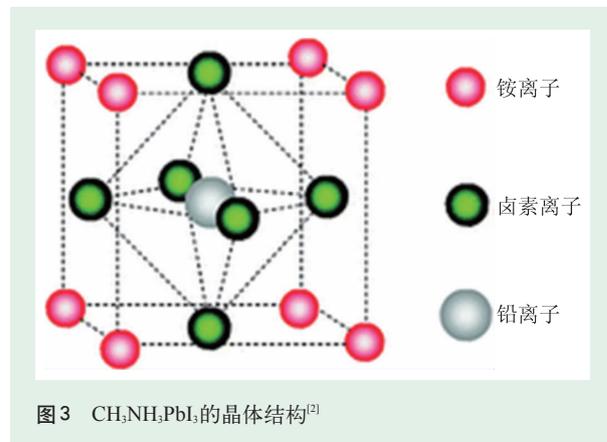
3 钙钛矿太阳能电池的演进与特点

钙钛矿是自然界常见的一类晶体结构，于19世纪中叶在钛酸钡矿石中被发现，其通用化学式为 ABX_3 。目前世界上已发现的具有钙钛矿晶体结构的材料有上百种，材料性能差异巨大，其中绝缘性、逆铁电性、压电性、热电性、半导体性、导电性、超导性等，在实际生产生活中被大量利用。有机无机杂化钙钛矿材料是一个庞大的家族，A位通常是有机阳离子，嵌入 BX_3 的无机骨架，构成长程有序的晶体。甲胺碘化铅($CH_3NH_3PbI_3$)是其中的典型代表，具有优异的光电学特性，包括：(1)低缺陷态浓度；(2)高吸收系数；(3)高荧光量子效率；(4)高载流子迁移率，所以是非常理想光伏材料^[1]。更为特殊的是，钙钛矿的各种光电学特性与其化学组分密切相关，通过对组分的调整能够精确控制其光电学性能。溶液法制备的半导体钙钛矿在可打印电子应用中很受关注。

有机无机钙钛矿材料最早被用作染料，在染料敏化太阳能电池中(DSSC)率先使用。DSSC电

池结构包含三种组分，介孔型n型 TiO_2 作为光电极吸附一种吸光染料，这个复合结构再和氧化还原电解液填充在一起连接到对电极。光照时，光子被染料吸收并激发产生电子空穴对，电子空穴分别被 TiO_2 和电解液萃取流入电极，形成回路输出电能。传统DSSC采用10 μm 厚的薄膜来吸收所有阳光。在2006年到2008年间，T. Miyasaka和其同事为了寻求替代传统染料的吸光材料，首次采用了有机无机杂化钙钛矿材料。他们采用了 $CH_3NH_3PbI_3$ 和 $CH_3NH_3PbBr_3$ 为吸收体，与碘/碘三氧化还原剂或聚吡咯炭黑复合固态空穴导体搭配，实现了效率为0.4%到2%的光伏器件。2009年，钙钛矿敏化太阳能电池的工作首次发表在同行评审期刊美国化学会志上，其中 $CH_3NH_3PbI_3$ ，如图3所示，为其晶体结构搭配碘/碘三氧化还原剂的钙钛矿敏化电池达到了3.5%的效率^[2]。

此后的几年中，韩国的N. G. Park率领其课题组，通过优化二氧化钛表面和钙钛矿加工工艺来提升电池性能，电池效率达到了6.5%。然而，基于电解液的钙钛矿敏化电池的问题是，电解液会溶解和腐蚀钙钛矿材料，这使得当时的电池寿命仅能维持在几分钟。解决办法是采用固态空穴传输材料来替代传统的液体电解质。在这个方面，两个团队的合作分别同时取得了突破性的成果(Herny Snaith, T. N. Murakami和T. Miyasaka的合作，以及N. G. Park和M. Grätzel的合作)。全固态钙钛矿电池采用了spiro-OMeTAD作为空穴传输体，分别采用了混合卤化物 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿和 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿，获得了8%到10%



的效率。比起染料，钙钛矿材料在光电极上的吸附量更大，所以耗尽阳光所需要的薄膜更薄，仅为 500 nm。这个特性满足了固体电解质厚度小于 2 μm 的要求，解决了传统器件中充分吸收光线和产生光电流导出的矛盾。

钙钛矿太阳能电池发展史上另一个重大突破来自于 Henry Snaith 课题组的发现。当他们在测定钙钛矿敏化电池的电荷传输特性时，发现钙钛矿敏化电池的电荷传输速率远远高于传统的 DSSC。据此他们猜测电池中的光生电子绝大部分长程传输发生在钙钛矿相内，而非 TiO_2 中。为了进一步验证这一想法，他们制作了用绝缘的介孔 Al_2O_3 材料(其微观形态类似 TiO_2)代替了 TiO_2 材料的电池，希望由此来验证钙钛矿相中是否存在电子传输，以及 TiO_2 是否必要。结果令人惊喜，采用 Al_2O_3 的电池表现出更快的电荷传输性能，在光电流不变的情况下，开路电压得到显著的提升，电池的效率一下子就上升到了 10.9%。同时，这一发现也指出了钙钛矿太阳能电池可以不依赖传统 DSSC 的电池结构，平面异质结构的钙钛矿太阳能电池也呼之欲出。

进一步的研究发现，钙钛矿材料有着良好的双极平衡的电荷输运特性。在传统上的 DSSC 中钙钛矿显示出良好的 p 型半导体的特性，但也在 Al_2O_3 替代的电池中也表现出了 n 型半导体的特性。Etgar 等人也证实了以金作阴极简单组分的二元 $\text{TiO}_2\text{—CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 电池在模拟全光照条件下也能达到 5% 的效率。Lee 等人首次实现了采用 P—I—N 结构的钙钛矿太阳能电池，其光电转换效率

也能达到 2%。更进一步的研究显示，通过调整固态钙钛矿薄膜吸光层厚度到 300 nm 时，在保证器件吸光的同时，能够实现有效的电子和空穴的输运和收集。Snaith 课题组通过气相沉积制作的平面异质结钙钛矿电池拥有超过 15% 的超高效率。这最终证明了钙钛矿有良好的双极输运效应，可以承担光伏运作、光线吸收、电荷产生和电子空穴输运的首要角色。控制好钙钛矿吸收体与 p 型和 n 型材料的接触特性，可以最大化 PIN 异质结钙钛矿太阳能电池的性能。

与其他技术比较，钙钛矿电池最突出的优点是开路电压损耗非常小，也就是吸收材料禁带宽度和电池工作条件下开路电压之差很小，这是未来发展出高效率电池的一个非常重要的先决条件。太阳能电池吸收阳光并把它转化为电能。阳光有很大的光谱，阳光照射到电池上，光子能量小于禁带能量的光子不会被吸收，在禁带以上光子被吸收后能够把电子从价带激发到导带。较高能量的电子能够弛豫回到导带边缘，多余的能量以热量释放。太阳能电池的开路电压，和器件从被吸收的光子中得到的最大能量正相关。被吸收的最小能量的光子的电势与开路电压之差可以衡量电池基本能量损失的大小。被吸收的带有最少能量的光子能由吸光材料的禁带宽度确定，典型的甲胺碘化铅钙钛矿禁带宽度大约为 1.55 eV (800 nm)，能级示意图如图 4 所示，这种电池的开路电压为 1.1 V，故其能量损失为 450 meV。目前钙钛矿光伏技术的开压损失仅次于 GaAs，与单晶硅电池相当。

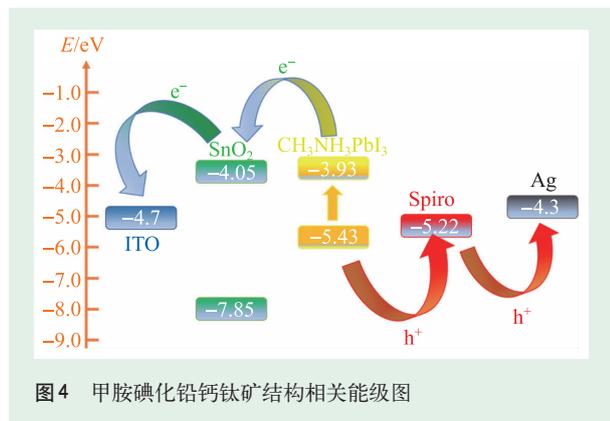


图4 甲胺碘化铅钙钛矿结构相关能级图

4 钙钛矿太阳能电池的研究前沿

围绕钙钛矿太阳能电池的产业化，有三个重要的问题需要解决，包括高效率、稳定性和大面积^[3]。评判一个能源技术，最关键的因素是度电成本，就是产品在它的全生命周期内，每产生一度电需要消耗的成本。这是一个“热力学”上的硬指标，是能源技术演进发展的原动力。首先，效率是决定光伏技术成本的最关键因素，效率越

高，度电成本和功率成本就越低，技术也就越有竞争力。其次，器件寿命和稳定性是另一个重要的技术指标。目前晶硅的使用承诺寿命是20年，如果钙钛矿光伏达不到这个标准，一方面会使得度电成本相应提高，另一方面会极大地影响市场接受度。第三，大面积制备工艺是影响成品率和成本的重要因素。如果大面积制备技术不过关，产品的成本会急剧增加，进而严重影响

度电成本。开发一个优异的大面积制备工艺是产业化突破的关键，是一个企业或者行业的核心。除此以外，将卤素钙钛矿材料与其他光伏材料联用，构筑叠层器件，也是实现钙钛矿光伏技术产业化的另一条路径。这几个方向是目前钙钛矿太阳能电池研究领域的主要热点，下文我们将简单介绍。

高效率太阳能电池器件制备是近两年学术界研究的最大热点。科研工作者们从不同的角度对钙钛矿太阳能电池进行优化，使得电池的效率在短时间内突飞猛进，如图5所示为美国国家可再生能源实验室已经更新的最新太阳能电池效率图。主要和核心进展包括：(1)薄膜生长工艺的优化；(2)通过异质离子的掺杂优化材料本征特性；(3)引入界面工程优化器件界面；(4)选取不同的载流子传输材料构筑器件^[4]。例如，Grätzel等人通过研究聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与钙钛矿材料的相互作用，并发现使用旋涂法制备钙钛矿薄膜时，用移液枪将PMMA溶液打在钙钛矿薄膜上，能够控制形核和晶粒的生长，从而增大了钙钛矿薄膜的晶粒尺寸，减少了晶界的存在，使得电池效率高达21%。钙钛矿薄膜上的晶界能够成为载流子的复合中心，因而晶界数量的减少能够提升电池的性能。此外，钙钛矿薄膜中的缺陷同样能够造成载流子的复合，钝化钙钛矿薄膜中的缺陷

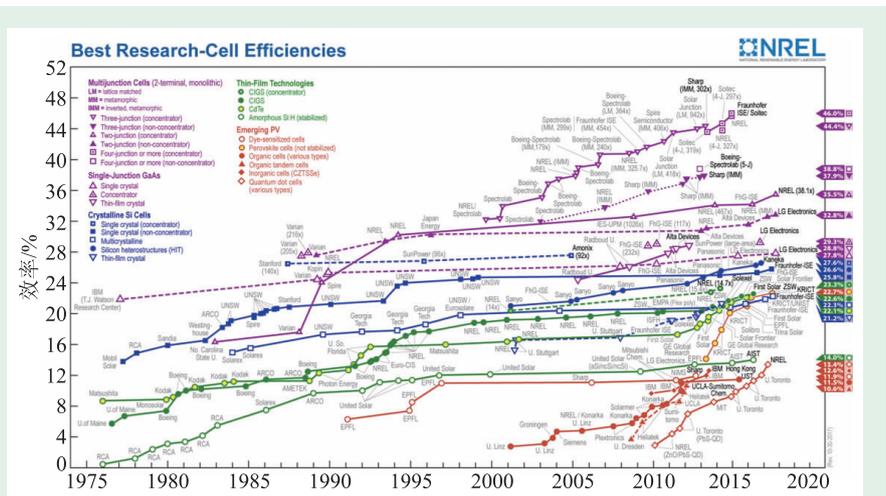


图5 美国国家可再生能源实验室最新太阳能电池效率图(来源：<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>)

也是提升电池性能的方法之一。Seok等人通过在钙钛矿前驱体溶液中加入离子 I_3^- ，成功地降低了钙钛矿薄膜中深能级的缺陷浓度，使得电池的效率达到了22.1%。除了采用直接修饰钙钛矿薄膜的方法提升电池性能之外，通过界面工程改善吸光层与传输层之间的接触同样能够达到提升电池效率的目的。Sargent等人使用氯包覆的二氧化钛纳米晶体制备电子传输层，存在于电子传输层与吸光层界面上的氯原子能够起到钝化界面缺陷的作用，从而减弱载流子在二氧化钛和钙钛矿薄膜界面上的复合效应，将电池效率提升到20.1%。Nazeeruddin等人则通过研发新的空穴传输材料(FDT)替代Spiro-OMeTAD，提升了空穴在钙钛矿层与空穴传输层界面上的传输速度，制备出了效率高达20.2%的钙钛矿太阳能电池。

伴随效率的大幅度提升，钙钛矿太阳能电池的稳定性问题同样获得改善。载流子传输材料的不稳定性是造成钙钛矿太阳能电池稳定性差的因素之一，因此研发新的材料作为载流子传输层是提高器件稳定性的方法之一。游经碧等人通过使用氧化镍和氧化锌分别作为空穴传输材料和电子传输材料，相比于二氧化钛制备的电子传输层，氧化锌制备的电子传输层能够更好地阻挡水汽，而且使用氧化镍制备的空穴传输层克服了PEDOT:PSS这种空穴材料的吸水性和酸性性

质, 基于以上两点, 使得器件在温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度为 $30\%—50\%$ 的环境中放置60天后, 其效率依然保持了最初效率的 90% 。通过界面工程同样能改善钙钛矿太阳能电池的稳定性。Sargent等人通过使用氯原子包覆的二氧化钛纳米晶体制备电子传输层提升电池效率的同时, 电池的稳定性同样得到了极大改善。将未修饰的二氧化钛作为电子传输层制备的钙钛矿太阳能电池在黑暗环境中放置60天后, 器件效率下降到最初效率的 38% , 而使用氯原子包覆的二氧化钛作为电子传输层制备的器件, 于相同条件下放置60天后, 其效率依然保持了最初效率的 95% 。虽然科研工作者提出了多种在不降低器件效率基础上提高钙钛矿太阳能电池稳定性的方案, 同时取得了极大的进展, 但电池的稳定性依然无法满足商业化的需求。Grancini等人将AVAI($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{I}$)分子引入钙钛矿前驱体溶液中制备出了多维度(2D/3D)结构的钙钛矿吸光层, 二维结构部分有效地隔绝了水汽, 使得器件稳定性长达一年之久, 这一研究为短期内实现高效率和高稳定性钙钛矿太阳能电池的广泛应用提供了一条可行的发展路线。Snaith等人则将丁基铵阳离子引入钙钛矿的前驱体溶液中, 同样制备出了2D/3D结构的钙钛矿薄膜, 其中二维结构的钙钛矿散布于三维结构钙钛矿的晶胞之间^[1]。丁基铵阳离子不仅大幅度提高了钙钛矿薄膜的整体结晶性, 降低了晶体缺陷的数量, 而且抑制了钙钛矿薄膜通过晶界的降解过程, 从而实现了未封装的器件在空气环境中工作 1000 h 依然保持了最初效率的 80% 以及封装的器件在相同环境下工作长达 4000 h 的高稳定性。

在实现了钙钛矿太阳能电池高效率以及电池稳定性能不断提升的基础上, 实现钙钛矿太阳能电池的大面积制备也取得了瞩目的成就。Priyadarshi等人采用丝网印刷工艺制备出了有效工作面积达到 31 cm^2 和 70 cm^2 的钙钛矿太阳能电池, 效率分别达到了 10.46% 和 10.76% , 而且在正常环境中放置 2000 h 后其效率仅仅降低了不到 5% 。Liao等人通过调控氯离子在前驱体溶液中的引入量, 采用热基底旋涂法制备出了面积超过 1 cm^2 ,

效率达到 15.4% 的钙钛矿太阳能电池, 与此同时, Liao等人采用热基底浸涂法制备出了面积达 25 cm^2 , 效率为 12.0% 的钙钛矿太阳能电池, 而且通过引入氯离子钝化了碘离子与金属电极之间的反应, 从而使得大面积的器件具有较好的稳定性。在制备大面积钙钛矿太阳能电池的过程中, 高质量的钙钛矿薄膜是实现大面积器件优良性能的基础。针对大面积制备时, 钙钛矿薄膜无法完全覆盖基底的问题, Lee等人通过在载流子传输层与钙钛矿层之间引入两性分子共轭聚电解质作为界面间的增容剂制备出了高质量、全覆盖的面积达到 18.4 cm^2 的钙钛矿薄膜, 最高电池效率高达 17% 。Li等人则从钙钛矿薄膜的制备工艺角度出发, 采用真空闪蒸辅助成膜法, 获得了大面积平整、光滑、结晶性好的钙钛矿薄膜, 制备出的面积为 1 cm^2 的钙钛矿太阳能电池最高效率达到了 20.5% , 认证效率为 19.6% 。目前有研究表明, 制备大面积钙钛矿太阳能电池所面临的一项重大挑战是当电池的面积从 0.1 cm^2 扩大到 25 cm^2 时, 电池效率将会从 20% 下降到 10% 。为此, Chen等人通过在甲胺卤化物或铅卤化物中通入甲胺气体配制出无溶剂的钙钛矿前驱体溶液, 通过压制成膜的方法制备出面积达 36 cm^2 , 认证效率为 12.1% 的电池器件。

如前所述, 除了制备出高性能的大面积钙钛矿太阳能电池, 将钙钛矿太阳能电池应用于叠层太阳能电池也是其进入市场^[3, 5], 实现产业化的可行道路之一。已有研究表明, 将单晶硅与一种宽带隙的吸光材料相结合制备多结太阳能电池器件, 有望突破单晶硅太阳能电池的效率极限, 使器件效率高达 30% 。金属卤化物钙钛矿吸收材料因为其较宽且可调节的带隙, 使其在叠层太阳能电池中得到充分地研究。Jaysankar等人将钙钛矿太阳能电池与晶硅电池相结合, 制备出采光面积达到 4 cm^2 的四端叠层太阳能电池, 通过探究透明电极厚度对器件性能的影响以及优化器件结构, 实现了效率为 20.2% 的大面积叠层太阳能电池。目前, 太阳光的寄生吸收以及较差的环境稳定性成为制约钙钛矿—晶硅叠层太阳能电池(图6)发展

的因素^[5, 6]。Bush 等人通过低温原子沉积或者脉冲化学气相沉积制备了氧化锡和氧化锌双电子传输层, 该结构减弱了光的寄生吸收, 具有高效的电子抽取能力, 同时保护了钙钛矿吸光层在沉积透明电极 ITO 时不受到破坏^[7]。在此种结构的基础上, 将性能优异的混合阳离子钙钛矿太阳能电池与晶硅太阳能电池结合制备出面积为 1 cm² 的双端叠层电池效率达到了 23.6%, 而且双电子传输层使器件具有优良的热稳定性和环境稳定性。在解决钙钛矿—晶硅叠层太阳能电池热稳定性和环境稳定性较差的问题方面, McMeekin 等人采用了禁带宽度为 1.74 eV 具有高结晶性和光稳定性的 [HC(NH₂)₂]_{0.83}CS_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃ 作为钙钛矿太阳能电池的吸光层, 与效率为 19% 的硅基太阳能电池相结合, 制备出了效率高于 25% 的四端叠层太阳能电池。除了将钙钛矿太阳能电池与晶硅太阳能电池相结合制备叠层太阳能电池, 由于钙钛矿材料的带隙可调性, 所以能够制备出钙钛矿—钙钛矿型的叠层太阳能电池。Eperon 等人通过优化带隙将禁带宽度 1.2 eV 的钙钛矿太阳能电池与宽带隙的钙钛矿太阳能电池相结合, 制备出了效率分别为 14.8% 和 17.0% 的双端、四端钙钛矿—钙钛矿叠层太阳能电池, 同时具有较好的热稳定性和环境稳定性。

5 展望钙钛矿光伏技术

钙钛矿太阳能电池因其高光电转化效率以及低廉的制备成本, 目前成为最具发展潜力的光伏器件, 有望改变现有光伏市场的格局。随着研究的不断深入, 在保证高效率的基础上, 钙钛矿太阳能电池的稳定性正在不断提升, 很有希望通过工业双 85 测试, 实现 20 年的使用寿命。对于一个新的光伏领域来说, 决定它能否实现产业化的

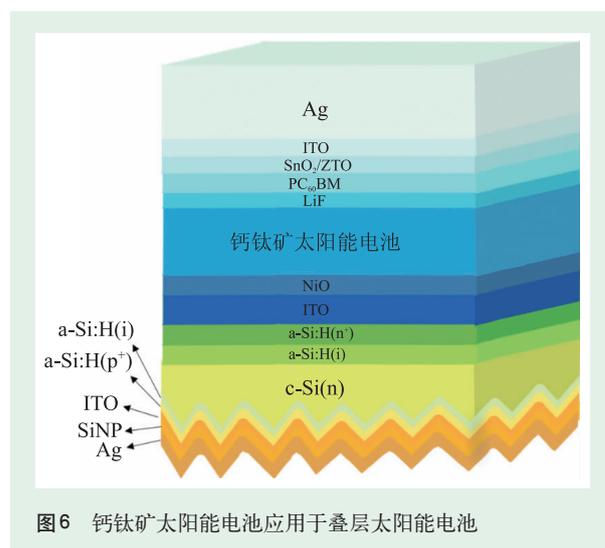


图6 钙钛矿太阳能电池应用于叠层太阳能电池

主要因素是其光电转换效率和长期稳定性, 随着时间的推移, 光电转换效率的下降使得投资回报率大打折扣, 这也是限制钙钛矿太阳能电池进入市场的最大因素。目前, 作为市场参考的晶体硅太阳能电池, 平均每年效率衰减率约为 0.5%, 在运行条件下通常能保证 25 年的使用寿命, 这就意味着钙钛矿太阳能电池要想在光伏市场具备足够的竞争力, 它必须达到与硅太阳能电池稳定性相似的水平(即每年 0.25% 到 0.5% 的损失)。而目前钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经能够达到 20% 及以上, 因此当前迫在眉睫的是需要建立更加健全的测试程序来正确评估它的稳定性。在光照、高温和一定湿度下对最大效率的跟踪是必要的, 为了使实验环境与实际工作环境相关联, 增加室外现场测试是非常必要的。

在未来的几年时间里, 实现高效率且高稳定性的钙钛矿太阳能电池的大面积制备或与硅基太阳能电池相结合突破理论效率极限, 从而使其有极大可能进入市场, 解决能源问题, 造福人类。

参考文献

[1] Chen Q *et al.* Nano Today, 2015, 10: 355
 [2] Kojima K *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 6050
 [3] Green M A *et al.* Nat. Photon., 2014, 8: 506
 [4] Brenner T M *et al.* Nat. Rev. Mater., 2016, 1: 15007

[5] Hu J *et al.* Sol. RRL, 2017, 1: 1700045
 [6] Grätzel M *et al.* Nat. Mater., 2014, 13: 838
 [7] Xiao J W *et al.* Sol. RRL, 2017, 1: 1700082

Ultrafast Fluorescence Lifetime Spectrometer 皮秒荧光寿命光谱仪 TPL-200系列

- ▶ TCSPC系统。
- ▶ 时间计时精度 < 50ps; bin精度 1ps。
- ▶ 激发光源：超连续白光脉冲光源，波长400–800 nm 全范围可调；也可根据需求配备单波长皮秒光源。
- ▶ 检测器：高灵敏度单光子检测器，检测范围：400–1000 nm
- ▶ 整体仪器响应时间(IRF)：<150 ps 。
- ▶ 寿命检测范围<100 ps 到 10 μ s (可拓展至百微秒)
- ▶ USB即插即用。
- ▶ 适用溶液和固态薄膜样品。
- ▶ 基于用户需求的自定义设备操作和数据处理程序。



发光材料

纳米材料

太阳能电池材料

光催化材料

生物荧光标记物

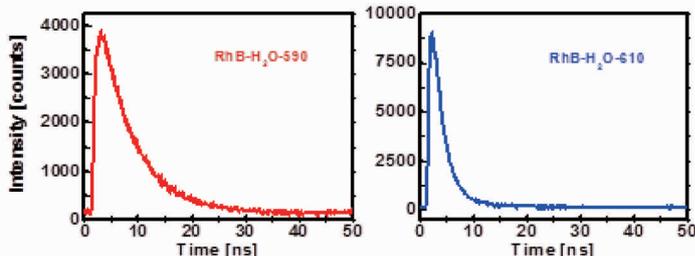
动力学分析

激发态动力学

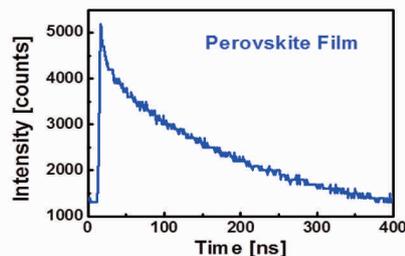
荧光淬灭

检测实例

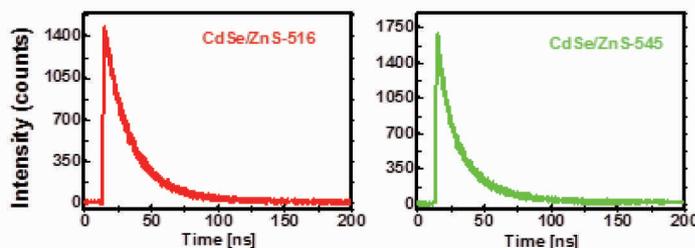
有机无机分子



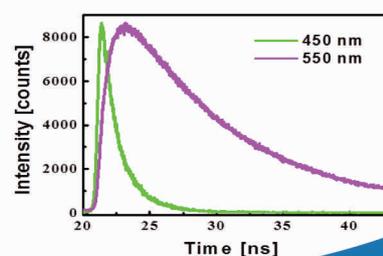
固体薄膜



纳米发光材料



动力学检测



北京三宝兴业视觉技术有限公司

联系电话（北京总部）：010-51262828 杭州办：0571-85183920

地址：北京市海淀区永泰庄北路1号东升国际创业园5号楼2层

邮箱：agent@mvlz.com

网址：www.mvlz.com