

钙钛矿型太阳能电池研究进展

刘 娇^{a,b} 李仁志^a 董献堆^{a*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所 现代分析技术工程实验室/电分析化学国家重点实验室 长春 130022;

^b中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 自从2009年钙钛矿材料被应用到太阳能电池领域,到现在仅6年的时间里,钙钛矿型太阳能电池的光伏转换效率从约3%提高到20.1%,受到全球瞩目。本文对近年来钙钛矿型太阳能电池的发展进行了综述,介绍了钙钛矿吸光材料的性能及其制备,总结了钙钛矿型太阳能电池器件结构及其内在机理,探讨了该类型电池待突破的方向和可能的解决途径,阐述了钙钛矿型太阳能电池的进展历程,展望了未来发展方向。

关键词 钙钛矿型太阳能电池;光电性能研究;全固态太阳能电池;机理

中图分类号:O649.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)05-0489-15

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.05.150210

在能源危机和环境污染的大背景下,开发新型环保、可再生能源成为人类的重要课题,太阳能取之不尽、用之不竭、没有任何污染、基本不受地域限制,在可预见的未来是我们的重要能量来源。多年来,人们大力研发各种类型的太阳能电池,力图将太阳能高效地转化为电能,实现经济环保的光伏发电,而制备低成本、无污染、高效率、易实现规模化应用的太阳能电池是人们一直以来努力的目标。

实现产业化应用的单晶硅/多晶硅太阳能电池及单晶硅/非晶硅薄膜太阳能电池已经实现了超过20%的光伏转换效率^[1]。硅基太阳能电池工艺成熟,已应用多年,但一直存在着造价高昂、制备条件苛刻、工艺非环保等问题^[2]。而碲化镉和铜铟镓硒太阳能电池,虽然在实验室实现了很高的光伏转换效率,但受制于制作成本及环境污染等问题,仅得到初步产业应用^[3]。人们一直在探索实现各种光伏转换的可能途径,包括薄膜硅、薄膜Ⅱ/V/Ⅱ/Ⅵ族半导体、量子点敏化^[4]、有机异质结^[5]、染料敏化等新型太阳能电池。量子点敏化太阳能电池^[4]通过调节量子点尺寸来调节带隙,扩大光吸收范围,研究重点是寻找实现多激子发生和具有恰当中间带结构的新型材料。有机异质结太阳能电池^[5]基于施主受主交叉结构实现界面电荷分离,制作工艺不成熟、机理复杂,仍待改进优化。染料敏化太阳能电池,被认为是具备诸多优点(如成本低及原料丰富等)的第三代太阳能电池,其本质上是一种在微尺度界面上基于单分子层吸光产生电荷的复杂器件,从瑞士科学家 Grätzel^[7]在1991年发表的光伏转换效率7.9%的染料敏化太阳能电池^[6],到现在最高光伏转换效率达到13%,经历20多年时间,目前染料敏化太阳能电池的研究遭遇瓶颈、进展缓慢,急需创新的设计思想。最近,中国科学院长春应用化学研究所王鹏等^[8-9]基于大量的积累研究,提出结构功能从头全设计方法有望发展染料敏化太阳能电池的新途径。这些被称作“新型技术”的第三代太阳能电池,已进行了一些初步产业试验应用,但实现大规模的商业化,还有较多工作要做^[10]。

近年来,全固态钙钛矿型太阳能电池异军突起、迅猛发展,2009年日本科学家 Tsutomu Miyasaka^[11]首次发现钙钛矿与染料类似,具有吸收太阳光的作用,将其应用到太阳能电池中,获得了3.8%的光伏转换效率。到现在仅6年的时间里,通过多个研究组对钙钛矿型太阳能电池的探索研究,该类型电池目前最高光伏转换效率已达到20.1%^[12-13]。钙钛矿型太阳能电池同时拥有低成本和高效率两个重要特点,为利用太阳能提供了新途径。钙钛矿型太阳能电池性能的进一步提升有望解决太阳能电池发展的效率和成本瓶颈,对其进行深入系统的研究具有重大的科学价值和现实意义,作为目前受到关注、最有潜力的太阳能电池,对其深入研究也具有重要的战略意义。

2015-06-19 收稿,2015-10-26 修回,2015-11-18 接受

国家重点基础研究发展计划(2015CB932204)项目资助

通讯联系人:董献堆,研究员; Tel:0431-85262952; Fax:0431-85262953; E-mail:dxd@ciac.ac.cn; 研究方向:新型太阳能电池与技术,电化学,科学仪器

钙钛矿型太阳电池的迅速发展,已经发表了多篇以介绍制备方法为重点的综述,起到了帮助人们快速了解该领域的研究现状的作用^[14-18]。然而,本领域发展极快,简单的资料罗列价值有限,需要及时有洞察力前瞻性分析,才能获得独特深入的理解,做出正确的预判和规划,促进本领域的发展。

本文贯穿钙钛矿型太阳电池的发展主脉络,通过对近年钙钛矿型太阳电池的研究进展进行回顾和综述,介绍了钙钛矿吸光材料性能及其制备,分析了其基本构成和特点,从科学研究角度,着重讨论钙钛矿型太阳电池的器件物理结构特征和材料化学性质行为,重点集中在最新进展的来龙去脉,试图厘清关键问题和研究挑战,探讨该类型电池待突破的方向和可能的解决途径,展望未来的发展方向。

1 钙钛矿型太阳电池基本构成和特点

1.1 钙钛矿吸光材料基本性质

钙钛矿材料源于钛酸钙(CaTiO_3)化合物,以 ABX_3 分子式构成的一大类物质,因其立方晶格、嵌套的八面体层状结构和独具特点的光、电、热、磁性能受到广泛关注和应用。通常用离子半径关系定义的容许因子 t 和八面体因子 μ 来描述该类物质的晶体结构特征,其中 $t = (R_A + R_X) / \sqrt{2}(R_B + R_X)$, $\mu = R_B / R_X$, R 为相应离子的半径。对于钙钛矿型太阳电池使用的胺基卤化铅类材料,其中 A 代表一价有机阳离子,一般为小尺寸的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 或 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$, B 代表二价金属离子,一般为过渡金属二价离子,如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 等, X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 卤素离子。一般容许因子 t 满足 $0.89 < t < 1.0$ 及八面体因子 μ 满足 $0.44 < \mu < 0.90$ 时^[10],形成三维的 BX_6 八面体,如图1所示。上世纪90年代初期, Mitzi 等^[19]研究了沿 $\langle 110 \rangle$ 面定向生长的有机/无机杂化层状钙钛矿材料 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ 的半导体特性及金属特性,发现钙钛矿金属特性随着 n 值增大而增强,通过调控有机层可以获得具有相应磁学、光学、热学及结构功能的钙钛矿材料。随着对钙钛矿材料研究的不断深入, Amat 等^[20]通过第一性原理理论计算系统研究了不同阳离子对钙钛矿光电性能的影响,研究发现尺寸稍大的 FA(甲脒)比 MA(甲胺)阳离子构成的相应钙钛矿材料具有更为优异的性能,由于 FA 尺寸更大及更多氢键的形成而使结构更稳定,并且 FABX_3 中形成旋轨耦合,使其带隙比 MABX_3 小,表明 FABX_3 更适宜做钙钛矿吸光材料。Mosconi 等^[21]用第一性原理计算方法研究了钙钛矿材料与 TiO_2 的界面性质, MAPbI_3 和 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 在 TiO_2 表面沿 $\langle 110 \rangle$ 面生长能够更好地进行结构匹配, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中 Cl 原子的存在增大了束缚能(键能),进而稳定了 $\langle 110 \rangle$ 面,使 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 与 TiO_2 的界面耦合增强,更有利于电子注入,且 TiO_2 导带轻微上移。钙钛矿材料的基本结构和性质主要取决于无机组成部分 BX_6 , 有机阳离子 A 通过氢键作用影响和调整晶体结构、带隙及性能。设计制备此类材料的关键是获得合适的光伏性能及结构稳定性的恰当平衡。

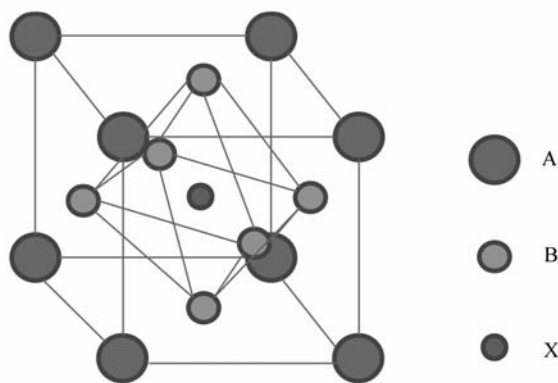


图1 典型钙钛矿立方晶格结构^[10]

Fig. 1 Typical crystal structure of perovskites^[10]

1.2 钙钛矿吸光材料的制备

钙钛矿型太阳电池光吸收材料的制备是初期研究的重点,至今已发展了多种制备方法,如一步或多

步溶液法^[22]、真空蒸镀法^[23]、液气混合工艺^[24]等,主要基于提升材料吸收太阳光性能和改善电池器件的宏观性能来设计。最为普遍采取的方法为溶液法,2011年,Im等^[25]使用溶液法制备CH₃NH₃PbI₃钙钛矿材料,将溶液中的钙钛矿材料通过溶剂挥发沉积到二氧化钛衬底上,器件效率达到6.54%,该方法很难控制材料形貌,实验重现性不好,器件稳定性较差。Burschka等^[26]使用两步连续沉积法制备钙钛矿吸光层,先将PbI₂溶液旋涂到TiO₂基底上,再浸入到CH₃NH₃I溶液中,由于PbI₂与CH₃NH₃I反应迅速,只需浸入时间20 s即可,获得了短路电流密度为20.0×10⁻³ A/cm²、开路电压为0.993 V、填充因子为0.73、光伏转换效率为15.0%的器件,该方法大大提高了器件制备的可重复性。操作简单的旋涂结合退火法目前使用较多,它是将制备钙钛矿材料的前驱体根据需要比例配制溶解在DMF/DMFO等极性非质子性溶剂中,然后滴在衬底上,进行旋蒸,随后进行退火晶化。针对传统旋涂加热法制备的钙钛矿材料表面呈树枝状而针孔较多的缺陷,Huang等^[27]在旋涂过程中引入温和气流辅助蒸发的方法,如图2所示,使钙钛矿表面更加致密均匀,将同等条件下器件效率从4.6%提高到16.97%。

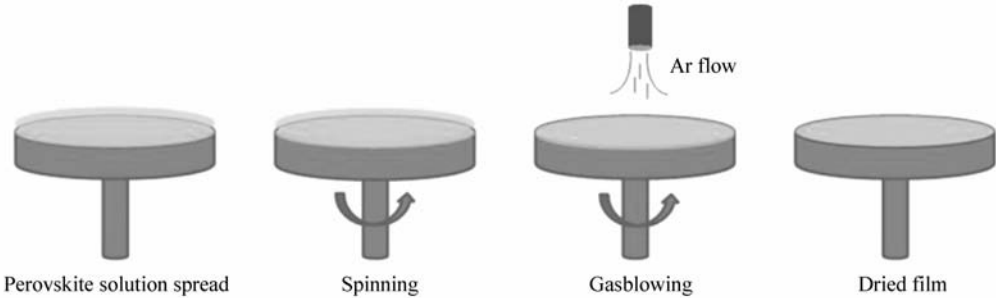


图2 气流辅助蒸发旋涂法示意图^[27]

Fig. 2 Schematic procedure for the gas-assisted spin-coating method progressing^[27]

针对溶液法制备的材料结构不佳,不利于电荷分离和输运,Liu等^[23]使用气相沉积技术制备钙钛矿型太阳电池,制备出厚度均匀且可调、表面致密匀称的钙钛矿材料,获得短路电流密度为21.5×10⁻³ A/cm²、开路电压为1.07 V、填充因子为0.67、光伏转换效率为15.4%的器件。然而蒸镀法需要高真空氛围,制备条件苛刻。Wang等^[28]从钙钛矿材料结晶形貌的角度,研究对比了液相加热旋涂法及气相蒸发法所制备的钙钛矿材料各项光伏性能,研究发现气相蒸发法所制备钙钛矿材料表面更平滑而致密,从而具有更强的光吸收性能及更弱的电子空穴复合特质,所制备钙钛矿电池具备更佳的光伏转换效率。

Chen等^[24]采用一种混合工艺,即气相辅助溶液沉积法,先液相沉积PbI₂到TiO₂上,再与CH₃NH₃I蒸汽进行反应,得到精细的薄膜结构,并避免了制备过程中产生有毒的PbI₂蒸汽,效率达到12.1%。Zhou等^[29]还从界面工程的角度入手,在低温及一定湿度条件下,通过在TiO₂中掺钪来促进电荷分离及传输、引入聚乙烯亚胺降低ITO功函等精细的调控,获得短路电流密度为22.75×10⁻³ A/cm²、开路电压为1.13 V、填充因子为0.75、光伏转换效率达到19.3%的器件。

Habisreutinger等^[30]从提高钙钛矿型太阳电池的稳定性角度,在空穴输运层3-基噻吩聚合物(P3HT)嵌入一层碳纳米管阵列,减小了表面热应力,并起到防水层作用,增加了钙钛矿型太阳电池的稳定性,获得短路电流密度为22.71×10⁻³ A/cm²、开路电压为1.02 V、填充因子为0.66、光伏转换效率为15.3%。以往钙钛矿型太阳电池多在高温条件下制备得到,Wojciechowski等^[31]取消了500℃高温退火致密TiO₂层这一步,全部合成步骤在低于150℃下完成,获得电池的短路电流密度为21.5×10⁻³ A/cm²、开路电压为1.02 V、填充因子为0.71、光伏转换效率为15.9%,该方法为制备柔性钙钛矿型太阳电池及集成多节电池提供了有益探索。最近,Yang等^[13]通过分子交换制备高取向甲脒碘化铅的钙钛矿型太阳电池达到20%的转换效率,Nie^[12]等采样热压铸、慢淬火方法发现晶粒大小是太阳电池性能的关键决定因素,大平面晶粒构成的钙钛矿型太阳电池性能有大幅度提高。

综合文献结果,制备过程中的影响因素众多、作用复杂,对器件性能的影响也较模糊,仍需深入研

究、进行因果关联和优化。可以看出,胺基碘化铅类钙钛矿材料制备的关键是形成性能稳定、结晶度好的吸光材料,同时兼顾电荷分离与输运性能,减弱复合损失,实现能级匹配及结构匹配最优化。选择适合溶剂、控制溶剂挥发速度、控制制备温度等可能是实现优良结构和性能的关键。

1.3 钙钛矿型太阳电池器件结构

随着钙钛矿型太阳电池研究的发展,钙钛矿型太阳电池的制备工艺得到不断的改进,人们对钙钛矿型太阳电池结构有了一定的认识。全固态钙钛矿型太阳电池仅需 500 nm 厚的 TiO_2 层就可实现更宽的光谱吸收范围^[32]。钙钛矿型太阳电池器件主要采用每层数百纳米的固态薄层结构(如图 3A 所示)。通常在 ITO/FTO 导电玻璃上涂布并烧结二氧化钛或氧化锌做电荷输运层及基底隔离层,然后是支撑层(如纳米二氧化钛)和晶化的钙钛矿(如乙氨基碘化铅)吸光材料、随后的空穴输运材料可以是乙氨基碘化铅本身或是附加的的其他输运材料如氧化镍 NiO ^[33]、*spiro*-OMeTAD、PATT^[34] 或 2TPA-2-DP^[35] 等、最后用金、银、碳类等导电材料作对电极。容易制作、固态结构、转换效率较高等特点使钙钛矿型太阳电池迅速吸引了人们的注意力,众多研究组投入此类电池研究,基于不同角度发展形成了介观、平板、柔性、反向装配、无空穴传输材料等多类钙钛矿型太阳电池。

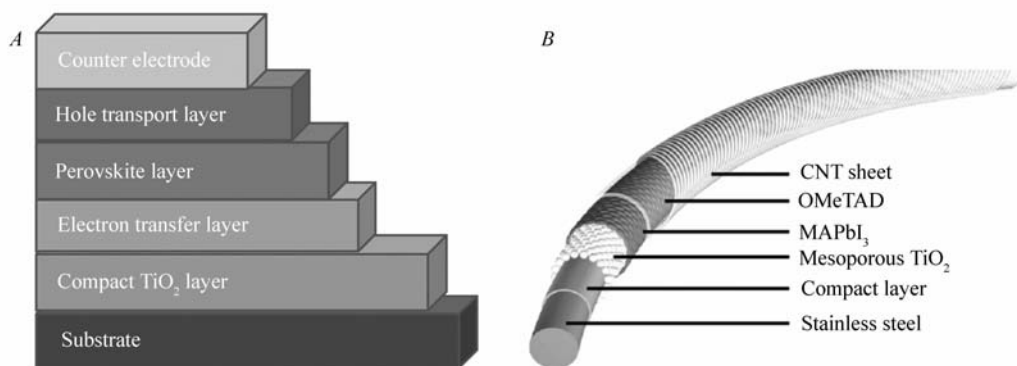


图 3 (A)典型全固态钙钛矿型太阳电池基本结构,可增减构成各种具体结构,构成如支撑层为介孔 TiO_2 的介观钙钛矿型太阳电池;支撑层用平面结构纳米尺寸 TiO_2 的平板钙钛矿型太阳电池;支撑层为 ZnO 的柔性钙钛矿型太阳电池;空穴传输层与电子传输层互换位置的反向钙钛矿型太阳电池;直接使用钙钛矿做空穴传输层或电子传输层的钙钛矿型太阳电池,(B)纤维结构钙钛矿电池^[41]

Fig.3 (A) Typical all solid perovskite solar cells which could be assembled into many kinds of structure, such as mesoscopic perovskite solar cell with mesoporous TiO_2 flms as the supporting layer, flexible perovskite solar cell with ZnO flms as the supporting layer, reversed perovskite solar cell switch hole transport layer and electron transfer layer, perovskite solar cell which directly uses perovskite as the hole transport layer or electron transfer layer, (B) fiber-shaped perovskite solar cell^[41]

从结构上看,钙钛矿型太阳电池与固态染料敏化太阳电池类似,但也存在非常不同之处,在液态染料敏化太阳电池中,染料分子单层仅起到光吸收的作用,产生电子空穴对,电子和空穴的传导分别由电子输运材料和氧化还原试剂来完成^[36],而使用致密的 TiO_2 层隔离基底材料,用 Al_2O_3 层代替 TiO_2 介孔层也可制备钙钛矿型太阳电池^[37],得到 10.9% 的光伏转换效率, Al_2O_3 的 LUMO 能级远高于钙钛矿材料的 LUMO 能级,所以不可能发生钙钛矿材料向 Al_2O_3 的电子注入过程,该研究表明 Al_2O_3 只是作为骨架起到了支撑钙钛矿材料的作用,钙钛矿材料本身可以完成电子传递过程。这和传统的使用液相电解质的染料敏化太阳电池非常不同。已有研究表明,氨基碘化铅这样的无机有机杂化钙钛矿型结构材料不同于以往的吸光材料,它本身既可以产生电子空穴对,又可以实现电荷分离且可传导电子和空穴,空穴输运材料并非钙钛矿型太阳电池必不可少的构成部分。使用空穴输运材料 *spiro*-OMeTAD 避免了液态电解质分解吸光材料的问题,制备出了全固态钙钛矿型太阳电池,提升了钙钛矿型太阳电池的效率,电池的稳定性得到了改善。但空穴输运材料 *spiro*-OMeTAD 价格高昂,电池的制备成本较高,人们试图研制其他空穴输运材料来替代 *spiro*-OMeTAD,如 PATT^[38] 及 2TPA-2-DP^[35] 等。

Liu 等^[39]用 ZnO 做衬底制备出了柔性钙钛矿型太阳电池,在室温条件下制备并获得了优良的光伏特性,获得短路电流密度为 $20.4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 、开路电压为 1.03 V、填充因子为 0.749、光伏转换效率达到 15.7%。有研究报道了反向钙钛矿型太阳电池,即将典型电池结构中的空穴传输层与电子运输层的位置进行对换,如 Zhu 等^[33]用 NiO 作为空穴输运材料制备的反向钙钛矿型太阳电池,由溶液法制得的 NiO 表面粗糙,增大了与钙钛矿吸光层的接触面积,且更有利于 PbI_2 的沉积,获得光伏转换效率为 9.11%。有研究组试图在 FTO 表面形成一个防水的褶皱面来减反射,如 Kang 等^[40]对 FTO 表面进行微成型及进行 Ar 处理,将同等参比条件下钙钛矿型太阳电池的效率从 13.12% 提高到 14.01%。

值得注意的是,Qiu 等^[41]制备了一种纤维钙钛矿型太阳电池,结构如图 3B 所示,用不锈钢纤维作为对电极,依次包裹支撑层、钙钛矿吸光材料、空穴输运材料及透明碳纳米管光阳极材料,该电池结构新颖,且为全固态柔性的电池,可以进行灵活多样的组装,虽然目前仅获得了 3.3% 的光伏转换效率,但设计理念带给人们很大启发,钙钛矿型太阳电池的固态薄层结构展现了强烈的应用前景。

1.4 钙钛矿吸光材料的基本优势

Snaith、Grätzel 和 Park 等分别在介孔 TiO_2 和 Al_2O_3 层中制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 和引入 *spiro*-MeOTAD 空穴传输材料的工作,将人们对钙钛矿型太阳电池的研究推向了一个热潮。这个热潮背后的支撑是钙钛矿吸光材料优于其他材料的两个基本优势。

首先,钙钛矿材料是性能优异的直接带隙光敏材料,具有窄带隙宽度、高消光系数,消光系数比传统染料 N719 高出 10 倍左右,且载流子寿命长、迁移率高,由 Xing 等^[42]制备的平板型钙钛矿型太阳电池的实验研究得知, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 材料产生的电子和空穴的扩散长度都超过了 1000 nm,远远大于扩散长度约为 100 nm 的三线态。另外,钙钛矿材料激子的电荷分离能量损失小,理论上可获得 1.3 V 的开路电压,实际已超过 1 V,具有较小的热力学损失是其突出优点。

其次,材料成本低廉,容易使用全溶程制备或喷涂法等工业应用成熟方法进行制造^[31],且可实现全固态及柔性电池^[39]等各种设计,经全面优化使钙钛矿型太阳电池有望实现大规模应用。目前人们从材料的制备方法、衬底材料的选择、新型空穴输运材料的开发、内在工作机理的研究等各不同角度,对全固态钙钛矿型太阳电池开展研究工作。然而电池的稳定性等诸多挑战仍然存在,急需厘清轻重主次,研发出更合理的工艺,以廉价的成本满足实现产业化的需要。

2 钙钛矿型太阳电池的进一步研究

钙钛矿型太阳电池的结构和性能如何发展,是太阳电池领域的科学家们普遍关心的问题。随着对钙钛矿型太阳电池研究的不断深入,人们越来越迫切想要探知钙钛矿型太阳电池优良光电性能背后的内在原因,实现进一步的优化改进甚至产业试验。制备优异性能太阳电池的关键是提高钙钛矿材料有效光捕获能力,以获得长寿命激子,热力学损失小,这是高电压的根本来源。钙钛矿材料和基底配合,构成具备良好电荷分离、输运能力和弱复合能力的界面,实现高电流输出。基于我们的理解,这里着重讨论钙钛矿型太阳电池研究的几个重要方面。

2.1 理论模型

建立并完善适合钙钛矿型太阳电池内在工作机理的理论模型,将帮助人们深入认识及探索光伏转换的核心机制。密度泛函(DFT)等模拟计算已应用到染料敏化太阳电池等领域,用来计算分子基态及激发态的理论模型,理论计算辅助染料合成筛选。理论的发展及完善势必会指导钙钛矿型太阳电池的发展方向,预测未来钙钛矿型太阳电池的发展关键突破点。综合材料结构、物理、化学的理论分析,建立可指导结构匹配、能量匹配、热力学及动力学优化的复合模型具有重要意义。

人们在这个方面已进行了非常有意义的工作。Shi 等用密度泛函理论计算掺杂 I A、I B、II A、II B、II A、V A 和 IV A 元素(如 Na、K、Rb、Cu、O)的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料性质,研究发现通过掺杂更容易形成 p-型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$,在“富碘少铅”条件下,通过外掺杂 Na、K、Rb、Cu、O 等元素,可以获得 p-型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。n-型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 需要在非平衡条件下制备,但由于固有的或者中间态缺陷态的存在,n-型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

的内在性质较难澄清^[43]。Gottesman 等^[44]测试了 MAPbI₃ 的光电导行为,分析认为在外加偏压和光照条件下,钙钛矿中的胺离子增大了旋转自由度,离子会沿着电场方向重新排布,带边界发生变化,重排过程发生很快,而无机支撑层的相应调整却很慢,表现为光电导率随时间尺度变化。研究认为钙钛矿型太阳能电池在工作状态下,钙钛矿的结构会随着所加偏压或光强而改变,发生的结构弛豫初步解释了 *I-V* 关系中的滞回现象。Wang 等^[45]采用第一性密度泛函计算方法研究了 CH₃NH₃PbI₃ 的结构和电子特性,采用 optB86b + vdWDF XC 泛函改善了理论计算结果与实验结果的符合度,考虑到弱范德华力因素对钙钛矿性质的精确描述可能也很重要,进一步研究表明,I 的 5*p* 轨道上电子可以被光激发到 Pb 的 6*p* 轨道上去,有机阳离子和无机骨架间主要通过 CH₃ 和 I 离子的离子键相互作用,I 离子与其相邻离子键作用力强度的不同导致 Pb-I 骨架中 I 有两种类型状态。Heo 等^[38]采用斯塔克光谱分析界面敏感度,发现钙钛矿层存在定向偶极,验证了钙钛矿层有序排列的假设,某种特殊局部相互作用导致的结构序列提高了材料电子迁移能力。该研究团队^[46-47]还研究了 MAPbCl₃ 和 MAPbI₃ 的结构特征,发现只有在 3% ~ 4% 的低浓度下 MAPbI₃ 中才可掺杂 Cl 元素,且不受前驱体的成分组成比例影响,研究发现即使带隙几乎没有发生变化,Cl 元素的引入也会导致 MAPbI_{3-x}Cl_x 层电子转移速率得到提高。最近 Even 等结合固体物理和量化计算对钙钛矿材料的结构和性质进行了综述和展望^[48]。Yin 等^[49]基于紫外光电子能谱和量化计算分析发现钙钛矿材料不同晶面的电子空穴传输性能是各向异性的。Lindblad 等^[50]用 X 射线光电子能谱研究了 TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ 界面的电子结构。充分理解材料结构和性能的关系,对于电池的改进具有不可忽视的价值。

虽然已经进行了一定的相关理论研究,但仍存在诸多问题,比如理论研究所用的密度泛函方法就值得进一步校准,可在计算方法中考虑两个修正,即小分子的范德华力影响和关联作用(exchange-correlation)的 Hartree-Fock 杂化或激发态修正,结合实验结果考察修正项的必要性,设计更适合钙钛矿型太阳能电池的理论模型。另外,可将不同的理论方法进行联用,互为印证,共同解决同一问题。

2.2 研究方法及技术

不断发展研究钙钛矿材料及器件结构光电性能的方法及技术,对钙钛矿型太阳能电池机制的澄清非常重要。特别是澄清激子动力学、载流子迁移性能与结构和界面性质的关系,对于理解钙钛矿型太阳能电池的高效率有重要价值。除常规的研究方法和技术外,应加强关联制备的结构表征研究和光电转换动力学研究,包括:1)利用高分辨 X 射线衍射谱解析钙钛矿材料的晶体结构,并用同步辐射光源对材料精细结构进行分析,理解掺杂元素格点位置及可能存在的晶格畸变等对材料性质的影响;2)采用时间分辨的 THz 光学泵浦光谱对钙钛矿材料的电荷分离和输运特性进行精确表征,包括光生载流子浓度、迁移率、寿命等。发展光电功能材料光电过程非平衡态的有效输运性能表征技术,研究钙钛矿材料的光学及电学特性,是深层次认识钙钛矿型太阳能电池光伏转换机理的基础。

Wang 等^[51]通过时间分辨飞秒瞬态吸收光谱监测 750 nm 处的瞬态漂白动力学曲线,来获得激发态钙钛矿吸光材料激发态的电子注入动力学信息,首次监测到动力学曲线红移 30 nm,由于 PbI₂ 的存在,在 510 nm 处出现新的漂白特征,动力学分析发现:随着 PbI₂ 含量的增加,激发态弛豫速率变慢,原因是 PbI₂ 的钝化作用减弱了复合损失。该工作从微观动力学角度解释了过量 PbI₂ 的影响,说明时间分辨飞秒瞬态吸收光谱技术是理解微观动力学的强力工具。O'Regan 等^[52]运用暂态光电压、微分电容、电荷提取、电流阶跃、计时光电流等多种方法对钙钛矿型太阳能电池(特别是回滞现象)进行研究,结合模型分析发现,从界面到体相,可能存在从微秒到秒级多种时间尺度的偶极子、离子甚至电子的时变过程,并与吸光状态有关。

2.3 钙钛矿型太阳能电池构成材料的改进研究

近几年来,人们不断发展构成钙钛矿电池的新材料、优化钙钛矿型太阳能电池结构,进而提高其光伏转换综合性能,是研究发展的目标。做为复杂的体系,钙钛矿型太阳能电池涉及复杂的多相界面、微纳米尺度的光电功能材料以及有效实现光伏转换功能需要的电极材料及以上各材料的组配,这里从钙钛矿吸光材料、对电极、空穴输运材料、支撑层等几个方面简述钙钛矿型太阳能电池的研究发展,表 1 列出了具有代表性的钙钛矿型太阳能电池各种结构材料和报道性能。

表1 具有代表性的钙钛矿型太阳电池

Table 1 Research of improved performance of typical perovskite solar cells

Key point of improvement	Basic constitution of cells	$10^3 J_{sc}/(A \cdot cm^2)$	V_{oc}/V	FF	PCE/%	Ref.
Perovskite metarials	FTO/ <i>bl</i> -TiO ₂ / <i>mp</i> -TiO ₂ /FAPbI ₃ /PTAA/Au	24.7	1.06	77.5	20.2	[13]
	FTO/PEDOT: PSS/PbCH ₃ NH ₃ I _{3-x} Cl _x /PEBM/Al	22.4	0.94	0.83	17.5	[12]
	FTO/ <i>bl</i> -TiO ₂ / <i>mp</i> -TiO ₂ /MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃ /PATT/Au	19.3	0.91	0.702	12.3	[34]
	FTO/ <i>bl</i> -TiO ₂ /FAPbIBr ₂ / <i>spiro</i> -OMeTAD/Au	23.3	0.94	0.65	14.2	[53]
	CsSnI _{2.95} F _{0.05} /N719 dye	19.2	0.732	0.727	10.2	[54]
	ITO/PEDOT: PSS/MAPb _{0.85} Sn _{0.15} X/PC ₆₁ BM/Ag	19.1	0.66	0.76	9.77	[55]
	MAPbI _{3-x} Cl _x (PVPdealed with)	17.54	0.848	0.588	8.74	[56]
	ITO/PEDOT: PSS/ MAPbI ₃ + NH ₄ Cl/ PC ₆₁ BM/Al	14.08	0.88	0.801 1	9.93	[57]
	ITO/CuInS ₂ /Al ₂ O ₃ /(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ /Ag	9.92	0.76	0.70	5.30	[58]
	ITO/CdSe QDs/MAPbI ₃ / <i>spiro</i> -OMeTAD/Ag	17.4	0.99	0.679	11.7	[59]
Counter electrode	FTO/ <i>bl</i> -TiO ₂ /TiO ₂ NWs/MAPbI ₃ / <i>spiro</i> -OMeTAD/Ni	20.6	0.83	0.61	10.04	[60]
	FTO/ <i>bl</i> -TiO ₂ /MAPbI ₃ + TiO ₂ / <i>spiro</i> -OMeTAD/Carbon	16.78	0.90	0.55	8.31	[61]
	FTO/TiO ₂ + MAPbI ₃ /ZrO ₂ + MAPbI ₃ /C + MAPbI ₃	22.8	0.858	0.66	12.84	[62]
Holetransport materials	FTO/ <i>bl</i> -TiO ₂ / <i>mp</i> -TiO ₂ /MAPbI ₃ / <i>po-spiro</i> -OMeTAD/Au	21.2	1.02	0.776	16.7	[63]
	FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ /HI01/Au	19.1	1.05	0.69	13.2	[64]
	FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ /Butadiene derivatives/Au	17.9	0.942	0.69	11.63	[65]
	FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ /2TPA-2-DP/Au	18.82	0.97	0.71	12.96	[35]
	FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ /SGT-405 (carbazolederivatives)/Au	20.28	1.023	0.713	14.79	[66]
	FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ /CuI/Au	17.8	0.55	0.62	6.0	[67]
	ITO/PEDOT: PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /C ₆₀ + PCBM + LiF/Al	22.21	0.93	0.692	14.24	[68]
Electron transfermetarials	FTO/ <i>bl</i> -TiO ₂ / <i>meso</i> -STO/MAPbI _{3-x} Cl _x / <i>spiro</i> -OMeTAD/Au	8.32	1.002	0.622	5.16	[69]
	FTO/ <i>bl</i> -TiO ₂ / <i>meso</i> -STO/SiO ₂ / <i>spiro</i> -OMeTAD/Au	16.4	1.05	0.66	11.45	[70]
	FTO/TiO ₂ + Al/MAPbI _{3-x} Cl _x / <i>spiro</i> -OMeTAD/Ag	20.0	1.07	0.65	13.80	[71]
	TiO ₂ + ALD- TiO ₂ /MAPbI ₃	17.64	0.9694	0.67	11.5	[72]
	ITO/NiO _x / NiO _{nc} /MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/BCP/Al	19.8	0.96	0.61	11.6	[73]
	FTO/TiO ₂ (low temperature)/Al ₂ O ₃ /MAPbI ₃ / <i>spiro</i> -OMeTAD/Ag	21.5	1.02	0.71	15.9	[31]
	ITO/TiO ₂ /PC ₆₁ BM/WS-C ₆₀ /MAPbI ₃ /P3HT/MoO _x /Al	27.4	0.95	0.563	14.6	[74]
	ITO/no electron layers/MAPbI ₃ / <i>spiro</i> -OMeTAD/Ag	17.2	1.01	0.665	11.6	[75]

2.3.1 钙钛矿吸光材料 钙钛矿光捕获材料是太阳电池的核心,是电池器件性能的决定因素。钙钛矿材料优化集中在通过 A、B、X 的调控或与其他材料的混合来调整材料的结构和光电性能,以实现匹配电子空穴输运材料、降低铅带来的潜在毒性、提高稳定性、扩展光谱吸收范围等目标。最初报道的钙钛矿吸光材料为 CH₃NH₃PbI₃ 及 CH₃NH₃PbBr₃, Noh 等^[34] 通过混合并调节 Br 的含量制备出 CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃材料,实现了钙钛矿吸光材料的带隙可调,获得 12.3% 的光伏转换效率。Eperom 等^[53]引入甲脒基(NH₂CH=NH₂)替代CH₃NH₃PbI₃中的甲胺基,拓宽了钙钛矿材料的吸收光谱,获得 14.2% 的光伏转换效率。

目前,人们研究的大部分钙钛矿吸光材料中均含有 Pb²⁺ 这样的污染毒物,背离人们追求清洁能源的初衷,所以在以后的研究中,势必要解决这个问题,用一些合适的无机/有机材料来代替含 Pb²⁺ 的钙钛矿材料。以 CsSnI₃作为钙钛矿材料,掺氟并与 N719 联用制备的太阳电池获得了 8.5% 的光伏转换效率,由于 CsSnI₃具有 1.3 eV 的窄带隙,室温下空穴输运速率可达 585 cm²/(V·s)^[54]。Zuo 等^[55]在钙钛矿材料中引入了 Sn 元素,由于 Sn 成核及生长的影响,钙钛矿材料的整体形貌及覆盖度得到了改善,复合过程得到了抑制,获得了 9.77% 的光伏转换效率。

Ding 等^[56]引入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮到介观钙钛矿型太阳电池中,研究发现聚乙烯吡咯烷酮提高了钙钛矿的覆盖度,有利于增大光吸收并减小暗电流,在同等条件下电池光伏转换效率从 4.51% 提高到 8.74%。Zuo 等^[57]将 NH₄Cl 作为添加剂引入到钙钛矿型太阳电池中,虽然转换效率只有 9.93%,但填充因子却达到了非常可观的 0.8011。另外,将钙钛矿材料与其它吸光材料联用设计制备太

阳电池的工作近期也得到了开展,Todorov等^[76]将铋黄锡矿与钙钛矿材料共同作为光吸收材料,所制备电池开路电压高达1.35 V。Chen等^[58]开发了新型的平板钙钛矿型太阳电池,用硫化铜铟代替常用的TiO₂致密层,其中CuInS₂既作为电子传输层,又起到光吸收剂的联合作用,获得了5.3%的光伏转换效率。Wang等^[59]将CdSe纳米晶用作电子输运材料引入到钙钛矿型太阳电池中,利用CdSe纳米晶的高电子输运性能及低温溶液相制备的优势,获得了11.7%的光伏转换效率。从能级匹配、结构匹配、降低复合的角度改进吸光材料及界面质量,并控制降低材料中的缺陷态浓度是提升电池性能的关键。

2.3.2 对电极 钙钛矿型太阳电池一般用高功函的金(5.1 eV)作为对电极,以保证获得最大的光电压,但金价格昂贵,需要在高真空高能耗环境下采用蒸镀或溅射方法制备,是产业化需要解决的一个问题。研究使用的对电极材料一般有Ni、C、Ag等。Jiang等^[60]用功函稍低的Ni(5.04 eV)代替贵金属金来做对电极,获得短路电流密度为 20.0×10^{-3} A/cm²、开路电压为0.83 V、填充因子为0.61、光伏转换效率为10.04%,填充因子比同等条件下金作为对电极器件稍低,总体看来,用Ni代替金来做对电极制备的器件取得的光伏转换效率相差不大。Zhang等^[61]在低温下制备碳来做对电极,组装无空穴传输层钙钛矿型太阳电池,获得短路电流密度为 16.78×10^{-3} A/cm²、开路电压为0.90 V、填充因子为0.55、光伏转换效率为8.31%,阻抗测试表明碳对电极具有很好的电子传输性能,且所制备钙钛矿型太阳电池展现了超过800 h的稳定性。Mei等^[62]使用可印刷碳电极,使用廉价对电极材料以取代昂贵金对电极,无疑是降低制备成本和制备工艺难度的重要途径之一。

2.3.3 空穴输运材料 最初全固态钙钛矿型太阳电池使用的*spiro*-OMeTAD空穴传输材料,虽复合损失较低,但十分昂贵。后来曾研究试验的空穴输运材料主要有CuI、CuSCN和NiO、SGT、PC₆₀BM、PDI、TPD、P3HT等各种无机/有机材料,这些材料的选择一般基于:1)匹配的价带能级或HOMO能级,高的空穴迁移率;2)尽可能不和吸光材料竞争,避免损失光吸收性能;3)合适的结构匹配,利于接收来自吸光材料的空穴,传给对电极,完成空穴输运的功能。

Jeon等^[63]从改进*spiro*-OMeTAD空穴材料入手,合成了一系列*spiro*-OMeTAD衍生材料*pp*-、*pm*-和*po*-*spiro*-OMeTAD,结构如图4B所示,以*po*-*spiro*-OMeTAD作为空穴传输层,获得短路电流密度为 21.2×10^{-3} A/cm²、开路电压为1.02 V、填充因子为0.776、光伏转换效率为16.7%,比*spiro*-OMeTAD空穴材料制备的器件表现出更佳的性能,由于低等效串联电阻 R_s 及高等效并联电阻 R_{sh} 提高了电池填充因子。Li等^[64]制备了新型包含杂环的有机空穴输运材料H101,结构如图4C所示,获得光伏转换效率达13.2%,与*spiro*-OMeTAD组装的钙钛矿型太阳电池所获得的光伏性能相差很小,表明在空穴输运材料中引入适当的杂环结构是可行的路径,打破了以往有机空穴传输材料必须包括苯胺衍生物的限制,为调控合适的带隙等空穴材料的设计拓宽了思路。Lyu等^[65]合成了两个以三苯胺为基础包含丁二烯的衍生物新分子作为空穴输运材料,结构如图4D所示,优点是易合成、成本低,HTM₂组装的钙钛矿型太阳电池获得了11.63%的光伏转换效率。该研究团队^[35]还用2TPA-n-DP作为空穴输运材料,获得短路电流密度为 18.82×10^{-3} A/cm²、开路电压为0.97 V、填充因子为0.71、光伏转换效率为12.96%,与*spiro*-OMeTAD做空穴输运材料相比,发光猝灭时间从103.73 ns降低到8.52 ns,表明2TPA-n-DP有效的促进了空穴的传输,且所制备器件展现出一定的稳定性,可在室温下稳定900 h。Sung等^[66]以咪唑为基础合成了三个新型有机分子作为空穴传输材料,结构如图4E所示,其中SGT-405组装的太阳电池光伏转换效率为14.79%,与*spiro*-OMeTAD组装的钙钛矿型太阳电池(15.23%)相差无几,在图示的3个有机分子中SGT-405的电导率最大,研究认为SGT-405的高电导率是其优于其他两个空穴传输材料的原因,推测由于SGT-405在钙钛矿薄膜上形成了晶体结构所致。

Christians等^[67]使用CuI无机空穴输运材料,获得短路电流密度为 17.8×10^{-3} A/cm²、开路电压为0.55 V、填充因子为0.62、光伏转换效率为6.0%,与*spiro*-OMeTAD做空穴输运材料相比,短路电流密度得到提升,并且由于更大的电子传导率而使填充因子也有所提高,然而由于开路电压较低,导致总体光伏转换效率低很多。以CuI作为无机空穴输运材料,最佳理论开路电压为0.62 V,当调节器件性能达到最佳状态时,相应短路电流密度可达 18.9×10^{-3} A/cm²,填充因子可达0.71,光伏转换效率可达8.3%。

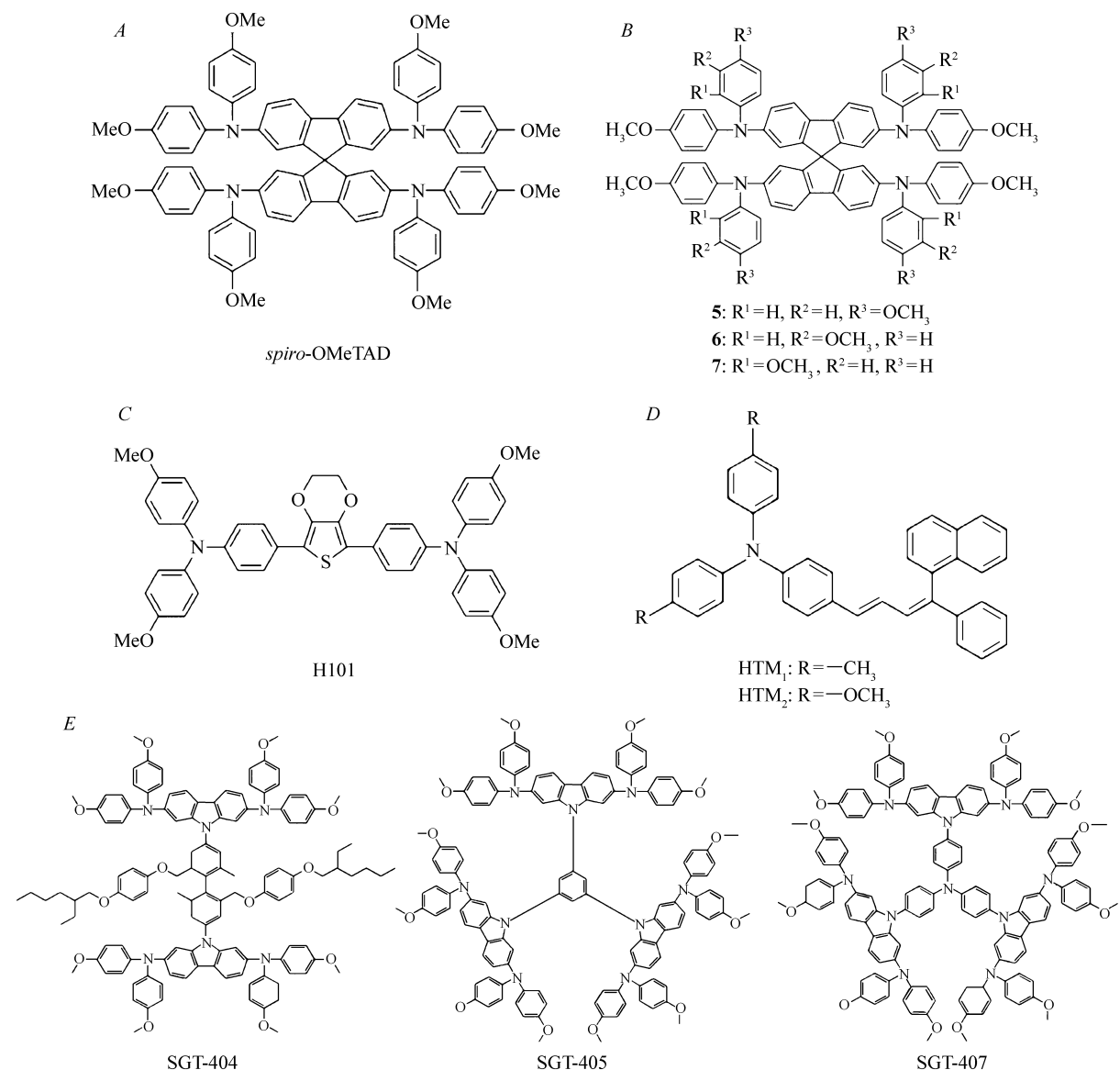


图 4 (A) *spiro*-OMeTAD 及新型有机空穴运输材料分子结构: (B) *spiro*-OMeTAD 衍生材料^[63], (C) 杂环空穴运输材料^[64], (D) 包含丁二烯的三苯胺衍生物空穴运输材料^[65], (E) 咔唑类空穴运输材料^[66]

Fig.4 Molecular structure of (A) *spiro*-OMeTAD and new organic hole transport materials: (B) *spiro*-OMeTAD derived materials^[63], (C) heterocycle-containing hole transport materials^[64], (D) triphenylamine-based hole-transporting materials containing butadiene derivatives^[65], (E) carbazole-based hole transport materials^[66]

有文献^[77]提出阴极缓冲层的概念,对于平板 p-i-n 或 n-i-p 钙钛矿型太阳电池,一般用 ITO 作为阳极或阴极,致密 TiO₂作为阴极缓冲层,平板 n-i-p 钙钛矿型太阳电池通常需要高温退火及性能测试中存在 *I-V* 滞回现象,平板 p-i-n 钙钛矿型太阳电池可以在低温制备并且可以避免 *I-V* 滞回现象,但存在光伏转换效率低于 n-i-p 钙钛矿型太阳电池的问题。Brabec 等^[77]从阴极缓冲层入手改善平板 p-i-n 钙钛矿型太阳电池性能,将作为阴极缓冲层被广泛应用在聚合物太阳电池中的 LiF 引入,与 PCBM 共同组成阴极缓冲层,组装的钙钛矿型太阳电池获得了 14.1% 的光伏转换效率^[78],由于器件的稳定性不佳, Liu 等^[68]进一步引入 C₆₀ 配合 PCBM 及 LiF 作为三组分混合阴极缓冲层,制备了 ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/CBLs/Al 结构的平板 p-i-n 钙钛矿型太阳电池,取得了 14.24% 的光伏转换效率, C₆₀ 的加入改善了电池的稳定性,研究认为 C₆₀ 起到了隔离空气中水氧的作用,改善了电池的稳定性。

据报道,CH₃NH₃PbI₃既可作为吸光材料,也可作为空穴传输材料,这样可实现无空穴传输材料的

太阳电池^[61,79-80]。在保证小复合损失及稳定性的前提下,使用廉价的空穴传输材料或实现高效的无空穴传输材料的太阳电池,将是降低成本的重要方向。

2.3.4 支撑层材料 这里支撑层泛指光阳极导电层和钙钛矿吸光材料之间的或调整基底材料表面功函数的修饰掺杂材料、阻止复合的致密层、输运电子的传输层、为吸光材料提供的依附骨架层,研究使用的支撑层材料主要有 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO 、 SrTiO_3 、 Cs_2CO_3 、PEDOT:PSS 等各种有机/无机材料,它们的性能结构和掺杂改性对电池的性能有着直接的影响。这些材料的选择一般基于:1)匹配的导带能级或 LUMO 能级,以利于接收输运电子或调整基底材料功函;2)高带隙、高透光,不影响吸收材料捕获光;3)合适的结构匹配,利于支撑负载吸光材料。

Bera 等^[69]用一步旋涂法制备的 SrTiO_3 代替传统的 TiO_2 作为电子传输层,获得短路电流密度为 $8.32 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 、开路电压为 1.002 V、填充因子为 0.622、光伏转换效率为 5.16%,开路电压比 TiO_2 作为电子传输层器件提高了约 25%,归因于 SrTiO_3 的表面规则排布,瞬态吸收测试表明从钙钛矿吸光层到 SrTiO_3 电子传输层的光电子迁移率得到了提高,然而,由于 SrTiO_3 粒径较大,与钙钛矿吸光层的整体接触面积减小,进而减弱了光电流,需进一步改善。Hwang 等^[70]合成不同粒径的 SiO_2 纳米粒子来做支撑层,粒径为 50 nm 条件下所制备钙钛矿型太阳电池获得短路电流密度为 $16.4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 、开路电压为 1.05 V、填充因子为 0.66、光伏转换效率为 11.45%,优于同样条件下使用 TiO_2 电子传输层获得的器件光伏转换效率(10.29%),归因于开路电压的提高。Pathak 等^[71]通过在支撑层 TiO_2 中引入 Al^{3+} 来钝化 TiO_2 及其表面的电子缺陷态,提高了钙钛矿型太阳电池的稳定性,掺杂 Al^{3+} 还有效增强了支撑层电子传输能力,获得光伏转换效率为 13.80%。Chandiran 等^[72]在低温下制备 TiO_2 原子沉积层,在钙钛矿吸收层与 TiO_2 介孔电子传输层间起到了填孔的作用,改进了电子的收集,获得 11.5% 的光电转换效率。Wang 等^[73]用低温溅射法制备介孔 NiO 材料做电子传输层,制备出了光电转换效率达 11.6% 的钙钛矿型太阳电池。Fang 等^[81]通过热氧化法制备不同厚度 TiO_2 致密层,采用一步退火法制备 TiO_2 多孔层,致密 TiO_2 层厚度减小的同时,避免了加热旋涂法制备 TiO_2 支撑层所需的两步高温退火过程,表面更加致密,该方法减小了 TiO_2 致密层及多孔层间的阻抗,更好地抑制了界面电子复合,有效提高了钙钛矿型太阳电池性能,获得光伏转换效率为 14.76%。Liu 等^[74]用 PC_{61}BM 作电子传输层,获得短路电流密度为 $26.7 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 、开路电压为 0.93 V、填充因子为 0.521、光伏转换效率为 13.2%,然而钙钛矿材料在 PC_{61}BM 上覆盖度不好,造成大量孔洞存在,研究又进一步在 PC_{61}BM 表面修饰一层富勒烯,有效的改善了钙钛矿材料覆盖度,组装器件性能得到进一步提高,获得短路电流密度为 $27.4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 、开路电压为 0.95 V、填充因子为 0.563、光伏转换效率为 14.6%。钙钛矿材料本身也具有电子传输能力,Kelly 等^[75]不使用致密层也实现了 11.6% 的平均转换效率。可以看出,关于支撑层的研究重点是提高其电子传输性能、与吸光材料的结构和能级更好地匹配、对其进行低温大规模制备,以及对无支撑层电池的研究。

以上任一方面的发展势必会带动其他方面的共同进步,最终共同促进整个钙钛矿型太阳电池的进展。能够实现高效且大规模应用的钙钛矿型太阳电池一定是机理明确、材料最佳组合以及生产工艺成熟化等方面更完美结合下的产物。对钙钛矿型太阳电池工作机理的探讨、研究方法的改进、电池组成部分的改进及融合,仍需未来按部就班的继续深入研究。

3 结论与展望

钙钛矿型太阳电池展现出高效率、低成本和易制备等优势,因其发展迅速、转换效率急剧提升而受到广泛关注,被寄予厚望。然而,转换效率不是成功实现产业化的唯一因素。Zimmermann 等针对文献进行的大数据分析表明,钙钛矿型太阳电池在性能测试过程中普遍存在电流-电压(J - V)滞回现象,即 J - V 曲线会随着器件扫描方向、扫描速度、起始测试的偏压值和光照时间的不同而呈现明显区别,研究中存在广泛数据广泛存在偏差,报道的功率转换效率数据可信度低,值得警醒^[82]。钙钛矿型太阳电池的稳定性、耐候性、环保程度仍值得商榷。钙钛矿吸光材料的无铅化研究也值得关注。

获得准确的光伏数据和客观的评价器件性能,是钙钛矿型电池目前面临的一个重要问题。滞回现象在 CIGS、CdTe 和非晶硅等薄膜太阳电池领域也有出现,可能由于载流子在耗尽层的积累或离子的迁移而产生较高的内部电容所致^[83-84]。由于滞回效应的存在,为了获得钙钛矿型太阳电池的真实光伏性能,需要在每一个测试偏压下停留足够的时间来使钙钛矿型太阳电池达到稳定状态,并建立相对统一化的测试方法和标准,使各个研究小组的测试数据具有可靠性和可比性。毒性及稳定性是阻碍钙钛矿型太阳电池应用及产业化的关键科学问题,可用其它无毒且廉价的二价金属离子(如 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 及 Ni^{2+} 等)代替铅离子,制备合适带隙的钙钛矿结晶材料。制备高效且稳定的钙钛矿型太阳电池,不仅需要提高效率,更需要解决钙钛矿材料的遇水遇氧分解以及光热稳定性的问题,借助结构分析、表面分析和光谱分析技术,研究钙钛矿太阳电池光活性材料自身化学结构、衬底结构及加工过程中所用溶剂、添加剂及大气环境(温度与湿度等)对钙钛矿薄膜侧向及微纳结构和结晶形态的影响规律,通过系统研究长期光热老化以及水、氧气氛下钙钛矿材料的光学、电学特性和电池界面多通道电荷转移动力学过程的演化规律等,澄清钙钛矿型太阳电池不稳定的本质原因及影响因素,将是未来研究的重要方向及内容。另外,可以借鉴其他类型的太阳电池在发展过程中获得稳定性能电池的解决途径,比如传统液态染料太阳电池中引入添加剂等方法抑制电子空穴复合过程,在钙钛矿型太阳电池中引入合适的物质来抑制钙钛矿材料的遇水氧及光热加速老化条件下的分解过程。只有毒性及稳定性这两大短板得到有效解决,才有可能实现钙钛矿型太阳电池的应用及产业化。

主要基于对钙钛矿材料的制备方法、光电性能进行的研究,有效地提升了光伏转换效率,未来研究的重点应放在深入理解钙钛矿型太阳电池工作的机理上,通过调控外加电场、温度以及光强等,利用超快瞬态吸收光谱、瞬态光电压光电流衰减与电荷提取、电阻抗等等技术,研究激子演化特征,全面探测电池工作条件下电子提取层/光活性层/空穴提取层的界面电荷转移动力学、电荷复合动力学以及光电超薄层中的载流子浓度、寿命、迁移率和扩散长度等特性,阐明器件中载流子复合、界面电荷转移动力学规律及器件光伏参数之间的内在关联,才能更快速地找出影响整体性能的关键因素,找出合理路径来扬长避短,有的放矢的设计实验,制备出无毒性、高效且稳定的钙钛矿型太阳电池。另外,与其它类型太阳电池集成及优化,各取所长,制备满足载流子复合小、输运性能优异及宽光谱吸收范围等条件的复合型太阳电池,也将是未来钙钛矿型太阳电池发展的一个分支,实现与其它类型电池的最优联用,这方面需要重点关注各个材料之间的匹配问题。

综合目前的研究结果,高效率的钙钛矿型太阳电池是个有前景的光伏转换器件,也为人们提出很多重要科学问题,钙钛矿材料结构和性质和光伏行为,很可能涉及相当复杂的过程。就科学研究来说,钙钛矿型太阳电池为人们提供了一个较易制备的例子,方便人们在严格控制制备的前提下,定量研究光伏转换中材料的光电结构关系、能级关系,深入认识光伏转换的机理,促进科学的发展,最终实现太阳能的高效清洁的利用。

参 考 文 献

- [1] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, *et al.* Solar Cell Efficiency Tables (version 37)[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2011, **19**(1): 84-92.
- [2] Green M A. The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2009, **17**(3): 183-189.
- [3] Parida B, Iniyani S, Goic R. A Review of Solar Photovoltaic Technologies[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, **15**(3): 1625-1636.
- [4] Hodes G, Cahen D. All-Solid-State, Semiconductor-sensitized Nanoporous Solar Cells[J]. *Acc Chem Res*, 2012, **45**(5): 705-713.
- [5] Seo J H, Gutacker A, Sun Y, *et al.* Improved High-efficiency Organic Solar Cells *via* Incorporation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(22): 8416-8419.
- [6] O'Regan B, Gratzel M. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO_2 Films[J]. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737-740.
- [7] Mathew S, Yella A, Gao P. Dye-sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved Through the Molecular Engineering of

- Porphyrin Sensitizers[J]. *Nat Chem*, 2014, **6**(3):242-247.
- [8] Yao Z, Zhang M, Li R, *et al.* A Metal-Free *N*-Annulated Thienocyclopentaperylene Dye: Power Conversion Efficiency of 12% for Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Angew Chem*, 2015, **127**(20):6092-6096.
- [9] Correspondents A C S C. Spotlights on Recent JACS Publications[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(12):3995-3995.
- [10] 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):3623-3630.
- [11] 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):6050-6051.
- [12] Nie W, Tsai H, Asadpour R, *et al.* High-efficiency Solution-processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-scale Grains[J]. *Science*, 2015, **347**(6221):522-525.
- [13] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, *et al.* High-performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated Through Intramolecular Exchange[J]. *Science*, 2015, **348**(6240):1234-1237.
- [14] Wang B, Xiao X, Chen T. Perovskite Photovoltaics: A High-efficiency Newcomer to the Solar Cell Family[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(21):12287-12297.
- [15] Kazim S, Nazeeruddin M K, Gratzel M, *et al.* Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, **53**(11):2812-2824.
- [16] XUE Qifan, SUN Chen, HU Zhicheng, *et al.* Recent Advances in Perovskite Solar Cells: Morphology Control and Interfacial Engineering[J]. *Acta Chim Sin*, 2015, **73**(3):179-192 (in Chinese).
薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 等. 钙钛矿太阳能电池研究进展: 薄膜形貌控制与界面工程[J]. 化学学报, 2015, **73**(3):179-192.
- [17] RONG Yaoguang, MEI Anyi, LIU Linfeng, *et al.* All-solid-state Mesoscopic Solar Cells: From Dye-sensitized to Perovskite[J]. *Acta Chim Sin*, 2015, **73**(3):237-251 (in Chinese).
荣耀光, 梅安意, 刘林峰, 等. 全固态介观太阳能电池: 从染料敏化到钙钛矿[J]. 化学学报, 2015, **73**(3):237-251.
- [18] GUO Xudong, NIU Guangda, WANG Liduo. Chemical Stability Issue and Its Research Process of Perovskite Solar Cells with High Efficiency[J]. *Acta Chim Sin*, 2015, **73**(3):211-218 (in Chinese).
郭旭东, 牛广达, 王立铎. 高效率钙钛矿型太阳能电池的化学稳定性及其研究进展[J]. 化学学报, 2015, **73**(3):211-218.
- [19] Mitzi D B, Wang S, Feild C A, *et al.* Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing $<110>$ -Oriented Perovskite Sheets[J]. *Science*, 1995, **267**(5203):1473-1476.
- [20] 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):3608-3616.
- [21] Mosconi E, Ronca E, De Angelis F. First-Principles Investigation of the TiO_2 /Organohalide Perovskites Interface: The Role of Interfacial Chlorine[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, **5**(15):2619-2625.
- [22] Kagan C R. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors[J]. *Science*, 1999, **286**(5441):945-947.
- [23] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition[J]. *Nature*, 2013, **501**(7467):395-398.
- [24] Chen Q, Zhou H, Hong Z, *et al.* Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells *via* Vapor-assisted Solution Process[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(2):622-625.
- [25] 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):4088-4093.
- [26] 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):316-319.
- [27] Huang F, Dkhissi Y, Huang W, *et al.* Gas-assisted Preparation of Lead Iodide Perovskite Films Consisting of a Monolayer of Single Crystalline Grains for High Efficiency Planar Solar Cells[J]. *Nano Energy*, 2014, **10**(20):10-18.
- [28] Du T, Wang N, Chen H, *et al.* Comparative Study of Vapor- and Solution-crystallized Perovskite for Planar Heterojunction Solar Cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(5):3382-3388.
- [29] Zhou H, Chen Q, Li G, *et al.* Photovoltaics. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells[J]. *Science*, 2014, **345**(6196):542-546.
- [30] Habisreutinger S N, Leijtens T, Eperon G E, *et al.* Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells[J]. *Nano Lett*, 2014, **14**(10):5561-5568.
- [31] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, *et al.* Sub-150 Degrees C Processed Meso-superstructured Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(3):1142-1147.

- [32] Burschka J, Dualeh A, Kessler F, *et al.* Tris (2-(1*H*-pyrazol-1-yl) pyridine) cobalt (III) as *p*-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(45):18042-18045.
- [33] Zhu Z, Bai Y, Zhang T, *et al.* High-performance Hole-extraction Layer of Sol-gel-processed NiO Nanocrystals for Inverted Planar Perovskite Solar Cells[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, **53**(46):12571-12575.
- [34] 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):1764-1769.
- [35] Zhu L, Xiao J, Shi J, *et al.* Efficient CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells with 2TPA-n-DP Hole-transporting Layers[J]. *Nano Res*, 2015, **8**(4):1116-1127.
- [36] Snaith H J. Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**(1):13-19.
- [37] Shi J, Dong J, Lv S, *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):063901-063904.
- [38] Heo J H, Im S H, Noh J H, *et al.* Efficient Inorganic-organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors[J]. *Nat Photonics*, 2013, **7**(6):487-492.
- [39] Liu D, Kelly T L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-temperature Solution Processing Techniques[J]. *Nat Photonics*, 2014, **8**(2):133-138.
- [40] Kang S M, Ahn N, Lee J-W, *et al.* Water-repellent Perovskite Solar Cell[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(47):20017-20021.
- [41] Qiu L, Deng J, Lu X, *et al.* Integrating Perovskite Solar Cells into a Flexible Fiber[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2014, **53**(39):10425-10428.
- [42] Xing G, Mathews N, Sun S, *et al.* Long-range Balanced Electron- and Hole-transport Lengths in Organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃[J]. *Science*, 2013, **342**(6156):344-347.
- [43] Shi T, Yin W-J, Yan Y. Predictions for *p*-Type CH₃NH₃PbI₃ Perovskites[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(44):25350-25354.
- [44] Gottesman R, Haltzi E, Gouda L, *et al.* Extremely Slow Photoconductivity Response of CH₃NH₃PbI₃ Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, **5**(15):2662-2669.
- [45] Wang Y, Gould T, Dobson J F, *et al.* Density Functional Theory Analysis of Structural and Electronic Properties of Orthorhombic Perovskite CH₃NH₃PbI₃[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**(4):1424-1429.
- [46] Roiati V, Mosconi E, Listorti A, *et al.* Stark Effect in Perovskite/TiO₂ Solar Cells; Evidence of Local Interfacial Order[J]. *Nano Lett*, 2014, **14**(4):2168-2174.
- [47] Colella S, Mosconi E, Fedeli P, *et al.* MAPbI_{3-x}Cl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells; The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties[J]. *Chem Mater*, 2013, **25**(22):4613-4618.
- [48] Even J, Pedesseau L, Katan C, *et al.* Solid-State Physics Perspective on Hybrid Perovskite Semiconductors[J]. *J Phys Chem C*, 2015, **119**(19):10161-10177.
- [49] Yin J, Cortecchia D, Krishna A, *et al.* Interfacial Charge Transfer Anisotropy in Polycrystalline Lead Iodide Perovskite Films [J]. *J Phys Chem C Lett*, 2015, **6**(8):1396-1402.
- [50] Lindblad R, Bi D, Park B W, *et al.* Electronic Structure of TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cell Interfaces[J]. *J Phys Chem C Lett*, 2014, **5**(4):648-653.
- [51] Wang L, McCleese C, Kovalsky A, *et al.* Femtosecond Time-resolved Transient Absorption Spectroscopy of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Films; Evidence for Passivation Effect of PbI₂[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(35):12205-12208.
- [52] O'Regan B C, Barnes P R, Li X, *et al.* Optoelectronic Studies of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Mesoporous TiO₂; Separation of Electronic and Chemical Charge Storage, Understanding Two Recombination Lifetimes, and the Evolution of Band Offsets during J-V Hysteresis[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(15):5087-5099.
- [53] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, *et al.* Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(3):982-988.
- [54] Chung I, Lee B, He J, *et al.* All-solid-state Dye-sensitized Solar Cells with High Efficiency[J]. *Nature*, 2012, **485**(7399):486-489.
- [55] Zuo F, Williams S T, Liang P W, *et al.* Binary-metal Perovskites Toward High-performance Planar-heterojunction Hybrid Solar Cells[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(37):6454-6460.
- [56] Ding Y, Yao X, Zhang X, *et al.* Surfactant Enhanced Surface Coverage of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskite for highly Efficient Mesoscopic Solar Cells[J]. *J Power Sources*, 2014, **272**:351-355.
- [57] Zuo C, Ding L. An 80.11% FF Record Achieved for Perovskite Solar Cells by Using the NH₄Cl Additive[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(17):9935-9938.

- [58] Chen C, Li C, Li F, *et al.* Efficient Perovskite Solar Cells Based on Low-temperature Solution-processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite/ CuInS_2 Planar Heterojunctions[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, **9**(1):457.
- [59] Wang L, Fu W, Gu Z, *et al.* Low Temperature Solution Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with a CdSe Nanocrystal as an Electron Transport/extraction Layer[J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**(43):9087-9090.
- [60] Jiang Q, Sheng X, Shi B, *et al.* Nickel-Cathoded Perovskite Solar Cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **118**(45):25878-25883.
- [61] Zhang F, Yang X, Wang H, *et al.* Structure Engineering of Hole-conductor Free Perovskite-based Solar Cells with Low-temperature-processed Commercial Carbon Paste as Cathode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(18):16140-16146.
- [62] Mei A, Li X, Liu L, *et al.* A Hole-conductor-free, fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cell with High Stability[J]. *Science*, 2014, **345**(6194):295-298.
- [63] Jeon N J, Lee H G, Kim Y C, *et al.* *o*-Methoxy Substituents in *spiro*-OMeTAD for Efficient Inorganic-organic Hybrid Perovskite Solar Cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(22):7837-7840.
- [64] Li H, Fu K, Hagfeldt A, *et al.* A Simple 3,4-Ethylenedioxythiophene Based Hole-transporting Material for Perovskite Solar Cells[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2014, **53**(16):4085-4088.
- [65] Lyu S, Han L, Xiao J, *et al.* Mesoscopic $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells with New Hole-transporting Materials Containing Butadiene Derivatives[J]. *Chem Commun*(Cambridge, UK), 2014, **50**(52):6931-6934.
- [66] Sung S D, Kang M S, Choi I T, *et al.* 14.8% Perovskite Solar Cells Employing Carbazole Derivatives as Hole Transporting Materials[J]. *Chem Commun*(Cambridge, UK), 2014, **50**(91):14161-14163.
- [67] Christians J A, Fung R C, 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):758-764.
- [68] Liu X, Yu H, Yan L, *et al.* Triple Cathode Buffer Layers Composed of PCBM, C60, and LiF for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(11):6230-6237.
- [69] Bera A, Wu K, Sheikh A, *et al.* Perovskite Oxide SrTiO_3 as an Efficient Electron Transporter for Hybrid Perovskite Solar Cells[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(49):28494-28501.
- [70] Hwang S H, Roh J, Lee J, *et al.* Size-controlled SiO_2 Nanoparticles as Scaffold Layers in Thin-film Perovskite Solar Cells[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(39):16429-16433.
- [71] Pathak S K, Abate A, Ruckdeschel P, *et al.* Performance and Stability Enhancement of Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells by Al Doping of TiO_2 [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(38):6046-6055.
- [72] Chandiran A K, Yella A, Mayer M T, *et al.* Sub-nanometer Conformal TiO_2 Blocking Layer for High Efficiency Solid-state Perovskite Absorber Solar Cells[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(25):4309-4312.
- [73] Wang K C, Shen P S, Li M H, *et al.* Low-temperature Sputtered Nickel Oxide Compact thin Film as Effective Electron Blocking Layer for Mesoscopic $\text{NiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Heterojunction Solar Cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(15):11851-11858.
- [74] Liu C, Wang K, Du P, *et al.* High Performance Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Fullerene Derivatives as the Electron Transport Layer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(2):1153-1159.
- [75] Liu D, Yang J, Kelly T L. Compact Layer Free Perovskite Solar Cells with 13.5% Efficiency[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(49):17116-17122.
- [76] Todorov T, Gershon T, Gunawan O, *et al.* Perovskite-kesterite Monolithic Tandem Solar Cells with High Open-circuit Voltage[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, **105**(17):173902-173904.
- [77] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, *et al.* Effect of LiF/metal Electrodes on the Performance of Plastic Solar Cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(7):1288-1290.
- [78] Seo J, Park S, Chan Kim Y, *et al.* Benefits of Very Thin PCBM and LiF Layers for Solution-processed p-i-n Perovskite Solar Cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(8):2642-2646.
- [79] Shi J, Dong J, Lv S, *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):063901-063904.
- [80] Etgar L, Gao P, Xue Z, *et al.* Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(42):17396-17399.
- [81] Ke W, Fang G, Wang J, *et al.* Perovskite Solar Cell with an Efficient TiO_2 Compact Film[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(18):15959-15965.
- [82] Zimmermann E, Ehrenreich P, Pfadler T, *et al.* Erroneous Efficiency Reports Harm Organic Solar Cell Research[J]. *Nat Photonics*, 2014, **8**(9):669-672.
- [83] Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, *et al.* Hysteresis and Transient Behavior in Current-voltage Measurements of Hybrid-perovskite Absorber Solar Cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(11):3690-3698.

[84] Snaith H J, Abate A, Ball J M, *et al.* Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, **5**(9): 1511-1515.

Research Progress of Perovskite Solar Cells

LIU Jiao^{a, b}, LI Renzhi^a, DONG Xiandui^{a*}

(^a*Engineering Laboratory for Modern Analytical Techniques, State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China;*
^b*University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China*)

Abstract Great attention has recently been gained because of the power conversion efficiency has rapidly increased from about 3% to 20.1% over the past six years since perovskite has been applied in solar cells in 2009. In this article, we propose to review the development in perovskite solar cells, introduce the property and preparation method of perovskite, summarize the structure and mechanism of perovskite solar cells, discuss how to break through and solve the problems in perovskite solar cells, state the impressive development, and present our outlook of the progress of perovskite solar cells.

Keywords perovskite solar cells; research of photoelectric properties; all solid-state solar cells; mechanism

Received 2015-06-19; Revised 2015-10-26; Accepted 2015-11-18
Supported by the National Program on Key Basic Research Project(973 Program) (No. 2015CB932204)
Corresponding author: DONG Xiandui, professor; Tel: 0431-85262952; Fax: 0431-85262953; E-mail: dxd@ciac.ac.cn; Research interests: solar cell, electrochemistry, scientific instruments