

柔性及半透明钙钛矿太阳能电池

颜凯¹, 胡显维¹, 陈补鑫¹, 陈思¹, 高雪¹, 董斌¹, 邹德春^{1,2*}

1. 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 教育部高分子化学与物理实验室, 软物质科学与工程研究中心, 北京 100871;

2. 北京大学有源显示工程研究中心, 北京 100871

* 联系人, E-mail: dczou@pku.edu.cn

2016-08-01 收稿, 2016-10-25 修回, 2016-11-01 接受, 2016-12-19 网络版发表

国家自然科学基金(91333107, 51573004)和北京市科学基金(Z160002)资助

摘要 近几年来, 有机-无机杂化的钙钛矿太阳能电池的效率突飞猛进, 仅仅4年时间里, 基于这类材料的固态太阳能电池效率已经达到了经过认证的22.1%. 该效率能够与商用的硅基太阳能电池相媲美, 并且已远超有机太阳能电池和染料敏化太阳能电池的效率. 除了可观的效率, 相较于其竞争对手, 该类材料具有适应于低温/空气中的溶液处理的能力以及更好的柔性, 使其在大规模制备上具有成本优势以及能更好地应用于可穿戴电子设备的能力. 本文聚焦于柔性及半透明钙钛矿太阳能电池近期的发展. 在柔性钙钛矿太阳能电池方面, 讨论了两种主要的器件结构: 平面型及纤维型; 而在半透明钙钛矿太阳能电池方面, 则讨论了两种主要的构造策略: 减少膜厚及形成孤立的岛状结构. 鉴于该类材料的优势和特性, 我们可以确信其在柔性及半透明太阳能电池领域的应用潜力, 而这些应用也将进一步推动基于该类材料的太阳能电池的发展.

关键词 柔性太阳能电池, 半透明太阳能电池, 有机-无机杂化钙钛矿, 可穿戴电子设备

人类进入21世纪以来, 对能源的需求总量快速增加, 同时为了应对环境污染以及资源耗竭等一系列问题, 能源供应的结构也在发生根本性变化, 其中, 光伏作为一种清洁的、可持续的绿色能源, 其所占的比重将越来越大, 因此, 发展更加高效、可靠的太阳能电池成为能源领域的研究热点之一. 根据美国国家能源部可再生能源实验室(NREL)的最新数据(http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)显示, 各种传统类型的单层太阳能电池, 最高效率目前已经达到20%~30%, 然而, 这些太阳能电池存在着成本高、制备过程污染环境、效率进一步提升空间较小等一系列问题. 为此, 发展新型的太阳能电池成为光伏领域的研究重点, 而近几年发展起来的基于有机/无机杂化钙钛矿材料的太阳能电池就是一类被寄予厚望的新型太阳能电池^[1~3], 具有成本低廉、制

备工艺简单、电池效率高等特点, 有潜力成为新型的商用太阳能电池, 科研人员对该电池的研究热情急速增长. 如图1(a)所示, 自2009年以来的相关论文数量快速增加.

有机/无机杂化钙钛矿材料应用于太阳能电池的研究起于2009年, Miyasake课题组^[4]首先将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 两种钙钛矿材料用作吸光染料制备了相应的染料敏化太阳能电池, 获得了3.8%的光电转换效率. 随后在2011年, Park课题组^[5]制备了基于这种材料的量子点敏化器件, 将钙钛矿染料敏化太阳能电池的效率提高到了6.54%. 但是, 研究发现这类基于液态电解质的染料敏化太阳能电池的稳定性非常差, 例如Park课题组^[5]制备的器件仅有10 min的稳定性(性能衰退到起始值的80%), 这主要是由于这类材料易溶解于器件中的电解液, 为了解决该问题,

引用格式: 颜凯, 胡显维, 陈补鑫, 等. 柔性及半透明钙钛矿太阳能电池. 科学通报, 2017, 62: 1464–1479

Yan K, Hu X W, Chen B X, et al. Flexible and semi-transparent perovskite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1464–1479, doi: 10.1360/N972016-00848

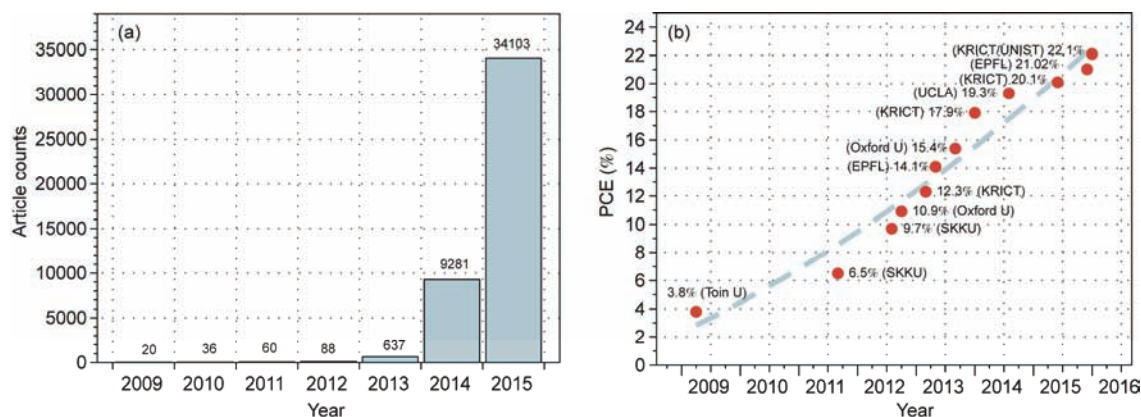


图 1 (网络版彩色)钙钛矿太阳能电池研究进展. (a) 近几年钙钛矿太阳能电池相关论文发表数量. 2016 年 6 月 8 日在Web of Science以“perovskite solar cell”为主题搜索的结果; (b) 报道的钙钛矿太阳能电池最高效率增长图. PCE, 光电转化效率

Figure 1 (Color online) Research progress of perovskite solar cells. (a) Number of publications on perovskite solar cells in recent years, based on the search result using keyword “perovskite solar cell” as the theme of the article on 8th June, 2016. (b) The increase of the highest reported power conversion efficiency of the perovskite solar cells

研究重点开始转向尝试制备固态的钙钛矿太阳能电池. 2012年, Park课题组与Grätzel课题组^[6]合作报道了第1个基于有机/无机杂化钙钛矿材料的固态太阳能电池, 彻底解决了以上问题. 他们用TiO₂致密层减少漏电流, 同时使用TiO₂多孔层以及spiro-MeOTAD分别作为电子及空穴传输材料, 器件最高效率达到了9.7%, 稳定性也大大提高, 显示了基于这种材料的固态太阳能电池巨大的发展潜力. 自此之后, 对固态钙钛矿太阳能电池的研究迅速成为了能源及材料领域的一大热点, 大量研究的投入使这类电池的最高光电转化效率一路飙升(图1(b)). 2012年末, Snaith课题组^[7]使用绝缘的Al₂O₃代替半导体性的TiO₂作为骨架材料, 获得了10.9%的光电转化效率, 首次将这类电池的效率提升到了两位数水平. 随后, Seok课题组^[8]在2013年初报道了通过改变钙钛矿材料中碘和溴2种卤素离子的配比来调节材料的能带, 获得了12.3%的光电转化效率. Snaith课题组^[9]在2013年首次报道了不含纳米骨架材料的平面异质结型的钙钛矿太阳能电池, 用气相蒸镀法制备的器件最高效率达到了15.4%. 此后, 通过对制备方法、材料及器件结构等的进一步优化, 钙钛矿太阳能电池的器件效率很快接近了20%. 2014年, Yang课题组^[10]通过掺杂钇(Y)的TiO₂致密层改善其导电性, 获得了最高19.3%的器件效率. 随后在2015年, Seok课题组^[11]通过使用成膜性更好的CH(NH₂)₂PbI₃(FAPbI₃)材料, 首次将钙钛矿太阳能电池效率提升到了20%以上. 2015年末, Grätzel课题组宣布获得了认证效率达到21.02%的钙

钛矿太阳能电池; 2016年初, 韩国化学技术研究所与韩国蔚山科技大学共同报道了效率为22.1%的器件, 该效率实际已经超过了多晶硅太阳能电池的最高效率. 如果仅考虑全固态的钙钛矿太阳能电池, 从2012年第1个相关报道至今, 仅仅过了4年时间, 该类太阳能电池的效率就从9.7%提升到22.1%. 这种提升速度是绝无仅有的, 事实上, 超过20%的效率已经和目前商用硅太阳能电池的效率非常接近了(不考虑具体面积), 显示出了这类太阳能电池巨大的应用潜力.

钙钛矿太阳能电池之所以有这样高的光电转化效率, 其核心原因是钙钛矿层优良的光电化学性能. 图2(a)显示了这类ABX₃型材料的基本晶体结构^[12], 其中, A为有机离子部分, B为重金属铅离子, X代表卤素离子. 通过具体离子组成的调控, 特别是卤素离子的种类和比例的调控, 可以得到具有不同能带结构的钙钛矿材料, 从而优化最终器件的效率. 合适的能级以及其调控方面的优势使钙钛矿材料具有优良的吸光性质, 对可见光区域有着很高的吸收效率; 除此之外, 这类材料还具有优良的载流子分离及传输性能, 使得器件具有较高的内量子转化效率, 从而实现较高的光电转化效率. 图2(b)展示了目前钙钛矿电池中常见的吸光层、电子传输层及空穴传输层的材料种类及能级结构^[13], 通过材料筛选及能级搭配, 可以进一步提高载流子分离的传输效率.

钙钛矿电池发展至今, 研究重点集中在器件结构、材料体系、薄膜制备方法以及光电机理等方面^[3,13~19], 目标是获得更高的光电转化效率. 除此之

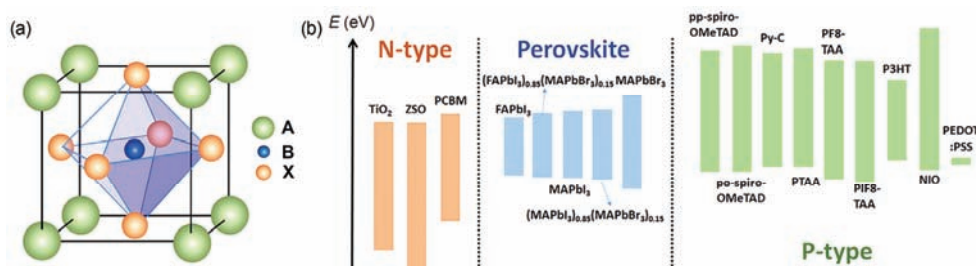


图2 (网络版彩色)(a) ABX₃型钙钛矿晶体结构^[12]. Copyright © 2014 American Chemical Society. (b) 钙钛矿太阳能电池中常见材料的能级结构^[13]. Copyright © 2016 American Chemical Society

Figure 2 (Color online) (a) The crystal structure of ABX₃ perovskite. Reprinted with permission from ref. [12], Copyright © 2014 American Chemical Society. (b) Energy structure of the commonly used materials in perovskite solar cells. Reprinted with permission from ref. [13], Copyright © 2016 American Chemical Society

外, 由于具有较长的载流子传输距离以及较高的吸光性能, 使得器件所需的钙钛矿功能层的厚度可以很薄, 相较于传统的需要较大膜厚来保证吸光性的硬质光伏材料, 更容易制备出柔性及半透明的器件, 这种优势赋予了钙钛矿太阳能电池在可穿戴设备以及建筑用光伏玻璃等领域的应用潜力, 近年来也有很多相关报道^[20~26]. 柔性及半透明钙钛矿太阳能电池, 充分利用了钙钛矿材料的光电性质, 作为钙钛矿太阳能电池领域的一个分支, 在未来钙钛矿太阳能电池的发展中必将成为一个重要的应用方向. 本文将对柔性及半透明钙钛矿太阳能电池目前已报道的研究工作进行总结, 并对该领域未来的发展进行展望.

1 柔性钙钛矿太阳能电池

常规的刚性钙钛矿太阳能电池目前已经达到较高的效率, 在此基础上, 各种针对不同应用的特殊形态太阳能电池研究得以开展. 其中, 为了应对使用环境多样化与作为可穿戴设备的能源支持, 柔性钙钛矿太阳能电池便应运而生. 目前的研究工作主要分为2个方面, 一种是藉由平面基底本身柔性制备的平板柔性太阳能电池; 另一种则是通过增加宏观一维基底的长径比获得柔性的纤维型太阳能电池.

1.1 平板柔性钙钛矿太阳能电池

钙钛矿太阳能电池具有较低的材料制备温度(<150℃), 适用于在柔性基底上进行制备^[27]. 传统的太阳能电池基底为掺锡氧化铟透明导电玻璃(ITO玻璃)或掺氟的SnO₂透明导电玻璃(FTO玻璃), 无法具有柔性; 为了制备柔性太阳能电池, 通常选用的基底为聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)^[28]、聚对苯二甲酸乙二

醇酯(PET)^[29]、聚二甲硅氧烷(PDMS)^[30]、薄层金属^[31]、薄层玻璃^[32]等. 2013年, 柔性平板钙钛矿太阳能电池最早由Snaith课题组^[29]制备, 在PET柔性基底上获得的能量转换效率达到6%, 已经超过了大多数的平板固态柔性有机太阳能电池和染料敏化太阳能电池. 经过近几年的发展, 目前平板柔性钙钛矿电池的最高能量转化效率已经达到16.09%(面积为7.56 mm²)^[33].

平板柔性钙钛矿电池可分为n-i-p和p-i-n两种器件结构, 其中n-i-p结构是指电子传输层/钙钛矿层/空穴传输层的器件结构, 而p-i-n结构是指空穴传输层/钙钛矿层/电子传输层的器件结构, 如图3所示^[27]. 下面将分别介绍这两类平板柔性钙钛矿电池器件.

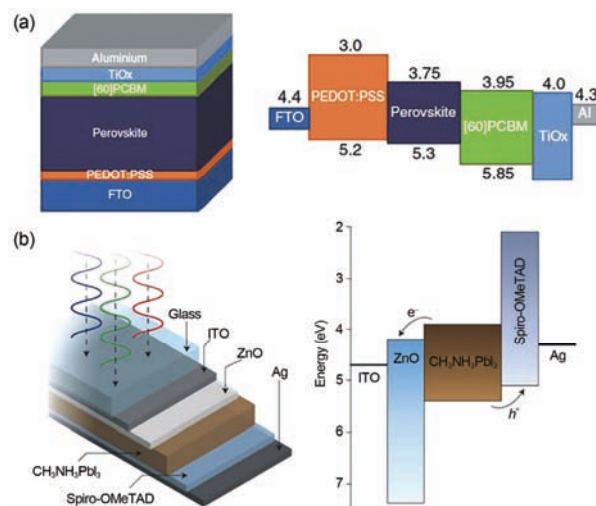


图3 (网络版彩色)典型的p-i-n型(a)和n-i-p型(b)器件结构及电池的能级图^[27]. Copyright © 2015 Wiley

Figure 3 (Color online) A typical p-i-n device (a) and n-i-p device (b) configuration and schematic band diagram of the fabricated solar cell. Reprinted with permission from ref. [27], Copyright © 2015 Wiley

n-i-p结构是传统的钙钛矿太阳能电池结构,其结构简单,能量转化效率较高.一般n-i-p结构用TiO₂致密层作为电子传输层,其制备过程需要在450~500℃的高温下进行退火,从而得到晶型合适的锐钛矿型TiO₂.而平板柔性电池通常使用的PET或PEN基底能承受的温度一般不能超过150℃^[34],因此n-i-p结构的钙钛矿太阳能电池需要将TiO₂替换为其他可低温制备的电子传输层材料来制备平板柔性电池.

ZnO由于具有更高的电子迁移率并且更加容易通过低温制备,因此在平板柔性钙钛矿太阳能电池中得到了广泛研究^[32,35~39].2013年,Kumar等人^[39]利用电沉积生长ZnO致密层,然后用溶剂热的方法生长ZnO纳米棒,得到了可以低温制备的致密层和多孔层,在刚性基底上获得了8.90%的效率,但是在柔性基底上仅获得了2.62%的能量转化效率.之后,Liang等人^[38]利用磁控溅射的方法制备ZnO电子传输层,得到了更加平整、无缺陷的ZnO致密层,最终在柔性基底上获得了8.03%的能量转化效率.Liu等人^[37]首先制备了ZnO纳米颗粒,然后通过旋涂的方法在室温下制备了ZnO电子传输层,制备得到的钙钛矿太阳能电池在刚性基底上获得了15.7%的能量转化效率,柔性基底上其效率也超过了10%.最近,Heo等人^[35]使用溶胶凝胶的方法制备了ZnO纳米溶胶,旋涂后在150℃下退火15 min,使用聚三芳胺(PTAA)作为空穴传输层,最终得到的柔性器件的能量转化效率达到了15.96%,几乎没有迟滞现象,弯曲到曲率半径为4 mm时仍然能够保持90%以上的初始效率.

除了使用ZnO替换TiO₂作为电子传输层以外,科研人员还研究了其他可以低温制备的电子传输材料.Ameen等人^[40]直接在PET-ITO上射频频控溅射Ti作为电子传输层,制备的器件结构为PET-ITO/Ti/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Ag,控制Ti层的厚度为100 nm时,获得了最高8.39%的能量转化效率.Ke等人^[41]对SnO₂在钙钛矿电池中的应用做了深入研究,首先旋涂SnCl₂·2H₂O前体溶液,然后在180℃下加热退火1 h,在刚性基底上获得了17.2%的能量转化效率,为进一步在柔性基底上的应用奠定了基础.Shin等人^[42]进一步使用ZnO和SnO₂的混合氧化物Zn₂SnO₄(ZSO)作为电子传输层材料,首先利用ZnCl₂和SnCl₄混合溶液在水合肼的作用下水解得到高度分散、尺寸均一的ZSO纳米颗粒,然后旋涂制膜并在100℃下退火.制备出的ZSO电子传输层具有优良电子传输能

力的同时,具有比TiO₂致密层更好的减反效果和透光能力,最终在柔性基底上制备的钙钛矿电池的效率达到了15.3%.除了使用金属氧化物外,PC₆₁BM^[43],C₆₀^[44]等电子传输材料由于更容易低温制备,也被应用于平板柔性钙钛矿电池中,并获得了较高的能量转化效率.Xu等人^[45]进一步完全去掉了电子传输层,使PET-ITO和钙钛矿层直接接触,器件结构为ITO(PET)/Cl-FAPbI₃/spiro-OMeTAD/Au,极大地简化了电池结构和制备过程,经过优化,最终得到的器件效率也达到了12.7%.最近,Yang等人^[33]使用固态离子液体氯化1-苄基-3-甲基咪唑作为电子传输层材料,并且通过调控钙钛矿材料的组成来调控能级,在器件背面溅射MgF₂作为减反层,最终得到的柔性钙钛矿太阳能电池的器件效率为16.09%,是目前最高的效率,并且有效地减少了器件的滞后效应.

除了用其他的电子传输材料替换TiO₂这种思路以外,研究者也在尝试低温制备TiO₂致密层,从而使传统的TiO₂材料能够用于柔性钙钛矿太阳能电池.Di Giacomo等人^[46]首先用原子层沉积(ALD)的方法在PET-ITO基底上制备了TiO₂致密层,然后旋涂TiO₂致密层前体溶液.与传统的500℃退火方法不同的是,他们在145℃挥发溶剂后,用紫外光照去除有机添加剂,并促进TiO₂颗粒的接触与成键,最终得到的器件能量转化效率为8.4%.Dkhissi等人^[47]首先使用水热法合成了锐钛矿型的TiO₂纳米颗粒,旋涂纳米颗粒悬浮液,然后在150℃下退火1 h制备电子传输层,并使用气体辅助的方法来优化钙钛矿的成膜,最终得到的器件效率达到了12.3%.Qiu等人^[48]则使用了电子束诱导蒸发的方法来制备TiO₂致密层,研究发现TiO₂致密层的膜厚与钙钛矿层的覆盖度有明显关系,在最优化的膜厚下获得了13.5%的能量转化效率.Yang等人^[49]使用磁控溅射的方法,在PET-ITO上制备了一层非晶的TiO₂致密层,通过稳态光致发光谱发现,非晶的TiO₂层相比锐钛矿型的TiO₂而言反而具有更高的电子迁移率,最终得到的器件能量转化效率超过了15.07%.

之所以必须使用低温的方法来制备电子传输层,是因为使用的基底PET或PEN等不能承受超过150℃的高温;于是,薄层金属(如钛箔)这样一种既具有柔性同时又能够承受高温的基底就受到了人们的关注.薄层金属作为基底后,由于基底能够承受高温,就能够使用传统的高温方法来制备致密层和多孔层;但

基底不透光,因此必须使用透明的对电极组装器件^[31,50,51].在此基础上,Xiao等人^[52]在高压釜中,利用高浓度的NaOH腐蚀钛箔再烧结后制备出了TiO₂纳米线(TNW)阵列作为电子传输层,其形貌如图S1所示.结合PEDOT作为空穴传输层,PET-ITO作为透明对电极,最终得到的柔性钙钛矿电池的能量转化效率达到了13.07%.

p-i-n型太阳能电池结构是有机太阳能电池(OPV)的基本结构,2013年,Snaith课题组^[29]首先把这样的器件结构应用于钙钛矿电池中,其电池构成为PET-ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/PCBM/TiO_x/Al,在柔性基底上其器件效率可以达到6%.该项工作开创了p-i-n型钙钛矿太阳能电池的先河,使OPV中使用的材料、制备工艺能够被轻易地转移到钙钛矿电池的制备中,也促进了柔性钙钛矿太阳能电池的快速发展.由于p-i-n型钙钛矿太阳能电池不再需要TiO₂等金属氧化物作为电子传输材料,PEDOT:PSS,PCBM等有机材料被广泛应用,因此不再需要高温烧结过程,使p-i-n型结构更加适用于柔性钙钛矿电池的制备.

与n-i-p型钙钛矿电池相比,最初的p-i-n型钙钛矿太阳能电池的效率相对较低,因此研究者不断改进制备工艺来提高转化效率.You等人^[53]使用与上述完全相同的器件结构,通过优化制备工艺,把能量转化效率提高到9.2%.Chen等人^[54]则通过反复进行蒸镀PbCl₂、浸入CH₃NH₃I的步骤,逐层生长钙钛矿层,以提高钙钛矿层的厚度及平整度,最终在柔性基底上获得了12.25%的能量转化效率.为了进一步提高柔性钙钛矿电池的性能,需要调控钙钛矿层的成膜过程及形貌,可以在钙钛矿前体溶液中掺入聚乙烯亚胺离子(PEI·HI)^[55]、磺酸铵^[56]、聚(2-乙基-2-噁唑啉)(PEOXA)^[57]等来调控钙钛矿的成膜和结晶过程,优化后的器件效率最高可以达到13.8%.更进一步,Zhang等人^[58]通过水解的方法制备了NiO_x纳米颗粒,旋涂在PET-ITO基底上并在150℃下加热烧结以代替PEDOT:PSS作为p-i-n型柔性钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料,在柔性基底上的最高能量转化效率达到了14.53%,并且几乎没有迟滞现象.

弯折测试结果表明,多次弯折后器件效率下降的一个很重要的原因是ITO本身的破裂,因此,为了提高平板柔性钙钛矿太阳能电池的弯折性能,研究者开始尝试在器件中不使用ITO.比如,Roldan-Carmona等人^[59]使用AZO/Ag/AZO代替ITO,获得了

7%的能量转化效率.Jeon等人^[60]用HNO₃处理的单壁碳纳米管(HNO₃-SWNT)代替ITO,但由于其电阻相对较大,最终只得到了5.38%的能量转化效率.Sun等人^[61]则直接使用PEDOT:PSS代替ITO,并同时作为空穴传输层,为了提高PEDOT:PSS的导电性,他们用甲磺酸(MSA)来处理旋涂得到的PEDOT:PSS膜,并且旋涂2次以进一步减小电阻,最终得到的柔性器件能量转化效率为8.1%,并且在2000次弯折后仍然能够基本保持稳定.最近,Li等人^[62]使用Ag网和导电高分子的复合材料(Ag-mesh/PH1000)来代替ITO,电池效率达到了14.0%,并且在5000次的弯折后仍然能够保留95%以上的初始效率,显示出了极高的弯折稳定性.Kaltenbrunner等人^[63]在PET基底上制备出了总厚度只有3 μm的超薄太阳能电池,使用PEDOT:PSS代替ITO并同时作为空穴传输层,并用Cr₂O₃修饰电子传输层以防止金属对电极和钙钛矿层的直接接触,最终得到的柔性钙钛矿太阳能电池的能量转化效率超过了12%,并且具有23 W/g的超大功率密度和极好的柔性(图4).

无论是在有机发光二极管(OLED)还是在太阳能电池(SCs)中,材料的界面处通常都会有较多的光被反射,造成比较大的效率损失,因此在界面处采用可以减少反射的纳米结构对于提高器件的整体效率具有较大作用.Tavakoli等人^[32]首先通过酸刻蚀及阳极氧化的方法制备了Al的倒锥形图案化模板,然后以此为模板固化PDMS就得到了高度规整的锥形防反射膜层.这样的减反膜覆盖在柔性太阳能电池的透光面(图S2),使电池的能量转化效率从12.06%提高到了13.14%.

Tavakoli等人^[30]以纹理化的PDMS膜为基础,溅射ITO作为导电层,ZnO作为电子传输层,然后蒸镀钙钛矿层,最后加上spiro和Au构成完整的太阳能电池,如图5所示.通过理论计算和实际测试发现,这样的基底纹理化结构可以大幅减少光线的反射,提高光线的利用率.最终,得到的器件能量转化效率从平面结构的6.3%提升到了10.2%,效率提高了60%,具有非常显著的效果.

由于柔性电池强度远低于刚性平板电池,因此器件封装对于提高器件的稳定性具有非常重要的作用.Weerasinghe等人^[64]使用商品化的封装膜对平板柔性钙钛矿太阳能电池进行封装测试,并采用了部分封装和完全封装2种不同的封装结构.大气环境

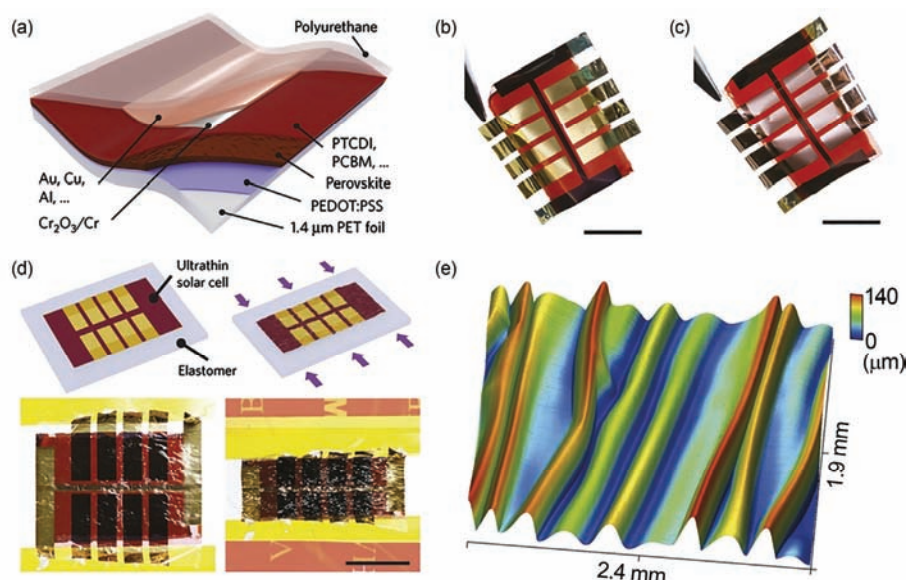


图4 (网络版彩色)超薄太阳能电池。(a) 结构示意图; (b) 以Au为对电极的3 μm 厚太阳能电池实物图; (c) 以Cu为对电极的电池实物图; (d) 可拉伸太阳能电池的示意图和实物照片; (e) 压缩40%时褶皱的三维形貌图^[62]。Copyright © 2016 Macmillan Publishers

Figure 4 (Color online) Ultra-thin solar cells. (a) Schematic of the solar cell stack. (b) Freestanding 3- μm -thick solar cells with gold top metal. Scale bar, 1 cm. (c) Perovskite solar foil with low-cost copper back contacts. Scale bar, 1 cm. (d) Schematic drawing and photographs of a stretchable perovskite solar cell. (e) Three-dimensional map of the wrinkle morphology of a sample undergoing ~40% compressive strain. Reprinted with permission from ref. [62], Copyright © 2016 Macmillan Publishers

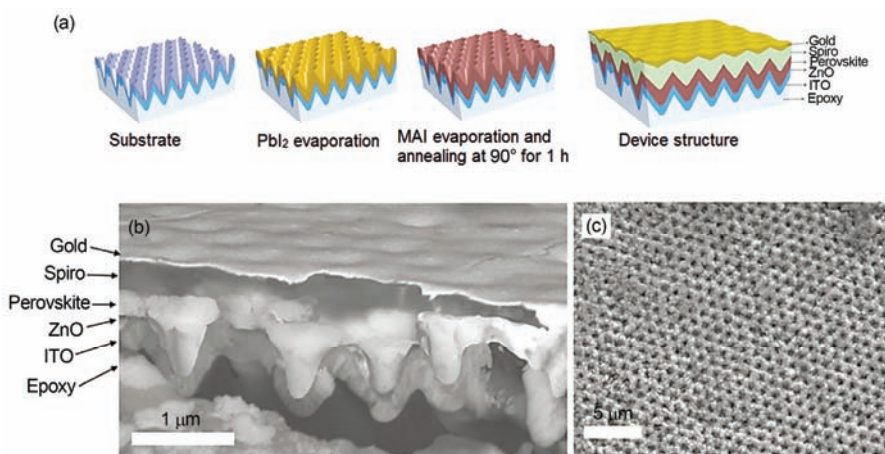


图5 (网络版彩色)基于倒锥形基底钙钛矿电池制备示意图(a), 截面扫描电子显微镜(SEM)图(b)和表面SEM图(c)^[30]。Copyright © 2016 The Royal Society of Chemistry

Figure 5 (Color online) Schematic fabrication process (a), cross sectional SEM image (b) and top view SEM image (c) of a perovskite solar cell based on the i-cone-epoxy substrate. Reprinted with permission from ref. [30], Copyright © 2016 The Royal Society of Chemistry

中的稳定性测试结果表明, 完全的封装极大地提高了平板柔性钙钛矿太阳能电池在空气中的器件稳定性。

平板柔性钙钛矿太阳能电池自2013年出现以来获得了快速发展, 无论是器件效率还是器件稳定性都得到了极大提升, 为下一步的实际应用打下了坚

实基础。但是应该看到, 与平板刚性钙钛矿太阳能电池22%的能量转化效率相比, 平板柔性钙钛矿电池的效率仍然有较大的差距, 并且器件的弯折稳定性也有待进一步增强。与此同时, 完全低温制备的平板柔性钙钛矿电池极有希望实现印刷、卷对卷等工业生产工艺, 并进一步实现产业化, 真正走向实用。

1.2 纤维型钙钛矿太阳能电池

有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池具有高效、固态和溶液制备等显著特点,成为柔性、轻质、非液态光伏纤维的候选之一.纤维状太阳能电池并非钙钛矿体系独创,在染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池体系中皆有相当数量的报道^[65].借鉴之前相关工作思路,2014年,Qiu等人^[66]报道了不锈钢丝上同轴结构的钙钛矿纤维电池(图S3),以多孔二氧化钛负载钙钛矿材料为吸光层,以多壁碳纳米管薄膜为透明导电电极,器件效率达3.3%.此外,Deng等人^[67]研究了具有弹性的纤维型钙钛矿太阳能电池,可以在250个拉伸循环下保持95%以上的效率,但是整体效率较低,仅有1%左右.

Li等人^[68]以碳纳米管纤维为双缠绕电极的基底,分别构筑钙钛矿纤维光阳极和P3HT/单壁碳纳米管纤维阴极,结构示意图如图6(a).该柔性纤维电池取得了3.03%的效率,可承受千次弯折,弯折次数与效率对应的变化如图6(b),PMMA保护层的引入可使其保持90 h以上的稳定.

研究者在透明导电电极方面也进行了改进, Lee等人^[69]使用银纳米线喷涂作为透明导电电极,透光率可以达到70%(波长为550 nm时),同时电解钛丝表面,并剥离使其增加表面积,提高钙钛矿曲面成膜质量,效率达到3.85%.但是总体来说,在很长的一段时间里,纤维型钙钛矿太阳能电池领域一直处于效率较低的情况(<4%).直到Hu等人^[70]提出了一种以钛丝为基底的单缠绕结构纤维型钙钛矿太阳能电池,藉由改进活性层提拉工艺以及使用电加热辅助成膜,并以薄膜金作为透明对电极,优化后的效率达到

5.35%,远远突破了固有的效率瓶颈,器件长度达到2.5 cm,最高填充因子达到0.7,远超过此前的填充因子,这意味着膜层质量较佳.他们首次在纤维型钙钛矿太阳能电池领域罗列了效率分布统计与正反扫对比结果,相关结果如图7(b), (c)所示,数据的可靠性与规范性进一步提升.此外,他们针对纤维型态特有的吸收散射光模式也做了研究(图7(d)),表观效率达到8.43%.

之后,Qiu等人^[71]提出了以电解钛丝形成二氧化钛纳米管作为多孔层,并以电沉积氧化铅后转化成碘化铅,再用两步法形成钙钛矿膜层的纤维型钙钛矿太阳能电池,流程图如图S4所示.虽然手段较为繁复,但是膜层质量较好,孔隙填充也较为深入饱满,并且在工艺的角度上有可能制备较大尺寸的器件,最终效率达到了7.2%,但并未标注实际器件尺寸.这类新型纤维型太阳能电池普遍存在规避叙述器件重要细节的问题,而这些细节往往会造成相当程度的误差,例如器件尺寸过小、效率计算高估等.

目前纤维型钙钛矿太阳能电池的效率已经接近液态染料敏化纤维太阳能电池的效率,研究结果已相当可观,但考虑到平板钙钛矿太阳能电池的优异性能,纤维器件的性能还有很大的优化提升空间,可望超过以往的其他材料体系的纤维型太阳能电池.另一方面来说,出于应用方面的考虑,纤维型钙钛矿太阳能电池的可重复性和规模化制备技术仍有待探索,器件稳定性和寿命仍需要进一步提升.理想的情况下,引入必要的封装结构可以同时改善稳定性和防止活性材料污染等问题,但系统性的研究仍有待开展.此外,关于此新兴领域,许多关于纤维型态的特有表述还不是很统一规范,例如器件尺寸、光照模

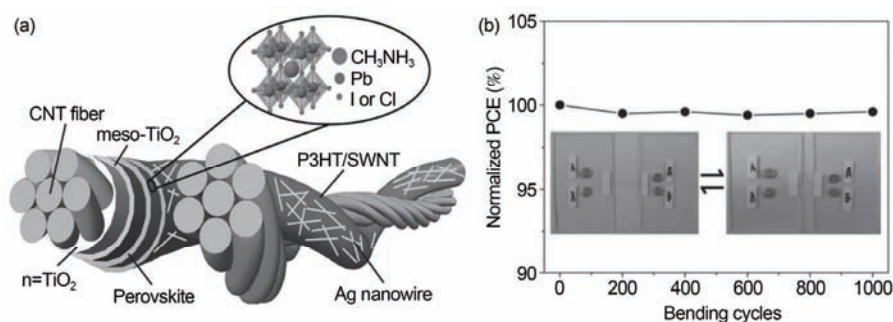


图6 双缠绕型的纤维型钙钛矿太阳能电池. (a) 结构图; (b) 弯折循环次数与效率的关系图^[67]. Copyright © 2015 Wiley

Figure 6 Double-twisted fiber shaped perovskite solar cell. (a) Structure. (b) The relation graph between PCE and bending cycle number. Reprinted with permission from ref. [67], Copyright © 2015 Wiley

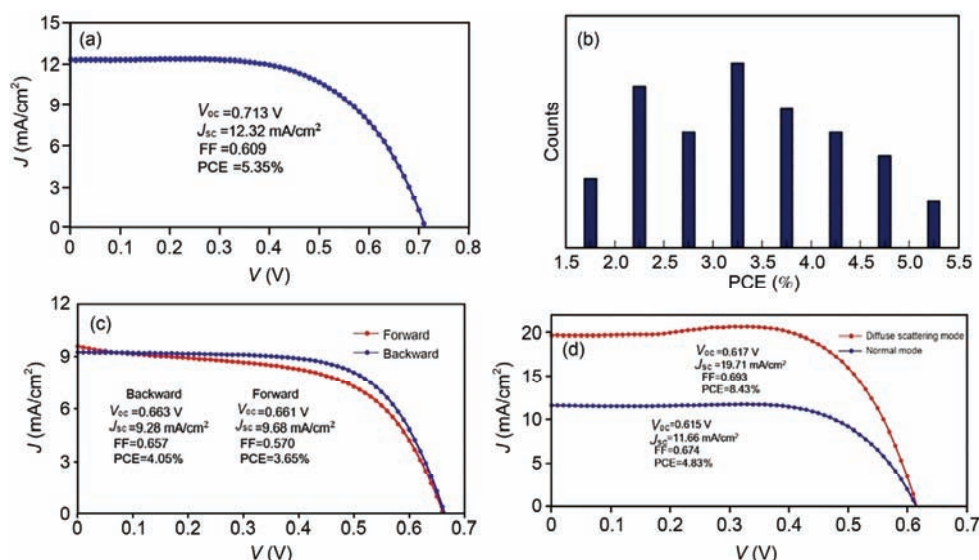


图7 (网络版彩色)单缠绕纤维型钙钛矿太阳能电池. (a) 电流-电压(J - V)曲线; (b) 40个器件的效率分布直方图; (c) 器件正扫与反扫的 J - V 曲线; (d) 常规单面照光模式与接收散射光模式的 J - V 曲线^[69]. Copyright © 2015 The Royal Society of Chemistry

Figure 7 (Color online) The single-twisted fiber shaped perovskite solar cell. (a) J - V curve. (b) Histogram of PCE for 40 devices. (c) J - V curve of the device scanning forward and backward results. (d) J - V curve of diffuse scattering and normal modes. Reprinted with permission from ref. [69], Copyright © 2015 The Royal Society of Chemistry

式、测试时的状态、是否有对散射光做出严格的限制还是接收了散射光之后的效率,都是需要规范化的问题^[65].

2 半透明钙钛矿太阳能电池

钙钛矿电池廉价高效的优点,为器件功能多样化带来新的可能性.通过工艺优化来改善膜层形貌,尤其是结晶性、覆盖度和连续性,是提高器件性能的主要思路^[72].随着工艺优化的发展,制备均一性好的大尺寸钙钛矿薄膜受到重视.调控钙钛矿厚度的研究,延伸出了半透明电池的研究.进一步在光谱和透光率的调控研究,形成了色彩可调的钙钛矿电池,为建筑物集成提供了良好选择.这种半透明和色彩可调的特点,在叠层电池的制备上具有一定优势.在这种应用需求的推动下,半透明电池的研究逐渐发展起来.

半透明电池的实现需要所有电池材料都具有透光性,即电极、钙钛矿和载流子传输材料均有一定透光性.因此,作为吸光层的钙钛矿薄膜的调控就成为影响器件透光性的主要因素.技术上,实现半透明的方法可以分为降低钙钛矿厚度和降低覆盖度2种.前者具有连续的钙钛矿薄层,后者通常形成岛状的钙钛矿分布.

2.1 降低膜厚策略

根据Lambert-Beer定律,厚度降低,吸光度减小,器件透光性提高;但随之带来的问题就是器件性能降低.因此,厚度控制是高性能和高透光率之间的平衡.主要方法包括提高旋涂的转速、降低浓度、热蒸镀,如表S1所示^[73~78].为方便比较透光度,通常以可见光平均透光率(average visible transmittance, AVT)为参数.

溶液法控制钙钛矿厚度常用的方法是调整溶液浓度和旋涂转速.使用钙钛矿前体溶液,结合转速(2000~3000 r/min)和浓度调节,钙钛矿厚度可以控制在270~668 nm^[74].随厚度降低、吸光度下降,器件短路电流(J_{sc})显著下降.短路电流是厚度变化相关性最强的变量,开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)变化较小.同时,钙钛矿在400~550 nm的吸光度强于600~700 nm,器件呈红棕色.然而该方法最低厚度仅为273 nm,透光率较低.进一步降低厚度,往往造成膜层覆盖度降低,因此出现了改善膜层连续性的研究.借助氮气吹扫的方法,厚度可进一步降低到54 nm,且保持良好的连续性^[79].再结合Mo-Au-Mo复合透明电极,器件效率4.6%, AVT为31%.

改善超薄钙钛矿膜的连续性和覆盖度的方法主要有调控结晶速度和热蒸镀.快速结晶的方法有利

于改善厚度较低时的均匀性,从而提高连续性.使用沉淀剂促使钙钛矿快速析出是主要方法,包括溶剂诱导结晶法和浸泡法^[76].溶剂诱导结晶法是在旋涂钙钛矿前体溶液后,加300 μL 的氯苯,并且用 N_2 吹干,使钙钛矿迅速析出,该方法覆盖度较高.进一步改用浸泡极性低的甲苯溶液,可以5 s内形成钙钛矿晶体.该方法实现了46%的最高AVT和3.55% PCE的器件,如图8所示.相比岛状钙钛矿,这类电池的填充因子和开路电压较高,通常 $\text{FF}>0.6$, $V_{\text{OC}}>0.9\text{ V}$.

相对溶剂法,热蒸镀制备的钙钛矿薄膜覆盖度更高、连续性更好.采用双源共蒸镀,可以制备最薄40 nm的高连续性钙钛矿膜^[77].然而,双源蒸镀的方法存在比例不当、使钙钛矿纯度降低的问题,这限制了大尺寸器件的制备,降低了这种半透明电池的实用价值.相比之下,偏压可控的双源蒸镀法,通过改进仪器,利用碘甲烷蒸气压调节和基板组分比例监测,提高了钙钛矿纯度^[78].该方法制备的膜层均一性和结晶度得到提高,可以制备5 cm $\times$ 5 cm的半透明电池,50 nm钙钛矿的器件达到6.3%的效率.

溶液法通过调节浓度和旋涂速度降低钙钛矿厚度,实现器件透明度的调节.利用快速结晶技术,可以改善膜层形貌.相对而言,蒸镀法制备的钙钛矿薄膜覆盖度更高,更适合制备大尺寸器件.然而,其能耗较高,提高了成本.

除钙钛矿薄膜的影响外,载流子传输层的透光率和传输性能是影响器件性能的重要因素.材料的耐候性会影响器件稳定性^[73,80];能级匹配度好的材料和合适的膜层厚度可以提高载流子在界面间传输的效率^[81];提高空穴传输材料的透光度则可以提高

器件透光率^[75,82],这3个方面是空穴传输材料和电子传输材料筛选的侧重点.常见的空穴传输材料spiro-OMeTAD在空气下的稳定性较差,改用转印^[73]或者压印^[75]技术可以制备PEDOT:PSS顶电极,器件稳定性较高,可以在空气中制备.进一步采用透光性更好的CuSCN, AVT达37.5%, PCE 为7.33%, 钙钛矿厚度140 nm^[82],该结果是相同透光度下的最高效率,透光性如图9所示.

相对岛状半透明电池,控制厚度得到的半透明电池性能较高;然而器件呈单一的红棕色,限制了其应用范围.顶电极和电子传输层之间插入 WO_3 ,调节 WO_3 厚度可以改变颜色,从而得到多彩的透明电池.例如,630, 540, 450 nm的 WO_3 ,分别得到红色、绿色、蓝色的半透明电池^[83],这种颜色可调的功能一定程度上弥补了这一不足.

以连续钙钛矿膜层为特点的半透明太阳能电池具有较高的性能,大尺寸超薄膜层的制备技术是半透明电池的基础,有待进一步发展.通过调节钙钛矿和载流子传输材料厚度,可以实现透光率的提高.进一步优化材料界面和形貌,改善载流子传输性能,可以在提高透明度的同时,提高器件性能.在此基础上,多彩的半透明电池作为建筑物光伏玻璃,可以兼顾能量采集和美化建筑的功能,具有较强的实用价值.

2.2 降低覆盖度策略

通过钙钛矿活性材料的岛状分布实现半透明太阳能电池的策略是通过控制钙钛矿活性层的形貌来实现的,这一策略的最大优势在于在一定程度上可以实现全光谱的透光.由于钙钛矿的活性材料在吸光光谱具有一定选择性,因此自然光在透过全覆盖的钙钛矿活性层时往往呈现棕红色,在很大程度上限制了半透明钙钛矿太阳能电池的应用范围.除此之外,还可能通过控制岛状钙钛矿形貌的分布,在一定程度调控透光度.最早使用岛状钙钛矿这一策略制备半透明钙钛矿电池的是Eperon等人^[84].该工作通过使用摩尔过量的有机铵盐与铅的卤化物、一步旋涂退火方式制备得到基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 体系的半透明钙钛矿薄膜及相应器件.未经过退火的前体薄膜包含一部分孔洞,随着退火过程的进行,溶剂挥发以及过量的有机小分子化合物离开反应体系,使薄膜的形貌发生进一步的变化,最终得到的钙钛矿活性层呈现明显的岛状分布.该过程中,钛矿活性层的

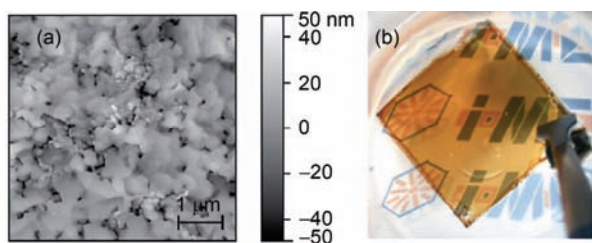


图8 (网络版彩色)沉淀剂法. (a) 滴加沉淀剂法钙钛矿形貌的原子力显微镜(AFM)照片, SEM测试厚度为 $(70\pm 18)\text{ nm}$; (b) 浸泡沉淀剂法器件外观^[76]. Copyright © 2015 The Royal Society of Chemistry

Figure 8 (Color online) Deposition method. (a) AFM image of the morphology of solvent induced fast crystallization deposition method. Thickness tested by SEM was $(70\pm 18)\text{ nm}$. (b) Device appearance of solvent-solvent extraction method. Reprinted with permission from ref. [76]. Copyright © 2015 The Royal Society of Chemistry

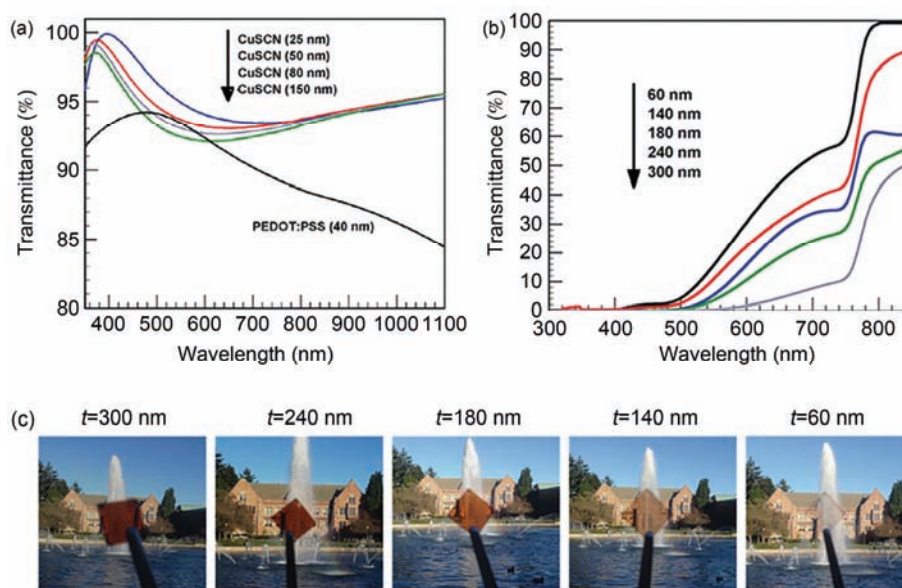


图9 (网络版彩色)CuSCN的器件透光性. (a) CuSCN和PEDOT:PSS透光率; (b) 不同厚度器件透光率; (c) 不同厚度器件外观^[80]. Copyright © 2016 Wiley

Figure 9 (Color online) Transmittance of CuSCN devices. (a) Transmittance of CuSCN and PEDOT:PSS. (b) Transmittance of devices with different thickness of perovskite film. (c) Appearance of devices with different thickness of perovskite film. Reprinted with permission from ref. [80], Copyright © 2016 Wiley

覆盖度受到反应温度和溶剂的影响, 最终的钙钛矿活性层覆盖度与透光率成反比关系. 通过对200 nm不同覆盖度的钙钛矿材料进行CIE XYZ彩色空间模拟计算, 可以看到具有较高透光率的钙钛矿薄膜均表现出良好的颜色中性, 器件的可见光透光率与光电转化效率的变化趋势也呈反比关系. 器件的可见光透过率最低为7%, 相应的器件PCE为8%, 可见光透光率最高为30%, 相应的器件PCE为3.5%. 器件透光率的显著降低主要是由金薄膜对电极的低透光性造成的; 并且薄膜金电极的选择性吸光, 导致最终制备得到的器件不能呈现颜色中性.

在此基础上, Eperon等人^[85]进一步用有机小分子甲脒碘(FAI)替换碘甲烷(MAI), 制备了基于FAPbI₃材料的岛状钙钛矿活性层, 器件活性层的岛状分布如图10(a), (b)所示. 他们分别采用ITO和透明导电黏合材料作为2个电极材料, 制备得到了完全颜色中性的半透明钙钛矿太阳能电池, 器件的示意图如图10(c)所示. 因为FAPbI₃材料光谱吸光范围比MAPbI₃材料更宽, 并且自身的带隙更窄, 所以得到的器件的光电流值有一定的提高, 开路电压有所下降. 在覆盖度相当的条件制备得到的FAPbI₃薄膜的可见光区透光率更高. 透明导电对电极是用PEDOT:

PSS与丙烯酸黏合剂的混合物嵌入镍网的PET薄膜^[86], 器件整体的可见光透光率为28.1%, PCE为5.2%. CIE XYZ彩色空间的模拟计算分析结果表明整体器件呈现了良好的颜色中性(图10(d)).

Aharon等人^[87]通过网格状的钙钛矿活性层制备半透明的钙钛矿太阳能电池, 该方法的最大优势在于可以精确地控制钙钛矿活性层的透光度. 在制备钙钛矿活性层的过程中, Aharon等人^[87]使用了一种网格辅助的丝网印刷技术溶液法, 通过调节前体溶液的质量分数和网孔的大小实现了透光度20%~70%的网格状钙钛矿活性层的制备. 整体器件结构中使用透光性较差的薄膜金作为对电极材料, 因此最终得到的器件透光率仅为19%, 器件的PCE为4.98%.

岛状分布钙钛矿薄膜是制备颜色中性的半透明钙钛矿太阳能电池的重要技术之一, 并且已经在颜色中性的半透明太阳能电池方面取得一定的成果. 但无论是通过膜厚还是岛状分布实现半透明电池, 都在一定程度上面临透明导电对电极的问题^[88~91], 这与正向结构的纤维型钙钛矿太阳能电池类似.

3 结语

本文详述了柔性及半透明钙钛矿太阳能电池的

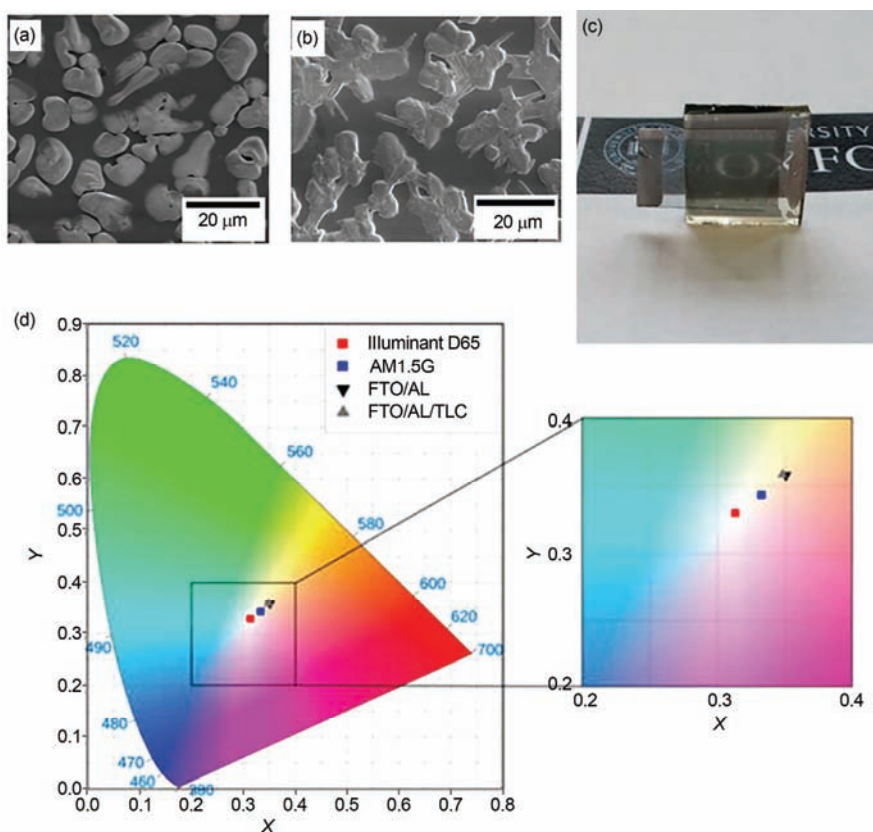


图 10 (网络版彩色)含FA离子的钙钛矿太阳能电池. (a) 分别经过 130 和 170°C 退火的含有FA离子的钙钛矿太阳活性层电子显微镜示意图; (b) 分别经过 130°C 退火的含有MA离子的钙钛矿太阳活性层电子显微镜示意图; (c) 含有透明对电极的基于FAPbI₃的器件图片; (d) 1.5 AM光源和D65 标准日光光源光照条件下薄膜的IE XYZ彩色空间的模拟计算分析结果^[85]. Copyright © 2015 American Chemical Society

Figure 10 (Color online) FA-containing perovskite solar cells. (a) FA-containing micro-structured perovskite films produced from the precursors annealed first at 130°C and then at 170°C. (b) MA-containing films produced from the precursors detailed and annealed at 130°C. (c) Photograph of a fully semitransparent FAPbI₃ device including the laminated transparent cathode. (d) Color coordinates of the films under AM1.5 illumination and the D65 standard daylight illuminant on the CIE XYZ chromaticity diagram. Reprinted with permission from ref. [85], Copyright © 2015 American Chemical Society

几种主流思路与型态. 总体来说, 这类器件的效率远低于常规的刚性平面钙钛矿太阳能电池, 但是在特定领域具有独特的作用与潜力, 例如可穿戴设备与光伏窗户等. 对这些领域的未来前进方向来说, 提高器件效率是一方面; 但是此类器件主要是基于应用层面开发的, 因此稳定性与器件的柔性或透光率等特性是更应该关注的方向. 例如, spiro-OMeTAD材料本身在空气下较不稳定, 对实际应用有一定影响, 封装的困难性提高. 用其他稳定性更高的材料代替, 是可能的发展方向之一. 在常规的刚性平面钙钛矿太阳能电池中, 已经有许多相关工作发表, 如何将这此研究结果灵活应用在柔性与半透明钙钛矿太阳能电池中是未来可能的发展方向. 半透明太阳能电池与纤维型钙钛矿太阳能电池中的透明导电电极也是

限制条件之一, 这是因为碘甲胺铅钙钛矿型材料本身对溶剂较为敏感, 所以很难应用一些溶液法制备的透明电极, 还需要开发更多、更高效的可用于钙钛矿太阳能电池的透明导电电极.

柔性钙钛矿太阳能电池的研究主要集中在n-i-p结构的低温制备电子传输层或在p-i-n结构中使用柔性空穴传输材料, 以及构建纳米结构以提升器件性能. 半透明钙钛矿太阳能电池的研究则是聚焦于调整钙钛矿形貌与厚度, 从而调控其透光度和色彩. 结合透明导电电极制备半透明钙钛矿太阳能电池, 从原理上来说, 两者是互相不冲突的, 因此结合两者的优点发展柔性半透明器件是未来可能具有应用潜力的发展方向之一.

目前, 稳定性与器件特性的衡量方式比较模糊,

没有统一的标准,这与器件本身的情况也有一定关系,因此在衡量对比上有相当的困难性,需要科学界进一步统一规范.目前报道的许多工艺较少考虑工业化生产的可能性,大多还停留在实验室阶段,这也

是未来需要努力的方向之一.

钙钛矿太阳能电池作为一种极具潜力的新兴太阳能电池,带动了一系列特种太阳能电池的蓬勃发展,有望为我们未来的生活提供一些新的可能性.

参考文献

- Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 45). *Prog Photovolt Res Appl*, 2015, 23: 1–9
- Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, 348: 1234–1237
- Brittman S, Adhyaksa G W P, Garnett E C. The expanding world of hybrid perovskites: Materials properties and emerging applications. *MRS Commun*, 2015, 5: 7–26
- Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% Efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, 3: 4088–4093
- 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
- Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, 338: 643–647
- Noh J H, Im S H, Heo J H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett*, 2013, 13: 1764–1769
- Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501: 395–398
- Zhou H, Chen Q, Li G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, 345: 542–546
- Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, 348: 1234–1237
- Kim H S, Im S H, Park N G. Organolead halide perovskite: New horizons in solar cell research. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 5615–5625
- Seo J, Noh J H, Seok S I. Rational strategies for efficient perovskite solar cells. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 562–572
- Feng H, Stoumpos C C, Duyen Hanh C, et al. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nat Photon*, 2014, 8: 489–494
- Xiao Z, Yuan Y, Shao Y, et al. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nat Mater*, 2015, 14: 193–198
- Wang D, Wright M, Elumalai N K, et al. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2016, 147: 255–275
- Liu H, Huang Z, Wei S, et al. Nano-structured electron transporting materials for perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2016, 8: 6209–6221
- Ju C, Zhang B, Feng Y. Organolead halide perovskite solar cells. *Prog Chem*, 2016, 28: 219–231
- Frost J M, Walsh A. What is moving in hybrid halide perovskite solar cells? *Acc Chem Res*, 2016, 49: 528–535
- Yin X, Chen P, Que M, et al. Highly efficient flexible perovskite solar cells using solution-derived NiO_x hole contacts. *ACS Nano*, 2016, 10: 3630–3636
- Lee M, Ko Y, Min B K, et al. Silver nanowire top electrodes in flexible perovskite solar cells using titanium metal as substrate. *ChemSusChem*, 2016, 9: 31–35
- Hu G, Guo W, Yu R, et al. Enhanced performances of flexible ZnO/perovskite solar cells by piezo-phototronic effect. *Nano Energy*, 2016, 23: 27–33
- Yang K, Li F, Zhang J, et al. All-solution processed semi-transparent perovskite solar cells with silver nanowires electrode. *Nanotechnology*, 2016, 27: 095202
- Fu F, Feurer T, Jaeger T, et al. Low-temperature-processed efficient semi-transparent planar perovskite solar cells for bifacial and tandem applications. *Nat Commun*, 2015, 6: 8932
- Bush K A, Bailie C D, Chen Y, et al. Thermal and environmental stability of semi-transparent perovskite solar cells for tandems enabled by a solution-processed nanoparticle buffer layer and sputtered ito electrode. *Adv Mater*, 2016, 28: 3937–3943
- Bailie C D, Christoforo M G, Mailoa J P, et al. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS. *Energ Environ Sci*, 2015, 8: 956–963

- 27 Jung H S, Park N G. Perovskite solar cells: From materials to devices. *Small*, 2015, 11: 10–25
- 28 Kim B J, Kim D H, Lee Y Y, et al. Highly efficient and bending durable perovskite solar cells: Toward a wearable power source. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 916–921
- 29 Docampo P, Ball J M, Darwich M, et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat Commun*, 2013, 4: 2761
- 30 Tavakoli M M, Lin Q, Leung S F, et al. Efficient, flexible and mechanically robust perovskite solar cells on inverted nanocone plastic substrates. *Nanoscale*, 2016, 8: 4276–4283
- 31 Lee M, Jo Y, Kim D S, et al. Flexible organo-metal halide perovskite solar cells on a ti metal substrate. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4129–4133
- 32 Tavakoli M M, Tsui K H, Zhang Q, et al. Highly efficient flexible perovskite solar cells with antireflection and self-cleaning nanostructures. *ACS Nano*, 2015, 9: 10287–10295
- 33 Yang D, Yang R X, Ren X D, et al. Hysteresis-suppressed high-efficiency flexible perovskite solar cells using solid-state ionic-liquids for effective electron transport. *Adv Mater*, 2016, 28: 5206–5213
- 34 Ye M, Hong X, Zhang F, et al. Recent advancements in perovskite solar cells: Flexibility, stability and large scale. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6755–6771
- 35 Heo J H, Lee M H, Han H J, et al. Highly efficient low temperature solution processable planar type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite flexible solar cells. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 1572–1578
- 36 Gao L L, Liang L S, Song X X, et al. Preparation of flexible perovskite solar cells by a gas pump drying method on a plastic substrate. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3704–3710
- 37 Liu D, Kelly T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat Photon*, 2014, 8: 133–138
- 38 Liang L, Huang Z, Cai L, et al. Magnetron sputtered zinc oxide nanorods as thickness-insensitive cathode inter layer for perovskite planar-heterojunction solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 20585–20589
- 39 Kumar M H, Yantara N, Dharani S, et al. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells. *Chem Commun*, 2013, 49: 11089–11091
- 40 Ameen S, Akhtar M S, Seo H K, et al. Exclusion of metal oxide by an rf sputtered Ti layer in flexible perovskite solar cells: Energetic interface between a Ti layer and an organic charge transporting layer. *Dalton Trans*, 2015, 44: 6439–6448
- 41 Ke W, Fang G, Liu Q, et al. Low-temperature solution-processed tin oxide as an alternative electron transporting layer for efficient perovskite solar cells. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6730–6733
- 42 Shin S S, Yang W S, Noh J H, et al. High-performance flexible perovskite solar cells exploiting Zn_2SnO_4 prepared in solution below 100°C . *Nat Commun*, 2015, 6: 7410
- 43 Kim J H, Chueh C C, Williams S T, et al. Room-temperature, solution-processable organic electron extraction layer for high-performance planar heterojunction perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2015, 7: 17343–17349
- 44 Ke W, Zhao D, Grice C R, et al. Efficient fully-vacuum-processed perovskite solar cells using copper phthalocyanine as hole selective layers. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23888–23894
- 45 Xu X, Chen Q, Hong Z, et al. Working mechanism for flexible perovskite solar cells with simplified architecture. *Nano Lett*, 2015, 15: 6514–6520
- 46 Di Giacomo F, Zardetto V, D’Epifanio A, et al. Flexible perovskite photovoltaic modules and solar cells based on atomic layer deposited compact layers and UV-irradiated TiO_2 scaffolds on plastic substrates. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401808
- 47 Dkhissi Y, Huang F, Rubanov S, et al. Low temperature processing of flexible planar perovskite solar cells with efficiency over 10%. *J Power Sources*, 2015, 278: 325–331
- 48 Qiu W, Paetzold U W, Gehlhaar R, et al. An electron beam evaporated TiO_2 layer for high efficiency planar perovskite solar cells on flexible polyethylene terephthalate substrates. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 22824–22829
- 49 Yang D, Yang R, Zhang J, et al. High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature TiO_2 . *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3208–3214
- 50 Troughton J, Bryant D, Wojciechowski K, et al. Highly efficient, flexible, indium-free perovskite solar cells employing metallic substrates. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 9141–9145
- 51 Wang X, Li Z, Xu W, et al. TiO_2 nanotube arrays based flexible perovskite solar cells with transparent carbon nanotube electrode. *Nano Energy*, 2015, 11: 728–735
- 52 Xiao Y, Han G, Zhou H, et al. An efficient titanium foil based perovskite solar cell: Using a titanium dioxide nanowire array anode and transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrode. *RSC Adv*, 2016, 6: 2778–2784
- 53 You J, Hong Z, Yang Y, et al. Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility. *ACS Nano*,

- 2014, 8: 1674–1680
- 54 Chen Y, Chen T, Dai L. Layer-by-layer growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ for highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2015, 27: 1053–1059
 - 55 Yao K, Wang X, Xu Y X, et al. A general fabrication procedure for efficient and stable planar perovskite solar cells: Morphological and interfacial control by *in-situ*-generated layered perovskite. *Nano Energy*, 2015, 18: 165–175
 - 56 Guo Y, Sato W, Shoyama K, et al. Sulfamic acid-catalyzed lead perovskite formation for solar cell fabrication on glass or plastic substrates. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5410–5416
 - 57 Xue Q, Hu Z, Sun C, et al. Metallohalide perovskite-polymer composite film for hybrid planar heterojunction solar cells. *RSC Adv*, 2015, 5: 775–783
 - 58 Zhang H, Cheng J, Lin F, et al. Pinhole-free and surface-nanostructured TiO_2 film by room-temperature solution process for high-performance flexible perovskite solar cells with good stability and reproducibility. *ACS Nano*, 2016, 10: 1503–1511
 - 59 Roldan-Carmona C, Malinkiewicz O, Soriano A, et al. Flexible high efficiency perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 994–997
 - 60 Jeon I, Chiba T, Delacou C, et al. Single-walled carbon nanotube film as electrode in indium-free planar heterojunction perovskite solar cells: Investigation of electron-blocking layers and dopants. *Nano Lett*, 2015, 15: 6665–6671
 - 61 Sun K, Li P, Xia Y, et al. Transparent conductive oxide-free perovskite solar cells with PEDOT:PSS as transparent electrode. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 15314–15320
 - 62 Li Y, Meng L, Yang Y, et al. High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates. *Nat Commun*, 2016, 7: 10214
 - 63 Kaltenbrunner M, Adam G, Glowacki E D, et al. Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide-metal contacts for improved stability in air. *Nat Mater*, 2015, 14: 1032–1039
 - 64 Weerasinghe H C, Dkhissi Y, Scully A D, et al. Encapsulation for improving the lifetime of flexible perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2015, 18: 118–125
 - 65 Peng M, Zou D. Flexible fiber/wire-shaped solar cells in progress: Properties, materials, and designs. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 20435–20458
 - 66 Qiu L, Deng J, Lu X, et al. Integrating perovskite solar cells into a flexible fiber. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10425–10428
 - 67 Deng J, Qiu L, Lu X, et al. Elastic perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 21070–21076
 - 68 Li R, Xiang X, Tong X, et al. Wearable double-twisted fibrous perovskite solar cell. *Adv Mater*, 2015, 27: 3831–3835
 - 69 Lee M, Ko Y, Jun Y. Efficient fiber-shaped perovskite photovoltaics using silver nanowires as top electrode. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19310–19313
 - 70 Hu H, Yan K, Peng M, et al. Fiber-shaped perovskite solar cells with 5.3% efficiency. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3901–3906
 - 71 Qiu L, He S, Yang J, et al. Fiber-shaped perovskite solar cells with high power conversion efficiency. *Small*, 2016, 12: 2419–2424
 - 72 Sharenko A, Toney M F. Relationships between lead halide perovskite thin-film fabrication, morphology, and performance in solar cells. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 463–470
 - 73 Bu L, Liu Z, Zhang M, et al. Semitransparent fully air processed perovskite solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 17776–17781
 - 74 Wang K, Liu C, Du P, et al. Efficiencies of perovskite hybrid solar cells influenced by film thickness and morphology of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ layer. *Org Electron*, 2015, 21: 19–26
 - 75 Heo J H, Han H J, Lee M, et al. Stable semi-transparent $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar sandwich solar cells. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2922–2927
 - 76 Quiroz C O R, Levchuk L, Bronnbauer C, et al. Pushing efficiency limits for semitransparent perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 24071–24081
 - 77 Roldan-Carmona C, Malinkiewicz O, Betancur R, et al. High efficiency single-junction semitransparent perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2968–2973
 - 78 Ono L K, Wang S, Kato Y, et al. Fabrication of semi-transparent perovskite films with centimeter-scale superior uniformity by the hybrid deposition method. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3989–3993
 - 79 Della Gaspera E, Peng Y, Hou Q, et al. Ultra-thin high efficiency semitransparent perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2015, 13: 249–257
 - 80 Dai X Z, Zhang Y, Shen H P, et al. Working from both sides: Composite metallic semitransparent top electrode for high performance perovskite solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 4523–4531
 - 81 Seo J, Park S, Kim Y C, et al. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2642–2646
 - 82 Jung J W, Chueh C C, Jen A K Y. High-performance semitransparent perovskite solar cells with 10% power conversion efficiency and 25% average visible transmittance based on transparent CuSCN as the hole-transporting material. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500486

- 83 Lee K T, Fukuda M, Joglekar S, et al. Colored, see-through perovskite solar cells employing an optical cavity. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 5377–5382
- 84 Eperon G E, Burlakov V M, Goriely A, et al. Neutral color semitransparent microstructured perovskite solar cells. *ACS Nano*, 2014, 8: 591–598
- 85 Eperon G E, Bryant D, Troughton J, et al. Efficient, semitransparent neutral-colored solar cells based on microstructured formamidinium lead trihalide perovskite. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 129–138
- 86 Bryant D, Greenwood P, Troughton J, et al. A transparent conductive adhesive laminate electrode for high-efficiency organic-inorganic lead halide perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2014, 26: 7499–7504
- 87 Aharon S, Layani M, Cohen B E, et al. Self-assembly of perovskite for fabrication of semitransparent perovskite solar cells. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2: 1500118
- 88 Yang Y, Chen Q, Hsieh Y T, et al. Multilayer transparent top electrode for solution processed perovskite/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ four terminal tandem solar cells. *ACS Nano*, 2015, 9: 7714–7721
- 89 Yang K, Li F, Zhang J, et al. All-solution processed semi-transparent perovskite solar cells with silver nanowires electrode. *Nanotechnology*, 2016, 27: 092502
- 90 Hecht D S, Hu L, Irvin G. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Adv Mater*, 2011, 23: 1482–1513
- 91 Barnes T M, Wu X, Zhou J, et al. Single-wall carbon nanotube networks as a transparent back contact in cdte solar cells. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 243503

补充材料

- 图 S1 TiO₂ 纳米线阵列和生长钙钛矿后的表面及截面 SEM 图
 图 S2 钙钛矿太阳能电池和纳米锥膜的制备过程示意图
 图 S3 同轴纤维型钙钛矿太阳能电池的结构示意图和 SEM 图
 图 S4 电沉积纤维型钙钛矿太阳能电池制备流程示意图
 表 S1 钙钛矿厚度控制方法和相应器件的 AVT 和 PCE

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “柔性及半透明钙钛矿太阳能电池”

Flexible and semi-transparent perovskite solar cells

YAN Kai¹, HU XianWei¹, CHEN BuXin¹, CHEN Si¹, GAO Xue¹, DONG Bin¹ & ZOU DeChun^{1,2*}

¹Center for Soft Matter Science and Engineering, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

²Beijing Engineering Research Center for Active Matrix Display, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding author, E-mail: dczou@pku.edu.cn

Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have experienced a skyrocketing photoelectric conversion efficiency (PCE) increase in recent years, and become the “rock star” in the field of solar cells. After only 4 years, the certificated PCE of these materials based solid state solar cells have reach the maximum 22.1%, which is comparable to the highest PCE of the commercial silicon-based solar cells and higher than those of the organic solar cells and the dye-sensitized solar cells. Besides the promising efficiency, these materials surpass its competitors with the adaptability to solution-process at low-temperature and in air, and better flexibility, which can lead to lower large-scale production cost and more application potential for wearable electronics. The outstanding device performance of the hybrid perovskite solar cells have attracted intensive research interest, and besides increasing the PCE, lots of efforts have been focused on functional diversification for this solar cells. Compare to the commercial solar cells based on rigid silicon, organic- inorganic hybrid perovskite materials exhibit better flexibility which is beneficial for applications in flexible electronic devices, and due to the mild preparation conditions and the solution processability, it is easy to prepare a variety of nanostructures. Those advantages have expanded the application scope of the hybrid perovskite materials, especially for fabricating flexible and semi-transparent solar cells which have potential use in building integrated photovoltaic such as solar cell windows and solar cell curtains. Here in this review, we focus on the recent progress of the flexible and semi-transparent solar cells based on organic-inorganic hybrid perovskite materials. In the part of the flexible hybrid perovskite solar cells, two mainstream device structures, namely planar and fiber-shaped devices, are discussed and the device structure and materials selection are analyzed in detail. As for the planar flexible perovskite solar cells, the choosing of the low-temperature processable function materials for the solar cells seems to be one of key factors due to the fact that most flexible planar substrates are vulnerable to the high-temperature treatments. As for the fiber-shaped perovskite solar cells, the choosing of the proper transparent conductive electrode materials is crucial which should have a good balance between the transparency and conductivity, and due to the difficulty of forming high-quality perovskite function layer on the curved surface of a certain wire, the prepare methods have to be upgraded too. In the part of the semi-transparent hybrid perovskite solar cells, two main strategies (reducing film thickness and forming isolated island structure) are discussed and a lot of reported preparation methods are analyzed in detail. As for the former strategy of reducing film thickness, the advantages are the comparatively higher PCE, easier manufacture and better controllability and the disadvantage is the unfavorable brownish color. As for the latter strategy of forming isolated island structure, the advantage is the better full-spectrum transmission and the disadvantages are comparatively more complicated manufacture and worse controllability. The whole paper has presented the development of the flexible and semi-transparent perovskite solar cells so far and gave detailed discussions for the reported works. Based on these analyzations, the organic-inorganic hybrid perovskites will find their special and unique position in the field of flexible and semi-transparent solar cells and may aggressively push the field forward.

flexible solar cells, semi-transparent solar cells, organic-inorganic perovskite, wearable electronics

doi: 10.1360/N972016-00848