

提高钙钛矿太阳能电池稳定性的方法研究进展

林新璐^{1,2}, 李 辉^{1,2*}

(1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

摘要:钙钛矿太阳能电池具有制备工艺简单、制造成本低廉、载流子寿命长、光电转换效率高、能带可调等诸多优点, 最近几年得到迅猛发展。目前, 实验室制备的小面积钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经超过 22%, 但其稳定性仍是有待解决的问题, 如果稳定性不能得到有效解决, 必然会阻碍其产业化进程。本文归纳了钙钛矿电池稳定性研究的最新进展, 重点讨论了提高钙钛矿太阳能电池稳定性的四种方法, 最后总结了钙钛矿太阳能电池目前存在的问题并展望了其产业化的前景。

关键词:钙钛矿材料; 太阳能电池; 稳定性; 光电转换效率

引言

能源危机一直是各国学者关注的热点问题, 以太阳能电池为基础的可再生能源的有效利用是解决能源问题的关键措施之一。要用太阳能电池取代传统能源, 首当其冲的是要降低太阳能电池的制备成本, 提高太阳能电池的转化效率^[1~3]。

以 $(\text{RNH}_3)\text{BX}_3$ (R 为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, X 为卤族元素 I、Br 或者 Cl, B 为 Pb 或者 Sn) 制成的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池具有高效率、低成本、结构简单、能带可以调节、全色光吸收等优势, 从而得到了科学工作者广泛的关注^[4~6]。近几年, 其光电转化效率从 3.8% 迅速飙升到 22% 以上, 且高于非晶硅太阳能电池效率^[7]。同时, 钙钛矿太阳能电池也被 *Science* 评选为 2013 年十大科学突破之一, 这类钙钛矿材料也被评为 2013 年的明星材料。钙钛矿太阳能电池有希望与 Si 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, 或者 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ 结合, 制备叠层太阳能电池, 从而获得更高的转化效率^[8]。另外, 钙钛矿电池在柔性电池上也具有很大的应用潜力^[9]。

钙钛矿电池在 2009 年的研究初期时, 转化效率只有 3.8%, 但其高达 0.96 V 的开路电压 (Voc) 还是引起了科学工作者的研究兴趣^[10]。高开路电压太阳能电池能有效地实现能量的捕获, 从而驱动电化学反应和促进高能光子的吸收。这类钙钛矿材料载流子迁移率高达 $50\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 介电常数高, 价带位置低, 是产生高开路电压的有利条件^[11]。由于当时的钙钛矿电池采用一种类似“三明治”的夹心结构, 与染料敏化电池结构相同, 主要由导电基底材料、纳米多孔半导体薄膜、光敏化剂 (钙钛矿材料)、电解质和对电极五个部分组成。但由于液态三碘化物会对钙钛矿进行分解, 使得电池器件的稳定性非常差, 其性能会在短时间内迅速衰减^[12]。为了增加电池的稳定性, 随后把这类钙钛矿电池做成了固态电池, 目前经过第三方认证的最高光电转换效率已经达到了 22.7%^[13]。

1 钙钛矿光吸收层的特点

钙钛矿电池中最典型的光吸收层材料的分子式为 ABX_3 , 其具有以下三个特点: 一是带隙可调, 钙钛

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.007

收稿: 2017-11-03; 修回: 2018-05-25;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51472239), 中科院青年促进会项目 (2014122);

作者简介: 林新璐 (1994-), 男, 硕士研究生, E-mail: linxinlu@mail.iece.ac.cn;

* 通讯联系人: 李辉 (1979-), 女, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事薄膜太阳能电池及其机理方面的研究。E-mail: lihui@mail.iece.ac.cn.

矿材料是直接带隙半导体,根据卤素含量的不同,可以有效调控钙钛矿材料的带隙。比如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的带隙宽度为 1.55eV,通过 Cl/Br 的引入可以调节带隙值,使吸收光谱能覆盖整个可见光区域。

2017 年,相关研究者报道了将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 混合来调节 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 中 Br 和 I 的比例,获得了禁带宽度在 1.5eV 到 2.2eV 之间的钙钛矿材料^[14]。

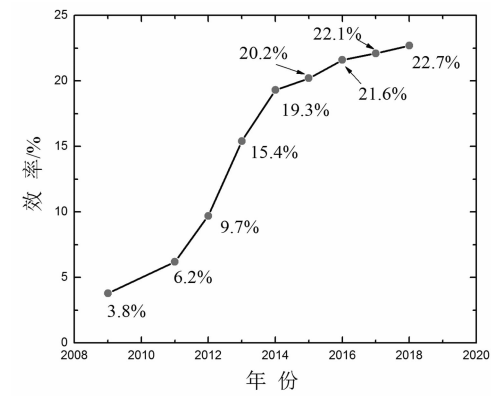


图 1 钙钛矿太阳能电池效率发展图(2018 年 4 月 25 日)^[15~21]

Figure 1 Perovskite solar cell efficiency development chart (April 25, 2017)^[15~21]

二是载流子迁移率高,扩散长度达 $1\mu\text{m}$ 。研究表明,结晶质量良好的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 光吸收层薄膜的电子和空穴迁移率都比较高,且比较平衡。例如,有关研究发现, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜的载流子迁移率分别达到 $8\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ 和 $11.6\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ 。同时,结晶质量好的薄膜载流子寿命较长。Stranks 课题组^[13]通过实验测试,并结合一维载流子扩散模型进行计算,得出溶液法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 光吸收层薄膜载流子的扩散长度均达到 $1\mu\text{m}$ 。

三是光吸收能力强, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 光吸收层薄膜在可见光($400\text{nm}\sim800\text{nm}$)范围内有着很高的吸收效率,吸收系数高达 10^4cm^{-1} 。这意味着当钙钛矿光吸收层薄膜厚度大于 600nm 时,透过电极后大于光学带隙的 99% 的入射光都可被吸收。当钙钛矿薄膜厚度为 $300\text{nm}\sim400\text{nm}$ 时,其对大于光学带隙的光子的吸收率仍能达到 90%,远高于在相同条件下传统硅太阳能电池的光吸收率。同时,高光吸收系数使钙钛矿光吸收层薄膜的载流子扩散长度与薄膜厚度相匹配,进一步提高了器件的光电转换效率^[22~24]。

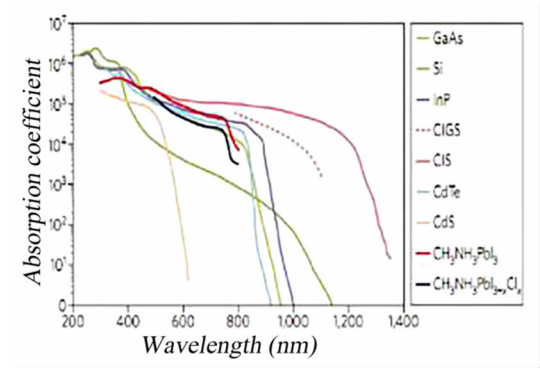


图 2 不同材料在不同波长光照射下的吸收系数^[25]

Figure 2 Absorption coefficients of different materials under different wavelengths of light^[25]

2 提高稳定性的方法

钙钛矿太阳电池的稳定性是制约其产业化的关键因素^[26~28]。因为钙钛矿太阳电池遇水会分解,在

光照下其性能迅速衰退。如果遇上天气剧烈变化和极端光照,过高的温度和湿度都会导致钙钛矿电池分解。与温度相比,湿度影响更为明显。与水的化学反应将改变钙钛矿的晶体结构,使它们不再具有吸收可见光的能力。钙钛矿电池目前在户外实验中只能持续几个月的使用寿命,而硅太阳能电池板通常是要保证稳定工作 25 年以上^[29]。在过去的十年中,钙钛矿电池的寿命已经从几分钟延长到了 6 个月左右,但仍需进一步增加其稳定性。此文归纳了四种提高钙钛矿电池稳定性的方法。

2.1 改变晶体结构

在原子排列中,很小的差别都会严重影响其稳定性^[30]。钙钛矿的化学式是 ABX_3 ,其中 A 是一个有机或无机成分,B 是一个金属原子,X 是卤化物。研究人员已经尝试改变组分 A,使其达到一个更稳定的阶段;并且组分 A 改变后,不仅对电池光电性能的影响小,而且还能提高钙钛矿电池的稳定性。掺杂一部分晶体、引入小缺陷的铯离子或有机基团能增加钙钛矿的稳定性。实验表明,这种方法可以将钙钛矿电池的寿命从不到 100h 提高到超过 1000h。也有研究人员采用不同的 X 组分改善稳定性,研究发现,由于碘离子的体积比溴离子的体积大,与溴离子相比,碘离子更能提高电池的稳定性^[31]。

目前,关于改变 B 组分的研究相对较少,最重要的原因是 Pb 离子的取代需要同时满足多方面的要求。结构上,Pb 替代后,钙钛矿材料的容忍因子值($t=0.78\sim1.05$)和八面体因子值($\mu=0.44\sim0.90$)仍需分布在一定范围,以确保钙钛矿的结构稳定性。在电学方面,B 离子的替代会显著改变材料的禁带宽度。在 $MAPbX_3$ 材料中,价带主要由 Pb 的 6s 轨道和 X 的 p 轨道杂化而成,导带主要由 Pb 的 6p 轨道和 X 的 s 轨道杂化形成^[32]。因此,如果想要完全取代 Pb 元素,替代元素必须与卤素元素的最外层轨道进行有效的杂化,以形成对应的导带和价带。但是,可以通过 Sn 的部分取代调控钙钛矿材料的光学带隙,例如,通过 Sn 部分取代 Pb 获得了 $MASn_xPb_{1-x}I_3$,其光学带隙可在 $1.13\sim1.67\text{eV}$ 之间连续可调。同时,要想得到与 $MAPbX_3$ 电池相近的光电转换效率,还需对替换后材料提出吸收系数、载流子迁移率和少子寿命等一系列的要求。因此,事实上能够完全取代 Pb 并获得一定效率的元素只有 Sn 和 Ge。对于当前的 Sn 基和 Ge 基无铅钙钛矿太阳电池而言,有两大关键问题需要解决,一方面是 Sn 基和 Ge 基的钙钛矿电池效率普遍低于 10%,和效率高达 22.7% 的 Pb 基钙钛矿电池具有较大的差距;另一方面是采用 Sn 元素和 Ge 元素对 Pb 元素进行替换后,其钙钛矿太阳电池的稳定性问题更加突出,令电池的寿命进一步缩减^[33]。

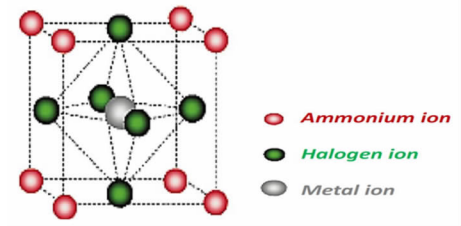


图 3 钙钛矿材料的晶体结构^[34]

Figure 3 Crystal structure of perovskite materials^[34]

2.2 提高薄膜质量

水分和离子穿过钙钛矿晶粒间的间隙或缺陷会对电池造成一定侵蚀,且将影响其稳定性^[36]。因此,如果在钙钛矿材料中加入一种多功能交联剂,就能提高钙钛矿晶粒与晶粒之间和晶粒与电子传输层之间的结合力,进而达到提升钙钛矿电池稳定性的目的。例如,采用 5-氨基戊酸作为交联剂,通过质子化的氨基— NH^{3+} 占据钙钛矿中的 A 位置, $COOH^-$ 就可以和电子传输层表面的 Ti^{4+} 发生键合,使得钙钛矿吸光层与 TiO_2 层之间具有良好的粘附性和浸润性,进而提高钙钛矿电池的稳定性。采用烷基磷酸铵盐作为交联剂,质子化的氨基— H^{3+} 、 OH^- 和 I^- 之间会形成氢键,增强钙钛矿材料中晶粒与晶粒之间的结合力。同时,交联剂中的铵盐阳离子会占据钙钛矿材料的表面缺陷位,钝化钙钛矿吸光层,进而增强其抗水

能力^[37]。

2.3 优化导电层和界面

钙钛矿太阳能电池一般为三明治结构,钙钛矿吸收层材料通常夹在两个电极层之间。为了光能照射到钙钛矿吸收层材料上,两个电极中至少有一个电极对入射光是光学透明的。因为各层材料的性质会影响钙钛矿电池整体的稳定性,所以在结构上增加一层缓冲层可以达到界面修饰的效果。一个可行的方案是采用 Al_2O_3 材料对钙钛矿层进行修饰。牛广达等^[38]在钙钛矿层和空穴传输层之间引入一层 Al_2O_3 ,其电池结构为:“衬底/FTO/ TiO_2 致密层/ TiO_2 介孔层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / Al_2O_3 /Spiro-MeOTAD/Au”。引入的 Al_2O_3 层可以避免水分对钙钛矿薄膜的降解,也减少了由于钙钛矿材料不完全覆盖导致的介孔 TiO_2 与空穴传输层 Spiro-MeOTAD 的界面接触和电荷复合。Chu 等^[39]则选择在导电玻璃层和空穴传输层之间引入一层氧化钼(MoO_3),来阻止空穴传输层 PEDOT:PSS 对导电玻璃层的腐蚀,其钙钛矿太阳能电池的结构为:“衬底/ITO/ MoO_3 /PEDOT:PSS/MAPbI₃/C₆₀/Bphen/Ag”。在标准大气环境在放置 10 天,没有采用 MoO_3 缓冲层的电池中的 ITO 被完全腐蚀,无法正常工作;而采用 MoO_3 缓冲层的电池其光电转换效率相对于初始值仅仅下降了 7%。

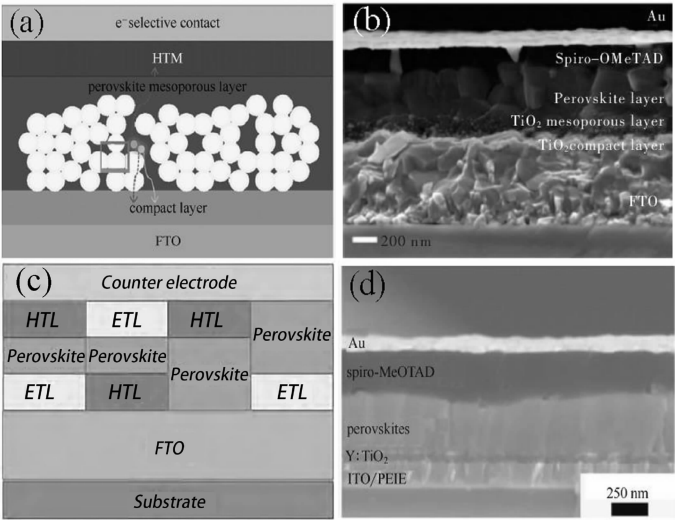


图 4 钙钛矿太阳能电池结构 介孔结构(a),介孔结构 SEM(b),平面异质结细分结构(c),典型平面异质结 SEM(d)^[35]
Figure 4 Perovskite solar cell structure with: mesoporous structure (a), cross-sectional SEM image of perovskite solar cell with a mesoporous structure (b), planar heterostructure with different subdivision structure (c), typical cross-sectional SEM image of perovskite solar cell with a planar heterojunction structure (d)^[35]

电池中广泛采用(TiO_2)^[40]组分作为电子传输层,但是 TiO_2 在紫外光照射下可使水发生分解,产生氢气和氧气。因此,研究人员也在寻找新的传输层材料(如富勒烯和一些聚合物材料)来替代 TiO_2 ,并且希望新的传输层材料具有良好的化学稳定性,不会与氢气、氧气和水发生化学反应。除了化学稳定性的要求以外,新的传输层材料还需要满足成膜质量高、热稳定性好等条件。目前主要的候选材料包括碳纳米管和无机金属氧化物(NiO_x 、 SnO_2 、 ZnSnO_4 和 BaSnO_3)等^[41]。同时,还可以从改善晶体缺陷的方面考虑,由于缺陷陷阱会限制电荷和离子的迁移,所以可以通过改善导电层与钙钛矿膜的界面,来限制晶体缺陷的运动,从而达到提高电池稳定性的目的^[42]。

2.4 改良封装工艺

为了避免湿度和氧气对器件的影响,通常选择将器件封装在一个惰性环境之中。现有的有机电子工业封装技术需要进行一些工艺改进来满足其生产需求,如尽量减少太阳能电池暴露在极端温度、紫外线以及其它恶劣气象条件下。其中一种选择是结合一些聚合物,使钙钛矿太阳能电池器件处于一个封闭空间之中,可一定程度上阻碍湿气进入电池中降解钙钛矿材料,从而提高电池的稳定性^[43]。Bella 等^[44]通

过在室温条件下光诱导自由基发生聚合反应的方法在钙钛矿太阳能电池器件表面包覆了一层氟化光敏聚合物。这层氟化光敏聚合物材料具有两个重要作用:一是实现了钙钛矿太阳能电池器件与自然环境的隔离,使其免受空气中水分和氧气的影响;二是由于该氟化光敏聚合物具有超疏水的特性,可以借助自然环境中的雨水对钙钛矿太阳能电池的表面进行清洁,从而避免了灰尘沉积对电池效率的影响。此外,还可以选择一些稳定的无机材料(如 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3)来复合形成有机环氧树脂基体^[45],通过对钙钛矿太阳能电池器件表面进行包覆的方法,使其免受自然环境中不良因素的影响(如水气、氧气、紫外线等),进而提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性。

3 结 语

钙钛矿太阳电池经过近几年的高速发展,电池的最高效率已经达到了 22.7%,其效率可与多晶硅电池相媲美。因此,相比于继续提高电池效率,解决其产业化所面临的关键问题更为迫切,如大面积问题、环境友好问题和稳定性问题等^[46]。目前的高效钙钛矿太阳能电池吸光材料中的铅为 17 种严重危害自然环境和人类生命的化学物质之一。Pb 基钙钛矿太阳能电池的热稳定性和化学稳定性差,薄膜中的铅很容易扩散出来,对自然环境造成污染并影响人类的身体健康。而当前的 Sn 基和 Ge 基无铅钙钛矿太阳能电池在完全取代 Pb 后,电池的光电转换效率大幅度下降,无法满足产业化的要求^[47]。因此,未来的钙钛矿型太阳能电池的发展方向之一是改善器件的稳定性,其方法大致分为两类:一是改善钙钛矿材料本身的稳定性;二是将钙钛矿材料与环境进行隔离,抑制其吸光层材料的分解。通过对钙钛矿太阳电池稳定性的提高,进而使 Pb 的危害处于一个可控的范围。当然,改善器件的稳定性需要大量资金的投入和跨学科的合作研究,对材料的基本性质和电池工作原理进行更加深入的分析。同时,测试太阳能电池稳定性的标准也需要变得更加科学、合理,以保证所获取的相关数据会变得更加详细^[48]。因为只有通过严格细致的系统测量,才可以观察到各个因素改变对太阳能电池的影响,进而通过调控这些因素来使得太阳能电池变得更加高效、更加稳定。

参考文献:

- [1] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, et al. Chem Rev, 2010, 110(11):6595~6663.
- [2] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. Nat Mater, 2005, 4(6):455~459.
- [3] Oregan B, Gratzel M. Nature, 1991, 353(6346):737~740.
- [4] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Nature, 2013, 499(7458):316.
- [5] Heo J H, Im S H, Noh J H, et al. Nat Photonics, 2013, 7(6):487~492.
- [6] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. Nat Mater, 2014, 13(9):897~903.
- [7] Blancon J, Nie W, Neukirch A J, et al. Adv Funct Mater, 2016, 26(24):4283~4292.
- [8] Mei A, Li X, Liu L, et al. Science, 2014, 345 (6194):295~298.
- [9] Yang Y, Yin W, Wu S, et al. Acs Nano, 2016, 10(1):1240~1248.
- [10] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. J Am Chem Soc, 2009, 131:6050.
- [11] Nie W, Tsai H, Asadpour R, et al. Science, 2015, 347(6221):522~525.
- [12] Chunren Ke J, Walton A S, Lewis D J, et al. Chem Commun, 2017, 53(37):5231~5234.
- [13] Yang W S, Park B W, Jung E H, et al. Science, 2017, 356(6345):1376.
- [14] Nguyen B P, Kim G Y, Jo W, et al. Nat Nanotechnol, 2017, 28 (31):39.
- [15] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. Nanoscale, 2011, 3:4088.
- [16] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Sci Rep-UK, 2012, 2:591.
- [17] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J. Nature, 2013, 501:395.
- [18] Zhou H P, Chen Q, Li G, et al. Science, 2014, 345:542.
- [19] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. Science, 2015, 348:1234.
- [20] Li X, Bi D, Yi C, et al. Science, 2016, 359(6294):58.
- [21] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Science, 2013, 342:341.

- [22] Graetzel M. *Accounts Chem Res*, 2017, 50(3):487~491.
- [23] Yang Y, You J B. *Nature*, 2017, 544(7649):155~156.
- [24] Heo J H, Im S H, Noh J H. *Nat Photonics*, 2013, 7(6):486~491.
- [25] Presser C, Nazarian A, Conny J M, et al. *Aerosol Sci Tech*, 2017, 51(4):451~466.
- [26] Wan T T, Zhu A, Guo Y M, et al. *Int Mater Rev*, 2017, 31(3A):16~22.
- [27] Yin G N, Ma J X, Jiang H, et al. *Acs Appl Mater Inte*, 2017, 9(16):14545~14545.
- [28] Park, Nam G. *Mater Today*, 2015, 18(2):65~72.
- [29] Seo J, Noh J H, Seok, et al. *Accounts Chem Res*, 2016, 49(3):562~572.
- [30] Sutherland B R, Sargent E H. *Nat Photonics*, 2016, 10(5):295~302.
- [31] Nguyen H T, Ku Z, Fan H J. *Adv Energy Mater*[J], 2016, 6(3): 1501420.
- [32] Thi V P V, Minh T N, Dam T T N, et al. *J Electron Mater*, 2017, 46(6):3622~3626.
- [33] 陈亮, 张利伟, 陈永生. *物理学报*, 2018, 67(02):35~52.
- [34] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. *Nature*, 2013, 499(7458):316.
- [35] Bi D Q, Tress W, Dar M, et al. *Adv Mater Sci Eng*, 2016, 2:150~170.
- [36] Xue J, Gu Y, Shan Q S. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56(19):5232~5236.
- [37] 刘渊, 齐彦民. *新材料产业*, 2018, (04):61~65.
- [38] Niu G, Li W, Meng F, et al. *J Mater Chem A*, 2014, 2(3):705~710.
- [39] Hou F, Su Z, Jin F, et al. *Nanoscale*, 2015, 7(21):9427~9432.
- [40] Agresti A, Pescetelli S, Taheri B, et al. *Chemsuschem*, 2016, 9(18):2609~2619.
- [41] Nejand B A, Ahmadi V, Shahverdi H R, et al. *Accounts Chem Res*, 2015, 7(39):21807~21818.
- [42] Ishii N, Okuro K, Kinbara K, et al. *J Biochem*, 2010, 147(4):555~563.
- [43] You J B, Meng L, Song T B. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11(1):75~81.
- [44] Bella F, Griffini G, Correa-Baena J P, et al. *Science*, 2016, 354(6309):203~213.
- [45] Asai Y, Ariake Y, Saito H, et al. *Rsc Adv*, 2014, 4(51):26932~26939.
- [46] Chuang P Y, Chuang C N, Yu C C, et al. *Polymer*, 2016, 97:196~204.
- [47] Shinde D V, Pyeon L, Pei M Y, et al. *Acs Appl Mater Inte*, 2017, 9(16):14023~14030.
- [48] Da P M, Zheng G F. *J Nanopart Res*, 2017, 10(5):1470~1497.

Progress in Stability of Perovskite Solar Cells

LIN Xin-lu^{1,2}, LI Hui^{1,2*}

(1. *Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: Recently, the perovskite solar cells having a simple process, low cost, long carrier lifetime, high conversion efficiency, flexible bandgap and many other advantages have been attracting intense research interest. Although the highest efficiency of the perovskite solar cell is higher than 22%, the stability is still a problem which limits its practice applications. If the stability problem cannot be resolved, it will hinder the process of industrialization. This mini-review summarized the recent research progresses in the stability of perovskite solar cells and discussed four main methods of stability improving. Finally, the problems existing in the perovskite solar cells are concluded and the prospect of its industrialization is prospected.

Key words: Perovskite; Solar cells; Stability; Photoelectric conversion efficiency