

钙钛矿太阳能电池稳定性的研究进展

戴中华, 谢景龙, 刘卫国, 葛少博, 周 顺, 朱远超

(西安工业大学 陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 陕西 西安 710032)

摘 要: 回顾了钙钛矿太阳能电池的发展历程, 总结了影响钙钛矿太阳能电池稳定性的几个重要因素, 包括水汽、氧气、光照和高温条件对钙钛矿层的化学稳定性以及电子传输层 (ETL)、空穴传输层 (HTL) 和制备工艺对电池稳定性的影响。对稳定机制进行了分析, 提出了改善稳定性的一些方法, 并根据目前的研究成果展望了钙钛矿太阳能电池的发展趋势。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 稳定性; 转换效率; 载流子传输层; 薄膜

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0377-08

过去几个世纪的工业快速发展和人口激增使得全球化石能源日益耗尽、环境污染不断加重, 进入 21 世纪, 开发可再生能源 (包括太阳能、风能、氢能、核能、生物质能等) 成为各个国家、地区的战略发展任务^[1]。在众多新能源的开发过程中, 太阳能由于资源丰富、绿色环保、价格较低等优势得到迅速发展 (据国家能源局统计数据显示, 截至 2017 年底我国光伏发电新增装机和累计装机规模均位居世界第一, 达到 130 GW, 同比增长 68.7%)。太阳能电池技术的发展通常被划分为 3 个阶段: 第 1 代是以单晶硅为代表的太阳能电池, 占光伏市场份额约 90%^[2], 但价格较贵, 制备过程耗能高、污染大; 第 2 代以碲化镉 (CdTe) 和铜铟镓硒化合物 (CIGS) 为代表的薄膜太阳能电池, 成本较低, 薄膜易实现大批量生产, 但存在器件稳定性差、原料对环境的污染大等问题, 仅在建筑、国防等领域得到发展应用^[3]; 第 3 代是基于新材料和纳米技术的新型太阳能电池, 包括染料敏化太阳能电池 (DSSC)、有机聚合物电池 (OPV)、量子点电池等, 由于制备工艺简单、制造成本低、环境友好、理论能量转换效率高等优点得到广泛研究^[4,5], 但受困于环境稳定性差和转换效率相对不高等影响仅在实验室得到研究。第 3 代新型太阳能电池的探索研究中, 一种新型碘化铅甲胺 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 钙钛矿太阳能电池在较短的时间内展露出强劲的发展势头。碘化铅甲胺是一种理想的光吸收材料, 具有低成本、易溶液加工、高的光吸收系数、光生载流子双极传输、长程载流子传

输、低缺陷态密度以及合适的光学带隙等优点, 使得大幅提高电池的转换效率成为可能, 最近电池的认证效率 (PCE) 已经达到 23.3%^[6]。

2009 年, Miyasaka 等^[7]以 TiO_2 为光阳极, 碘化铅甲胺为光吸收层, 获得了 3.8% 转化效率的太阳能电池, 开启了钙钛矿太阳能电池研究的序幕。2013 年牛津大学的 Snath 等^[8]采用有机金属卤化物钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) 作为吸光材料的全固态钙钛矿太阳能电池被 Science 列为 2013 年度的世界十大科技进展之一, 并称其为太阳能技术中的一个重要突破。此后, 各国学者广泛开展对钙钛矿太阳能电池的研究, 其转换效率不断得到提高, 表 1 总结了钙钛矿太阳能电池的重大发展历程^[6,7,9-14]。由于碘化铅甲胺材料中含有对人体有毒害的铅元素, 一些专家对无铅钙钛矿太阳能电池的研究也取得了一系列重要成果。2017 年, 北京大学 Wang 等^[15]通过搭建的低压辅助设备首次制备出了高质量无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜及其太阳能电池, 基于该薄膜的电池在空气中有良好的稳定性, 对于无空穴传输层的器件在空气中放置超过 4 个月其效率没有衰减。2018 年, 西安交通大学 Wu 等^[16]设计了一种对电池器件结构的双侧界面调控方法, 采用蒸镀旋涂的方式实现了高质量二维 - 三维异质结锡基钙钛矿薄膜的制备, 同时得到了高效率、高稳定性的电池器件, 光电转换效率高达 6.98%, 位于国际锡基无铅钙钛矿太阳能电池最高效率之列。近日, Xiong 等^[17]基于独特的分子设计策略和有机阳离子的精挑细选,

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51062014); 国防基础科研项目 (JCKY2016208A002); 装备预先研究项目 (41423020111); 西安市智能探视感知重点实验室项目 (201805061ZD12CG45); 西安工业大学大学生科技创新基金 (1070214103)

作者简介: 戴中华, 男, 1970 年生, 博士, 教授, 西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710032, 电话: 029-86173335, E-mail: zhundai@mail.xjtu.edu.cn

合成了 23 种三维全有机钙钛矿材料,是世界首例无金属钙钛矿型铁电体,多变的结构和组分对钙钛矿太阳能吸收层材料的设计提供了新思路。

尽管钙钛矿太阳能电池的能量转换效率不断突飞猛进,应该清醒地认识到,薄膜材料和器件的长期稳定性仍然是限制其商业应用的主要难题^[18,19]。钙钛矿太阳能电池的结构如图 1 所示^[20]主要由透明导电基底、电子传输层、光子吸收钙钛矿层、空穴传输层和对电极构成,在工作过程中,水汽、氧气、光照和高温都会影响钙钛矿层的化学稳定性,另外电子传输材料(ETM)、空穴传输材料(HTM)、对电极、离子迁移及制备工艺对器件的稳定性有着决定性的作用。提高钙钛矿太阳能电池的稳定性,是促进其进一步发展和产业化的关键所在,对光伏产业的发展具有重要的现实意义。本文讨论了影响钙钛矿太阳能电池稳定性的几个关键因素,着重于诱发不稳定性机制的理解,寻找改善稳定性的办法。

1 钙钛矿晶体的结构特点

钙钛矿太阳能电池的光子吸收层是一种具有 ABX_3 型钙钛矿结构的薄膜材料,如图 2 所示^[21],甲胺基团 CH_3NH_3 -占据晶胞的 A 位,处于立方体的顶点位置,有时也用 $CH(NH_2)_2^+(FA^+)$ 、 Cs^+ 等代替; B 位原

子多为金属 Pb,同时 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 也有报道,位于立方体的体心位置; X 为 Cl、Br、I 等卤素单原子或混合原子,位于立方体结构面心位置。在这种晶体结构中,晶体结构稳定性和离子半径满足式(1),其中 t 称为容忍因子, r_A , r_B , r_X 分别为 A, B, X 离子的半径(如果 A 或者 B 位存在多个离子,取其平均直径),当 $t=0.9\sim 1.1$ 时才能认为具有钙钛矿结构,并且随着容忍因子的增大,钙钛矿化合物的对称性会随之增加,同时带隙宽度会随之减少^[22]。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \tag{1}$$

目前在高效钙钛矿型太阳能电池中,最常见的钙钛矿材料是碘化铅甲胺 ($CH_3NH_3PbI_3$),晶体中卤素八面体共顶点连接,结构更稳定;晶格空隙大,能容忍较大尺寸的离子掺杂以并促进晶体内产生的缺陷扩散迁移^[23];其带隙约为 1.5 eV,消光系数高,400 nm 厚的薄膜即可充分吸收 800 nm 以下的太阳光,在光电转换领域具有重要的应用价值^[24]。金属离子 B 通常为正二价的铅离子,铅离子具有良好的稳定性,但由于其对环境有危害,因此通常用 Ge, Sn, Ti 等元素替代。 $Sn-X-Sn$ 的键角更大,能隙更窄, $ASnX_3$ 表现出很高的开路电压和良好的光电特性,电压损失很小,但 Sn 离子容易被氧化而导致元素稳定性差,因此需要将铅和锡按一定比例结合,以此降低锡元素带来的不稳定性, Kanatzidis 等^[25]采用 Sn 代替部分的 Pb 成功制备出 $CH_3NH_3Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 薄膜,光吸收扩展到近红外区 (~ 1050 nm),并且获得最大的短路光电流密度 (~ 20 mA cm^{-2})。

2 光照、水汽、氧气等条件下器件的化学稳定性

钙钛矿太阳能电池长期暴露在环境中易受到水汽、氧气、光照的单一或者协同影响,钙钛矿薄膜发生公式(2)~(5)的可逆分解反应,造成电池效率衰减甚至失效。公式(2)逆向反应是钙钛矿材料的合成反应(可以通过旋涂法、共蒸汽沉积、蒸汽辅助沉积等方

表 1 钙钛矿太阳能电池发展历程

Table 1 Development of perovskite solar cells

Years	Group	PCE/%	Ref.
2009	Miyasaka	3.8	[7]
2010	N. G. Park	9.7	[9]
2013	M. Grätzel	15	[10]
2014	Yang	19.3	[11]
2015	Sang Il Seok	20.1	[12]
2016	M. Grätzel	20.5	[13]
2017	Sang Il Seok	22.1	[14]
2018	Jingbi You	23.3	[6]

Note: PCE-power conversion efficiency

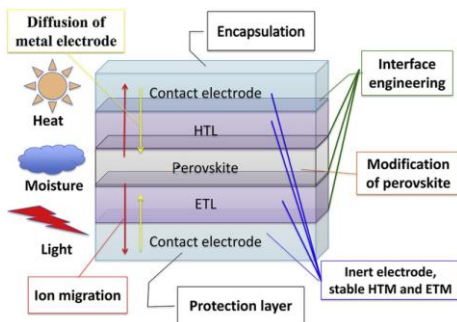


图 1 钙钛矿太阳能电池稳定性的影响因素

Fig.1 Affecting factors of the stability of perovskite solar cells^[20]

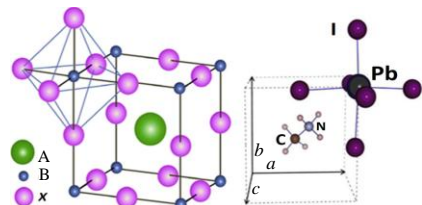
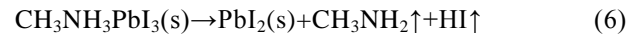
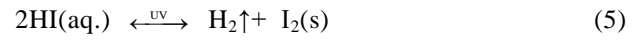
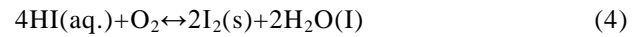
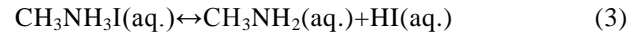
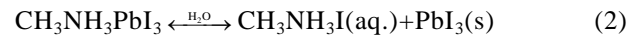


图 2 有机-无机杂化钙钛矿型晶体结构

Fig.2 Structure of perovskite crystal^[21]

法制得), 正向反应为碘化铅甲胺的水解反应, 分解产物碘化甲胺在氧气/光照条件下又进行公式(3)可逆反应, 其中液态的 HI 在氧气存在时被氧化成固体碘单质, 同时在光照下通过光化学反应生成氢气和碘单质。公式(4)和公式(5)可逆反应在氧气和光照条件下不断地消耗碘化氢的量, 使公式(3)可逆反应不断向右进行, 进而消耗碘化甲胺的量, 最终促使公式(2)不断朝正向进行, 碘化铅甲胺逐渐被分解。Huang 等^[26]总结了钙钛矿材料在水汽、高温、光照和氧气条件下发生的分解反应, 并提出在潮湿环境下钙钛矿材料分解的更快。Rajan 等^[27]研究水汽和光照作用下钙钛矿薄膜的稳定性时发现在暗处单一的潮湿因素(RH>70%)仅表现出轻微的降解, 当加入光照后稳定性迅速变差, 如图3所示, 表明多因素协同作用是引起钙钛矿薄膜不稳定性的最重要原因。薄膜材料在温度升高时也表现出效率衰减, Philippe 等^[28]研究了在惰性气氛(Ar气)无水汽的条件下, 碘化铅甲胺薄膜在100 °C短暂曝光后发生公式(6)分解反应, 提高加热温度至200 °C, 碘化铅甲胺全部分解。从分子动力学角度分析, 水分子分离出氧负离子和氢离子, 其中氧负离子与MA⁺结合, 而H⁺与[PbI₃]⁻结合, 这个过程大大减弱了甲胺离子与碘化铅离子的键合。Fang 等^[29]研究水分子是以负氧离子的形式进入到碘化铅离子中2个碘原

子间, 利用氧和碘离子的排斥作用推动碘远离, 然后高电负性的碘离子从MA⁺中捕获质子形成HI, 最后HI与水分子结合分离出去, 剩下PbI₂和CH₃NH₂, 从而引起电池失效。



何泓材等^[30,31]提出通过良好的封装技术提升钙钛矿材料的稳定性, 这种方法可以一定程度或者在一定时段抵抗水氧的侵蚀, 但是需要服役数十年的器件仅依靠封装技术隔绝水氧等环境的侵蚀有些严苛, 另外封装好的器件在工作过程中温度的上升也会引起钙钛矿材料的分解, 所以目前行之有效的是从薄膜材料本身掺杂改性进而提升稳定性。Park 等^[32]用0.1 mol的Cs⁺取代甲脒基团(FA⁺), 器件的光电转换效率达到16.5%, 另外由于铅-碘八面体的体积收缩, 甲脒离子与碘离子距离缩短, 相互作用力增强, 提升了薄膜的湿度稳定性和光照稳定性。同样, 在X位用氯、溴离子或者类卤化物硫氰根离子(SCN⁻)取代碘离子, 有利于改善钙钛矿薄膜的稳定性。由于氯离子比碘离子半径小得多, 化学活性也不如碘离子, Yang 等^[33]用氯离子

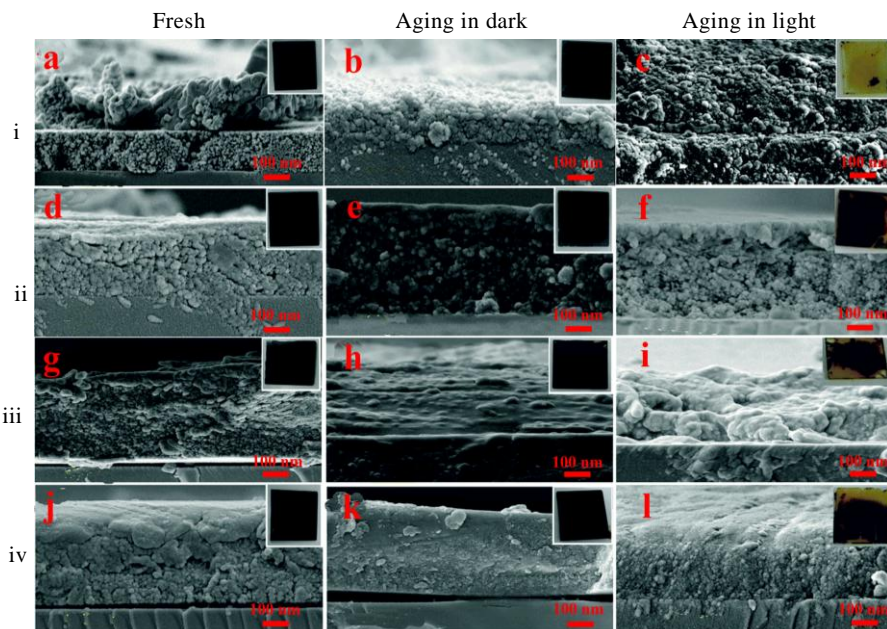


图3 不同PVP含量的钙钛矿薄膜在空气中, 高湿度的黑暗和光照条件下的截面FESEM照片

Fig.3 Representative cross sectional FESEM images of all the pure and PVP-incorporated perovskite films (fresh, in dark and light stored at high humidity) and recorded after a notable degradation is tracked in each film; (i) 0 wt% PVP (600 h in dark, 100 in light), (ii) 5 wt% PVP (800 h in dark, 300 in light), (iii) 10 wt% PVP (1800 h in dark, 600 in light), and (iv) 20 wt% PVP (2000 h in dark, 800 in light)

替换碘离子,并用二次质谱法追踪发现氯离子没有进入到钙钛矿结构中,而是分布在晶界附近,造成钙钛矿材料的稳定性增强。Yan 等^[34]用硫氰根离子取代碘离子并采用旋涂法制备出高质量的 $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ 薄膜,光电转换效率达到 15.12%,未封装情况下研究其在湿度 70% 环境下保持 500 h,效率保持初始的 86.7%。另外,混合型掺杂也能显著提高钙钛矿太阳能电池的稳定性。Liu 等^[35]用 Cs^+ 取代甲脒基团(FA^+), Br^- 取代 I^- 制备出全无机钙钛矿 CsPbBr_3 薄膜材料,在 25 °C 相对湿度 90%~95% 的环境中存放 3 个月,光电转换效率仅下降 1.13%。Grätzel 等^[36]设计出一种组成为 $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{(100-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 的多组元混合钙钛矿太阳能电池,发现通过 Cs^+ 的掺杂改善了钙钛矿薄膜的温度稳定性并且光伏电池工作 250 h 后效率仍能保持 18%~21.1%,由于温度稳定性的提升对于薄膜的制备也更有利,很大程度上减少了杂相的产生。

综上可知,光照、水汽、氧气、高温条件对钙钛矿太阳能电池的稳定性影响机理复杂,对钙钛矿材料进行掺杂可以有效地提升电池的稳定性,并且兼顾了高的转换效率。目前,二维钙钛矿材料的稳定性好,但是组装后效率并不高,三维钙钛矿材料的效率高但是稳定性差,而通过二维-三维钙钛矿材料复合能够兼顾稳定性与转换效率^[37]。

3 载流子传输层的优化

3.1 电子传输层(ETL)与稳定性

钙钛矿太阳能电池的电子传输层位于钙钛矿薄膜层与透明电极之间,具有高的电子迁移率,导带宽度低于钙钛矿材料的导带宽度,便于接受钙钛矿层传输的电子,能够阻止钙钛矿层的载流子与 FTO 中的载流子复合,常用的材料有 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 SnO_2 等^[38-44]。Snaith 等^[45]发现在紫外线照射下 TiO_2 价带中出现空穴,会与表面氧自由基反应,最终出现深层的大量陷阱位点,随着光生电子注入 TiO_2 的导带,会被牢牢捕获与空穴结合,导致光生电流降低。后来为了解决氧气存在时 ETL 的不稳定性,一方面他们发现陷阱数量与氧分压有关,通过在器件封装过程中内充满氮气,很好地解决了这个问题,另外在钙钛矿薄膜层与 ETL 中加入 CsBr 对界面进行修饰,可以有效降低界面处的缺陷密度,实验用 CsBr 改性的器件在空气中用紫外线照射 20 min 后,光电转换效率保持在初始的 70% 以上,而对照未做修饰的器件光电转换效率几乎降低至零^[46,47]。Ma 等^[48]从另一个角度通过使用 n 型半导体材料例如 ZnO 替代 TiO_2 , 激发出更多的电子空穴对,显著改善了电子传输层的导电能力。Li 等^[49]用 Ti 层(10 nm)覆盖在钙

钛矿层表面取代 ETL, 设计出 ITO/PTAA/ MAPbI_3 /Ti/Cathode 的电池结构,电池效率达到 18.1%,这种金属与吸光层材料直接接触有利于降低接触电阻,有效抑制阴极金属在钙钛矿器件中的扩散,从而有助于保护器件结构的完整性和稳定性;另一方面,在 Ti 层与 MAPbI_3 钙钛矿层的界面处, Ti 与甲脒离子(MA^+)容易结合形成 Ti-N 键,能够抑制 MAPbI_3 因表层 MA^+ 的挥发而引起的分解,提高了器件的稳定性。Que 等^[50]在钙钛矿层上旋涂氧化铟薄膜作为电子传输层材料,制得的电池效率达到 15.3%,并且在暗室干燥空气中存放 3 个月后,电池效率衰减 6% 左右,进一步在氧化铟下方插上一薄层 TiO_x , 显著提高了电子传输层的空穴阻挡能力,电池效率提高到了 16.38%,表现出很好的器件稳定性。Hou 等^[51]设计一种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /PCBM 复合电子传输层,提高了电子迁移率和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的结晶性,未封装的电池在室温暗场下 45 d 后电池效率仍能保持在初始值的 95% 以上。

电子传输材料的优化不仅可以获得更高的转换效率并且能够增强器件的稳定性。电子传输材料应该具有良好导电性、高的离子迁移率,而且与钙钛矿材料要有较好的能级匹配性,与钙钛矿层以及其他功能层较高的理化兼容性,能够阻止金属电极扩散至钙钛矿层。

3.2 空穴传输层(HTL)与稳定性

钙钛矿太阳能电池的空穴传输层一般采用有机传输材料(Spiro-OMeTAD、PEDOT:PSS 等)或者无机传输材料(CuI , CuSCN , NiO_x 等),要求其具有良好的空穴传导性并且能够有效的阻挡电子的传输、可以和钙钛矿材料形成合适的能级匹配、光线透过性好以及高稳定性,与钙钛矿层和其他功能层较好的理化兼容性。Bruder 等^[52]以 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层材料,研究发现温度升高对空穴传输层中晶畴的结晶和生长起促进作用,由于在界面层之间和微孔上的结晶,大大减少了空穴传输层的孔活性和导电性能,导致太阳能电池的效率衰减。为了改善孔的移动性和导电性,通常用 Li-TFSI 和 4-叔丁基吡啶(tBP)作为有机 p 型半导体的掺杂剂,但是 Li-TFSI 具有很强的吸湿性,水汽易于通过 HTM 渗透到钙钛矿层的表面,导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的分解。Rafael 等^[53]利用 UV-vis 光谱分析证明了以 Li-TFSI 和 tBP 作为掺杂剂的空穴传输材料加速了在空气和惰性气氛下的光诱导氧化,螺旋结构降解是导致钙钛矿太阳能电池效率衰减的主要机制。此外,在光照和氧气的条件下长时间暴露有机 n 型半导体中的碳-碳双键会发生断裂,这会导致导电性的降低和效率的降低。无机材料作为空穴传输层不含碳-碳双键,制得的电池更加稳定,西安交通大学 Que

等^[54]采用液相沉积法制备了以氧化镍纳米薄膜作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池,如图 4 所示,低温沉积的 NiO_x 薄膜与钙钛矿吸光层能带匹配性好,获得了高效的有机-无机复合钙钛矿太阳能电池,在玻璃衬底上电池器件的功率转换效率达到了 16.47%,另外对空穴传输层和钙钛矿层之间的界面优化,也大大降低了载流子的损失。复旦大学 Zheng 等^[55]在空穴传输层和钙钛矿层之间引入 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 量子点来调控平面型钙钛矿太阳能电池,研究发现当 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 量子点价带底低于 MAPbI_3 钙钛矿材料的价带顶时,会阻挡空穴从钙钛矿层向空穴传输层的传输,导致电池性能下降;相反,如果 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 量子点价带顶高于 MAPbI_3 钙钛矿材料的价带顶,而低于空穴传输材料的价带顶时,会极大地促进空穴的传输,因此,通过改变 Br 和 I 的比例能够调整 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 量子点的带隙,使其更好地与 MAPbI_3 层和空穴传输层的能带相匹配,最终减少空穴在界面处的损失,更有利于空穴的抽取,提高钙钛矿太阳能电池的填充因子、短路电流和转换效率。

无空穴传输层的器件也得到广泛的研究。Mei 等^[56]用 5-AVA 掺杂改性钙钛矿材料制备出高质量薄膜并且设计出 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3/\text{C}$ 无空

穴型的电池结构,转换效率达到 12.8%,在 80~85 °C 存放 90 d,效率也几乎无衰减。Ye 等^[57]设计的一种无空穴转移层和介孔骨架层的钙钛矿太阳电池,其光电转换效率高达 10% 以上,在 TiO_2 致密空穴阻挡层与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 间形成了内建电场,有利于光生载流子导出到外电路,又可有效抑制光生电子的回流及复合,确保了电池的正常工作及较高的光电转换效率。

为了提高空穴传输层的稳定性,需要寻找更加高效、更加经济的空穴传输材料。有机传输材料能够实现更高的转换效率,但是空穴传输效率低,而且 Spiro-OMeTAD 的价格昂贵;无机传输材料的研究起步晚,虽然可以实现的转换效率不高,但制备工艺简单,电池的稳定性较好。空穴传输层目前存在较大的改善空间,寻找更加经济更高效的空穴传输材料和设计无空穴传输层的器件具有重要意义。

4 制备工艺的优化

制备钙钛矿薄膜的常用方法有旋涂法、双源共蒸发法、蒸汽辅助溶液法等,由于制备工艺条件的不同,对电池的性能影响较大。Thelakkat 等^[58]用气相辅助结晶法制备的碘化铅甲胺薄膜在环境湿度约 50%RH 下储存 3 个月左右发现没有明显降解,而通过一步和两步法旋涂制备的薄膜在相同环境下 5 d 后分解形成 PbI_2 。Liu 等^[59]用真空沉积的方法制备出高质量的钙钛矿薄膜,得到未封装的器件在暴露的环境条件下工作 1488 h 后效率仅衰减 7%,而采用溶液法处理的电池在最初的 144 h 就大幅衰减了 30%。另外,电池的光伏性能很大程度上依赖于 MAPbI_3 钙钛矿沉积在介孔薄膜表面的覆盖率、形貌和残留 PbI_2 的情况,同样上文已多处提到钙钛矿薄膜易受到水汽,光照、温度、氧气等环境条件的作用分解失效,因此钙钛矿太阳能电池的制备要在真空或者手套箱中进行。但是,一些研究结果表明环境中的水分并非完全不利于钙钛矿薄膜的稳定性。Bass 等^[60]认为少量的水分可能对钙钛矿薄膜的形成会产生积极影响,发现在无水汽条件下制备的钙钛矿是结晶性差的粉末,而暴露在含有少量水分的环境中,结晶性差的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 粉末转变为四方晶胞或者立方晶胞,改善了钙钛矿的形核和结晶。Li 等^[61]发现水蒸气分子促进了钙钛矿材料在晶界和空隙区的溶解和再结晶过程,造成钙钛矿薄膜空隙减少、结晶度提高,光伏性能提升,制得的薄膜在室温下没有做退火处理光电转换效率可以达到 16.4%。Meng 等^[62]研究了湿度对两步旋涂钙钛矿结晶过程的影响,结果表明 RH 低于 60% 对制备高质量钙钛矿薄膜几乎没有任何破坏作用。Adachi 等^[63]观察到钙钛矿

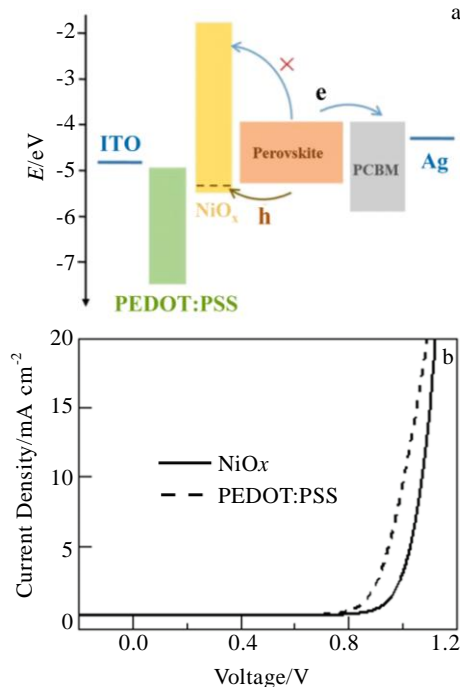


图 4 基于 NiO_x 的钙钛矿太阳能电池能带示意图和基于 NiO_x 和 PEDOT:PSS 薄膜的钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线

Fig.4 Schematic band diagram of the NiO_x -based perovskite solar cell (a) and dark J - V curves for the fabricated devices based on PEDOT:PSS and NiO_x films (b)^[54]

太阳能电池经连续光照后会降解形成空穴陷阱，并认为这是在水汽存在下光照降解的结果，实验了在 500 h 光照后，氮气环境下制备的电池的 PCE 下降到初始值的 81% 左右，而在空气中制备的器件的 PCE 仅下降了 10% 左右。Tom 等^[64]研究了 Spiro-Ome TAD 在不同气体环境干燥过程中的变化，发现有氧环境有助于提升 Spiro-OMeTAD 的稳定性，实验在干燥的空气中电池表现出最高的 PCE 为 11.2%，而在真空或 N₂ 气氛中制备的装置的 PCE 分别为 5.4% 或 7.2%。

钙钛矿薄膜的制备方法、制备环境以及退火温度等实验条件的选择不仅对薄膜的结构和形貌有直接影响，对钙钛矿的稳定性也有重要影响，中等湿度、空气环境、高结晶度致密薄膜的沉积方法对电池的稳定性都是有利的。因此，进一步探索制备工艺与稳定性的关系，将有利于改善电池的稳定性。

5 总结与展望

通过对水汽、光照、氧气、高温环境下钙钛矿太阳能电池的稳定性以及电子传输层、空穴传输层、钙钛矿层的制备方法与电池稳定性的关系分析，得到以下结论：（1）相较 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜材料，单一或多离子（Cs⁺，SCN⁻，FA⁺）掺杂型钙钛矿、混合卤素钙钛矿、二维层状钙钛矿以及添加剂增强的钙钛矿材料均有利于改善钙钛矿太阳能电池的稳定性；（2）使用疏水性强和改性的 TiO₂ 作为电子传输层是改善电池湿度稳定性的有效方法；（3）有机空穴传输层中的碳-碳双键容易受温度和光照的影响，而采用如 NiO_x 和掺杂的 NiO_x，CuI，CuSCN，Cu₂O 等无机 HTM 能表现出良好的稳定性；（4）在中等湿度空气环境中沉积的高结晶度致密薄膜有利于提高电池的光电转换效率和稳定性。

随着对新型清洁能源的需求不断增加，钙钛矿太阳能电池具有巨大的潜力推动光伏产业的发展。目前需要解决的问题包括：（1）虽然适当的封装技术可以抑制由水、氧气引起的钙钛矿材料降解问题，但光照和热量引发的电池性能衰减应通过寻找稳定性更加强的材料或建立界面工程等方法实现钙钛矿太阳能电池户外工作的长期稳定性；（2）实现制备大面积高质量的钙钛矿薄膜，目前在实验室制备的薄膜面积尚达不到商业使用的要求；（3）在不降低电池效率前提下使用环保型材料以解决铅污染的问题；（4）钙钛矿单晶由于低的缺陷密度和较少的界面缺陷，热稳定性和空气稳定性相对较好，但更高效的单晶生长方法和工艺还有待进一步探索；（5）对钙钛矿太阳能电池建立有效的器件寿命评价标准具有重要的现实意义。

参考文献 References

- [1] Bull S R. *Proceedings of the IEEE*[J], 2001, 89(8): 1216
- [2] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. *Journal of Applied Physics*[J], 1954, 25(5): 676
- [3] Liang D, Kang Y, Huo Y *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(10): 4850
- [4] Mathew S, Yella A, Gao Peng *et al.* *Nature Chemistry*[J], 2014, 6(3): 242
- [5] Gong Jiawei, Sumathy K, Qiao Qiquan *et al.* *Renewable & Sustainable Energy Reviews*[J], 2017, 68(1): 234
- [6] Lei Meng, You Jingbi, Yang Yang *et al.* *Nature Communications*[J], 2018, 9: 5265
- [7] Kojima A, Teshima K, Miyasaka T *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(17): 6050
- [8] Liu Mingzhen, Johnston M B, Snaith H J. *Nature*[J], 2013, 501(7467): 395
- [9] Kim H S, Lee C R, Park N G *et al.* *Scientific Reports*[J], 2012(2): 591
- [10] Kim H S, Lee J W, Grätzel M *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(6): 2412
- [11] Zhou Huanping, Chen Qi, Yang Yang *et al.* *Science*[J], 2014, 345(6196): 542
- [12] Yang W S, Noh J H, Seok Sang II *et al.* *Science*[J], 2015, 348(6240): 1234
- [13] Li Xiong, Bi Dongqin, Grätzel M *et al.* *Science*[J], 2016, 353(6294): 58
- [14] Yang W S, Park B W, Seok Sang II *et al.* *Science*[J], 2017, 356(6345): 1376
- [15] Wu Cuncun, Zhang Qiaohui, Wang Shufeng *et al.* *Advanced Science*[J], 2017, 5(3): 1700759
- [16] Ran Chenxin, Xi Jun, Wu Zhaoxin *et al.* *American Chemical Society Energy Letters*[J], 2018, 3(3): 713
- [17] Ye Hengyun, Tang Yuanyuan, Xiong Rengen *et al.* *Science*[J], 2018, 361: 151
- [18] Leijtens T, Eperon G E, Noel N K *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(20): 1500963
- [19] Sharhbaz M, Wang Hongxia. *Solar Energy*[J], 2016, 123: 74
- [20] Chen Jianqing, Cai Xin, Yang Donghui *et al.* *Power Sources*[J], 2017, 355: 98
- [21] Cao Chenghao, Zhang Chujun, Yang Junliang *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(8): 2742
- [22] Koh T M, Fu Kunwu, Fang Yannan *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(30): 16458
- [23] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P *et al.* *Advanced*

- Functional Materials*[J], 2014, 24(1): 151
- [24] Soumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G. *Inorganic Chemistry*[J], 2013, 52(15): 9019
- [25] Feng Hao, Stoumpos C C, Kanatzidis M G *et al.* *American Chemical Society*[J], 2015, 137(35): 11445
- [26] Wang Ze, Shi Zejiao, Huang Wei *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2017, 56(5): 1190
- [27] Manshor N A, Wali Q, Rajan *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18 (31): 21 629
- [28] Philippe B, Park B W, Lindblad R *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(5): 1720
- [29] Fang Hong, Jena P. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(13): 4728
- [30] Chen Haijun(陈海军), Wang Ning(王 宁), He Hongcai(何泓材). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2014, 11: 24
- [31] Jiang Ziheng(蒋子恒), Zhang Xuan(张 璇), Shen Qiuwan(沈秋婉) *et al.* *Energy Chemical Industry*(能源化工)[J], 2018, 39(3): 1
- [32] Lee J W, Kim H S, Park N G *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(20): 1 501 310
- [33] Yang Bin, Keum J, Ovchinnikova O S *et al.* *American Chemical Society*[J], 2016, 138(15): 5028
- [34] Tai Qidong, You Peng, Yan Feng *et al.* *Nature Communications*[J], 2016, 7: 11 105
- [35] Liang Jia, Zhao Peiyang, Liu Jie *et al.* *American Chemical Society*[J], 2017, 139(40): 14 009
- [36] Saliba M, Matsui T, Grätzel M *et al.* *Energy Environmental Science*[J], 2016, 9(6): 1989
- [37] Chen Jian, Miu Weifeng, Wang Jilin *et al.* *Materials Review A*[J], 2018, 32(7): 2151
- [38] Niu Guangda, Guo Xudong, Wang Liduo. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(38): 11842
- [39] Zhou Huawei, Shi Yantao, Wang Kai *et al.* *Physical Chemistry C*[J], 2015, 119(99): 4600
- [40] Chung In, Lee B, He Jiaqing *et al.* *Nature*[J], 2012, 485(7399): 486
- [41] Song Jiaying, Zheng Enqiang, Liu Leijing. *Chem Sus Chem*[J], 2016, 9(18): 2640
- [42] Guarnera S, Abate A, Zhang Wei *et al.* *Physical Chemistry Letters*[J], 2015, 6(3): 432
- [43] Omahony F T F, Lee Y H, Jellett C *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(14): 7219
- [44] Idigoras J, Todinova A, Valencia J R *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(19): 13 583
- [45] Li Wenzhe, Zhang Wei, Snaith H J *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2016, 9(2): 490
- [46] Xu Dong, Xiang Fang, Lv Minghang *et al.* *Science Bulletin*[J], 2016, 61(3): 236
- [47] Li Yanbo, Jason K C, Carolin M S *et al.* *Nature Communications*[J], 2016, 7: 12 446
- [48] Xu Tingting, Chen Lixin, Ma Tingli *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18: 27026
- [49] Chen Tao, Shi Tongfei, Li Xinhua *et al.* *Solar RRL*[J], 2018, 2(11): 167
- [50] Chen Peng, Yin Xingtian, Que Wenxiu *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 938
- [51] Hou Qinzi, Ren Jing, He Hongcai *et al.* *Chem Electro Chem*[J], 2018, 5(5): 726
- [52] Malinauskas T, Tomkutte L D, Bruder I *et al.* *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(21): 11 107
- [53] Rafael S S, Mas M E. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2016, 158: 189
- [54] Yin Xingtian, Chen Peng, Que Wenxiu *et al.* *American Chemical Society Nano*[J], 2016, 10(3): 3630
- [55] Cha Mingyang, Da Peimei, Zheng Gengfeng *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(27): 8581
- [56] Mei Anyi, Li Xiong, Liu Linfeng *et al.* *Science*[J], 2014, 345(6194): 295
- [57] Liu Ying, Ji Shulin, Ye Changhui *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(28): 14 902
- [58] Gujar T P, Thelakkat M. *Energy Technology*[J], 2016, 4(3): 449
- [59] Zhang Jing, Zhao Yongle, Liu Shengzhong *et al.* *Royal Society of Chemistry Advances*[J], 2016, 6(96): 93 525
- [60] Bass K, Mcanally R E, Zhou Shiliang *et al.* *Chemical Communications*[J], 2014, 50(99): 15 819
- [61] Wang Binbin, Zhang Zhiguo, Li Yongfang *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(44): 17 267
- [62] Xu Yuzhuan, Zhu Lifeng, Meng Qingbo *et al.* *Chemphyschem*[J], 2016, 17(1): 112
- [63] Qin Chuanjiang, Matsushima T, Adachi C *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(3): 466
- [64] Sheikh A D, Bera A, Tom W *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2015, 137: 6

Research Progress in Stability of Perovskite Solar Cells

Dai Zhonghua, Xie Jinglong, Liu Weiguo, Ge Shaobo, Zhou Shun, Zhu Yuanchao

(Shaanxi Province Key Laboratory of Thin Films Technology and Optical Test,

Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

Abstract: This paper reviews the development of perovskite solar cells at first. Then, we summarize some important factors that affect the stability of perovskite solar cells, including water vapor, oxygen, lights, high temperature conditions, electron transport layer (ETL), hole transport layer (HTL) and preparation methods. Meanwhile, we focus on the understanding of the instability mechanism and find some ways to improve the stability of cells. In the end, based on the current research, we forecast the development of perovskite solar cells.

Key words: perovskite solar cells; stability; conversion efficiency; carrier transport layer; films

Corresponding author: Dai Zhonghua, Ph. D., Professor, School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, P. R. China, Tel: 0086-29-86173335, E-mail: zhdai@mail.xjtu.edu.cn