

钙钛矿太阳能电池

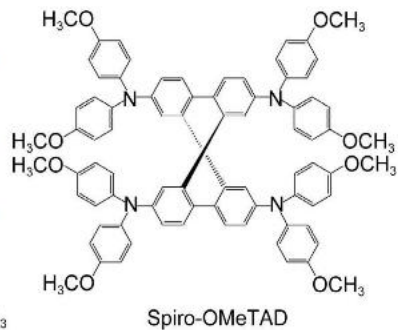
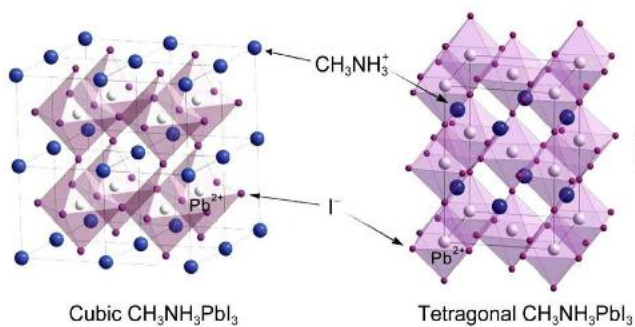
Perovskite Solar Cell

结构

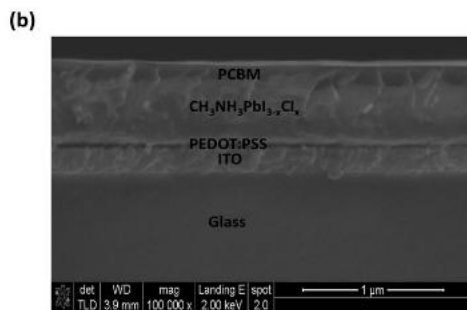
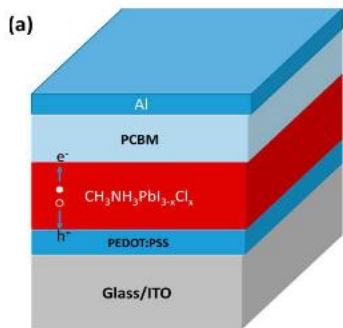
- ▶ 钙钛矿结构是一种具有 ABX_3 晶型的奇特结构，呈现出丰富多彩的物理性质包括绝缘体、铁电、反铁磁、巨磁/庞磁效应，著名的是具有超导电性。这种 ABX_3 型钙钛矿结构以金属 Pb 原子为八面体核心、卤素 Br 原子为八面体顶角、有机甲氨基团位于面心立方晶格顶角位置，这种有机卤化物钙钛矿结构的特点是：
 - ▶ 1) 卤素八面体共顶点连接，组成三维网络，根据 Pauling 的配位多面体连接规则，此种结构比共棱、共面连接稳定。
 - ▶ 2) 共顶连接使八面体网络之间的空隙比共棱、共面连接时要大，允许较大尺寸离子填入，即使产生大量晶体缺陷，或者各组成离子的尺寸与几何学要求有较大出入时，仍然能够保持结构稳定；并有利于缺陷的扩散迁移。

材料结构

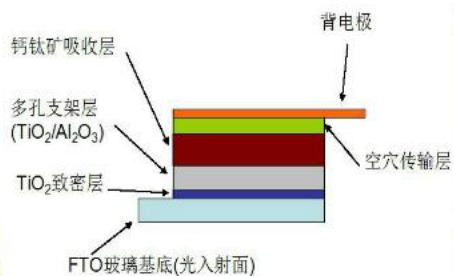
► 以下为典型的钙钛矿晶体结构和与之匹配的高效空穴传导材料结构



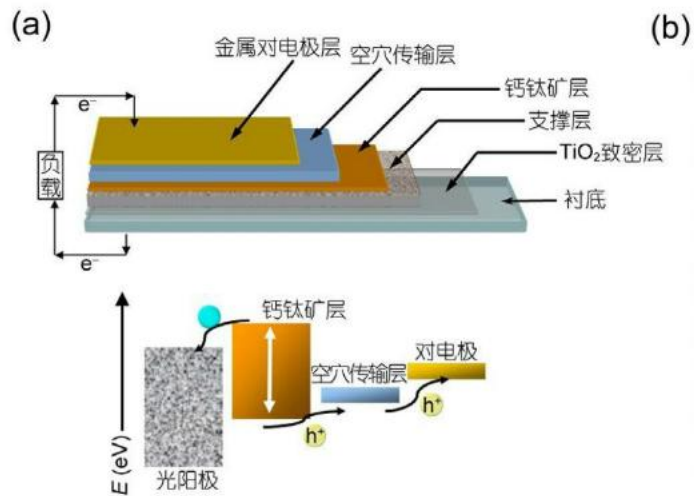
典型电池结构



VOL. 8 ■ NO. 2 ■ 1674-1680 ■ 2014 ACS NANO
www.acsnano.org

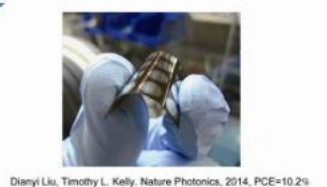
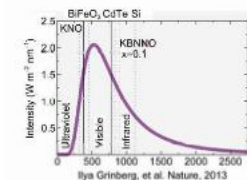
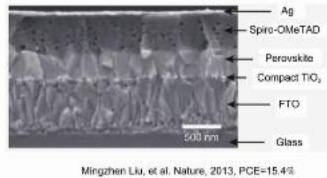
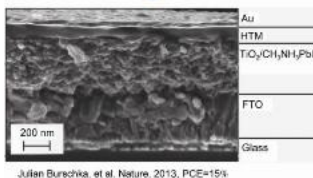
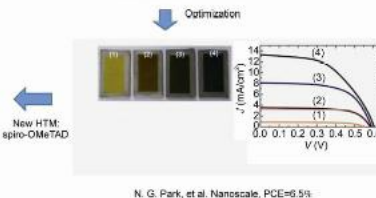
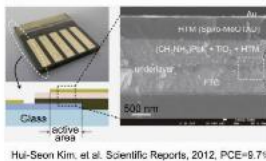
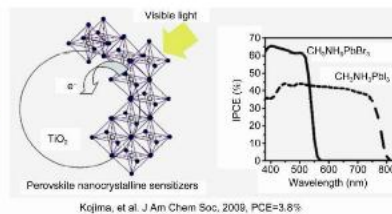
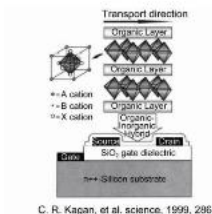


原理



发展状况

- 从2009年至今，发展十分迅速，已有接近20%的光电转化率。右图为领域上的重大进展。



起源

- ▶ 在2009年试制时，Akihiro Kojima首次将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 制备成量子点(9-10nm)应用到太阳能电池中(DSSC)，研究了在可见光范围内，该类材料敏化 TiO_2 太阳电池的性能，获得3.8%的光电效率。

J|A|C|S
COMMUNICATIONS

Published on Web 04/14/2009

Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells

organized on TiO_2 as n-type semiconductors. Solar energy was converted with an efficiency of 3.8% on a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based cell, while a high photovoltage of 0.96 V was obtained with a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -based cell.

迅速发展

- ▶ 到2011年，研究者将实验方案进行了改进与优化，制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点达到2-3mm，电池效率增加了一倍达到6.54%

Cite this: *Nanoscale*, 2011, **3**, 4088

www.rsc.org/nanoscale

COMMUNICATION

6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell†

Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park and Nam-Gyu Park*

Received 19th July 2011, Accepted 15th August 2011

DOI: 10.1039/c1nr10867k

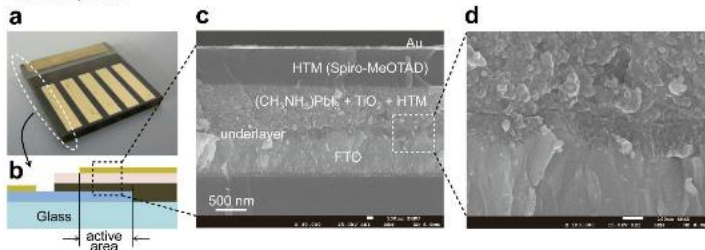
- ▶ 但是由于部分金属卤化物在液态电解质中发生溶解，很大程度上降低了电池的稳定性与使用寿命，这是该电池的致命缺点。

2012年

- ▶ 解决这一问题，就是将Spiro-OMeTAD作为有机空穴传输材料应用到钙钛矿电池中，换上这种材料后，钙钛矿电池稳定性和工艺重复性大大提高。

Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%

Hui-Seon Kim¹, Chang-Ryul Lee¹, Jeong-Hyeok Im¹, Ki-Beom Lee¹, Thomas Moehl², Arianna Marchioro²,
Soo-Jin Moon², Robin Humphry-Baker², Jun-Ho Yum², Jacques E. Moser², Michael Grätzel²
& Nam-Gyu Park¹

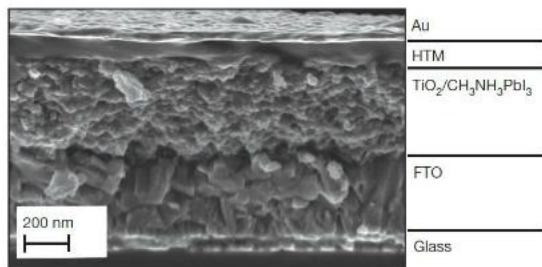


2013年

- ▶ 后来，随着工艺不断优化，转换效率仅约半年时间就猛增至15%。

Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells

Julian Burschka^{1*}, Norman Pellet^{1,2*}, Soo-Jin Moon¹, Robin Humphry-Baker¹, Peng Gao¹, Mohammad K. Nazeeruddin¹ & Michael Grätzel¹



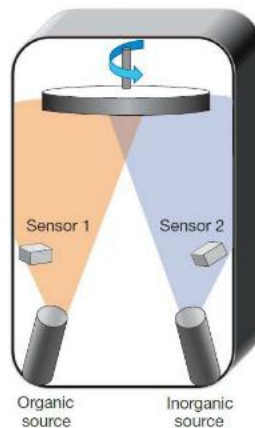
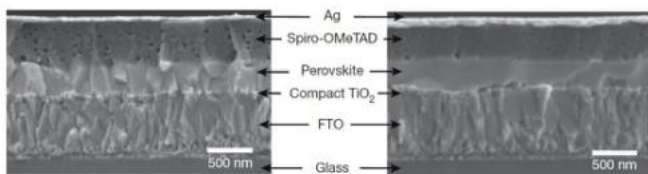
- ▶ 利用序列沉积的方法制备钙钛矿电池，改进了原有的一步制备法，获得了效率达15%的有机金属卤化物钙钛矿基太阳能电池

2013年

- ▶ 用气相蒸发法制备了钙钛矿平面异质结电池，摆脱了复杂的纳米结构，得到了效率高达 15.4% 的器件。

Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition

Mingzhen Liu¹, Michael B. Johnston¹ & Henry J. Snaith¹



今年

► 最高转化率已接近20%。

Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells

Huanping Zhou,^{1,2*} Qi Chen,^{1,2*} Gang Li,¹ Song Luo,^{1,2} Tze-bing Song,^{1,2}
Hsin-Sheng Duan,^{1,2} Ziruo Hong,¹ Jingbi You,¹ Yongsheng Liu,^{1,2} Yang Yang^{1,2†}

Advancing perovskite solar cell technologies toward their theoretical power conversion efficiency (PCE) requires delicate control over the carrier dynamics throughout the entire device. By controlling the formation of the perovskite layer and careful choices of other materials, we suppressed carrier recombination in the absorber, facilitated carrier injection into the carrier transport layers, and maintained good carrier extraction at the electrodes. When measured via reverse bias scan, cell PCE is typically **boosted to 16.6% on average, with the highest efficiency of ~19.3%** in a planar geometry without antireflective coating. The fabrication of our perovskite solar cells was conducted in air and from solution at low temperatures, which should simplify manufacturing of large-area perovskite devices that are inexpensive and perform at high levels.

研究热点和方向



一、钙钛矿极高吸光能力的微观机理

- ▶ 这种新型钙钛矿吸光材料的最大优点是它的吸光系数很大，吸光能力比传统染料高10倍以上，到目前为止其微观机理都没有定论。

二、光生载流子的产生机理

- ▶ 现有的理论解释存在两种机理的争论：激发电子-空穴对(自由电荷)机理和激发激子机理，搞清楚光生载流子的产生机理将对大幅提高其转换效率至关重要；此外，在有机金属卤化物钙钛矿太阳能电池中是否存在内建电场，以及内建电场如何以如此低的能耗下驱动载流子输运和分离也是一个尚待解决的问题。

三、高效能量转换的机理

- ▶ 在钙钛矿太阳能电池中，Grätzel 等利用序列沉积方法制备了分散质 TiO_2 纳米骨架，将有机金属卤化物钙钛矿吸收层夹在透明电极与空穴传输层之间，整个器件由空穴传输所主导；

Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells

Julian Burschka^{1*}, Norman Pellet^{1,2*}, Soo-Jin Moon¹, Robin Humphry-Baker¹, Peng Cao¹, Mohammad K. Nazeeuddin¹ & Michael Grätzel¹

- ▶ 而 Snaith 等则利用包覆钙钛矿的 Al_2O_3 纳米介孔材料来代替 TiO_2 ，获得了优于 15% 的转换效率，并且发现电子输运主导了整个转换过程；因此，需要深入研究其中的机理与制约效率进一步提高的关键因素。

Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency†

Cite this: *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 1142

Konrad Wojciechowski, Michael Saliba, Tomas Leijtens, Antonio Abate and Henry J. Snaith*

四、制备无铅钙钛矿材料

- ▶ 现在的有机金属卤化物钙钛矿材料含有铅元素，在国际许多地方已被列为禁止使用的材料，如何通过金属元素替代的方法找到同等或更高转换效率的无铅钙钛矿吸收材料依然是一个挑战。

五、氧化物钙钛矿太阳能材料

- ▶ 除了有机/无机复合钙钛矿材料以外，具备高吸光性能的氧化物钙钛矿材料也引起了大量的关注：

LETTER

doi:10.1038/nature12622

Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials

Ilya Grinberg¹, D. Vincent West², Maria Torres³, Gaoyang Gou¹, David M. Stein², Liyan Wu², Guannan Chen³, Eric M. Gallo³, Andrew R. Akbashev³, Peter K. Davies², Jonathan E. Spanier³ & Andrew M. Rappe¹

- ▶ 所以也必须研究一些能带合适、吸光能力强的无机氧化物钙钛矿材料在高效能量转换方面的潜能。

六、具有梯度能带的钙钛矿吸光材料

- ▶ 如果能够通过元素替代或掺杂的方法，制备出具有梯度能带的新型钙钛矿吸光材料，就可以制备类似于半导体多结太阳能电池器件(目前最高效率已经超过40%)，以较低的生产成本大幅提升其转换效率。

Solar cell efficiency tables (version 44)

Martin A. Green^{1*}, Keith Emery², Yoshihiro Hishikawa³, Wilhelm Warta⁴ and Ewan D. Dunlop⁵

Table IV. Terrestrial concentrator cell and module efficiencies measured under the ASTM G-173-03 direct beam AM1.5 spectrum at a cell temperature of 25 °C.

Classification	Effic. ^a (%)	Area ^b (cm ²)	Intensity ^c (suns)	Test Centre (date)	Description
Single cells					
GaAs	29.1 ± 1.3 ^{d,e}	0.0505 (dc)	117	FhG-ISE (3/10)	Fraunhofer ISE
Si	27.6 ± 1.2 ^f	1.00 (da)	92	FhG-ISE (11/04)	Amonix back-contact [50]
CIGS (thin film)	23.3 ± 1.2 ^{d,g}	0.09902 (ap)	15	NREL (3/14)	NREL[51]
Multijunction cells (monolithic)					
InGaP/GaAs/InGaAs	44.4 ± 2.6 ^h	0.1652 (dc)	302	FHG-ISE (4/13)	Sharp, inverted metamorphic [52]
Submodule					
GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs	38.5 ± 1.9 ^f	0.202 (ap)	20	NREL (8/08)	DuPont <i>et al.</i> , split spectrum [53]
Modules					
Si	20.5 ± 0.8 ^d	1875 (ap)	79	Sandia (4/89) ^f	Sandia/UNSW/ENTECH (12 cells) [54]
Triple junction	35.9 ± 1.8 ^h	1092 (da)	N/A	NREL (8/13)	Amonix [55]
Notable exceptions					
Si (large area)	21.7 ± 0.7	20.0 (da)	11	Sandia (9/90) ^f	UNSW laser grooved [56]
Luminescent submodule	7.1 ± 0.2	25(ap)	2.5 ^f	ESTI ³ (9/08)	ECN Petten, GaAs cells [57]

七、新的电子/空穴传导材料

- ▶ 现在使用的与有机金属卤化物钙钛矿吸光层相匹配的是有机空穴传输材料Spiro-OMeTAD，而其合成价格很高，目前是黄金价格的五倍以上。必须寻找更加有效、稳定且廉价的电子/空穴传输材料来提高钙钛矿太阳能电池的转换效率。

A swivel-cruciform thiophene based hole-transporting material for efficient perovskite solar cells†

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 6305

Received 27th January 2014
Accepted 10th February 2014

DOI: 10.1039/c4ta00486h

Thirumal Krishnamoorthy,^a Fu Kunwu,^a Pablo P. Boix,^a Hairong Li,^a Teck Ming Koh,^{ab} Wei Lin Leong,^c Satvasheel Powar,^a Andrew Grimsdale,^b Michael Grätzel,^d Nripan Mathews^{*ade} and Subodh G. Mhaisalkar^{*ab}

A novel swivel-cruciform 3,3'-bithiophene based hole-transporting material (HTM) with a low lying highest occupied molecular orbital (HOMO) level was synthesized. This new HTM (KTM3) in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells showed a higher V_{oc} (1.08 V) and fill factor (78.3%) compared to solar cells fabricated using the widely used spiro-OMeTAD.

八、进一步提高器件稳定性与寿命

- ▶ 尽管 Grätzel 等人发现有机金属卤化物钙钛矿太阳能电池在全日光辐照下连续使用 500 小时后依然保持 80% 以上的转换效率，是迄今为止薄膜太阳能电池中最稳定的，但尚需大幅改进才能实现工业化应用。

Long-term stability. For long-term stability tests, the devices were sealed in argon using a 50- μm -thick hot-melting polymer and a microscope coverslip, and subjected to constant light soaking at approximately 100 mW cm^{-2} . The light source was an array of white light-emitting diodes (LXM3-PW51 4000K, Philips). During the testing, the devices were maintained at their maximum power point using electronic control and at a temperature of about 45°C . An automatic $J-V$ measurement at different light intensities (0%, 1%, 10%, 50% and 100% the solar value) was made every 2 h.

power-point tracking. We found a very promising long-term stability: the photovoltaic device maintained more than 80% of its initial PCE after a period of 500 h (Supplementary Fig. 4). Also, it is notable that we

九、大面积制备

- ▶ 迄今为止, Snaith 等人报道的高转换效率的有机金属卤化物钙钛矿型太阳能电池都局限于小面积制备(约 0.3 cm^2), 面积放大会导致器件的转换效率急剧下降(填充因子急剧变小); Kelly 等人报道的效率为10.2%的大柔性器件面积也仅略大于 1 cm^2 。如何获得大面积的高转换效率器件是一大挑战。

十、极限转换效率

- ▶ 我们还关心的是这种全固态钙钛矿太阳能电池的极限转换效率到底是多少，它能否达到单结太阳能电池的Shockley-Queisser理论极限，以及通过元素替代制备出具有梯度能带的叠层结构，我们能否以较低成本获得像半导体多结太阳能电池(Ge/InGaP/InGaAs)器件那样高达40%的转换效率。

具体表征手段



SEM (扫描电子显微镜)

- ▶ 使用SEM来观察器件的结构和成分与质量鉴定。

Zahner IM6e 电化学工作站

- ▶ 使用该仪器来测量太阳能电池的参数，如短路电流、开路电压、填充因子和最大转化效率等。

总结

- ▶ 基于钙钛矿的太阳能电池已经在光伏领域掀起了一场以高效低成本器件为目标的新革命，UCLA的 Yang Yang 教授甚至把它称为新一代太阳能电池。因此，由近一年钙钛矿的迅猛发展速度可以预测，随着相关研究组的不断努力，我们完全有理由相信，综合利用结构工程、材料工程、界面工程、能带工程和入射光管理工程，有可能通过低成本的制备工艺大规模生产出转换效率极高的绿色、高效钙钛矿基太阳能新能源，真正成为新一代的低成本、绿色能源产业的主流产品。