

# 钙钛矿太阳能电池的研究进展

梁 栋\*, 贾瑞龙, 简 选, 梁镇海

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**介绍了钙钛矿材料的结构和光电性质,综述了钙钛矿太阳能电池结构和工作原理,特别是钙钛矿太阳能电池电子传输层、钙钛矿吸收层及有机空穴传输层三个重要组成部分的材料和性质,总结出该型电池急需改进的问题,并对钙钛矿太阳能电池的发展趋势做了展望。

**关键词:**钙钛矿; 太阳能电池; 结构; 空穴传输材料;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

**中图分类号:** TM914.4; O627.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)09-0016-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.004

## Progress of perovskite solar cells

LIANG Dong\*, JIA Rui-long, JIAN Xuan, LIANG Zhen-hai

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The structure and optoelectronic properties of perovskite materials are described. The structure and working principle of perovskite solar cells is reviewed. The material and properties of the three important components of perovskite solar cells such as perovskite electron transport layer, perovskite-absorbing layer and the organic hole transport layer, are highlighted. The urgent needs to improve this type of battery problems are summarized. The development trend of perovskite solar cells in the future is also prospected.

**Key words:** perovskite; solar cell; structure; hole transport materials;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

随着世界经济的发展与人口的急剧增长,能源、人口、环境等日益成为未来50年人类亟待解决的重大问题。目前能源消耗主要来自于化石燃料,由于化石燃料储量有限以及所带来的环境污染问题,人们开始把目光投向可再生能源。太阳能光电利用是近些年来发展最快、最具活力的研究领域,其中尤其以钙钛矿材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  作为光吸收剂的固态薄膜太阳能电池发展迅速。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是钙钛矿晶型,其以较低的禁带宽度、高吸光系数和宽吸收光谱的优点在太阳能电池上有巨大应用潜力。

日本的 Akihiro Kojima 在 2009 年研究染料敏化电池时发现  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的优点,首次将其作为染料引入到染料敏化电池中,得到的电池光电转化效率达到 3.81%<sup>[1]</sup>。在不到5年的时间中钙钛矿太阳能光电转化效率从不到4%迅速提高到19%以上<sup>[2]</sup>,这样的发展速度在太阳能电池史上是前所未有的。以下介绍钙钛矿材料的结构和光电性质,综述最新的钙钛矿太阳能电池结构,并对未来 DSSCs 的发展进行展望。

## 1 钙钛矿材料结构和性质

有机-无机杂化铅卤化合物结构类似于  $\text{CaTiO}_3$

钙钛矿晶体的空间结构。这种有机-无机杂化材料分子式为  $\text{AMX}_3$ , A 是有机离子或稀土元素, M 是金属离子, X 是卤素离子或氧原子。钙钛矿晶型中的 M 离子在空间上会形成  $\text{MX}_6$  的正八面体的结构,其中 A 离子和 X 离子大小相近, A 离子呈 12 配位结构位于由八面体构成的空穴内,被 4 个  $\text{MX}_6$  正八面体单元包围来平衡晶体的电荷。图 1 是钙钛矿材料晶体结构。 $\text{AMX}_3$  复合钙钛矿的离子半径及离子复合量的大小受容忍因子的制约。在外界温度或压力条件改变以及类质同像(或掺杂)的影响下,理想钙钛矿型结构会发生一系列畸变而产生晶体结构的相变或形变,即从理想的等轴晶系经多种方式转变为四方晶系或斜方晶系。

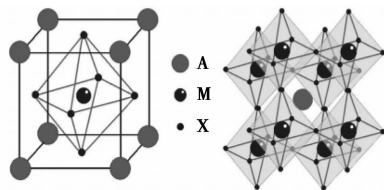


图 1 钙钛矿  $\text{AMX}_3$  晶体结构

最近研究较热的钙钛矿晶形材料是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$  (M = Sn 或 Pb 等, X = Cl、Br、I), 其中

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的禁带宽度是 1.55 eV,光谱从 800 nm 开始吸收,电子移动速率  $7.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,而空穴移动速率在  $12.5 \sim 66 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[3]</sup>。对于传统的 DSSCs 和有机太阳能电池而言,电压损耗为 0.7 ~ 0.8 eV,而钙钛矿型太阳能电池的损耗仅有 0.4 eV。除此之外,有机太阳能电池的扩散长度大约为 10 nm,电子在这种钙钛矿材料中可以传输得更远<sup>[4]</sup>,相比之下,钙钛矿的扩散长度是前者的 100 倍,这得益于材料低电子复合率。

## 2 钙钛矿太阳能电池结构

钙钛矿太阳能电池的结构建立在染敏太阳能电池基础之上,但是其机理和电子传输方式却与染敏电池有一些不同。从电池中材料所起的功能来说钙钛矿太阳能电池结构可分为 FTO 导电玻璃、电子传输层、钙钛矿吸收层、空穴传输层和金属对电极<sup>[5]</sup>。

钙钛矿太阳能电池的钙钛矿吸收材料在光照条件下,吸收大于禁带能量的光子产生了激子。自由激子在材料界面上分离出自由电子和空穴,自由电子和空穴材料分别通过电子传输层和空穴传输层传输到外电路。钙钛矿吸收层的主要作用是吸收太阳产生的电子-空穴对,并能高效传输电子-空穴对、电子、空穴至相应的电子传输层和有机空穴传输层。空穴传输层和电子传输层起到收集传输载流子和降低载流子复合的作用。钙钛矿太阳能电池结构如图 2 所示,通常在导电基底 FTO 上制备一层多孔的纳米晶氧化物半导体膜(通常是纳米晶  $\text{TiO}_2$ ),然后再将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  纳米晶附着在具有介观尺寸的多孔膜上,上方沉积有 p 型的空穴传输材料,最后镀上一层金属对电极。

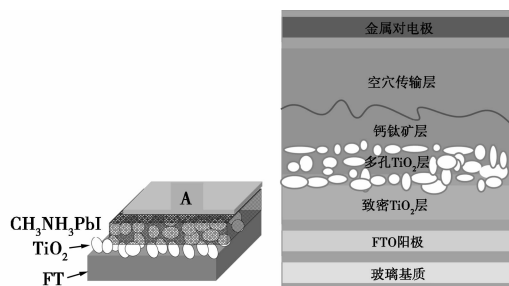


图 2 全固态介观钙钛矿太阳能电池的结构

### 2.1 钙钛矿太阳能电池的电子传输层

钙钛矿电子传输层 (electron transport layer, ETL) 是太阳能电池重要的组成部分,ETL 层的形态、直径、表面状态和多孔性直接影响电子的传输和

电池效率。在价带能量方面,ETL 价带和导带能量比钙钛矿材料价带和导带能量稍低。在自由电子注入时,ETL 层在异质结的内建电场作用下实现载流子的定向有序的可控迁移和阻碍空穴的传输,起到降低电子耗散、提高光电池的性能的作用。

太阳能电池 ETL 层材料中,最常用、最理想的是纳米晶  $\text{TiO}_2$ 。图 3 是  $\text{TiO}_2$  做 ETL 层的电池中电子转移示意图。纳米晶  $\text{TiO}_2$  半导体在电子传输方面存在一定缺陷,由于纳米晶半导体内部不存在内建电场,且纳米粒子太小。在没有电场的驱动力,电子与周围的电子受体的复合难以避免,因而造成电流损失。由于电子转移总是在表面进行的,ETL 的表面修饰是提高效率的必由之路。ETL 层表面修饰主要体现在 2 个方面。

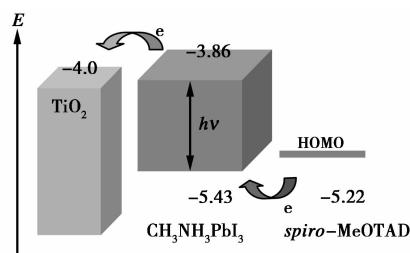


图 3  $\text{TiO}_2$  作为电子传输层钙钛矿太阳能电池

一是复合材料代替单一材料优化材料的功率函数。Zhou 等<sup>[2]</sup>用 Y 掺杂介孔  $\text{TiO}_2$  层,降低电子的复合率,提高电子传输速度,从而使其光电池的转化效率提高到 19.3%。Wang 等<sup>[6]</sup>使用石墨烯/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料作为电子传输层,利用石墨烯的高电导率以及功函数介于 FTO 和  $\text{TiO}_2$  之间的特性,大大改善了电子的输运性能,所制电池的短路电流和填充因子有明显改进,得到了光电转换效率高达 15.6% 的介观结构的钙钛矿太阳能电池。

二是优化 ETL 层的结构和制法。在 DSSCs 光电池的众多制备半导体电极的方法中,一般认为制备单晶一维的纳米棒、纳米管、纳米线膜半导体是提高太阳能电池效率最有前途的方法之一。原因是与相互堆砌的纳米粒子组成的多孔  $\text{TiO}_2$  膜相比,纳米棒、纳米管、纳米线膜中纳米粒子的交联程度大大降低,因此这种一维并且经优化的膜电子传输更加容易<sup>[7]</sup>;纳米棒膜的多孔性和结构特点,使得对层的结构的调节更加便利。目前效果较好的 ETL 结构是由介孔  $\text{TiO}_2$  层和致密  $\text{TiO}_2$  层组成的,介孔  $\text{TiO}_2$  层增大钙钛矿材料的接触面积,致密  $\text{TiO}_2$  层材料阻断空穴传输材料与外电路直接接触而发生短路。虽然这种 ETM 层能达到较好的光电转化效率,但是

ETL 层中的介孔  $\text{TiO}_2$  层复杂的介观结构难用后面的 HTL 材料填充的问题也制约了电池的进步。为了消除这些不利因素, Etgar 等<sup>[8]</sup>用形貌规整的  $\text{TiO}_2$  纳米线、纳米片来优化介孔  $\text{TiO}_2$ 。研究者发现, 纳米管的长度与光伏效应呈反比, 随着长度的增加  $V_{oc}$  和  $J_{sc}$  都降低,  $J_{sc}$  的降低可能是 HTL 填充孔隙率降低,  $V_{oc}$  的降低说明长度的增加对电子的复合率的影响较大<sup>[9-11]</sup>。

钙钛矿太阳能电池 ETL 层中的  $\text{TiO}_2$  层制备方法有喷雾热解法<sup>[12]</sup>、水解-热解法<sup>[13]</sup> 和水解法<sup>[14]</sup>, 这些制备方法温度都  $>500^\circ\text{C}$ , 造成实际生产极大的不便。ZnO 相比  $\text{TiO}_2$  具有更高的电子迁移率, 无需高温烧结, 且 ZnO 的光催化性能远比  $\text{TiO}_2$  差, 以 ZnO 作为致密层和骨架层的钙钛矿太阳电池有可能获得良好的光稳定性。Kumar 等<sup>[15]</sup>以 ZnO 作为器件的电子传输材料替代  $\text{TiO}_2$  材料, 取得了 5.5% 的光电转换效率。Lee 等<sup>[16]</sup>将多孔的介观  $\text{TiO}_2$  层用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  框架层替代得到 FTO/致密  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}/\text{spiro-OMeTAD}$  介孔电池结构。这种结构的电池  $\text{PCE} = 10.9\%$ ,  $V_{oc} = 1.1\text{ V}$ , 材料的热处理温度降到  $150^\circ\text{C}$  以下。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是绝缘材料, 使用介孔纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜作为骨架层的太阳能电池仍取得了较高的光电转换效率, 表明卤铅钙钛矿材料对电子、空穴和电子-空穴对都具有良好的传输作用。因此钙钛矿太阳能电池并不一定需要能传输电子的纳米半导体金属氧化物。

综上, 制备高效的钙钛矿太阳能电池需要纳米尺寸、比表面积大、空穴氧化能力强、高度结晶的电子传输材料, 且要与导电玻璃基底有良好的电子接触, 以便钙钛矿可以有效吸附, 电子能够迅速转移。但是, 随着纳米材料尺寸的缩小, 太阳光的利用率下降, 缺陷增多, 激发态钙钛矿材料和电子复合的几率上升, 导致能量损失增大。为克服这些缺点, 可以采取以下方面进行改进: 优化 ETM 层的结构, 使用分散均匀、高比表面、高结晶度、高电子传输能力的半导体纳米管、杆阵列膜或自组装阵列膜来代替介孔材料。

## 2.2 钙钛矿太阳能电池钙钛矿吸收层

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  由其优良的具有较宽可见光谱吸收范围、激发态寿命较长、易于和半导体进行界面电荷转移以及高的缺陷容忍度等性质被用作钙钛矿太阳能电池中的钙钛矿吸收层。对于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , 随着 I-Br-Cl 的依次改变, 物质的吸收带逐渐蓝

移。但是研究发现,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  相比吸收带都是从 800 nm 开始, 而  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$  吸收带却发生蓝移从 700 nm 开始<sup>[17]</sup>。通过调整物质的组成, 可以得到性能优越的物质。Samuel 等<sup>[4]</sup>发现,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$  材料的电子传输长度接近  $1\ \mu\text{m}$ , 远大于纯钙钛矿材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的值(电子传输长度 100 nm)。J. Qiu 通过将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  替换为吸光系数和价带能量更高的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ , 得到钙钛矿太阳能电池结构是 FTO/致密  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  纳米线/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ <sup>[9]</sup>。这种结构的  $\text{PCE} = 4.87\%$ ,  $V_{oc} = 0.82\text{ V}$ , 都比同种电池结构的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  要高。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  吸收材料除了调节卤素组成调节光电性质外, 一些研究工作者对与  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  类似的有机阳离子进行研究。研究发现  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ <sup>[18]</sup> 和  $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ <sup>[19-20]</sup> 较大离子半径的离子替代  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  后, 晶体结构向立方晶格转变, 且得到的光电池性能优良, 光转化效率都高于 10%。

钙钛矿太阳能电池性能好与吸收层固有的性质有关外, 还与钙钛矿吸收层的形貌和规整度有很大的关系。通过改进钙钛矿材料的制备方式, 可以降低吸收层的杂质缺陷, 得到结构致密形貌很好的钙钛矿吸收层。规整的形貌有效降低电池的串联电阻和电子界面复合, 从而提高  $V_{oc}$  和  $I_{sc}$ 。钙钛矿吸收层一般制备方法为溶液法和共蒸发法。

溶液法一般是将  $\text{PbX}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  按一定化学计量比溶解在前驱溶剂中组成前驱体溶液, 然后将其直接旋涂在  $\text{TiO}_2$  上, 随后在  $100^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2$  手套箱中干燥。 $\gamma$ -丁内酯和  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF) 是常用的前驱体溶剂。这种溶液法的旋涂工艺通常会导致表面覆盖不全, 出现针孔。这会使电池中的空穴传输层与电子传输层直接接触, 产生分流, 从而降低电池填充因子和开路电压。Burschka 等<sup>[21]</sup>将一步法改进成两步法后得到较规整的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  膜, 从而使钙钛矿的光转化效率提高到 14.1%。这种二步法是先含高浓度  $\text{PbI}_2$  的 DMF 溶液在  $70^\circ\text{C}$  下旋涂在介观或平面  $\text{TiO}_2$  上并干燥; 然后将  $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$  复合层浸渍在溶解有  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  的 2-丙醇溶液中,  $\text{PbI}_2$  同  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  发生反应, 晶化生长为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , 继续干燥得到钙钛矿吸收层。二步法成功可能是  $\text{PbI}_2$  被限制在介孔  $\text{TiO}_2$  层内部, 促进钙钛矿的转化, 从而得到较规整的钙钛矿膜。

Liu 等<sup>[22]</sup>报道通过共蒸发的方法生长出了高质量的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$  吸收层。这种方法是在

$10^{-3}$  Pa 的真空下,向表面沉积了  $\text{TiO}_2$  的 FTO 导电玻璃上共蒸镀  $\text{PbCl}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ,随后  $100^\circ\text{C}$  在  $\text{N}_2$  气氛下退火。这种共蒸发法制备的钙钛矿材料杂质缺陷少,结构致密,表面具有完美的均一性。这种方法不仅对设备要求较高,且对能量要求巨大。

随着人们对钙钛矿材料的电学性能的研究,尤其是载流子输运性能的加深,平面异质结构被很快地用在钙钛矿太阳能电池中。平面结构提高器件的灵活性,为发展叠层结构的太阳能电池提供可能。由于钙钛矿材料中的激子是 Wannier-Mott 型,其不仅在界面分离,在体内便能分离。2012 年 11 月 Michael 等<sup>[16]</sup>首先制备了平面异质结钙钛矿电池,结构为  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ ,这种结构的光电转化效率达到 1.8%。此后 Docampo 等<sup>[23]</sup>提出了一种倒置的结构,分别使用金属电极和 FTO 实现电子和空穴的收集,其制备的电池取得了接近 10% 的光电转换效率。Dianyi 等<sup>[24]</sup>以  $\text{FTO}/\text{致密 TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米层 (25 nm)/ $\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$  平面异质结电池结构,结合低温工艺,制得的光电池光电转化效率达到 15.7%。

### 2.3 钙钛矿太阳能电池的空穴传输层

空穴传输层(hole transport materials, HTM)的基本作用就是提高空穴在器件中的传输速率,并有效地将电子阻挡在吸收层内;同时降低空穴在注入过程中的能量势垒,提高空穴的注入效率,从而提高光电池的电压、效率和寿命。钙钛矿太阳能电池空穴传输层最初采用液体电解质的氧化还原对( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ )完成载流子的输送,在一系列地探索和改进后发现液体电解质对钙钛矿材料的寿命和光转化效率有极大的影响。Kim 等首次将固态导电聚合物薄膜替代液体电解质,所制的光电池的转化效率 9.7%<sup>[14]</sup>,极大推动了钙钛矿太阳能电池的发展。对于空穴传输材料,除了要求其具有很高的空穴迁移率外,还要求满足以下条件:①能够形成无针孔的均一无定形薄膜;②所形成的无定形薄膜具有很好的热稳定性;③具有合适的 HOMO 轨道能级,以保证空穴在电极/空穴传输层以及空穴传输层/钙钛矿吸收层界面之间的有效注入与传输。而目前钙钛矿太阳能电池中的空穴传输材料的研究重点在于探索廉价及性能好的新材料。

钙钛矿太阳能电池中空穴传输材料(hole transport materials, HTM)一般为一些导电低聚物和聚合物,一般采用  $\text{spiro-OMeTAD}$ ,但由于  $\text{spiro-OMeTAD}$  价格昂贵,因此钙钛矿太阳能电池一般在实验室中,

表 1 几种空穴传输材料对钙钛矿太阳能电池性能影响

电池的结构	钙钛矿层的作用	PCE/%
致密 $\text{TiO}_2$ 层/介孔 <sup>[26]</sup> $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (0.5 M)/PCBTDP/Au	敏化剂	3.04
致密 $\text{TiO}_2$ 层/介孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (0.5 M)/P3HT/Au <sup>[25]</sup>	敏化剂	0.76
致密 $\text{TiO}_2$ 层/介孔 $\text{TiO}_2$ 层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / P3HT/Au <sup>[26]</sup>	敏化剂	6.7
致密 $\text{TiO}_2$ 层/介孔 $\text{TiO}_2$ 层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / PCPDTBT/Au <sup>[26]</sup>	敏化剂	5.3
致密 $\text{TiO}_2$ 层/介孔 $\text{TiO}_2$ 层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / PCDTBT/Au <sup>[26]</sup>	敏化剂	4.2
致密 $\text{TiO}_2$ 层/介孔 $\text{TiO}_2$ 层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / PTAA/Au <sup>[26]</sup>	敏化剂	9.0
致密 $\text{TiO}_2$ 层/氧化铝层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ / P3HT/Au <sup>[30]</sup>	敏化剂 & 电子传输	0.52
致密 $\text{TiO}_2$ 层/氧化铝层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ / TPD/Au <sup>[30]</sup>	敏化剂 & 电子传输	0.67
致密 $\text{TiO}_2$ 层/氧化铝层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ / PCBM/Au <sup>[30]</sup>	敏化剂 & 电子传输	0.72
致密 $\text{TiO}_2$ 层/氧化铝层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ / PDI/Au <sup>[30]</sup>	敏化剂 & 电子传输	0.56
致密 $\text{TiO}_2$ 层/介孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ / PDI/Au <sup>[30]</sup>	敏化剂	0.47

不能大规模投入生产。其中有代表性的有  $\text{spiro-OMeTAD}$ <sup>[2]</sup> 和 3-己基噻吩的聚合物 (P3HT)<sup>[25]</sup>。Guo 等<sup>[25]</sup>用 P3HT 作为 HTM 用在钙钛矿电池上,光电转化效率达到 12.4%。一些工作者将 P 型聚合物 (PCBTDP) 作为空穴传输材料分别引入到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  作吸收层的钙钛矿太阳能电池和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  作吸收层的钙钛矿太阳能电池<sup>[26]</sup>, PCBTDP 的 HOMO 的能级能量值与 P3HT 相似。在  $\text{FTO}/\text{致密 TiO}_2$  层/介孔  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (0.5 M)/PCBTDP/Au 的电池结构中,光电转化效率只有 3% 但  $V_{oc}$  却高达 1.15 eV, 高的  $V_{oc}$  可能的因素:①PCBTDP 作为 HTM 的太阳能电池空穴传输率较高;②更小的热力学损失;③PCBTDP 的 HOMO 能量与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  价带能量相似。Jin 等<sup>[27]</sup>对 PCPBTBT、PCDTBT 和 PTAA 这 3 种 HTM 用在太阳能电池上进行研究和对比,研究发现,PTAA 作为空穴传输材料的太阳能电池的  $V_{oc} =$

0.997,  $J_{SC} = 16.5$ ,  $FF = 0.727$ , 是这些聚合物用在太阳能电池的 HTM 上能达到的光转化效率最好的。Olga 等<sup>[28]</sup>以 PEDOT:PSS 和 PCBM 分别作为钙钛矿太阳能电池空穴和电子传输材料, 得到电池结构的光电转换效率达到 12%。除了有机 HTM 外, Jeffrey 等<sup>[29]</sup>用 CuI 作为 HTM 用在钙钛矿太阳能电池上, 光转化效率达到 6%。综上, 为得到高效的钙钛矿太阳能电池, 在选用合适的空穴传输材料方面需要材料性质具有空穴传输速率高, 热稳定性好, 且要与钙钛矿吸收材料的价带能量形成适宜的能垒, 以便材料能有效传输空穴, 降低能量的损耗。

### 3 展望

$CH_3NH_3PbX_3$  具有材料廉价、来源丰富、制备过程低能耗(溶液反应或蒸发沉积), 在薄膜太阳能电池方面已经显示出广阔的应用前景并将得到进一步的应用。研究者通过使用固态空穴传输材料, 发展了全固态薄膜太阳能电池, 在优化光电性能和改进电池结构方面做了大量的工作, 并在很短的时间内取得了很好的成绩。但在关于  $CH_3NH_3PbX_3$  具体的性质如电子和载流子如何产生、空间电荷层的分布模型却没有从理论上给出详细说明<sup>[31]</sup>。钙钛矿太阳能电池本身也存在一些问题, 比如材料对水和氧气较为敏感、材料引入 Pb 毒等。在改进钙钛矿材料中, Sn 是理想的替代物。这不仅是 Sn 的毒性小, 同时 Sn 离子的半径与 Pb 相差不大且在理论上可以得出比 Pb 更标准的钙钛矿结构。未来的研究需要继续改进各层薄膜制备工艺以获得较低的电阻率和较高的载流子迁移率, 借鉴其他类光电池技术是实现光转化效率高的钙钛矿太阳能电池的趋势。利用多光伏太阳能电池串联结构技术, 调整器件各层中的能级匹配, 降低器件工作时所产生的焦耳热, 提高载流子在各层界面间的注入效率, 从而提高器件的寿命。多光伏太阳能电池串联的钙钛矿叠层太阳能电池的成功, 预计光转化效率可接近 30%。

### 参考文献

[1] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic Cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(17): 6050 - 6051.  
 [2] Zhou Huanping, Chen Qi, Yang Yang, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542 - 546.  
 [3] Michael Grätzel. The light and shade of perovskite solar cells [J]. *Nat Mater*, 2014, 13: 838 - 842.

[4] Samuel D Stranks, Giles E Eperon, Giulia Grancini, *et al.* Electron-Hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341 - 344.  
 [5] Hui-Seon Kim, Jin-Wook Lee, Michael Grätzel, *et al.* High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile  $TiO_2$  nanorod and  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite sensitizer [J]. *Nano Lett*, 2013, 13: 2412 - 2417.  
 [6] Wang Jacob Tse-Wei, James M Ball, Henry J Snaith, *et al.* Low-Temperature processed electron collection layers of Graphene/ $TiO_2$  nanocomposites in thin film perovskite solar Cells [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(2): 724 - 730.  
 [7] Motonari Adachi, Yusuke Murata, Jun Takao, *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like  $TiO_2$  nanowires made by the "Oriented Attachment" mechanism [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14943 - 14949.  
 [8] Lioz Etgar, Peng Gao, Michael Grätzel, *et al.* Mesoscopic  $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$  heterojunction solar cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(42): 17396 - 17399.  
 [9] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Michael Grätzel, *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Sci Rep*, 2012, 2: 591.  
 [10] Saito Y, Fukuri N, Senadeera R, *et al.* Solid state dye sensitized solar cells using in situ polymerized PEDOTs as hole conductor [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 71 - 74.  
 [11] Qiu J, Qiu Y, Yan K, *et al.* All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional  $TiO_2$  nanowire arrays [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 3245 - 3248.  
 [12] Jun Hong Noh, Sang Hyuk Im, Jin Hyuck Heo, *et al.* Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. *Nano Lett*, 2013, 13: 1764 - 1769.  
 [13] Hui-Seon Kim, Ivan Mora-Sero, Victoria Gonzalez-Pedro, *et al.* Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2242 - 2248.  
 [14] Aswani Yella, Leo-Philipp Heiniger, Michael Grätzel, *et al.* Nanocrystalline rutile electron extraction layer enables Low-Temperature solution processed perovskite photovoltaics with 13.7% efficiency [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(5): 2591 - 2596.  
 [15] Mulmudi Hemant Kumar, Michael Graetzel, Subodh Mhaisalkar, *et al.* Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells [J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 11089 - 11091.  
 [16] Michael M Lee, Joël Teuscher, Henry J Snaith, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643 - 647.  
 [17] Edoardo Mosconi, Michael Grätzel, Filippo De Angelis, *et al.* First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 13902 - 13913.  
 [18] Jeong-Hyeok Im, Jaehoon Chung, Seung-Joo Kim, *et al.* Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer  $(CH_3CH_2NH_3)PbI_3$  [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7: 353.

微藻细胞表面会发生光抑制<sup>[11]</sup>。Braun 等<sup>[5]</sup>考察了照射及黑暗时间比对瓜迪亚纳河微拟球藻生长和生物质积累的影响,得出 12:12 的照射黑暗时间比为最佳。光照性质对于微藻生产生物燃料过程同样有影响。Okumura 等<sup>[2]</sup>的研究显示,适当 LED 辐照可以改善藻类生物质生产和油脂积累。因此,给予适宜光强,平衡照射黑暗周期,筛选最适照射波长是优化微藻生产生物燃料的重要步骤。

### 1.3 温度

温度可影响藻类生长速率、细胞大小、生物化学组成和营养需求。微藻生长温度范围十分宽泛,随着种类、地域和时节不同而变化。Venkata 等<sup>[12]</sup>发现,随着温度从 30℃ 上升到 35℃,四尾栅藻油脂产率从 20.2% 下降到 14.3%; Wu 等<sup>[13]</sup>的研究显示,眼点微拟绿球藻的油脂比例会随着温度从 15℃ 升高到 20℃ 而下降; Ho 等<sup>[14]</sup>发现,链带藻属 F2 在 25~40℃ 其油脂合成会保持稳定。由此可知,微藻的最优生长温度或其最适油脂/碳水化合物累积温度会随着种类不同而有所不同。对于同一种微藻,适宜油脂累积的温度通常会阻滞其细胞生长。因此,微藻生长及生物燃料生产过程中对温度的筛选和平衡需根据微藻种类、温度、气候和节气等做出相应调整。

### 1.4 盐度

盐度(通常指 NaCl 浓度)可改变藻类细胞生物

化学组成并影响油脂/碳水化合物在微藻中的累积比例。将微藻培养在不同的盐浓度下可以产生不同的生长速率和生物化学组成。Yeesang 等<sup>[15]</sup>报道葡萄藻属中的 3 种微藻(SK、TRG、KB)的油脂比例随着盐度升高相应降低;而 Bartley 等<sup>[16]</sup>发现,盐度高达 34 PSU 的盐湖水中,盐湖微拟球藻的油脂比例达到 36% 的细胞干重。此外, Ho 等<sup>[1]</sup>研究发现,可以通过调整盐度来改善微藻中油脂/碳水化合物的累积比例和脂肪酸的组成。然而,盐度的影响很大程度限制于微藻种类,其机制也相对复杂,很难得出升高或者降低盐度对于生物燃料生产的单一确定影响。因此,近年来文献中报道在微藻生产生物燃料过程中,随生产阶段变化调整盐度和引入盐度梯度的方法较为常见。

### 1.5 营养物质

在微藻培养基所含元素(碳、氢、氧、氮、磷、硫、镁和钾等)中,氮元素对于油脂和碳水化合物累积的影响是最关键的。大量研究表明,微藻在氮元素限制和缺乏的环境压力下倾向于将碳分子转化成高能油脂和碳水化合物<sup>[4,17]</sup>。Pancha 等<sup>[4]</sup>发现通过 3 d 缺氮培养,栅藻(CCNM1077)中油脂质量分数达到 27.93%,碳水化合物质量分数达到了 45.74%。Cao 等<sup>[17]</sup>报道了在 2 d 的低氮培养下,生物质产率达到最高 3.07 g/(L·d),且其油脂质量分数达到了 22.48%。除了能够引发并促进油脂/碳水化合物累

(上接第 20 页)

- [19] Giles E Eperon, Samuel D Stranks, Henry J Snaith, *et al.* Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 982 - 988.
- [20] Pang Shuping, Hu Hao, Zhang Jiliang, *et al.* NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells [J]. *Chem Mater*, 2014, 26(3): 1485 - 1491.
- [21] Burschka Julian, Norman Pellet, Michael Grätzel, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499: 316 - 319.
- [22] Liu Mingzhen, Michael B Johnston, Henry J Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501: 395 - 398.
- [23] Docampo Pablo, James M Ball, Henry J Snaith, *et al.* Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2761.
- [24] Dianyi Liu, Timothy L Kelly. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques [J]. *Nature Photon*, 2014, 8: 133 - 138.
- [25] Guo Yunlong, Liu Chao, Kento Inoue, *et al.* Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped

P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13827 - 13830.

- [26] Bing Cai, Yedi Xing, Zhou Yang, *et al.* High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites [J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1480 - 1485.
- [27] Jin Hyuck Heo, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, *et al.* Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7: 486 - 491.
- [28] Olga Malinkiewicz, Aswani Yella, Yong Hui Lee, *et al.* Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 128 - 132.
- [29] Jeffrey A Christians, Raymond C M Fung, Prashant V Kamat, *et al.* 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.
- [30] Eran Edri, Saar Kirmayer, David Cahen, *et al.* High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(6): 897 - 902.
- [31] Martin A Green, Anita Ho-Baillie, Henry J Snaith. The emergence of perovskite solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 506 - 514. ■