

The research progress and development trend of perovskite solar cells are discussed

Jinyue Zhu

University of Northwestern Polytechnical, Xi'an, Shaanxi, 710129, China

Abstract

In recent years, with the growing global demand for clean energy and increased environmental awareness, solar cell technology has become a key direction in the photovoltaic industry. Traditional photovoltaic technologies face new opportunities and challenges under this context. Solar cell technology is expected to play a greater role in clean energy supply. Its development not only meets the increasing energy needs but also aligns with environmental requirements, making it crucial for driving the global energy structure transformation.

Keywords

solar cell technology, clean energy, photovoltaic field

关于钙钛矿太阳能电池的研究进展和发展趋势的论述

朱瑾悦

西北工业大学, 中国 · 陕西 西安 710129

摘 要

近年来, 伴随全球清洁能源需求的增长以及环保关注度的提升, 太阳能电池技术成为光伏领域的重要发展方向。传统光伏技术在这一背景下也面临新的机遇与挑战。太阳能电池技术有望在清洁能源供应中发挥更大作用, 其发展不仅能满足日益增长的能源需求, 还符合环保要求, 对推动全球能源结构转型具有重要意义。

关键词

太阳能电池技术、清洁能源、光伏领域

1 引言

近年来, 随着全球清洁能源需求的增长, 人们对环境保护和可再生能源问题的日益关注, 太阳能电池技术的发展成为了当前光伏领域的重要方向。传统光伏技术, 如第一代的硅基太阳能电池 (包括单晶硅和多晶硅) 和第二代的薄膜太阳能电池 (如铜铟镓硒 (CIGS)、碲化镉 (CdTe) 等), 尽管已经取得显著的技术进步, 但在光电转换效率和生产复杂度方面依然存在限制。近年来, 钙钛矿太阳能电池 (Perovskite Solar Cell, 简称 PSC) 作为新一代光伏技术, 凭借其高效率、工艺简单、机械柔韧性等优势脱颖而出, 成为备受瞩目的研究焦点。

作为当前主流研究领域, 有机-无机混合型 PSC 电池发展迅速, 从 2009 年, 日本 Kojima 团队首次将钙钛矿材料引入染料敏化太阳能电池中, 获得了 3.8% 的光电功率转换效率 (Power Conversion Efficiency, PCE), 到 2024 年由华中科技大学徐集贤教授团队实现的 26.7% 的光电转化

效率, 目前, 单结钙钛矿太阳能电池的最高认证效率是由苏州大学保持的 27%, 不到二十年的时间内已经接近传统硅基电池的效率上限, 而器件的长期稳定性也能与广泛商用化的硅基电池媲美。

作为集高效率、工艺简单、机械柔韧性和高度光利用性于一身的新一代光伏技术, 无论在性能上, 还是节能方面, PSC 都有很强的优势, 它在未来市场竞争中也势必占据主导地位, 前景广阔。因此, 本文将简要介绍有关 PSC 的研究现状与未来发展趋势。

2 有关知识与特点

2.1 PSC 的基本结构

根据光敏层中钙钛矿材料薄膜的形貌, 典型的钙钛矿电池一般分成两种类型: 介孔型钙钛矿太阳能电池和平面型太阳能电池, 主要组成部分包括: FTO 透明电极、电子传输层、钙钛矿光敏层、空穴传输层、金属电极等。而介孔型 PSC 结构和平面型 PSC 结构如图 3 所示, 其中平面 PSC 还分为分为 n-i-p 正结构和 p-i-n 倒置结构, 而部分反式 p-i-n 结构中, 也可能在电子传输层和空穴传输层与钙钛矿光敏层间插入一些功能层提升载流子效率进而提升电池效率和

【作者简介】朱瑾悦 (2005-), 女, 中国陕西西安人, 本科, 从事材料科学与工程研究。

稳定性,如PEAI、PDAT等。

2.2 工作原理

以上两种类型的太阳能电池工作机理基本相似,在太阳光照下,钙钛矿薄膜材料受到激发,产生成对的光生电子和空穴,这两种载流子分别被n型电子传输层和p型空穴传输层收集,输运至FTO和金属电极,产生电势差。电势差的大小取决于电子传输层与空穴传输层的准费米能级之差。而电子和空穴的分离则可能是由于光照导致结构对称性的破坏,产生了很强的内建电场,从而使二者分离,产生电压。

2.3 特点与优势

钙钛矿太阳能电池之所以备受关注,是因为其具备如下传统光伏材料电池难以比拟的优异特性。

核心组成部分中钙钛矿材料很强的光利用特性。钙钛矿材料作为钙钛矿电池的光活性层,其晶体结构为钙钛矿晶型,其结构表达式为 ABX_3 ,其中A为正一价有机或无机阳离子(通常为甲铵、甲脒或铯离子),B为正二价金属阳离子(通常为铅或锡离子),X为负一价的卤素阴离子(通常为碘、溴或氯离子)。在理想的立方对称结构中,阳离子M位于6个对等配位上的阴离子构成的八面体的中心(MX_6),阳离子A位于12个对等配位上的阴离子构成的多面体中心,其晶胞结构如图4所示。这种钙钛矿结构材料具有很高的光吸收系数,因而可以通过约500纳米厚的薄膜充分吸收太阳光,大大低于传统晶硅电池150微米以上的厚度需求。自身极低的光活性层厚度,不但可以提升材料利用率,降低高纯度材料要求,减少用料,降低材料成本,也让未来的柔性电池成为可能。

钙钛矿材料内部载流子寿命长、迁移率高、扩散长度长和缺陷容忍度高。优质的钙钛矿材料促进PSC光电转换效率更平稳高效。

PSC自身对生产工艺的要求比较低。PSC制程简单,投资能耗降低,以制备PN结为例,晶硅需要1000℃,而钙钛矿只需200℃。且钙钛矿材料的可设计性强。我们可以通过改变组分,可以有效调整钙钛矿的光学带隙,从而满足不同波段光利用的需求,并通过叠层结构实现全波段光的覆盖和利用。理论效率极限更高的同时也让电池杂质缺陷敏感度降低,提高了工程极限效率。

3 发展历程与实例分析

3.1 发展历程

钙钛矿太阳能电池在不到二十年的时间内已经接近传统硅基电池的效率转换上限,足以见其的巨大发展潜力和市场前景。早在2009年,Kojima等首次采用钙钛矿型有机/无机杂化材料制备薄膜太阳能电池,获得了3.8%的效率后,钙钛矿太阳能电池凭借其巨大的发展潜力备受科学家们的关注,被誉为“光伏领域的新希望”。2015年,研究人员通过引入双阳离子(FA/MA)混合钙钛矿材料,显著提升了钙钛矿材料的光稳定性和相变稳定性,从而推动了效率的进一步提升。FA/MA混合钙钛矿的应用成为当时钙钛矿

材料的一项重要突破,使得电池效率首次突破20%^[1]。截至2016年其光电转化效率已突破22.1%。到2017年,Seokt团队在Newport认证的小面积钙钛矿太阳能电池效率为22.7%,2018年,EPFL又一次刷新这个记录,得到了23.3%的佳绩。目前,单结钙钛矿太阳能电池的最高认证效率是由苏州大学实现的27%

3.2 单结钙钛矿太阳能电池

当前全球钙钛矿电池研发和产业化进程加速,钙钛矿电池正处于实验室到产业化的重要发展阶段,当前有关行业上市公司基本都处于实验室研发和中线实验阶段,从产品路线来看,我们可以将PSC分为单结电池和叠层电池分别同步进展。

3.2.1 常规带隙电池

常规带隙钙钛矿主要指以 $FAPbI_3$ 为主体的一类材料,,带隙在1.55 eV左右,主要应用于制备高效率单结钙钛矿太阳能电池。而钙钛矿是典型的离子晶体,由溶液法制备得到的多晶薄膜对应的不同晶面载流子传输效率,缺陷态类型和密度均存在较大差异,从而显著影响材料的光电性能。

为此,2020年,Osman M. Bakr团队报道利用长链有机胺离子作为表面配体调控钙钛矿沿(100)晶向生长的研究。引入表面配体能有效降低晶核表面能,促进择优取向生长(图5),增强载流子寿命,提高器件性能。2024年8月,杨上峰团队在钙钛矿前驱体中添加双功能配体2-(甲基硫代)盐酸乙胺METEAM诱导(100)晶面生长,使头部胺基与铅离子配位诱导晶面择优生长,尾部硫甲基钝化钙钛矿/氧化锡埋底界面缺陷,显著提升载流子寿命和迁移率,增强光照稳定性,将光电转化效率提升至26.1%。^[2]

3.2.2 宽带隙电池

此类钙钛矿材料的带隙大于1.65 eV,是叠层光伏的顶电池关键材料,也是各种光伏应用中最有前景的候选材料,如室内光伏和建筑集成光伏等。在室内光伏应用中,由于室内光通常为短波光子,所以相比上文的常规带隙电池,宽带隙钙钛矿太阳能电池可以在室内弱光条件下保证提供更高的效率。而在建筑集成光伏中,超宽带隙钙钛矿的面世也为市场上半透明太阳能电池提供了更多选择。

当前大部分宽带隙钙钛矿制备中普遍存在的光致卤素相分离问题会大大降低电池输出稳定性。综合宽带隙钙钛矿结构考虑,优化钙钛矿组分,改善薄膜结晶性,增大晶粒尺寸,以及钝化薄膜表界面卤素空位缺陷是当前提高宽带隙钙钛矿光稳性的主要策略。徐集贤教授团队利用三卤素(I, Br, Cl)策略,即引入Cl增大钙钛矿的带隙,并通过增加Cs含量,进一步降低Br含量,制备了1.67 eV宽带隙钙钛矿,其持续光照稳定性得到显著改善。该策略为高效光稳定宽带隙钙钛矿的组分设计提供了新思路。

形成能较低导致卤素空位也是钙钛矿薄膜中最常见的一类缺陷。因此,混合卤素宽带隙钙钛矿不可避免地存在光致相分离的隐患。降低Br含量,或者开发纯碘宽带隙钙钛矿有望成为解决光致相分离问题的重要策略。为此,赵一新等

人开发了 Cs_{0.7}FA_{0.3}PbI₃ 宽带隙钙钛矿 ($E_g=1.65$ eV)。相比于具有相同带隙的混合卤素 (Cs_{0.25}FA_{0.75}PbI_{2.4}Br_{0.6}) 钙钛矿, 该材料在 1000 h 持续光照后没有出现相分离, 可以有效保证对应电池长时间的高效光电转化效率。

3.2.3 窄带隙电池

窄带隙钙钛矿太阳能电池带隙范围处于 1.20 eV - 1.30 eV, 锡铅混合 (Sn-Pb) 窄带隙钙钛矿可以实现带隙窄化, 进而提高太阳光谱利用率, 是全钙钛矿理想叠层光伏电池的关键材料。

然而 Sn-Pb 钙钛矿在制备过程中 Sn (II) 容易氧化为 Sn (IV) 使薄膜出现 P 型掺杂, 以及薄膜结晶过程出现快速结晶的两大难题, 导致所制备的 Sn-Pb 薄膜成膜质量和稳定性堪忧。因此, 现研究热点也主要针对 Sn (II) 氧化和快速结晶两个方面展开。相比加入对应还原性添加剂, 抑制 Sn²⁺ 的氧化作用, 获得电池效率提升的做法, 韩礼元等人^[1]创新性地引入一种非共价结合剂, 针对配位不饱和 Sn²⁺ 的开放金属位点, 使 Sn-Pb 薄膜均质化, 最终获得 24.13% 的认证光电转换效率, 且器件在 1 sun 下运行 795 小时后, 仍能保证初始效率的 90%。

除使用添加剂外, 我们可以对 Sn-Pb 薄膜界面进行钝化, 进而实现高效稳定的 Sn-Pb 钙钛矿电池。2024 年陈炜教授团队利用 1,4- 丁二胺 (BDA) 抛光表面消除了 Sn 的有关缺陷, 通过表面钝化进一步减少有机阳离子和卤素空位缺陷, 最大限度地减少非辐射能量损失, 可实现了 23.32% 的转换效率。^[3]

薄膜结晶速率过快是 Sn-Pb 钙钛矿电池的另外一个难题, 快速结晶会导致薄膜的不均匀, 进而影响器件的性能。对此, 使用有关添加剂调控来减缓结晶速率, 可以延长薄膜的加工窗口并提高薄膜质量。2024 年, 谭海仁等人通过向前驱体溶液中加入一种多功能的两性离子缓冲液-甘氨酸盐酸盐, 实现了铅锡钙钛矿的结晶调控。通过甘氨酸盐酸盐与有机阳离子和溶剂之间形成氢键作用, 抑制结晶过程中溶剂的挥发, 延缓结晶速率, 延长了钙钛矿薄膜大面积成膜的制备窗口时间, 进而保证了成膜质量。^[4]

3.3 全钙钛矿叠层电池

将不同宽窄带隙的钙钛矿电池使用中间层进行连接, 可以实现对太阳光不同波长部分的分段利用, 从而突破单结钙钛矿电池的理论效率极限。目前全钙钛矿叠层电池的最高效率为 30.58%, 但仍具有非常大的提升空间, 其各组成部分如窄带隙电池、宽带隙电池、中间复合层仍可继续优化。

以窄带隙电池在叠层电池的优化研究为例, 2022 年, 谭海仁团队使用新型阳离子作为钝化剂有效提升分子在常温下与缺陷的结合能, 钝化了表面缺陷, 制备出厚度为 1.2 μm 的高效率窄带隙钙钛矿电池, 获得了 16.5% 的单节电池效率以及 26.4% 的叠层电池效率。解决了窄带隙电池易氧化以及对应的成膜等问题, 但是宽带隙钙钛矿电池部分仍存在 VOC 损失大、容易相分离等问题。为提升全叠层电池中

宽带隙钙钛矿电池的效率和稳定性, 调节宽带隙钙钛矿中阳离子种类和采用含大阳离子的钝化剂材料 (例如 BA⁺、PEA⁺) 是目前主流的有效解决方法。

4 发展趋势与前景

伴随着大面积钙钛矿组件光伏性能的提升, 其相适应的可扩展薄膜沉积技术也迅速发展, 显著推动了钙钛矿光伏技术的商业化进展。在学术界与企业界百家争鸣, 共同努力, 大面积钙钛矿太阳能组件制备关键技术经历了快速迭代更新, 逐渐与商业化应用接轨。2022 年 9 月, 纤纳光电将钙钛矿太阳能小组件的光电转换效率提升至 21.8% (辐照面积 19.35 cm²)。随后 2023 年 4 月, 协鑫光电将钙钛矿组件面积扩展至 2m × 1 m 商业级尺寸, 获得了 16.02% 的光电转换效率后仍在持续推进研究, 将转化效率推进至 18.04%。2024 年隆基绿能在 2054.42cm² 面积上成功制备出钙钛矿/晶硅四端叠层组件, 获得了 16.17% 的认证效率。^[5]

钙钛矿光伏技术的先进与环保决定了其未来应用前景非常广阔。重量轻、透明度高、色彩颜色可调、柔性及卓越的弱光响应能力等诸多优势在身, 其势必广泛应用于太阳能发电厂或建筑附加光伏 (BAPV) 等主流场景。

5 总结与展望

钙钛矿太阳能电池作为一种高效率、低成本和应用场景多样的新型光伏技术, 在不到二十年的时间内将光电转换效率极速提升超 20% 的高水平, 并实现了从实验室研究到初步商业化的跨越。尽管当前钙钛矿电池的实验室效率高且应用场景相对丰富多样, 但要实现广泛的商业化应用, 仍面临多重挑战。未来的研究应聚焦于提升电池性能、改善稳定性、推动大规模生产与商业化。

参考文献

- [1] KIM Jin Young, LEE Jin-Wook, JUNG Hyun Suk, et al. High-efficiency perovskite solar cells [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7867-7918.
- [2] KOJIMA Akihiro, TESHIMA Kenjiro, SHIRAI Yasuo, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [3] NREL. Best research cell efficiencies [J]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [4] Kojima, A(Kojima, Akihiro)[1]; Teshima, K(Teshima, Kenjiro), Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051
- [5] Bi D Q, Tress W G, Dar M I, Gao P, Luo J S, Renevier C, Schenk K, Abate A, Giordano F, Baena J P, Decoppe J, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Hagfeldt A 2016 Sci. Adv. Mater. 2 e1501170