

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

张丹霏 郑灵灵 马英壮 王树峰 卞祖强 黄春辉 龚旗煌 肖立新

Factors influencing the stability of perovskite solar cells

Zhang Dan-Fei Zheng Ling-Ling Ma Ying-Zhuang Wang Shu-Feng Bian Zu-Qiang Huang Chun-Hui Gong Qi-Huang Xiao Li-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题

[Key issues in highly efficient perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

[progress in electron-transport materials for application at perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

钙钛矿太阳能电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳能电池

[Pre-synthesized quantum dots deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳能电池研究

[Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter](#)

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

## 专题: 新型太阳能电池专题

## 影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨\*

张丹霏<sup>1)</sup> 郑灵灵<sup>1)</sup> 马英壮<sup>1)</sup> 王树峰<sup>1)</sup> 卞祖强<sup>2)</sup>  
黄春辉<sup>2)</sup> 龚旗煌<sup>1)</sup> 肖立新<sup>1)†</sup>

1)(北京大学物理学院, 北京 100871)

2)(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(2014年10月20日收到; 2014年11月17日收到修改稿)

自从2009年首次报道采用有机-无机杂化钙钛矿作为吸光材料用于太阳能电池以来, 钙钛矿太阳能电池效率的快速提升引起了人们广泛的关注, 这类电池同时具有制备工艺简单、成本低廉等优点, 引发了钙钛矿电池的研究热潮. 目前研究工作大多数集中在如何提高电池的光电转化效率, 但钙钛矿电池要真正实现产业化应用, 急需解决材料及器件的稳定性问题. 本文探讨影响钙钛矿材料及器件的稳定性因素, 从温度及湿度等方面分析了材料的稳定性, 从传输材料及其界面问题讨论了器件的稳定性.

**关键词:** 杂化钙钛矿, 太阳能电池, 稳定性

**PACS:** 88.40.H-, 73.50.Pz

**DOI:** 10.7498/aps.64.038803

## 1 引言

随着人类社会的高速发展, 人们对于能源的需求也迅速增加, 而有限的传统化石能源的大量消耗引起了环境污染及全球气温变暖等一系列问题, 引发了人们对可持续能源的迫切需求. 太阳能作为一种清洁的、取之不尽的能源恰好可以很好地解决目前日益尖锐的环境与能源之间的矛盾. 如何充分利用太阳能, 已成为世界各国科学家关注的焦点. 太阳能电池可以直接将太阳能转换成电能, 目前研究和开发的太阳电池主要有无机半导体硅, 半导体化合物如 GaAs, CuInGaSn 等, 以及 TiO<sub>2</sub>/有机染料敏化和有机太阳能电池等. 目前市场上以硅基太阳能电池为主, 然而其制造工艺复杂, 生产能耗大, 成本高, 严重制约了其大规模推广应用.

有机-无机杂化钙钛矿在2009年第一次被 Miyasaka 等人应用于光伏领域, 其中应用 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 作为吸光层的电池达到了3.8%的光电转化效率<sup>[1]</sup>. 此后短短几年中, 钙钛矿太阳能

电池在光电转化效率上取得了巨大的进展. 尤其是在2012年, 钙钛矿作为敏化剂应用在固态染料敏化太阳能电池中, 并用 TiO<sub>2</sub> 薄膜作为染料载体, 这一组合实现了突破性的进展, 光电转化效率达到10%<sup>[2]</sup>. 这一突破, 更是引发了钙钛矿电池的研究热潮, 这不仅体现在太阳能电池的光电转化效率的迅速提升<sup>[3-8]</sup>, 跟据美国科技信息所 (ISI-Institute for Scientific Information) 的科学引文索引数据库 (SCI: Science Citation Index) 网路版 (Web of Science, Thomson Reuters 公司), 采用 “perovskite solar cell” 关键词搜索, 得到的文献报道的趋势来看也有如井喷之态 (图1). 经过两年的研究, 现在最高效率已经达到19.3%<sup>[9]</sup>. 此外有机-无机杂化钙钛矿材料的原料成本很低, 且器件可以通过溶液法进行制备, 可实现低成本的器件制备.

要实现钙钛矿太阳能电池的商业化, 真正的挑战在于电池的稳定性. 在早期的液态钙钛矿太阳能电池中, 由于钙钛矿材料在液态电解液中的稳定性

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61177020, 11121091) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lxxiao@pku.edu.cn

较差,使得电池性能迅速退化,而固态钙钛矿太阳能电池能够取得较高的光电转换效率,得益于其在固态环境下相对稳定.从材料角度来看,钙钛矿太阳能电池的稳定性主要受制于无机-有机杂化钙钛矿材料的结构稳定性.研究表明,钙钛矿结构在温度或湿度较高的环境下,其晶格易被破坏而导致材料的分解.目前,经过封装之后的钙钛矿太阳能电池的寿命可以达到1000 h以上,经过元素工程(材料改性)及界面工程有望得到进一步改善.因此,本文将从材料结构与器件设计两方面对钙钛矿太阳能电池的稳定性进行讨论.

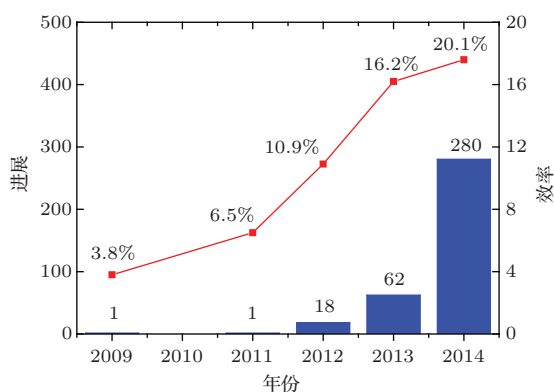
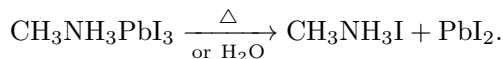


图1 杂化钙钛矿电池研究进展(2009—2014.10.11)

## 2 钙钛矿材料的稳定性

由于杂化钙钛矿结构在温度或湿度较高的环境下,其晶格易被破坏而导致材料的分解.有关钙钛矿材料本身的稳定性主要关注的是其热稳定性及与水的反应敏感性即湿度稳定性,这也是杂化钙钛矿作为光伏材料能否最终实用化的关键因素,下面就分别就这两个方面进行叙述.



### 2.1 钙钛矿材料的热稳定性

钙钛矿(perovskite)材料是指具有与CaTiO<sub>3</sub>相同晶体结构的一类有机-无机杂化材料,其化学通式为AMX<sub>3</sub>,其中A一般为有机阳离子CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>及HN=CH(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>等,M为二价金属离子Pb<sup>2+</sup>或Sn<sup>2+</sup>等,X为Cl<sup>-</sup>,Br<sup>-</sup>或I<sup>-</sup>等卤素离子.其中M与X形成正八面体对称结构,M位于八面体的中心,形成MX<sub>6</sub>的立方对称结构;A分布在八面体组成的中心形成立方体,从而形成三维

的周期性结构(图2)<sup>[10]</sup>.此类结构对于离子的大小有着严格的要求,非常小的晶格膨胀或畸变都会使得材料的对称性和结构稳定性大幅降低.材料能否形成稳定的钙钛矿结构可以通过容忍因子 $t$ 进行初步判断, $t = (r_A + r_X) / [2^{1/2}(r_M + r_X)]$ ,其中 $r_A$ 和 $r_M$ 分别是正八面体结构中阳离子A和M的有效离子半径, $r_X$ 是阴离子有效半径<sup>[11]</sup>.一般来说,若要形成稳定的钙钛矿结构, $t$ 的取值需要在0.78—1.05之间.目前最广泛用于太阳能电池的钙钛矿材料CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的 $t$ 为0.834( $r_A = 180$  pm, $r_M = 119$  pm, $r_X = 220$  pm),在室温下是扭曲的三维结构.通过更换或部分引入不同大小的离子,可以实现对 $t$ 的调节,进而获得具有更稳定晶体结构的钙钛矿材料,其对于环境的稳定性也会因此受到影响.表1列出了部分钙钛矿晶体的相变温度.

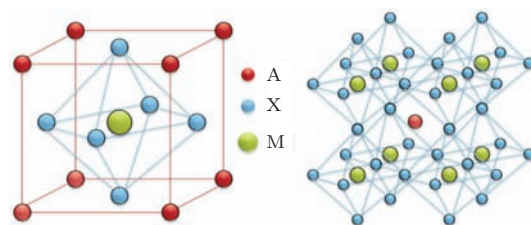


图2 杂化钙钛矿材料的晶体结构<sup>[10]</sup>

表1 钙钛矿晶体的相变温度<sup>[12]</sup>

| 材料   | 相转变温度/K | 晶体结构 |
|--|---------|------|
| CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> | 400     | 四方晶系 |
| HN=CH(NH <sub>3</sub> )PbI <sub>3</sub>          | 293     | 三方晶系 |
| CsPbI <sub>3</sub>                               | 293     | 斜方晶系 |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnI <sub>3</sub> | 293     | 四方晶系 |
| HN=CH(NH <sub>3</sub> )SnI <sub>3</sub>          | 293     | 四方晶系 |

通过改变钙钛矿中阳离子A,材料的稳定性会发生改变.Park等用HN=CH(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>替代CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,分别用HN=CH(NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>(FAPbI<sub>3</sub>)和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>作吸光层制备器件<sup>[13]</sup>.在相同条件下每隔5 s对两种不同的器件进行一次测试,结果显示基于FAPbI<sub>3</sub>的器件在经过10次测试之后仍然相对稳定,而基于CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的器件则效率明显降低,说明FAPbI<sub>3</sub>的稳定性优于CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.Snaith等将FAPbI<sub>3</sub>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的薄膜置于150 °C 60 min,CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>降解为黄色的PbI<sub>2</sub>

而  $\text{FAPbI}_3$  依然保有之前的深色, 显示出更好的热稳定性<sup>[14]</sup>. Docampo 等也印证了上述结论, 其对含不同 A 的钙钛矿热分解稳定进行更准确的测量表明, 含有 FA 的钙钛矿均比起含有 MA 的钙钛矿热分解温度要高  $50^\circ\text{C}$  以上<sup>[15]</sup>. 由于太阳能电池在实际应用中很可能持续在  $60^\circ\text{C}$  以上工作, 因此采用具有较好热稳定性的 FA 类钙钛矿材料对于电池的长程稳定性是非常有利的.

由于 Pb 元素有一定的毒性, 用无毒或低毒的元素进行替代, 对环境更有利. 但是目前在金属 M 的替换研究中, 得到的结果不甚理想<sup>[16,17]</sup>. 已经报道的有用  $\text{Sn}^{2+}$  进行部分取代, 由于  $\text{Sn}^{2+}$  比  $\text{Pb}^{2+}$  体积小, 从而引起晶格稳定性的下降. 而且由于  $\text{Sn}^{4+}$  比  $\text{Sn}^{2+}$  更加稳定,  $\text{Sn}^{2+}$  容易被氧化变成  $\text{Sn}^{4+}$ , 故含 Sn 的钙钛矿对氧气很敏感, 得到的器件无论从效率还是稳定性都要比含 Pb 的略逊一筹. 因此需要寻求其他更稳定、更高效、更环保的替代元素.

## 2.2 钙钛矿材料的湿度稳定性

Karunadasa 等用  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$  (PEA) 部分取代  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  得到用  $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  作吸光层的器件<sup>[18]</sup>, 制得的膜对湿度的稳定性更好. 为了比较  $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  对湿度的稳定性, 他们将两种材料旋涂, 得到的膜暴露在湿度约为 52% 的空气中,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  经过大约 4—5 d, 降解产生  $\text{PbI}_2$ , 而  $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  经过 46 d, 基本没有降解, XRD 图中的特征峰基本没有变动. 说明二维钙钛矿结构的  $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  比三维钙钛矿结构的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  对湿度的稳定性更好.

虽然 FA 类的钙钛矿材料在热稳定性上比起  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  类的具有优势, 然而在一些报道中却认为其对于湿度的稳定性处于劣势<sup>[19]</sup>.

对卤素 X 的研究表明<sup>[20–24]</sup>,  $\text{Br}^-$  离子的引入, 不但可以提升器件的开路电压, 还可以改善钙钛矿对于湿度的敏感性. 随着半径较小的溴离子比重的增加, 钙钛矿晶体的晶格常数下降, 晶型从  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的三维扭曲结构向  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的规整立方体结构转变. 钙钛矿结构堆积得更为紧密, 一定程度上阻止了  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  所造成的降解. Noh 等研究了一系列混合卤素钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  器件的稳定性<sup>[25]</sup>, 晶型为

四方结构的钙钛矿器件 ( $x = 0, 0.06$ ) 在较低湿度 ( $< 50\%$ ) 下放置 4 d, 并未显示出明显的衰减, 而在 55% 的湿度下放置一天后, 器件的效率明显降低. 晶型为立方体的钙钛矿器件 ( $x = 0.20, 0.29$ ) 在测试湿度为 35% 和 55% 下 20 d 内均未表现出明显的效率衰减 (图 3). 且晶型为四面体的钙钛矿器件 ( $x = 0, 0.06$ ), 在其降解之后的 XRD 测试结果中出现了  $\text{PbI}_2$  的峰; 而晶型为立方体的钙钛矿器件 ( $x = 0.20$ ) 则没有出现. 将 Br 引入到具有二元卤素的钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  中形成含有三元卤素的钙钛矿也能对器件的稳定性起到积极的作用. 对于 Cl 的掺杂, 有研究表明,  $\text{Cl}^-$  并没有进入到钙钛矿晶体中去, 但是界面的 Cl 原子可以增加与  $\text{TiO}_2$  表面的结合能, 从而增加器件的稳定性<sup>[26]</sup>.

综上所述, 通过元素替代可以得到不同结构的钙钛矿材料, 其光学特性与电荷传输性能有较大差异, 同时也显示出不同的温度及湿度稳定性, 可以通过调节钙钛矿材料的组成成分, 在尽量不影响电池效率的前提下, 寻找合适的组合来提高杂化钙钛矿材料的热稳定性及湿度稳定性.

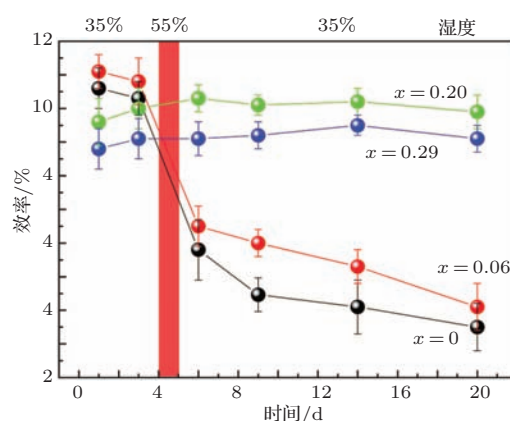


图3 溴元素掺杂对杂化钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  湿度敏感性的影响<sup>[25]</sup>

## 3 器件结构的稳定性

在早期的液态钙钛矿太阳能电池中, 由于钙钛矿材料在液态电解液中的稳定性较差, 使得电池性能迅速退化, 而固态钙钛矿太阳能电池能够取得较高的光电转换效率, 也得益于其在固态环境下较为稳定, 从而保证了器件较长的工作寿命. 器件的稳定性除了与吸光材料本身的稳定性有关以外, 还可以通过界面工程改善器件的稳定性. 下面就从电子传输层界面及空穴传输层界面来介绍器件的稳定性.

### 3.1 电子传输层及其界面对电池稳定性的影响

目前研究的钙钛矿太阳能电池的电子传输层大多沿用染料敏化太阳能电池中常用的TiO<sub>2</sub><sup>[27,28]</sup>. 为了提高钙钛矿材料的生长反应速度, 一般采用TiO<sub>2</sub>纳米颗粒来制备具有较高比表面积的多孔薄膜, 这样既有利于提高电池内部的光吸收, 又能够改善电子的传导特性. 但是多孔TiO<sub>2</sub>容易受到紫外光的影响, 在紫外光长时间照射之后, 电子将会被局限在很深的TiO<sub>2</sub>缺陷态中, 很难自由移动, 降低了电子的扩散距离, 从而与电池内部空穴复合, 导致短路电流的显著衰减, 造成电池效率的下降<sup>[29]</sup>. 为了避免多孔TiO<sub>2</sub>这个固有的缺陷, 可以用其他材料替代多孔TiO<sub>2</sub>, 修饰多孔TiO<sub>2</sub>或者直接不用多孔层而采用平面层状结构的太阳能电池.

Snaith等用多孔Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>替代, 避免了多孔TiO<sub>2</sub>的固有不稳定性, 在全太阳光谱照射超过1000 h下仍有稳定的光电流(图4). Hagfeldt等用ZnO纳米棒替代多孔TiO<sub>2</sub>作为电子传输层, 再在其上制备钙钛矿, 得到的电池具有较好的稳定性, 在没有封装、暴露在空气中500 h后, 还能保持原来将近90%的效率<sup>[30]</sup>.

Ito等在TiO<sub>2</sub>层上用化学沉积法生长了一层Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>作为界面阻挡层, 并采用CuSCN作为空穴传输材料<sup>[31]</sup>. 利用Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>作为界面阻挡层, 不仅可以减少激子复合提高了电池的效率, 还提升了电池稳定性. 没有Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>层结构的电池经过700 h的老化过程, 器件效率基本降为0, 而有Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>作为界面阻挡层的电池相对稳定许多, 作者认为这与钙钛矿材料在多孔TiO<sub>2</sub>表面的降解过程有关. 多孔TiO<sub>2</sub>容易从碘阴离子获得电子, 从而使得碘离子失去电子变成碘分子; 甲铵阳离子又存在与甲胺和氢离子的化学平衡; 最终反应结果就是CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>降解成CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, HI, 与PbI<sub>2</sub>. 而Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的存在可以阻断这种降解过程, 使得CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>能够长时间稳定存在.

Wang等用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>薄膜进行了后处理, 比较了处理前后薄膜稳定性的区别<sup>[32,33]</sup>. 将薄膜暴露于湿度60%, 35 °C光照环境下18 h. 其吸收光谱显示TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>薄膜在530—800 nm的吸收明显减弱了, 剩下的吸收多

来自PbI<sub>2</sub>, 而TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜还依然保有CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的吸收. 器件方面, 经过Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后处理的器件衰减也明显低于未处理的, 这说明Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层一定程度上起到了物理隔绝水汽的作用.

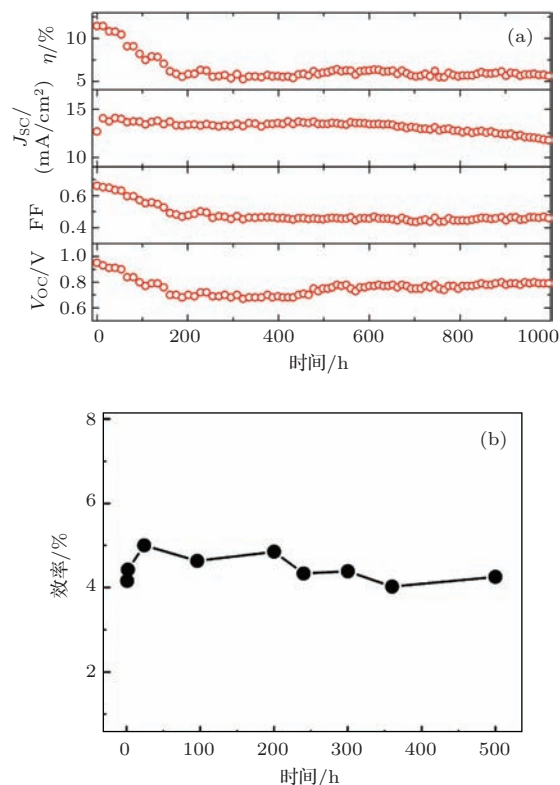


图4 基于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a)和ZnO(b)的钙钛矿太阳能电池的稳定性<sup>[29,30]</sup>

### 3.2 空穴传输层及其界面对电池稳定性的影响

目前, 钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料一般采用spiro-MeOTAD(2, 2', 7, 7'-四[N, N'-二(4-甲氨基苯基)氨基]-9, 9'-螺二芴), 但是实际上其原始空穴传输能力只有10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/V·s, 必须进行掺杂才能达到使用的要求, 一般采用Li-TFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂). Li-TFSI可以显著提升spiro-MeOTAD的空穴传输能力, 且可以提升器件的开路电压. 这种材料组合需要氧化, 且在氧化过程中Li<sup>+</sup>可能被消耗掉, 且锂盐极易吸潮, 从而影响电池的效率与稳定<sup>[34-37]</sup>. 研究人员一直在努力寻找更为有效的空穴传输材料希望能够替代spiro-MeOTAD.

一般来说, 有机材料不仅具有良好的成膜性, 还具有优异的疏水性能, 可有效阻隔水汽对钙钛矿材料的侵蚀, 因此开发非锂盐添加剂的空穴传

输体系将有助于改善器件的稳定性. 可以使用 PDPPDBTE 聚合物材料作为空穴传输层, 制得的器件在没有封装、暴露在空气中 1000 h 后, 仍几乎能够维持最初的效率 [38]. 类似的其他有机材料, 如 P3HT, PTAA, PCBTDP 等 [39], 同样能

有效隔绝水汽渗入, 从而提高器件的稳定性. 如图 5, 我们新近设计了疏水性小分子空穴传输材料 DR3TBDTT, 同时在没有锂盐等离子型添加的存在下, 器件效率能够达到与 spiro-MeOTAD 添加锂盐相当的水平 [40].

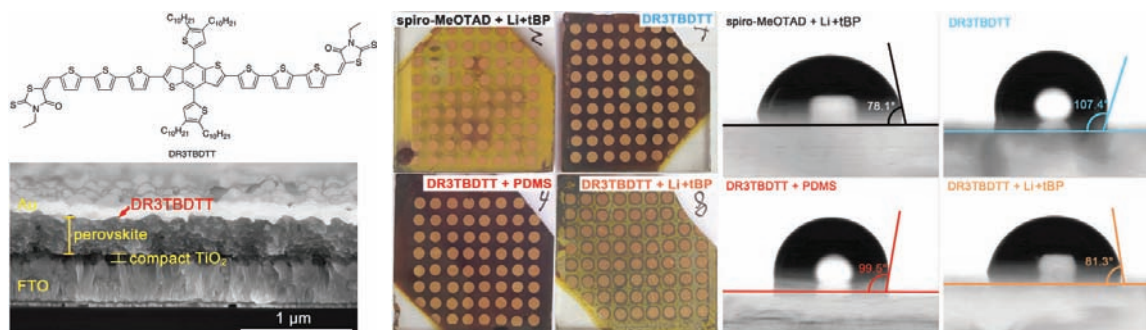


图5 空穴传输材料对器件稳定性的影响 [40]

研究表明使用无机化合物 CuI 作为空穴传输层制得的器件在没有封装, 暴露在空气中连续光照 2 h, 电流基本保持不变, 而相同条件下用 spiro-MeOTAD 的器件则电流降低了大约 10% [41]. 且用 CuI 作空穴传输层, 其效率降低具有可恢复性, 在黑暗中放置一段时间之后, 其效率可以基本恢复到初值.

其实钙钛矿本身的电荷传输能力就很强, 最新研究结果显示, 不采用其他的空穴传输材料, 其能量转换效率也能达到 12.8%, 且有寿命也能超过 1000 h [42-44].

虽然各种新型空穴传输材料层出不穷, 但是真正能够在器件效率上媲美 spiro-MeOTAD 还没有出现. 往后, 需要进一步开发传输效率更高, 更有利于器件稳定性的空穴传输材料.

## 4 结 论

钙钛矿太阳能电池是一类新兴的太阳能电池, 得益于其优良的光电特性, 其效率不断攀升, 有关于材料设计与制备、器件结构优化和机理分析的研究也在不断完善, 但稳定性是关系到钙钛矿太阳能电池是否能够真正实现商业化应用的关键因素. 目前的初步研究结果表明, 关系到稳定性的因素主要有以下两点: 一是钙钛矿材料的稳定性, 主要包括热稳定性及湿度稳定性; 二是太阳能器件稳定性, 主要涉及器件结构的设计与优化. 要解决钙钛矿材料的稳定性最重要的还是从材料设计角度出发, 根

据容忍因子来选择更加合适的元素材料组合, 使得最终形成的钙钛矿晶格结构更加稳固, 从而提高钙钛矿材料自身的稳定性. 而在器件结构设计方面, 也要尽量地选择疏水性材料, 从而避免钙钛矿材料受到周围环境的影响而导致器件寿命降低. 根据目前为止的研究表明, 通过元素工程设计晶体结构稳定的钙钛矿材料, 并结合界面工程实现太阳能电池结构设计的优化, 杂化钙钛矿太阳能电池的稳定性问题是完全有希望解决的, 这将决定杂化钙钛矿光伏材料的实用化进程.

## 参考文献

- [1] Kojima A, Teshima k, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **338** 643
- [3] Burschka J, Pellet N, Moon S, Humphry-Bake R, Gao P, Nazeeruddin M, Gratzel 2013 *Nature* **499** 316
- [4] Liu M, Johnston M, Snaith H 2013 *Nature* **501** 395
- [5] Wang J M, Ball J, Barea E M, Abate A, Alexander-Webber, Huang J, Saliba M, Mora-Sero I, Bisquert J, Snaith H, Nicholas R J 2014 *Nano Lett.* **14** 724
- [6] Liu D, Kelly T L 2013 *Nat. Photonics* **8** 133
- [7] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens L, Abate A, Snaith H 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [8] Jeon N J, Lee J, Noh J H, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Seok S I 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 19087
- [9] Service R F 2014 *Science* **344** 458
- [10] Ma Y Z, Wang S F, Zheng L L, Lu Z L, Zhang D F, Bian Z Q, Huang C H, Xiao L X 2014 *Chin. J. Chem.* **32** 957

- [11] David B M 2001 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1** 1
- [12] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [13] Lee J W, Seol D J, Cho A N, Park N G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4991
- [14] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [15] Hanusch F C, Wiesenmayer E, Mankel E, Binek E, Angloher P, Fraunhofer C, Giesbrecht N, Feckl J M, Jaegermann W, Johrendt D, Bein T, Docampo P 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2791
- [16] Smith I C, Hoke E T, Solis-Ibarra D, McGehee M D, Hemamala I. K 2014 *Angew. Chem.* **126** 1
- [17] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, Boix P P, Prabhakar R, Baikie T, Shi C, Ding H, Ramesh R, Asta M, Grätzel M, Mhaisalkar S G, Mathews N 2014 *Adv. Mater.* **26** 7122
- [18] Choi H, Jeong J, Kim H B, Kim S, Walker B, Kim G H, Kim J Y 2014 *Nano Energy* **7** 80
- [19] Koh T K, Fu K, Fang Y N, Chen S, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G, Boix P P, Baikie T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16458
- [20] Kitazawa N, Watanabe Y, Nakamura Y 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 3585
- [21] Huang L Y, Lambrecht W R L 2013 *Physical Review B* **88** 165203
- [22] Colella S, Mosconi E, Fedeli P, Listorti A, Gazza F, Orlandi F, Ferro P, Besagni T, Rizzo A, Calestani G, Gigli G, De Angelis D, Mosca R 2013 *Chem. Mater.* **25** 4613
- [23] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [24] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J, Leijtens T, Herz J M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [25] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [26] Mosconi E, Ronca E, Angelis F D 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2619
- [27] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [28] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [29] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885
- [30] Bi D Q, Boschloo G, Schwarzmüller S, Yang L, Johansson E, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [31] Ito S, Tanaka S, Manabe K, Nishino H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16995
- [32] Niu G D, Li W Z, Meng F Q, Wang L D, Dong H P, Qiu Y 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 705
- [33] Li W Z, Li J L, Wang L D, Niu G D, Gao R, Qiu Y 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 11735
- [34] Abate A, Leijtens T, Pathak S, Teuscher J, Avolio R, Errico E, Kirkpatrick J, Ball J M, Docampo P, McPherson I, Snaith H J 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 2572
- [35] Furube A, Katoh R, Hara K, Sato T, Murata S, Arakawa H, Tachiya M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 16406
- [36] Cappel U B, Daeneke T 2012 *Nano Lett.* **12** 4925
- [37] Snaith H J, Grätzel M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262114
- [38] Kwon Y S, Lim G C, Yun H J, Kim Y H, Park T 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1454
- [39] Cai B, Xing Y D, Yang Z, Zhang W H, Qiu J S 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1480
- [40] Zheng L L, Chung Y H, Ma Y Z, Zhang L P, Xiao L X, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Gong Q H 2014 *Chem. Commun.* **50** 11196
- [41] Christians J A, Fung R C M, Kamat P V 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [42] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [43] Laban W A, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [44] Aharon S, Cohen B E, Etgar L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17160

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

## Factors influencing the stability of perovskite solar cells\*

Zhang Dan-Fei<sup>1)</sup> Zheng Ling-Ling<sup>1)</sup> Ma Ying-Zhuang<sup>1)</sup> Wang Shu-Feng<sup>1)</sup>  
Bian Zu-Qiang<sup>2)</sup> Huang Chun-Hui<sup>2)</sup> Gong Qi-Huang<sup>1)</sup> Xiao Li-Xin<sup>1)</sup>†

1) (School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

( Received 20 October 2014; revised manuscript received 17 November 2014 )

## Abstract

In 2009, organic-inorganic hybrid perovskite was first used as the light-absorbing material for solar cells. The rapidly increased efficiency, simple preparation process, and low cost have aroused widespread concern. The last five years have witnessed the increase of the power conversion efficiency in the organic-inorganic hybrid perovskite solar cells from 3.8% to 19.3%. At present, most researches focus on how to improve the photoelectric conversion efficiency rather than the stability. With the improvement of the power conversion efficiency, people have realized that the long-term stability is also one of the key issues in practical applications.

The present preliminary researches indicate that there are two main factors connected with the stability. One is the stability of the perovskite materials, including thermal stability and humidity stability; the other is the stability of solar devices, mainly related to the design and optimization of devices' structure. To solve the problems of stability of perovskite materials, the main point is its crystal structure. Based on the tolerance factor related to the stability of the perovskite lattice structure, choosing a more suitable size of the moiety can reduce its sensitivity to humidity and improve its stability. To design the device structure, we should try to select a hydrophobic material to protect the perovskite materials from being affected by the surrounding environment. Researches have so far showed that by optimizing the design of the solar cell structure via combining the elements utilized and the bonding interface work, the stability of the hybrid perovskites solar cell is supposed to be entirely solved, and this will determine the practical process of hybrid perovskite photovoltaic materials. However, by the moment, the study on stability of perovskite solar cells is far from being sufficient.

**Keywords:** Hybrid perovskite, solar cell, stability**PACS:** 88.40.H-, 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.64.038803

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61177020, 11121091).

† Corresponding author. E-mail: [lxiao@pku.edu.cn](mailto:lxiao@pku.edu.cn)