钙钛矿太阳能电池研究进展

白宇冰[†], 王秋莹[†], 吕瑞涛^{*}, 朱宏伟, 康飞宇

清华大学材料学院, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: lvruitao@tsinghua.edu.cn

2015-03-01 收稿, 2015-04-03 修回, 2015-04-03 接受, 2015-06-01 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2015CB932500, 2014CB932401)和国家自然科学基金(51372131, 51372133)资助

摘要 钙钛矿太阳能电池自2009年被提出以来取得了迅猛的进展, 其性能甚至超越了其他类型电池多年的积累, 在2013年被*Science*评为国际十大科技进展之一. 截至目前, 钙钛矿电池已经取得了转换效率为20.1%的佳绩, 并在不久的将来有望继续迅速突破. 本文主要总结了2014年至今钙钛矿电池研究所取得的部分最新进展, 从钙钛矿太阳能电池的基本结构、工作机理、界面调控、制备工艺等方面出发, 针对提高电池效率及稳定性、环境友好化等几个亟待改进的问题进行概述总结. 本文在现有研究成果的基础上, 对未来仍需努力的方向进行展望, 有助于我国研究者迅速了解钙钛矿太阳能电池研究的最新动向并取得进一步突破.

关键词 钙钛矿太阳能电池, 转换效率, 稳定性, 环境友好

近年来, 能源短缺问题已经成为阻碍经济发展和世界和平的首要问题, 是世界各国关注的焦点. 传统的化石能源不仅储量有限、不可再生, 其使用过程中还会给环境带来巨大的污染. 太阳能电池作为一种清洁可再生的能源正受到越来越多的关注, 对于解决能源危机具有重要的意义. 在此背景下, 开发新型高效率低成本太阳能电池引起各国研究者的巨大兴趣. 有机金属卤化物钙钛矿结构太阳能电池是一种以全固态钙钛矿结构作为吸光材料的太阳能电池, 其能隙约为1.5 eV, 消光系数高, 几百纳米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前景. 这种新型的太阳能电池最早在2009年由日本桐荫横滨大学的Miyasaka研究组^[1]提出, 当时效率仅有3.8%, 随后5年多来这类电池获得了突飞猛进的发展, 成果很快超过了其他类型电池积累数十年的研究, 目前由韩国化学研究院(KRICT)得到的最高效率值已达到20.1%(图1). 钙钛矿太阳能电池凭借良好的吸光性和电荷传输速率,

以及巨大的开发潜力, 被誉为“光伏领域的新希望”^[2]. 随着电池效率纪录不断被刷新, 更多关于钙钛矿电池的研究成果不断涌现, 内容涵盖结构设计、工作机理、制备工艺各个方面的优化. 本文从钙钛矿电池最新的研究成果着眼, 总结自2014年至今所取得的一些重要进展, 以期使我国研究者能迅速把握这一国际前沿领域的最新动向.

1 有机金属卤化物钙钛矿的基本结构及电池构造

有机金属卤化物钙钛矿结构太阳能电池是一种以全固态钙钛矿结构作为吸光材料的太阳能电池. 这种材料制备工艺简单, 成本较低. 以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例, 将含有 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的溶液, 在常温下混合并进一步旋涂即可获得均匀的结晶薄膜.

钙钛矿材料的结构通式为 ABX_3 , 其中A为有机阳离子, B为金属离子, X为卤素基团. 该结构中, 金属B原子位于立方晶胞体心处, 卤素X原子位于立方

引用格式: 白宇冰, 王秋莹, 吕瑞涛, 等. 钙钛矿太阳能电池研究进展. 科学通报, 2016, 61: 489–500

Bai Y B, Wang Q Y, Lü R T, et al. Progress on perovskite-based solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 489–500, doi: 10.1360/N972015-00193

图1 美国国家可再生能源实验室(NREL)给出的各类太阳能电池转换效率数据(数据来源: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
 Figure 1 Power conversion efficiencies (PCEs) of different solar cells from NREL (Data source: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)

体面心, 有机阳离子A位于立方体顶点位置(图2)。相比于以共棱、共面形式连接的结构, 钙钛矿结构更加稳定, 有利于缺陷的扩散迁移^[2]。

在用于高效太阳能电池的钙钛矿结构中, A位通常为 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (简称 FA^+)或者 CH_3NH_3^+ (简称 MA^+)等有机阳离子, 其主要作用是在晶格中维持电荷平衡, 但A离子的尺寸大小可以改变能隙的大小^[3]。当A离子半径增大, 点阵扩张, 导致能隙相应变小, 吸收边发生红移, 从而获得更大的短路电流和16%左右的

高电池转换效率^[4]。金属离子B通常为Pb离子, Pb具有良好的稳定性, 但由于有毒性, 因此也常被Ge, Sn, Ti替代。以Sn为例, Sn-X-Sn键角大于Pb, 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^[5]。但在同一族元素中, 原子序数越小, 元素稳定性越差。为了解决稳定性问题, 将Pb与Sn按一定比例结合, 降低Sn带来的不稳定性, 同时又获得较高的转换效率。卤素基团X通常为碘、溴和氯。其中带有碘基团的钙钛矿太阳能电池在力学性能上(如弹性、强度等)不如带有溴基团的电池^[6]。电子吸收光谱由Cl至I依次拓宽^[7], 能隙的红移也逐次增加。这是由于随着原子量的升高, 元素电负性变弱, 与金属离子B成键中的共价作用增强^[8]。 ABX_3 型的有机-无机卤化物在不同温度下具有不同的结构。以最常用于太阳能电池的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在327.4 K以上的高温状态保持立方晶系的钙钛矿结构, 在327.4 K以下转变为四方晶系, 在162.2 K以下由四方晶系转变为正交晶系。在高温时的钙钛矿结构立方系相产生轻微畸变, 有倾向非中心对称的四方相 P4 mm 结构的趋势, 而在室温下的

图2 钙钛矿 ABX_3 结构示意图
 Figure 2 Structure of ABX_3 perovskite crystal

中心对称四方相中, 碳和氮原子发生畸变, 与理论位置产生偏差^[9].

钙钛矿太阳能电池的基本构造通常为衬底材料/导电玻璃(镀有氧化物层的基片玻璃)/电子传输层(二氧化钛)/钙钛矿吸收层(空穴传输层)/金属阴极(图3). 入射光透过玻璃入射以后, 能量大于禁带宽度的光子被吸收, 产生激子, 随后激子在钙钛矿吸收层分离, 变为空穴和电子并分别注入传输材料中. 其中空穴注入是从钙钛矿材料进入到空穴传输材料中, 电子注入是从钙钛矿材料进入到电子传输材料(通常为二氧化钛薄膜)中^[10]. 基于此, 钙钛矿有两类结构: 介观结构和平面异质结结构. 介观结构钙钛矿太阳能电池是基于染料敏化太阳能电池(DSSCs)发展起来的, 和DSSCs的结构相似: 钙钛矿结构纳米晶附着在介孔结构的氧化物(如TiO₂)骨架材料上, 空穴传输材料沉积在其表面, 三者共同作为空穴传输层(图3(a)). 在这种结构中, 介孔氧化物(TiO₂)既是骨架材料, 也能起到传输电子的作用^[11]. 平面异质结结构将钙钛矿结构材料分离出来, 夹在空穴传输材料和电子传输材料中间(图3(b)). 激子在夹芯的钙钛矿材料中分离, 这种材料可同时传输空穴和电子.

钙钛矿结构材料的晶体学取向也会影响电池效率. Docampo等人^[12]研究发现, 当提高溶液的浸泡温度, 或者在CH₃NH₃I和PbCl₂混合后进行后续热处理, 得到的电池短路电流更大, 转换效率更高. 而这个过程发生的改变就是钙钛矿结构的长轴方向趋向于与基底平行, 形成各向异性. 这种各向异性越明显, 电池性能越好, 因此研究钙钛矿材料的晶体学取向也是获得优异性能的重点方向之一.

在钙钛矿结构太阳能电池研究中, 还有一种重要的*I-V*回线现象也逐渐引起了人们的注意. 对于钙钛矿太阳能电池, 以给定电压正向扫描时, 电流随时间逐渐增大直至饱和, 而在反向扫描时, 电流则始终保持饱和, 使*I-V*曲线呈现出异常的迟滞现象, 不仅影响测量开路电压和短路电流值的准确性, 更是影响钙钛矿太阳能电池未来发展的一大难题. 因此, 人们开始探究产生迟滞现象的根本原因. Kim等人^[13]研究发现, 随着钙钛矿晶体尺寸的增大以及介孔TiO₂层厚的增加, 电池在低频下由于偶极子极化作用, 使电容逐渐减小, 进而使迟滞效应减弱. 而Wei等人^[14]则提出, 迟滞效应与钙钛矿材料的铁电性紧密相关, 并且建立了铁电二极管模型对其进行解释. 依据此模型并结合实验数据, 他们发现采用长时步进测量方法能有效遏制迟滞效应, 得到较为准确的转换效率.

2 钙钛矿太阳能电池的发展方向

2.1 提高电池转换效率

转换效率是衡量太阳能电池性能最重要的指标, 目前得到认证的 最高电池转换效率已经达到 20.1%(图1). 限制太阳能电池转换效率提升的瓶颈在于入射光的大部分能量被反射或者透射损耗掉, 而只有与吸光层材料能隙相近的光才能被吸收转化为电能. 因此, 提高电池转换效率的关键在于改善电池的能带结构. 除了上文中提到的通过调控钙钛矿材料中的离子基团来调节能隙, 制备出不同能隙的多结太阳能电池也是该领域研究的重要方向之一.

图3 (网络版彩色)两种典型的钙钛矿太阳能电池的结构示意图. (a) 介观结构钙钛矿太阳能电池; (b) 平面异质结结构钙钛矿太阳能电池

Figure 3 (Color online) Structures of two typical perovskite solar cells (PSCs). (a) PSCs with mesoscopic architecture; (b) PSCs with planar heterojunction structure

除此之外,减少电子和空穴在传输过程中的复合来提高传输速率,也是提高转换效率的重要途径.

(i) 界面调控. 由钙钛矿电池工作机制可以看出,钙钛矿太阳能电池转换效率的提升不仅取决于光的吸收能力,还取决于载流子在钙钛矿结构中的传输速率.电荷分离产生的自由电子和空穴必须迅速传输到对应的电极之后才能产生光电流,电荷收集效率会受到界面复合损耗以及受体相中缺陷捕获的影响.如果要在界面复合以及缺陷捕获之前到达电极,就需要载流子具有较高的传输速率.因此,提升电池性能的关键之一在于如何大幅度减小缺陷密度、提高载流子的传输速率.除了对钙钛矿太阳能电池每一层材料单独进行改进之外,平面异质结结构电池不同层结构之间的界面也引起了广泛关注,已经发展成为一种独立高效的改进方向——界面调控.

在钙钛矿太阳能电池中每层材料之间存在巨大的表界面,在钙钛矿层与电子传输层、空穴传输层的表界面处,缺陷大量集中,电子和空穴发生分离,并分别注入电子传输材料和空穴传输材料,同时也发生电子和空穴的复合. Shen等人^[15]利用瞬态吸收技术在不同的时间尺度下对电子和空穴的分离、复合进行了测试,发现提高载流子传输速率的关键在于减少界面处的复合.通过提高传输材料对电子和空穴的吸收效率,实现材料表面钝化均可以有效降低载流子复合几率. Mosconi等人^[16,17]研究发现,氯离子在钙钛矿层和电子传输层界面聚集,有助于使能带弯曲,产生电子隧穿效应,提高电荷吸收效率.在材料表面钝化方面, Chen等人^[18]通过热处理手段实现可控的材料表面钝化. Noel等人^[19]则通过路易斯碱处理的方法实现表面钝化,大幅提高载流子传输速率,

得到了16.3%的电池转换效率.除此以外,在钙钛矿层和电子传输层之间引入其他过渡层,也可以提高电池转换效率.例如, Ogomi等人^[20]在钙钛矿材料和二氧化钛材料之间引入HOCO-R-NH₃⁺T单分子层作为连接层,减少了载流子的复合,同时实现了对CH₃NH₃PbI₃晶粒生长的控制.

另外, Zhou等人^[21]通过优化钙钛矿材料和其他载流子传输材料(Y-TiO₂, 环二苄(spiro-OMeTAD), 金电极), 精确控制实验参量,实现了在低温、空气条件下薄膜电池的大面积制备,并得到了19.3%的高电池转换效率(电池结构如图4所示),相应的开路电压和短路电流密度分别也达到了1.13 V和22.75 mA/cm².

(ii) 改进钙钛矿电池的制备工艺. 钙钛矿太阳能电池作为一种新型的薄膜太阳能电池,其制备工艺与其他薄膜电池类似,例如旋转涂覆法(溶液旋涂法)、真空蒸镀法(气相法)等.无论何种制备方法都以制备高纯度、缺陷少、高覆盖率、致密的钙钛矿层薄膜与传输层薄膜为目的,其本质在于改善不同层结构之间的电学接触,降低缺陷密度,减少载流子在传输过程中的损耗,从而实现高的电池转换效率.目前,最常见且发展最快、应用最广的制备方法是溶液旋涂法,即将前驱体溶液滴落在高速旋转的基底上从而形成薄膜的方法.溶液旋涂法可以制备出高效率的钙钛矿电池,例如Jeon等人^[22]利用旋涂法制备双分子层结构的电池,同时具有平面异质结结构和介观结构的特点.他们在传统的溶液旋涂工艺基础上稍作改进,采用滴涂法(drop-casting)使甲苯滴落在丁内酯和DMSO(二甲亚砜)上,之后再旋转基底使溶液在基底表面分布均匀,形成CH₃NH₃I-PbI₂-DMSO中间相,从而制备出致密的钙钛矿薄膜,实现了16.2%的高转换效率.

图4 (网络版彩色)效率达到19.3%的太阳能电池结构及各层材料的能级图^[21]. (a) 器件结构横截面的扫描电子显微镜(SEM)图像,从上至下依次为Au、spiro-OMeTAD、钙钛矿、Y-TiO₂、ITO/PEIE(乙氧基聚乙烯胺); (b) 各层材料的能级图

Figure 4 (Color online) Structure and energy band diagrams of the perovskite solar cell with a PCE of 19.3%^[21]. (a) SEM cross-sectional image of the device. The layers from the top to the bottom are: Au, spiro-OMeTAD, perovskite, Y-TiO₂, and ITO/PEIE; (b) Diagram of energy levels (relative to the vacuum level) of each functional layer in the device

溶液旋涂法通常分为一步法和两步法。一步法是指直接将 PbX_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 混合形成前驱体溶液并涂覆在 TiO_2 上,干燥后生成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$,这种方法简单易行但可控性差。两步法是指先涂覆 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液,随后涂覆 PbI_2 溶液,通过控制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液的浓度来控制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶粒尺寸,从而实现转换效率最优化,目前最高效率已达到17%^[23]。Im等人^[24]将两种方法进行对比,在前驱体同为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 ,且在 TiO_2 基底上沉积的情况下,一步法电池转换效率为7.5%,而两步法的电池转换效率为13.9%,提高了85.3%,并且两步法更容易控制沉积薄膜的形貌。两步法制备的钙钛矿太阳能电池光电性能与旋涂速率、浸渍时间和退火温度相关^[25]。其中,退火温度一般大于450℃,不适宜在室温下制备。为了满足低温制备的需求,逐渐发展出低温溶液制备法。Conings等人^[26]利用 TiO_2 纳米颗粒在溶液中的扩散来实现低温下制备 TiO_2 电子传输层,获得了13.6%的电池转换效率。溶液旋涂法制备的薄膜的特性与基底和前驱体的种类、比例密切相关^[27]。Carnie等人^[28]在前驱体溶液中加入功能化的氧化硅纳米颗粒,得到最高12.4%的电池转换效率,并且在不同负载量下测 J - V 曲线可以看出,随着加入的氧化硅纳米颗粒的质量分数的增加,其开路电压最大可提高50 mV。Wang等人^[29]采用CdSe作为电子传输材料,在该材料上沉积钙钛矿薄膜后得到11.7%的转换效率。Hu等人^[30]改变甲酰胺基与甲胺基的配比,使甲酰胺基:甲胺基=3:2,使转换效率提高了1%。此外,通过改变钙钛矿吸收层的组成(如以不同配比形成的 $\text{MAPbBr}_3/\text{FAPbI}_3$),也可以获得高达18.4%的转换效率^[31]。

传统的溶液旋涂法通常在室温下进行,所得晶粒尺寸较小(1~2 μm),在材料内部造成大量的晶界和缺陷,它们的存在会造成电子-空穴对复合几率的上升,不利于得到高性能的光电转换器件。为了克服这一缺点,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的研究人员在*Science*上报道了一种热旋涂工艺,成功制备出了晶粒尺寸达到毫米量级(1~2 mm)的钙钛矿($\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$)吸收材料(图5),组装得到的器件的光电转换效率达到18%,且具有极好的可重复性和稳定性^[32]。相比于室温制备工艺,在较高的旋涂温度(如170℃)下, $\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ 晶粒更易于长大。另外,采用沸点较高的有机物(如甲基吡咯烷酮(NMP),沸点202℃)作为溶剂也有利于得到大晶粒的

$\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ 吸收材料^[32]。大晶粒钙钛矿吸收材料的主要优点在于可以大大降低电子-空穴对在晶界和缺陷处发生复合的几率,提升光生载流子的传输速率,从而得到高性能的器件。

气相法则更多应用于制备平面异质结结构的太阳能电池。相比于溶液旋涂法,气相法更容易获得均匀的、高覆盖率的膜层结构。传统的方法是真空蒸镀,目前得到最好的效率超过15%。但真空蒸镀对真空度要求极高,并且传统的共蒸发蒸镀需要高温退火,无法实现低温制备。Chen等人^[33]研发一种“层叠连续升华沉积”(sequential layer-by-layer vacuum-sublimation method)制备钙钛矿层的技术,实现了15.4%的高转换效率,并且可以在低于100℃的条件下实现低温制备,拥有更好的应用前景。另外,Barrows等人^[34]尝试用超声喷涂的方法制备平面异质结结构太阳能电池,实现在大气环境中的制备,可以实现太阳能电池的大面积低成本制备,但转换效率仍然有待提高。

(iii) 新材料和新电池结构的尝试。目前,钙钛矿太阳能电池最常用的材料是用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收层,用 TiO_2 作为电子传输层,用spiro-OMeTAD作为固态空穴传输层,最初的转换效率达到了8.3%^[35]。为了进一步提高太阳能电池的转换效率,突出钙钛矿材料的优势,人们开始在太阳能电池的不同结构上使用新材料,或者设计新的电池结构,期望得到突破。

在电子传输层方面,常用的材料有 TiO_2 和ZnO。相比于 TiO_2 ,以ZnO为电子传输材料的钙钛矿电池的光电流能更快速、更充分的达到饱和,证明了ZnO是一种更为理想的电子收集材料^[36]。除此以外,人们的关注点主要在于如何通过掺杂和纳米化来提高转换效率。在ZnO纳米颗粒中掺杂Al得到了10.7%^[37]的转换效率,掺杂物质本身虽然并不比 TiO_2 具有更好的传导性能,但增加了 TiO_2 和钙钛矿材料的接触面积,从而提高了转换效率。利用相同的原理,制备900 nm的 TiO_2 纳米线可以得到11.7%的转换效率^[38],而短路电流密度则得到更显著的提高,达到22 mA/cm^2 。

在空穴传输材料方面,目前常用的spiro-OMeTAD是一种相对比较昂贵的有机物,使电池成本提高,不利于进一步的商业应用,因此人们尝试了很多能够代替spiro-OMeTAD的材料,在保证转换效率的同时实现环境友好、低成本、易制备的多重

图5 (网络版彩色)热旋涂法制备具有毫米级晶粒尺寸的钙钛矿吸收材料^[32]。(a) 钙钛矿吸收材料($\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$)热旋涂制备工艺示意图;(b) 不同处理温度得到的钙钛矿材料的形貌对比;(c) 不同处理工艺得到的 $\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ 平均晶粒尺寸对比;(d) 不同晶粒尺寸的 $\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ 吸收层材料的载流子迁移率与光电转换效率的关系;(e)和(f)分别为热旋涂法制备的 $\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ 器件的光生电流密度-电压关系曲线和 50 个器件的光电转换效率波动情况,可以看出以大晶粒 $\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ 组装得到的器件性能具有优异的可重复性和稳定性

Figure 5 (Color online) Perovskite thin film with millimeter-scale crystal grains *via* hot-casting methods^[32]. (a) Hot-casting scheme for large-area perovskite crystal growth (ITO: indium tin oxide; FTO: fluorine-doped tin oxide; PEDOT: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate); (b) optical images of perovskite crystals obtained at different substrate temperatures; (c) comparison of grain size as a function of processing temperature obtained for the hot-casting and conventional post-annealing methods; (d) dependence of the PCE values and the mobility of the perovskite crystal with different grain sizes; (e) average *J-V* characteristics resulted by sweeping the voltage from forward to reverse and from reverse to forward bias demonstrates the absence of hysteresis; (f) variation in PCE for 50 measured devices, the devices from large-grain $\text{PbCH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ exhibited excellent reproducibility and stability

目的。从表1^[39-45]中可以看出,有机空穴传输材料的效率明显高于金属氧化物材料,其中碳材料应用于空穴传输层得到的效率显著高于其他材料,可能成为未来的重点发展方向。

除了从材料的角度不断创新,新型太阳能电池设计也不断出现。首先的改进是避免使用空穴传输材料。虽然可选的空穴传输材料类型很多,但大多数有机空穴传输材料的化学稳定性还有待提高。因此,如何在保证载流子传输效果不受影响的情况下去掉空穴传输材料,成为目前器件结构设计重点。去掉空穴传输层,通过化学修饰钙钛矿材料,使其起到空

穴传输的作用。例如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbInBr}_{3-n}$ 就可以作为空穴传输材料同时也可以起到吸收光的作用,电池转换效率可达8.54%^[46],短路电流密度达到16.2 mA/cm^2 。Mei等人^[47]制备出 TiO_2 和 ZrO_2 介观双分子层,使钙钛矿材料分散其中,实现了良好的界面接触,电池转换效率达12.8%,是目前为止报道的无空穴传输层电池中的最高值。此外,一些以纳米碳材料作为电极材料和空穴传输材料的器件也获得了相对较高的转换效率^[48],但仍然无法和传统的钙钛矿太阳能电池相比,还有很大的提升空间。与去掉空穴传输层相反,Seo等人^[49]对平面异质结结构的太阳能电

表 1 2014 年发表的多孔空穴传输材料及其转换效率

Table 1 The published PCEs of devices with different hole transporting materials (HTMs) in 2014

时间	机构	空穴传输材料	效率(%)	数据来源
2014.01	美国圣母大学	CuI	6.0	[39]
2014.05	中国科学院物理研究所	三苯胺基丁二烯衍生物	11.6	[40]
2014.07	新加坡南洋理工大学	碳纳米管网	6.9	[41]
2014.07	苏州大学	氧化石墨烯(GO)	12.4	[42]
2014.08	韩国高丽大学	平面三苯胺	13.6	[43]
2014.10	英国牛津大学	碳纳米管高分子复合材料	15.3	[44]
2014.10	韩国蔚山国立科技大学	自发聚合空穴传输层(SOHEL)	11.7	[45]

池进行改进,在电子传输层和钙钛矿材料层之间沉积一层PCBM([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯),实现了14.1%的转换效率。

总体来说,无论是新材料的使用,还是新器件结构的改进,各种方法虽然都得到了较好的电池转换效率,但相比传统结构的钙钛矿太阳能电池来说仍然略低,不过从成本、稳定性、环境友好等角度考虑,都具有很高的研究价值。在进一步提升效率方面,值得一提的是,Loeper等人^[50]制备了一种钙钛矿/Si结构的串联电池组,预测理想状态下的效率可达35.67%。这种电池可以看做是钙钛矿薄膜电池和传统硅太阳能电池的结合,是未来比较有潜力的发展方向之一。

2.2 提高太阳能电池稳定性

有机金属卤化物钙钛矿材料在潮湿环境和光照条件下稳定性较差,容易发生分解而造成电池效率

下降甚至失效,因此除不断提升转换效率外,目前很多研究也致力于提高太阳能电池的稳定性。钙钛矿电池的稳定性受到温度、湿度等多种环境因素的制约。改善钙钛矿电池的稳定性有两种思路:一种是提高钙钛矿材料本身的稳定性,另一种是寻找合适的传输层材料使电池与环境隔绝,抑制钙钛矿材料的分解。

在前一种方法中,Smith等人^[51]以一种二维混合钙钛矿材料 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ ($\text{PEA}=\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$, $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$)作为吸收材料(结构如图6所示),该结构可通过旋涂沉积形成且无需高温退火。和普通三维钙钛矿材料 $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$ 相比,二维钙钛矿电池在室温潮湿环境下放置46天而不引起性能的明显下降,具有很好的稳定性。但目前可以替代 ABX_3 中各组分的原子/原子团的选择很有限,相关研究报道也比较少。近年来更多的研究集中在后者,即寻找合适的传输层材料。

图 6 (网络版彩色)钙钛矿材料的改进及稳定性提升。(a) 两种晶体结构示意图,其中A和B分别为三维材料 $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$ 和二维材料 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 的结构;(b) 不同薄膜在潮湿环境下经过相同时间后XRD谱,其中1, 2a, 2b分别为二维材料薄膜、旋涂质量较差的三维材料薄膜和旋涂质量较好的三维材料薄膜^[51]

Figure 6 (Color online) Improving the structural design and stability of perovskite solar cells. (a) The structure of two kinds of crystals, here A denotes crystal structures of the 3D perovskite $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$; B denotes the 2D perovskite $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$; (b) XRD patterns of the $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ films, Panel 1, 2a and 2b correspond to the 2D perovskite films, 3D films with poor quality and 3D films with high quality, respectively^[51]

在第二种方法中,研究者致力于寻找更好的空穴传输材料来提高钙钛矿太阳能电池的稳定性. 好的空穴传输材料能使激子具有更长的寿命和量子产率,延长电池的使用寿命. 钙钛矿电池中通常使用的空穴传输材料为p型掺杂的spiro-OMeTAD. 通过改变空穴传输材料来提高材料稳定性的思路有两类: 第一类是用其他材料来替换原有的空穴材料; 另一类是向该空穴材料中加入添加剂或者替换原有的p型添加剂. 两类方法提高稳定性的效果如图7所示.

Mei等人^[47]采用双层介孔的TiO₂和ZrO₂骨架负载钙钛矿结构材料来替代spiro-OMeTAD空穴传输材料. 钙钛矿材料使用滴落涂布法制成,形成的结构有更低的缺陷密度,且与TiO₂有更充分的接触,从而使稳定性提高. Liu等人^[52]用四硫富瓦烯衍生物(TTF-1)作为空穴传输材料,在相同湿度的空气环境和初始

效率下,电池效率在500 h后仅下降20%,而spiro-OMeTAD空穴材料电池则下降了80%(图7(a)). 与spiro-OMeTAD相比,使用TTF-1降低了成本,提高了电池的实用性. Kwon等人^[53]用PDPPDBTE(结构如图8所示)代替spiro-OMeTAD来提升稳定性,电池的工作时间达到1000 h(图7(b)),达到实际应用的标准. Habisreutinger等人^[44]使用一种复合材料作为替代材料,将单壁碳纳米管嵌入绝缘多分子基质形成复合物,以该复合物传输空穴使热降解作用发生明显延迟,达到了最好的稳定性,并进一步提升了耐湿性能.

在第二类方法中, p型添加剂的引入可提高载流子浓度,进而减少串联电阻及界面处的电荷传输阻抗. 目前效果较理想的掺杂剂是LiTFSI(锂基二(酰基三氟甲烷)酰亚胺)^[56]. 但在含氧环境中,氧气会消耗空穴传输层和TiO₂表面的锂离子,使光电流降低、电

图7 (网络版彩色)改进钙钛矿太阳能电池稳定性的不同方法. (a) 使用四硫富瓦烯衍生物(TTF-1)和环二苉(spiro-OMeTAD)作为空穴传输材料的两种电池的稳定性对比^[52]; (b) 添加PDPPDBTE电池与原材料电池的稳定性对比^[53]; (c) 采用不同的掺杂剂后电池的稳定性^[54]; (d) 不同XTTHSI在3个月后的电池效率变化(其中X代表金属元素(如Li, Co, Ir), THSI代表二(酰基三氟甲烷)酰亚胺)^[55]

Figure 7 (Color online) Several strategies for improving the stability of PSCs. (a) Comparison of the stability of two kinds of PSCs with TTF-1 and spiro-OMeTAD^[52]; (b) stability of PSCs with and without PDPPDBTE^[53]; (c) stability of PSCs with AgTFSI as dopant or oxygen as dopant^[54]; (d) comparison of PCEs of PSCs with the addition of different XTTHSI after 3 months^[55]

图8 PDPPDBTE结构图^[53]Figure 8 Structure of PDPPDBTE molecules^[53]

阻升高,降低电池的稳定性,因此寻找更好的添加剂不仅可以起到提高效率的效果,还可以进一步提高稳定性.利用其他元素来替换金属Li是目前研究的热点之一.Xu等人^[54]发现AgTHSI可以作为良好的p型添加剂,性能优于锂基团掺杂,电池效率在120天后仅下降15%,仅为锂基团掺杂电池的下降程度的37.5%(图7(c)).Badia等人^[55]用金属Ir作为替换,加入IrTHSI提高电池的稳定性.经过对比测试,添加IrTHSI的电池在3个月后效率仅下降4%,而掺杂LiTHSI的电池下降了22%,掺杂CoTHSI的电池下降了70%,稳定性明显提高.Zheng等人^[57]采用低聚噻吩衍生物DR₃TBDTT作为空穴传输材料的添加剂,因具有良好的疏水性,抗潮湿能力较强,比掺杂Li-TFSI的空穴材料的稳定性有了显著提高.

2.3 实现钙钛矿太阳能电池的环境友好化

由于含铅材料对环境的不友好性,研究者在努力实现无铅化,但相应会带来电池转换效率的降低.最直接的方法是利用同族元素(如Sn)来代替Pb元素.在MAXI₃材料中,CH₃NH₃SnI₃的能隙仅为1.3 eV,远低于CH₃NH₃PbI₃的1.55 eV,可以使吸收光谱发生红移^[58].采用CsSnI₃作为光吸收材料,并加入SnF₂作为添加剂也以减少缺陷密度,提高载流子浓度,进而提高电池效率^[59].这两种替代的吸收材料的吸收光谱发生明显红移,可以吸收更宽波段的入射光.从解决环境污染但又不牺牲电池转换效率的角度出发,Chen等人^[60]提出了另一种思路,即回收汽车电池来

提供铅源.由于汽车电池中的铅源具有相同的材料特性(如晶体结构、形貌、吸光性和光致发电性能)和光电性能,既提供了钙钛矿材料制备所需的铅源,又解决了废旧含铅电池无法妥善处理的问题,因此具有一定的实际应用价值.

3 结论

从2009年将钙钛矿材料第一次应用于太阳能电池至今,在短短5年多时间内,电池转换效率被迅速提升到20.1%,远远超过其他薄膜类太阳能电池,拥有最令人期待的发展前景.与此同时,钙钛矿太阳能电池也存在一些亟需突破的问题.首先,人们大多专注于从不同的角度改进材料和制备方法来提高电池的转换效率,但始终没有建立起完备的理论模型来解释电池转换效率提高的原因,难以得到一个准确可靠的转换效率的理论上限.其次,如何兼顾提高稳定性和转换效率是目前的一个难点.钙钛矿太阳能电池对水蒸气和氧气非常敏感,尽管目前已经出现稳定性长达4个月的电池,但效率仅有12%,相比传统晶硅电池(寿命可达25年),依然有较大差距.再次,如何实现钙钛矿太阳能电池的大面积连续制备也是现在面临的一个重要问题.在实验室所制得的器件的尺寸仅有几厘米大小,与满足产业化需求还有距离.最后,如何避免使用铅等对环境不友好的重金属同时兼顾高的转换效率也是目前面临的重大挑战.目前用其他元素替换铅通常要以降低电池效率为代价,寻找更合理的方式解决含铅带来的环境问题,使钙钛矿太阳能电池可回收、可再生,对实际产业化同样重要.基于此,通过改善钙钛矿层与其他传导层间的界面性能,寻找更高效的电子/空穴传输材料,电池转换效率仍有非常大的提升空间,同时也可以使太阳能电池的稳定性得到改善.实现钙钛矿材料的无铅化,也成为钙钛矿太阳能电池最终能否被公众接受、实现广泛应用的关键因素之一.

参考文献

- 1 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 2 Wei J, Zhao Q, Li H, et al. Perovskite solar cells: Promise of photovoltaics (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2014, 44: 801–821 [魏静, 赵清, 李恒, 等. 钙钛矿太阳能电池: 光伏领域的新希望. *中国科学: 技术科学*, 2014, 44: 801–821]

- 3 Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, et al. Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 982–988
- 4 Lee J W, Seol D J, Cho A N, et al. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$. *Adv Mater*, 2014, 26: 4991–4998
- 5 Noel N K, Stranks S D, Abate A, et al. Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3061–3068
- 6 Jing F. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BX}_3$ ($\text{B}=\text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) perovskites for solar cell absorbers. *APL Mater*, 2014, 2: 081801
- 7 Kulkarni S A, Baikie T, Boix P P, et al. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 9221–9225
- 8 Huang L Y, Lambrecht W R L. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl_3 , CsSnBr_3 , and CsSnI_3 . *Phys Rev B*, 2013, 88: 165203
- 9 Even J, Pedesseau L, Jancu J M, et al. DFT and k.p modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells. *Phys Status Solidi-R*, 2014, 8: 31–35
- 10 Marchioro A, Teuscher J, Friedrich D, et al. Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells. *Nat Photonics*, 2014, 8: 250–255
- 11 Zhang W, Peng X, Feng X. Recent progress of perovskite solar cells (in Chinese). *Electron Compon Mater*, 2014, 33: 7–11 [张玮皓, 彭晓晨, 冯晓东. 钙钛矿太阳能电池的研究进展. *电子元件与材料*, 2014, 33: 7–11]
- 12 Docampo P, Hanusch F C, Giesbrecht N, et al. Influence of the orientation of methylammonium lead iodide perovskite crystals on solar cell performance. *APL Mater*, 2014, 2: 081508
- 13 Kim H S, Park N G. Parameters affecting I-V hysteresis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: Effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO_2 layer. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2927–2934
- 14 Wei J, Zhao Y, Li H, et al. Hysteresis analysis based on the ferroelectric effect in hybrid perovskite solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3937–3945
- 15 Shen Q, Ogomi Y, Chang J, et al. Charge transfer and recombination at the metal oxide/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2$ /spiro-OMeTAD interfaces: Uncovering the detailed mechanism behind high efficiency solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 19984–19992
- 16 Mosconi E, Ronca E, De Angelis F. First-principles investigation of the TiO_2 /organohalide perovskites interface: The role of interfacial chlorine. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2619–2625
- 17 Colella S, Mosconi E, Pellegrino G, et al. Elusive presence of chloride in mixed halide perovskite solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3532–3538
- 18 Chen Q, Zhou H, Song T B, et al. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Lett*, 2014, 14: 4158–4163
- 19 Noel N K, Abate A, Stranks S D, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via lewis base passivation of organic inorganic lead halide perovskites. *ACS Nano*, 2014, 8: 9815–9821
- 20 Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, et al. All-solid perovskite solar cells with $\text{HOCO-R-NH}_3^+\text{I}^-$ anchor-group inserted between porous titania and perovskite. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 16651–16659
- 21 Zhou H, Chen Q, Li G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, 345: 542–546
- 22 Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat Mater*, 2014, 13: 897–903
- 23 Im J H, Jang I H, Pellet N, et al. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 927–932
- 24 Im J H, Kim H S, Park N G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *APL Mater*, 2014, 2: 081510
- 25 Cohen B E, Gamliel S, Etgara L. Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells. *APL Mater*, 2014, 2: 081502
- 26 Conings B, Baeten L, Jacobs T, et al. An easy-to-fabricate low-temperature TiO_2 electron collection layer for high efficiency planar heterojunction perovskite solar cells. *APL Mater*, 2014, 2: 081505
- 27 Wang Q, Shao Y, Dong Q, et al. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2359–2365
- 28 Carnie M J, Charbonneau C, Davies M L, et al. Performance enhancement of solution processed perovskite solar cells incorporating functionalized silica nanoparticles. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17077–17084

- 29 Wang L, Fu W, Gu Z, et al. Low temperature solution processed planar heterojunction perovskite solar cells with a CdSe nanocrystal as an electron transport/extraction layer. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 9087–9090
- 30 Hu M, Liu L, Mei A, et al. Efficient hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cells with a broad light harvester $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17115–17121
- 31 Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 2015, 517: 476–480
- 32 Nie W, Tsai H, Asadpour R, et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*, 2015, 347: 522–525
- 33 Chen C W, Kang H W, Hsiao S Y, et al. Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition. *Adv Mater*, 2014, 26: 6647–6652
- 34 Barrows A T, Pearson A J, Kwak C K, et al. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2944–2950
- 35 Bi D Q, Yang L, Boschloo G, et al. Effect of different hole transport materials on recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-sensitized mesoscopic solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1532–1536
- 36 Son D Y, Im J H, Kim H S, et al. 11% efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: An effective charge collection system. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 16567–16573
- 37 Dong J, Zhao Y, Shi J, et al. Impressive enhancement in the cell performance of ZnO nanorod-based perovskite solar cells with Al-doped ZnO interfacial modification. *Chem Commun*, 2014, 50: 13381–13384
- 38 Jiang Q, Sheng X, Li Y, et al. Rutile TiO_2 nanowire-based perovskite solar cells. *Chem Commun*, 2014, 50: 14720–14723
- 39 Christians J A, Fung R C M, Kamat P V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 758–764
- 40 Lv S, Han L, Xiao J, et al. Mesoscopic $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with new hole-transporting materials containing butadiene derivatives. *Chem Commun*, 2014, 50: 6931–6934
- 41 Li Z, Kulkarni S A, Boix P P, et al. Laminated carbon nanotube networks for metal electrode-free efficient perovskite solar cells. *ACS Nano*, 2014, 8: 6797–6804
- 42 Wu Z, Bai S, Xiang J, et al. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing graphene oxide as hole conductor. *Nanoscale*, 2014, 6: 10505–10510
- 43 Choi H, Paek S, Lim N, et al. Efficient perovskite solar cells with 13.63% efficiency based on planar triphenylamine hole conductors. *Chem-A European J*, 2014, 20: 10894–10899
- 44 Habisreutinger S N, Leijtens T, Eperon G E, et al. Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Lett*, 2014, 14: 5561–5568
- 45 Lim K G, Kim H B, Jeong J, et al. Boosting the power conversion efficiency of perovskite solar cells using self-organized polymeric hole extraction layers with high work function. *Adv Mater*, 2014, 26: 6461–6466
- 46 Aharon S, El Cohen B, Etgar L. Hybrid lead halide iodide and lead halide bromide in efficient hole conductor free perovskite solar cell. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 17160–17165
- 47 Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, 345: 295–298
- 48 Wei Z, Chen H, Yan K, et al. Inkjet printing and instant chemical transformation of a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 13239–13243
- 49 Seo J, Park S, Kim Y C, et al. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2642–2646
- 50 Loeper P, Niesen B, Moon S J, et al. Organic-inorganic halide perovskites: Perspectives for silicon-based tandem solar cells. *IEEE J Photovoltaics*, 2014, 4: 1545–1551
- 51 Smith I C, Hoke E T, Solis-Ibarra D, et al. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11232–11235
- 52 Liu J, Wu Y, Qin C, et al. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2963–2967
- 53 Kwon Y S, Lim J, Yun H J, et al. A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic-inorganic hybrid solar cells based on a perovskite. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1454–1460
- 54 Xu B, Huang J, Agren H, et al. AgTFSI as p-type dopant for efficient and stable solid-state dye-sensitized and perovskite solar cells. *Chem Sus Chem*, 2014, 7: 3252–3256

- 55 Badia L, Mas-Marza E, Sanchez R S, et al. New iridium complex as additive to the spiro-OMeTAD in perovskite solar cells with enhanced stability. *APL Mater*, 2014, 2: 081507
- 56 Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501: 395–398
- 57 Zheng L, Chung Y H, Ma Y, et al. A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability. *Chem Commun*, 2014, 50: 11196–11199
- 58 Hao F, Stoumpos C C, Duyen Hanh C, et al. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nat Photonics*, 2014, 8: 489–494
- 59 Kumar M H, Dharani S, Leong W L, et al. Lead-free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation. *Adv Mater*, 2014, 26: 7122–7123
- 60 Chen P Y, Qi J, Klug M T, et al. Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3659–3665

Progress on perovskite-based solar cells

BAI YuBing, WANG QiuYing, LÜ RuiTao, ZHU HongWei & KANG FeiYu

Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

As an important kind of clean and renewable energy source, solar cells are attracting more and more attention in recent years due to their great potential in addressing the energy crisis issues. In this context, developing novel solar cells with both high power conversion efficiency and low cost is becoming a hot research topic worldwide. In 2009, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ were firstly fabricated as quantum dot and used in dye-sensitized solar cell (DSSC) with a power conversion efficiency of 3.8%. Since then, many fascinating breakthroughs on perovskite-based solar cells have been achieved in an amazing speed, especially in recent 5 years. The overall performance of perovskite-based solar cells has outperformed several other types of traditional solar cells. Due to the importance of perovskite-based solar cells, the related research has been elected as one of the top 10 scientific breakthroughs in 2013 by *Science* magazine. So far, a high power conversion efficiency up to 20.1% has been reported by Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT). The perovskite-based solar cells are with low cost and easy to be fabricated. Based on their excellent properties, such as good optical absorption and high charge transfer efficiency, breakthroughs on much higher power conversion efficiencies can be expected in the future. Here we summarize some state-of-the-art research advances on perovskite-based solar cells achieved from 2014 to now. We focus on the basics of perovskite-based solar cells, interface control, synthesis routes, etc. Current strategies for improving the power conversion efficiency, stability and eco-friendliness are summarized. Moreover, we propose the challenges that need to be overcome in the near future. Firstly, the working mechanism of those high efficiency solar cells is still an open question. Secondly, how to improve both the power conversion efficiency and the stability is still a big challenge. The perovskite-based solar cells are actually very sensitive to the ambient water vapor and oxygen. Thirdly, the large-area mass production of perovskite-based solar cells has not been realized so far. The size of the perovskite-based solar cell devices obtained in the laboratory scale is only several centimeters, which can not meet the industrial production demand. Finally, how to avoid using heavy metals, such as Pb, and keep the high power conversion efficiency as well, is also a big challenge. In the future, perovskite solar cells are supposed to be lead-free without sacrificing their high efficiency.

perovskite solar cells, power conversion efficiency, stability, eco-friendly

doi: 10.1360/N972015-00193