

吴永真——未来三年研究计划

总体目标

本项目的总体目标是通过钙钛矿晶体中缺陷的化学控制与界面材料系统设计，开辟新的效率突破途径，提供有效的稳定性强化策略，加速钙钛矿太阳电池实用化进程。另外，通过托举工程项目的实施，努力建设一个以太阳能转换为主题的包含材料合成、器件制备、基础化学物理表征等在内的具有特色的研究小组，力争在学术研究、人才培养和成果转化等方面取得优秀成绩。

研究背景

能源短缺是未来社会发展将面临的巨大挑战之一，随着化石燃料的迅速消耗以及由此产生的日益严重的环境问题，探寻新型清洁、可再生能源已成为全球性的热点课题。基于光伏效应的太阳电池是解决未来能源问题的一个重要方向。太阳电池可以将太阳光能直接转换为电能，其转换效率、稳定性和成本是决定其能否实用化的关键因素。传统的无机太阳电池具有高能耗、高成本等特点，而新一代可溶液加工的太阳电池如杂化钙钛矿太阳电池、染料敏化太阳电池、有机薄膜太阳电池和胶体量子点太阳电池等能大幅降低电池的制造能耗，有望实现绿色低成本太阳电池。

在新一代光伏技术中，基于有机-无机铅卤杂盐钙钛矿材料（例如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ）的太阳电池在光电转换效率方面展示出惊人的潜力，经过短短几年的发展，已经由最初的 3.8% 快速增长到 22% 以上。另外，作为光活性材料，杂化钙钛矿的原料便宜，制备工艺简单，可由化学溶液法在较低的温度下快速沉积高品质薄膜，具有很大的成本优势。需要指出的是，绝大部分高效率钙钛矿太阳电池的文献报道都是基于极小面积的器件研究结果，如目前最高效率（22.1%）的电池活性面积仅为 0.04 cm^2 。[1]如此小的器件面积难以真实反映太阳电池的实际应用前景，同时也会造成一定的测量误差。[1]我们前期工作通过钙钛矿的结晶控制、薄膜形貌优化、界面层材料开发以及界面结构的创新，在相对较大面积（ $> 1 \text{ cm}^2$ ）的钙钛矿太阳电池研究方面取得了一些进展，将具有标准测量面积（ 1 cm^2 ）的钙钛矿太阳电池效率提升至 20% 左右，并获得了专门认证机构的公证。[3-5]

通过钙钛矿太阳电池和模块的成本分析，[6]我们了解到钙钛矿光伏发电成本的降低主要面临两方面的制约，一是光电转换效率，二是器件的工作寿命。目前，钙钛矿太阳电池的光电转换效率已经与多晶硅、铜铟镓硒和碲化镉等已商业化电池在相同水平，进一步的效率提升已经进入一个瓶颈期。另一方面，

钙钛矿电池的稳定性低，是制约其商业化应用的最大瓶颈，尽管已有相当多研究致力于稳定性的提升，但由于各个研究组的实验条件差异较大，仍缺乏系统性的稳定性研究和比较理性的提升方案。

针对上述效率与稳定性两方面难题，本项目希望通过“托举工程”的支持，主要开展以下两方面工作：**钙钛矿晶体中缺陷的化学控制与界面材料系统设计**。理论计算表明，钙钛矿太阳电池的开路电压与钙钛矿活性层内的缺陷密度密切相关，降低钙钛矿结晶中的缺陷密度能够有效减少非辐射复合通道，显著提升开路电压进而提高光电转换效率。[7]针对稳定性，我们此前已经围绕湿度、温度和光照这三个关键因素开展了系统的研究，发现决定钙钛矿电池长期稳定性的最关键因素是光诱导的界面材料和界面结构的破坏，因此我们将针对性地设计具有高度耐光性的界面材料，同时阻止钙钛矿材料中的离子移动、抑制钙钛矿与界面材料相互作用，实现钙钛矿太阳电池工作条件下稳定性的大幅提升。

参考文献

- [1]. Yang, W.S., et al., High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015. 348, 1234 -1237.
- [2]. Jayawardena, K.D.G.I., et al., The true status of solar cell technology. *Nature Photonics*, 2015. 9, 207-208.
- [3]. Chen, W., et al., Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, 2015. 350, 944 -948.
- [4]. Wu, Y., et al., Perovskite solar cells with 18.21% efficiency and area over 1 cm² fabricated by heterojunction engineering. *Nature Energy*, 2016. 1, 16148 EP -.
- [5]. Wu, Y., et al., Thermally Stable MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency of 19.19% and Area over 1 cm² achieved by Additive Engineering. *Advanced Materials*, 2017. 29, 1701073.
- [6]. Cai, M., et al., Cost-Performance Analysis of Perovskite Solar Modules. *Advanced Science*, 2017. 4, 1600269.
- [7]. Liu, F., et al., Numerical simulation: Toward the design of high-efficiency planar perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 2014. 104, 253508.

研究内容

(1) 钙钛矿晶体中缺陷的化学控制

从下面的图 1 中可以看出，目前的钙钛矿太阳电池在标准 AM 1.5G 模拟太阳光下的开路电压约为 1.1 V 左右，对应的钙钛矿缺陷浓度为 10^{15} - 10^{16} 范围。如能将缺陷浓度下降 2 个数量级，开路电压将能接近或达到 1.3 V，在其它参数不变的情况下效率将突破 25%，达到单晶硅太阳电池的效率水平。钙钛矿结晶中的缺陷可大体分为表面缺陷和体相缺陷两大类。针对表面缺陷，我们拟通过系统设计并引入 Lewis 酸、Lewis 碱和具有强配位能力的材料进行表明处理，研究

不同原子、分子或官能团对钙钛矿表面缺陷的钝化作用和机制。所用的材料包括含硫、氮、磷、氟、氯、溴等原子的小分子和聚合物等，通过特定原子或基团与钙钛矿表面裸露的铅、卤素或有机阳离子等结合作用，抑制电荷复合中心的产生，达到缺陷钝化的效果。对于钙钛矿晶体内部的体相缺陷，我们拟通过优化钙钛矿组份、开发功能性添加剂和加工溶剂工程等手段，有效控制钙钛矿材料类似于自组装过程的结晶过程，避免快速结晶过程中空位缺陷、换位缺陷和隙间缺陷的大量产生。通过结晶过程和结晶后处理的系统研究，期望将钙钛矿材料的缺陷浓度有效降低，实现效率突破。

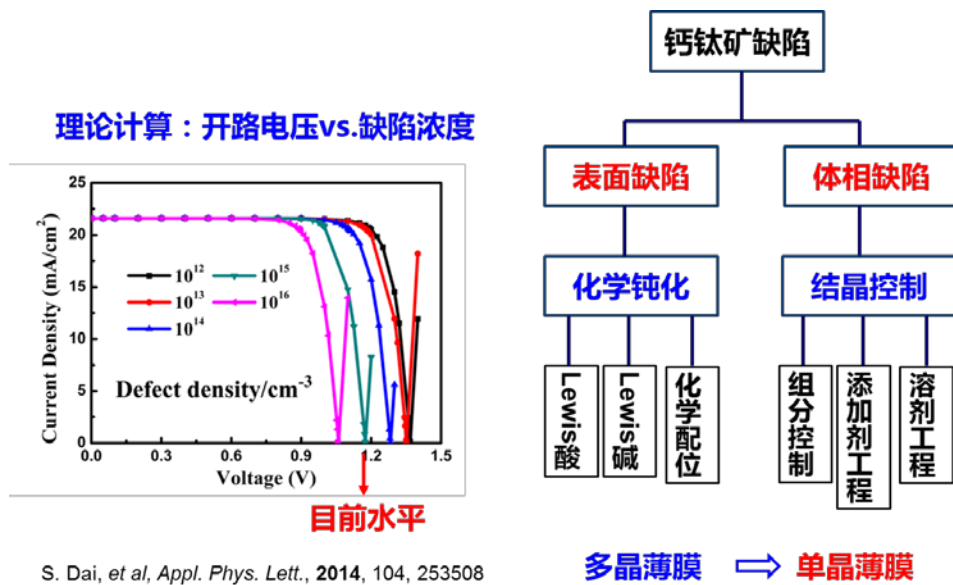


图 1 钙钛矿晶体中缺陷的化学控制

(2) 界面材料系统设计提升稳定性

太阳能电池稳定性的行业测试标准为：在温度为 85 °C，相对湿度 85%，一个标准太阳条件下，持续工作 1000 小时后器件效率的衰减小于 10%，简称双八五测试。传统观念认为钙钛矿材料对湿度敏感，且其中的有机成分（如甲铵离子 CH₃NH₃⁺）在高温下易挥发或分解，因此很难通过双八五测试。然而，我们前期工作中逐一测试钙钛矿电池在这三个刺激条件下的稳定性情况，发现真实情况并非如此前的预测一样。我们通过优化电池封装工艺、钙钛矿组份与结晶度，成功地克服了环境湿度与温度对钙钛矿电池性能破坏作用。但是，在高温或高湿度环境里一旦引入光这一因素，电池稳定性便大幅下降。值得注意的是性能衰退的器件颜色并没有发生变化，测试吸光度也没有明显下降，表明老化测试过程中钙钛矿材料本身并没有发生大量分解。由此我们推测造成钙钛矿太阳能电池长期稳定性问题的关键在于光刺激下的界面材料或界面结构发生变化。基于以上发现，我们将稳定性研究聚焦于界面材料和界面结构的稳定性研究，具体

包括：设计合成高度耐光性界面材料，阻止钙钛矿材料中的离子移动，抑制钙钛矿与界面材料相互作用。例如，钙钛矿电池器件中常用的 TiO_2 电子传输层具有较高的光催化活性，在一定条件下可导致界面材料分解和界面结构坍塌。因此非常有必要寻找 TiO_2 的替代材料，或对其表面进行有效的钝化处理，以致界面光反应的发生。另外，钙钛矿材料中的卤素和有机阳离子在电场驱动下可以发生定向移动，导致带电粒子在界面聚集，进而引发一些界面反应，破坏界面结构。通过钙钛矿表面钝化和结晶性增强，有望抑制钙钛矿种离子迁移的发生，进而阻止界面材料和界面结构的破坏。

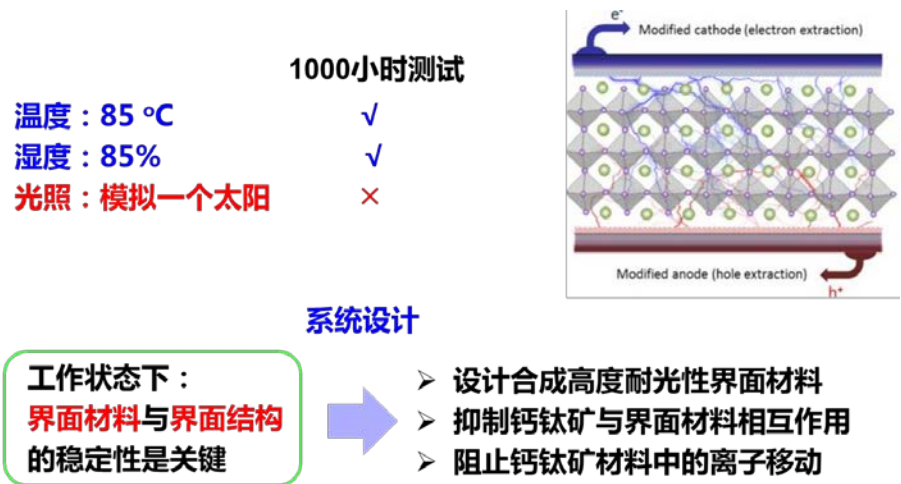


图 2 界面材料系统设计提升稳定性

工作方式

本人所在的研究单位以功能性有机分子材料为特色，注重发现有机光电材料分子结构与光、电、热等之间的内在联系。另外，本人在研究生与博士后期间积累了比较丰富的太阳电池器件物力方面的经验与知识。因此，本项目将具有很强学科交叉特色，从材料的分子设计、合成制备、结构表征到薄膜沉积、器件测试、器件结构表征等，涉及多方面的知识的聚集。

在具体工作开展方面，依托现有的合成和器件试验平台，在托举工程的院士导师和青年科学家之友的建议、指导和帮助下，以问题作为导向，以化学和材料作为基础，由浅入深逐步开展上述两方面的研究内容。及时与导师和同行沟通，获取领域内最新的情报，发挥自身和所在单位的优势，开展具有自己特色而且有意义的研究工作。

预期成果

- (1). 发展系列钙钛矿晶体表面和体相缺陷钝化材料和方法，提供光电转换效率突破的新策略与途径；
- (2). 构建系列新型耐光界面材料，揭示界面材料和界面结构在电池老化过程中的变化及机制；

(3). 在化学、能源、材料等主流期刊发表高水平论文 6-8 篇以上，申请发明专利 1-2 项， 培养研究生 2-3 名；

(4). 参加相关国内及国际学术会议交流 3-4 次，邀请相关领域专家来校指导并交流，建立新的学术合作关系。

需要说明的是，在项目的实施过程中还将随时关注国际相关领域的研究热点与最新成果，紧密联系合作者们所提供的有趣实验现象，在基本符合本项目总体目标的框架下，及时扩展和补充研究内容，以保证和进一步提高研究工作的新颖性和时效。