

项目名称：稳定高效钙钛矿太阳能电池

项目主要经费来源及数额：国家自然科学基金委

所属领域（在代码前打“√”）

01 数学、物理、天文、力学；02 化学、化工、纺织；03 材料、冶金；04 计算机、自动化、电子、通讯、仪器科学与技术；05 与人体研究有关的生物学、医学、药学；06 农学、林学、畜牧兽医学、水产学和与以上研究内容相关的生物学；07 地球、海洋、大气、资源、矿业；08 环境、土木、建筑、水利；√09 能源、交通；10 航空航天、机械、电气；11 管理科学；12 国际合作

合作单位（排序）：

北京理工大学

荷兰埃因霍温理工大学

项目简介（严格限 500 字以内）：

- 1、立项依据
- 2、主要创新点
- 3、标志性成果

人类社会日益增长的能源需求与不可再生的传统化石资源之间的供需失衡即将成为人类社会面临的主要矛盾，开发新型清洁可再生能源迫在眉睫。光伏发电是清洁能源的重要组成部分，而探索低成本、高性能的新一代薄膜光伏材料及技术是未来材料、能源领域的关键发展方向。

围绕提升光伏技术的发电效率并延长其使用寿命，申请人探索并发展了面向新型薄膜光伏材料与技术的新原理和新方法。着重研究杂化钙钛矿材料体系中的缺陷，揭示各类常见缺陷的基本物理化学特性与器件性能的关系，开发了一系列化学分子工程技术和缺陷调控方法，搭建光电材料与能源器件的桥梁，为化学、材料、电子信息等学科提供新方法、新材料和新器件结构。主要成果包括：

1) 基于循环“氧化还原梭”的缺陷抑制策略，极大延长了铅卤钙钛矿材料及器件在工况条件下的本征稳定性。(Science 2019, 363 (6424), 265-270)

2) 金属氟化物固定电荷缺陷和抑制离子迁移的作用机制，为多元杂化钙钛矿的效率和稳定性提升提供解决方案。(Nature Energy 2019, 4 (5), 408)

3) 钙钛矿多晶薄膜界面应力表征和调控技术，有效抑制界面缺陷，提升钙钛矿器件的界面载流子输运性能。(Nature Communications 2019, 10 (1), 815)

4) 前驱体溶液环境对钙钛矿薄膜生长及缺陷钝化关键机制。(Nature Communications 2019, 10 (1), 1112)

主持人及主要完成人简介：

周欢萍，2005年于中国地质大学（北京）材料科学与工程学院获学士学位；2010年于北京大学获得化学博士学位；2010-2015年在美国加州大学洛杉矶分校从事博士后研究工作，2015年6月加入北京大学开展独立研究。近年来在光电材料以及新型太阳能电池领域从事研究，聚焦可溶液

加工的太阳能电池材料中的化学问题，探索了多种新型光电材料在太阳能电池及相关能源领域方面的潜在应用，以第一或者通讯作者在 *Science*, *Nature Energy*, *Nature Communications*, *Advanced Materials*, *Journal of the American Chemical Society* 等国际知名杂志发表论文 100 余篇¹，总被引用 17000 余次，H 因子 47。2015 年入选中组部青年千人计划；2017 年获国家自然科学基金委优秀青年基金资助。获得奖励包括 2014 年美国加州大学洛杉矶分校博士后校长奖，2018 年入选《麻省理工科技评论》第 18 届“全球 35 位 35 岁以下科技创新青年”（*Innovators Under 35*），2019 年获腾讯科技“科学探索奖”。主持或参与的项目包括国家自然科学基金委重大研究计划集成项目（高效稳定可印刷钙钛矿太阳能电池关键科学问题研究），国家自然科学基金委优秀青年基金项目（新型太阳能电池材料及器件）等。

严纯华，北京大学和兰州大学教授。1982 年 7 月、1985 年 7 月和 1988 年 2 月先后在北京大学化学系获理学学士、硕士和博士学位，此后留校工作，先后任北京大学讲师(1988 年)、副教授(1989 年)、教授(1992 年)、长江学者特聘教授(1999 年)、博雅讲席教授(2016 年)，2017 年到兰州大学工作。2011 年当选中国科学院院士，2012 年当选发展中国家科学院院士。主要从事稀土分离理论、应用及稀土功能材料研究。先后承担国家科技部 973、863 项目和国家自然科学基金委重大、重点、创新群体和杰出青年基金项目等，迄今发表论文超过 500 篇，他引超过 31500 次，连续入选科睿唯安“全球高被引科学家”榜单。曾获国家自然科学二等奖两次(2011 年和 2006 年)和三等奖(1987 年)、国家科技进步二等奖(1999 年)和三等奖

(1991 年), 多次获得国家教委(教育部)科技进步一等奖, 以及香港求是科技基金会授予的“杰出青年学者奖”(1996 年)、中国化学会-阿克苏诺贝尔化学奖(2010 年)、宝钢优秀教师特等奖(2013 年)等多项科技奖励。1996 年被授予国家有突出贡献中青年专家称号。

对完成项目有特别贡献的 45 岁以下的其他学术骨干情况介绍

陈棋, 北京理工大学教授。2005 年本科毕业于清华大学化工系, 2007 年硕士毕业于清华大学化学系, 2012 年博士毕业于加州大学洛杉矶分校(UCLA)材料科学与工程系, 随后以博士后身份在 UCLA 加州纳米研究中心从事薄膜太阳能电池研究工作。2016 年入选中组部“青年千人”计划。主要从事有机无机杂化及复合材料的开发与能源材料的应用研究。承担多项国家级项目, 包括科技部重点研发计划、自然科学基金面上项目、北京市科技计划等。迄今发表论文 80 余篇, 引用超过 13000 次。包括 Nature Communications、Joule、Journal of the American Chemical Society、Advanced Materials 等。入选科睿唯安“全球高被引科学家”榜单。

项目的特色、创新点及标志性成果

太阳能电池基于光生伏特（光伏）效应将光能转化为电能，是非常理想的有效利用太阳能主要手段。目前，商业化的太阳能电池主要采用晶体硅材料，受材料、工艺及器件结构、工作原理的限制，难以满足光伏行业对廉价太阳能利用的需求。因此，开发一类太阳能电池材料以兼顾成本和效率是该领域面临的重点挑战。近年来兼具低成本及优异光电学性能的钙钛矿电池为光伏领域带来了可能，但效率和稳定性是制约了钙钛矿太阳能电池商业化进程两个重要障碍。

围绕提升光伏技术的发电效率并延长其使用寿命，申请人探索并发展了面向新型薄膜光伏材料与技术的新原理和新方法。着重研究杂化钙钛矿材料体系的体相和界面处的各类缺陷，材料制备和器件使役过程中产生的缺陷，全面揭示各类常见缺陷的基本物理化学特性与器件性能的关系，开发了一系列化学分子工程技术和缺陷调控方法，包括提出循环“氧化还原梭”的薄膜缺陷抑制策略，揭示利用金属氟化物消除空位缺陷减缓离子迁移的机制，开发消除界面缺陷的应力工程技术，以及调整前驱体酸碱环境控制缺陷产生的方法。上述成果为光电材料与能源器件搭建了桥梁，为化学、材料、电子信息等学科提供新方法、新材料和新器件结构。

首先，我们提出了提出循环“氧化还原梭”的薄膜缺陷抑制策略。传统研究主要通过组分优化、封装，界面改性和 UV 过滤可以有效的抑制如氧气、水分和 UV 光等因素导致的性能下降，从而提升器件的稳定性。然而要进一步提高器件的寿命，钙钛矿的本征稳定性的提升是最关键的，尤

其是发展一种长期有效的方法以抑制器件使役过程中的本征缺陷，是当前的一大挑战。针对上述的本征性降解的问题，我们提出通过在钙钛矿活性层中引入 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的氧化还原离子对，该循环发挥作用的离子对可在器件的使用寿命期间内同时消除 Pb^0 和 I^0 缺陷。有趣的是， $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 离子对在器件使用过程中没有明显消耗，对应的器件的最高效率最高达到了 21.52% (认证值为 20.52%)，并且没有明显的迟滞现象。同时，引入 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 离子对的器件表现出优异的热稳定性和光稳定性，在一个太阳的连续光照射或 85 °C 加热 1000 小时后，器件仍可分别保持原有效率的 91% 和 89%，在最大功率点处连续工作 500 小时后仍可以保持原有效率的 91%。该方法解决了铅卤钙钛矿太阳能电池中限制其稳定性的一个重要的本质性因素，可以推广至其他的钙钛矿光电器件，并且该方法对于其他面临类似问题的无机半导体器件也具有重要参考意义。

其次，我们揭示了利用金属氟化物消除空位缺陷减缓离子迁移的机制。在钙钛矿薄膜各类空位缺陷中，卤素阴离子和有机阳离子空位由于其较低的缺陷形成能而普遍存在于钙钛矿表面以及晶界，该两种空位缺陷不仅会影响太阳能电池的工作效率，且会诱导钙钛矿晶体的进一步退化，形成更多的体相缺陷。针对这两种缺陷之前报道的工作主要集中在钝化单一缺陷，即有机阳离子或卤化物空位，无法做到“鱼与熊掌兼得”。如何同时消除这两种缺陷，实现钙钛矿太阳能电池的更高效率和高稳定性是钙钛矿材料目前最为棘手的问题。针对上述重要问题，我们提出了一种全新的消除机制，即通过在钙钛矿活性层中引入氟化钠，利用氟极高的电

负性，实现氟化物同时与有机阳离子形成强氢键以及与铅离子形成强离子键的双重效果。基于此离子键和氢键的化学键调制，可以固定钙钛矿组分中的有机阳离子和卤素阴离子，从而消除了相应的空位缺陷，电池效率和稳定性都得到了明显提升。氟化钠引入的电池器件最高效率达到了 21.92% (认证值为 21.7%)，且没有明显的迟滞现象。同时，引入氟化钠的器件表现出优异的热稳定性和光稳定性，在一个太阳的连续光照射或 85 °C 加热 1000 小时后，器件仍可分别保持原有效率的 95% 和 90%，在最大功率点处连续工作 1000 小时后可以保持原有效率的 90%。该方法解决了钛矿太阳能电池中限制其稳定性的两个重要因素：有机阳离子和卤素阴离子空位，并可推广至其他的钙钛矿光电器件；且化学键调制的方法对于其他面临类似问题的无机半导体器件也具有重要参考意义。

更进一步，我们开发了一套消除界面缺陷的应力工程技术。我们通过掠入射 X 射线衍射技术，详细研究了残余应变分布和组分分布情况，揭示了在薄膜深度方向上的面内晶格应变的梯度分布状态和成分不均匀性之间的内在关系，尤其是在薄膜的表界面处存在着严重的残余应变。据此设计了新的退火工艺，有效调控薄膜表界面处的残余应变梯度及其类型（可从拉伸状态调节至压缩状态）。进而通过对不同应变状态器件的载流子动力学的全面表征，结合第一性原理计算结果，清晰地阐述了表面应变梯度与材料能带带边排列的调制关系，及其对器件界面处载流子动力学行为的显著影响。最终，通过有效地消除残余应变大幅度改善器件性能，成功制备了经认证的 20.7% 效率的钙钛矿太阳能电池。该研究结果从微观/介观尺度证实了应变工程对于调节钙钛矿材料的界面缺陷特性、电

子能带结构和载流子动力学行为是有效的技术手段，从机理角度理解了该材料微结构与光伏性能间的构效关系，并为当前电池突破效率瓶颈提供了新的设计思路。

此外，我们发展了调整前驱体酸碱环境控制缺陷产生的方法。相比于传统无机光伏材料，有机-无机杂化钙钛矿材料晶格较软，且是一种离子晶体，易在外界环境的干扰下发生离子迁移，形成大量的空位缺陷，从而诱导晶格塌缩以及组分分解，从而使其不再具备优异的光电转换能力。近年来，人们一直在努力探索这些缺陷，以揭示其形成和消除的机理。研究发现，缺陷的形成与溶液状态和加工条件息息相关，同时，通过添加合适的添加剂，改变溶液状态，控制薄膜加工条件，可以降低钙钛矿多晶薄膜中缺陷密度，从而提高相应的器件的光电转化效率。然而，目前对于如何大幅度消除各类碘基有机-无机杂化钙钛矿中的深能级缺陷，如间隙碘，还缺少普适可靠的手段。针对这一问题，我们通过在前驱液中引入碱性物种，促使单质碘杂质在不同的碱性环境下发生歧化反应，有效的抑制和消除了前驱液中的单质碘杂质。同时，碱性的引入进一步地影响了钙钛矿薄膜的结晶动力学和缺陷性质，大幅度提升了相应的钙钛矿光伏器件的开路电压和光电转化效率。该工作深入系统地研究了不同碱性强弱对前驱液中碘单质的歧化反应（碱性介质可使大部分零价碘缺陷还原成碘离子）、成膜过程中黄相黑相的结晶动力学（弱碱性介质有利于光活性相黑相的形成，而强碱性介质则抑制光活性相黑相形成）、钙钛矿薄膜中缺陷态密度的影响。同时，以乙酸甲脒作为一种“无残留”的弱碱性物质为例，

可以有效地调控混卤钙钛矿前驱体中阳离子的化学计量比，同时通过消除前驱液中的碘单质，大幅降低其薄膜中深层缺陷的密度。据此，该课题组成功制备了经美国 Newport 认证的 20.87%效率的混卤钙钛矿太阳能电池，同时，开路电压损失也降低至 413 mV，为平面钙钛矿太阳能电池中认证值电压损失最小的器件之一。

这一系列研究揭示了钙钛矿电池在制备、工作过程中本征缺陷产生的微观机制。通过提出循环“氧化还原梭”的薄膜缺陷抑制策略，揭示利用金属氟化物消除空位缺陷减缓离子迁移的机制，开发消除界面缺陷的应力工程技术，以及调整前驱体酸碱环境控制缺陷产生的方法，可以实现长期有效地同时抑制多种缺陷，从而获得制备高稳定性、高效率的钙钛矿太阳能电池的新方法和新理论，进一步加快钙钛矿太阳能电池的实用化进程。此外，该方法可望进一步用于其他的钙钛矿光电器件。

在钙钛矿光电子器件领域，在工况下的本征稳定性的研究尚少，利用可循环的氧化还原化学手段同时抑制零价铅碘等本征缺陷的产生属于世界首创。此外，通过系统研究零价铅碘的形成机制，建立材料的本征缺陷和性能蜕化的关系，对于本领域来讲具有鲜明的原创特色。对于空位缺陷、界面缺陷和前驱体缺陷的研究将在全链条层面实现缺陷抑制，提升器件效率和稳定性。相信通过本研究，能够为钙钛矿材料的研究提供全新的思路，取得开拓性的成果，引领学科发展。

推荐单位意见

周欢萍现为北京大学工学院材料科学与工程系特聘研究员。周欢萍研究员在材料化学，纳米材料，材料物理，半导体光电器件领域具有坚实的业务基础和多学科的研究背景。近年来紧扣新材料及新能源研究热点开展了多项创新性工作，取得了一系列有影响力的优异研究成果。在 2018 年 12 月至 2019 年 10 月期间，围绕提升光伏技术的发电效率并延长其使用寿命，周欢萍研究员及合作者探索并发展了钙钛矿伏材料与技术的新原理和新方法。着重研究杂化钙钛矿材料体系中的缺陷，揭示各类常见缺陷的基本物理化学特性与器件性能的关系，开发了适用于杂化钙钛矿光电材料的生长、缺陷化学理论，极大提高了器件的光电转换效率。通过系统研究钙钛矿太阳能电池生产制备使用过程中的各类缺陷，发展了一系列包括循环“氧化还原梭”的薄膜缺陷抑制策略、缺陷应力工程技术在内的方法极大延长了铅卤钙钛矿材料及器件在工况条件下的本征稳定性。这一系列创新有力推进了新一代光伏技术的发展，并可拓展到其它半导体光电器件，得到了学术界和工业界的广泛认可。我们一致认为该成果具有很高的原创性，是领域内的重要突破，强烈推荐她申请中国高等学校十大科技进展。

法人签字

学校盖章

年 月 日

