

## A-04.太阳能材料与器件

分会主席：张文华、刘生忠、邹德春、张坚、杨培志

### A04-01

#### 新型太阳能材料的探索与应用研究

张文华，郑霄家，蔡冰，吴义辉

中国工程物理研究院化工材料研究所

现代社会对清洁能源的迫切需要，对新源新材料的发展提出了巨大的需要，纳米功能材料在这个方面起到举足轻重的作用。本报告介绍了低维纳米功能材料在光电转换中的突出优势和巨大的发展潜力。首先，基于碳纳米管和石墨烯改性的碳基功能材料在电催化领域显示了非常高的电催化活性和电化学稳定性，由他们作为对电极材料组装的敏化电池展示了比贵金属铂更高的器件性能，是一类非常具有发展前景的廉价的高效电催化材料；其次，纳米结构  $\text{TiO}_2$  在太阳能电池中应用十分广泛，我们系统地研究能够精确调控金红石结构  $\text{TiO}_2$  纳米棒列结构，金红石结构  $\text{TiO}_2$  纳米锥阵列结构，锐钛矿结构  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列和锐钛矿结构  $\text{TiO}_2$  纳米锥阵列的制备，得到了规律性的认识。动力学研究表明快速的电荷分离和输运是这类材料所形成的钙钛矿电池具有高效光电转换效率的内在原因。最后介绍了基于 p-型梯度异质结钙钛矿电池的构建与优异的性能。

### A04-02

#### 三元化合物在钙钛矿太阳电池中的应用及研究

戴松元<sup>1</sup>，朱梁正<sup>2</sup>，潘旭<sup>2</sup>，姚建曦<sup>1</sup>

1.华北电力大学

2.中国科学院合肥物质科学研究院应用技术研究所

钙钛矿太阳电池主要由电子传输层、钙钛矿吸光层和空穴传输层等组成。在前期研究过程中发现，导致钙钛矿太阳电池不稳定的因素较多，各功能层的材料及结构均会对稳定性造成影响。为了增加太阳电池的稳定性，我们从对其影响较大的电子传输材料和钙钛矿材料本体入手，开展了一系列的研究。(1) 在电子传输材料方面，对于电池光照稳定性造成较大影响的原因在于常用的钙钛矿电子传输材料  $\text{TiO}_2$  具有很强的光催化性能，会诱导钙钛矿吸光材料的光降解。针对该问题，本文首次提出使用钙钛矿型氧化物锡酸钡  $\text{BaSnO}_3$  (BSO) 代替原有的  $\text{TiO}_2$  介孔电子传输材料。通过合成出高分散的 BSO 纳米颗粒浆料并制备出优良的 BSO 介孔电子传输层，成功制备了与传统钙钛矿太阳电池光伏性能相似的 BSO 钙钛矿太阳电池。之后利用 BSO 易于通过修饰成分和掺杂等方式调制改变自身的光学和电学性能的特性，将掺镧锡酸钡  $\text{La-BaSnO}_3$  (LBSO) 作为电子传输材料应用于 PSCs 中，并获得了 15.1% 的转换效率。所制备出的新型 LBSO 钙钛矿太阳电池实现了在不牺牲器件光伏性能的前提下有效地提高了钙钛矿太阳电池的光照稳定性。(2) 从钙钛矿吸光材料本身来说，该类材料尤其是经典的碘铅甲胺  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料具有较不稳定的化学性质，对光、热、湿度等条件均非常敏感，易降解。本文通过参考和分析钙钛矿吸光材料和器件的光电性能、能带结构以及电荷传输机理等性质，利用三元无机半导体材料光电性能优秀并且稳定性良好的特点，筛选并合成了新型三元无机吸光材料硫锡银  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (ATS)，该材料光电性能优秀并且无毒无污染，化学稳定性好。

### A04-03

#### 聚光型钙钛矿太阳电池：实践与展望

林乾乾

武汉大学

有机-无机杂化钙钛矿由于其优异的光电性能，<sup>1</sup> 已经在光伏领域表现出了巨大的应用潜力。其光电转化效率更是不断被刷新纪录，在短短几年内达到了 22.7%，有望成为下一代薄膜太阳能电池的主流技术。其一直被诟病的器件稳定性也在近几年的努力下有效地得到了改善，实验室优化后的电池已经能稳定工作超过 1000 小时，大面积电池模块也被相继开发和报道。<sup>2</sup> 为了克服单个异质结电池效率的热力学极限 (Shockley-Queisser Limit)，进一步提高钙钛矿太阳能电池的转化效率，基于钙钛矿的叠层太阳能电池也被成功实现。但叠层太阳能电池器件结构复杂，制备难度更高，而相对较容易实现的聚光型太阳能电池还未应用在钙钛矿电池中，其原因主要是钙钛矿材料和器件在高温、高光强下极不稳定。此工作先从载流子复合动力学(理论上)分析和预测了钙钛矿材料在高光强下的器件性能。值得一提的是在最优的钙钛矿薄膜和无界面和抽取损失的条件条件下，其开路电压能在 100 个标准太阳光下达到 1.4 V 左右，其转化效率也随着光强的增加被有效的提高，并有望打破一个

标准太阳光下的热力学极限。<sup>3</sup> 实验中, 最稳定和高效的钙钛矿电池也被首次用于聚光型电池的研究, 并初步实现了转化效率的提升, 证明了该方案的可行性。

参考文献:

- (1) Lin, Q.; Armin, A.; Nagiri, R. C. R.; Burn, P. L.; Meredith, P. Electro-optics of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics*, 2015, 9, 106-112.
- (2) Wang, Z.; Lin, Q.; Chmiel, F. P.; Sakai, N.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Efficient and Ambient-Air-Stable Solar Cells with 2D-3D Hetero-Structured Butylammonium-Caesium-Formamidinium Lead Halide Perovskites. *Nat. Energy*, 2017, 2, 17135.
- (3) Lin, Q.; Wang, Z.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Hybrid Perovskites: Prospects for Concentrator Solar Cells. *Adv.Sci.* 2018, 1700792.

#### A04-04

##### 大面积高效率钙钛矿太阳能电池的探索

Jin-Song Hu

中国科学院化学研究所

有机金属卤化物钙钛矿太阳能电池近年的突飞猛进使其成为当前太阳能电池研究领域最前沿和热门的领域。这类太阳能电池实际应用所面临的关键挑战包括如何实现大面积、高效率且能稳定工作的电池器件。本报告将讨论我们围绕这一目标最近开展的一些工作, 包括开发全程无旋涂工艺构筑效率可达 20%的器件; 发展高效率不含电子传输层的高效率器件并理解其中的机理, 从而简化工艺及发展低温制备工艺; 以及开发新型低成本、高效率空穴传输材料, 为规模化器件制备奠定基础等。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 无旋涂工艺; 空穴传输材料; 高效率

#### A04-05

##### 大面积钙钛矿太阳电池缺陷问题及调控方法

杨旭东

上海交通大学

有机-无机杂化钙钛矿太阳电池是一种新型低成本光伏技术, 具有高效率、低成本的优点。目前, 其能量转化效率已提高至 23%, 展现了广泛的应用前景。但是, 其器件效率随着面积的增加而降低, 大面积器件效率偏低的问题是制约钙钛矿太阳电池未来应用的主要瓶颈问题之一。一个重要原因是传统方法制备的大面积钙钛矿薄膜存在大量缺陷。因此, 研究大面积钙钛矿薄膜中缺陷的产生机制并加以调控是目前提高大面积电池器件效率的一个重要途径。

这里将介绍我们最近在大面积钙钛矿薄膜制备方面取得的研究进展。包括通过调控前驱体液体表面张力的弛豫过程来改变钙钛矿溶液的热对流过程, 通过改变钙钛矿薄膜的结晶过程来抑制缺陷的产生。通过上述研究, 我们开发了新的薄膜制备方法, 并制备出大面积致密、均匀、缺陷少的钙钛矿薄膜。我们进一步将新方法应用于大面积钙钛矿太阳能电池模块的制备, 在 36 平方厘米器件上获得了 14%的模块效率, 且获得国际认证。

#### A04-06

##### 钙钛矿-奇异的光电材料

刘生忠

陕西师范大学

有机无机杂化钙钛矿材料, 由于其优异的光吸收特性, 长载流子扩散长度和高缺陷态容忍度, 一跃成为奇异的光伏光电材料。在短短几年内, 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率 (PCE) 从 3.8%提高到 23%。另外, 整个电池可以用低温方法制备, 故可使用廉价高分子基底和卷到卷印刷工艺, 因此吸引了各界的普遍兴趣。

使用交替真空沉积方法, 制备出高效率高稳定性的钙钛矿太阳能电池, 在刚性玻璃基底上, 平面器件的能量转换效率高达 19.6%, 是当时报道的最高效率。更重要的是, 我们也开发出了一种优越的低温 TiO<sub>2</sub> 涂层技术, 并将电池制备过程转移到柔性聚合物基底上, 将柔性电池效率提高到 16%, 这也是当时柔性钙钛矿电池报道的最高效率。目前我们的刚性薄膜电池效率超过 21.5% (美国 Newport 认证效率), 柔性电池超过 18.37%, 两者均是该类电池的最高效率。同时, 这些器件长期暴露在环境中表现出非常好的稳定性。在实验室条件下, 电池暴露一年之后其最终效率高达其初始效率的 95%以上, 衰减不到 5%; 没有任何封装的电池暴露两年后效率仍稳定在 17.85%。

报告还将包括单晶钙钛矿材料和光电性能研究。

#### A04-07

##### 敏化电池碳对电极的设计及性能

邱介山

大连理工大学

#### A04-08

##### 钙钛矿太阳能电池中的离子迁移与稳定性研究

赵清

北京大学

钙钛矿太阳能电池由于优异的光电性质，光电转化效率进展非常迅速，目前已超过 22%，但是稳定性成为困扰其进一步发展的最大挑战。实验室利用光强、温度、电场调制的测试系统对有机无机钙钛矿材料中的离子迁移进行了系统表征，给出了钙钛矿薄膜中光增强离子迁移的量化描述，证明了离子迁移在光照下得到了显著增强，揭示了钙钛矿电池在光照下稳定性变化的根本原因。随后，对纯无机材料体系的离子迁移进行了定量表征，发现离子迁移不随光照加剧的物理机理，揭示了纯无机体系钙钛矿电池光照稳定性优于有机无机材料体系的根本原因。CsPbI<sub>2</sub>Br 薄膜并没有发现光照下的相分离现象，利用 CsPbI<sub>2</sub>Br 薄膜制成的太阳能电池展现出超过 1500 小时的超长光照稳定性。

关键词：钙钛矿太阳能电池；稳定性；离子迁移；无机钙钛矿

#### A04-09

##### 界面修饰和 Cl 掺杂协同作用改进钙钛矿电池转换性能

刘江，宋镇，廖成，梅军

中物院成都科学技术发展中心

电荷传输界面修饰对获得高效钙钛矿电池具有显著的意义。本工作首先采用TiO<sub>2</sub>纳米晶层作为平面钙钛矿电池的电子传输层，获得的相应电池的稳态PCE仅在15%左右，而且光电流回滞现象严重。我们发现当采用PCBM层对TiO<sub>2</sub>纳米晶进行修饰后，电池性能获得提升，并且回滞现象获得一定的抑制。PCBM层在钙钛矿制备环节中会被溶液大部分清洗掉，但这并不妨碍它对钙钛矿性能具有改进作用。PCBM层可以提供一个非常平整的衬底表面，同时依附在TiO<sub>2</sub>纳米晶的单分子PCBM层可帮助改善电荷传输性能，我们细致研究了PCBM层厚度对钙钛矿荧光光谱、光电压衰减、复合电阻、电流回滞等性能的影响。针对钙钛矿层晶粒偏小的问题，我们将MACl添加在钙钛矿溶液中，发现一定量的MACl可以显著改善钙钛矿晶粒的尺寸，获得的最优MACl添加量为30 mol%，MACl的添加进一步提升了器件性能并抑制了光电流回滞。在界面修饰和MACl掺杂共同作用下，电池PCE在快扫时达20%，在每步500毫秒延迟的测试下PCE达~19%。

关键词：钙钛矿；PCBM；MACl；平面结构

#### A04-10

##### 面向产业化的钙钛矿太阳电池的制备技术

徐保民

南方科技大学

新型有机-无机杂化钙钛矿太阳电池具有原料丰富、光电性质优越、可溶液加工、可低温制备等优点，从而受到全球学术界和产业界的广泛关注，并被认为是最有可能为整个太阳电池产业带来革命性发展和技术性突破的新一代光伏电池材料。然而，要实现钙钛矿太阳电池的产业化，仍然有许多问题需要解决，包括实现在空气环境中制备、采用绿色无毒制备技术、提高电池的长期稳定性、使用低成本的空穴传输层材料等，本报告将介绍我们团队在这些方面研究工作的最新进展。首先，我们在PbI<sub>2</sub>溶液中加入tBP，利用tBP可以和Pb离子耦合以及憎水的双极性特性以增强钙钛矿层对水的抵抗力，实现了在空气中旋涂法制备高稳定的钙钛矿太阳电池。其次，我们发明了热辅助旋涂的方法，能够在不使用氯苯和甲苯等有毒溶剂的情况下得到高质量的钙钛矿薄膜，并且器件的光电转换效率和稳定性均有明显提高。再次，利用全无机钙钛矿量子点具有不易分解和更好水氧稳定性的特点，我们将CsPbI<sub>3</sub>量子点作为界面修饰材料引入到钙钛矿层与空穴传输层之间，大幅提高了钙钛矿太阳电池器件的效率和稳定性。最后，我们通过合成价格低廉、性能稳定、无需添加剂的新型空穴传输层材料，替代现有的空穴传输材料Spiro-OMeTAD，达到成本控制和性能提高的目标。总之，实现在空气环境中低成本绿色制备高效率高

稳定性的钙钛矿太阳能电池是其走向大规模产业化的必经之路，我们团队在朝向这一目标从几个不同方向开展了研究工作，取得了一定的进展。

#### A04-11

##### 钙钛矿-量子点杂化材料应用于太阳能电池

林红，韩建华

清华大学

将钙钛矿与量子点进行结合可兼具两种吸光材料互补的优势而展现出巨大的应用潜力。为了在钙钛矿太阳能电池中引入量子点，我们将量子点提前分散于钙钛矿的前驱体溶液中，通过一步旋涂工艺制得钙钛矿-量子点杂化薄膜。基于此原位结晶杂化的方法可以使得量子点均匀地嵌入到钙钛矿层中。在钙钛矿与量子点的杂化过程中，选择与钙钛矿晶格匹配的量子点分散于前驱体溶液中可以为钙钛矿的结晶过程提供一定数量的形核位点，这有利于钙钛矿结晶性能的改善。实验结果表明：与纯的钙钛矿薄膜相比，钙钛矿-量子点杂化薄膜获得了最佳的结晶性。最终基于钙钛矿-量子点杂化薄膜的电池与基于纯钙钛矿薄膜的电池相比，光伏性能获得了明显提高，这可以归因于吸光层结晶性的改善、吸光层中光生载流子的快速分离与传输以及入射光利用率的提高。本工作中的杂化方法可以为制备其他钙钛矿/量子点杂化材料以及合成其他的杂化复合结构提供一个可靠的基础。

关键词：钙钛矿；量子点；太阳能电池；杂化薄膜；原位结晶

#### A04-12

##### 热电材料的光学性质

姜鹏

中国科学院大连化学物理研究所

热电材料是一种能够实现热能和电能的相互转换的能源材料，以往研究通常聚焦于与热电性能直接相关的热学和电学性质，而本报告将重点关注热电材料的奇异光学性质。报告内容主要分为两部分：第一部分是低维热电材料的局域光学性质，首先利用红外近场光学显微镜，在  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米晶体中观察到了纳米尺度的电子不均匀性，其次利用光发射电子显微镜，在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米晶体中观测到了波长在可见范围的边界等离激元；第二部分我们研究了两种热电材料的光热电效应，通过调控热电材料的 Seebeck 系数和光吸收系数，实现了从 325 nm 到 10.6  $\mu\text{m}$  的全波段光响应，响应度达到 1 V/W，并观测到了声子辅助的光热电增强效应。报告最后还会探讨一下光电、光热、热电耦合器件的研究现状和前景。

关键词：热电；光学；等离激元；光热电；声子

#### A04-13

##### Probing oxygen vacancy dynamics via atomic scale direct observation

Xiang Gao<sup>\*1,2</sup>, Dongkyu Lee<sup>2</sup>, Ho Nyung Lee<sup>2</sup>

1.Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR)

2.Oak Ridge National Laboratory

The pursuit of fast ion conductors continues to promote enhanced ionic conductivity for modern energy device and chemical sensor applications. Rapidly growing attention is being directed to an exciting new facet of oxide heterointerfaces, which enable faster ion conduction pathways than the bulk counterparts or homophase interfaces. Various scenarios have been proposed to interpret the enhancement of ionic conductivity in heterostructures, including space-charge effects, epitaxial strain, and polarity-mismatch induced atomic reconstruction at the interface. However, no experiment has provided direct information on the host of the mechanisms. This work will report direct observation of fast oxygen ion diffusion paths in a hybrid oxide heterostructure,  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , in real space and real time, obtained by an integrated approach of scanning transmission electron microscopy (STEM) through precision-controlled electron beam illumination, angle-resolved atomic-level imaging, and electron energy-loss spectroscopy (EELS). The results provide direct evidence of thin  $\text{CeO}_2$  interface layers showing remarkably faster oxygen ion conductivity through a vacancy mechanism. The approach also demonstrates an ability to stimulate oxygen ion motion while tracing oxygen vacancy dynamics with unprecedented resolution and precision, opening a pathway to explore the intriguing structural phenomena and properties associated with the in-situ creation of oxygen vacancies at the atomic level in crystalline oxides.

Keywords: conductivity, nanoionics, diffusion, interface, STEM

#### A04-14

### 低压气相辅助溶液法制备 A 位和 X 位取代的钙钛矿太阳能电池研究

陈晶, 许佳, 姚建曦, 戴松元

华北电力大学

钙钛矿材料具有  $ABX_3$  型的晶体组成, 对其 A 位、B 位和 X 位的掺杂可以有效地调节钙钛矿吸光层的带隙, 改善钙钛矿薄膜的结晶性能, 进而提高钙钛矿电池的光电性能。我们采用低压气相辅助溶液法成功对钙钛矿材料的 A 位元素进行了 FA (甲脒) 和 MA (甲胺) 掺杂, 获得了  $(FA)_x(MA)_{1-x}PbI_3$  薄膜, 在 X 位进行了 Br 和 SCN 的掺杂, 从而改善了薄膜的结晶状况, 增大了其晶粒尺寸, 并进一步研究了钙钛矿电池的光电性能。

首先, 通过调控蒸发过程中碘甲胺 (MAI) 和碘甲脒 (FAI) 的质量百分比, 调控了钙钛矿晶格中的不同阳离子浓度。相对于纯  $FAPbI_3$  来说, 混合阳离子钙钛矿薄膜晶粒小且更加致密, 光学吸收范围减小。通过在  $FAPbI_3$  晶格中引入 MA 分子后载流子寿命比纯的  $FAPbI_3$  提高了 3 倍, 电池的开路电压和填充因子均得到了提高, 最高光电转换效率达到 16.48% ( $FF=73.56\%$ ,  $J_{sc}=22.51\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $V_{oc}=1.00\text{V}$ )<sup>[1]</sup>。在  $MAPbI_3$  的基础上, 我们通过采用不同铅源  $PbX_2$  (X=I, Br 和 SCN) 对 X 位进行掺杂获得了  $CH_3NH_3PbI_3$  薄膜, 相对于  $PbI_2$  来说,  $PbBr_2$  和  $Pb(SCN)_2$  都使得薄膜中钙钛矿晶粒尺寸增大 ( $\approx 1\mu\text{m}$ )。但两者的生长动力学存在差异。相较于采用  $PbI_2$  和  $PbBr_2$  作为铅源制备的钙钛矿薄膜,  $Pb(SCN)_2$  制备的钙钛矿薄膜中缺陷态密度明显增加, 且载流子寿命减小, 电池效率最高仅达到 10.24%。通过 DFT 理论模拟推断, 在  $Pb(SCN)_2$  首先转化为  $PbI_2$ , 但导致晶格发生了扭曲, 可能会残留一些杂质离子, 导致最终生成的钙钛矿晶体结构中缺陷较多<sup>[2]</sup>。

[1] Chen J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(3): 2449-2458.

[2] Chen J, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(51): 28443-28453.

关键词: 平板结构; 混合阳离子; 卤素和拟卤素; 钙钛矿电池

#### A04-15

### 新型太阳能分解水催化产氢材料的结构调控与性能研究

杨化桂

华东理工大学

寻找和开发替代传统化石燃料的清洁能源是全面推动我国能源低碳化和零碳化、实现能源-经济-环境可持续发展的基石, 光解水制氢作为未来最为理想的能源利用与储存方式, 受到国内外科研工作者的广泛关注。因此, 我们研究了多种从原子层面上设计来获取高性能光催化材料的方法。近期, 我们借助高分子配体作为价态控制剂, 成功实现了新型助催化剂: 一氧化铂 (PtO) 在主催化材料表面的担载及微观结构调控, 借助同步辐射高分辨硬 X 射线吸收谱等技术深入分析了催化材料的多尺度微观结构和原子键合等信息, 并通过对氢气氧化反应和光解水制氢等相关性能的系统评价, 结合第一性原理计算及相关热力学分析, 阐明了该 PtO 团簇在有效抑制氢气氧化以及高效催化分解水产氢方面的作用机理, 创新性地提出了一种可单向抑制氢气氧化反应的新策略, 实现了光解水制氢机理研究方面的重大突破。此外, 通过在主催化材料表面控制担载具有不同晶粒大小的 Pt 纳米颗粒, 以及具有不同价态 Pt 的铂氧化物 ( $PtO_x$ ) 等助催化剂, 系统探索了助催化剂的晶粒尺寸及其价态对催化剂光解水产氢效率的影响规律, 发现了材料的光催化制氢性能与助催化剂的价态之间存在相应的构效关系, 而与助催化剂的晶粒大小没有明显的内在联系。另外, 我们合成了具有发色团结构的橘色锆酸锌, 并成功缩减了带宽使其实现可见光响应。结构表征和理论计算显示其可见光响应来源于类似有机发色团一样的金属 Ge-Ge 键。然后, 我们在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面嵌入氢键网, 使其在可见光下具有较高的产氢活性。结合核磁技术和理论计算结果, 我们发现氢键桥接水分子和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , 具有为  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面光子与激发电子的转化提供更多渠道, 使阴离子中间体和过渡态更稳定, 抑制电荷附和的作用。接着我们采用简单、易操作的一步合成法, 实现了多种贵金属单原子 (Pt, Pd, Rh 和 Ru) 在主催化材料表面的稳定负载, 进一步从实验上验证了贵金属单原子在光解水产氢方面所具备的高稳定性和高催化活性, 并结合理论计算阐明了单原子构型及其稳定性。最后, 通过理论与实验相结合, 发现传统的金属态 Pt 的存在对光解水产氢活性并无影响, 因此金属态 Pt 并不能催化产氢反应, 而氧化态的  $Pt^{0+}$  才是真正的催化活性中心。这一系列的研究成果为今后其它高效光催化剂材料的性能提升以及相关催化产氢机理提供了重要探索途径及应用基础, 在解决能源危机和环境污染问题方面起到促进作用。

关键词: 光解水制氢; 一氧化铂; 锆酸锌

#### A04-16

##### TiO<sub>2</sub> 分级结构微米球中的表面态分布与带边移动

高淳, 彭昱琦, 胡林华

中国科学院合肥物质科学研究院

TiO<sub>2</sub> 分级结构微米球由于具有很好的光散射性、大的比表面积和电子传输能力, 近些年来广受关注, 应用于钙钛矿、量子点和染料敏化太阳能电池上获得了较高的光电转换效率。然而由于多级结构微米球大的比表面积和内部的缺陷, 产生的表面态对电子的传输复合动力学过程会产生较大的影响, 其内部的表面态数量及分布严重影响着太阳能电池的性能。

利用两步法合成多种分级结构 TiO<sub>2</sub> 微米球, 基于开路光电电压衰减法和电荷抽取等方法, 结合薄膜电池的多孔特性, 探究了 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜的表面态数量及其在禁带中的分布情况。结果表明 TiO<sub>2</sub> 微米球薄膜的表面态能级分布较浅, 最终导致电子在 TiO<sub>2</sub> 微米球薄膜中拥有一个较高的收集效率。孔隙率的增加和球径的降低均会使薄膜的表面态的态密度上升。同时, 研究还发现在碱性环境中可以得到更好结晶度的 TiO<sub>2</sub> 微球, 相应的微球表面态较少, 有利于提高太阳能电池的电荷收集效率和扩散长度。另外还研究了不同条件下 TiO<sub>2</sub> 微米球薄膜的表面态数量、态密度、带边情况、电子传输复合动力学行为。

#### A04-17

##### 基于多种硫化物电极的量子点敏化太阳能电池

叶美丹, 洪晓丹, 刘群, 贺春峰, 高晓月

厦门大学

金属硫化物半导体纳米材料因其优异的光、电、磁特性而在光电子器件、催化以及储能等前沿领域具有不可替代的重要性和巨大的应用前景<sup>1-2</sup>。例如, 金属硫化物作为贵金属 Pt 或 Au 的替代材料在多硫电解液中具有优异的电催化活性和稳定性, 因而可作为量子点敏化太阳能电池的对电极材料。相关实验表明, 金属硫化物的化学组分、晶体结构以及微观形貌都会对其电催化活性产生影响, 对金属硫化物微纳米结构薄膜的合理构建可大大增强电极的电催化活性, 进而提高电池器件的光电转化效率<sup>3-5</sup>。因此, 我们通过多种物理/化学方法构建了多种硫化物体系(如: CuS、Cu<sub>2</sub>S、NiS<sub>2</sub>、Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>、NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/CuS 等), 并将其作为对电极材料应用于量子点敏化太阳能电池, 获得了 4% 以上的器件效率。此外, 我们也制备了纤维状准固态量子点敏化太阳能电池器件, 获得了~3% 的器件效率。

文献:

- 1.T. Zhu, J. Wang and G. W. Ho, *Nano Energy*, 2015, **18**, 273-282.
- 2.P. p. Wang, H. y. Li, H. Liu, P. He, B. Xu and X. Wang, *Small*, 2015, **32**, 3909-3915.
- 3.C. Chen, M. Ye, N. Zhang, X. Wen, D. Zheng and C. Lin, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 6311-6314.
- 4.M. Ye, C. Chen, N. Zhang, X. Wen, W. Guo and C. Lin, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 1301564.
- 5.M. Ye, X. Wen, N. Zhang, W. Guo, X. Liu and C. Lin, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 9595-9600.

关键词: 金属硫化物; 对电极; 电催化; 量子点敏化太阳能电池

#### A04-18

张跃

北京科技大学

#### A04-19

##### 用于低迟滞高效稳定钙钛矿太阳能电池的富勒烯电子受体材料

谢素原, 邓林龙, 云大钦

厦门大学

在新一代的钙钛矿太阳能电池中, 富勒烯可作为电子传输层、界面层或钝化层的材料得以应用, 以提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率, 减小电流迟滞现象, 并提高器件稳定性[1]。我们应用富勒烯(C60 和 C70) 通过溶液过程制备了效率为 14% 的钙钛矿太阳能电池[2]; 在氧化铈(CeO<sub>x</sub>, x=1.87) 电子传输层中掺入 C60 的苯基丁酸甲酯衍生物(PC61BM), 将钙钛矿太阳能电池的效率从 14% 提高到 17%[3-4]; 在典型的 TiO<sub>2</sub> 电子传输层中掺入富勒烯吡咯烷衍生物, 将钙钛矿太阳能电池的效率进一步提高到 19.1%, 而且器件的迟滞和光漂白得到有效抑制; 而通过低温(120°C) 溶液过程将未经修饰的 C60 掺入 TiO<sub>2</sub> 中, 将钙钛矿太阳能电池的效率提高到 19% 以上, 为制备柔性钙钛矿太阳能电池创造了条件[5]。

## 参考文献

- [1] Deng, L. L.; Xie, S. Y.; Gao F. Fullerene-Based Materials for Photovoltaic Applications: Toward Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Electron Mater.*, 2017, 1700435.
- [2] Dai, S. M.; Tian, H. R.; Zhang, M. L.; et al. Pristine fullerenes mixed by vacuum-free solution process: Efficient electron transport layer for planar perovskite solar cells, *J. Power Sources*, 2017, 339, 27-32.
- [3] Wang, X.; Deng, L. L.; Wang, L. Y.; et al. Cerium oxide standing out as an electron transport layer for efficient and stable perovskite solar cells processed at low temperature, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 1706-1712.
- [4] Xing, Z.; Li, S. H.; Wu, B. S.; et al. Photovoltaic performance and stability of fullerene/cerium oxide double electron transport layer superior to single one in p-i-n perovskite solar cells, *J. Power Sources*, 2018, 389, 13-19.
- [5] Zhou, Y. Q.; Wu, B. S.; Lin, G. H.; et al. Interfacing Pristine C60 onto TiO<sub>2</sub> for Viable Flexibility in Perovskite Solar Cells by a Low-Temperature All-Solution Process, *Adv. Energy Mater.*, 2018, 1800399

### A04-20

#### 钙钛矿太阳能电池稳定性研究

易陈谊

清华大学电机系

新型有机/无机杂化薄膜太阳能电池如染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池因原材料来源广泛、成本低廉、光电转换效率高等优点引起了学术界和产业界的广泛关注。但是目前电池的稳定性不足仍是制约钙钛矿太阳能电池大规模应用最大的障碍。本报告将介绍近期在提高太阳能电池稳定性方面的进展，主要包括开发钙钛矿晶体“交联剂”，合成铯甲脒铅碘新材料，以及开发疏水性无掺杂空穴传输材料等。

关键词：钙钛矿太阳能电池；稳定性

### A04-21

#### 有机及钙钛矿太阳电池的界面及光学设计

叶轩立

华南理工大学

界面工程是提高太阳电池性能的一种关键策略，一种较好的界面材料通常需要具备以下几个特点：1) 良好的电荷选择性以提高相应电极处的电荷收集效率，2) 与吸光层材料能级的匹配以得到电池的最大开路电压，3) 较高的导电性从而减小界面电阻损失并与电极形成良好的欧姆接触。<sup>1</sup> 除了界面工程，光学调控可最大程度实现器件中的光捕获性能，成为了另外一种提高太阳电池性能的有效手段。光学模型具有精确预测器件中的光传播特性及电荷产生速率的作用，透过高通量的光学模型计算，我们可以构建最优化的器件结构获得最佳的器件性能。本报告主要围绕如何结合这两种关键策略来提高有机及钙钛矿太阳电池的性能。<sup>2-5</sup> 我将重点阐述新型共轭聚合物界面材料的设计及其在不同太阳电池中的应用，基于这些界面材料的合适的电导率、能级及加工性能，可有效提高电池的性能。同时，也将涉及到新型界面材料及光学调控应用于高效半透明太阳电池<sup>6,7</sup>及叠层太阳电池<sup>8</sup>。

参考文献：

- [1] H.-L. Yip et al, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 5994-6011.
- [2] H.-L. Yip et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2004-2013.
- [3] H.-L. Yip et al, *Energy Environ. Sci.*, **2017**, 10, 1784 – 1791.
- [4] H.-L. Yip et al, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 6, 1501534.
- [5] H.-L. Yip et al *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 6, 1502021.
- [6] H.-L. Yip et al *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7, 1602333
- [7] H.-L. Yip et al, *Adv. Energy. Mater.*, **2017**, 7, 1701121
- [8] H.-L. Yip et al *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 4817-4823.

关键词：钙钛矿太阳电池；有机太阳电池；界面工程；光学设计

### A04-22

#### 钙钛矿薄膜的结构性质与器件光电性能之间的构效关系

毕冬勤  
中山大学

太阳能的充分利用是解决目前人类面临的能源短缺和环境污染等问题的根本途径。近年来，无机/有机杂化钙钛矿材料由于兼具无机和有机材料在光学特性、电学特性、机械可塑、溶液加工、低温处理等方面的优势，使得制备的钙钛矿太阳能电池 (Perovskite solar cells, PSCs) 同时具有高性能、低成本的特点。为此，人们对以 PSCs 为代表的新一代太阳能电池寄予厚望。本报告将围绕钙钛矿太阳能电池的光电转化效率、稳定性和成本等三个重要技术指标之间的三角平衡关系，从钙钛矿薄膜的结晶原理、化学组份调控以及光电性质优化等三个相互关联的核心科学命题入手，探讨钙钛矿薄膜的结构性质与相应器件的光伏性能和稳定性之间的构效关系，研究钙钛矿电池相关材料光电性能之间的匹配性以及器件内部材料界面间电荷传输机理，揭示制备高效率钙钛矿电池器件的核心原理和关键技术。

#### A04-23

##### Monolayer-like perovskite films towards solar cells

田建军  
北京科技大学

The monolayer-like perovskite films with single crystal cross profile are considered to be the ideal active layer for high efficiency perovskite solar cells (PSCs) owing to the minimization of defects and maximization of charge carrier mobility. To date, how to prepare a high-quality monolithic perovskite film is still a challenge for PSCs. We have been seeking the combined methods for the monolayer-like  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) film towards high efficiency solar cells. Recently, we introduced the thiourea or  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  (MACl) (retarding crystallization) into the  $\text{MAPbI}_3$  precursor with two-step sequential ethyl acetate anti-solvent method (increasing nucleation). This was shown for the first time to grow compact micro-sized and monolithically grained perovskite films. As a result, the power conversion efficiency (PCE) of the PSCs is increased by 20%. These results shed light on the preparation of high quality monolayer-like  $\text{MAPbI}_3$  films via retarding crystallization and increasing nucleation rate.

#### A04-24

##### SHJ 电池中关键薄膜的研究

严辉<sup>1</sup>，张永哲<sup>1</sup>，张悦<sup>1</sup>，何永才<sup>1</sup>，张津岩<sup>2</sup>，徐希翔<sup>2</sup>，李元泯<sup>2</sup>

- 1.北京工业大学
- 2.君泰创新（北京）科技有限公司、成都研发中心

由晶硅衬底、本征非晶硅薄膜、掺杂非晶硅薄膜、透明导电氧化物 (TCO) 薄膜以及电极构成的硅基异质结 (SHJ) 太阳能电池，具有高转换效率、高开路电压、低温工艺以及低温度系数等优势，是目前研究广泛的高效太阳电池。在 SHJ 电池中，高质量的本征非晶硅 (i-a-Si:H) 薄膜是钝化硅表面缺陷的关键薄膜；宽带隙的窗口层硅薄膜是增强 SHJ 电池短波光响应的关键薄膜；高透过率、低电阻率的 TCO 薄膜是获得高短路电流与高填充因子的关键薄膜。因此，研究和制备出性能优异的 i-a-Si:H 钝化层薄膜、窗口层硅薄膜以及 TCO 薄膜是获得高效 SHJ 电池的基本保障。本工作重点针对 SHJ 电池中关键薄膜 (i-a-Si:H、窗口层薄膜及 TCO 薄膜) 进行了研究，并将优化后的薄膜成功应用于电池器件中，实现了电池光电转换效率的提升。实验在 VHF-PECVD 系统中制备出性能优异的叠层非晶硅钝化层薄膜，有效钝化了硅片表面的悬挂键缺陷，显著提高了硅片中的少数载流子寿命 ( $\tau_{\text{eff}}$ )；进一步研制出宽带隙的 n 型 a-SiO<sub>x</sub>:H 薄膜，替代 n 型非晶硅薄膜作为电池的窗口层薄膜，改善了电池在短波段的光响应特性；最后采用直流磁控溅射系统制备出高透过率和低电阻率的非晶 ITO 薄膜，有效提升了 SHJ 电池长波段的光响应，增加了电池的短路电流密度。通过 VHF-PECVD 系统和磁控溅射系统分别制备出 SHJ 太阳能电池中的关键薄膜材料，并基本澄清了其工艺、组分以及结晶性对电池性能的影响规律。基于上述关键薄膜工艺参数的优化，大幅度提升了 SHJ 异质结太阳能电池的光电转换性能，电池的最高光电转换效率提升到了 23% 以上，为进一步发展高效 SHJ 电池的基础研究与产业化工作具有重要的推进作用。

项目资助：国家自然科学基金 61574009

#### A04-25

##### 杂化钙钛矿电池中的离子迁移现象研究

袁永波



有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池是一种极具实用化前景的光伏技术。该类电池能迅速从众多太阳能电池技术中脱颖而出，主要得益于杂化钙钛矿材料本身优异的光电性质。但是，研究发现杂化钙钛矿材料存在显著的离子移动现象<sup>1,2</sup>，既是导致光电流迟滞的重要原因，也与器件稳定性密切相关。由于带电离子的移动和重新分布对钙钛矿材料的光电性质及薄膜功能影响深远，杂化钙钛矿中的离子移动还可导致许多奇特物理现象，例如：可翻转光伏现象<sup>2</sup>、光照诱导大介电常数、离子屏蔽效应、光照下器件自极化等。最近，通过电场极化诱导离子移动，研究发现基于杂化钙钛矿的横向太阳能电池可呈现出“反常光伏”现象<sup>3</sup>，即器件的开路电压值远大于材料本身的禁带宽度。本报告将回顾作者在离子移动方面的相关结果<sup>4,5</sup>，同时探讨反常光伏现象的产生机理和影响因素。研究离子移动现象可进一步加深对钙钛矿材料内在性质的理解，为提升钙钛矿电池稳定性、开发新型光/电器件提供重要线索。

参考文献：

1. Y. Yuan and J. Huang\*, *Acc. Chem. Res.*, 2016, 49, 286;
2. Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, and J. Huang\*, *Nature Mater.* 2015, 14, 193;
3. Y. Yuan, T. Li, Q. Wang, J. Xing, A. Gruverman and J. Huang\*, *Science Advances*, 2017, 3, e1602164.
4. Y. Yuan, J. Chae, Y. Shao, Q. Wang, Z. Xiao, A. Centrone and J. Huang\*, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1500615 (2015);
5. Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, H. Lu, T. Li, A. Gruverman and J. Huang\*, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 6, 1501803;

关键词：有机无机杂化钙钛矿，太阳能电池，离子移动，反常光伏效应

#### A04-26

##### Novel Fullerene Derivatives as Efficient Electron Transport Layer of Perovskite Solar Cells

杨上峰

中国科学技术大学

Fullerene derivatives have been popularly applied as electron transport layers (ETLs) of inverted (p-i-n) planar heterojunction perovskite solar cells (iPSCs) due to their strong electron-accepting abilities. We synthesized several novel fullerene derivatives via facile one-step reactions, which fulfill coordination interactions with the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite, and thus functioning as efficient electron transport layer of iPSCs. Besides, we used oleamide as an amphiphilic surfactant to dope the PCBM ETL, and achieved a dramatic efficiency enhancement of iPSC devices. We also developed a new “successive surface engineering” method by successively incorporating PCBM and an ethanolamine (ETA)-functionalized fullerene ( $\text{C}_{60}$ -ETA) layer on the  $\text{TiO}_2$  compact layer, leading to a significant enhancement of average PCE from 13.00% to 16.31% for regular-structure PSC devices. Since “successive surface engineering” induced passivation of the traps on the  $\text{TiO}_2$  surface and in the perovskite layer, the hysteresis of the current-voltage response is dramatically suppressed.

关键词：perovskite solar cells; Fullerene; electron transport layers

#### A04-27

##### 半导体胶体量子点的设计合成及光电器件应用

牛晓滨，童鑫，郭恒

电子科技大学

传统半导体器件制备工艺成本高且需求高真空和高温等条件。近年来，半导体胶体量子点器件展现出了低成本、大面积和低温溶液组装等特点，为下一代纳米光电器件提供了新的机遇。半导体胶体量子点具有如尺寸、形貌、成分相关的可调光电特性，但是对于外部环境非常敏感，容易产生表面缺陷，降低量子点的电子空穴分离效率，量子产率及稳定性等，进一步影响量子点光电器件的性能及稳定性。通过构建出具有核壳结构的量子点是解决这些问题的一种有效途径。在本报告中，我们设计并合成出了具有不同形貌，壳层厚度，壳层梯度成分的“巨型”核壳结构量子点，调控了量子点吸收光谱和发射光谱等光学特性，优化了量子点电子空穴分离传输效率等，我们还通过理论计算研究了“巨型”核壳结构量子点能带结构，展示了核壳结构量子点中的电子-空穴波函数空间分布，我们最终将“巨型”核壳结构量子点组装成光电器件，包括量子点太阳能电池和太阳能驱动光电化学电池，这些基于“巨型”核壳结构量子点的光电器件展现出了优异的光电性能和稳定性。

#### A04-28

## 基于导纳法对硒化锑薄膜太阳能电池的缺陷研究

陶加华, 胡小波, 陈少强, 褚君浩

华东师范大学

硒化锑 ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) 是一种非常有潜力的新型太阳电池吸光材料[1-4], 具有以下优势: i)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  为直接带隙材料, 禁带宽度约为 1.15 eV, 非常接近硅 (1.12 eV), 单结电池理论光电转换效率达 31.7%; ii)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  为简单二元单相化合物, 价格低廉, 元素储量丰富、绿色低毒, 晶体中化学缺陷良性; iii)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  熔点为 885K, 500°C 3 min 即可完成晶体生长, 制备能耗低。因此, 硒化锑的光电和材料性质优良, 有望制备低成本、高效率的太阳电池。然而, 目前该电池光电转换效率依然偏低, 缺陷可能是影响该电池效率的一种重要因素。

本工作利用导纳法对一制作的效率为 5.9% 的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  薄膜太阳电池内的缺陷进行了研究。测量到了位于价带能级之上的三种不同能级缺陷, 激活能分别为 188、286、570 meV, 分别命名为 D1、D2、D3。三种缺陷的对应的缺陷密度分别为  $1.36 \times 10^{15}$ 、 $2.46 \times 10^{14}$ 、 $1.15 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。D3 的能级位置最接近禁带中间能级, 很有可能是有效的载流子复合中心影响电池效率。因此研究 D3 的来源以及减少此缺陷是提高电池效率的一个重要课题。

关键词: 气相输运法;  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ; 高转换效率; 导纳测量; 缺陷密度

参考文献:

- [1] Y. Zhou, L. Wang, S.Y. Chen, S. Qin, X.S. Liu, J. Chen, D.J. Xue, M. Luo, Y.Z. Cao, Y.B. Cheng, E. H. Sargent, J. Tang, Thin-film  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries, Nat. Photonics, 2015, 9, 409–415.
- [2] L. Wang, D.B. Li, K.H. Li, C. Chen, H.X. Deng, L. Gao, Y. Zhao, F. Jiang, L.Y. Li, F. Huang, Y. He, H.H. Song, G.D. Niu, J. Tang, Stable 6%-efficient  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells with a ZnO buffer layer, Nat. Energy, 2017, 2, 17046.
- [3] C. Chen, L. Wang, L. Gao, D. Nam, D.B. Li, K.H. Li, Y. Zhao, C. Ge, H. Cheong, H. Liu, H.S. Song, J. Tang, 6.5% Certified Efficiency  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Solar Cells Using PbS Colloidal Quantum Dot Film as Hole-Transporting Layer, ACS Energy Lett. 2017, 2, 2125–2132.

## A04-29

### 柔性纤维光电材料及器件

邹德春

北京大学化学与分子工程学院

与传统的二维结构的平板/柔性器件相比, 一维结构的纤维器件因其具有可编织、可穿戴的特性而备受瞩目。在能源和信息领域, 纤维器件主要包括纤维光伏器件、纤维储能器件、纤维传感器件、纤维忆阻器件等类型。

近年来, 本课题组在纤维器件领域取得了一系列进展。在纤维光伏器件方面, 我们分别报道了最高效率为 8.07% 的纤维染料敏化太阳能电池和最高效率为 7.53% 的纤维钙钛矿太阳能电池。与平板结构的太阳能电池相比, 纤维太阳能电池无需使用透明导电的金属氧化物 (TCO) 作为电极材料, 且对不同入射角度的太阳光均可充分吸收, 极大地改善了太阳能电池对不同光照环境的适应能力。与此同时, 纤维太阳能电池高曲率的纤维基底和全新的电极接触形式改变了电池内部的物理环境, 引伸出了系列新的科学问题和挑战性技术, 丰富了光伏器件物理的研究内容, 开创了柔性可编织纤维光伏器件研究新领域。在纤维储能器件方面, 我们率先提出了基于三纤维结构的纤维电化学储能器件原型, 发展了高性能柔性可穿戴储能器件的新策略。我们还将纤维光伏器件和纤维储能器件二者结合起来, 实现了光伏-储能一体化的纤维能源系统。其中, 纤维染料敏化太阳能电池与基于聚苯胺的纤维超级电容器的集成一体化器件的最大总能量转化效率达到了 2.1%, 而纤维染料敏化太阳能电池与柔性纤维锌溴电池的集成一体化器件的最大总能量转化效率达到了 3.4%。在纤维忆阻器件领域, 我们在世界上首次报道了基于碘甲胺铅杂化钙钛矿材料的纤维忆阻器, 器件在高电阻和低电阻状态下的电流有明显差异, 在高低电阻切换时具有瞬间切换的性质, 最高开关比为 20, 器件同时具有良好的稳定性和可重复性。

我们相信, 通过进一步的材料体系优化和界面工程研究, 纤维形态的电子器件一定会表现出更加优良的性质, 并为柔性可穿戴设备的研究提供新的机遇。

## A04-30

### 硼氮配位键高分子受体材料与全高分子太阳能电池

刘俊, 王利祥

全高分子太阳能电池采用高分子给体和受体材料的共混物作为活性层，具有稳定性好、机械性能好的突出特点，非常适合于柔性应用。鉴于高分子受体材料的种类和数量都很少，开发新型高分子受体材料是发展全高分子太阳能电池的关键。有别于采用酰亚胺结构设计高分子受体材料的传统思路，我们从硼氮配位键降低  $\pi$ -共轭体系 LUMO/HOMO 能级的基本原理出发，在国际上率先提出了用硼氮配位键设计高分子受体材料的策略。

我们阐明了硼氮配位键降低共轭高分子 LUMO/HOMO 的基本原理，揭示出硼氮配位键在重复单元和高分子中的三个作用，提出了硼氮配位键高分子受体材料的两种分子设计方法。我们通过分子设计，调控了硼氮配位键高分子受体材料的吸收光谱、能级结构和电子迁移率。通过将硼氮配位键高分子受体材料与小分子给体材料或高分子给体材料共混，调控共混相分离形貌，实现了>8%的高分子太阳能电池器件。

#### A04-31

杨周

陕西师范大学

#### A04-32

##### **TiO<sub>2</sub>/ZnO/C<sub>60</sub> 复合电子传输层对 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备及钙钛矿太阳能电池性能的影响**

许佳, 石兴文, 陈晶, 姚建曦

华北电力大学

合适的电子传输层对于高效钙钛矿太阳能电池至关重要。在本工作中，一种 TiO<sub>2</sub>/ZnO/C<sub>60</sub> 三层堆叠的复合薄膜被制备在氟掺杂的氧化锡（FTO）表面，并作为电子传输层（ETL）应用于平板型钙钛矿太阳能电池（FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO/C<sub>60</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/spiro-OMeTAD/Au）中。实验发现，这种形式的三层膜不仅对以其为沉积基底的钙钛矿薄膜的制备，同时也对整体钙钛矿太阳能电池的性能有明显的积极影响。

本工作中，CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> ( $x \approx 0$ ) 钙钛矿薄膜的制备采用旋涂含有 PbCl<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (摩尔比 1:3) 的前驱体溶液以及随后的热处理过程获得。当制备基底为含有 ZnO 材料的复合 ETL 时，较之于在不含 ZnO 的复合 ETL 材料表面，CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> ( $x \approx 0$ ) 可以在更低的退火温度和更短的退火时间内得到。这种提速薄膜合成的机制在于，ZnO 对于中间态物质 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> 在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 大量存在下的加速分解与去除的作用，并且没有因为 C<sub>60</sub> 层对于 ZnO 表面的部分覆盖而不被显现。

基于 TiO<sub>2</sub>/ZnO/C<sub>60</sub> 三层复合 ETL 的电池较基于由其中两层材料组成的 ETL 以及单一材料 ETL 的太阳能电池具有明显更高的光电转换效率（PCE）。实验中最优器件在伏安特性测量中，当偏压从开路到短路方向扫描器件时，PCE 为 18.63%，短路电流（J<sub>sc</sub>）为 22.06 mA/cm<sup>2</sup>，开路电压（V<sub>oc</sub>）为 1.07 V，填充因子（FF）高达 79.12%；当偏压从短路到开路方向扫描器件时，PCE 为 16.74%。两种扫描方向之间的滞后效应因子为 0.057，明显小于实验中其他 ETL 的对比样品。光伏效应参数的统计规律表明，ZnO 层是提升 V<sub>oc</sub> 的关键因素，而 TiO<sub>2</sub> 和 C<sub>60</sub> 层的联用是获得高 J<sub>sc</sub> 与 FF 的保障。对器件暗态伏安特性曲线采用二极管公式拟合分析时，发现基于 TiO<sub>2</sub>/ZnO/C<sub>60</sub> 的太阳能电池具有最小的理想因子，意味着器件中较小的载流子复合。太阳能电池在光态下的阻抗谱拟合结果表明，ZnO 层对于可以明显增大电池的复合电阻（R<sub>rec</sub>）。R<sub>rec</sub> 越大（尤其是在较大偏压下），复合越小，电池的 V<sub>oc</sub> 就越大。荧光寿命实验表明 C<sub>60</sub> 层对于有效抽取光生电子作用显著。功函数测量以及 X 射线光电子衍射分析表明 TiO<sub>2</sub>/ZnO/C<sub>60</sub> 三层联用可以逐步降低 ETL 与钙钛矿薄膜之间的能带偏移差，有效促进载流子抽取。

关键词：钙钛矿太阳能电池；电子传输层；TiO<sub>2</sub>；ZnO；C<sub>60</sub>；钙钛矿薄膜合成。

#### A04-33

##### **石墨烯纳米墙的制备及其在太阳能电池中的应用研究**

程其进, 黄菲菲, 傅骏驰, 张铃, 杨钦如

厦门大学

石墨烯作为一种性能优异的二维纳米碳材料，具有极高的电子迁移率和优异的透光性，是一种十分理想的光电材料；可将石墨烯与硅相结合直接进行接触，从而形成石墨烯-硅异质结新型太阳能电池。在这种电池结构中，石墨烯是一种半金属，它与晶体硅接触形成肖特基结；硅基底为吸光材料，石墨烯既与硅形成异质结分离光生载流子，又作为透明导电电极传输载流子。近几年，石墨烯-硅异质结太阳能电池发展十分迅速，其光电转换效率由最初的 1.5%（2010 年）已提升到 15.6%（2015 年）。由于传统的石墨烯-硅太阳能电池需要将石墨烯从铜基底转移出来，且生长的温度约在 1000℃ 以上，增加了石墨烯-硅

太阳能电池的量产难度。

针对目前石墨烯制备存在的问题，本文提出采用低温等离子体增强的水平管式炉沉积系统制备石墨烯并研究其在太阳能电池的应用。研究表明，低温等离子体增强的水平管式炉沉积系统可以在不使用催化剂的条件下，在不同衬底上（包括硅、二氧化硅、玻璃等）上直接生长出石墨烯纳米墙（石墨烯纳米墙是一种由石墨烯纳米片垂直于基底生长并相互交错支撑而形成的一种碳纳米材料，其由于片层的垂直生长而具有一定的三维空间结构；它不仅具有极大的表面积，而且能够形成良好的电子传导的网络）。相对于传统的化学气相沉积法制备石墨烯，该方法具有在较低基底温度下（ $<800^{\circ}\text{C}$ ），直接在晶体硅基底上快速生长大面积、高质量石墨烯的优势。同时，基于拉曼光谱、扫描电镜、透射电镜等检测结果，我们提出了等离子体环境下石墨烯纳米墙的生长机制。而且，我们在 n 型硅衬底上直接生长石墨烯纳米墙制备了石墨烯-硅异质结太阳能电池，初步研究了石墨烯在太阳能电池的应用。此外，我们采用数值模拟软件，研究了石墨烯的层数、掺杂浓度、界面态密度等参数对石墨烯-硅异质结太阳能电池光电性能的影响。

关键词：石墨烯；纳米墙；等离子体；太阳能电池；数值模拟

#### A04-34

##### 高纯晶硅中杂质含量检测红外光谱解决方案

雷浩东

高纯晶硅中 C、O 含量，III-V 族杂质含量的检测，为优化工艺提供依据，提高硅纯度，提升硅质量。

#### A04-35

##### 面向高效、稳定的新型钙钛矿太阳电池研究

麦耀华

暨南大学新能源技术研究院

近年来，新型钙钛矿太阳电池以其优异的光电性能获得了广泛的关注，特别是其能量转换效率，在短短 8 年的时间内实现了从 3.8%到 22.7%的突破 1-2。但是，除却超低的成本及超高的效率优势外，在其产业化的进程中，还存在若干问题亟待解决，例如：铅毒问题、稳定性问题、大面积均匀性问题等。针对以上问题，我们分别提出了相对应的解决方案，并取得了显著的效果。（1）通过锡元素对铅元素进行替换，制备出一系列无铅/少铅钙钛矿太阳电池，并通过在晶界处添加 C60，有效增强其对抗空气中水氧的能力。（2）将乙酰丙酮镓( $\text{GaAA}_3$ )与钙钛矿( $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ )前驱体进行组装，通过原位生长获得了具有核壳结构的钙钛矿晶体薄膜，从而极大地提高了钙钛矿晶粒的防水性。（3）将 1-(2-吡啶基)-1H-吡唑 (PZPY)与钙钛矿( $\text{Cs}_{0.04}\text{MA}_{0.16}\text{FA}_{0.8}\text{Pb}_{0.85}\text{Br}_{0.15}$ )前驱体进行组装，原位生长获得了具有 1D-3D 复合钙钛矿结构的晶体薄膜。由于 1D 钙钛矿中链状 $[\text{PbX}_6]_4$ (X 为 I 或者 Br)热力学稳定性和结构柔韧性，从而封锁 3D 钙钛矿中 A 位离子负面迁移的通道，抑制了钙钛矿因 A 位离子大范围迁移所造成的不可逆降解，实现了器件的热力学自修复功能。（4）采用两步升温法制备出高质量的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿薄膜，并采用  $\text{ZnO}@C60$  作为无机双电子传输层，相对于单层 ZnO 或 C60 表现出更强的电子提取能力和更低的界面缺陷态密度。由于全无机钙钛矿太阳电池中各功能层都拥有较好的热稳定性，所以该新型全无机钙钛矿太阳电池是解决有机-无机杂化钙钛矿太阳电池稳定性的重要手段。

参考文献：

[1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6050–6051.

[2] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>

#### A04-36

##### 二维材料表面调控与能源小分子催化转化

邓德会

中科院大连化物所 催化基础国家重点实验室

厦门大学 教育部能源材料化学协同创新中心

贵金属替代催化剂已成为电催化和传统多相催化中一个重要的研究课题。然而，非贵金属稳定性较差，尤其是在强酸性、强碱性、高的过电位或高温下容易导致非贵金属催化剂的腐蚀、氧化或烧结，从而造成催化剂的不稳定，甚至失活，严重制约了非贵金属催化剂在苛刻反应条件下的应用，急需在催化材料、催化过程和催化概念上的创新研究。近年来，以石墨烯、硫化钼等为代表的二维材料引起了催化研究学者的广泛关注，这些材料电子结构独特、比表面积高、结构稳定，从而为催化剂的设计和开发提供了更多的选择空间。报告人和研究团队近年来致力于廉价二维催化材料及其杂化结构的可控、宏量制备

和表界面调控等方面的研究工作，在小分子如 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OH 等催化活化方面取得了系列重要进展。在国际上率先提出二维层状材料保护活性金属纳米粒子的“穿透”电子催化的概念，相关原理得到了国际同行的认可，并被形象地描述成为催化剂“穿铠甲”，为非贵金属催化剂在苛刻环境中的应用提供了一条新的研究思路。

#### A04-37

##### 原子分散光电催化剂

崔春华

电子科技大学基础与前沿研究院

单原子催化剂能最大限度提高催化剂的原子使用效率并降低其使用成本。虽然在气相催化中，单原子催化剂已经得到广泛使用，但是在基于电化学环境下的电极/溶液界面如何保持其稳定性仍然面临巨大的挑战。通过在催化反应条件下在半导体表面现场生成原子分散和稳定的催化剂，解决了单原子催化剂负载和稳定性难题。通过设计基于 Ir 和 Ni 的分子模型，我们展示了如何将水溶性的活性基团锚定在半导体表面并且能够催化水氧化反应，从而在活性基团与半导体电极之间建立起电荷传输通道。更为重要的是，这种原子尺度催化剂在碱性条件下表现出极为优越的催化稳定性和自愈特性。简而言之，这种催化剂利用了分子催化剂充分暴露活性位点的优势以及多相催化电极表面特殊的物化性质，把两种催化反应的优势集中在一起。

关键词：单原子催化剂；水分解；现场锚定法

参考文献

[1] Cui, C.\*; Heggen, M.; Zabka, W.-D.; et al., Nature Comm 2017, 8, 1341

#### A04-38

##### ITO/Pt-free 柔性薄膜太阳能电池的设计与构筑

Wenxi Guo, 张发荫, 李伟锋, 许子颀

厦门大学

随着电子产品向轻型化、小型化、集成化方向的不断发展，可弯曲甚至可穿戴的柔性电子元器件正在日益成为科学研究和制造技术研发的热点（如图 1（c）所示）。目前，柔性电池大多以镀有一层 ITO 膜层的柔性高分子聚合物为基底，在未来的可穿戴太阳能电池的应用过程中，ITO 依然存在以下问题：1. ITO 属于陶瓷材料，易碎裂不耐弯折，其膜层的表面电阻将随着弯折次数而明显的提升；2. 铟为稀有元素，地球含量低（0.05 ppm），且 ITO 薄膜的造价较高（\$5.5 m<sup>-2</sup>/150Ωsq<sup>-1</sup>，\$26 m<sup>-2</sup>/10 Ωsq<sup>-1</sup>）。因此，开发新型的无 ITO 的柔性透明导电薄膜是发展柔性太阳能电池的一个关键。本工作着重通过纺丝以及胶体开裂的方法大面积开发出一系列的网络状的金属以及金属硫化物透明电极。该类电极不仅具备良好的导电透光性能，而且还具有极好的机械柔性，可在任意的柔性衬底或者曲面上面构筑。同时，该类电极在染料敏化太阳能电池（DSSCs）与钙钛矿太阳能电池（PSCs）中均有很好的应用前景。除此之外，基于该类导电薄膜的薄膜太阳能电池还可与储能器件进行集成，形成三明治结构的太阳能充电电池。

关键词：柔性电子器件；柔性薄膜电池；ITO-free 透明导电膜

#### A04-39

##### 三维石墨烯/单壁碳纳米管/二硫化钼对电极设计及应用

石岩<sup>1</sup>，于飞<sup>1,2</sup>，马杰<sup>3</sup>

1.上海应用技术大学

2.上海海洋大学海洋生态与环境学院

3.同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室

染料敏化太阳能电池（DSSC）主要由透明导电玻璃、纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔半导体薄膜、染料光敏化剂、电解质、对电极等组成。其中，对电极在经典 DSSC 中承担着至关重要的角色，一方面需要高效接受外电路的传输电子，另一方面要将该电子转移到 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 体系电解质，催化还原氧化电解质 I<sub>3</sub><sup>-</sup>，从而完成一个完整的 DSSC 工作循环。对电极的功能决定了对电极材料须具有良好的导电性和优良的催化作用，但对于某种特定的对电极而言，很难同时具有优异的导电性和催化性能。

金属铂是经典 DSSC 对电极，在应用研究过程中显现出优异的催化性和导电性，但其稀有性和高昂价格限制了其难以被广泛应用；此外，尽管 Pt 对电极在 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 体系的 DSSC 中表现良好，但其在其它电解质体系中并不理想，尤其是在 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>

电解质体系中易被腐蚀。因而为实现 DSSC 的商业化应用, 以及适应更多类别电解质或染料体系的 DSSC, 开发研究新型非 Pt 对电极尤为必要。

石墨烯的二维平面结构及其碳原子之间以  $sp^2$  杂化连接和游离的大  $\pi$  键, 使得其表现出不同寻常的力学、电学和光学性质; 但其催化活性位主要集中在石墨烯片层边缘, 基面本身对于  $I_3^-$  的催化活性位点有限。因此, 对石墨烯进行化学改性, 如表面官能团修饰、化学修饰、元素掺杂及纳米颗粒负载等, 可有效调控其结构和性能。碳纳米管作为一维材料的典型代表, 与石墨烯类似, 碳原子主要以  $sp^2$  杂化为主, 研究表明, 碳纳米管的导电性同碳纳米管的直径和螺旋角度有直接联系, 介于导体和半导体之间, 且碳管电子在运动过程中不消耗能量, 表现出优异的电学性能。二硫化钼作为典型的过渡金属化合物, 具有与铂金属类似的催化性能, 然而由于其比表面积小导致难以提供更多的反应催化位点, 且其自身导电性也较差, 因而可以对其进行表面化学修饰活功能化改造来增强其电催化性能。

本报告以水热还原-冷冻干燥法制得的石墨烯/单壁碳纳米管气凝胶为基础载体, 通过负载二硫化钼, 构筑三维石墨烯/单壁碳纳米管/二硫化钼 (GNT-M) 复合对电极, 通过三者之间的协同作用获得高效 DSSC。电化学分析表明该复合材料可有效发挥各自性能优势, 表现出比铂更好的导电性和催化性能。当石墨烯/单壁碳纳米管与二硫化钼的比例为 10/1 时, 光电转化效率可达 8.16%, 高于铂电极的 7.21%。研究表明, GNT-M 复合材料具有广阔的发展前景, 对于开展铂替代材料具有一定促进意义。

关键词: 染料敏化太阳能电池; 对电极; 石墨烯; 单壁碳纳米管; 二硫化钼

#### A04-40

##### 能源纳米材料与器件的表界面化学

郑南峰

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室

纳米材料的表界面结构直接决定了它们的化学性能, 但如何在分子水平上深入认识纳米材料独特性能的化学本质并提出相应的性能优化方案, 一直是纳米材料领域的挑战性难题。围绕利用太阳能制氢, 再将氢气应用于化工过程, 并最终形成绿色化工技术的研究目标, 本报告将主要汇报我们课题组在能源纳米材料与器件的表界面化学研究方面的一些新进展: (1) 如何通过表面修饰使 ZnO 成为钙钛矿太阳能电池的优越电子传输层材料<sup>[1]</sup>? 基于表面修饰 ZnO 的钙钛矿太阳能电池拥有高的效率和稳定性, 无涸滞; (2) 原位表征碱性条件下过渡金属硫化物电解水析氢(HER)催化剂的催化活性物种<sup>[2-3]</sup>, 并讨论基于过渡金属 HER 催化剂的实际应用所面临的挑战; (3) 如何通过表面化学修饰提升贵金属纳米催化剂在复杂加氢反应中的选择性<sup>[4-6]</sup>。以降低相关反应的副产物排放, 形成绿色加氢催化技术。

参考文献:

1. Cao, J.; Chen, R. H.; Wu, Y. Y. Q.; Hui, Y.; Wu, B. H.; Mao, B. W.; Zheng, N. F. *Adv. Mater.* 2018, 1705596.
2. Hu, C. Y.; Ma, Q. Y.; Hung, S.-F.; Chen, Z.-N.; Ou, D. H.; Ren, B.; Chen, H. M.; Fu, G.; Zheng, N. F. *Chem* 2017, 3, 122.
3. Ma, Q.; Hu, C.; Liu, K.; Hung, S.-F.; Ou, D.; Chen, H. M.; Fu, G.; Zheng, N. F. *Nano Energy* 2017, 41, 148.
4. Zhao, X. J.; Zhou, L. Y.; Zhang, W. Y.; Hu, C. Y.; Dai, L.; Ren, L. T.; Wu, B. H.; Fu, G.; Zheng, N. F. *Chem* 2018, 4, 1080.
5. Liu, P. X.; Zhao, Y.; Qin, R. X.; Mo, S. G.; Chen, G. X.; Lin, G.; Chevrier, D. M.; Zhang, P.; Guo, Q.; Zang, D. D.; Wu, B. H.; Fu, G.; Zheng, N. F. *Science* 2016, 352, 797.
6. Chen, G. X.; Xu, C. F.; Huang, X. Q.; Ye, J. Y.; Gu, L.; Li, G.; Tang, Z. C.; Wu, B. H.; Yang, H. Y.; Zhao, Z. P.; Zhou, Z. Y.; Fu, G.; Zheng, N. F. *Nature Mater.* 2016, 15, 564.

#### A04-41

##### 钙钛矿太阳能电池的外源离子迁移

李楨

西北工业大学纳米能源材料研究中心

有机无机复合钙钛矿型太阳能电池以其性能优异和制备简单等优势, 自其问世以来就获得了广泛的关注。经过多年的发展, 钙钛矿太阳能电池已经在光电转换效率和大规模制备等方面取得了长足的进步, 性能指标接近现有的薄膜太阳能电池。与传统的薄膜电池不同, 钙钛矿太阳能电池在不同的测试条件下(不同电压扫描方向和速度), 会表现出不同的电流-电压(J-V)特性, 这一现象是钙钛矿电池特有的迟滞效应。迟滞效应对电池的性能测定造成困难, 并且迟滞效应电池在串并联构成组件时的性能。目前普遍认为造成迟滞效应的主要原因是钙钛矿材料的本征离子( $CH_3NH_3^+$ ,  $I^-$ 等)在电场作用下发生迁移, 导致电池界面发生变化的结果。通过改变空穴传输层(spiro-OMeTAD)中锂盐添加量, 研究了锂盐对钙钛矿太阳能电池的迟滞效应的影响, 发现锂盐含量与迟滞大小呈正相关。通过飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)发现, 空穴传输层中的锂离子扩散至迁移到钙钛矿电池的内部, 并在  $TiO_2$  层中富集。通过瞬态荧光(TRPL)和凯尔文表面电势显微镜(KPFM)等实验

发现锂离子被电场驱动迁移并嵌入电子传输层  $\text{TiO}_2$ ，改变钙钛矿与  $\text{TiO}_2$  的界面电场，进而影响界面内的电荷分离效率。实验进一步发现其他外源离子（如  $\text{H}^+$ ， $\text{Na}^+$ 等）也会在钙钛矿电池中迁移并产生迟滞效应，在一些条件下外源离子产生的迟滞效应甚至大于本征离子。该发现首次揭示了外源离子对钙钛矿太阳能电池的重要影响。报告还将介绍美国可在生能源国家实验室在钙钛矿太阳能电池稳定性和规模化制备方面所取得的研究进展。

关键词：钙钛矿太阳能电池，迟滞效应，离子迁移，稳定性，规模制备

#### A04-42

##### 钙钛矿太阳能电池界面工程研究

李炫华，王双洁，魏秉庆

Northwestern Polytechnical University

钙钛矿太阳能电池（PSC）因其诸多优点是该领域具有潜力的佼佼者。界面性能和膜结晶性是影响 PSC 的两个关键因素，因此要从这两个因素着手提高 PSC 性能是非常必要的。首先，我们报告了一种有效且通用的连续沉积方法来具体解决这个问题。当上层空穴传输材料(HTM)从共溶剂 DMSO 中沉积时，在旋涂过程中 HTM 会渗透在钙钛矿光吸收层的上表面，进而形成一种过渡形貌的互扩散结构。此外，共溶剂 DMSO 可以捕获钙钛矿晶界处裸露的  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  基团，从而导致大尺寸晶粒的生长。其次，合成了一种特殊的无缝结合碳纳米管@石墨烯（CNT@G）核-壳杂化纳米材料，并将它作为有效的界面层获得了高效稳定的 PSC。由于无缝键合的优点，与单独的碳纳米管、石墨烯或碳纳米管和石墨烯的简单混合物相比，CNT@G 表现出显著的优势。

[1] Xuanhua Li, et al. Nano Energy 2017, 41, 591-599.

[2] Xuanhua Li, et al. Sol. RRL 2018, 1800027.

[3] Xuanhua Li, et al. Adv. Funct. Mater. 2018 Accepted.

关键词：perovskite solar cells; carbon nanomaterials; hybrid nanostructures; efficiency; stability

#### A04-43

##### 钙钛矿材料生长与高效稳定的光伏器件

陈棋<sup>1</sup>,周欢萍<sup>2</sup>

1.北京理工大学

2.北京大学

近年来钙钛矿光伏技术得到长足的发展，这主要得益于有机无机杂化钙钛矿材料因为其优异的光电学性能，包括高吸光系数和长载流子寿命。要将钙钛矿光伏技术推向产业化，大面积、稳定性和高效率是三个不可回避的问题。我们在该领域围绕薄膜生长技术进行了一系列研究，通过前驱体化学的手段，从不同维度对薄膜生长进行调控，制备了低缺陷高质量取向可控的多晶薄膜。基于此，我们对钙钛矿材料的构效关系进行了进一步研究，揭示了如何从结构角度出发对薄膜和器件的性能进行精确调控。此外，我们还对钙钛矿光伏技术的成本问题进行了测算，为该技术的产业化提供了另一层面的信息，从而有力推动该技术的商业化进程。

#### A04-44

##### 钙钛矿光伏电池创新界面工程技术：无机纳米晶的表面分子掺杂

何祝兵，陈伟，吴颖辉，涂保

南方科技大学材料系，深圳市全光谱功能材料重点实验室

目的，无机氧化物半导体纳米晶由于自身稳定性的优势，在当前的钙钛矿光伏电池中获得广泛应用且极具产业化潜力。如何在保持本征半导体迁移率的同时，提高其多子浓度进而提高电导率，是半导体掺杂工程的梦想目标。除了增强载流子传输层的电导率之外，这些氧化物半导体费米能级的调控可以减小器件界面处的能级失配，从而进一步提高载流子在界面的抽取能力，提高器件性能。

方法：在本工作中，著名的TCNQ类分子氟化之后，在末端带有不同数目的氟原子，如F4TCNQ，F6TCNNQ等。由于氟元素很强的夺电子能力，从而可以从基体材料中夺取电子，实现基体分子空穴数量的增加。这种效应在有机半导体p型掺杂中获得广泛使用。我们将这种掺杂机理用到无机半导体氧化镍的掺杂，创新地提出了无机半导体纳米晶表面分子掺杂概念。

结果：通过X射线光电子能谱（XPS）和紫外光电子能谱（UPS），作者发现通过F6TCNNQ掺杂后，氧化镍的费米能级

从-4.63提高到-5.07 eV, 价带顶 (VBM) 与费米能级 (EF) 的差值由0.58降至0.29 eV。由此表明分子掺杂后氧化镍体内多子 (空穴) 浓度获得显著提升。值得注意的是, 我们首次采用静电力扫描探针 (EFM) 直接观察到氧化镍向表面F6TCNNQ分子电子转移, 使该分子上的氟原子获得电子形成离子化。导电率原子力扫描 (c-AFM) 结果显示掺杂后表面导电率有超过1个量级的提高。该现象也被第一性原理计算所验证。这个效应不仅可以在未改变NiO迁移率的基础上大幅提高NiO的空穴浓度, 而且大幅提高NiO/Perovskite界面能带弯曲程度, 增大内建电场的同时, 减小了NiO/Perovskite能级失配  $\Delta E_c$ , 增强钙钛矿到氧化镍的空穴抽取能力。掺杂后, 氧化镍与钙钛矿价带的能级失配由0.18收窄至0.04 eV。这对器件在阳极界面的空穴传输起到显著作用。基于此的三元CsFAMA钙钛矿电池转换效率达到20.86%。

结论: 基于本工作系统而又直接的数据, 我们首次直接通过实验和计算同时证实氧化镍到F6TCNNQ分子的电子转移。通过表面分子掺杂, 大幅降低了氧化镍与钙钛矿界面的能级失配, 而且界面能带弯曲程度增大, 内建电场增强, 空穴的抽取能力获得显著增强。器件的性能获得大幅提高。该工作为无机半导体的掺杂提供了新的思路, 对钙钛矿电池乃至有机无机杂化电子器件设计与调控提供了新的手段。

#### A04-45

韩礼元

上海交大

#### A04-46

##### 无铅钙钛矿光电材料的优化设计

张立军

吉林大学

Pb-based halide perovskites  $AMX_3$  (prototype  $CH_3NH_3PbI_3$ ) have recently attracted intense interest for optoelectronic applications, yet two key impediments need to be resolved: the intrinsic material instability and the toxicity due to water soluble  $Pb^{2+}$ . We used photovoltaic-functionality-directed materials screening approach to rationally design via first-principles calculations Pb-free halide perovskites. Screening criteria involve thermodynamic and crystallographic stability, as well as solar band gaps, light carrier effective masses, reasonable exciton binding, etc. We considered both single atomic substitutions in  $AMX_3$  normal perovskites (altering A, M and X individually) as well as double substitution of 2M into B+C pair in  $A_2BCX_6$  double-perovskites. Our joint theory-experiment study indicates that highly-oriented Sn-based two-dimensional perovskites are promising Pb-free solar absorbers, showing power conversion efficiencies up to 5.94% and more importantly high device stability. We will also present our quite recent progress on design of Sb-based layered halide perovskites with enhanced solar cell performance.

关键词: 太阳能电池; 卤化物钙钛矿; 新材料设计; 计算模拟

#### A04-47

##### 有机-无机杂化钙钛矿 $MAPbI_3$ 单晶的各向异性研究

严清峰\*, 吕乾睿

清华大学化学系

各向异性是指材料的化学、物理等性质随着材料结晶学方向的改变而改变, 即在不同的方向上呈现出差异的性质。人们对传统的无机半导体单晶和某些有机半导体单晶在化学稳定性和电学性质方面表现出的各向异性已经比较了解。例如, 氢氧化钾溶液对硅单晶的腐蚀速率具有各向异性, 相同条件下氢氧化钾对硅单晶的[110]、[100]、[111]三个方向的腐蚀速率依次减小。正交结构的红荧烯单晶  $ab$  面内的本征空穴迁移率表现出各向异性, 沿  $b$  轴方向迁移率最大而  $a$  轴迁移率最小。有机-无机杂化钙钛矿材料因其光吸收系数大、载流子迁移率高、扩散距离长等优异的半导体特性广泛应用于太阳能电池、LED、光电探测器等光电子器件中。然而, 当前的研究大都基于有机-无机杂化钙钛矿多晶薄膜, 对这类材料各向异性的研究还非常有限。单晶为研究这类材料的各向异性提供了理想平台。我们在实现大尺寸、高品质  $MAPbI_3$  单晶的生长和加工基础上, 研究了水汽对  $MAPbI_3$  单晶侵蚀的各向异性。实验发现, 相较于 (100) 晶面和 (112) 晶面,  $MAPbI_3$  单晶的 (001) 晶面更易受水汽的侵蚀。进而, 发展了一种厚度和晶体学取向可控的  $MAPbI_3$  单晶薄膜的制备技术, 并在此基础上研究了  $MAPbI_3$  单晶载流子迁移率的各向异性。研究表明, 相较于 [001] 晶向, 载流子沿 [100] 和 [112] 晶向传输的迁移率更大。这些结果有助于人们对有机-无机杂化钙钛矿  $MAPbI_3$  材料本征性质的理解, 对发展高性能、高稳定性的太阳能电池等光电器件具有重要意义。



关键词：MAPbI<sub>3</sub>；单晶；单晶薄膜；水汽侵蚀；载流子迁移率；各向异性

参考文献

- [1] J. Ding, Y. Liu, H. Fang, Y. Wang, Q. Li, J.-L. Sun, Q. Yan, Nanosecond-response speed sensor based on perovskite single crystal photodetector array, ACS Photonics 2018, DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00397.
- [2] Q. Lv, Z. Lian, W. He, J.-L. Sun, Q. Li, Q. Yan, A universal top-down approach toward thickness-controllable perovskite single-crystalline thin films, Journal of Materials Chemistry C 2018, 6, 4464-4470.
- [3] Q. Lv, Z. Lian, Q. Li, J.-L. Sun, Q. Yan, Formic acid: an accelerator and a quality promoter for the growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals, Chemical Communications 2018, 54, 1049 -1052.
- [4] Q. Lv, W. He, Z. Lian, J. Ding, Q. Li, Q. Yan, Moisture instability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystal, CrystEngComm 2017, 19, 901-904.
- [5] Z. Lian, Q. Yan, T. Gao, J. Ding, Q. Lv, C. Ning, Q. Li, J.-L. Sun, Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(Cl) single crystals: rapid solution growth, unparalleled crystalline quality, and low trap density toward 108 cm<sup>-3</sup>, Journal of the American Chemical Society 2016, 138, 9409-9412.
- [6] Z. Lian, Q. Yan, Q. Lv, Y. Wang, L. Liu, L. Zhang, S. Pan, Q. Li, L. Wang, J.-L. Sun, High-performance planar-type photodetector on (100) facet of MAPbI<sub>3</sub> single crystal, Scientific Reports 2015, 5, 16563.

#### A04-48

##### 基于绿色混合反溶剂的高效率钙钛矿太阳能电池

马柱\*, 易静, 庄稼, 罗欣怡, 夏浩然, 李海敏

西南石油大学, 材料科学与工程学院

近期, 钙钛矿太阳能电池的效率已经达到 22.7%<sup>[1]</sup>, 逐步具备媲美晶硅太阳能电池的实力。高质量钙钛矿薄膜的制备则是获得高转化效率钙钛矿太阳能电池的关键。采用反溶剂法抽取溶剂和辅助结晶是一种简单且有效获得高质量钙钛矿薄膜的制备工艺<sup>[2]</sup>。目前, 常用的反溶剂主要是甲苯、氯苯、二氯甲烷等溶剂, 这些溶剂均具有较强的毒性, 进而阻碍了反溶剂法的大规模应用。因此, 开发绿色环保的新型反溶剂对于实现钙钛矿太阳能电池的商业化具有重要意义<sup>[3]</sup>。为此, 我们采用乙酸乙酯 (EA) 与石油醚 (PET) 混合作为绿色混合反溶剂, 取代氯苯作为一种新型绿色的反溶剂, 最终实现了钙钛矿太阳能电池 16.6% 的能量转换效率, 相比氯苯作为反溶剂的电池, 性能提升了 15.62%。研究发现, 通过调控乙酸乙酯和石油醚的比例, 可以有效的调控晶体的质量。我们进一步研究了混合反溶剂对于钙钛矿形核、钙钛矿晶体生长、成膜和器件性能的影响。本研究工作通过一种绿色混合反溶剂的方法, 实现了高的成核密度, 控制了钙钛矿的形成过程, 提高了晶粒取向, 得到光滑致密的薄膜表面。本研究为制备高质量钙钛矿薄膜提供了一种环境友好的方法, 将有助于实现钙钛矿太阳能电池的大面积制备。

关键词：钙钛矿太阳电池；绿色混合反溶剂；石油醚；乙酸乙酯；钙钛矿薄膜

参考文献：

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
- [2] Tongle Bu, Lan Wu, Xueping Liu, et al, Adv. Energy Mater., 2017, 7(20), 1700576.
- [3] Min Zhang, Zenghua Wang, Bin Zhou, et al, Solar RRL, 2018, 2(2), 1700213.

#### A04-49

##### 太阳能电池材料的光电动力学

韩克利

中国科学院大连化学物理研究所

Study the charge carrier recombination and transfer dynamics are necessary to understand the excellent properties in perovskite based device and to further improve the devices' performance. Perovskite single crystals are free of grain boundaries which are ideal candidates to study the intrinsic properties in perovskites. We have studied the one-photon excitation (OPE) and two-photon excitation (TPE) dynamic photoluminescence in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> and CsPbBr<sub>3</sub> perovskite microcrystals. We found that the carrier recombination and diffusion properties are different in OPE and TPE process, which is ascribed to the low trap-state density and high carrier mobility in these materials. On the other hand, lead free perovskites get a lot of attention for the lower toxicity and higher

stability. We synthesized the lead-free Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> perovskite nanocrystals and studied the photophysical properties by using time resolved photoluminescence spectra and transient absorption technique for the first time. The photoluminescence quantum efficiency can be increased from 0.2% to 4.5% when extra surfactant (oleic acid) is added during the synthesis processes. We determined this improvement stems from passivation of the fast trapping process (220 ps).

#### A04-50

##### 钙钛矿微纳单晶的大面积组装及其光电器件应用

揭建胜

苏州大学

钙钛矿材料具有优异的光电性能,在近年引起极大关注。与多晶钙钛矿薄膜相比,钙钛矿微纳单晶具有更高的晶体质量,长的载流子扩散长度以及更好的环境稳定性,因此成为构筑基于钙钛矿的微纳光电器件的理想材料体系。但钙钛矿微纳单晶通常由溶液和蒸发方法合成,在溶液中和基底上呈无序排布状态,为其光电器件的构筑与集成带来挑战。

我们在近期工作中,发展了多种钙钛矿微纳单晶的图案阵列化排布技术,并在此基础上构筑了基于钙钛矿微纳单晶的集成光电器件。我们采用了简单的刮涂技术对钙钛矿溶液进行刮涂,实现了钙钛矿单晶微米线的大面积高度取向生长。进一步制备了基于钙钛矿微米线阵列的光电探测器,器件响应度达到 13.57 A W<sup>-1</sup>,探测率达到 5.25×10<sup>12</sup> cm Hz<sup>1/2</sup> W<sup>-1</sup>。由于晶界与缺陷减少,器件显示出良好的空气稳定性,在空气中保持 50 天以上性能不发生明显变化。通过在柔性基底上进行刮涂,我们率先构筑了基于钙钛矿微米线阵列的柔性图像传感器,器件显示极好的抗弯曲能力。此外,我们还发展了一种光刻胶模板辅助的钙钛矿纳米线阵列生长技术,通过利用光刻 SU-8 胶作为生长模板,实现了钙钛矿纳米线的高精度定点定位生长,获得的钙钛矿纳米线具有单晶的晶体质量,以及超长的载流子扩散长度。进一步通过调制钙钛矿纳米线的组分,实现了对纳米线阵列光谱响应范围的控制。在此基础上,我们将具有不同光谱响应范围的纳米线阵列进行片上集成,首次验证了集成光电探测器对光强以及光波长的同时检测。

我们的工作证明钙钛矿微纳单晶在高性能光电器件方面具有非常大的应用潜力,通过对微纳单晶的图案阵列化排布,有望突破其在器件集成中的困难,为其在新一代光电器件中的应用奠定基础。

#### A04-51

##### Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> 界面调控及太阳电池

张毅, 武莉

南开大学

近年来, Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (CZTSSe) 薄膜太阳电池由于其组成元素储量丰富、无毒、性能稳定等优点受到了广泛关注。目前 CZTSSe 薄膜太阳电池的世界最高效率是由美国 IBM 研究中心的 Mitzi 教授报道的 12.6%。该效率与其理论最高转换效率 32.8% 之间有很大的距离。究其原因,电池的 Voc 损失过高是限制 CZTSSe 电池转换效率提升的一个关键原因。根据对 CZTSSe 电池的变温 I-V 性能研究表明, CZTSSe 电池的激活能 EA 远低于其带隙,说明界面复合是 CZTSSe 电池中的主要复合机制。CZTSSe 电池的界面复合一般包括三个方面:(i) 吸收层/缓冲层异质结间的能带不匹配增加了界面复合几率;(ii) 界面处的二次相使得少数载流子复合增加或增加了电池的并联通道;(iii) 由于 Mo 和 CZTSSe 之间形成过厚的 MoSe<sub>2</sub> 层使得 Mo 与 CZTSSe 之间无法形成欧姆接触。

在本报告中,我们将报道我们小组近年来在 CZTSSe 薄膜太阳电池的界面上的一些研究进展。我们不但研究了 CZTSSe/缓冲层之间的能带匹配,而且通过调整硒化过程或 Mo 的表面形貌实现了 Mo 与 CZTSSe 之间的欧姆接触。我们同时也研究了二次相对器件性能的影响。

关键词: CZTSSe solar cell, kesterite, interface

#### A04-52

##### 碲化铋 Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> 太阳能电池

陈涛

中国科学技术大学

近年来,碲化铋(Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>),包括硫化铋(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)和硒化铋(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>),作为一类新型光吸收材料引起了部分研究者的关注。该类型的半导体能带在 1.1-1.8 eV 范围内可调且具有很高的光吸收系数(在可见光范围最高可达~10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>量级)。尤为

重要的是, 该化合物化学性质稳定, 对水、氧气不敏感, 所含元素较为丰富且环境友好, 这些特点表面其是一类具有实际应用潜质的太阳能电池光吸收材料。在目前的研究中, 该类型的材料主要应用于敏化型和平面型器件结构中, 相应的得到了 7.5%<sup>[1]</sup>和 6.5%<sup>[2, 3]</sup>的光电转换效率。本报告将首先介绍基于硫硒化铋的太阳能电池的研究概况及最新进展, 随后介绍我们课题组近期在硫硒化铋太阳能电池方面的研究工作。(1)发展了一系列的溶液法合成  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  薄膜材料, 并构建平面型结构的光电转换器件 FTO/ $\text{TiO}_2$  致密层/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /有机空穴传输层/金属电极, 最终实现了 6.8%的光电转换效率<sup>[4-6]</sup>。(2)通过引入  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  于  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中, 我们制备了具有梯度带隙的  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  的光活性层, 在这种光吸收材料可以同时获得比较高的开路电压和短路电流, 最终我们在平面型器件中得到了 5.71%的光电转换效率<sup>[7]</sup>。(3)通过使用无机空穴传输材料, 我们实现了全无机的太阳能电池<sup>[6]</sup>。

参考文献:

[1] Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 3587.

[2] Nature Energy 2017, 2, 17046.

[3] ACS Energy Lett. 2017, 2, 2125.

[4] Nanoscale 2017, 9, 3386.

[5] Solar Energy Mater Solar Cells 2018, 183, 52.

[6] Unpublished result.

[7] Solar RRL 2017, 1, 1700017.

关键词: 太阳能电池; 硫化物; 硫硒化铋; 光电转换效率

#### A04-53

##### 无空穴传输层硫化铋平面结薄膜太阳能电池

宋海胜<sup>1,2</sup>, 邓辉<sup>1,2</sup>, 袁胜杰<sup>1,2</sup>

1. 华中科技大学武汉光电国家研究中心

2. 深圳华中科技大学研究院

硫化铋材料因其二元简单物相, 1.72 eV 的光学带隙, 高的吸光系数, 稳定和绿色等优势在叠层电池的顶电池具有巨大的发展潜力。目前硫化铋电池工作主要集中于介孔支撑体的敏化结构, 对应的平面结电池效率不高。针对以上瓶颈问题, 研究组采用快速热蒸发技术首次实现了硫化铋的高效沉积, 在 18 秒内实现了吸收层的大晶(约 500 纳米)、致密沉积。通过晶体沉积条件优化和取向调制, 获得了无空穴传输层、稳定的 3.5%效率; 鉴于硫化铋的低载流子浓度 ( $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) 导致的反向背结在长波的量子产率低问题, 研究组开发了后表面硒化工艺, 在不改变吸收层吸收光谱情况下, 在硫化铋背面部分硒化一薄层硫硒合金 (~20 nm)。该后表面硒化工艺可钝化硫化铋体缺陷、提升结质量以及压制反向肖特基结, 对应效率提升至 4.2%; 考虑到硫化铋和硒化铋相同的晶体结构和类似物性, 有必要进行参照性研究以借鉴硒化铋电池的研究经验 (PCE~6.5%)。研究组开发了双面源的快速热蒸发工艺, 实现高通量制备铋基硫属化合物样品库。在短路电流和开压平衡条件下, 获得了 5.7%合金电池效率, 揭示了硫化铋电池效率受限的深缺陷机制; 最近, 进一步通过硫化铋吸收层取向调节, 实现了无空穴传输层 4.8%的光电转换效率。

关键词: 硫化铋; 平面结薄膜太阳能电池; 快速热蒸发; 取向调制

#### A04-54

##### Distribution of $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$ Impurity Phase in Wide Bandgap CIGS Solar Cells

Shenghao Wang<sup>1,2\*</sup>, Takehiro Nazuka<sup>2</sup>, Hideki Hagiya<sup>2</sup>, Yutaro Takabayashi<sup>2</sup>, Shogo Ishizuka<sup>3</sup>, Hajime Shibata<sup>3</sup>, Shigeru Niki<sup>3</sup>, Muhammad M. Islam<sup>2</sup>, Katsuhiro Akimoto<sup>2</sup>, and Takeaki Sakurai<sup>2</sup>

1. Materials Genome Institute

2. Institute of Applied Physics

3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite compounds, particularly copper indium gallium selenide ( $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  or CIGS) based solar cells are receiving worldwide attentions for solar energy conversion due to various advantages, such as high absorption, good stability, tunable band gap, non-toxic material, and so on. Nowadays, the power conversion efficiency (PCE) of CIGS-based solar cells has been achieved 22.6%, which is close to laboratory-scaled Si solar cell. Thus, CIGS-based solar cells have great potential in

photovoltaic market.

For copper indium gallium selenide ( $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  or CIGS) based solar cells, defect states or impurity phase always form due to both multinary compositions consisting of CIGS film and the difficulty of controlling growth process, especially for the high Ga concentration case. To further improve device performance, it is of importance to understand the formation of impurity phase or defect states during the fabrication. In the present work, the formation mechanism of impurity phase  $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$  and its depth profile in CIGS film with high Ga content, particularly  $\text{CuGaSe}_2$  (i.e., CGS) were investigated by applying different growth conditions (i.e., normal 3-stage process and 2-cycled-3-stage process). It was found that 3-stage process results in appearance of impurity phase  $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$  in CGS film, and it non-uniformly distributes into the film. Further investigation by etching CGS films with Br-MeOH solution confirms that the  $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$  phase was formed at the 2nd and 3rd stages in commonly used 3-stage process because of the imperfection of compositional diffusion. To fabricate highly efficient CGS-based devices, it is of importance to remove impurity phase  $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$  in CGS film. By employing 3-staged CGS film etched by Br-MeOH solution from 3 to 2  $\mu\text{m}$ , high performance CGS solar cell was demonstrated. This work clarified the relationship between the film growth condition and the formation of impurity phase  $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$ , and provided a way to fabricate highly efficient CIGS-based solar cells with high Ga concentration.

#### A04-55

##### Theoretical Investigation of Ordered and Disordered Halide Perovskite Alloys for Solar Cell Applications

Su-Huai Wei

Beijing Computational Science Research Center

Halide perovskites such as  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  have recently emerged as promising materials for low-cost, high-efficiency solar cells. The efficiency of perovskite-based solar cells has increased rapidly, from 3.8% in 2009 to more than 22% recently by modifying material compositions and engineering cell architectures. The emergence of high efficiency perovskite solar cells can be attributed to the intrinsic properties that distinguish them from conventional semiconducting solar cell absorber materials. However, despite the enormous progress of the perovskites in solar cell applications, challenges are still standing in their way to large-scale commercial applications, including their poor long-term stability, especially under heat and humidity conditions, which could be partially attributed to the intrinsic thermodynamic instability of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and related materials, and the toxicity of Pb, currently used in halide perovskite based solar cells with high power conversion efficiencies. Recently, various approaches have been proposed to overcome these bottlenecks, including alloying on anion and/or cation sites, as well as atomic transmutation. In this talk, I will discuss some of our recent theoretical investigations on ordered and disordered halide perovskite alloys to provide theoretical insights and possible solutions to the above issues.

#### A04-56

##### 光催化分解水反应中材料设计与反应机理的理论研究

周新

大连大学

利用太阳能光催化分解水是解决能源危机和环境问题的理想途径之一，正日益受到国际社会的高度关注。太阳能的高效利用依赖于新型半导体光催化材料的研发。而要降低新材料的研发成本，缩短开发周期，则离不开理论和计算化学。我们针对光催化分解水中半导体( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ )的吸光性质、电荷传输和表面催化反应这些关键性科学问题，利用密度泛函第一性原理方法对离子掺杂、结构改性和助催化剂担载开展了详细的理论研究。计算结果表明，离子掺杂可以有效地将半导体材料的吸光范围由紫外光区调整到可见光区；助催化剂是分解水产氢和产氧反应的活性位点，且担载合适的助催化剂可以降低反应活化能、加快反应发生。

参考文献

- [1] Zhou, X.; Dong, H.; Ren, A.-M. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41: 5670.
- [2] Liu T.; Tranca, I.; Yang, J.; Zhou, X.; Li, C. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3: 10309.
- [3] Yang, J.; An, H.; Zhou, X.; Li, C. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119: 18487.
- [4] Zhou, X.; Hensen, E. J. M.; van Santen, R. A.; Li, C. *Chem. Eur. J.*, 2014, 20: 6915.
- [5] Yang, J.; Zhou, X.; Li, C. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 1320.

关键词：光催化分解水，密度泛函理论

#### A04-57

##### 硫族钙钛矿材料的光伏应用

孙宜阳

中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室

近年来，以  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  为代表的低成本、高效率卤族钙钛矿太阳能电池受到广泛关注，但稳定性差以及含有害元素铅的两大问题成为阻碍其应用的主要障碍。探索高稳定且环境友好的钙钛矿吸光材料成为该领域重要的研究方向。我们通过理论计算预测了几种硫族钙钛矿材料，其具有较合适的禁带宽度、强光吸收、较小的载流子有效质量<sup>[1]</sup>。我们实验上合成了  $\text{BaZrS}_3$ ，并对其粉体材料进行了光学性质的表征，强光吸收系数和禁带宽度值（1.7-1.8 eV）得到了实验的验证<sup>[2]</sup>。该材料的组分元素均为地壳富含元素，在高温甚至高压下能够稳定存在，且对水分不敏感。我们对该材料缺陷性质进行了初步研究，显示其具有一定的缺陷容忍性。

[1] Y. Y. Sun, et al., Nano Lett. 15, 581 (2015).

[2] S. Perera, et al., Nano Energy 22, 129 (2016).

#### A04-58

##### 基于同步辐射 GI-XRD 技术原位表征钙钛矿薄膜的形成与转变

孟轲，陈刚

上海科技大学

光伏技术被广泛认为是解决人类能源危机的最有效手段。作为一项颠覆性的新兴技术，近几年来钙钛矿太阳能电池技术实现了长足地发展，为光伏产业带来了新的希望和发展机遇。钙钛矿薄膜的品质在很大程度上决定了相应电池器件的性能。目前，科学家广泛应用一种应用“路易斯酸碱加合物”为中间体的方法制备高品质钙钛矿薄膜；然而，其成膜机理还没有完全清楚，科研人员主要通过“试错法”投入大量精力来优化薄膜的制备工艺。另外，钙钛矿薄膜的制备需要在手套箱中完成，在制备过程中难免会接触到各种溶剂气氛从而影响薄膜的品质。

针对这一系列重要的科学问题，该研究应用同步辐射 X 射线掠入射衍射（GI-XRD）技术，并结合电子显微镜和原位傅立叶转换红外光谱等手段，原位实时地表征观测了钙钛矿薄膜的成膜及转变过程：通过追踪钙钛矿薄膜 GI-XRD 图谱特征峰位、峰面积及半高宽等演变信息，观察到了钙钛矿薄膜成膜结晶相变的全息影响；同时，观测到了钙钛矿薄膜在包括二甲基亚砜、二甲基甲酰胺及其混合溶剂氛围中转变形成特征加合物的过程。研究进一步分析了初始加合物的组分，发现钙钛矿前驱溶液中 DMSO 的浓度对初始加合物的组分进而对薄膜品质有较大的影响，并通过调节钙钛矿前驱溶液的各组分比例，实现了对钙钛矿太阳能电池器件性能的优化。该研究通过对钙钛矿薄膜生长过程的原位实时研究，实现了对薄膜结晶动力学过程的全景性描绘，优化了薄膜制备工艺，对理解钙钛矿材料特殊性能以及薄膜品质的进一步提升具有指导意义。

关键词：钙钛矿；太阳能电池；同步辐射；X 射线掠入射

#### A04-59

##### 钙钛矿交变极性和非极性铁性畴对光电流的影响研究

黄博远<sup>1,2</sup>，孔国丽<sup>3</sup>，张颖<sup>3</sup>，赵星宇<sup>3</sup>，贾春媚<sup>3,1</sup>，赵晋津<sup>3,1</sup>，李江宇<sup>1,2</sup>

1.中国科学院深圳先进技术研究院

2.美国华盛顿大学

3.石家庄铁道大学

太阳能取之不尽用之不竭，其有效利用对于优化能源结构、减少环境污染、延缓全球变暖等具有重要意义。以甲氨基卤化铅（ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ）为代表的这类钙钛矿材料具有高的光吸收系数、长的载流子传输距离和低的缺陷态密度，其优异性能可望给光伏技术带来革命性的变化。然而  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体结构和其铁电极化性质还存在诸多争议，文献中存在明显矛盾的报道。为了深入研究并理解钙钛矿材料铁电性能，我们通过多功能原子力显微技术研究发现在 FTO/ $\text{TiO}_2$  基底上自主生长的单晶钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜，呈现出极化和非极化的交错铁性畴，其中极化铁电畴具有降低光电流和表面电势的能力。尽管极化畴与非极化铁性畴在晶体晶格中的差异非常微小，但其横向压电响应，能量损耗，一阶和二阶力电耦合和温度变化相对容易被分辨出来，在极化与非极化的周期转换过程中，存在双向的记忆效应。钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的周期性极性和非极性

铁性畴性质为钙钛矿晶体结构和光伏性能研究提供参考。

关键词：铁性畴；极化；非极化；钙钛矿； $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ；光电流

#### A04-60

##### 高效、稳定、低迟滞钙钛矿太阳能电池研究

贾春阳，罗军生，韩飞，夏建兴，万中全

电子科技大学

钙钛矿太阳能电池自 2009 年首次报道以来得到了飞速发展，其认证效率已达 22.7%，成为了下一代极具潜力的新型薄膜太阳能电池。随着钙钛矿太阳能电池效率的快速攀升，其器件稳定性和迟滞问题日益严峻。如何进一步提升钙钛矿太阳能电池的光电转换效率、增加稳定性和降低迟滞是其商业化进程亟待解决的关键问题。在本报告中，将介绍本课题组近年来在构建高效、稳定、低迟滞钙钛矿太阳能电池方面取得的一些研究成果，主要包括：1) 开发了新型含氟疏水空穴掺杂剂 (LAD 和 F4-TCNQ) 以取代传统明星易吸潮掺杂剂 Li-TFSI 和 *t*-BP，研究表明基于该类新型空穴掺杂剂的钙钛矿太阳能电池获得了高的效率 (~19%)、低迟滞和优越的稳定性<sup>[1,2]</sup>；2) 研究了界面修饰 (CsI)、钙钛矿层添加剂 (4-MSA) 和反溶剂 (CB-DMSO) 工程对钙钛矿结晶速率、载流子传输与复合的影响，制备了大晶粒、低缺陷态的钙钛矿薄膜和高效、稳定、低迟滞钙钛矿太阳能电池<sup>[3-5]</sup>；3) 提出了界面诱导相分离的理论及方法 (Phase Separation Film, PSF)，一步简便制备钙钛矿层和空穴传输层以取代传统工艺中复杂的逐层制备方法，基于 PSF 法制备了高效、稳定的钙钛矿太阳能电池<sup>[6]</sup>。以上研究结果为从新材料、新方法和新结构等角度构建高效、稳定、低迟滞钙钛矿太阳能电池提供了借鉴。

参考文献

1. J. Luo, C. Jia, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 10.1039/c8ee00036k.
2. J. Luo, C. Jia, et al., *J. Power Sources*, 2017, 342, 886-895.
3. F. Han, C. Jia, et al., *J. Power Sources*, 2017, 359, 577-584.
4. F. Han, C. Jia, et al., *Electrochim. Acta*, 2017, 236, 122-130.
5. F. Han, C. Jia, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 408, 34-37.
6. J. Xia, C. Jia, et al., submitted to *ACS Appl. Energy Mater.*

#### A04-61

##### 单晶钙钛矿太阳能电池

董庆锋

吉林大学

有机-金属-卤素钙钛矿材料因其优异的光电性质近年来受到极大关注，基于钙钛矿材料的太阳能电池性能在短短几年内已经提高至 23.3%，显示了极大的发展空间和应用前景。本次报告基于钙钛矿单晶材料生长及器件研究，探索单晶钙钛矿材料基本光电性质及突破钙钛矿电池性能、成本、稳定性等瓶颈的新途径。我们实现了微米级厚度钙钛矿单晶的大面积可控制备，对钙钛矿单晶材料的光学及载流子特性进行了系统表征，并基于薄单晶制备了单晶钙钛矿太阳能电池，效率达 17.8%。同时单晶钙钛矿电池显示了优于多晶薄膜器件的稳定性。

#### A04-62

##### 铅卤钙钛矿的维度转化和调控

张太阳，王勇，李戈，徐凤，赵一新

上海交通大学

凭借高效率、低成本和生产工艺简便的特点异军突起的以  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPbI<sub>3</sub>) 为代表的有机无机杂化铅卤钙钛矿太阳能电池，当前光电转化最高效率已经达到 23%，该效率值已经可以和主流的高效率晶硅电池的效率相媲美。针对有机无机杂化钙钛矿太阳能电池领域的大面积、高效率、高稳定性研究目标，为解决钙钛矿晶体生长、结构稳定化两大关键化学问题，基于钙钛矿材料特有多维度、多组分特点，提出了钙钛矿维度转化、维度调控化学研究思路，发展了基于 Cl 添加剂 (如  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ , HCl) 的维度转化调控钙钛矿结晶的化学方法，探索了双官能团的铰链型 2D/3D 维度调控稳定化有机无机杂化钙钛矿材料的新方法，并实现了全无机钙钛矿  $\text{CsPbI}_3$  的稳定化，揭示了杂化宽带隙组分 (如  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xBrx}$ ) 钝化钙钛矿表/界面缺陷和促进电子转移过程的规律。上述维度转化和调控的方法将有望为实现钙钛矿太阳能电池的大面积沉

积、高稳定性设计、高效率的实现提供新思路和新方法。

关键词：钙钛矿；维度转化；维度调控；全无机钙钛矿

参考文献

- [1] T. Zhang, M. Dar, G. Li, F. Xu, N. Guo, M. Grätzel, Y. Zhao\*, *Sci. Adv.*, 2017, 3: e1700841
- [2] T. Zhang, L. Xie, L. Chen, N. Guo, G. Li, Z. Tian, B. Mao\*, Y.X. Zhao,\* *Adv. Funct. Mater.* 2017,27,1603568.
- [3] G. Li, T. Zhang, N. Guo, F. Xu, X. Qian, Y.X. Zhao,\* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13460-13464.
- [4] M. Yang, T. Zhang, P. Schulz, Z. Li, D.H. Kim, G. Li., N. Guo, J.J. Berry, K. Zhu\*; Y.X. Zhao,\* *Nat. Commun.* 2016, 7 (12305).
- [5]. Y. X. Zhao\* and K. Zhu,\* *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 655-689.
- [6] T. Zhang, N. Guo, G. Li, X. Qian, Y. X. Zhao,\* *Nano Energy* 2016, 26, 50-56.
- [7] T. Zhang, M. Yang, Y.X. Zhao,\* K. Zhu,\* *Nano Lett.* 2015, 15, 3959-3963.
- [8] Y.X. Zhao\*, K. Zhu,\* *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 12241-12244.
- [9]. L.L. Wang, C. McCleese, A. Kovalsky, Y.X. Zhao\*, and Clemens Burda,\* *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 , 12205–12208.

#### A04-63

##### 高性能杂化钙钛矿晶体：光电特性及其光探测应用

方彦俊

浙江大学

有机无机杂化钙钛矿材料是新一代的可溶液制备的高性能光电子材料，目前其在高效率太阳能电池中的应用受到了广泛的关注，但是对于其本征光电特性的认识仍然较为缺乏。本次报告将汇报我们以钙钛矿单晶为研究对象，探索其载流子扩散长度和光子循环效率等本征光电特性的研究进展。我们通过籽晶辅助的溶液法制备了厘米尺度的钙钛矿单晶，通过多种测试手段表征了其载流子迁移率及载流子复合寿命，从而计算得到在标准太阳光强度下其载流子扩散长度大于 175 微米，高于多晶薄膜两个数量级以上。此外，我们利用光偏振特性的差异来区分钙钛矿单晶光致发光中的激发光子和循环发射光子，分别测得相应的光谱，根据两者的强度比例首次定量得到钙钛矿单晶中的光子循环效率小于 0.5%，从而揭示了钙钛矿单晶超长的载流子扩散长度并非得益于光子循环过程，而源于其较长的本征载流子寿命。

由于钙钛矿材料优越的光电特性，使得其在太阳能电池领域得到广泛应用的同时，在高性能光探测器领域也具有非常大的应用潜力。我们创新性地提出利用钙钛矿表面的陷阱态，在光照下实现界面肖特基势垒宽度的减小，从而引发载流子二次注入实现高增益的新原理，制备了钙钛矿多晶薄膜光探测器，在 1 伏的低偏压下实现了接近 500 倍的增益。随后我们通过材料界面和晶界的缺陷钝化，将器件噪声抑制至接近热噪声极限，从而首次在钙钛矿光探测器中实现了次皮瓦级的灵敏度。此外，我们还首次利用钙钛矿单晶的表面复合淬灭短波长光激发的载流子，制备了无滤光片型的窄带响应的光探测器，从而实现特定波长本征窄带响应，其响应谱半峰宽小于 20 nm，接近于商用带通滤光片的水平，并且光谱响应范围在可见光区域连续可调。

#### A04-64

##### 钙钛矿太阳能电池的界面调控和稳定性研究

方俊锋

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

钙钛矿类光伏器件具有成本低、加工工艺简单、轻薄便携、可实现大面积柔性器件等优点，是具有广阔的应用前景的新一代太阳能电池。在钙钛矿光伏器件的设计与制备当中，界面特性对器件的性能起着至关重要的作用，能显著影响到器件的载流子抽提效率，因此，良好的界面特性是实现高效器件的必要前提条件，同时界面材料也会对器件的稳定性提高起到至关重要的作用。有机材料由于其独特的溶解性和电极修饰功能，成为界面材料研究的一个热点。我们通过材料化学结构的裁剪并结合器件性能的研究，发现带有羧酸类极性基团的有机材料，可以显著抑制钙钛矿太阳能电池的迟滞效应，并实现高效的器件性能。例如采用尾端含羧酸的聚噻吩（P3CT）作为空穴界面传输材料，可以实现 16% 的效率，通过溶液和薄膜性质的优化，效率超过 19%，羧酸基团一方面可以修饰电极的功函，另外一方面也可以与钙钛矿的阳离子相互作用，起到表面钝化作用，极性基团的存在还可以调节薄膜的亲疏水性，使得钙钛矿溶液更容易铺展并提高晶体质量。采用羧酸类的富勒烯（CPTA）作为电子传输和界面修饰层，并  $\text{PbI}_2$  掺杂，在 p-i-n 结构中，也可以实现 20% 的器件效率。此外，钙钛矿的稳定性也是制约其发展的关键，我们采用上述界面材料，结合薄膜性质的优化，在  $\text{MAPbI}_3$  体系中，实现了效率 19-20%，水

氧或 85°C 下 1000 小时, 效率衰减小于 8%; 在 1 个标准太阳能下 (不过滤紫外光), 0.84V 持续负载的情况下, 持续工作 400 小时, 效率仍可保持 80%, 这是目前基于 MAPbI<sub>3</sub> 体系报道最好的稳定性之一 (待发表)。为高效稳定的钙钛矿太阳能电池研究提供了一定的前期实验基础和理论指导。

关键词: 钙钛矿; 稳定性; 界面; 器件; 效率

#### A04-65

##### 反式结构钙钛矿太阳能电池的稳定化界面工程

陈炜

华中科技大学

目前钙钛矿太阳能电池的稳定性较差、大面积器件的效率较低, 是限制其实现产业化的重要因素。我们在反式 p-i-n 结构钙钛矿电池体系中, 发展诸如 p-CuCrO<sub>2</sub>, n-CeOx 等新型界面材料体系, 在 p-i- i-n- n-金属电极的不同界面处实施界面改性, 观察到了一系列稳定性改善的现象, 并仔细研究了相关机理。例如: (1) 采用低温涂布 CuCrO<sub>2</sub> 纳米颗粒形成的致密 p 型界面层, 与 NiO 相比具有特殊的紫外屏蔽作用, 可大幅度提高相应电池器件的光照稳定性。(2) 采用溶剂热法制备的单分散 CeOx 纳米墨水, 通过适当表面改性以后, 可涂布形成致密堆积、平整无孔洞的薄膜, 与 PCBM 形成的双层结构具有特殊的化学屏蔽作用。可有效阻止环境湿气对钙钛矿的渗透、以及钙钛矿分解物对金属电极的腐蚀。其对器件稳定性具有显著的提升作用, 不封装器件在空气环境中连续测试 30 天无衰退。(3) 在钙钛矿层表面采用双官能团的疏水分子修饰, 可有效钝化其表面缺陷, 且该钝化层使得钙钛矿表面具有强疏水性, 有效减缓了环境中湿气对钙钛矿的侵蚀作用, 大幅提高了钙钛矿薄膜和器件在空气中的稳定性。申请人还首次采用原位 c-AFM 技术监控到上述变化。(4) 基于前述高效高稳定钙钛矿电池研究基础, 通过溶剂工程改进大面积钙钛矿制膜工艺, 有效改善了大面积器件的一致性和重现性, 获得大面积 (20.77 cm<sup>2</sup>) 钙钛矿太阳能模组, 在国际权威第三方机构美国 Newport 公司认证“稳态化”效率达到 16.63%。

#### A04-66

赵奎

陕西师范大学

#### A04-67

##### 基于大给体有机染料的高效全固态染料敏化太阳能电池

花建丽

华东理工大学

作为第三代太阳能电池技术的代表之一, 染料敏化太阳能电池(DSC)具有成本低廉, 色彩丰富, 制备工艺简单等优势, 特别是其在弱光条件下依旧可保持较高的光电转换效率, 这对于太阳能电池的室内应用, 以及光伏建筑一体化 (BIPV) 具有极大的前景和重要的意义。目前, 虽然液态 DSC 的光电效率高达 14.5%, 然而在实际应用中, 考虑到工业生产工序和液态电解质泄露等不利因素, 研究开发出全固态 DSC 材料, 提高有机固体太阳能电池的光电转换效率和使用寿命迫在眉睫。在全固态 DSC 中, 薄的二氧化钛膜大大限制了染料的光捕获能力, 导致低的光电流。因此, 设计合成新的具有高摩尔消光系数以及宽吸收光谱的染料敏化剂来提高染料的光捕获效率成为了提高全固态 DSC 光电转化效率的主要目标。本工作以茚并噻吩修饰的大体积三苯胺作为强给体, 分别以吡啶喹啉和苯并噻吩喹啉作为额外受体, CPDT 作为  $\pi$  桥链, 设计合成了两个有机蓝色染料敏化剂 S4 和 S5。以苯并噻吩喹啉作为额外受体的染料 S5 在最大吸收波长 600 nm 处具有非常高的摩尔消光系数, 高达  $6.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。在 1 个和 0.5 个标准太阳光强下, 基于染料 S5 的全固态 DSC 分别取得了 7.81% 和 8.25% 的高光电转化效率。据我们所知, 这是有机蓝色染料第一次在全固态 DSC 中光电转换效率超过 7.8%, 也创造了新的蓝色 ssDSC 的效率记录。另外, 蓝色染料也提供了与传统红黄色染料共敏化的新策略。此外, 针对全固态 DSC 中存在着严重的电荷复合问题, 通过采用长的烷氧基叉链来增强其阻挡的作用, 对三个新型的以苯并噻二唑为辅助受体和三苯胺大给体的 D-A- $\pi$ -A 型有机染料 XY1、XY2 和 XY3 的结构和性能进行了优化, 在旋涂制备的 1.3  $\mu\text{m}$  的 TiO<sub>2</sub> 膜作为光阳极的全固态 DSCs 器件中, 具有高摩尔消光系数 XY2 敏化的全固态 DSCs 在标准太阳光照下的最高光电转换效率(PCE) 达到 7.51%, 并且在约 50% Sun 弱光条件下获得了 7.64% 的 PCE。该薄膜全固态 DSC 在具备高效的光电转换性能的同时也具有半透明性, 在光伏建筑一体化 (BIPV) 以及光伏窗户等领域具有极大的发展潜力。

关键词: D-A- $\pi$ -A 有机染料; 染料敏化太阳能电池; 全固态;



#### A04-68

##### 钙钛矿晶态材料的设计合成与光电应用

匡代彬, 李文广, 王旭东, 徐杨帆, 陈白雪, 杨慕紫

中山大学

卤化物钙钛矿材料因其具有高消光系数、宽吸收光谱、长的载流子扩散距离和高的载流子迁移率等特殊的光电性能近年来引起了国内外的广泛关注, 在太阳能电池、发光二极管、光电探测器等领域呈现出了非常广阔的应用前景。我们利用空间限域反温度结晶 (SLITC) 的方法, 在 FTO 导电玻璃上制备了  $120 \text{ cm}^2$  的  $\text{MAPbBr}_3$  晶体薄膜, 该方法具有原位生长、面积大、厚度可控以及晶体质量高等优点, 并探究了光电探测应用。通过优化 SLITC 生长方法, 在  $\text{TiO}_2$ -coated FTO 玻璃基底上制备出厚度最薄为  $16 \mu\text{m}$ , 尺寸为  $6 \times 8 \text{ mm}$  的  $\text{MAPbBr}_3$  单晶薄片, 得到了 7.11% 的光电转换效率 (PCE), 并表现出突出的稳定性, 并探究了晶片厚度对电池光电转换效率的影响。此外, 使用溶液冷却结晶法合成了  $\text{FA}_{0.84}\text{MA}_{0.16}\text{Pb}(\text{I}_{0.84}\text{Br}_{0.16})_3$  微米单晶, 并以此为前驱体制备了钙钛矿薄膜, 实现了 18.3% 的 PCE, 同直接采用各组分原料溶解制备前驱体的方法相比提升了  $\sim 21\%$ , 且在 700 h 老化后能维持  $\sim 92\%$  的效率, 2000 h 老化后仍能维持  $\sim 83\%$  的效率。最近, 利用气固交换法, 制备了具有梯度能带结构的  $\text{MAPbBr}_3/\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$  单晶薄片, 该结构可大大加速载流子传输与分离, 从而提高了钙钛矿单晶的光探测性能。此外, 利用溶液相方法制备了一系列纯无机卤化物钙钛矿量子点, 包括  $\text{CsPbBr}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  以及它们与氧化石墨烯、金属氧化物等的复合材料, 探究了它们在光催化还原  $\text{CO}_2$  方面的应用。研究表明通过对钙钛矿晶态 (单晶和纳米晶) 材料的结构设计和可控合成, 可大大提升光电器件的光电转换效率和稳定性, 并可拓展其在光催化和光电探测器方面的应用。

#### A04-69

##### Low-temperature solution-processed Sn-doped $\text{TiO}_2$ electron extraction layers for efficient perovskite solar cells

张杨, 余苏扬

Department of Physics, Henan University

Perovskite solar cells (PSCs) are considered as one of the most prominent photovoltaic technologies for future deployment due to rapid efficiency improvements. The best efficiency of perovskite solar cells has achieved up to 22.7%. However, the majority of state-of-the-art perovskite solar cells include a high-temperature sintered  $\text{TiO}_2$  layer as an electron extraction layer (EEL) or/and a compact layer ( $> 450 \text{ oC}$ ). This is unfavorable for applications on flexible plastic substrates for large-scale roll-to-roll processing. Here we present a low-temperature solution processing method to prepare Sn-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals as an EEL in perovskite solar cells. The pristine, Sn-doped anatase  $\text{TiO}_2$  nanocrystals with a uniform size of 4-10 nm were successfully synthesized. The band gap of anatase  $\text{TiO}_2$  was tuned due to smaller size and Sn doping compared with bulk anatase  $\text{TiO}_2$ . The EELs consisting of such  $\text{TiO}_2$  nanocrystals were prepared on FTO substrates at low-temperature of  $150 \text{ oC}$ . The high conduction band edge of the optimal Sn doping content is suitable for electron extraction from the perovskite absorber layer. PL spectra and TRPL decay curves showed that the perovskite film deposited on the 1.5 at. % Sn- $\text{TiO}_2$  showed a faster electron extraction process than those of the perovskite capped the pristine and 3.6 at. % Sn- $\text{TiO}_2$  films. The optimized device with 1.5 at. % Sn-doped  $\text{TiO}_2$  as EEL exhibited a PCE of 17.7%, enhanced by 35.11% compared with PSCs based on pristine  $\text{TiO}_2$ . The analysis of the band alignment reveals that the conduction band edge of the 1.5 at. % Sn-doped anatase  $\text{TiO}_2$  is slightly lower than that of the perovskite absorber, which favors the extraction of photogenerated electrons from perovskite layer. Therefore, Sn-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals have potential for low-temperature processed, flexible, large-area, and efficient PSCs. This work offers a simple method to fabricate efficient PSCs with flexible plastic substrates by a low-temperature process.

#### A04-70

##### 有机小分子光伏供体材料的分子设计, 合成及其应用

朱卫国<sup>1</sup>, 刘煜<sup>1</sup>, 谭华<sup>2</sup>, 彭文红<sup>1</sup>, 李敏<sup>1,2</sup>, 王琼<sup>1,2</sup>, 周佩<sup>1,2</sup>, 段雄伟<sup>1,2</sup>, 陈建华<sup>1,2</sup>, 邱忠斌<sup>1,2</sup>, 刘斌<sup>1,2</sup>

1. 常州大学

2. 湘潭大学

自 1995 年 Heeger 等人首次发明体异质结 (BHJ) 有机太阳能电池 (OSCs) 以来, 有机/聚合物太阳能电池由于具有材料选择范围宽、成本低、结构易调节, 器件制备工艺简单、质量轻、柔性和可大面积制作等优异性能, 已成为世界各国环境友好太阳能开发利用的重点研究方向, 并获得了快速发展。

针对有机小分子太阳能电池(SM-OSCs)光伏效率相对较低、结构与性能关系尚不清晰等关键科学问题,我们开展了SM-OSCs 供体材料的分子构筑、合成及其性能研究。先后开发了基于不同电子供体(D, D<sub>1</sub>, Ar)单元和电子受体(A, A<sub>1</sub>)单元构筑的A-D-A、D<sub>1</sub>-A-D-A-D<sub>1</sub>、D(A-Ar)<sub>2</sub>型窄带隙线性小分子光伏供体材料, D(A-Ar)<sub>3</sub>星型窄带隙线性小分子光伏供体材料,非对称性D结构单元的D-A型线性小分子光伏供体材料;探讨了电子供体单元结构、电子受体单元结构、侧连结构、供体单元对称性等对有机小分子光电性能的影响,以及供体材料的分子结构和器件制备工艺对SM-OSCs 光伏性能的影响;总结了高效有机小分子光伏供体材料的分子设计规律。

致谢:感谢国家自然科学基金项目(51673031, 51573154),高分子材料与工程国家品牌专业,新能源材料与工程江苏省优势学科对本项目的支持!

#### 参考文献

- 1.P. Zhou, D. F. Dang, W. G. Zhu, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 886-893.
- 2.Y. M. Zhang, X. W. G. Zhu, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 10883-10889.
- 3.X. W. Duan, M. J. Xiao, W. G. Zhu, et al. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7, 18292-18299.
- 4.J. H. Chen, L. R. Duan, W. G. Zhu, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 4952-4961.
- 5.Q. Wang, L. R. Duan, W. G. Zhu, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 30320-30327.
- 6.Z. B. Qiu, X. P. Xu, Y. Liu, et al. *Sol. Energy*, 2018, 161,138-147.
- 7.M. Li, G. J. Zhang, Y. Liu, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2018, accepted.

关键词: 体异质结; 有机太阳能电池; 小分子光伏供体材料

#### A04-71

##### 有机太阳能电池关键材料研究

彭强

四川大学化学学院

有机太阳能电池由于具有廉价、轻质、可柔性制作大面积器件等优点,近年来发展迅速,已成为第三代太阳能电池的典型代表。有机太阳能电池的活性层是由有机给、受体材料通过简单的物理共混而制作的,其性能直接决定着整个器件的光电转换效率。所以有机给体和受体材料是有机太阳能电池领域的关键材料,一直是本领域的研究热点和研究重点。本报告将从多氮杂环、卤硫协同作用、新型侧链工程和高迁移率受体等分子构筑策略介绍课题组近年来在有机聚合物给、受体材料方面的研究进展和器件应用。这些材料在富勒烯器件和非富勒烯器件中都获得了较高的光电转换效率(大于13%)和能量损失(小于0.60 eV),为进一步设计发展更效率的有机太阳能电池关键材料提供了理论指导。

关键词: 有机太阳能电池; 关键材料; 分子设计策略; 高光电转换效率

#### A04-72

##### 三元有机光伏器件

张福俊

北京交通大学

最近,三元有机太阳能电池受到了越来越多的关注,这是由于它们既具有叠层太阳能电池扩展吸收光谱范围的优势又具有单结器件制备工艺简单的特点[1-6]。目前,大多数报道的高效率的三元有机太阳能电池都是基于聚合物为给体材料(如PTB7、PTB7-Th),效率超过10%的三元小分子太阳能电池还鲜有报道。我们基于两个窄带隙小分子材料(DRCN5T和DR3TSBDT)为给体材料,PC<sub>71</sub>BM为受体材料,制备和研究三元小分子太阳能电池。当DRCN5T与DR3TSBDT在有源层中的比例为0.7:0.3时,三元小分子太阳能电池的能量转换效率达到了10.16%,远高于DRCN5T:PC<sub>71</sub>BM(9.12%)与DR3TSBDT:PC<sub>71</sub>BM(8.24%)器件的效率值。有机太阳能电池效率的提高主要归因:(1)DRCN5T与DR3TSBDT吸收光谱的互补增强了有源层对光子的俘获;(2)合金模型的形成提升载流子在有源层中的传输效率。

关键词: 有机太阳能电池, 小分子, 合金模型, 载流子传输。

#### 参考文献

- [1] An, Q. S.; Zhang, F. J. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9: 281.
- [2] An, Q. S.; Zhang, F. J. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3: 16653.
- [3] An, Q. S.; Zhang, F. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7: 3691.

- [4] An, Q. S.; Zhang, F. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16: 16103.  
[5] An, Q. S.; Zhang, F. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6: 6537.  
[6] An, Q. S.; Zhang, F. J. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 2013, 118: 30.

#### A04-73

##### **Imide-Functionalized Polymer Semiconductors for High-Performance Organic Solar Cells**

Xugang Guo

Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology

Imide-functionalized  $\pi$ -conjugated organic and polymeric materials are highly promising semiconductors in the field of organic electronics. Semiconductors derived from naphthalene diimide (NDI) and perylene diimide (PDI) are the “benchmark materials” in organic thin-film transistor (OTFT) and all-polymer solar cell (all-PSC) field, showing remarkable device performance. The design and synthesis of novel imide-functionalized arenes with optimized geometry, physicochemical property, and opto-electronic characteristics has greatly advanced the field of organic electronics.

We report here a series of novel imide-functionalized ladder-type bithiophene imide derivatives (BTIn) with up to 5 imide groups and 15 rings. The homopolymers PBTIn show tunable frontier molecular orbital (FMO) levels and film morphologies. A novel imide-functionalized thiazole unit, 2,2'-bithiazolethienyl-4,4',10,10'-tetracarboxdiimide (DTzTI), was also synthesized, which enables the access of all-acceptor homopolymer PDTzTI. The homopolymers PBTIn and PDTzTI all exhibit unipolar n-type transport in OTFTs with the highest electron mobilities ( $\mu_{\text{es}}$ )  $> 3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Besides all-acceptor homopolymers, these novel imide-functionalized arenes are used to construct donor-acceptor and donor-acceptor-acceptor copolymers. When used as acceptor materials, the all-PSCs exhibit power conversion efficiencies (PCEs) of  $\sim 9\%$ , the highest value not based on NDI polymer acceptors. The imide-functionalized polymers were also used as the electron donors, and the solar cells showed PCEs  $> 13\%$  when non-fullerene small molecules were used as acceptors.

This systematic study represents a great advance in the development of imide-functionalized arenes, which enable the access of a series of high-performance polymer semiconductors. When incorporated into organic solar cells, these imide-functionalized polymers show highly promising device performance, corroborating the efficacy of imide groups for enabling high-performance organic semiconductors.

#### References

- (1) Guo, X.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* 2014, 114, 8943-9021.
- (2) Wang, Y.; Guo, H.; Ling, S.; Arrechea-Marcos, I.; Wang, Y.; Navarrete, J. T. L.; Ortiz, R. P.; Guo, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 9924-9929.
- (3) Wang, Y.; Yan, Z.; Guo, H.; Uddin, M. A.; Ling, S.; Zhou, X.; Su, H.; Dai, J.; Woo, H. Y.; Guo, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 15304-15308.
- (4) Shi, Y.; Guo, H.; Qin, M.; Zhao, J.; Wang, Y.; Wang, H.; Wang, Y.; Facchetti, A.; Lu, X.; Guo, X. *Adv. Mater.* 2018, 1705745.
- (5) Wang, Y.; Guo, H.; Harbuzaru, A.; Uddin, M. A.; Arrechea-Marcos, I.; Ling, S.; Yu, J.; Tang, Y.; Sun, H.; Navarrete, J. T. L.; Ortiz, R. P.; Woo, H. Y.; Guo, X. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 6095-6108.

#### A04-74

##### **从碲吩到“构象锁”-高性能有机太阳能电池的构建**

黄辉

中国科学院大学材料科学与光电技术学院

该报告将围绕高性能有机太阳能电池这一主题，从决定太阳能电池能量转换率的物理步骤入手，探索通过非共价“构象锁”构建高迁移率有机有机半导体材料以及通过碲吩引入构建长扩散距离的三线态半导体材料，研究有机半导体材料结构与性能以及太阳能电池性能的关系。

#### A04-75

##### **高质量钙钛矿薄膜的大气条件制备与光电性能优化**

王高翔<sup>1,2</sup>, 邱建航<sup>1</sup>, 王立鹏<sup>1,2</sup>, 姜辛<sup>1</sup>

1. 中国科学院金属研究所

2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院

有机-无机杂化钙钛矿材料具有高的消光系数、高的载流子迁移率、长的载流子传输距离、可通过溶液法制备等优点，是天然的太阳能电池光吸收材料。自 2009 年钙钛矿材料首次被引入光伏体系以来，钙钛矿太阳能电池的效率已经达到 22.1%，实验室性能已经可以媲美传统硅基及薄膜电池，极具商用前景。然而，杂化钙钛矿材料稳定性较低、对制备环境敏感。作为从实验室研究过渡到商业应用的重要一环，如何在大气条件下获得高质量的钙钛矿薄膜，从而降低制备成本，一直是研究者和工业界关心的问题。针对此，我们在旋涂滴加反极性溶剂法制备钙钛矿薄膜的基础上，探索并优化了在大气条件下制备不同类型钙钛矿薄膜的工艺流程，并针对钙钛矿材料特性设计了相应的制备路线，获得的主要成果如下：

1) 通过优化 MAPbI<sub>3</sub> 中间体的合成路线，开发出一种两步旋涂中间滴加反极性溶剂的方法制备 MAPbI<sub>3</sub> 型钙钛矿薄膜。XRD 分析表明，这种工艺流程改善了反极性溶剂与前驱体膜的浸润性，提高了中间相的转换效率，并改善了薄膜的结晶性能。与传统方法相比较，我们制备的薄膜呈现出蓝紫色镜面特性，对 600~800 nm 的太阳光具有更高的光电转换能力，以这种膜为光吸收材料的钙钛矿太阳能电池短路电流密度、填充因子得以提高，最优光电转换效率可达到 16.1%。

2) 通过采用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为 Lewis 碱添加剂，我们开发出纯 a 相 FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的制备方法。红外傅里叶变换分析 (FTIR) 和热重 (TG) 分析表明，NMP 能与 FAPbI<sub>3</sub> 前驱体成功加和，在大气条件下稳定了 FAPbI<sub>3</sub> 中间相，抑制非钙钛矿杂相 d-FAPbI<sub>3</sub> 相的生长。而通过对 NMP 体积分数、前驱体溶液浓度及热处理等工艺条件的调控，我们实现了 FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的控制结晶，消除了传统方法难以消除的 d 相 FAPbI<sub>3</sub>，大幅度提高了 FAPbI<sub>3</sub> 薄膜稳定性。以此薄膜为光吸收材料的钙钛矿太阳能电池较传统方法显著提升，达~17%。这种制备方法完全在大气条件下进行，利于其进一步商用化推广。

关键词：钙钛矿太阳能电池；大气环境制备；控制结晶；中间相；商用化推广

#### A04-76

##### 可印刷的有机太阳能电池材料

张坚

桂林电子科技大学

有机太阳能电池利用有机半导体材料的光生伏打效应实现太阳能的光电转换，可以在较低温度下在柔性基底上实现印刷生产，具有质量轻、厚度薄、可柔性和低成本等潜在的优点，单结有机太阳能电池的能量转换效率已达 14% 以上，它的研究受到科学家们的广泛关注。

高性能界面材料是实现高效率有机太阳能电池关键材料之一，能修饰电极表面使表面平整有序，改变界面性质，实现欧姆接触；阻挡载流子向光电流收集反方向传输，防止光生载流子在相反电极的界面处复合；和提高器件的稳定性等。在报告中，我们将介绍我们近期在可印刷的新型界面材料的设计与合成，及其制备新技术方面的进展，包括在厚膜有机太阳能电池方面的最新结果。

关键词：有机太阳能电池；界面调控；界面材料；聚电解质；厚膜

#### A04-77

##### 氟代喹喔啉基聚合物光电特性研究

邹应萍，袁俊，许树涛，陈国辉

中南大学

合成了多种氟代喹喔啉受体单元，通过 Stille 偶联聚合方法，将氟代喹喔啉类单体分别与稠环类给体单元聚合，得到一系列氟代喹喔啉基聚合物。它们在常见的有机溶剂中有良好的溶解性，可以用溶液方法制备高质量的薄膜；与我们课题组合成的新型非富勒烯受体或 ITIC 共混，多种聚合物单层器件光电转换效率均超过 10%，且具有高的 Voc (接近 1V) 和 FF (大于 0.70)，其中单层器件光电转换效率高达 11%。将 7 种不同类型的 BDT 基聚合物 (含 PBDB-T) 用于 PDI-DPP-PDI 非富勒烯体系，制备反向太阳电池器件，氟代喹喔啉基聚合物具有明显的效率优势，且在绿色溶剂中可以获得最佳的效率。此外聚合物也表现出优异的光探测性能 (Responsivity :2.5 A/W, Detectivity ~5\*10<sup>12</sup> Jones)。

关键词：有机太阳电池；氟代喹喔啉；高开路电压；高效；探测器

#### A04-78

##### Synergistic Light Harvesting Enhancement in Organic Solar Cells with Interface Engineering

唐建新

苏州大学

Significant progress on the device performance of organic solar cells (OSCs) has been made in recent years. However, further improvement in efficiency remains a daunting challenge due to limited light absorption and charge collection in the conventional device architectures. Here, we proposed a nanopatterned ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite film as an efficient light and charge manipulation layer (LCML) to achieve high-efficiency single-junction OSCs of various material systems. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shells on ZnO nanoparticles offer the passivation effect that allows the optimal electron collection by suppressing charge recombination loss. The quasi-periodic nanostructures were imprinted into the ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite film for broadband self-enhanced light absorption. Correspondingly, highly efficient single-junction OSCs for different binary blends were then obtained, showing the certified PCEs of 9.69% and 13.03% for the fullerene blend of PTB7:PC<sub>71</sub>BM and nonfullerene blend FTAZ:IDIC, respectively.

关键词：有机太阳能电池；光学俘获；微纳光学结构；界面修饰

#### A04-79

##### 高分子体相异质结沿薄膜垂直方向上的亚层结构和亚层光电性质

鲁广昊

西安交通大学

聚合物体相异质结光伏薄膜制备过程中存在复杂的相演化过程，在薄膜的垂直方向不同深度位置处往往具有不同的结构和光电特性。聚合物的光学吸收峰位和强度跟很多因素有关：1) 聚合物分子比较长，可以看成由不同的分子链段组成的，不同的链段之间的能级各异，从而导致薄膜能隙的分散性；2) 聚合物分子量具有多分散性；3) 结晶聚合物一般是半结晶性的，薄膜中同时存在非晶相和结晶相，其各自的分子构象差别较大，对应的光学吸收特性也有明显差异；4) 薄膜中分子取向在薄膜表面和内部有所不同；5) 给受体两种组分由于化学不相容性而存在垂直相分离。上述各种原因表明，在聚合物半导体薄膜材料中，薄膜的光学吸收特性在薄膜内部不同的深度是各不相同的<sup>[1,2]</sup>，这种不均匀分布对器件性能有着很大的影响。紫外可见吸收光谱是一种常用的分析技术，在聚合物太阳能电池领域，紫外可见吸收光谱常常用来表征太阳能电池对太阳光响应，它虽然是成本较低的测试技术，却能够提供关于薄膜微结构和组成的间接证据。在这个背景下，我们采用连续等离子体刻蚀<sup>[1,2]</sup>，并原位测试材料的光学吸收光谱。采用连续 Beer-Lambert 定律和简化的光学模型，实现薄膜的深度分辨吸收光谱，并获得了半导体聚合物薄膜的亚层形态结构，从而为薄膜结构分析、光-物质相互作用、光电器件性能优化等提供支持。高分子薄膜在不同深度位置处的吸收光谱对器件的光电场分布有重要影响，借助光学转移矩阵模型可以获得整个光伏器件中的光电场分布、能力耗散图，并进一步模拟出外量子效率和短路电流<sup>[2]</sup>。上述研究成果已经发表，详情请参考文献<sup>[1,2]</sup>。

参考文献：

[1] L. Bu, S. Gao, W. Wang, L. Zhou, S. Feng, X. Chen, D. Yu, S. Li, G. Lu. *Advanced Electronic Materials* 2016, 2, 1600359.

[2] S. Gao, L. Bu, Z. Zheng, X. Wang, W. Wang, L. Zhou, J. Hou, G. Lu. *AIP Advances*, 2017, 7, 045312.

关键词：聚合物太阳能电池；有机半导体薄膜；吸收光谱；多分散聚合物

#### A04-80

##### 三元有机太阳能电池中形态结构和光物理过程调控

郝晓涛

山东大学物理学院

三元有机太阳能电池由于具有拓宽吸收范围和制备工艺简单的优势，已经引起了广泛的关注；与二元体系相比，它是一种非常有潜力的获得高效率器件的策略。目前基于非富勒烯的三元有机太阳能电池的光电转换效率已经超过 14%，然而，三元有机太阳能电池的物理机制比相应的二元体系更复杂，因此三元器件性能的进一步提高需要更为深入地理解和优化有源层中的光物理过程，微纳结构和相分离。

我们通过结晶度、表面能和光学特性等特征来选择三元体系中的第三元组分，采用多种途径设计调控其纳米量级微结构，利用基于同步辐射先进装置定量分析薄膜的多尺度微纳形态结构，结合时间分辨光谱和显微光谱学技术在超快时间尺度和纳米空间尺度上解析三元共混物的电荷转移/分离、激发态特性等光致激发动力学过程，深入理解三元体系中 FRET 效应、拓

宽吸收光谱和能级级联等多种效应的协同作用机制，判定有利于实现电荷分离/运输的最佳异质形态结构，获取了三元高效有机太阳能电池原型器件。

关键词：有机太阳能电池；微纳结构；相分离；光物理过程

#### A04-81

##### 题目待定

孟庆波

中国科学院物理研究所

#### A04-82

##### 基于空气动力学调控钙钛矿薄膜结晶生长

王适，张春阳，冯昱霖（报告人），史彦涛

大连理工大学

多组分钙钛矿材料凭借着可调变的能带结构和良好的稳定性受到了广泛关注。目前，基于多组分钙钛矿的太阳能电池成为了光伏领域的研究热点，器件光电转化效率已经超过 22%。作为本领域重要研究课题，针对多组分钙钛矿薄膜开展的结晶生长调控可以有效减少晶体内部缺陷并显著提升器件性能。截止目前，已有多种策略被相继报道用于调控多组分钙钛矿薄膜的生长过程，其中，反溶剂辅助旋涂法被公认为是获取高质量薄膜的有效方法。反溶剂辅助旋涂法在操作中涉及一系列与结晶生长相关的复杂动力学过程，其中，溶剂挥发和反溶剂扩散两个过程会对薄膜结晶生长产生至关重要的影响，但截至目前，人们还没有从这一角度出发进行有针对性的系统研究。

旋涂过程中样品附近的空气流速会直接且连续影响样品表面溶剂的挥发行为，进而影响钙钛矿薄膜的结晶行为和内部缺陷。本文从空气动力学角度出发，证明了空气流速在多组分钙钛矿结晶生长过程中的重要性。我们首先对现有的旋涂装置进行改装，成功在反溶剂辅助旋涂过程中引入了强烈的空气扰动，使空气流速得到了一个数量级的提升。于此同时，这种高流速空气扰动在样品附近形成了中央负压区，径向压强差形成了巨大的推动力，促使气流快速且连续地由四周向中心样品处涌进，不断置换挥发而出的溶剂分子，大幅加快了溶剂挥发与反溶剂扩散的速度。本文进一步揭示了高空气流速对多组分钙钛矿薄膜生长过程的调控机制。反溶剂辅助旋涂过程被人为地分为两个子过程，高空气流速不仅在第一个子过程中促进了多组分钙钛矿中间相的形成，同时也在第二个子过程中改变了中间相分解成为钙钛矿种子晶体的模式。我们推测，在高流速空气作用下，晶核容易形成均一有序排列并进行高度定性生长，最终形成覆盖完整、均匀致密的钙钛矿薄膜。通过一系列的光学与电学表征，本文证明了高流速空气作用下形成的多组分钙钛矿薄膜内部缺陷较少，电荷复合得到了明显抑制，由此带来的能量损失也进一步减少。最终相应的平面结构太阳能电池的光电转化效率最高达到 20.24%，稳定输出效率达到 19.58%。另外，高质量钙钛矿薄膜也使得器件稳定性获得了明显提升。本文的研究工作为调控多组分钙钛矿薄膜结晶性提供了新思路。

#### A04-83

##### Minimizing Relax Energy Lose of Excited Dyes to Promote Record Power Conversion Efficiency of 13.6% with a Rigid Triazatruxene-based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells

Xichuan Yang\*, Li zhang, Weihan Wang, Haoxin Wang

大连理工大学

A crucial strategy to develop the photosensitizer to enhance the PCE of DSSCs, which can not only spread spectrum and increase molar extinction coefficient to harvest more photons emitted from solar, but also improve the effective electron injection of semiconductor dye/nanoparticle interface and reduce energy. And in these process, the process of electron injection and loss in overvoltage are the main limitation to promote the performance of DSSCs. [1-3] Two organic triazatruxene(TAT)-based donor- $\pi$ -bridge-acceptor (D- $\pi$ -A) sensitizers, with one containing a flexible C=C double bond and rigid single bond, coded as ZL001 and ZL003, respectively, have been designed, synthesized and applied in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Although a red-shift of the dye absorption band of ZL001 compared with ZL003, resulting in a light absorption improved response to the solar spectrum, time-resolved laser spectroscopic techniques was applied to the kinetic study and the results reveal that ZL003 promotes smaller vibrational relaxation (VR) and more vertical dye orientation so that the sensitizer shows less energy loss in the process of electron injection from sensitizers to TiO<sub>2</sub> films. ZL003 shows shorter electron injection lifetime competed with ZL001, in agreement with the high performance efficiency. Consequently, ZL003 based device performs a record power conversion efficiency (PCE) of 13.6%

with  $V_{oc} = 956$  mV,  $J_{sc} = 20.73$  mA/cm<sup>2</sup>, and  $FF = 68.5\%$ , among the highest reported to date on single dye sensitized DSSCs. A third-party efficiency certification of ZL003 based DSSC shows a PCE of 12.4%.

#### References

- [1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev. 2010, 110, 6595
- [2] Marcin Ziółek, Xichuan Yang, Abderrazzak Douhal, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 8098–8107.
- [3] Lin Yang, Shu Chen, Jing Zhang, Peng Wang, J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 3514–3522.

#### A04-84

##### 基于溶液法的量子点太阳能电池

马万里

苏州大学

无机胶体量子点，特别是  $PbX(X=S, Se, Te)$  纳米晶是一种新型无机功能纳米材料，具有一系列独特的光电性质，如高吸光系数、能级可调性，多激子特性以及可溶液加工性等，使得基于量子点材料的新型太阳能电池具有非常大的潜力成为新一代高效廉价的光伏电池。我们针对目前量子点太阳能电池存在的问题，结合前期的研究经验，从量子点材料的合成修饰、界面层材料的设计开发以及器件结构和工艺的优化等方面入手，进一步提高了此类太阳能电池的转换效率，并深入研究基于量子点材料的光伏器件的电荷动力学过程，揭示纳米晶材料性质对器件效率的影响规律。通过提高器件性能和探索器件机理，力求全面了解这种无机新型光电材料的特性，并为将来的产业化做准备。

#### A04-85

##### 染料敏化太阳能电池电压损失综合调控

吴永真

华东理工大学

激子型太阳能电池中较大的电压损失 (voltage loss) 严重制约了其能量转换效率 (Power conversion efficiency, PCE)。相比于高效率的晶硅和钙钛矿太阳能电池，染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 的电压损失较大，这也是限制其效率提升的重要原因。为了减小染料敏化太阳能电池中的电压损失，需要在保证激发态染料电子注入和氧化态染料再生驱动力足够的前提下尽可能减小注入和再生的过电势，同时要尽可能抑制电子复合过程。本工作从染料敏化太阳能电池的工作原理出发，通过三个有效途径对其电压损失进行全面地定向调控：1) 通过染料分子工程减小电子注入驱动力；2) 通过氧化还原介质的分子工程减小染料再生过电势；3) 抑制界面电子复合。以经典的 Y123 染料为参比，为了减小电子注入的电压损失，在染料给体和环戊噻吩桥连之间引入基于喹啉的额外受体来降低染料的 LUMO 能级，设计合成了 WS-70 和 WS-72 染料，通过对电解质中还原电对的分子工程进一步减小了染料再生过程中的电压损失，最后通过控制染料在  $TiO_2$  表面的组装减小电子复合过程中的电压损失。经过这些策略的优化，显著减小了染料能带隙 (Energy gap) 与开路电压 ( $V_{oc}$ ) 之间的“Trade-off”效应，WS-72 染料在铜基液态电解质中获得了 1.1 V 的开路电压值，该光电压表现与高效率的钙钛矿太阳能电池相当，并且，系统的电压损失减小到了 600 mV，相比于以往高效率 DSSC 中 800-1000 mV 的电压损失有了明显的改进。进一步对电池器件中电解质进行固化处理得到的全固态器件取得了 11.7% 的能量转换效率 (短路电流为  $13.8$  mA cm<sup>-2</sup>、开路电压为 1.07 V、填充因子为 0.79)

关键词：染料敏化太阳能电池；电压损失；能级；固态

#### A04-86

##### 无机钙钛矿太阳能电池

唐群委

暨南大学

无机 PSC 研究存在以下三方面的问题：(1) 常规的一步法或者两步法制备的无机钙钛矿薄膜存在杂质相，降低了光吸收系数并增大晶界电荷复合；(2) 已开发的无机 PSC 只能将太阳能转换为电能，而对周围环境中的水蒸汽能等其它能量不能吸收利用。(3) 电池界面处电荷的缓慢提取过程和严重复合反应严重制约了无机 PSC 效率的进一步提升。针对以上科学问题，我们 (i) 提出了多步液相技术制备高纯  $CsPbBr_3$  薄膜 (左图)，并通过石墨烯量子点的界面能级优化，促进电荷提取过程，将电池的光电转换效率提高至 9.72%；(ii) 设计了一种基于碳电极的空穴全无机 PSC 器件，利用碳电极巧妙地实

现器件同时捕获太阳能与水蒸汽能（右图）。全无机 PSC 在标准太阳光照条件下获得 9.43% 的光电转换效率，同时在 80% 的相对湿度下可以获得 0.35 V 电压和 0.45  $\mu\text{A}$  电流；(iii) 在原有能级结构的基础上，通过 CsPbBr<sub>3</sub> 电池界面优化引入新的能级结构，减少了界面处的载流子损失和空间电荷积累。

关键词：无机钙钛矿太阳能电池；多步沉积；电荷提取；界面修饰；多能集成

#### A04-87

##### 高效钙钛矿电池的绿色反溶剂制备及滞后调控

郑霄家

中国工程物理研究院化工材料研究所

高质量钙钛矿材料的薄膜制备是获得高转化效率钙钛矿电池的关键。反溶剂辅助结晶 (Anti-solvent assisted crystallization) 是一种简单、有效获得高质量钙钛矿薄膜的制备工艺。不过，目前常用的反溶剂主要是甲苯、氯苯、二氯甲烷等高毒性溶剂，不利于该方法的大规模应用。因此，开发绿色环保的新型反溶剂制备工艺对其未来的商业化应用显得尤为必要。此外，钙钛矿电池中存在的滞后现象为准确获取电池最大输出功率点带来困难，不利于钙钛矿电池的推广应用，消除滞后效应对进一步推动钙钛矿电池的商业化具有现实意义。本报告将针对以上两个问题展开讨论，介绍我们取得的研究进展。

关键词：绿色溶剂；滞后效应；电荷输运

#### A04-88

##### 钙钛矿结构 LaCoO<sub>3</sub> 外延膜的结构及可见光电导行为调控研究

刘海峰,郭宝刚,谢瑞士,吴小玉

西南科技大学

可见光电导材料是当今信息科技时代的重要功能材料，在多态信息存储、高精探测等领域应用前景广阔。针对当前广泛应用的 CdS 等可见光电导材料环境不友好、载流子迁移率低的问题，结合光电导材料薄膜化、低缺陷单晶化发展趋势，以具有可见光电导效应的钙钛矿结构 LaCoO<sub>3</sub> 为研究对象，采用高分子辅助沉积法分别在 (001)、(110)、(111) 取向的 SrTiO<sub>3</sub> 单晶衬底上制备了 LaCoO<sub>3</sub> 外延膜，通过调整衬底取向实现了 LaCoO<sub>3</sub> 外延膜结晶取向、结构畸变及可见光电导行为的调控。结果表明，外延应力诱导下 Co-O 键键长的增大使得 LaCoO<sub>3</sub> 结构中 Co<sup>3+</sup> 的 t<sub>2g</sub>-e<sub>g</sub> 能级间隙减小、e<sub>g</sub> 巡游电子数量增大，使得 LaCoO<sub>3</sub> 外延薄膜表现出优异的可见光电导效应；而不同晶面表面能之间存在的差异，则可能是导致不同取向 LaCoO<sub>3</sub> 外延膜可见光电导行为存在差异的主要原因。

关键词：外延膜；钙钛矿钴氧化物；结构调控；可见光电导

#### A04-89

##### 含梯形稠环的有机半导体材料的合成及其在太阳能电池中应用

郑庆东

中国科学院福建物质结构研究所

有机太阳能电池中的活性层材料是器件的最重要组成部分，因为它决定着器件的短路电流和开路电压的大小。该报告将介绍含茈、唑或者噻吩单元的梯形稠环单元的设计与合成，并将之用于制备新型有机半导体材料 (p 型或 n 型)。基于其中一个含梯形稠环的 p 型共轭聚合物 (PIDTBTO-TT)，制备了富勒烯聚合物太阳能电池，该器件的光电转换效率达 8.15%。进一步地，采用 PIDTBTO-TT 聚合物作为叠层太阳能电池的前电池给体材料，制备了叠层器件，器件转换效率达 11.15%，开路电压达 1.70 V。另外，基于含梯形稠环的非富勒烯小分子，制备了非富勒烯太阳能电池，器件转换效率达 9.51%，开路电压达 1.08 V，能量损失为 0.50 eV。

关键词：梯形稠环；有机半导体材料；太阳能电池；电子传输材料；空穴传输材料

#### A04-90

##### Au/Ag 纳米粒子及光子晶体共同提高半透明聚合物太阳能电池效率及显色指数的研究

沈亮

吉林大学

半透明聚合物太阳能电池在可发电窗户或者光伏建筑一体化等领域具有潜在的应用市场。<sup>[1]</sup> 然而，由于超薄活性层和



透明电极不可避免的降低了半透明聚合物太阳能电池的光电转换效率。我们利用具有良好光折射率和化学稳定性的 Au 和 Ag 纳米粒子诱导局域表面等离子体共振提高半透明电池的转换效率，同时通过调整分布式布拉格反射镜的中心波长位置，提高半透明电池光透过率。实验结果表明，基于 PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM 的半透明聚合物电池的光电转换效率提高到  $7.13 \pm 0.15\%$ ，并且平均可见光透过率超过 20%。当太阳光辐射半透明电池表面时，未被电池吸收利用的部分光会穿过光伏玻璃照射到室内，可以将这种向室内辐射光的光伏玻璃看成是一种辐射光源。因此将光源研究中的显色特性与半透明聚合物透明电池相结合，利用布拉格反射镜拉平半透明器件透射光谱，最终得到半透明聚合物太阳能电池的显色指数高达 95，最低色差 DC 为 0.0025。该结果说明结合半透明聚合物太阳能电池两种光管理方法可以显著提高器件性能，为未来集成建筑光伏玻璃的商业化应用提供了关键技术。

关键词：半透明聚合物太阳能电池；分布式布拉格反射镜；局域表面等离子体共振；显色指数

#### A04-91

##### 钙钛矿太阳电池的无铅化

王宁

吉林大学

随着传统的煤炭、石油、天然气的快速消耗，由此带来的环境污染和能源危机日益严峻，因而寻求清洁、绿色、可持续发展的新能源受到全世界前所未有的关注。太阳能被认为是一种清洁安全、取之不尽用之不竭的理想的可再生能源。当前最有效的太阳能利用方式之一是太阳能电池。近年来随着钙钛矿太阳能电池研究的兴起，其最高光电转化效率在短短几年内已经超过 22%。本次报告将围绕高效钙钛矿光电材料的分子设计与器件制备及器件物理两个方面介绍高效率的铅基、少铅、无铅钙钛矿光伏器件的工作进展(Adv. Energy Mater. 2016, 6, 1601130; Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700522; J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 17060; Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 12658; Small Methods 2018, DOI:10.1002/smt.201700380.)。在第一部分着重介绍铅基钙钛矿材料晶粒形态及尺寸与高效率器件的构筑关系，并从器件内部光场、载流子浓度、电场强度的分布阐述其内部关联；第二部分介绍少铅钙钛矿多元材料的分子设计、第一性原理计算与高效率器件的制备，包括材料带隙的精细调节、多元体系的精确组分控制与 Urbach 能的属性；第三部分重点介绍全无机无铅钙钛矿光伏材料的设计与制备方法及器件物理。

关键词：钙钛矿太阳电池；无铅化；器件物理

#### A04-92

##### 可折叠有机太阳电池构建及其光电力学性能研究

李红江，刘小辉，王维燕，黄金华，方俊锋，宋伟杰

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

折叠太阳电池因具有减小尺寸和任意改变形状的功能，是便携可穿戴光电器件重要的柔性供电来源，引起广泛关注。相比弯曲，折叠时电池功能层应变变量剧增，易引起裂纹的形成和扩展，导致电池性能下降甚至失效，这给实现可折叠太阳电池带来挑战。在本研究中，通过力学理论模拟发现降低衬底厚度至 25  $\mu\text{m}$  以下能显著减少亚毫米半径弯折时有机电池的应变变量。为此，我们采用超薄玻璃纸为衬底，氧化物/超薄 Ag/氧化物 (OMO) 为柔性透明电极，构筑 paper/OMO/ZnO/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al 结构的有机太阳电池。有机电池的初始转换效率及功率质量比分别达到 5.94% (参比电池效率 7.14%) 及 2.11 W/g。更为重要的是电池具有超柔性：经 1 mm 曲率半径下弯曲 500 次后仍保持 98% 以上的初始效率，经 180 度下折叠 35 次后仍保持 92% 以上的初始转换效率。电池优异的可折叠性能归结于超薄衬底厚度降低应变变量以及耐折叠的 OMO 透明电极。本项目研究不仅有助于改善太阳电池的折叠性能，而且为其它可折叠光电器件的构筑提供指导。

关键词：可折叠；有机太阳电池；超薄纸衬底；超薄银电极

#### A04-93

##### 低温工艺下高迁移率 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基透明导电氧化物薄膜

孟凡英，石建华，刘正新

中国科学院上海微系统与信息技术研究所

太阳电池是一种将光能转换成电能的半导体器件，提高太阳电池的转换效率降低光学和电学损失是各类太阳电池研发的目标。透明导电氧化物薄膜 (TCO) 位于太阳电池器件的最外侧，既要求其透光性高，也要求其导电性高，如何平衡其光学

电学特性成为提高太阳能电池性能的关键。

基于课题组在薄膜硅/晶体硅 (SHJ) 太阳能电池领域的研发, 本报告主要介绍采用反应等离子体沉积 (RPD) 技术在低温 (不超过 200 度) 条件下制备的  $\text{In}_2\text{O}_3$  基 TCO 薄膜, 如 ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ), IWO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{W}$ ), ICO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ ) 薄膜, 根据 Hall-Effect 测试分析了氧偏压对薄膜迁移率和载流子浓度的影响 (如图 1)。将这些薄膜应用在 SHJ 太阳能电池上, 对电流密度和填充因子以及转换效率有显著的影响。其中 30nm 厚度的 ICO 薄膜电子迁移率达到  $150\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

#### A04-94

##### 三阳离子钙钛矿反式太阳能电池的铅锡混合能带调控研究

李世彬, 戢龙, 刘德涛, 张鹏, 王亚飞

电子科技大学

众所周知, 铅是重金属元素, 一旦进入人体就会在体内堆积很难排出体外。传统有机无机杂化钙钛矿中含有大量的铅元素, 严重阻碍了钙钛矿电池的商业化进程。因此, 钙钛矿中的铅元素替代研究是具有科学价值和应用前景的工作。采用和铅同主族且原子半径稍小的金属元素锡来替代铅元素在卤化物钙钛矿结构中的位置是一个可行的方法。据研究报道, 锡对人体是低毒的, 一旦被人体摄入可以在一定时间内排出体外, 因此采用锡取代铅的措施可以实现对环境友好的钙钛矿电池的应用。受三阳离子混合钙钛矿电池具有较高效率和极佳稳定性的启发, 我们首次尝试在该体系内用锡部分替代铅来降低铅的含量, 同时实现高效率、低磁滞和高稳定性的铅锡混合的三阳离子反式钙钛矿电池。通过实验我们发现, 锡替代铅的同时, 材料能带结构也在发生变化, 当替换铅的量越多, 材料能带宽度越窄, 吸收截止波长越靠近近红外。通过精确的调控铅锡混合比例, 在最合适的铅锡比例下 (40%Sn), 使得钙钛矿材料导带和价带位置分别与空穴传输层价带和电子传输层导带位置的最佳匹配, 并实现了 16.10% 的电池转换效率的反式结构太阳能电池, 同时, 电池也表现出可忽略的迟滞效应。针对最高效率的铅锡混合电池在空气中的稳定性测试结果表明在一个月后依然能维持初始效率的 92%。这项研究工作也进一步证明了用低毒锡元素替代铅元素可以实现三阳离子钙钛矿与载流子传输层的能带匹配, 获得高光电转换效率和长期稳定电池。研究结果为探索环境友好, 制备方法简单, 长期稳定工作的低毒、高效率钙钛矿电池打开了新的思路。

关键词: 钙钛矿; 太阳能电池; 铅锡混合; 能带调控

#### A04-95

##### 钙钛矿太阳能电池系统优化及实用性研究

田柳文, 李跃鹏, 于华

西南石油大学光伏产业技术研究院

钙钛矿太阳能电池自 2009 年以来凭借其制造成本低、效率高等显著优点迅速成为近些年全球太阳能电池领域的研究热点。截至目前, 钙钛矿电池已经取得了超过 20% 的转换效率, 并在不久的将来有望继续迅速突破。然而, 钙钛矿太阳能电池在高效电池器件的稳定性以及如何制备出连续、致密高质量的钙钛矿薄膜层是其商业化的主要挑战。我们从 2012 年至今开展了一系列实用性的研究, 主要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了研究, 取得了超过 20% 的电池效率并极大的改进的电池的稳定性。我们同时探讨了进一步提高钙钛矿太阳能电池性能的方向, 并展望了钙钛矿太阳能电池的商业化前景。

#### A04-96

##### 调节表面基团控制钙钛矿薄膜结晶

刘德涛, 郑华琳, 余振, 王亚飞, 陈皓, 张鹏, 李世彬

电子科技大学

钙钛矿太阳能电池中, 大尺寸的钙钛矿结晶不但有利于载流子在薄膜内部的传输, 同时可以降低钙钛矿薄膜的在高湿度环境中的分解速度, 进而提高钙钛矿太阳能电池的性能稳定性。调控钙钛矿薄膜晶粒尺寸的方法主要包含钙钛矿前驱物中添加添加物、反溶剂中加入添加物、改变退火方式、控制沉积薄膜温度等, 这些方法可以明显地改变钙钛矿薄膜的结晶情况, 进而影响钙钛矿太阳能电池的性能。除了以上报道的方法可以改变钙钛矿薄膜结晶外, 衬底表面也会极大影响钙钛矿薄膜的结晶, 例如衬底  $\text{SnO}_2$  电子传输层表面进行紫外臭氧处理会出现表面能上升的情况, 表面能上升会导致钙钛矿薄膜结晶尺寸下降, 不利于电荷在薄膜内部的传输, 而在器件制备过程中, 紫外臭氧处理过程可以改善电子传输层的功函数, 有利于电荷在界面的传输, 所以紫外臭氧处理在器件制备中必须的。所以寻求一种方法可以改善电子传输层的功函数同时又可保证结

晶尺寸具有重要的意义。

氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)和正辛基三甲氧基硅烷(OTES)是常用的调节表面能的修饰材料。这两种材料处理金属氧化物后均可以在表面形成自组装的单分子层,由于处理后的氧化物表面的表面基团发生了改变,衬底的表面能也会发生改变。调节两种材料的比例可以调节表面能的变化,而表面能的变化影响钙钛矿薄膜的结晶情况。通过水滴在处理过后的  $\text{SnO}_2$  表面的接触角测试可知,OTES 比例越高,表面能越低。同时采用上面两种材料的混合物处理过后的  $\text{SnO}_2$  薄膜无需紫外臭氧处理即可有合适的功函数,改善电荷在界面的传输。所以在本文中,采用不同比例的 OTES 和 APTES 混合物作为表面处理剂处理  $\text{SnO}_2$  表面,在表面形成单分子层进而调控表面基团。三阳离子基团钙钛矿( $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ )薄膜通过旋涂法沉积在  $\text{SnO}_2$  表面。从钙钛矿薄膜的表面扫描电镜图可知,当 APTES 和 OTES 比例为 7:3 时,钙钛矿薄膜具有最大的结晶颗粒,而并非结晶尺寸随着表面的降低而增大,具体的机制还需要进一步的探究。制备完整的器件后,测试器件光伏性能,发现用混合比例为 7:3 的修饰剂处理的氧化锡制备器件获得最优的性能。从上面的结果可知,影响钙钛矿薄膜结晶的不仅有衬底的表面能,还存在其他的机制影响其结晶过程。

关键词:钙钛矿太阳能电池;功函数;界面修饰

#### A04-97

### 超薄 MgO 隧穿层修饰的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$ 异质结太阳能电池

覃超

浙江大学

$\text{Cu}_2\text{O}$  是一种原材料丰富廉价、无毒、制备工艺简单的 P 型半导体,在光电转换领域具备优良的应用前景。将 P 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  与 N 型半导体材料结合,形成  $\text{Cu}_2\text{O}$  基 P-N 异质结太阳能电池是当前研究的热点。 $\text{SnO}_2$  作为一种宽禁带 N 型半导体在染料敏化、钙钛矿太阳能电池方面被广泛研究,而在  $\text{Cu}_2\text{O}$  基太阳能电池方面研究报道极少,且太阳能电池性能差。本文制备研究了  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$  异质结太阳能电池,并在异质结界面修饰了一层超薄 MgO 隧穿层,使得太阳能电池的性能得到极大程度的提高。其中开路电压  $V_{oc}$  由 0.27V 提升至 0.43V,短路电流密度  $J_{sc}$  由  $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$  提升至  $3.9\text{mA}/\text{cm}^2$ ,填充因子 FF 由 0.27 提升至 0.42,在 AM1.5 模拟太阳光照射下,太阳能电池的转换效率由 0.1% 提升至 0.7%。XPS 表征显示,超薄 MgO 隧穿层的修饰,钝化了  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面的 CuO 缺陷态;暗 I-V 曲线表明,与载流子复合相关的反向饱和电流有了接近一个数量级的降低,从而使太阳能电池的性能得到提升。本文报道的方法为制备高性能的  $\text{Cu}_2\text{O}$  基异质结太阳能电池提供了一种新的思路。

关键词:  $\text{Cu}_2\text{O}$  MgO 隧穿层 太阳能电池

#### A04-98

### 钙钛矿太阳能电池关键材料的设计和優化

姚建曦,许佳,戴松元

华北电力大学可再生能源学院

钙钛矿太阳能电池的效率从不足 4% 到目前超过 22%,发展十分迅猛。<sup>1</sup>然而材料问题始终是提高钙钛矿太阳能电池光电性能和稳定性的核心所在。<sup>2</sup>我们以获得高效、高稳定性钙钛矿太阳能电池为目标,从材料设计出发,系统开展了材料可控制备、机理研究以及高性能器件构筑等研究。

相关报道指出在持续的光照条件下,二氧化钛电子传输层会加速钙钛矿的降解。所以,寻找具有低光催化性能的电子传输层来代替二氧化钛将是一个重要的解决途径。我们在室温下合成了具有高电子迁移率的茈萘生物电子传输层材料,其通过羧基基团与 FTO 与钙钛矿中的金属离子的相互作用,从而有效地降低了界面之间的势垒。光电转换效率为 16.1%,是不含电子传输层器件的两倍。未经封的装器件在自然环境中 30 天后仍可以维持 80% 以上的初始效率,表现出良好的环境稳定性。此外,我们发展了基于  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{C60}$  三电子传输层的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  钙钛矿电池,在 ZnO 辅助下有效地降低了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  的结晶温度和晶型转变,最终实现了 18.63% 的光电转换效率。

基于溶液法和气相辅助溶液法,我们系统地研究了 A 位阳离子和 X 位卤素对钙钛矿材料晶体生长、表界面状态以及和光电性能的影响。与溶液法制备的钙钛矿相比,采用气相辅助溶液法制备的薄膜在晶体结构演变和载流子传输机制呈现了不同的特点。通过改变前驱体溶液的组成,我们成功在  $60^\circ\text{C}$  下获得了高效  $\text{CsPbI}_3$  太阳能电池,实现了 10% 的光电转换效率。

参考文献

[1] D. Liu, J. Yang and T. L. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 17116-17122.

[2] C. Liu, W. Li, C. Zhang, Y. Ma, J. Fan, Y. Mai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(11): 3825-3828.

关键词：钙钛矿太阳能电池；电子传输层；掺杂；无机钙钛矿

#### A04-99

##### 钙钛矿太阳能电池功能层材料的研究进展

朱俊<sup>1,3</sup>, 任英科<sup>2</sup>, 李毅<sup>3</sup>, 吕梅<sup>3</sup>, 丁希宏<sup>2</sup>

1.合肥工业大学

2.华北电力大学

3.中国科学院合肥物质科学研究院

钙钛矿太阳能电池近年来获得了飞速的发展,它的器件结构一般包括电子传输层、钙钛矿吸光活性层以及空穴传输层。本报告将分别从这几方面介绍我们的工作进展,在电子传输层方面,我们分别开展了氧化锡以及氧化钛微球薄膜应用在钙钛矿太阳能电池中的研究,揭示了新型氧化物电子传输层材料的前景;在空穴传输层方面,开展了硫化铅以及铜铟硫量子点的研究,提供了新型器件结构设计思路;针对钙钛矿层,从溶剂复合物的组分、反溶剂温度、无机钙钛矿几个方面开展了研究,通过优化工艺,目前基于介孔结构的电池效率达到19.2%。

关键词：钙钛矿太阳能电池；电子传输层；空穴传输层

#### A04-100

##### 离子通道启发的光电转换

刘兆阅

北京航空航天大学化学学院

光合作用是绿色植物、藻类和多种细菌将光能转变为化学能的能量转化过程,它是自然界中生物体生存的基础。在光作用下,类囊体膜上的质子泵能够将基质中的质子泵入类囊体腔内,使腔内质子浓度高于基质,从而将光能存储为电势能。而膜上的离子通道能够使质子沿着浓度梯度转移到基质中,与二磷酸腺苷(ADP)反应合成三磷酸腺苷(ATP),将电势能转换成化学能。因此,通过学习光合作用中质子泵和离子通道的原理,能够启发我们设计和发展新型的光电转换体系。基于向自然学习的理念,我们的工作主要包括如下三个方面:(1)从功能响应材料(TiO<sub>2</sub>、聚吡咯)出发,通过学习生物离子通道的结构与化学组分的非对称性,设计合成了单响应的人工纳米通道体系,研究了其光、电或pH等外场驱动的离子输运性质<sup>[1-3]</sup>。(2)利用二元响应材料(聚吡咯、表面活性剂双分子层)制备了双响应的人工纳米通道,研究了光、电、pH以及温度等多外场协同驱动纳米通道的离子输运性质<sup>[4,5]</sup>。(3)基于光合作用中质子泵和离子通道原理,构筑出基于光电驱动纳米通道的光能-电能、化学能-电能的能量转换器件<sup>[6]</sup>。

参考文献:

[1] Zhang Q, Kang J, Xie Z, Diao X, Liu Z\*, Zhai\* J, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1703323.

[2] Zhang Q, Hu Z, Liu Z\*, Zhai\* J, Jiang L, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 424-431.

[3] Hu Z, Zhang X, Liu Z\*, Huo K\*, Chu P., Zhai J\*, Jiang L. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 6381-6388.

[4] Xiao T, Liu Q, Zhang Q, Liu Z\*, Zhai J\*, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 18954-18961.

[5] Zhang Q, Liu Z\*, Wang K, Zhai\* J, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 2091-2098.

[6] Zhang Q, Xiao T, Yan N, Liu Z\*, Zhai J\*, Diao X, *Nano Energy*, 2016, 28, 188-194.

#### A04-101

##### 高效钙钛矿太阳能电池的制备及性能研究

李仕奇, 韩康, 张帆, 孙钦军, 李战峰, 郝玉英\*

太原理工大学

有机-无机金属卤化物钙钛矿材料因其高的光吸收系数、合适的禁带宽度、优良的双极性传输特性以及简单的制备工艺等优势,近年来得到了广泛研究。自2009年钙钛矿太阳能电池被首次报道以来,发展非常迅速,目前最高认证效率已达到了23.3%。研究表明,钙钛矿薄膜的结晶质量极大地影响着电池的光伏性能,采用如甲苯、氯苯、乙醚等反溶剂法可以有效提高钙钛矿薄膜的质量,但我们发现利用上述反溶剂制得的薄膜中仍存在部分针孔和较多的晶界,这些缺陷会产生大量的电荷陷阱,容易引起电荷的复合损失。此外,甲苯、氯苯毒性较大,在大量使用时会对人体及其周围环境带来损害,乙醚较甲苯、氯苯毒性小,但其沸点低,常温下挥发迅速,导致在电池制备中其用量难以控制,且其属于易燃易爆物。为此,我们发展了一类绿

色、环保、极性适中的醇类反溶剂技术，如仲丁醇、仲戊醇，有效调控了钙钛矿中间相的形成，并结合溶剂后退火技术，制得了更加致密、表面更加光滑、具有大晶粒分布、单晶粒穿透整个膜层的高质量薄膜，提高了载流子的传输，进而提高了电池效率。

除了钙钛矿薄膜的体缺陷外，界面缺陷也是导致载流子复合损失一个重要因素。为此，我们将电纺 CuO、ZnO 纳米线插入 ITO 与 PEDOT:PSS 空穴传输层之间提高了空穴的传输与抽取能力，降低了载流子的界面复合损失，从而提高了电池的光电转化效率。通过分别引入具有同样直径及覆盖率的电纺 CuO、ZnO 纳米线，比较它们对电池平均效率的影响，通过建立一个简单模型计算分析，得出器件效率提高一方面源于 PEDOT:PSS/钙钛矿光敏层界面面积的提高，另一方面源于 CuO 本身优良的空穴传输性能，其中界面面积的提高是一个更主要的因素。

关键词：钙钛矿太阳能电池；溶剂工程；界面工程

#### A04-102

##### 中子和 $\gamma$ 射线辐照下钙钛矿材料长寿机制研究

赵晓冲<sup>1</sup>，杨盼<sup>1</sup>，杨丽军<sup>1</sup>，林红<sup>2</sup>

1.中国工程物理研究院材料研究所

2.清华大学材料学院

半导体辐射探测器凭借其体积小、能量及空间分辨率高等优点被广泛应用于  $\gamma$  射线的探测。它主要通过半导体材料来吸收  $\gamma$  射线的能量，激发电子空穴在内建电场中向两侧的收集电极分离。由于  $\gamma$  射线能量强，穿透深，提高了半导体吸收层的厚度。这就要求半导体材料具有较大的载流子迁移率与寿命积 ( $\mu\tau$ )，确保得到高的收集效率。

新型钙钛矿材料在粒子探测领域的应用已成为国内外的研究热点，相对于传统的 CdTe、CZT 半导体探测器，此种新型材料具有廉价、环境适应性好、操作便捷等优点。本团队已开展基于钙钛矿结构的有机无机杂化材料（薄膜及单晶）的设计、制备。基于钙钛矿材料的探测器件已制备，光电探测器性能已表征，X 及  $\gamma$  射线探测将深入研究。前期钙钛矿薄膜材料的辐照损伤数据初步分析结果表明：钙钛矿薄膜在一定剂量辐照下，除却一些相转变，薄膜性能没有发生显著变化。通过对钙钛矿薄膜及单晶的成分和结构进行进一步设计改造，调整其带隙宽度，将有望实现对不同种类不同强度的射线探测。

关键词：钙钛矿；中子；伽马射线

#### A04-103

##### 酸化处理对单壁碳纳米管热电性能的影响

薛宇峰<sup>1</sup>，陈光明<sup>2</sup>，王新<sup>1</sup>

1.青岛科技大学

2.中国科学院化学研究所

热电材料是一种可实现热能与电能直接相互转化的能源材料。不同于无机热电材料，有机热电材料或有机/无机复合热电材料有着质量轻、导热系数低、加工性好和分子结构高度可调可控等优点，具有广阔的发展前景。其中，碳纳米管(CNT)无论作为材料主体还是填料都有着无可替代的作用。因此，改善和提高 CNT 的热电性能，并探索其在废热有效利用、局部制冷和传感等热能量转换方面的应用非常重要。在此，我们探究了酸化条件对 CNT 热电性能的影响。我们采用不同比例的混酸以及改变酸化时间处理单壁碳纳米管(SWCNT)。研究表明，酸化后的 SWCNT 电导率从原来的  $585.4 \text{ S cm}^{-1}$  最高能提升至  $3095.2 \text{ S cm}^{-1}$ ，而塞贝克系数则从原有的  $55.83 \mu\text{V K}^{-1}$  降至  $17.13 \mu\text{V K}^{-1}$ 。酸化时间对 SWCNT 热电性能影响不大，主要影响其分散聚集结构，随着酸化时间的延长，SWCNT 有逐渐团聚的趋势。在此基础上，对于 SWCNT 酸化处理对其结构-热电性能关系机理进行了探讨。

关键词：热电材料；碳纳米管；酸化处理

#### A04-104

##### TiO<sub>2</sub> 介孔层的电荷传输行为设计及其对钙钛矿太阳能电池的稳定化作用

陈加藏<sup>1</sup>，Bin LIU<sup>2</sup>

1.中国科学院山西煤碳化学研究所

2.Nanyang Technological University

光生电荷在 TiO<sub>2</sub> 半导体中的传输和界面电荷转移是决定半导体光电化学体系以及光伏器件能量转化和利用的关键因素。

电荷传输行为与能带结构、界面和掺杂等材料结构特征直接相关<sup>(1)</sup>。然而受到材料表征手段的限制，一些隐藏于材料内部的结构信息却未能很容易的发现<sup>(1,2)</sup>。有关材料内部的界面电子散射、半导体颗粒间电荷转移和金属—半导体间界面电荷转移等电子过程与电荷传输及其能耗之间的关系尚未形成很好的认识。我们以电荷传输本身为研究手段，发现指导材料设计（包括电极制作）的“形貌与性能之间的关系”并不真实存在<sup>(1,4)</sup>，而与性能相关的特性则多数体现在半导体电子态方面。基于这个发现，我们通过对电荷传输行为进行细致的分析考察，结合材料本身具有的特性，提出热力学促进的一维纳米结构演变、锐钛矿表面金红石化等概念，为设计具有良好电荷传输性能的 TiO<sub>2</sub> 电极提供理论和技术路径，实现半导体电极中电子高速公路的桥接和围护<sup>(1,3)</sup>，改善了半导体光电化学体系的太阳能利用效率。

对于钙钛矿太阳能电池，我们提出采用锐钛矿表面金红石化来促进钙钛矿-TiO<sub>2</sub> 界面间的电荷相互作用<sup>(3,5)</sup>，提高其光电转换效率和改善稳定性。由于电荷在界面间的转移变得更加顺畅，避免了光生电荷在钙钛矿光活性物质中的过度累积，从而抑制了氧对钙钛矿的侵蚀<sup>(5)</sup>。并且，由于表面金红石相与钙钛矿之间良好的晶格匹配关系，在温度变化（升高）情况下，还可以减少晶格失配系数，从而使钙钛矿与 TiO<sub>2</sub> 间仍然能够保持良好的结合性。在重复多次的温度变化情况下，太阳能电池表现出良好的稳定性。此外，由于金红石的导带能级比锐钛矿高，因此表面金红石化可以提高 TiO<sub>2</sub> 的电子密度而抑制紫外光生空穴的寿命和传输，有效克服了钙钛矿被空穴氧化而导致性能退化。稳定性的研究表明，我们的电池在相对湿度为 70% 的空气环境以及模拟太阳光（含有紫外成分）照射条件下，实现了长达 120 小时的满负荷功率输出而为出现光电转换效率衰减。

#### 参考文献

- (1) Adv. Energy Mater. 2017, 7: 1700886.
- (2) J. Am. Chem. Soc. 2014, 136: 15310.
- (3) Adv. Funct. Mater. 2016, 26: 456.
- (4) J. Am. Chem. Soc. 2016, 138: 3183.
- (5) Chem 2018, 4: 911.

关键词：电荷传输；界面电荷转移；锐钛矿表面金红石化；钙钛矿太阳能电池

#### A04-105

##### E-beam evaporated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells

冯江山<sup>1</sup>，刘生忠<sup>1,2</sup>

1. 陕西师范大学
2. 中国科学院大连化学物理所

E-beam evaporated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film is directly used as an effective electron transport layer (ETL) for perovskite solar cells without needing any posttreatment. The effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thickness on optical and electronic properties of the perovskite layer deposited thereupon are studied in detail. It is found that 60 nm thick Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ETL delivers the best photovoltaic performance with PCE as high as 18.59%. In particular, e-beam evaporated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is found to be advantageous in large area flexible perovskite solar cells, with larger area cells showing comparable J<sub>sc</sub> and V<sub>oc</sub> values as smaller area devices, and the PCE loss is mainly caused by increased series resistance leading to reduced FF. With proper cell design to limit the resistance and associated FF loss, it is expected that the large area cells should present respectable FF and PCEs as their smaller area devices.

关键词：Perovskite, Solar cell, E-beam evaporation, Flexible

#### A04-106

##### 钼基金属有机自组装材料在空穴传输层中的应用：提高钙钛矿太阳能电池效率

李梦茹, 夏德斌, 杨玉林  
哈尔滨工业大学

钙钛矿太阳能电池发展迅猛，但仍存在一些不足。本文通过能级匹配工程，首次将三维金属有机自组装材料 [In<sub>2</sub>(phen)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>]·CH<sub>3</sub>CN·2H<sub>2</sub>O (In<sub>2</sub>) 引入到钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料中，有效减少了空穴传输层中的针孔缺陷，并且可以同时减缓金在整个电池结构中的迁移。与此同时，In<sub>2</sub> 也起到了增强钙钛矿光吸收的作用，这主要是由于：(1) 较大粒径的 In<sub>2</sub> 可以充当光散射中心；(2) In<sub>2</sub> 的发射波长与钙钛矿的激发波长几乎相同。因此，电池的短路电流密度从 19.53 增加到 21.03 mA·m<sup>-2</sup>，开路电压从 0.98 提升到 1.01 V，填充因子也由 0.67 增长为 0.74。最终，电池的光电转换效率从 12.8%

显著提高到 15.8%。

关键词：金属有机自组装；钙钛矿太阳能电池

#### A04-107

##### 新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用

郭鑫

中科院大连化物所

目前，钙钛矿太阳能电池（PSC）已取得了超过 22% 的光电转化效率<sup>[1]</sup>。为取得高效率，PSC 中的空穴传输层（HTL）必不可少，高效 PSC 大都使用 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料（HTM）。然而，Spiro-OMeTAD 合成成本高、制备器件过程中使用量大，较高的分子对称性使其在薄膜中表现出明显的结晶趋势，尤其是掺杂之后薄膜均匀性显著降低，出现针孔现象，锂盐等掺杂剂还具有较强的吸水性，导致器件稳定性较差<sup>[2]</sup>。为解决上述问题，一般从两个方面着手：一是使用非锂盐掺杂剂提高 HTL 层的疏水性，在保证效率不降低的前提下，提高器件稳定性<sup>[2]</sup>，但该方法仍使用 Spiro-OMeTAD 作为 HTM，其自身问题仍然存在；二是开发 Spiro-OMeTAD 的替代者，已从根本上改善 HTL 的薄膜形貌稳定性并降低成本。文献报道了大量 HTM<sup>[3]</sup>，虽然有的器件效率与 Spiro-OMeTAD 的器件类似或稍高，但合成仍较复杂，薄膜形貌稳定性仍较差。因此，设计并合成低成本、薄膜形貌稳定性高的新型 HTM 具有重要意义。本文中，我们设计了一种可由廉价工业原料、通过简单高效步骤来合成的 HTM，其在薄膜状态下表现为无定型性质，具有优秀的成膜性及形貌稳定性，虽然其空穴迁移率较 Spiro-OMeTAD 略低，但是可以取得与其类似的接近 19% 的器件效率，重要的是，在制备器件时，该材料的用量仅为 Spiro-OMeTAD 的 1/4 左右，并且器件在空气中的稳定性明显高于使用 Spiro-OMeTAD 的器件。

参考文献

[1] Yang, W. S.; Park, B.-W.; Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Lee, D. U.; Shin, S. S.; Seo, J.; Kim, E. K.; Noh, J. H.; Seok, S. I. *Science* 2017, 356, 1376.

[2] Yu, W.; Yu, S.; Zhang, J.; Liang, W.; Wang, X.; Guo, X.; Li, C. *Nano Energy* 2018, 45, 229.

[3] Yu, W.; Zhang, J.; Wang, X.; Liu, X.; Tu, D.; Zhang, J.; Guo, X.; Li, C. *Solar RRL* 2018, 1800048.

关键词：钙钛矿太阳能电池；空穴传输材料；光电转化效率；器件稳定性

#### A04-108

##### 高效有机光伏材料的设计与应用

张茂杰

苏州大学

有机太阳能电池具有制备工艺简单、成本低、重量轻以及可制备大面积柔性器件等突出优点，一直是能源高分子领域研究热点之一。由于活性层是器件光电转化的主要场所，因此活性层材料的开发对实现高效的有机光伏器件至关重要。我们从有机光伏材料的分子结构出发，通过调节给体材料主链结构单元、优化侧链取代基团、合理选择受体材料以及精细调控活性层形貌，制备了高效有机太阳能电池<sup>[1-5]</sup>。最近，基于窄带系非富勒烯受体材料的有机太阳能电池的能量转化效率取得迅速发展。由于与窄带系受体材料具有互补的吸收光谱，可以更加有效的利用太阳光，因此，宽带隙有机光伏材料的设计与合成成为进一步提高器件效率的关键因素之一。我们基于共轭侧链取代的苯并二噻吩单元(BDT)为给体单元，设计合成一系列宽带隙有机给体光伏材料。通过调整聚合物主链结构以及共轭侧链的  $\pi$  电子密度改善聚合物的吸收光谱、电子能级以及聚集态结构；同时，合理选择与其吸收光谱互补以及能级匹配的窄带隙受体材料，并且精细调控活性层共混形貌；最终实现单层器件超过 13%、叠层器件超过 14% 的能量转化效率。

参考文献：

[1] Fan, Q.; Wang, Y.; Zhang, M.; Wu, B.; Guo, X.; Jiang, Y.; Li, W.; Guo, B.; Ye, C.; Su, W.; Fang, J.; Ou, X.; Liu, F.; Wei, Z.; Sum, T. C.; Russell, T. P.; Li, Y. *Adv Mater* 2017, 1704546.

[2] Guo, B.; Li, W.; Guo, X.; Meng, X.; Ma, W.; Zhang, M.; Li, Y. *Adv Mater* 2017, 29, 1702291.

[3] Zhang, Y.; Guo, X.; Guo, B.; Su, W.; Zhang, M.; Li, Y. *Adv Funct Mater* 2017, 1603892.

[4] Fan, Q.; Xu, Z.; Guo, X.; Meng, X.; Li, W.; Su, W.; Ou, X.; Ma, W.; Zhang, M.; Li, Y. *Nano Energy* 2017, 40, 20.

[5] Guo, B.; Li, W.; Guo, X.; Meng, X.; Ma, W.; Zhang, M. J.; Li, Y. *F. Nano Energy* 2017, 34, 556.

关键词：聚合物给体材料；非富勒受体材料；聚合物太阳能电池

#### A04-109

##### 柔性太阳能电池的器件稳定性研究

郑世昭

1. 中山大学

2. 香港中文大学物理系

有机太阳能电池能量转换效率已经达到 14%，钙钛矿太阳能电池效率已经超过 20%，目前迫切需要进一步提高器件环境稳定性和效率。从材料分子设计工程、器件界面工程和新型柔性衬底三个方面努力，可以进一步推进柔性太阳能电池的商业化发展。

我们通过氯化 ITO 阳极界面，显著提高界面的功函数，可以将 PCDTBT:PCBM 体系的开路电压从 PEDOT:PSS 界面上的 0.80V，提高到 0.90V，从而将器件整体效率提高 29%，进而我们发现不同给体材料的正极化态对于器件效率的提升起到重要作用。我们不使用传统的热退火工艺，仅通过溶液静置效应可以将 P3HT:PCBM 体系的能量转化效率提高 19%，而且这种溶液静置效应针对不同的界面具有一定的选择性。我们探讨了有机太阳能电池 P3HT:PCBM 体系界面退化的机理，发现金属氧化物界面层可以有效提高器件的环境稳定性。

我们设计合成了高透明、耐高温、耐辐照的功能化聚酰亚胺作为新型柔性器件衬底，这种功能化聚酰亚胺薄膜可以将太阳光中的紫外光部分转换为可见光，被太阳能电池器件吸收利用。这种新型的柔性衬底对于克服紫外光对于太阳能电池的不利影响具有重要的实际应用价值。

关键词：太阳能电池；柔性；稳定性

#### A04-110

##### “光电导”电极修饰材料及在有机太阳电池中的应用

解增旗

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室

有机聚合物太阳电池 (OPV) 的核心竞争力体现在材料及器件制备工艺的廉价特性。大面积溶液印刷技术适用于制备几十纳米至几百纳米厚度的薄膜，发展器件性能对薄膜厚度不敏感材料 (包括界面层和光活性层) 是实现 OPV 产业化的关键。然而，目前实验室中广泛使用的阴极界面材料体系通常具有很低的电导率，器件性能严重依赖于界面厚度，严重限制其在快速加工大面积模组中的应用。

针对传统界面材料电导率低的问题，我们研究组将有机染料分子掺杂到 ZnO 中，发展了有机-无机杂化的光电导阴极修饰材料，这种材料在光照下 (太阳电池工作条件下) 电导率大幅度提高，从而使得电极修饰层厚度改变对器件性能影响很小。将这种光活性掺杂材料应用于 OPV 倒置器件中，使用 PTB7-Th: PC71BM 作为活性层获得了 10.5% 的器件效率<sup>[1]</sup>。光电导阴极修饰材料在太阳电池工作条件下具有高的导电性和较低的功函数，能够显著提升电池中电子的取出效率。在三元共混体系中，通过拓宽吸收光谱能够形成较大的电流，获得了超过 11% 的能量转换效率<sup>[2]</sup>。进一步发展了基于 ZnO 的水溶液加工光电导材料 (ZnO: PBI-Py) 并深入研究了这种材料的工作机制<sup>[3,4]</sup>。

近期，发展了通过构筑界面偶极调控电极功函的普适性方法<sup>[5]</sup>，以及具有聚光功能的吸光界面修饰材料，对深入理解界面电子过程以及发展高性能电子传输材料具有重要意义。

参考文献：

1. Li Nian, Wenqiang Zhang, Na Zhu, Linlin Liu, **Zengqi Xie\***, Hongbin Wu, Frank Würthner, Yuguang Ma\*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 6995-6998.
2. Li Nian, Ke Gao, Feng Liu, Yuanyuan Kan, Xiaofang Jiang, Linlin Liu, Zengqi Xie\*, Xiaobin Peng\*, Thomas P. Russell\* and Yuguang Ma, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8184-8190.
3. Li Nian, Zhenhui Chen, Stefanie Herbst, Qingyuan Li, Chengzhuo Yu, Xiaofang Jiang, Huanli Dong, Fenghong Li, Linlin Liu, Frank Würthner\*, Junwu Chen\*, **Zengqi Xie\*** and Yuguang Ma, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7521-7526.
4. Zengqi Xie\* and Frank Würthner\*, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602573.
5. Weitao Ma, Yinqi Luo, Li Nian, Jianqiao Wang, Xinbo Wen, Linlin Liu, Muddasir Hanif, Zengqi Xie\*, Yuguang Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 10513-10519.

#### A04-111



## **Rational designing and investigation of flexible weavable fiber-shaped electrodes**

王斌

中国工程物理研究院化工材料研究所

F-With the development of flexible electronics, fiber-shaped supercapacitors (FSCs) have attracted considerable interest in recent years. Owing to their large geometric dimension and solid inner structure, the specific surface area and the utilization of the electrodes are limited, which results in low capacitances and energy densities of FSCs. To further improve the energy densities of the FSCs, the nanostructure of the FSCs electrodes should be designed to promote the utilization and increase the accessible area for electrolyte and thus improving their specific capacitance and energy density.

G-In this study, polymer-based fiber electrodes with hierarchical porous structures have been fabricated as electrodes of FSCs by compositing conductive polymers onto hierarchical porous electrodes. As electrodes of the all solid-state FSCs, the polymer-based fiber electrodes exhibit high flexibility and remarkable electrochemical performances with a high energy density. This performance is among the best in the previously reported FSCs.

### **A04-112**

#### **低温可充放电锂离子电池在光伏储能等户外领域的应用**

Libao Chen

State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University

目前太阳能资源在户外的应用受限,主要是由其储能系统中储能电源对环境的适应性差引起的。锂离子电池作为目前比较理想的绿色能源,有高能量密度、高循环寿命、无污染、无记忆效应等很多优势,也是当下太阳能储能系统中比较理想的储能电源,但是锂离子电池也同样面对着对环境温度的适应性问题,在户外条件下,低温的影响更为明显。在寒冷的冬天或者高山、靠近极地等地域,锂离子电池受寒冷环境的影响,功率下降非常快,更严重的是,锂离子电池在低温下的循环性能有着明显的衰减,主要表现为极化严重、易析锂。为了解决锂离子电池的低温问题,目前的处理方法是利用加热片和其他保温措施对电池组进行加热处理,但是这种方法有很多缺陷,不仅造价比较昂贵,增加了电池组的体积,浪费空间,而且这种加热方式会导致电池局部区域性温度不均,导致电池组内部电池的一致性出现较大的偏差,减少电池组的使用寿命。研究可以在低温下充放电的锂离子电池是拓宽储能电源的应用领域的一个非常重要的方向。我们通过开发基于链状羧酸酯基的多元低温电解液,构筑石墨烯、碳纳米管的三维导电网络、制备高吸液保液的微纳孔结构聚合物电解质膜等多项创新性材料研制,成功降低了锂离子电池在-40 °C 下充放电的阻抗,实现了温度范围从-40 °C 至 60 °C 的宽温工作范围,所制备的低温锂离子电池在-40 °C 进行 0.2 C 放电,容量保持率达到 90%,可以实现-40 °C 3 C 倍率放电功率密度达到 110 W kg<sup>-1</sup>;成功实现了-40 °C 下倍率放电性能的突破。并且我们通过对锂离子电池碳负极材料的研究,发现锂离子电池在低温下循环膨胀、容量衰减主要是由于低温充电过程中锂离子在石墨表面析出导致的,实验数据表明我们可以通过提高负极材料的嵌锂电位、降低电化学阻抗来改善锂离子电池的低温充电性能。我们通过在球形石墨表面包覆硬碳材料,成功制备了双电位电极材料,结合低温低阻抗体系,开发出了可以在-20 °C 及以下的低温条件下循环使用的锂离子电池体系,在-20 °C 下 0.2C 充放电循环 230 周,容量保持率为低温下初始容量的 93.42%,而电池的厚度膨胀仅为 0.66%。低温可充放电使用的锂离子电池的成功研制,为太阳能储能领域在寒冷气候下的应用提供了有力保障,具有很好的应用前景。

关键词: 低温电解液; 低温锂离子电池; 太阳能

### **A04-113**

#### **钙钛矿量子点的原位制备与集成应用研究**

钟海政

北京理工大学

量子点的LED应用,可分为光致发光和电致发光两个主要技术方向,量子点固体薄膜是实现上述应用的主要形式。与传统II-VI族半导体不同,钙钛矿材料具有离子特性,可分散在多种极性溶剂中。钙钛矿量子点的原位制备技术,利用钙钛矿前驱体溶液,通过引入聚合物或者有机分子配体控制结晶过程,直接制备纳米复合材料,或者量子点薄膜,为发展量子点的应用技术提供了性能更加优异的材料和简便的集成技术。本报告将汇报我们实验室最近在这一研究方向的进展情况。

### **A04-114**

#### **光致铁电翻转对钙钛矿太阳能电池的影响研究**

王佩琪<sup>3</sup>, 赵晋津<sup>1,2</sup>, 刘正浩<sup>2</sup>, 赵星宇<sup>1</sup>, 贾春媚<sup>1</sup>, 李江宇<sup>2,3</sup>

1. 石家庄铁道大学

2. 中国科学院深圳先进技术研究院

3. 美国华盛顿大学

基于有机金属卤化物的钙钛矿太阳能电池自 2009 年出现以来, 在短短 9 年时间内, 转换效率从 3.8% 快速提升至 20% 以上, 其提升速度前所未有, 远远超过其他类型的太阳能电池。钙钛矿有机金属卤化物材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  具有与  $\text{BaTiO}_3$  相同的晶体结构, 其中  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  为有机阳离子, X-为  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  等卤素离子。 $\text{Pb}^{2+}$  与 X<sup>-</sup> 形成正八面体对称结构  $\text{PbX}_6$ , 而  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  则分布在八面体组成的中心, 进而形成三维的周期性结构。其能隙约为 1.5eV, 激子结合能较低, 微米级厚的薄膜可充分吸收 800 nm 以下的太阳光, 因而具有优异的光伏性能, 又因其原料丰富、价格低廉、可溶液加工、可较低温制备, 使有机金属卤化物钙钛矿太阳能电池迅速成为下一代光伏技术中最具潜力的技术分支。然而, 金属有机卤化物因其钙钛矿结构与多场耦合性能, 也遇到了其他类型太阳能电池材料未曾遇到的一些问题: 钙钛矿太阳能电池在光辐照下激发载流子, 与有机金属卤化物的铁电畴和畴界、自发极化与翻转以及离子运动和电化学反应产生强烈的相互作用, 进而改变其光电转换与输运性质, 影响材料的结构与器件的性能。本文发展了一种原位跨尺度多场耦合原子力显微表征方法, 深入揭示钙钛矿有机金属卤化物材料的力电光多场耦合效应, 阐明铁电极化、压电效应和离子运动对材料光伏转换的影响, 为进一步提升钙钛矿太阳能电池光电转换效率提供指引。

关键词: 铁电; 离子运动; 力电光耦合; 钙钛矿太阳电池; 原子力显微镜

#### A04-115

##### 通过界面工程提升平面异质结钙钛矿太阳能电池的性能

马靖, 常晶晶

西安电子科技大学

近年来基于有机-无机钙钛矿材料的太阳能电池发展迅速, 其能量转化效率快速提升, 成为太阳能电池领域新的研究热点。本文采用一步溶剂工程方法成功制备得到有机-无机杂化钙钛矿( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ )太阳能电池, 并通过阴极界面工程有效的优化了平面正向结构钙钛矿太阳能电池的性能。实验结果证实  $\text{TiCl}_4$  处理可以有效地降低  $\text{TiO}_2$  表面粗糙度, 减少表面缺陷, 提升钙钛矿薄膜的结晶度, 并降低载流子复合, 从而有效的提升器件的电流密度和电荷提取及收集效率。此外, PCBM 处理可以优化  $\text{TiO}_2$  与钙钛矿薄膜的能级接触, 并降低界面电位损失。由于协同效应,  $\text{TiCl}_4$  和 PCBM 共同处理能够有效地提高钙钛矿太阳能电池的能量转换效率(PCE)至 16.4%。在共同处理的基础上, 通过对致密二氧化钛( $\text{TiO}_2$ ) 电子传输层(ETL) 进行掺杂钝化, 成功制备出高性能和无迟滞的平面结构钙钛矿( $\text{MA}_{1-y}\text{FA}_y\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ )太阳能电池。研究发现, 氯化钠( $\text{NaCl}$ ) 在  $\text{TiO}_2$  上的后处理能显著改善  $\text{TiO}_2$  电子传输层的电学性能。此外, 改善  $\text{TiO}_2$  和钙钛矿界面接触可以有效增强电荷转移并抑制器件中的电荷复合, 将能量转换效率提高至 18.3%。

关键词: 界面工程; 平面正向结构; 有机-无机杂化钙钛矿

#### 墙展

#### A04-P01

##### 在金属氧化物 $\text{LaAlO}_3$ 基底上增强钙钛矿薄膜的光响应特性

任丽霞, 金克新

西北工业大学理学院

我们报道了使用 spin-coat 方法在金属氧化物  $\text{LaAlO}_3$  衬底上制备了平面型钙钛矿薄膜, 并使其光电性能增强。通过对比在玻璃上制备的钙钛矿薄膜, 我们在 LAO 上制备的薄膜具备可靠的  $I_{\text{light}} / I_{\text{dark}}$  比 ( $> 10^4$ ), 响应率(70 mA/W), 探测能力( $1.5 \times 10^{10}$  Jones) 和光敏时间(0.26 ms)。这些结果是由等离子体处理后的  $\text{LaAlO}_3$  基板表面的大量 La 空位引起的, 这将形成界面上的内置电场, 同时诱导亚带隙的光致发光。因此, 提高了钙钛矿层的光生载流子的分离和增大了光生载流子的密度。我们的研究结果为通过界面效应改善钙钛矿材料的光电性能提供了一种方法, 并为未来高性能的基于钙钛矿材料的光电探测器创造了机会。

关键词: 光探测; 杂化钙钛矿; LAO

#### A04-P02

##### 具有良好稳定性和高效率的 3D-2D-0D 材料界面修饰的全无机 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿电池

张静茹, 靳志文, 刘生忠

陕西师范大学材料科学与工程学院

全无机钙钛矿材料 CsPbI<sub>2</sub>Br 因其优异的空气相稳定性和适宜的禁带宽度(1.91 eV)而成为理想的太阳能光伏器件材料。然而,在太阳能电池中,由于钙钛矿光吸收层和空穴传输层界面之间较大的载流子复合,导致我们通常使用的电池结构会降低器件的性能。在这个工作中,我们以全无机 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿材料作为光吸收层,引入一个 3D-2D-0D 尺寸渐变异质结,使得钙钛矿材料与空穴传输材料之间的能级更加匹配。通过 3D-2D-0D 尺寸渐变界面材料的引入,优化了价带与导带之间的能级排列,利用价带与导带边缘的协同弯曲优势:(1)提升了空穴提取率和导电率,有效降低了空穴转移过程中的复合损耗,增大了内置电场,提升了开压;(2)连续渐变能级在光照条件下可以更好的诱发能带弯曲,增大载流子的传输;(3)量子尺寸材料表面能较大,可以有效的提高材料的疏水性,增加器件的稳定性。经我们最终优化的器件得到了非常优异的性能:V<sub>oc</sub>为 1.19 eV, J<sub>sc</sub>为 12.93 mA cm<sup>-2</sup>, FF 高达 80.5%,效率为 12.39%,这在同一时期是 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿电池最高的效率。关键词:CsPbI<sub>2</sub>Br; 界面; 钙钛矿; 太阳能电池

#### A04-P03

##### 溅射法制备氧化锌薄膜作为平面高效太阳能电池的电子传输层

赵文静, 王大鹏, 刘生忠

陕西师范大学

有机-无机杂化钙钛矿太阳电池因兼具低成本,易加工和优异的光电转换性能在国际上备受关注。在高效的钙钛矿电池中电子传输层有着屏蔽空穴和传输电子不可替代的作用,尤其是正置结构器件中,电子传输层的介观结构直接影响钙钛矿的生长情况。本研究通过调控氧化锌薄膜磁控溅射氩氧比制备电子传输层,并对氧化锌薄膜的结构,电学和光学性能的影响进行了系统的研究。研究发现氧化锌薄膜在氩气与氧气比例为 1:4 的沉积条件下,具有大颗粒,低缺陷态密度,良好的光学结晶质量和高导电性。此外,将不同比率下的溅射制备氧化锌薄膜应用到钙钛矿太阳电池中,钙钛矿太阳电池的光伏性能与氧化锌的特性有很强的依赖性。与此同时,钙钛矿电池显示出了 16.60% 的最大光电转换效率。关键词:磁控溅射; 氩氧比; 氧化锌薄膜; 电子传输层; 钙钛矿太阳电池

#### A04-P04

##### 钙钛矿薄膜中添加双功能盐酸羟胺制备高效稳定的钙钛矿太阳电池研究

姜红, 刘治科, 刘生忠

陕西师范大学

在钙钛矿薄膜中添加合适的添加剂以提高薄膜质量,这对于制造高效稳定的钙钛矿太阳电池是非常重要的。我们尝试在传统的甲胺基铅碘三溶液中添加双功能添加剂盐酸羟胺(HaHc)来提高钙钛矿薄膜的质量。一方面,盐酸羟胺中的氯离子改变了钙钛矿薄膜的结晶动力学过程和缺陷态,高质量的钙钛矿薄膜粒径较大且缺陷态密度较小。具有盐酸羟胺添加剂的钙钛矿太阳电池(PSC),其光电转换效率(PCE)可达 18.69%且迟滞现象较小,相较于传统的甲胺基铅碘三电池的 16.85% 的光电转换效率,其性能有显著的提高。另一方面,盐酸羟胺中的羟基与钙钛矿薄膜中的碘离子可以形成很强的氢键,阻止在热退火或放置于空气中时薄膜的分解。实验结果表明,具有盐酸羟胺添加剂的钙钛矿太阳电池相较于传统的钙钛矿太阳电池显示出其优异的热稳定性和空气稳定性。这些结果表明具有盐酸羟胺添加剂的钙钛矿薄膜可以大大提高钙钛矿太阳电池的性能以及它们的热稳定性和空气稳定性。关键词:盐酸羟胺 钙钛矿太阳电池 羟基 氯离子 缺陷态密度

#### A04-P05

##### 基于羧基取代茈为电子传输层的钙钛矿太阳电池研究

赵航, 许佳, 戴松元, 姚建曦

华北电力大学

近年来,钙钛矿太阳电池已成为太阳能电池领域的研究热点,其光电转换效率已经超过 22%。<sup>1</sup>电子传输层对于保障电子有效传输,提高电池性能具有重要作用。<sup>2</sup>在钙钛矿太阳电池中,传统的电子传输层大多采用 TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 等 n 型金属氧

化物半导体。然而为获得具有高电子迁移率，这些电子传输层通常需要在高温下制备。<sup>3</sup> 本研究以羧基取代茈制备有机半导体，采用低温溶液旋涂法将其涂覆在 FTO 表面作为钙钛矿太阳能电池的电子传输层。该方法有效避免了高温处理和复杂的合成工艺。该电子传输层通过分子中的羧基基团与 FTO 与钙钛矿中的金属离子的相互作用，增强了各功能层之间的联系，从而有效地降低了界面之间的势垒，减少了载流子复合几率。其光电转换效率为 16.1%，是不含电子传输层器件的两倍。未经封装的器件在自然环境中 30 天后仍可以维持 80% 以上的初始效率，表现出良好的环境稳定性。

#### References

1. Research Cell Efficiency Records, NREL, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, accessed: April 2017.
2. D. Liu, J. Yang and T. L. Kelly, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136, 17116-17122.
3. B. S. Ong, C. Li, Y. Li, Y. Wu and R. Loutfy, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 2750-2751.

关键词：电子传输层；低温制备；羧基取代茈；界面连接增强

#### A04-P06

##### 基于 CsBr 诱导低温制备 $\alpha$ -CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> ( $x < 1$ ) 钙钛矿太阳能电池研究

李珍珍, 许佳, 戴松元, 姚建曦

华北电力大学 (北京)

有机无机铅卤化物钙钛矿电池由于具有优异的光电性能引起了广泛关注<sup>[1]</sup>。其中，全无机铅卤化物钙钛矿 CsPbI<sub>3</sub> 由于具有良好的热稳定性、合适的带隙 ( $E_g = 1.73$  V)，是近两年研究热点<sup>[2]</sup>。然而立方相  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 通常只能在大于 310°C 下稳定存在，其在室温下易转变为黄色的正交晶相，而导致光电性能衰减。本研究采用低温一步溶液法，将 CsBr 引入到等化学计量的 CsI 和 PbI<sub>2</sub> 溶液中，制备了  $\alpha$ -CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> 薄膜。研究表明，CsBr 有利于 CsPbI<sub>3</sub> 晶格中产生微应变，从而有效地降低  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 的生成温度，在 120°C 下生成了  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub>。通过调节溶液中 CsBr 浓度，使得 CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> 钙钛矿膜的带隙从 1.77 eV 至 1.81 eV 发生蓝移，但低于 CsPbI<sub>2</sub>Br 的带隙 1.93 eV<sup>[2]</sup>，结合 XRD 结果证明了  $\alpha$ -CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> 中  $x < 1$ 。CsBr 可在一定程度上降低薄膜中的缺陷态密度，进而提高薄膜质量和光电性能。基于 FTO/TiO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> ( $x < 1$ )/Spiro-MeOTAD/Au 结构的全无机钙钛矿太阳能电池获得了 10.77 % 的光电转换效率。

[1] Research Cell Efficiency Records, NREL, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, accessed: April 2017.

[2] Liu C, Li W, Zhang C, et al. All-Inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells with High Efficiency Exceeding 13[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11):3825-3828.

关键词：全无机钙钛矿；CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub>；溴化铯；钙钛矿太阳能电池；低温溶液法

#### A04-P07

##### 超柔性可穿戴大面积钙钛矿太阳能电池

戚佳斌

东华大学

超柔性可穿戴大面积太阳能电池对未来柔性电池产品的持续供电提供了可能。钙钛矿太阳能电池由于其独特的优异性能而受到了广泛的关注。其电池效率直逼目前市场上主流电池---晶硅太阳能电池。可低温制备的大面积柔性钙钛矿太阳能电池，不仅进一步简化了钙钛矿太阳能电池的制备工艺，而且在超柔性电池上做出了实质性的探索，同时为高效率柔性钙钛矿太阳能电池的大面积制备进行了前期的探索，在未来的可穿戴领域将大有作为。

关键词：超柔性；钙钛矿；太阳能电池

#### A04-P08

##### 通过氯苯蒸气退火方法提高钙钛矿薄膜的质量

雷婕, 高斐, 刘生忠

陕西师范大学

钙钛矿材料的结晶质量对钙钛矿太阳能电池的光伏性能至关重要。本文通过氯苯蒸气辅助退火的方法来改善 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的质量。在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜退火中引入氯苯蒸气，氯苯蒸气扩散到 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜中，溶解掉残余的 DMSO 溶剂并从 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜中挥发出来。这促进了 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜的结晶，并且使较小的晶粒结合在一起形成了较大的晶粒。基于氯苯蒸气辅助退火的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜制做的平面钙钛矿太阳能电池的平均光电转换效率(PCE)为 17.9%。

最高效率(PCE) 达 18.5%，而采用传统退火的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜制做的平面钙钛矿太阳能电池的平均光电转换效率(PCE)为 16.4%，最高效率(PCE)为 16.8%。钙钛矿太阳能电池光伏性能的提高是由于氯苯蒸气辅助退火改善了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜质量，薄膜结晶度提高，晶粒增大，载流子寿命增加。

关键词： $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜；氯苯蒸气；退火；结晶；太阳能电池

#### A04-P09

##### 磁场驱动助力钙钛矿薄膜结晶质量改善及光电转化效率提升

王昊旭，高斐

陕西师范大学

###### 1. 研究背景与内容

钙钛矿电池具有很高的能量转化效率，是一种有很大潜力的低成本光伏技术。钙钛矿材料的晶体质量对于钙钛矿电池的光伏性能起着至关重要的作用。本文提出利用磁场作用帮助改善钙钛矿薄膜结晶质量进而提高钙钛矿太阳能电池的能量转化效率。本研究的内容主要有：

(1) 在钙钛矿前驱液旋涂过程中施加磁场作用改善钙钛矿薄膜质量并进行表征。

(2) 将施加过磁场的钙钛矿薄膜制备钙钛矿太阳能电池并表征并比较其能量转化效率的提升。

###### 2. 研究结果与讨论

###### 2.1 磁场作用下钙钛矿薄膜的制备及表征

通过在旋涂过程中施加磁场作用，使钙钛矿前驱液中的离子在磁场作用下进行规则排列以帮助其结晶并长大。通过该方法制备得到的钙钛矿薄膜与传统旋涂方式制备得到的钙钛矿薄膜相比其晶粒尺寸更大，结晶质量更好晶界更少。在调节磁场强度施加合适的磁场作用后，钙钛矿薄膜晶粒有了明显增大，由直径 200-300nm 大小的晶粒增加至 500nm 左右。XRD 衍射图样对比中也可以看出，钙钛矿主要两个衍射峰(110)、(220)强度明显增加，并在磁场强度 80mT 时达到最佳。

###### 2.2 钙钛矿太阳能电池的制备及性能表征

在 80mT 磁场作用和无磁场作用下制备得到钙钛矿薄膜太阳能电池的能量转化效率的对比可见，器件的开路电压提升 0.02V，短路电流密度提升 3.57mA/cm<sup>2</sup>，能量转化效率提升了接近 2%，对器件性能的改善效果十分显著。传统旋涂工艺制备钙钛矿太阳能电池的平均能量转化效率在 15%-16%之间，经过施加磁场改善钙钛矿薄膜质量后制备的钙钛矿太阳能电池其平均能量转化效率达到了 18%左右，光电性能有了明显的提升。以上性能提升归因为磁场对钙钛矿前驱液中离子的规则排列作用使得旋涂制备的钙钛矿薄膜的结晶质量很好，晶粒尺寸更大，晶界更少，缺陷更少。使得水、氧等不容易侵入钙钛矿层，进而增加了其寿命的稳定性。缺陷更少的同时也减少了载流子复合的损失，提高了光生电子和空穴的收集能力，进而提高了钙钛矿电池的能量转化效率。

###### 3. 结论

我们提出了一种简单有效的方法，通过在旋涂钙钛矿薄膜时施加磁场改善  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿薄膜的结晶质量，使其晶粒更大晶界更少，进而减少载流子复合损失增强了光电子收集，提高了平面型  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿太阳能电池的光电转化效率。通过进一步优化作用磁场的参数可以使得性能进一步增强。

关键词： $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ；磁场；洛伦兹力；晶体生长；晶粒尺寸；钙钛矿太阳能电池

#### A04-P10

##### 二维 Ruddlesden-Popper 卤化钙钛矿：物理性质和光伏机制

成沛锐，赵奎，刘生忠

陕西师范大学

二维 Ruddlesden-Popper (RP) 有机无机卤化钙钛矿因其技术相关的优异稳定性和带隙可调特性在太阳能电池的应用方面极具潜力。这里我们报道了 n 值为 4 的三种二维 RP 钙钛矿： $\text{EA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 、 $\text{PA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  和  $\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 。我们使用之前所报道的热旋涂方法，成功制备了这三种新型的二维 RP 薄膜并且将其应用于制备太阳能电池中。基于这三种二维 RP 钙钛矿的器件都呈现出了极具潜力的光电转换效率， $\text{EA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  的器件效率最高可以达到 10.61%， $\text{PA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  的器件效率最高可以达到 9.05%， $\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  的器件效率最高可以达到 11.93%。此外，我们比较了二维 RP 钙钛矿和三维钙钛矿在物理性质方面的区别，以及三种二维 RP 钙钛矿间的区别，发现二维 RP 钙钛矿内部一些独特的物理性质。我们进一步研究了二维 RP 钙钛矿的环境稳定性，通过长期的稳定性测试，发现二维钙钛矿相较于三维钙钛矿呈现出了卓越的稳定性，并

且通过理论计算解释了稳定性方面二维钙钛矿优于三维钙钛矿的原因。我们进一步研究了二维钙钛矿内部的电荷连续传输情况，得到了二维钙钛矿内部独特的电荷传输特性，以及这种特性对于薄膜的物理性质和器件的性能的影响。我们的研究揭示了  $n$  值为 4 的二维 RP 钙钛矿的杰出的器件性能以及二维 RP 钙钛矿中的光学机制和物理性质，这对于提高层状钙钛矿的性能和稳定性提供了一个可供选择的方向。

关键词：二维钙钛矿；物理性质；光伏机制

#### A04-P11

##### 多层异质结构形貌的相场模拟

王冠, 吴平平

厦门工学院

由于半导体多层薄膜结构在光伏/电光/电子器件中的潜在应用，异质结外延生长的薄膜吸引了极大的关注。薄膜的生长质量，薄膜表面形貌的平整度对其相关物理性能起着至关重要的作用。由于界面作用/表面波动的影响，模拟多层薄膜结构并不容易。基于热力学和 Cahn-Hilliard 扩散模型的相场法可以在不追踪界面的情况下预测薄膜形貌。在本文中，发展了一个新的相场模型用于预测具有多序参量的多层薄膜结构特征。作者使用该模型研究了量子阱的应变分布，量子点和缓冲层结构的形貌。我们发现应变分布对多层结构的表面/界面形貌具有很大的影响，得出了一些模拟结果与实验观察结果一致。

关键词：相场模型；多层异质结构；表面形貌；应变分布

#### A04-P12

##### 氯化铅掺杂对高效率平面钙钛矿太阳能电池的协同机理

张效荣, 杨栋, 刘生忠

陕西师范大学

虽然有文章中提到在钙钛矿标准先驱体中加入  $\text{PbCl}_2$  可以改善钙钛矿太阳能电池的性能，但是对掺杂机理还没有做充分研究。在我们的研究中，用  $\text{PbCl}_2$  作为掺杂剂来改善钙钛矿薄膜的结晶质量，发现钙钛矿薄膜的结晶度和晶粒尺寸都随  $\text{PbCl}_2$  摩尔比的增加而增加。通过空间电荷限制电流、光致发光、时间分辨光致发光等等的测试，我们揭示了引入含氯先驱体有利于调节反应过程，降低钙钛矿晶体缺陷密度、电荷复合和提高载流子寿命、扩散距离等方面有非常好的作用。结果表明，与没有  $\text{PbCl}_2$  掺杂的电池（16.05%）相比，掺杂  $\text{PbCl}_2$  的平面结构钙钛矿型太阳能电池的效率可以提高到 19.79%，并且迟滞减小，效率提高了 23%。我们相信，这项工作将为构建高效率的混合钙钛矿太阳能电池奠定了基础，并能促进钙钛矿光伏的应用。

关键词：钙钛矿太阳能电池；氯化铅；掺杂；缺陷密度；电荷传输动力学

#### A04-P13

##### 用于实现高效稳定钙钛矿太阳能电池的双面修饰电子传输材料

周养盈, 李鑫, 林红

清华大学

为了提升铅卤化物钙钛矿太阳能电池的实际应用价值，我们一直致力于提高其光电性能和长期稳定性。本文首次介绍了一种由染料分子组成的自组装膜，它能有效地钝化空穴传输层（ $\text{NiO}_x$ ）的表面，并通过最小化能级偏移，降低表面陷阱态，增强空穴传输层和钙钛矿层之间的润湿作用，提高钙钛矿结晶度等多种方式提升 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池的性能。稳态和瞬态光致发光测量和电化学阻抗分析表明，这种染料单层充分提高了空穴抽取效率并抑制了电荷复合。同时， $\text{BaSnO}_3$  纳米粒子和 PCBM（BSO / PCBM）的混合层被用作高效的电子传输层，从而获得优异的电子输运性质和相应的优异的器件稳定性。相比于没有做任何界面和成分处理的器件的 14.0% 的转化效率而言，双面修饰后的反结构钙钛矿电池的光电转换效率提升到了 16.2%。由于通过染料钝化可获得高结晶度的钙钛矿吸光层，并使用 BSO / PCBM 混合层来有效地防水、防氧化和防离子迁移，钙钛矿电池的转换效率可以保证其在暴露于环境空气 650 小时后仍能保持在初始效率的 90% 以上。

关键词：染料分子；锡酸钡；表面钝化；长期稳定性；电荷复合

#### A04-P14

##### 具有稳定效率 14.4% 渐变带隙设计的无机 $\text{CsPbI}_2 + x\text{Br}_{1-x}$ 钙钛矿太阳能电池

边慧, 王浩然

由于全无机钙钛矿优异的太阳能电池性能和大气稳定性,因而具有很大的光伏应用潜力。在此,我们使用 CsPbBr<sub>2</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点作为组分单元探索具有渐变带隙的 CsPbI<sub>2-x</sub>Br<sub>1-x</sub> 钙钛矿太阳能电池。为了提高器件性能,我们采取了四项策略。首先, CsPbI<sub>2</sub>Br 薄膜被制成主吸收体,其中该元件单元显示出卓越的功率转换效率(PCE),高达 13.45%。其次,通过 Mn<sup>2+</sup> 取代, SCN 封装和 [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup> 处理,获得了稳定且高迁移率的 CsPbI<sub>3</sub> 量子点薄膜。第三,在 CsPbBr<sub>2</sub> / CsPbI<sub>3</sub> 量子点界面处设计了卤化物离子轮廓异质结,以获得适当的能带边缘弯曲,并且梯度带隙可以改善载流子收集。最后, CsPbI<sub>3</sub> QDs 层在渐变带隙结构中进行了优化,以实现最大的整体吸收。结果,该器件的 PCE 达到了 14.45%,这是无机钙钛矿太阳能电池有史以来的最高效率。

关键词: 无机; CsPbI<sub>2</sub>Br; CsPbI<sub>3</sub>; 钙钛矿; 梯度带隙; 太阳能电池; 效率; 稳定性

#### A04-P15

##### 晶界钝化法制备稳定高效钙钛矿太阳电池

牛天启<sup>1</sup>, 赵奎<sup>1</sup>, 刘生忠<sup>1,2</sup>

1. 陕西师范大学

2. 中国科学院大连化学物理研究所

近年来,有机无机杂化钙钛矿太阳电池因其卓越的光电性能受到广泛关注,光电转换效率从 2009 年的 3.8% 飞速提升至目前的 22.7%。然而,低温制备的多晶 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜,晶界处存在的大量缺陷会引起载流子复合,严重影响电池器件的光电转换效率及其稳定性。在该项工作中,研究人员在钙钛矿晶界处引入带有路易斯酸/碱功能基团的半导体有机小分子,通过形成路易斯酸碱加合物或是卤素-富勒烯自由基,有效地钝化了 Pb<sup>2+</sup> 空位或 Pb-I 反位缺陷。同时,钙钛矿与小分子间能级匹配度的提升将有助于增强缺陷钝化作用,提高载流子迁移率。晶界钝化在提升器件光电性能的同时,晶界处的疏水型有机小分子能够有效地抵御水汽进入,提升器件整体的稳定性。

关键词: 钙钛矿; 晶界钝化; 空气稳定性; 热稳定性

#### A04-P16

##### 基于氮杂花稠杂环染料的高效高稳定半透明太阳电池

孙丹阳, 吴恒, 王鹏

浙江大学化学系

半透明太阳电池具有对光的选择性透过性,在光伏建筑一体化、可穿戴电子设备、光伏车辆等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。近年来,有机染料被发现并应用于染料敏化太阳电池中,最高取得了 14.3% 的效率<sup>[2]</sup>。染料敏化太阳电池具有光敏染料设计灵活、色彩鲜艳、器件结构简单、成本低廉和加工过程能耗低等优点,可实现对太阳能的高效利用。因此半透明染料敏化太阳电池(ST-DSC)最近受到了一定的关注。目前已报道光电转换效率(PCE)最高的 ST-DSC 为 6.5%<sup>[3]</sup>。

本工作以两种电子给体为噻吩并蒽并咪唑(TCC)的氮杂花稠杂环染料(C296 和 C298)为光敏剂,其中 C296 以苯并噻二唑苯甲酸(BTBA)、C298 以苯并噻二唑三键苯甲酸(BTEBA)为电子受体。发现将 C298 接枝在 4.5 μm 厚的二氧化钛薄膜上,以联吡啶钴为电解质,制得半透明器件的 PCE 可达到 10.3%,且千小时光热老化后的器件具有良好的稳定性。

[1] Q. Tai, F. Yan, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1700192.

[2] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15894.

[3] Q. Tai, B. Chen, F. Guo, S. Xu, H. Hu, B. Sebo, X.-Z. Zhao, *ACS Nano.* **2011**, 5, 3795.

#### A04-P17

##### 琼脂糖聚合物对钙钛矿太阳能电池稳定性的研究

潘德群<sup>1,2,3</sup>, 杨英<sup>1,2,3</sup>, 陈甜<sup>1,2,3</sup>, 张政<sup>1,2,3</sup>, 郭学益<sup>1,2,3</sup>

1. 中南大学冶金与环境学院

2. 有色金属资源循环利用湖南省重点实验室

3. 有色金属资源循环利用湖南省工程研究中心

钙钛矿太阳电池因其高效的光电转换效率被认为是最有发展潜力的太阳电池,但是目前其不稳定性是制约其商用的最大阻力。基于此,本文将有机聚合物琼脂糖添加到钙钛矿先驱体中,采用一步法制备高效稳定的钙钛矿活性层,研究了琼

脂糖不同质量比(0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%)对钙钛矿稳定性的影响。通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)对添加有琼脂糖的钙钛矿层吸光性能进行表征,发现在短波范围内(400-500nm)随着琼脂糖含量增加吸收光谱先减少后增加,长波范围内(500-1100nm)随琼脂糖含量的增加吸收光谱先增加后降低,琼脂糖含量在4%时得到最佳的吸收光谱,并且进一步发现添加有琼脂糖的钙钛矿活性层在湿度为40%的空气中吸收光谱稳定存在1000h而不发生衰减,X射线衍射(XRD)表明钙钛矿稳定存在而未发生分解,红外吸收光谱(FTIR)显示添加的琼脂糖可以和钙钛矿中的 $-NH_3$ 配位形成氢键,有效抑制钙钛矿分解为 $CH_3NH_2$ 溢出,减少因为 $CH_3NH_2$ 溢出造成钙钛矿不可逆分解。

关键词: 琼脂糖聚合物; 钙钛矿; 太阳能电池; 稳定性;

#### A04-P18

##### 纳米氧化铋对固态染料敏化太阳能电池性能的影响

陈甜<sup>1,2,3</sup>, 杨英<sup>1,2,3</sup>, 潘德群<sup>1,2,3</sup>, 张政<sup>1,2,3</sup>, 郭学益<sup>1,2,3</sup>

- 1.中南大学冶金与环境学院
- 2.有色金属资源循环利用湖南省重点实验室
- 3.有色金属资源循环利用湖南省工程研究中心

本文将 $Bi_2O_3$ 纳米粒子作为琼脂糖聚合物电解质的添加剂,并探究了其对应的染料敏化太阳能电池(DSSCs)的光电性能的影响。氧化铋作为一种P型半导体纳米材料,添加到琼脂糖电解质中可起到调节 $I_3^-/I^-$ 氧化还原电对空间排布的作用。本文通过紫外可见光吸收光谱(UV-vis),电流密度/电压曲线(J-V),电化学阻抗谱(EIS)和强度调制光电流谱/电压光谱(IMPS/VS)来评估聚合物电解质的电化学性能以及DSSCs的载流子传输和复合过程。根据紫外可见光吸收光谱图,在298 nm和368 nm处分别有两个吸收峰,归因于电解质中 $I_3^-$ 的存在,且峰强代表了 $I_3^-$ 的浓度,随着氧化铋的增加至4 wt%,峰强在增加,与之相关的离子电导率也从2.62 mS/cm提高到mS/cm。EIS和IMPS/VS结果表明,4 wt%  $Bi_2O_3$ 改性聚合物电解质中的电子传输速率明显加快,与用参比电解质组装的DSSCs相比,复合电阻 $R_2$ 从133  $\Omega$ 增加到347  $\Omega$ ,电子扩散系数 $D_n$ 从9.67增加到10.85,电子扩散距离L从11.06增加到13.92。J-V曲线结果显示氧化铋添加后,电池的开路电压明显提高。 $Bi_2O_3$ 含量为4 wt%电解质组装的DSSCs获得4.13%的最佳效率,几乎是电解质不含 $Bi_2O_3$ 固态DSSCs的125%(3.31%)。

关键词: 氧化铋; 添加剂; 琼脂糖聚合物电解质; 固态染料敏化太阳能电池

#### A04-P19

##### 高效率交替阳离子低维钙钛矿太阳电池

张亚兰, 赵奎, 刘生忠

陕西师范大学

交替阳离子(ACI)2D钙钛矿晶体结构通过在层间空间阳离子的交替排列而稳定,与常见的Ruddlesden Popper(RP)2D钙钛矿相比,有一个不同的堆叠方式并且采用了更高的晶体对称,这种结构使其相比于同样厚度的RP钙钛矿显示出带隙的特征减少。在我们的工作中,用胍盐作为掺杂剂分别通过直接旋涂,反溶剂旋涂以及热旋涂三种旋涂方式制备了出层状2D钙钛矿 $(CH_3NH_3)MA_3Pb_3I_{10}$ ,电池效率最高分别可以达到12.80%、13.87%和14.69%。通过时间分辨广角X射线散射、光致发光、暗态IV等等的测试,我们揭示了反溶剂旋涂有利于调节反应过程,在降低钙钛矿晶体缺陷密度、电荷复合和提高载流子寿命、扩散距离等方面要比另外两种方法好。我们相信,这项工作将为构建高效率的混合钙钛矿太阳能电池奠定了基础,并能促进钙钛矿光伏的应用。

关键词: 钙钛矿太阳电池; 胍盐; 掺杂; 缺陷密度; 电荷传输动力学

#### A04-P20

##### 基于双噻吩吡咯空穴传输材料的分子设计与构效关系研究

郑艾彬, 王鹏

浙江大学化学系

2009年,有机-无机杂化钙钛矿自作为光吸收材料首次被应用在太阳电池<sup>[1]</sup>,至今已实现了22.7%的能量转换效率,在1  $cm^2$ 的大面积器件实现了17.06%的能量转换效率<sup>[2]</sup>。高效的钙钛矿太阳电池中最广泛使用的有机空穴传输材料主要为2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二苌(Spiro-OMeTAD)。但是Spiro-OMeTAD化学结构复杂、合成路线长、价格昂贵,因此,发展新型低成本、高迁移率的空穴传输材料对于提高钙钛矿太阳电池光电性能具有重要的意义。



由于双噻吩并吡咯的富电子特性, 以及电子在分子平面骨架上的排布, 有利于电荷的传输, 广泛应用于 OPV, DSC 和 OFET 等领域。本研究中我们以双噻吩并吡咯为骨架在末端引入甲基取代的三芳胺, 在骨架的氮原子上引入丙基和甲氧基苯作为不同的侧链取代基, 设计并合成了新型的有机空穴输运材料 C3 和 W3。W3 分子在热稳定性和空穴迁移率上都与 Spiro-OMeTAD 相媲美, 基于 W3 的电池器件在光电转化性能稍优于 Spiro-OMeTAD。还对 C3 和 W3 两个分子在空穴传输性能上进行了构效关系分析。

[1] Miyasaka, T et al., Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 17, 6050-6051

[2] Li et al., Phase Transition Control for High-Performance Blade-Coated Perovskite Solar Cells, Joule (2018), <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.011>

关键词: 双噻吩并吡咯; 钙钛矿太阳电池

#### A04-P21

##### ZnO 基薄膜缺陷调控及其在钙钛矿太阳电池中的应用

王大鹏, 刘生忠

陕西师范大学

在有机无机杂化钙钛矿太阳电池中, 电子传输层 (ETL) 在传输电子和阻止吸收层直接接触电极方面发挥着至关重要的作用, 尤其在正置结构钙钛矿太阳电池中, 电子传输层的缺陷态密度直接影响电子的传输和收集, 最终影响钙钛矿太阳电池的整体性能。本研究通过两种方法调控 ZnO 基电子传输层缺陷态密度。方案一是采用磁控溅射法通过调节沉积参数 Ar/O<sub>2</sub> 比例实现 ZnO 薄膜化学计量比可控制备。在 Ar/O<sub>2</sub> 比例为 1:4 的条件下, 制备的 ZnO 具有大晶粒尺寸、低缺陷态密度、高光学结晶性。利用溅射法制备的 ZnO 作为 ETL 应用于平面异质结钙钛矿太阳电池中, 当 Ar/O<sub>2</sub> 比例为 1:4 时, 钙钛矿太阳电池光伏参数 J<sub>sc</sub> 和 FF 显著提高, 贡献于 16.60% 的最大光电转换效率。方案二是采用氟作为阴离子掺杂物引入 ZnO 薄膜实现 ZnO 禁带中与氧关联的缺陷态密度调控。在氟掺杂浓度为 15% 的条件下, ZnO:F 薄膜具有大晶粒尺寸、低缺陷态密度、高表面结合能、高电导率。ZnO:F 作为 ETL 被引入平面异质结钙钛矿太阳电池, 当氟掺杂浓度为 15% 时, 光电转换效率为 16.23%。同时发现, 基于 ZnO:F-ETL 的钙钛矿太阳电池热化学稳定性会大幅度提高。

关键词: 氧化锌基薄膜; 缺陷调控; 电子传输层; 钙钛矿电池

#### A04-P22

##### 风刀涂布法制备高效率大面积钙钛矿太阳能电池

丁捷<sup>1,2</sup>, 葛倩庆<sup>1,2</sup>, 韩骥伟<sup>1</sup>, 陈尧轩<sup>1,2</sup>, 胡劲松<sup>1,2</sup>

1.中国科学院化学研究所

2.中国科学院大学

钙钛矿是晶体结构为 ABX<sub>3</sub> 的化合物的总称, 应用于太阳能电池吸光层的材料中, A 为 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>等, B 为 Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>等, X 为卤素离子。目前, 实验室制备的钙钛矿太阳能电池的认证效率已达到 22.1%。然而目前较为成熟的钙钛矿太阳能电池中的各层活性层制备方法都是基于旋涂工艺的成膜方法, 然而旋涂法适用于实验室制备小面积器件, 无法在工业生产中实现大面积制备和应用。因此, 开发一种成膜质量高、可控性强、低成本、可大规模生产的工艺对大规模生产太阳能电池组件有重大意义。

我们开发了一种基于风刀涂布来制备高质量钙钛矿层、电子传输层和空穴传输层的方法, 并且将采用该方法制备得到的高质量钙钛矿薄膜、电子传输材料薄膜和空穴传输材料薄膜应用于高效率钙钛矿太阳能电池的吸光层、电子传输层和空穴传输层。采用该方法可以方便快速地制备高效率钙钛矿薄膜太阳能电池, 提高钙钛矿太阳能电池面积, 适合太阳能电池的大规模工业生产。

这种风刀涂布方法的优势在于:

1. 可以获得大面积的连续、平整、致密、无缺陷及无孔洞的高质量钙钛矿薄膜, 我们得到了 100cm<sup>2</sup> 的高质量钙钛矿薄膜;
2. 通过调节输入气流压力, 能够有效地调节薄膜厚度;
3. 不仅能够涂布钙钛矿薄膜, 也适用于其他活性层材料。将其应用于涂布电子传输材料和空穴传输材料, 得到了平整、致密、均匀的高质量载流子传输层;
4. 使用风刀涂布的方法最高得到光电转换效率为 20.08% 的电池器件;
5. 薄膜制备方法操作简单, 避免了旋涂方法, 可操作性与可控性强, 并且非常适合大面积钙钛矿薄膜电池的制备。

关键词: 风刀涂布法; 高效率; 大面积; 钙钛矿太阳能电池; 无旋涂方法

#### A04-P23

##### 空间限域法原位制备厚度可调的有机无机杂化钙钛矿单晶薄膜

陈尧轩<sup>1,2</sup>, 葛倩庆<sup>1,2</sup>, 丁捷<sup>1,2</sup>, 胡劲松<sup>1,2</sup>, 万立骏<sup>1,2</sup>

1.中国科学院化学研究所

2.中国科学院大学

近年来有机无机杂化 MAPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br and I)钙钛矿材料由于其卓越的光电性能而受到广泛关注, 到目前为止, 通过各种工艺方法制备的钙钛矿太阳能电池光吸收层大多是多晶薄膜。通过本课题组一些前期的研究发现, 多晶薄膜会不可避免地带来更多的晶粒边界和表面缺陷, 导致缺陷态密度提高, 载流子复合中心增加, 扩散长度变短, 最终降低器件性能。而单晶薄膜几乎没有晶粒边界, 表面缺陷更少, 同时单晶也被证明具有更好的光伏性能, 但由于钙钛矿材料的高结构对称性和晶体生长速率, 所以用常规方法制备单晶薄膜较为困难。因此我们发展了一种利用空间限域作用在基底上原位制备大面积高质量的有机无机杂化 MAPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br and I)钙钛矿单晶薄膜的溶液法。该方法制备的单晶薄膜厚度在几十纳米到几微米范围内可调, 能适应不同器件的要求, 同时对基底无选择性, 可在柔性基底及表面粗糙度较高的材料等多种基底上原位生长, 适宜于柔性器件等各种器件的制备, 而且单晶薄膜与基底接触良好。研究表明单晶薄膜具有良好的结晶性, 具有可比拟体相单晶的光学和电学性能, 为进一步制备和研究钙钛矿单晶太阳能电池及其他单晶器件开辟了新的途径。

关键词: 钙钛矿材料; 单晶薄膜; 空间限域法

#### A04-P24

##### 聚合物侧链长度对体异质结太阳能电池中的影响

庞淑婷, 段春晖, 黄飞, 曹镛

华南理工大学

在富勒烯体系中, 聚合物的化学结构对纳米相分离以及器件性能的影响已经引起广泛关注和研究, 但是很少调查研究其在非富勒烯体系中的作用。在本工作中, 我们设计和合成了三个具有不同烷基侧链长度的聚合物, 发现侧链的长度在富勒烯和非富勒烯体系中有不同的器件性能的影响。在富勒烯体系中, 器件的性能随着侧链的长度减小而增加, 而在非富勒烯体系中, 器件的性能和侧链的长度呈正相关的关系。对于这三种聚合物具有相似的吸收和能级性质, 因此我们推断是共混膜的形貌造成了以上的性能差异。我们进行了详尽的形貌的表征, 例如 AFM, TEM, GIWAXS 等。除此以外, 我们还从物理参数的角度, 即溶度参数和 Flory-Huggins 溶度参数来分析形貌, 并得到了一些有趣的规律。希望这项工作能为以后的有机体异质结太阳能电池的材料设计和筛选提供帮助。

#### A04-P25

##### 合金调控碳电极功函数改善无机钙钛矿太阳能电池的电荷提取

丁洁, 赵媛媛, 段加龙, 唐群委, 贺本林

中国海洋大学

近年来, 基于 CsPbBr<sub>3</sub> 吸光层的全无机钙钛矿太阳能电池 (PSC) 由于其优异的化学稳定性和低成本得到了研究者的密切关注, 其光电转换效率也持续走高, 不断刷新纪录。研究发现, 无机 PSC 器件的电荷提取能力对光电转换效率的提升具有关键作用。经典无机 PSC 器件采用 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜为吸光层, 其价带能级为 -5.6 eV, 与碳电极的功函数 -5.0 eV 产生的 0.6 eV 的能量差致使电荷提取困难并限制光伏性能的提升。因此, 如何实现高效电荷提取是全无机 PSC 领域的研究热点之一。

近日, 我们课题组设计了一种 PtNi 合金调控碳背电极功函数的全无机 PSC (FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbBr<sub>3</sub>/PtNi-carbon) 器件, 利用 PtNi 合金掺杂比例调控碳背电极功函数与 CsPbBr<sub>3</sub> 价带能级的匹配度, 改善全无机 PSC 器件的电子-空穴提取过程, 进而有效提高电池的光电转换效率。该研究首先采用化学法合成 Ni 纳米线, 与 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液混合经电镀置换制得 PtNi 合金纳米线, 然后与购买的碳浆料按不同质量比例通过球磨的方法充分混合分别制备了 PtNi 合金掺杂比例为 1 wt%、3 wt%、5 wt% 和 7 wt% 的 PtNi-C 浆料。研究结果表明随着 PtNi 合金掺杂比例的增加, PtNi-C 背电极的功函数逐渐降低, 但是电池的效率并不像我们预期的那样逐渐增加。分析发现 PtNi 合金掺杂比例的增加会使 PtNi-C 背电极的粘附力减弱, 从而导致 PtNi-C 背电极/CsPbBr<sub>3</sub> 层界面电阻升高, 阻碍电荷的快速提取, 降低电池的光电转换效率。综合 PtNi-C 背电极功函数及粘附力的影响, 当 PtNi 合金掺杂比例为 3 wt% 时, 电池获得了最高的光电转换效率 (7.17%), 比纯碳背电极组装的电池效率 6.10% 提高了约 17.5%。电化学阻抗测试结果也证实了 3 wt% PtNi-C 背电极组装的电池具有最低的背电极/CsPbBr<sub>3</sub> 层界面电荷转移电阻。为进一步提高全无机 PSC 的光电转换效率, 我们在 TiO<sub>2</sub> (-4.2 eV) /CsPbBr<sub>3</sub> (-3.3 eV) 层间又修饰了一层由水热法制备的碳量子点 (-4.18 eV), 充分提升了电子-空穴的分离效率, 并最终获得了 7.85% 的光电转换效率。此外, 该全

无机 PSC 器件在 25 °C 的室温和 80% 的相对湿度下保存 20 余天，光伏性能仍能保持稳定。通过调控背电极功函数改善电荷提取为极大提升无机 PSC 的光电转换效率提供了新的思路。

关键词：全无机钙钛矿太阳能电池；CsPbBr<sub>3</sub>；背电极；功函数；电荷提取

#### A04-P26

##### 异质结调控制备高性能钙钛矿太阳能电池

陈雨<sup>1,2</sup>，吴义辉<sup>1,2</sup>，张文华<sup>1,2</sup>

1. 中国工程物理研究院化工材料研究所
2. 四川省新材料研究中心

为了进一步提高钙钛矿太阳能电池的性能，必须尽量减少界面的缺陷态、提高载流子的传输和收集效率。在本研究工作中，我们提出了一种简单的异质结调控方法，在正式钙钛矿器件中，通过在钙钛矿薄膜浅层中实现空穴传输材料的梯度分布来构建 p 型梯度异质结。梯度异质结结构的形成促进了电荷的转移和收集、钝化了界面缺陷态，从而获得了 20.05% 的光电转换效率和 19.3% 的稳定输出效率，这是基于铯、甲脒基钙钛矿的最高效率之一。此外，未封装的器件显示出优异的长期稳定性，在室温环境条件下放置两个月，可以保留超过 95% 的初始效率。本研究为高效、稳定钙钛矿电池的制备提供了一种有效地策略。

关键词：钙钛矿太阳能电池；梯度异质结；空穴传输材料；界面调控

参考文献

- [1] Wen-Hua Zhang et al., ChemSusChem 2018, 11, 837-842.

#### A04-P27

##### 基于醋酸铅前体的高性能纤维型钙钛矿太阳能电池

董斌，汤胜，陈泓霖，邹德春

北京大学化学与分子工程学院

平面型钙钛矿太阳能电池在近年来取得了飞速的进展，在效率上超过了 20%，并且逐步走向产业化。为了面向各种特殊应用场景，各种新形态的钙钛矿太阳能电池先后出现。其中，纤维型的钙钛矿太阳能电池就是一种新颖的结构，并且很可能在便携式/可穿戴设备中发挥重要的作用，提供随时随地的能源供应。

纤维型钙钛矿太阳能电池自 2014 年被制备出来之后<sup>[1]</sup>，由于在纤维曲面上难以形成高质量的钙钛矿膜层，导致在纤维基底上制备的钙钛矿太阳能电池的能量转化效率一直难以提高<sup>[2]</sup>。本工作中首次在纤维基底上，使用醋酸铅作为铅源来制备钙钛矿层。由于醋酸铅作为铅源的钙钛矿前体具有快速结晶的性质，简单的通过一步提拉法，得到的钙钛矿膜层具有大晶体颗粒和平整的膜层形貌，利于载流子在钙钛矿膜层中的传输。

研究中发现，成膜过程的调控对于膜层的形貌和最终得到的器件的能量转化效率具有重要的影响。如果使用 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 作为铅源，会直接生成 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O，进而导致钙钛矿的分解；而使用 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·1.5H<sub>2</sub>O 作为铅源时，不仅能得到较大的结晶颗粒，同时由于钙钛矿的少量分解生成 PbI<sub>2</sub> 起到晶隙钝化的作用，更加利于载流子的传输；并且，使用少量 DMF 来进行溶剂退火时，可以进一步促进晶体颗粒的增大，晶粒尺寸可以超过 1 μm。

最终得到的纤维型钙钛矿太阳能电池的能量转化效率可以达到 7.53%，为目前纤维基底上制备的钙钛矿太阳能电池的最高效率<sup>[3]</sup>，为后续高性能纤维钙钛矿太阳能电池的制备提供了新的思路。

- [1] Qiu, L.; Deng, J.; Lu, X.; Yang, Z.; Peng, H., Angew. Chem. Int. Edit. 2014, 53 (39), 10425-10428.

- [2] Qiu, L.; He, S.; Yang, J.; Deng, J.; Peng, H., Small 2016, 12 (18), 2419-2424.

- [3] Hu, H. W.; Dong, B.; Chen, B. X.; Gao, X.; Zou, D. H., Sustainable Energy & Fuels 2018, 2 (1), 79-84.

#### A04-P28

##### 电加热辅助多次涂覆法制备高效钙钛矿太阳能电池

高雪，胡静，邹德春\*

北京大学化学与分子工程学院

在有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池中，尽管通过改善钙钛矿膜层的形貌和控制膜层厚度已经显著提高了平面钙钛矿太阳能电池的光电转换效率（PCE），但在纤维形态的太阳能电池领域中很少研究膜层和厚度的改善方法。本研究首次提出基于溶液成膜法的电加热辅助多次涂覆的薄膜制备工艺，用以控制金属纤维上钙钛矿膜层的覆盖度和厚度。这一方法通过连续沉积和热涂覆技术解决了纤维电池中膜层厚度的控制问题；成膜机理研究表明，在连续涂覆过程中引入对膜层的干燥处理可

以确保钙钛矿的稳定沉积。连续沉积保证了我们能够简单地改变涂覆次数来改变薄膜覆盖率和控制厚度，这是这种方法相较于其他技术的优势所在。另外，通过电加热可以加速膜层的形成和向钙钛矿的转变。因此，由于方法改进后钙钛矿膜层的高覆盖度和均匀性，我们获得了纤维表面完全覆盖的钙钛矿薄膜，这一方法制备出的纤维器件平均效率高达 6.58%。结果表明保证纤维表面钙钛矿膜层的厚度均匀是获得较高器件效率的一个重要因素，如果同时控制高的膜层覆盖度和适当的膜层厚度，则可以得到高效率的太阳能电池。

#### A04-P29

##### 混合卤素钙钛矿材料禁带宽度调控及其器件在单色光下能量转换的研究

张旭

中国工程物理研究院成都科学技术发展中心

有机无机杂化的卤素钙钛矿（以下简称“钙钛矿”）材料在光电器件以及电致发光器件等领域得到了广泛的研究，其中最引人注目的无疑是钙钛矿太阳能电池，短短数年之内其光电转换效率由最初的 3.8%跃升到如今的 22.7%。钙钛矿材料的光伏性能显著主要依赖于多种优良特性：理想的直接带隙；很强的吸光性能，光吸收系数极高；很长的载流子扩散长度及载流子寿命；缺陷能级较浅，降低了非辐射复合，另外其禁带宽度灵活可调，钙钛矿薄膜及器件比较容易制备。

在我们的研究中，我们专注于研究钙钛矿器件在高能量密度单色光（数  $W/cm^2$ ，如激光）下的光电转换特性。为了达到近带边吸收的目的，我们首先进行了混合卤素钙钛矿材料禁带宽度调控的研究，选用了两种结构的钙钛矿材料： $FA_{0.85}MA_{0.15}Pb(IxBr_{1-x})_3$  和  $(FAPbI_3)_x(MAPbBr_3)_{1-x}$ ，通过调节其 I/Br 比例对禁带宽度进行调控，前者在调控过程中锁定了组分中 FA/MA 的比例 85:15，而后者 FA/MA 的比例随 I/Br 的调节同步变化。在实验过程中，我们首先制备了各种不同组分的钙钛矿薄膜，不断改变 Br 的掺杂比例  $Br\%=0.05, 0.1, 0.15, \dots, 0.5$ ，测试了所有不同组分钙钛矿薄膜的吸光度，得到了禁带宽度从 1.55 eV 到 1.8 eV 近似呈线性变化的结果，其间隔大约为 0.02 eV。同时，我们制备了各种不同禁带宽度的钙钛矿电池器件，分别测试了其在 AM 1.5G 模拟太阳光辐照条件下的 J-V 特性以及器件的外量子效率 (EQE)，通过对外量子效率的数据处理，我们同样得到了禁带宽度的线性调控结果，由于上述两种结构钙钛矿的 FA/MA 比例不同，造成了在相同 Br 掺杂浓度下材料的禁带宽度有略微的差别。通过分析器件的 J-V 特性，我们发现当  $Br\% < 0.15$  时，两种结构器件的光电转换性能相当；当  $Br\% > 0.15$  时， $(FAPbI_3)_x(MAPbBr_3)_{1-x}$  结构的钙钛矿器件具有较高的光电转换效率。

之后，我们进行了钙钛矿器件在单色光下的光电转换性能研究。根据带宽调控的结果，我们首先选用了 785nm 波长的激光，选用了两种钙钛矿： $FA_{0.85}MA_{0.15}Pb(I_{0.95}Br_{0.05})_3$  ( $Br\%=0.05$ ) 以及  $FA_{0.85}MA_{0.15}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$  ( $Br\%=0.1$ )，其禁带宽度分别为 1.553 eV 与 1.57 eV，在 785nm 处的外量子效率分别约为 66.7%与 42.4%；然后我们制备出了与激光光斑相匹配的钙钛矿电池器件，电池有效面积约为 0.28  $cm^2$ ，将电池器件置于激光下，不断调节激光功率，其功率密度在 0-5  $W/cm^2$ （最大功率密度约为 50 个太阳）范围内，测试了器件的 J-V 特性。我们发现在 1  $W/cm^2$  以内，器件的短路电流 (ISC) 与激光功率密度呈线性变化，继续增大激光功率，短路电流出现饱和，当激光功率密度增大到 4-5  $W/cm^2$  时，短路电流开始急剧下降，此时器件已被损坏；同时，在此过程中填充因子 (FF) 下降很快，开路电压 (VOC) 并没有明显变化。接下来，我们选用了一种钙钛矿  $FA_{0.85}MA_{0.15}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$  ( $Br\%=0.1$ )，及三种波长的激光：680nm、730nm、785nm，开展了器件在单色光下转换性能的进一步研究，得到了与上述类似的实验结果。

#### A04-P30

##### 高性能杂化钙钛矿平板忆阻器和纤维忆阻器及杂化钙钛矿材料的忆阻性质对钙钛矿太阳能电池的影响

肖新宇，高博，邹德春\*

北京大学化学与分子工程学院

忆阻器，是继电阻器、电容器、电感器之后人们发现的第四种电学基本元件。近几年，人们发现，有机-无机杂化钙钛矿材料也具有忆阻性能。我们报道了世界第三例杂化钙钛矿平板忆阻器，其结构为 FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbCl<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>/Al，最高开关电流比为  $1.9 \times 10^9$ ，为目前杂化钙钛矿忆阻器领域的世界纪录。此外，在无封装的条件下，器件能够稳定保存 1 周以上；且在经过 160 次连续测试之后，器件仍能保持明显的忆阻特性，这充分说明器件具有较好的稳定性。

基于上述工作，我们进一步报道了世界首例杂化钙钛矿纤维忆阻器，其结构为 Ti/TiO<sub>2</sub>/MAPbCl<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>/Au。我们通过纤维基底上构造 TiO<sub>2</sub> 多孔层结构，大大提升了钙钛矿前体溶液在纤维曲面基底上的附着能力；并借助自制的涂丝机，实现了长程均匀的膜层涂覆。制备的纤维忆阻器最高开关比为 20，且具有良好的稳定性和可重复性。

通过将忆阻器的物理模型与钙钛矿太阳能电池的物理模型结合，我们成功构建了同时包含忆阻器的物理参数和太阳能电池的物理参数的 I-V 特性方程，并通过编程求得了该方程的数值解，得到了钙钛矿太阳能电池常见的 I-V 特性的拟合曲线，

证明了材料的忆阻性质是钙钛矿太阳能电池多种 I-V 特性产生的物理根源。该成果使得钙钛矿太阳能电池的本征物理模型更加清晰化，有利于从机理层面出发精准指导高性能钙钛矿太阳能电池的制备。

#### A04-P31

##### **TiO<sub>2</sub> nanospindles - A superior ETMs in both mesoscopic and planar structured perovskite solar cells**

Yinhua Lv<sup>1,2,3</sup>, Bing Cai<sup>3</sup>, Wen-Hua Zhang<sup>3\*</sup>

1. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences

2. University of Chinese Academy of Sciences

3. Sichuan Research Center of New Materials, Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics

As the vital competent in high performance perovskite solar cells (PSCs), great attention has been paid to develop novel efficient electron transporting materials (ETMs) with tailored architectures, which are responsible for extracting and transporting photogenerated electrons and preventing the recombination effectively. In our work, a facile strategy has been adopted to fabricate highly crystalline TiO<sub>2</sub> nanospindles (NSs), which is employed as ultrathin meso-porous layer in PSCs successfully. The mesoscopic structured PSCs with NSs as ETMs yielded power conversion efficiency (PCE) of 19.6%.<sup>[1]</sup>

The NSs can also be used as a compact ETMs in planar structured PSCs, which achieved a PCE of 19.1%.<sup>[2]</sup> Furthermore, the carrier transfer and collection efficiency of NSs were significantly improved after Nb<sup>5+</sup> doping. The Nb:TiO<sub>2</sub> NSs based PSCs can obtain a highest PCE of 20.8% with a slight hysteresis and good stability, which is among the best cell for Nb:TiO<sub>2</sub> based planar PSCs. These works demonstrate the highly crystalline TiO<sub>2</sub> nanospindles is potentially a good candidate for ETMs for PSCs.

References:

1. Y. Lv, B. Cai, Y. Wu, S. Wang, Q. Jiang, Q. Ma, J. Liu and W.-H. Zhang, *J. Energy Chem.*, 2018, 27,951.

2. Y. Lv, B. Cai, Q. Ma, Z. Wang, J. Liu, W.-H. Zhang, *RSC Adv.*, 2018, DOI: 10. 1039/c8ra03559h.

#### 仅发表论文

#### A04-PO-01

##### **Pt/多孔石墨烯骨架用于染料敏化太阳能电池对电极的研究**

吴学科, 于美, 章锦丹, 李松梅, 刘建华

北京航空航天大学

染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 因其价格低廉、制备简单、光电转换效率 (PCE) 较高等优点而备受关注, 铂 (Pt) 作为 DSSCs 最常用的对电极材料具有良好的催化活性, 然而, Pt 作为贵金属价格昂贵、储量稀少, 是 DSSCs 将来的推广应用障碍。Pt-石墨烯复合材料 (Pt-G) 是一种研究很多的 Pt 替代材料, 其既减少了 Pt 的用量, 又充分发挥了石墨烯基底优异理化性能的优势, 极有希望获得廉价稳定且高效的 Pt-G 对电极材料。为了获得高催化性能的 Pt-G, 研究者们通过控制浓度、温度、反应时间等来调控 Pt 的形貌、尺寸、分散度, 从而减少 Pt 纳米颗粒 (PtNPs) 的尺寸、增加 Pt 负载量; 有研究者还通过水热法或化学气相沉积法来构造石墨烯三维骨架来抑制其团聚[1]。

本文采用水热法制备了三维石墨烯骨架以避免团聚, 采用氢氟酸刻蚀获得多级孔, 以提高材料的比表面积; 以氢碘酸为还原剂提高氧化石墨烯的还原度, 然后利用溶剂热法在石墨烯表面制备颗粒均匀的 Pt 纳米粒子 (PtNPs, ~2.5nm), 从而获得 Pt/多孔石墨烯骨架。PtNPs 和多级孔骨架结构为碘基电解液还原反应提供了丰富的活性位点, 实现了活性位点和导电性的平衡。装配成的 DSSCs 的效率 (5.55%) 比纯铂作为对电极的 DSSCs (5.12%) 效率更高。Pt/多孔石墨烯骨架显示出替代纯 Pt 作为 DSSCs 的高效对电极的潜力[2]。

[1] Yu M., et al. Platinum nanoparticles-loaded holey reduced graphene oxide framework as freestanding counter electrodes of dye sensitized solar cells and methanol oxidation catalysts. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 485-494.

[2] Yu M., et al. Three-dimensional nitrogen doped holey reduced graphene oxide framework as metal-free counter electrodes for high performance dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2016, 308: 44-51.

关键词: Pt-石墨烯; 染料敏化太阳能电池; 对电极; 活性位点; 多级孔