DOI:10.20038/j.cnki.mra.2025.000215



多功能钾盐调控SnO₂/钙钛矿埋底界面实现 高效稳定钙钛矿太阳能电池

邱熙杰,罗文强,吴华林*

(广东工业大学材料与能源学院,广东广州 510006)

摘要:目前,钙钛矿太阳能电池是能源领域中的新兴产业,其在飞速发展的同时遇到了瓶颈,如层状三明治结构导致严重的界面问题。因此,提高界面传输特性是提高钙钛矿太阳能电池稳定性及光电转换效率(PCE)的关键步骤。界面修饰或界面钝化是实现高质量界面电荷传输的一种简单、高效的手段。由于柠檬酸钾(PC)具有多钝化点位,其作为一种高效、简单的多功能小分子被引入到正置钙钛矿太阳能电池电子传输层二氧化锡(SnO₂)/钙钛矿界面中,以优化电池中存在的界面问题。PC的引入不仅与电子传输层SnO₂表面有害的羟基发生反应以预防水分入侵,还能与钙钛矿层下表面作为深能级缺陷及非辐射复合中心的游离铅离子配位,有效减少薄膜的缺陷态密度,抑制不理想的非辐射复合,提高薄膜结晶质量。迟滞效应与太阳能电池的光电转换性能有关,其会导致电池在不同光照条件下的性能表现不同。钾离子的引入可大幅降低器件的迟滞效应,提高电池运行的复现性。基于PC对埋底界面的修饰,正置钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从初始的21.33%提高到了24.29%。除此以外,相比原始组不足300h的湿度稳定性,目标组未封装器件在50%±5%的湿度环境下老化675h后仍保持81%的初始效率。多功能钾盐调控SnO₂/钙钛矿埋底界面,为高效稳定钙钛矿太阳能电池的开发提供了理论基础。

关键词:钙钛矿太阳能电池;缺陷态;钝化;柠檬酸钾;埋底界面;SnO₂;光电转换效率;湿度稳定性
 中图分类号:TB383.2;TM912
 文献标志码:A
 文章编号:1673-9981(2025)02-0335-06

引文格式:邱熙杰,罗文强,吴华林.多功能钾盐调控SnO₂/钙钛矿埋底界面实现高效稳定钙钛矿太阳能电池[J].材料研究与应用,2025,19(2):335-340.

Qiu Xijie, LUO Wenqiang, WU Hualin. Multifunctional Potassium Salt Regulation of SnO₂/Perovskite Buried Bottom Interface to Achieve Efficient and Stable Perovskite Solar Cells[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(2): 335-340.

0 引言

钙钛矿太阳能电池(PSCs)因优异的光电特性, 开创了太阳能电池研究的新时代。到目前为止,钙 钛矿太阳能电池的光电转换效率(PCE)已经达到了 26.1%,表现出了巨大的商业化潜力及应用前景。 然而,PSCs在大气环境下的运行稳定性无法满足商 业化的要求。在溶液化制备钙钛矿的高温退火和快 速结晶过程中,薄膜表面以及体内会不可避免地产 生大量本征缺陷,如反位缺陷(MA_{Pb}、MA_I、Pb_{MA}、I_{MA} 和 I_{Pb})、间隙缺陷(MA_i、Pb_i和 I_i)和空位(V_{MA}、V_{Pb}和 V_I),这些缺陷被认为是造成电池运行不稳定的主要 原因之一^[1-3]。钙钛矿是耐缺陷材料,即使是浅缺陷 也可以导致非辐射复合,降低器件性能。对稳定性 更致命的是,缺陷有助于离子迁移,这意味着缺陷迁 移、积累和传播将导致不可逆的降解^[4-5]。

对于高效率的 PSCs 来说, 电荷传输层是不可 或缺的。电荷传输层材料或者钙钛矿-电荷传输层 界面的任何物理或化学变化, 都会影响 PSCs 的长 期稳定性^[6]。二氧化锡具有快速的电子迁移率、良 好的能带排列及低温制备, 被认为是平面 PSCs 的 理想电子传输层材料^[7:9]。然而, 二氧化锡的缺陷密 度较高, 一系列的缺陷(如反位缺陷、悬挂锡离子 (V_o)、酸性羟基和碱性羟基等)将导致载流子在钙 钛矿/电子传输层的界面发生严重的非辐射复

收稿日期:2024-03-02

- **基金项目:**国家自然科学基金青年基金资助项目(52002084);发光材料与器件国家重点实验室开放课题(2024skllmd-19)。
- 作者简介:邱熙杰,硕士研究生,研究方向为钙钛矿太阳能电池性能优化。E-mail:xejor2020@163.com。

E-mail:hualinwu@gdut.edu.cn.

通信作者:吴华林,博士,副教授,研究方向为高效稳定钙钛矿太阳能电池和柔性轻量化钙钛矿光伏电池。

合^[10-11],从而使器件稳定性脆弱。为了解决上述的 问题,研究人员开发出了许多解决方法。Zhao等^[12] 通过在二氧化锡胶体溶液中引入碘化铯,以钝化电 子传输层中缺陷的同时诱导钙钛矿定向结晶,最终 实现 23.3%的 PCE。Liu等^[13]使用预嵌入混合A 位阳离子卤化物策略,将掩埋界面附近的残余不稳 定碘化铅转化为更稳定的 3D钙钛矿,从而获得了 24.26%的 PCE,稳定性得到显著提高。但令人遗 憾的是,上述策略只解决了ETL层或者钙钛矿埋底 界面其中之一的燃眉之急,因此发展一种能够同时 钝化电子传输层缺陷以及钙钛矿下表面缺陷的策 略,是制备高效率稳定钙钛矿太阳能电池的关键。

本研究以柠檬酸钾(Potassium citrate, PC)作为 一种简单且高效的小分子被引入到二氧化锡/钙钛 矿表面,以实现同步钝化电子传输层及钙钛矿埋底 界面缺陷,提高器件效率及稳定性。由于 PC 中的 羟基可与二氧化锡表面的有害羟基发生酸碱相互作 用,而羰基可与埋底界面未配位的铅离子发生作用, 从而提高了二氧化锡层对光的透过率及钙钛矿的结 晶度。因此,插入 PC 界面的正置钙钛矿太阳能电 池的 PCE 实现了从 21.33% 到 24.29% 的效率增 长,而未封装的器件在 50% ±5% 的湿度环境下老 化 675 h后仍保持 81% 的初始效率。

1 实验部分

1.1 化学试剂及耗材

实验以FTO玻璃为基板,其厚度为1.6 mm,薄 层电阻为15 Ω ·sq⁻¹。

实验试剂:碘化铅(PbI₂,99.99%)、溴化铅 (PbBr₂,99.9%)、甲基碘化铵(MAI,99.9%), Spiro-OMeTAD(99.8%)、FK209 Co(III)(99.9%) 和4-叔丁基吡啶(t-BuPy,99%),购自辽宁优选新能 源科技有限公司;15%的二氧化锡胶体分散体购自 Alfa Aesar,甲脒氢碘酸盐(FAI,99.5%)购自 Greatcell太阳能材料有限公司,碘化铯(CsI, 99.9%)购自Aladdin;氯苯(99.99%,无水)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF,大于99.9%,无水)、二甲 基亚砜(DMSO,大于99.8%,无水)和乙腈(ACN, 大于99.9%),购自Sigma-Aldrich;锂(三氟甲磺酰 基)酰亚胺(Li-TFSI,大于99%)购自浴日光能,柠 檬酸钾(PC,分子式C₆H₅K₃O₇)购自Aladdin。

1.2 电池制备

首先,用去离子水、丙酮、乙醇和异丙醇清洁 FTO玻璃基板15min,在转速4000r·min⁻¹下将去 离子水稀释的二氧化锡胶体分散液(质量分数 2.67%)在已清洁的FTO玻璃基板上旋涂30s,随 后在150 ℃下退火30 min。然后,在转速3000 r·s⁻¹ 下将柠檬酸钾异丙醇溶液在二氧化锡上旋涂30 s, 再在转速1000、5000 r·min⁻¹下将钙钛矿前躯体溶 液分别旋涂10和30 s,并在旋涂结束前15 s滴加 150 μ L的反溶剂氯苯,随即将制备的薄膜在150 ℃ 下退火10 min。最后,在转速4000 r·min⁻¹下将 40 μ L的Spiro-OMeTAD溶液在相应的钙钛矿薄膜 上旋涂30 s。

Spiro-OMeTAD 溶液的制备,将90 mg的 Spiro-OMeTAD溶解在1 mL氯苯中,再加入23 μ L的Li-TFSI(520 mg的Li-TFSI溶于1 mL的ACN中)和39.5 μ L的4-叔丁基吡啶,随后在低压(压强小于1×10⁻² Pa)下通过热蒸发沉积60 nm的金。 其中,有效面积为0.045 cm²,由掩模孔径限定。

1.3 材料表征仪器

通过 Rigaku SmartLab 获得 PC 界面处理的钙 钛矿薄膜的 XRD 图谱,通过场发射扫描电子显微镜 (Thermo scientific Apreo C, USA)获得 PC 界面处 理的钙钛矿薄膜的 SEM 图像。使用 Shimadzu UV-3600 UV-vis-NIR 分光光度计,测量 PC 界面处理的 钙钛矿薄膜的透过率。薄膜的 *J-V* 特性,由 Keithley 2450 源测量仪在太阳光照(AM 1.5G,100 mW·cm⁻²)下使用太阳能模拟器(Newport LCS-100)测量。薄膜的稳态荧光光谱(PL),通过微拉曼 光谱仪(雷尼绍)测定,其中激发激光波长为 532 nm。

2 结果与讨论

2.1 浓度筛选

柠檬酸钾的分子结构式为
$$K^+0$$
 $\downarrow 0$ 0^-K^+

其中包含的官能团有一OH、C=O、C一O⁻、K⁺等。 其中,C=O可以与钙钛矿埋底界面的未配位铅离 子发生作用^[14],从而钝化深能级缺陷,而一OH可以 与电子传输层二氧化锡表面的有害羟基发生酸碱相 互作用^[15],C一O⁻则与其表面的悬挂 Sn⁴⁺(V₀)配 位^[16]。因此,柠檬酸钾的引入可大幅减少钙钛矿-电 子传输层之间的非辐射复合,从而得到高质量、高效 率的 PSCs。此外,钾离子还可以减少器件的迟滞效 应^[17]。由于柠檬酸钾具备一定的疏水特性,因此有 助于提高器件在潮湿环境下的运行稳定性。

图 1(a)为不同浓度的 PC 界面处理的钙钛矿薄膜的 X-射线衍射图谱(XRD)及半峰宽分析结果。 从图 1(a)可见,在 PC 的处理下,钙钛矿薄膜的 (100)晶面强度随着浓度的上升而增强,并且在浓度 0.1 mmol·L⁻¹时达到最大值,此时半峰宽(FWHM) 最小。结果表明,PC界面处理后的钙钛矿薄膜结晶 性增强^[18]。随后,通过透过率来研究 PC处理对二 氧化锡电子层的影响,结果如图1(b)所示。从图1 (b)可见,在经浓度0.1 mmol·mL⁻¹的PC处理后,二 氧化锡薄膜的透过率有显著提高。因此,后续的表 征以0.1 mmol·mL⁻¹的为最佳浓度进行。



(a)一钙钛矿薄膜 XRD 及对应半峰宽;(b)一Target 薄膜透光率。

(a)—XRD patterns and corresponding full width at half maximum; (b)—transmission spectra of the PC-treated SnO_2 films.

图 1 不同浓度 PC 界面的钙钛矿薄膜 XRD 图谱和相应 (100) 晶面半峰宽及二氧化锡透过率

Figure 1 XRD patterns of perovskite films and transmission spectra of SnO₂ films treated with different concentrations PC

2.2 处理效果

图 2 为原始组钙钛矿薄膜及 PC 处理的钙钛矿 薄膜的表面形貌。从图 2 可见,与原始组钙钛矿薄 膜相比,PC处理后的钙钛矿晶粒大小均匀,且晶粒 尺寸显著增大。表明,PC处理后钙钛矿结晶性显著 增强,这也与上述的XRD结果分析相吻合。



(a)— Ctrl perovskite film; (b)—Target perovskite film.

图 2 Ctrl 和 PC 处理的钙钛矿薄膜表面形貌 SEM 照片

Figure 2 SEM image for Ctrl and Target perovskite films

在 PC 处理的最佳浓度条件下,构建了正置钙 钛矿太阳能电池(见图 3(a))。图 3(b)为电池的 J-V 特性曲线。从图 3(b)可见,在引入 PC 界面后,器件 的 PCE 从原始的 21.33% 提高到 24.29%,短路电 流 J_{sc} 由 24.39 mA·cm⁻²提高至 24.65mA·cm⁻²,开路 电压 V_{oc} 由 1.15 V提高至 1.18 V,填充因子 FF 由 76.07% 提高至 83.53%。短路电流的提高,归因于 二氧化锡层透过率的提高所带来的光利用率提 高。开路电压的提高,归因于PC界面的引入钝化 了二氧化锡层及钙钛矿埋底界面的部分缺陷,提高 了薄膜结晶质量,大幅降低了器件的非辐射复合。填 充因子的提高,归因于更加紧密的界面接触,以及PC 界面带来的更匹配能级排列。除此以外,钾离子的引 入使器件的迟滞指数从初始的0.047降低到0.016 (见表1)。



(a)钙钛矿太阳能电池器件结构示意图;(b)J-V特性曲线。

(a)—schematic diagram of structure; (b)—*J*-*V* characteristic curve of the device.

图3 钙钛矿太阳能电池器件结构示意图以及器件J-V特性曲线

Figure 3 Schematic diagram of structure and J-V characteristic curve of the device

表1 器件迟滞指数

Table 1 devices hysteresis index

器件	正扫效率/%	反扫效率/%	迟滞指数
Ctrl	20.37	21.33	0.047
Target	24.29	23.91	0.016

2.3 机理研究

为了探究 PC 处理后器件性能提升的潜在机 理,分别通过空间电荷限制电流(SCLC)、电化学阻 抗谱测试和 PL Mapping 实验对器件缺陷态密度进 行了量化研究,结果如图 4 所示。其中,空间电荷限 制 电流 所构 筑的 器 件 结 构 为 FTO/SnO₂/PC/ Perovskite/PCBM/Ag。从图 4(a)可见,原始组的 缺陷填充电压 V_{TFL} 为 0.81 V,而目标组器件的¥GL 大幅降低至 0.34 V,原始组及目标组器件的缺陷态 密度 N_t 分别为 1.16×10¹⁶和4.90×10¹⁵ cm⁻³。 N_t 大 幅降低,证实了 PC 界面的有效缺陷钝化^[19]。在黑 暗的情况下,使用电化学阻抗谱来评估钙钛矿器件 的界面电荷复合行为,结果如图4(b)所示。钙钛矿 器件的电化学阻抗谱包含两个半圆,其中高频区的 半圆代表载流子传输电阻,而低频区半圆代表载流 子复合电阻^[20]。从图4(b)可见,目标组具有更小的 载流子传输电阻,以及更大的载流子复合电阻。表 明,目标组器件拥有更少的界面非辐射复合,以及更 匹配的能带排列。这也为目标组器件提高的填充因 子做出解释。从图4(c)和(d)的光致发光光谱映射 可见,原始组在较大范围内的稳态荧光光谱表现出 较差的发光强度,而经PC界面处理后的薄膜展示 出整体较高的荧光强度。这意味着原始组薄膜中存 在大量的缺陷,其作为复合位点与光生载流子发生 非辐射复合,阻碍了载流子传输。



(a)—空间电荷限制电流;(b)—电化学阻抗谱;(c)—光致发光光谱映射(Ctrl);(d)—光致发光光谱映射(Target)。 (a)—SCLC characteristic curve of electron-only devices;(b)—EIS of Ctrl and Target perovskite films;(c)—PL mapping of Ctrl;(d)—PL mapping of Target.

图 4 空间电荷限制电流、电化学阻抗谱及原始组和目标组的 PL Mapping

Figure 4 SCLC characteristic curve of electron-only devices, EIS of Ctrl and Target perovskite films and PL Mapping of Ctrl and Target devices

2.4 稳定性研究

为了研究器件经PC处理后的稳定性效果,通 过接触角表征初步评估薄膜的疏水性能,结果如图 5所示。从图5(a)可见,PC界面处理的钙钛矿薄膜 接触角从初始40.5°提高到60.1°。说明,薄膜的抗 湿度侵扰能力得到提升。因此,研究了器件在50% ±5%环境湿度下的运行稳定性,结果如图5(b)所示。从图5(b)可见:原始组器件在老化不到300h 的湿度稳定性为初始效率的80%,而目标组器件在 相同环境下老化675h的湿度稳定性仍保留81%的 初始效率。说明,目标组器件的湿度稳定性得到显 著提升。



(a)-Ctrl与Target钙钛矿薄膜的水接触角;(b)-器件湿度稳定性。

(a)-contact angle for Ctrl and Target perovskite film ;(b)humidity stability for Ctrl and Target devices.

图5 接触角及器件稳定性

Figure 5 Contact angel and devices stability

3 结论

PC的引入,不仅可钝化电子传输层和钙钛矿埋 底界面的大量缺陷,得到高质量的钙钛矿薄膜,减少 有害的非辐射复合,还可以提高钙钛矿的抗水分侵 扰能力,得到稳定运行的钙钛矿器件。制备的正置 钙钛矿太阳能电池实现了24.29%的最佳效率,并 且未封装的器件在50%±5%的环境湿度下可稳定 运行675h。本研究为钙钛矿太阳能电池的界面工 程提供了一定的参考依据。

参考文献:

- [1] WEN H X, ZHANG Z, GUO Y X, et al. Synergistic full-scale defect passivation enables high-efficiency and stable perovskite solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(44): 2301813.
- [2] LIU L D, ZHENG C, XU Z, et al. Manipulating electron density distribution of nicotinamide derivatives toward defect passivation in perovskite solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(30): 2300610.
- [3] DOHYUN K, HYUNTAE C, WOOTEAK J, et al. Phase transition engineering for effective defect passivation to achieve highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 5(16), 2045-2055.
- [4] ZHANG J K, NIU X Q, PENG C, et al. Inhibiting ion migration through chemical polymerization and chemical chelation toward stable perovskite solar cells [J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(50): e202314106.

- [5] WANG H N, ZHENG Y F, ZHANG G D, et al. In situ dual-interface passivation strategy enables the efficiency of formamidinium perovskite solar cells over 25% [J]. Advanced Materials, 2024, 36(6): 2307855.
- [6] ZHU H W, SAM T, MUHAMMAD N L, et al. Longterm operating stability in perovskite photovoltaics [J]. Nature Reviews Materials, 2023(8): 569-586.
- [7] LOU Q, HAN Y F, LIU C, et al. π-conjugated small molecules modified SnO₂ layer for perovskite solar cells with over 23% efficiency [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(39): 2101416.
- [8] ZHANG Y, KONG T F, XIE H B, et al. Molecularly tailored SnO₂/Perovskite interface enabling efficient and stable FAPbI3 solar cells [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(3): 929-938.
- [9] ZHANG S C, SI H N, FAN W Q, et al. Graphdiyne: Bridging SnO₂ and perovskite in planar solar cells [J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(28): 11573-11582.
- [10] YAO D, SHEN W J, DONG W, et al. Chlorobenzenesulfonic potassium salts as the efficient multifunctional passivator for the buried interface in regular perovskite solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(20): 2200417.
- [11] SO Y P, ZHU K. Advances in SnO₂ for efficient and stable n-i-p perovskite solar cells [J]. Advanced Materials, 2022, 34(27): 2110438.
- [12] XU H, MIAO Y F, WEI N, et al. CsI enhanced buried interface for efficient and UV-robust perovskite solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12

(2): 2103151.

- [13] GAO Y, REN F M, SUN D R, et al. Elimination of unstable residual lead iodide near the buried interface for the stability improvement of perovskite solar cells
 [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 5(16): 2295-2303.
- [14] WANG R, XUE J J, MENG L, et al. Caffeine improves the performance and thermal stability of perovskite solar cells [J]. Joule, 2019, 3(6): 1464-1477.
- [15] ZHANG J J, FU J F, CHEN Q Y, et al. 3, 5difluorophenylboronic acid-modified SnO₂ as ETLs for perovskite solar cells: PCE>22.3%, T82>3 000 h
 [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433 (3) : 133744.
- [16] ZHANG Y, KONG T F, XIE H B, et al. Molecularly tailored SnO₂/perovskite interface enabling efficient and stable fapbi3 solar cells [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(3): 929-938.

- [17] ZHANG B, ZHENG X, VOZNYY O, et al. Multifunctional organic potassium salt additives as the efficient defect passivator for high-efficiency and stable perovskite solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(25): 2300932.
- [18] HSINHAN T, NIE W Y, BLANCON J C, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. Nature, 2016, 536: 312-316.
- [19] ZHU Z J 1, MAO K T, ZHANG K, et al. Correlating the perovskite/polymer multi-mode reactions with deep-level traps in perovskite solar cells [J]. Joule, 2022, 6(12): 2849-2868.
- [20] ZHANG C Y, SHEN X Q, CHEN M J, et al. Constructing a stable and efficient buried heterojunction via halogen bonding for inverted perovskite solar cells
 [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 13 (2) : 2203250.

Multifunctional Potassium Salt Regulation of SnO₂/Perovskite Buried Bottom Interface to Achieve Efficient and Stable Perovskite Solar Cells

Qiu Xijie, LUO Wenqiang, WU Hualin*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Perovskite solar cells are an emerging industry in today's energy development, but they have also encountered bottlenecks in their rapid development. The layered sandwich structure of solar cellsinevitably brings serious interface problems. Therefore, improving the interface transmission characteristics is a key step in improving the stability and photoelectric conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells. Interface modification or passivation is a simple and efficient means of achieving high-quality interface charge transfer. Here, potassium citrate (PC), due to its multiple passivation sites, is introduced as an efficient and simple multifunctional small molecule into the interface of tin dioxide (SnO₂)/perovskite in the electron transport layer of upright perovskite solar cells to optimize the interface problems in the solar cell. Firstly, the introduction of PC not only reacts with harmful hydroxyl groups on the surface of SnO2 in the electron transport layer, but also prevents water intrusion; It also coordinates with free lead ions on the lower surface of the perovskite layer as deep level defects and non-radiative recombination centers, effectively reducing the defect state density of the thin film, suppressing unsatisfactory non radiative recombination, and thus improving the crystallization quality of the thin film; Secondly, the hysteresis effect is also related to the photovoltaic conversion performance of solar cells, which can lead to performance variations under different lighting conditions. The introduction of potassium ions significantly reduces device hysteresis and improves the reproducibility of battery operation. Based on the modification of the buried interface by PC, the photoelectric conversion efficiency of the upright perovskite solar cell increased from the initial 21.33% to 24.29%. In addition, compared to the humidity stability of the control group for less than 300 h, the unpackaged devices in the target group maintained an initial efficiency of 81% after aging for 675 h in a humidity environment of $50\%\pm5\%$. This work provides a theoretical basis for the development of efficient and stable perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cells; defect state; passivation; potassium citrate; buried interface; sno₂; efficiency of photoelectric conversion; humidity stability

(学术编辑:常成)