

钙钛矿太阳能电池纳米纤维改性电子传输层研究

肖梓晨^{1,2,3}, 何世豪^{1,2,3}, 邱诚远^{1,2,3}, 邓攀^{1,2,3}, 张威^{1,2,3}, 戴维德仁^{1,2,3},
缙炎卓^{1,2,3}, 李金华^{1,2,3}, 尤俊^{1,2,3}, 王贤保^{1,2,3}, 林佺佑^{1,2,3}

(湖北大学 1. 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室; 2. 高分子材料湖北省重点实验室; 3. 材料科学与工程学院, 武汉 430062)

摘要: 二氧化锡(SnO₂)由于具有高透光率、高电子迁移率、良好的紫外稳定性以及可低温加工等优势, 作为电子传输材料在钙钛矿太阳能电池(PSC)中得到广泛应用。然而, 用商业胶体溶液制备的 SnO₂ 电子传输层仍然存在易团聚、缺陷多、能级不匹配等问题, 限制了器件性能和稳定性。本研究将一种高分子甲壳素纳米纤维(1,2-二苯甲酰氧基苯基甲壳素, DC)引入到 SnO₂ 前驱液中来改善 SnO₂ 薄膜质量, 系统研究了 DC 对前驱液、薄膜和器件性能的影响。实验结果表明, DC 添加剂能够有效抑制纳米颗粒团聚, 使前驱液分散得更均匀。改善后的 SnO₂ 薄膜的粗糙度更小, 能更好地被钙钛矿溶液浸润, 有利于 SnO₂ 与钙钛矿层形成更紧密的接触。同时, SnO₂ 薄膜中的氧空位缺陷被有效钝化, 缺陷占比降低至 30%, 进一步提升了薄膜质量。改进后 SnO₂ 电子传输层与钙钛矿层的能级匹配性更好, 载流子提取和传输性能得到优化。DC 改性后的 PSC 性能得到显著提升, 最优器件的光电转换效率达到 19.11%。本工作不仅解决了 SnO₂ 电子传输层在制备过程中的团聚问题, 而且为提高 PSC 能提供了理论指导与方法。

关键词: 二氧化锡; 电子传输层; 钙钛矿太阳能电池; 高分子; 光电转换效率

中图分类号: O649 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0828-07

Nanofiber-modified Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells

XIAO Zichen^{1,2,3}, HE Shihao^{1,2,3}, QIU Chengyuan^{1,2,3}, DENG Pan^{1,2,3}, ZHANG Wei^{1,2,3}, DAI Weideren^{1,2,3},
GOU Yanzhuo^{1,2,3}, LI Jinhua^{1,2,3}, YOU Jun^{1,2,3}, WANG Xianbao^{1,2,3}, LIN Liangyou^{1,2,3}

(1. Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Ministry of Education, Hubei University, Wuhan 430062, China; 2. Hubei Key Laboratory of Polymer Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Tin dioxide (SnO₂) is widely used in perovskite solar cell (PSC) as an electron transport material due to its high transmittance, high electron mobility, good UV stability, and low-temperature processing. However, SnO₂ electron transport layer prepared from commercial colloidal solution still faces some challenges such as easy agglomeration, defects, and energy level mismatch, limiting its performance and stability. This study improved the quality of SnO₂ films by introducing a polymer chitin nanofiber (1,2-dibenzoyloxyphenylchitin, DC) into the SnO₂ precursor solution, and systematically studied the effect of DC on the precursor solution, film and device performance.

收稿日期: 2023-12-14; 收到修改稿日期: 2024-02-27; 网络出版日期: 2024-03-08

基金项目: 湖北省自然科学基金(202211301201002); 武汉市科技计划(202211301251333)

Natural Science Foundation of Hubei Province of China (202211301201002); Wuhan Municipal Science and Technology Bureau of China (202211301251333)

作者简介: 肖梓晨(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: zichen_xiao@qq.com

XIAO Zichen (1999-), female, Master candidate. E-mail: zichen_xiao@qq.com

通信作者: 王贤保, 教授. E-mail: wxb@hubu.edu.cn; 林佺佑, 副教授. E-mail: Liangyou_Lin@hubu.edu.cn

WANG Xianbao, professor. E-mail: wxb@hubu.edu.cn;

LIN Liangyou, associate professor. E-mail: Liangyou_Lin@hubu.edu.cn

Experimental results showed that DC additive could effectively inhibit the agglomeration of SnO_2 nanoparticles, ensuring a more homogeneous dispersion in the precursor solution. The improved SnO_2 films had smaller roughness and could be better wetted by perovskite solution, which is beneficial to closer contact with the perovskite layer. Simultaneously, the oxygen vacancy defects in the SnO_2 films were effectively passivated, and the proportion of defects was reduced to 30%, further improving the quality of the films. Based on the improved energy level matching between the SnO_2 electron transport layer and the perovskite layer, the carrier extraction and transport performance was optimized. The performance of DC-modified PSC was significantly improved, and the photoelectric conversion efficiency of the optimal device reached 19.11%. This work not only overcomes the agglomeration problem of the SnO_2 electron transport layer during the preparation process, but also provides theoretical guidance and method for improving the performance of perovskite solar cells.

Key words: tin dioxide; electron transport layer; perovskite solar cell; polymer; photoelectric conversion efficiency

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(PSC)具有制造成本低、工艺简单、光电转换效率(PCE)高和适用性广等特点,在第三代新型太阳能电池中具有独特优势,有望成为下一代主流光伏技术之一。目前,单结钙钛矿太阳能电池的最高PCE已达到26.14%^[1]。尽管钙钛矿太阳能电池取得如此高的PCE,但是距离理论极限效率33.77%^[2]仍有一定距离,这是由于现有的PSC器件仍存在表面和内部缺陷、光谱吸收范围有限、光生载流子非辐射复合等问题^[3]。除此之外,PSC的稳定性也是其商业化的阻碍之一^[4-5]。对于PSC器件而言,电子传输层(ETL)至关重要,其质量及其与钙钛矿(PVSK)层间的界面对器件的稳定性和光电性能都有很大影响^[6-7]。选择合适的ETL材料、表面改性和优化制备工艺可以显著改善器件的PCE和长期稳定性^[8]。 TiO_2 作为一种优异的光催化剂,是最常用的ETL材料^[9],具有稳定性高、无毒性等优点。但 TiO_2 传输层通常在高温下制备,光学带隙较小,在紫外光照下 TiO_2 中的氧空位缺陷会导致器件性能衰退^[10]。因此,研究者们开发了很多其他材料体系用作ETL,例如 SnO_2 ^[11]、 ZnO ^[12]、富勒烯衍生物PCBM^[10]等。在金属氧化物ETL材料中, SnO_2 比 TiO_2 具有更合适的能级排列和更好的稳定性^[5],且 SnO_2 的电子迁移率高达 $240\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。然而,以 SnO_2 作为PSC的ETL仍然面临许多挑战:1)在广泛使用的 SnO_2 胶体分散液中, SnO_2 纳米粒子容易自发形成团聚^[13];2)由 SnO_2 制备的ETL薄膜通常含有氧空位引起的表面缺陷^[14];3) SnO_2 /钙钛矿界面能垒不匹配和晶体质量差都会降低器件性能^[15]。

目前,已经有很多学者深入研究尝试解决上述问题,如对 SnO_2 进行元素掺杂和表/界面改性等。Zhao等^[16]将植酸钾(PP)作为添加剂加入到 SnO_2 前驱液中,PP可以优化 SnO_2 中的Sn悬挂键,改善

SnO_2 和钙钛矿之间的能级匹配性。PP水解后,扩散的 K^+ 能够填充钙钛矿结构中的晶格缺陷,提高钙钛矿的结晶度,抑制电荷非辐射复合损失。最终,PP改性后的PSC器件的PCE从20.14%提高到22.14%。You等^[17]将一种生物聚合物肝素钾添加进 SnO_2 前驱液,不仅能够稳定分散 SnO_2 胶体,还通过诱导混合阳离子钙钛矿的垂直排列晶体生长加强了ETL和钙钛矿层之间的界面接触,最终基于刚性和柔性基板器件的平均PCE分别高达23%和19.47%。Guo等^[18]使用 InCl_3 同时掺杂ETL并钝化ETL/PVSK界面, Cl^- 不仅可以有效改善 SnO_2 的缺陷,还能与钙钛矿中的Pb形成 PbCl_2 ,提高界面载流子传输。同时In可以提高 SnO_2 ETL的载流子迁移率,使器件的最高PCE达到20.8%,短路电流(J_{sc})达到 $24.12\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。该研究为制备高质量 SnO_2 ETL提供了有效方法。

为钝化 SnO_2 ETL的内部缺陷,提高PSC器件的光电性能,本研究选择引入一种高分子甲壳素纳米纤维(1,2-二苯甲酰氧基苯基甲壳素,DC)为添加剂,来减少 SnO_2 ETL缺陷,使其与PVSK层能级更匹配,进而提升器件的PCE。

1 实验方法

1.1 实验试剂

掺氟 SnO_2 导电玻璃(FTO, $6\sim 8\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$,膜厚550 nm)、2,2',7,7'-四[N,N'-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD,纯度99.99%)、玻璃清洗剂购自辽宁优选新能源科技有限公司。碘化铅(PbI_2 ,纯度99.999%)、溴化铅(PbBr_2 ,纯度99.999%)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。丙酮(AR)、乙醇(AR)购自国药集团。 SnO_2 胶体

溶液(15%)购自阿法埃莎(中国)化工有限公司。碘甲脒(FAI, 纯度 99.99%)、溴甲胺(MABr, 纯度 99.5%)购自辽宁优选科技有限公司。氯甲胺(MACl, 纯度 99.90%)购自西安宝莱特光电科技有限公司。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (Li-TFSI, 纯度 99.95%)、碘化铯(CsI, 纯度 99.999%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度 99.5%)、二甲基亚砜(DMSO, 纯度 99.5%)、氯苯(纯度 99.8%)、4-叔丁基吡啶(*t*-BP, 纯度 99%)、乙腈(纯度 99.8%)、异丙醇(IPA, 纯度 99.5%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。金(Au, 纯度 99.999%)购自中诺新材料科技有限公司。

1.2 钙钛矿太阳能电池的制备

1.2.1 二氧化锡溶液的制备

将 SnO_2 胶体溶液和超纯水以 1 : 5 的体积比例混合, 在搅拌台上搅拌 30 min。 SnO_2 -DC 溶液的制备方法如下: 以 1 : (5- x) : x 的体积比混合氧化锡、水和 DC 分散液(质量分数 1%), 其中 x 的取值分别为 2.5、1.0 和 0.5, DC 对应添加比例 50%、20%和 10%。这里的百分比表示 DC 分散液相对于水的体积比, 例如当 $x=2.5$ 时, DC 分散液体积占水的 50%。

1.2.2 电子传输层的制备

使用玻璃清洗剂、丙酮、乙醇依次超声清洗 FTO 基板 30 min; 再将 FTO 基板置于紫外线臭氧(UVO)中处理 5 min。 SnO_2 溶液配好后, 使用 0.22 μm 的聚四氟乙烯(PTFE)过滤头过滤。以 4000 r/min 的转速在清洗好的 FTO 玻璃基底上旋涂 30 s, 然后在 150 $^\circ\text{C}$ 加热台上退火 30 min, 自然冷却至室温。

1.2.3 钙钛矿薄膜的制备

按 FAI (1.050 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 PbI_2 (1.205 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、MABr (0.195 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 PbBr_2 (0.185 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的比例称量药品, 以 $V(\text{DMF}) : V(\text{DMSO})=4 : 1$ 添加溶剂, 搅拌 2 h 后添加 CsI (0.065 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 再搅拌 2 h。采用一步法旋涂钙钛矿溶液: 先以 2000 r/min 转速旋涂 10 s, 然后再以 4000 r/min 转速旋涂 20 s。在旋涂过程的最后 1 s 滴加 200 μL 氯苯。旋涂结束后, 将涂布钙钛矿薄膜的玻璃基底在 100 $^\circ\text{C}$ 加热台退火 30 min, 自然冷却至室温。

1.2.4 空穴传输层和背电极的制备

将 72.3 mg Spiro-OMeTAD 溶解到 1 mL 氯苯中, 然后加入 17.5 μL 520 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Li-TFSI 的乙腈溶液和 29 μL *t*-BP。将配制好的 Spiro-OMeTAD 溶液以 4000 r/min 的转速在钙钛矿薄膜上旋涂 30 s。最后, 在顶部沉积 80 nm 厚的 Au 层作为电极。

1.2.5 外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)样品的制备

采用 1.2.1 和 1.2.2 相同的步骤制备电子传输层。

制备 1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PbI_2 的 DMF/DMSO($V(\text{DMF}) : V(\text{DMSO})=9 : 1$)溶液, 搅拌 3 h。同时称取 90 mg FAI 和 9 mg MACl 溶于 1 mL IPA 中, 搅拌 1 h。先将 PbI_2 溶液以 1500 r/min 转速在 ETL 上旋涂 30 s, 然后在 70 $^\circ\text{C}$ 退火 1 min。再将 FAI 和 MACl 的混合溶液以 2000 r/min 转速旋涂 30 s。最后将形成的钙钛矿薄膜转移到湿度为 30%~40%的环境空气中, 150 $^\circ\text{C}$ 退火 15 min。后续空穴传输层和背电极的制备同 1.2.4。

2 结果与讨论

为了筛选出 DC(分子结构如补充材料图 S1 所示)的最佳添加比例, 制备了多批次不同 DC 添加比例的器件。具体测试方法见补充材料, 其 PCE 统计图见补充材料图 S2。在本研究中, 初步确定采用 20% 的添加比例作进一步研究。为便于叙述, 后文中 SnO_2 和 SnO_2 -DC 分别代表原始和最佳添加比例 DC 改性的 SnO_2 样品。

2.1 DC 对 SnO_2 前驱液的影响

为了探究 DC 对 SnO_2 前驱液的影响, 采用动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)探究了 SnO_2 纳米颗粒尺寸的变化(图 1(a))。添加 DC 后, SnO_2 的平均粒径从初始的 10.93 nm 减小到 7.53 nm, 表明添加 DC 有利于分散团聚的 SnO_2 胶体粒子^[18]。原始 SnO_2 前驱液的粒径主要分布在 9~13 nm, 其中包括 SnO_2 纳米颗粒和低聚物, 而添加 DC 后前驱液粒径主要分布在 6~9 nm, 这可能是因为 DC 与 SnO_2 之间的氢键可以有效解聚 SnO_2 低聚物。通过测定 Zeta 电位来表征表面电荷, 以评估胶体分散体系的稳定性。添加 DC 后, SnO_2 前驱液的 Zeta 电位从原始溶液的 -61.0 mV 升高至 -63.9 mV, 表明添加 DC 能够提高 SnO_2 纳米颗粒之间的排斥力, 从而使 SnO_2 前驱液分散得更均匀。

2.2 DC 对 SnO_2 薄膜的影响

DC 的分子结构中含有亲水基团羟基, 有助于提高钙钛矿溶液在 SnO_2 薄膜表面的浸润性。DMF 是常见钙钛矿溶液的溶剂, 图 1(b)为 SnO_2 ETL 和 SnO_2 -DC ETL 薄膜与 DMF 的接触角。添加 DC 后, 接触角由 12.8 $^\circ$ 减小至 4.8 $^\circ$, 表明改性 ETL 薄膜表面显著提升了 DMF 的浸润和铺展性能, 为后续钙钛矿生长和形成更为优质的钙钛矿薄膜提供了有利条件^[19]。

颗粒分散均匀, 粒径更小的前驱液有望在旋涂过程中获得更均匀致密的薄膜。图 1(c, d)为 SnO_2

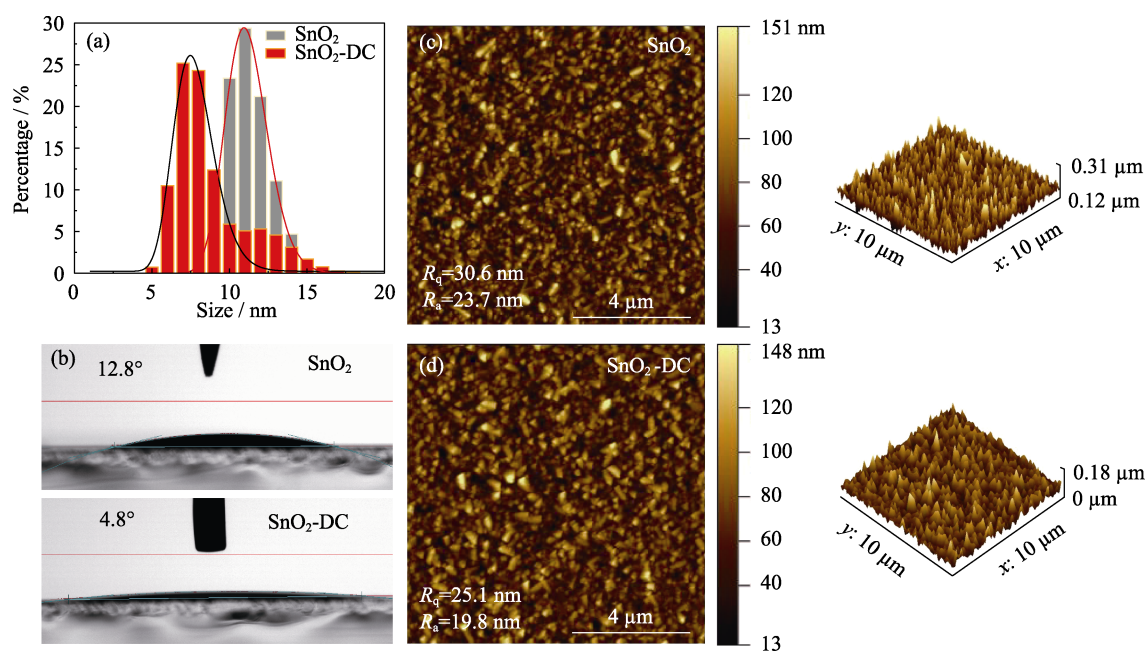


图 1 SnO₂ 和 SnO₂-DC 的(a)前驱液粒径统计分布图, (b)薄膜表面 DMF 接触角照片和(c, d)原子力显微镜图像

Fig. 1 (a) DLS spectra of precursors, (b) DMF contact angles, and (c, d) AFM topographical images of SnO₂ and SnO₂-DC films
Colorful figures are available on website

ETL 和 SnO₂-DC ETL 薄膜的原子力显微镜(AFM)图像。AFM 结果表明, SnO₂-DC ETL 薄膜的表面平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_q 明显减小, 分别从 23.7 和 30.6 nm 减小至 19.8 和 25.1 nm, 表面平滑度显著提升, 与图 S3 薄膜的表面扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)照片一致。这表明引入 DC 后 SnO₂ ETL 具备更光滑的表面^[20], 能够与钙钛矿层形成更好的界面接触, 从而促进载流子的提取并抑制电荷非辐射复合。添加 DC 后 SnO₂ ETL 的表面性能得到极大改善, 这有利于高质量钙钛矿薄膜的生长和载流子的有效分离与传输。

为了深入研究 DC 与 SnO₂ 之间的相互作用, 采用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)对 SnO₂-DC 及 SnO₂ 薄膜进行 Sn 和 O 元素分析, 结果如图 2(a, b)所示。与原始 SnO₂ 薄膜相比, SnO₂-DC 薄膜中 Sn3d_{3/2} 和 Sn3d_{5/2} 对应峰发生偏移, 结合能分别由 494.0 和 486.0 eV 升高至 494.6 和 486.1 eV, 这可能源于 SnO₂ 与 DC 相互作用, 使 Sn 原子周围的电子密度变小。这表明引入 DC 改变了 SnO₂ 周围的化学环境, 影响了 Sn 原子的电子结构。这种改变可能涉及 DC 与 SnO₂ 之间的相互作用, 导致电子密度变化。O1s XPS 谱图的拟合结果中, 原始 SnO₂ 薄膜和 SnO₂-DC 薄膜均有两个拟合峰, 其中 529.9 eV 处的峰归属于晶格氧的特征峰, 而 531.4 eV 处的峰则与缺陷氧相关^[11]。与原始

SnO₂ 相比, SnO₂-DC 中缺陷氧占比从 36%降低至 30%, 这表明 DC 能够有效钝化 SnO₂ 中的氧空位缺陷^[20]。

通过紫外光电子能谱(Ultraviolet Photo-electron Spectroscopy, UPS)进一步探究 DC 对 SnO₂ 能级的影响。如图 2(c, d)所示, 由 UPS 图谱可以得到二次电子截止边 $E_{\text{cut off}}$ 和费米边 E_{VBM} 的位置。原始 SnO₂ 和 SnO₂-DC 的 $E_{\text{cut off}}$ 分别为 14.42 和 14.72 eV, E_{VBM} 分别为 1.96 和 1.86 eV。因此, 由激发源 He I (21.22 eV) 可以计算得出, 原始 SnO₂ 和 SnO₂-DC 的价带顶(VBM)位置分别为 -8.76 和 -8.36 eV。如图 2(e)所示, 从 Tauc 图谱计算出 SnO₂ 的光学带隙为 4.37 eV, 因此可以确定导带底(CBM)位置为 -4.39 eV。相应地, 可以算出 SnO₂-DC 的光学带隙为 4.24 eV, CBM 位置为 -4.12 eV, 如图 2(f)所示。根据上述结果, 可得出基于原始 SnO₂ 和 SnO₂-DC PSC 器件的能级位置示意图, 如图 3(a)所示。可以看出, SnO₂-DC ETL 的 CBM(-4.12 eV)略低于钙钛矿薄膜(-3.89 eV)^[21]。加入 DC 使 ETL 与钙钛矿薄膜之间的能级匹配更好^[20], 这不仅有利于电子的提取和传输, 还能有效避免界面处电子和空穴复合^[22]。

2.3 DC 对器件的影响

图 3(b)是 FTO/ETL/Au 器件的电流密度-电压(J - V)曲线, 其斜率可反映薄膜电导率的变化, SnO₂-DC 薄膜的电导率比原始 SnO₂ 薄膜有所提升, 这种改进可以归因于 DC 钝化了 SnO₂ 的缺陷^[23]。

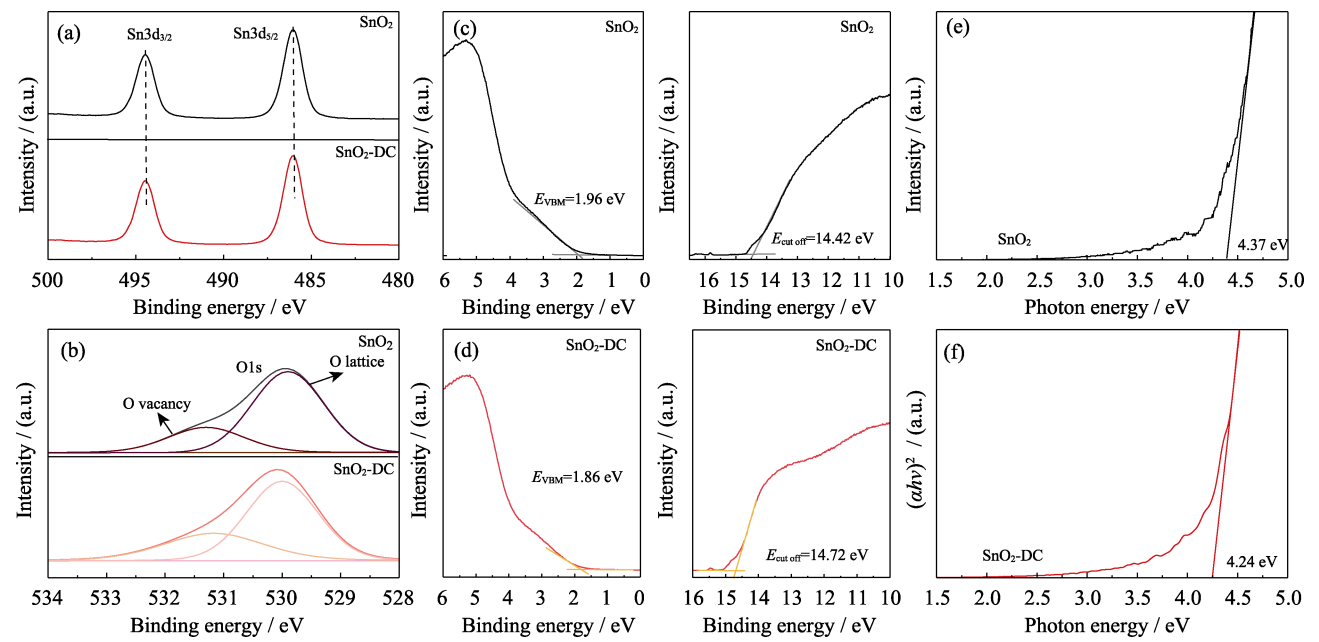


图2 SnO₂和SnO₂-DC薄膜的光电特性

Fig. 2 Photoelectric properties of SnO₂ and SnO₂-DC films

(a) Sn3d and (b) O1s XPS spectra of SnO₂ and SnO₂-DC films; UPS spectra of (c) SnO₂ and (d) SnO₂-DC films; Tauc plots of (e) SnO₂ and (f) SnO₂-DC films; Colorful figures are available on website

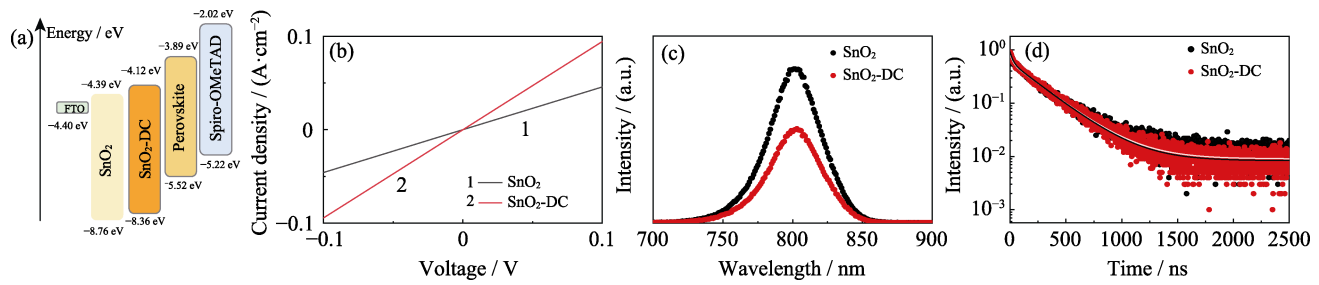


图3 薄膜的能级结构、界面传输和载流子复合特性

Fig. 3 Energy levels, interface transport, and carrier recombination characteristics of films

(a) Energy diagram of FTO, SnO₂, SnO₂-DC, perovskite and spiro-OMeTAD; (b) Conductivities of SnO₂ and SnO₂-DC films; (c) PL and (d) TRPL spectra of SnO₂ and SnO₂-DC films; Colorful figures are available on website

为了深入了解 PVS_K 层载流子的复合状态, 分别对 SnO₂/PVS_K 和 SnO₂-DC/PVS_K 进行稳态光致发光谱图(Photoluminescence Spectroscopy, PL, 图 3(c)) 和时间分辨光致发光谱图(Time-resolved Photoluminescence, TRPL, 图 3(d))表征。图 3(c)中, 与原始 SnO₂上制备的钙钛矿样品相比, 在 SnO₂-DC上制备的钙钛矿薄膜的荧光峰强度更低, 意味着引入 DC 使电子从钙钛矿层到电子传输层的提取和传输更加充分^[24]。根据图 3(d)结果, 通过双指数函数 $I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t\tau_1^{-1}) + A_2 \exp(-t\tau_2^{-1})$ 拟合获得了钙钛矿薄膜的载流子寿命(表 1)。其中, I_0 是常数; A_1 、 A_2 反映衰变幅度; τ_1 是快衰减分量, 与钙钛矿层的电荷提取相关; τ_2 代表慢衰减分量, 与钙钛矿层的电荷非辐射复合相关^[11]。结果表明, SnO₂ 和 SnO₂-DC 样品的 τ_1 分别为 24.36 和 22.11 ns, 载流子提取寿命显著

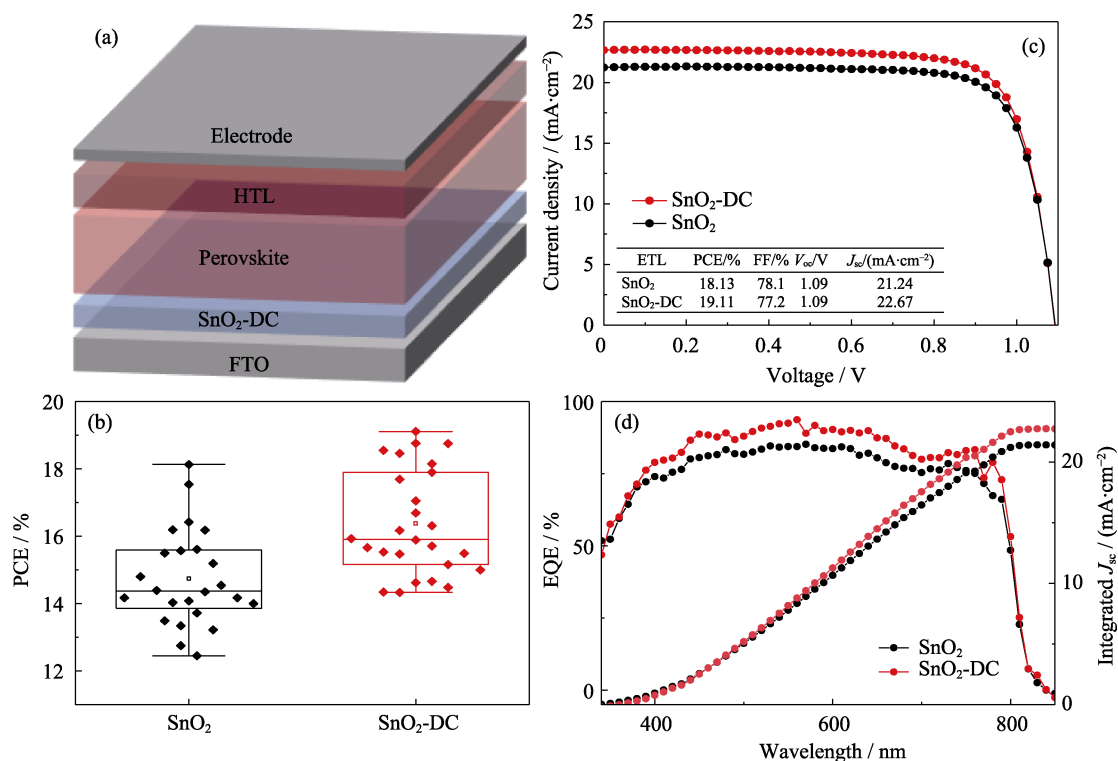
缩短, 与 PL 减弱结果吻合, 说明引入 DC 可以有效优化电子提取和传输, 这可归因于钙钛矿薄膜质量更高和能级排列更匹配而产生的协同作用。但补充材料图 S4 钙钛矿薄膜的 SEM 照片中, 钙钛矿薄膜表面差异不大, 因此电子提取和传输性能改进主要归因于 DC 优化了 SnO₂ 以及界面。

PSC 器件结构示意图如图 4(a)所示。鉴于 DC 改性的 SnO₂ 具备以上诸多优异性能, 制备了多批次基于 SnO₂ 和 SnO₂-DC 的 PSC 器件用于对比

表 1 TRPL 的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of TRPL

ETL	$A_1/\%$	τ_1/ns	$A_2/\%$	τ_2/ns	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$
SnO ₂	0.30	24.36	0.57	268.80	9.31
SnO ₂ -DC	0.27	22.11	0.56	273.59	8.60

图 4 基于 SnO₂ 和 SnO₂-DC PSC 器件的光电性能Fig. 4 Photovoltaic performance of PSC based on SnO₂ and SnO₂-DC(a) Schematic structure; (b) Statistical distributions of PCE; (c) J - V curves; (d) EQE spectra; Colorful figures are available on website

添加 DC 对器件性能的改善。图 4(b)是器件 PCE 的统计图; 图 4(c)是器件的 J - V 曲线, 详细的光伏参数见附表 S1。基于 SnO₂-DC 的 PSC 具有更高的 J_{sc} , 这可归因于 SnO₂-DC ETL 更致密, 与钙钛矿层间界面接触更优。为了量化对比 SnO₂ 和 SnO₂-DC 器件的回滞现象(图 S5), 计算了滞后指数(HI)。SnO₂ 器件表现出明显的滞后, HI 为 0.079, 而 SnO₂-DC 器件的 HI 只有 0.004, 相关参数见补充材料表 S2。HI 明显降低表明 DC 可以有效消除器件的回滞现象, 这归因于 SnO₂-DC ETL 和钙钛矿层界面处的缺陷减少。

原始 SnO₂ 和 SnO₂-DC 的 PSC 的 EQE 谱图如图 4(d)所示。添加 DC 后, PSC 的 EQE 积分 J_{sc} 从 21.37 mA·cm⁻² 增加到 22.81 mA·cm⁻², 与 J - V 曲线的测量结果一致。

3 结论

本研究通过引入高分子甲壳素纳米纤维 DC 到 SnO₂ 前驱液中, 制备了 DC 改性的 SnO₂ 薄膜, 系统研究了 DC 对前驱液、薄膜和器件性能的影响。实验结果表明, 加入 DC 添加剂能有效解聚前驱液中的 SnO₂ 低聚物, 使 SnO₂ 颗粒在前驱液中分散更均匀。改进后的 SnO₂-DC 薄膜表面更加平整, 能更好地被钙钛矿溶液浸润, 同时 SnO₂ 薄膜的氧空位缺陷被有

效钝化, 缺陷氧占比降低至 30%。此外, 引入 DC 还改善了 SnO₂ 与钙钛矿层的能级匹配性, 促进了电子的提取和传输, 抑制了界面处电荷的非辐射复合, 使器件的 PCE 得到大幅提升, 器件最优 PCE 达到 19.11%。改进后的器件回滞现象得到抑制, HI 降低至 0.004。本研究为进一步优化基于 SnO₂ 的 PSC 的性能提供了有效途径, 为实现高效稳定的 PSC 提供了理论指导与方法。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230578> 查看。

参考文献:

- [1] The National Renewable Energy Laboratory. Best-research-cell-efficiencies Chart. [2023-12-14]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] RÜHLE S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 2016, **130**: 139.
- [3] LUO D, SU R, ZHANG W, *et al.* Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. *Nature Reviews Materials*, 2019, **5**(1): 44.
- [4] KIM M C, AHN N, LIM E, *et al.* Degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite materials by localized charges and its polarity dependency. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(19): 12075.
- [5] ALTINKAYA C, AYDIN E, UGUR E, *et al.* Tin oxide electron-selective layers for efficient, stable, and scalable perovskite solar

- cells. *Advanced Materials*, 2021, **33**(15): e2005504.
- [6] YANG W S, NOH J H, JEON N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234.
- [7] KIM M R, MA D. Quantum-dot-based solar cells: recent advances, strategies, and challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(1): 85.
- [8] PARK S Y, ZHU K. Advances in SnO₂ for efficient and stable n-i-p perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2022, **34**(27): e2110438.
- [9] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, **501**(7467): 395.
- [10] HUANG A, LEI L, ZHU J, *et al.* Achieving high current density of perovskite solar cells by modulating the dominated facets of room-temperature DC magnetron sputtered TiO₂ electron extraction layer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(3): 2016.
- [11] DONG H, WANG J, LI X, *et al.* Modifying SnO₂ with polyacrylamide to enhance the performance of perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(29): 34143.
- [12] ZHANG P, WU J, ZHANG T, *et al.* Perovskite solar cells with ZnO electron-transporting materials. *Advanced Materials*, 2018, **30**(3): 1703737.
- [13] XIONG L, GUO Y, WEN J, *et al.* Review on the application of SnO₂ in perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(35): 1802757.
- [14] RAO H S, CHEN B X, LI W G, *et al.* Improving the extraction of photogenerated electrons with SnO₂ nanocolloids for efficient planar perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**(46): 7200.
- [15] STOLTERFOHT M, CAPRIOGLIO P, WOLFF C M, *et al.* The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(9): 2778.
- [16] ZHAO D, ZHANG C, ZHAO M, *et al.* A comprehensive optimization strategy: potassium phytate-doped SnO₂ as the electron-transport layer for high-efficiency perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10**(19): 7641.
- [17] YOU S, ZENG H, KU Z, *et al.* Multifunctional polymer-regulated SnO₂ nanocrystals enhance interface contact for efficient and stable planar perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2020, **32**(43): e2003990.
- [18] GUO X, DU J, LIN Z, *et al.* Enhanced efficiency and stability of planar perovskite solar cells using SnO₂:InCl₃ electron transport layer through synergetic doping and passivation approaches. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **407**: 127997.
- [19] WEI J, GUO F, WANG X, *et al.* SnO₂-in-polymer matrix for high-efficiency perovskite solar cells with improved reproducibility and stability. *Advanced Materials*, 2018, **30**(52): e1805153.
- [20] MENG Y, LIU C, CAO R, *et al.* Pre-buried ETL with bottom-up strategy toward flexible perovskite solar cells with efficiency over 23%. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(28): 2214788.
- [21] LIN L, JONES T W, WANG J T W, *et al.* Strategically constructed bilayer tin (IV) oxide as electron transport layer boosts performance and reduces hysteresis in perovskite solar cells. *Small*, 2020, **16**(12): 1901466.
- [22] RAOUI Y, EZ-ZAHRAOUI H, KAZIM S, *et al.* Energy level engineering of charge selective contact and halide perovskite by modulating band offset: mechanistic insights. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **54**: 822.
- [23] YI Z, LI X, XIAO B, *et al.* Dual-interface engineering induced by silane coupling agents with different functional groups constructing high-performance flexible perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **469**: 143790.
- [24] XIONG Z, LAN L, WANG Y, *et al.* Multifunctional polymer framework modified SnO₂ enabling a photostable α -FAPbI₃ perovskite solar cell with efficiency exceeding 23%. *ACS Energy Letters*, 2021, **6**(11): 3824.

补充材料:

钙钛矿太阳能电池纳米纤维改性电子传输层研究

肖梓晨^{1,2,3}, 何世豪^{1,2,3}, 邱诚远^{1,2,3}, 邓攀^{1,2,3}, 张威^{1,2,3}, 戴维德仁^{1,2,3},
缙炎卓^{1,2,3}, 李金华^{1,2,3}, 尤俊^{1,2,3}, 王贤保^{1,2,3}, 林佺佑^{1,2,3}

(湖北大学 1. 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室; 2. 高分子材料湖北省重点实验室; 3. 材料科学与工程学院, 武汉 430062)

S1 实验表征及测试

使用 Zetasizer Nano ZS 纳米粒度电位仪测定颗粒粒度及分子大小及 Zeta 电位。使用德国 K-12 界面张力仪拍摄接触角图像。使用 Bucker 公司的 Dimension Edge 原子力显微镜(AFM)和日本 JEOL 公司, JEM-6510LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌。采用日本岛津公司的 UV-VIS-DRS, Shimadzu UV-3600 紫外可见光谱仪测量样品的紫外-可见吸收光谱。采用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析样品的元素结合能信息和测量材料价态、逸出功等相关信息。使用美国 PerkinElmer 公司的 FluoTime300 高性能荧光寿命和稳态光谱仪得到稳态光致发光和时间分辨光致发光光谱, 激发波长为 485 nm, 最高峰值时的发射波长为 800 nm。Newport OrielSol 3AClassAAA, 64023A 提供一个模拟太阳光 AM1.5G, 2400 数字源表(美国 Keithley2400)。记录扫描电压与输出电流之间的关系。使用 newport OE-200B 测量外量子效率(EQE)。

S2 附图

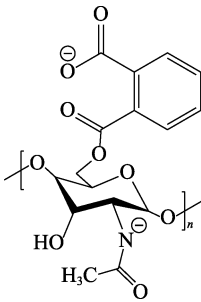


图 S1 1,2-二苯甲酰氧基苯基甲壳素(DC)的分子结构
Fig. S1 Molecular structure of 1,2-dibenzoyloxyphenyl chitosan(DC)

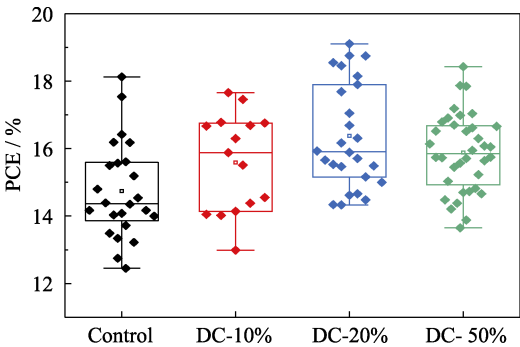


图 S2 基于 10%、20%、50%添加比例的钙钛矿器件 PCE 统计数据
Fig. S2 PCE distribution histogram of the control, DC-10%, DC-20% and DC-50% modified PSCs

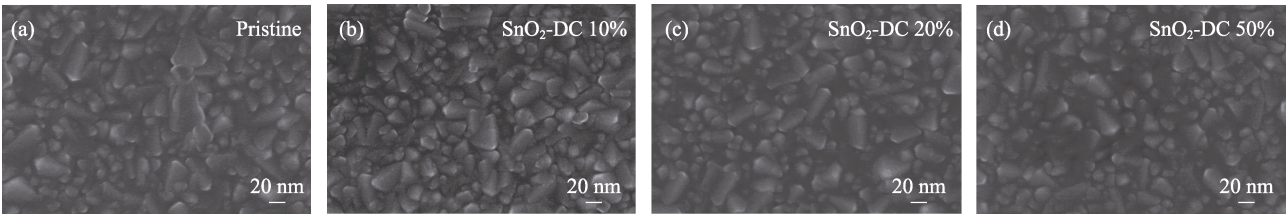


图 S3 原始和 DC 改性 SnO₂ 薄膜的 SEM 照片
Fig. S3 Top-view SEM images of pristine and DC modified SnO₂ films

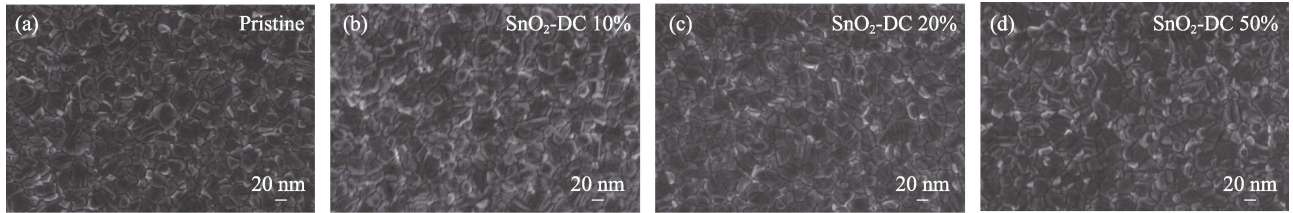
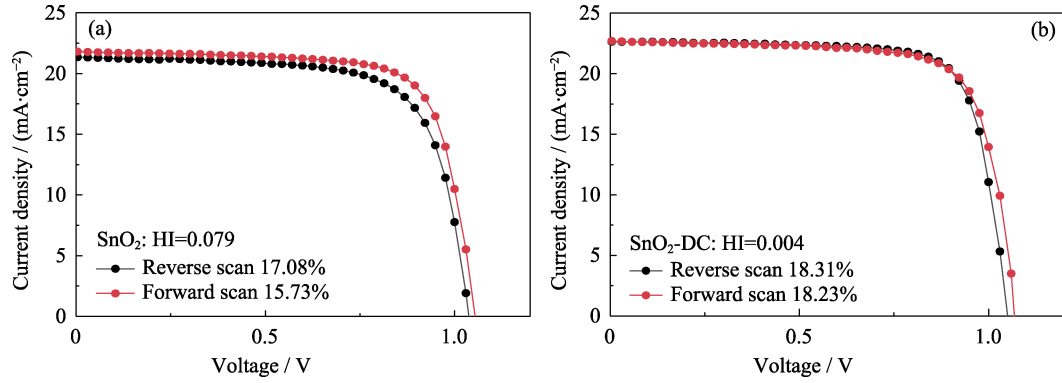
图 S4 基于原始和 DC 改性 SnO₂ 薄膜上制备的钙钛矿层 SEM 照片Fig. S4 Top-view SEM images of the perovskite films on pristine and DC modified SnO₂ films图 S5 基于(a) SnO₂ 和(b) SnO₂-DC 器件的正反扫 J - V 曲线Fig. S5 J - V curves of PSCs from both forward and reverse scans

表 S1 图 4(d)中各项参数的平均值和标准差

Table S1 Device performance parameters extracted from Fig. 4(d)

ETL	PCE/%	FF/%	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	PCE _{max} /%	PCE _{min} /%	PCE _{mean} /%
SnO ₂	14.74±1.43	69.77±4.47	1.03±0.02	20.46±0.84	18.13	12.45	14.74292
SnO ₂ -DC	16.37±1.55	72.55±4.20	1.05±0.02	21.38±0.68	19.11	14.33	16.37923

表 S2 图 S5 中的各项光伏参数和滞后指数(HI)

Table S2 Photovoltaic parameters of PSCs measured under reverse or forward scan

ETL	Scan direction	PCE/%	FF/%	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	HI
SnO ₂	Reverse	17.08	74.5	1051.9	21.80	0.079
	Forward	15.73	71.0	1036.9	21.36	
SnO ₂ -DC	Reverse	18.31	77.1	1048.4	22.64	0.004
	Forward	18.23	75.1	1068.4	22.71	