

安赛蜜修饰 SnO₂ 电子传输层对钙钛矿 太阳能电池性能的影响

胡清豪¹, 刘兴翀¹, 彭永珊¹, 侯孟君¹, 何堂贵², 汤安民²

(1. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500; 2. 眉山捷升光伏科技有限公司, 眉山 620200)

摘要: 作为钙钛矿太阳能电池(PSCs)的电子传输层(ETL)材料, 二氧化锡(SnO₂)表面及晶界处的氧空位缺陷会引发非辐射复合, 从而限制器件效率的进一步提升。本研究提出了一种低成本、高效的安赛蜜(ACE-K)修饰 ETL 策略。研究表明, ACE-K 分子中的 C=O 和 S=O 与 SnO₂ 表面未配位 Sn⁴⁺ 相互作用, 显著钝化了 SnO₂ 的氧空位缺陷, 薄膜电导率由 $4.60 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升至 $6.23 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。同时 ACE-K 修饰改善了 SnO₂ 薄膜的粗糙度(20.6 nm 降低至 14.0 nm)和润湿性, 为钙钛矿薄膜生长提供了更优质的基底。基于此 ETL 生长的钙钛矿薄膜晶粒尺寸从 970.90 nm 增大到 1071.20 nm, 且薄膜吸光能力得到增强。空间限制电流(SCLC)测试发现优化后薄膜缺陷密度从 $4.84 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 降低至 $3.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 电化学阻抗谱(EIS)测试也证实载流子输运过程中的非辐射复合得到明显抑制。最终 PSCs 的光电转换效率(PCE)从 19.27% 提升至 21.60%。此外, 未封装的 ACE-K 修饰器件在氮气氛围下储存 2160 h 后, 仍能保持初始效率的 91.67%, 展现出优异的长期稳定性。

关键词: 二氧化锡; 钙钛矿太阳能电池; 修饰改性; 缺陷钝化; 安赛蜜

中图分类号: TM914 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1261-07

Effect of Acesulfame Potassium Modified SnO₂ Electron Transport Layer on Performance of Perovskite Solar Cells

HU Qinghao¹, LIU Xingchong¹, PENG Yongshan¹, HOU Mengjun¹, HE Tanggui², TANG Anmin²

(1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Meishan Leascend Photovoltaic Technology Co., Ltd., Meishan 620200, China)

Abstract: Oxygen vacancy defects at the surface and grain boundaries of tin dioxide (SnO₂), an electron transport layer (ETL) material for perovskite solar cells (PSCs), can induce non-radiative recombination, thereby limiting further improvements in device efficiency. This study proposes a low-cost and efficient strategy for modifying the ETL using acesulfame potassium (ACE-K). The results demonstrated that the C=O and S=O groups in ACE-K molecules interact with the undercoordinated Sn⁴⁺ on the SnO₂ surface, significantly passivating the oxygen vacancy defects in SnO₂. Electrical conductivity of the film increased from $4.60 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $6.23 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Moreover,

收稿日期: 2025-01-13; 收到修改稿日期: 2025-05-05; 网络出版日期: 2025-05-22

基金项目: 四川省科技项目(2024ZDZX0030); 成都市科技项目(2024-JB00-00010-GX); 四川省产教融合示范项目(川财教[2022]106号)

Sichuan Science and Technology Program (2024ZDZX0030); Chengdu Science and Technology Program (2024-JB00-00010-GX); Sichuan Demonstration Project for the Integration of Industry and Education (Chuan Cai Jiao [2022] No. 106)

作者简介: 胡清豪(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: 2073147278@qq.com

HU Qinghao (1998-), female, Master candidate. E-mail: 2073147278@qq.com

通信作者: 刘兴翀, 副教授. E-mail: liuxingchong@126.com

LIU Xingchong, associate professor. E-mail: liuxingchong@126.com

ACE-K modification improved roughness (from 20.6 nm to 14.0 nm) and wettability of the SnO_2 film, providing a better substrate for perovskite film growth. Consequently, the perovskite films grown on this optimized ETL enlarged grain sizes from 970.90 nm to 1071.20 nm and enhanced light absorption capability. Space-charge-limited current (SCLC) measurements revealed that the defect density decreased from $4.84 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $3.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, while electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirmed a significant suppression of non-radiative recombination during charge carrier transport. Ultimately, power conversion efficiency (PCE) of the PSCs improved from 19.27% to 21.60%. In addition, unpackaged ACE-K modified PSCs maintained 91.67% of initial PCE after 2160 h stored in N_2 , showing excellent long term stability.

Key words: tin dioxide; perovskite solar cell; modification; defect passivation; acesulfame potassium

近年来, PSCs 由于本身优异的光伏性能和简单的制备工艺而备受关注, 在光电转换效率(PCE)和稳定性方面取得了突飞猛进的进步^[1-3]。自 2009 年 Kojima 等^[4]利用钙钛矿材料作为光吸收层开发出 PCE 为 3.81% 的敏化太阳能电池以来, PSCs 的 PCE 在较短时间内持续提高, 2024 年达到美国国家可再生能源实验室(NREL)认证的 26.95%^[5], 逐渐接近 Shockley-Queisser 预测的理论极限 33.7%^[6]。然而, 器件的长期稳定性仍然是限制其实际应用的关键挑战之一, 优化 ETL 性能可以有效提高 PSCs 的 PCE 和稳定性。

SnO_2 具有高电子迁移率、低温可加工性和高透光率等优点, 在 ETL 领域脱颖而出^[7-9]。然而在制备 SnO_2 ETL 的过程中, 通常会在 SnO_2 的表面和内部形成大量锡间隙缺陷(Sn_i)和氧空位缺陷(O_v), 这些缺陷会捕获电荷, 导致严重的复合损失, 从而限制 PSCs 的 PCE^[10-11]。Parida 等^[12]用四甲基氯化铵(TMACl)修饰 SnO_2 ETL, TMA 和 Cl^- 协同钝化了 SnO_2 表面的 O_v , 抑制了钙钛矿层和 SnO_2 ETL 界面的载流子复合, 提高了电子的传输和提取效率, 最终 PCE 从 12.05% 提升到 13.84%。Dong 等^[13]使用低成本、水溶性非离子聚合物聚丙烯酰胺(PAM)改性 SnO_2 , 极大地改善了 SnO_2 薄膜的均匀性、润湿性和电子迁移率, 最终 SnO_2 改性后 PSCs 的 PCE 从 20.22% 提高到 22.59%。Xia 等^[14]以两性离子氨基磺酸(SA)作为 SnO_2 修饰剂, 通过钝化 O_v 和促进钙钛矿薄膜结晶, 将 PSCs 的 PCE 从 18.2% 提高到 20.4%。

安赛蜜(乙酰磺胺酸钾, ACE-K)具有合成工艺简单、价格便宜、化学性质稳定等优点, 更易商业化推广应用, 其分子包含磺酰基和羰基, 有利于钝化 SnO_2 的 O_v , 抑制界面处的非辐射复合。本研究引入 ACE-K 对 SnO_2 ETL 进行修饰改性, 采用两步法制备 PSCs, 利用原子力显微镜(AFM)、扫描电子

显微镜(SEM)、时间分辨光致发光(TRPL)等手段表征薄膜和 PSCs 器件, 来探究其对钝化 ETL 缺陷和 PSCs 器件性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验试剂

氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃和碘化铅(PbI_2)购自辽宁优选; 二氧化锡(SnO_2 , 15%的 H_2O 胶体分散溶液)购自 Alfa Aesar; 碘化铯(CsI)、氯化铅(PbCl_2)、甲脒氢碘酸盐(FAI)、甲胺氢碘酸盐(MACl)、甲胺氢溴酸盐(MABr)、2,2',7,7'-四(*N,N*-二(4-甲氧基苯基)氨基)-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li-TFSI)、乙腈 4-叔丁基吡啶(TBP)、溴甲酚紫(BCP)、[6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯(PC_{61}BM)购自西安宝莱特; 异丙醇(IPA)和安赛蜜购自 Aladdin; 氯苯(CB)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)购自 Sigma-Aladrich。

1.2 PSCs 的制备

FTO 导电玻璃分别用乙醇、去离子水、异丙醇和乙醇各超声清洗 15 min, 烘干后使用紫外-臭氧处理 20 min。分别配制质量浓度为 0、0.05、0.1、0.2 和 0.4 mg/mL 的 ACE-K 加入稀释后的 SnO_2 胶体水溶液($V_{\text{SnO}_2} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 5$)中。将上述 SnO_2 溶液过滤后, 以 3000 r/min 转速旋涂在 FTO 基底上, 在 150 °C 加热台上退火 30 min, 未添加 ACE-K 的 ETL 标记为 SnO_2 -ETL, 添加 ACE-K 的 ETL 标记为 $x\text{ACE-K-SnO}_2$ -ETL($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$)。

将 600 mg PbI_2 、16.9 mg CsI 和 9 mg PbCl_2 溶于 9 mL DMF 和 1 mL DMSO, 得到 PbI_2 前驱体溶液, 取 50 μL 以 1500 r/min 转速旋涂在 ETL 上, 在 70 °C 加热台上退火 10 s。将 60 mg FAI、6 mg MABr 和 6 mg MACl 溶于 1 mL 异丙醇, 以 1500 r/min 转速旋涂 30 s, 取 80 μL 在 150 °C 加热台上退火 15 min, 未

添加 ACE-K 的钙钛矿薄膜标记为 $\text{SnO}_2\text{-Pf}$, 添加 ACE-K 的钙钛矿薄膜标记为 $x\text{ACE-K-SnO}_2\text{-Pf}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$)。

将 72.3 mg Spiro-OMeTAD、1 mL CB、28.8 μL TBP 和 17.5 μL Li-TFSI (Li-TFSI: 乙腈=520 mg: 1 mL) 混合后得到空穴传输层溶液, 取 50 μL 以 4000 r/min 转速旋涂在钙钛矿薄膜上。待干燥氧化一天后刮片, 进行磁控溅射 Ag 电极, 得到 PSCs 器件, 结构为 FTO/ACE-K- SnO_2 /钙钛矿/Spiro-OMeTAD/Ag。未添加 ACE-K 的 PSCs 标记为 $\text{SnO}_2\text{-PSCs}$, 添加 ACE-K 的 PSCs 标记为 $x\text{ACE-K-SnO}_2\text{-PSCs}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$)。

1.3 分析测试仪器

利用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS EV0)、能量色散光谱仪(EDS, ZEISS EV0)、X 射线衍射仪(XRD, X Pert PRO MPD)、原子力显微镜(AFM, Keysight 7500)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis, ISR-1503)、全自动接触角测定仪(OCA25/TBU95/THX-05)分别表征薄膜晶粒尺寸、组分、结晶性、粗糙度、吸光能力和亲水性。利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet 6700)和 X 射线光电子能谱(XPS, AXIS Ultra DLD)表征 ACE-K 的键合作用。利用稳态瞬态荧光光谱仪(FLS 1000)评估载流子复合和寿命。利用电化学工作站(CHI660D)表征器件光电性能。

2 结果与讨论

2.1 ACE-K 掺杂对薄膜的影响

图 1 是基于密度泛函理论(DFT)计算得到的 ACE-K 分子表面静电势(ESP)的结果。ESP 图呈现从蓝色($-\text{SO}_3$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 基团区域)向橙色(K^+ 附近区域)的渐变趋势, 电子密度沿该方向逐渐降低, 电势逐渐升高。这说明 ACE-K 分子具有较大的偶极矩, 可以吸附在 SnO_2 表面^[15]。

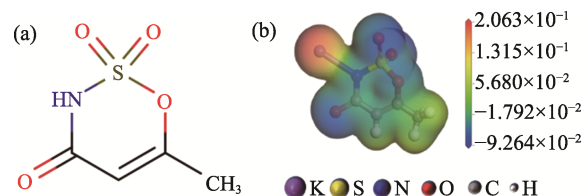


图 1 ACE-K 的(a)分子结构式和(b) ESP 图

Fig. 1 (a) Molecular structure and (b) ESP diagram of ACE-K

为验证 ACE-K 是否通过旋涂工艺成功掺杂至 SnO_2 薄膜中, 采用 EDS 分析 $\text{SnO}_2\text{-ETL}$ 及 $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$ 的元素分布(图 S1)。测试结果表明, $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$ 中检测到 S、C、K 的特征信号, 且分布均匀, 证实 ACE-K 成功且均匀地掺入 SnO_2 薄膜基质。

对 $\text{SnO}_2\text{-ETL}$ 及 $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$ 进行 AFM 表征分析(图 S2)。结果显示, $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$ 的均方根粗糙度(RMS)为 14.0 nm, 比 $\text{SnO}_2\text{-ETL}$ (20.6 nm)更低, 表明 ACE-K- $\text{SnO}_2\text{-ETL}$ 表面更加均匀光滑, 可以改善 ETL 和钙钛矿层之间的接触, 从而促进钙钛矿埋底界面处载流子的提取和传输。接触角测试中(图 S3), $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$ 的水接触角从 23.6° 显著减小至 9.9° , 证实 ACE-K 修饰有效增强了薄膜表面的亲水性。光滑且亲水的表面特性降低了体系的吉布斯自由能, 有利于 PbI_2 前驱体溶液均匀铺展和沉积, 从而促进形成高质量钙钛矿薄膜并提升结晶度^[15-16]。

图 2 是 $\text{SnO}_2\text{-ETL}$ 与 $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$ 的 XPS 和 FT-IR 测试结果。图 2(a)中, $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$ 薄膜中 Sn3d 轨道的结合能发生明显位移, 其中 $\text{Sn}3d_{3/2}$ 和 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 分别从 494.90 和 486.40 eV 移动至 495.15 和 486.70 eV, 表明 ACE-K 与 SnO_2 中配位不足的 Sn^{4+} 发生键合作用^[13, 17-18]。图 2(b)的 O1s XPS 谱图呈现不对称峰形, 经分峰处理后得到晶格氧(O_L , 低结合能区)和氧空位(O_V , 高结合能区)两个特征峰^[19-20]。通过计算峰面积比 $\text{SO}_V/(\text{SO}_V+\text{SO}_L)$ 发

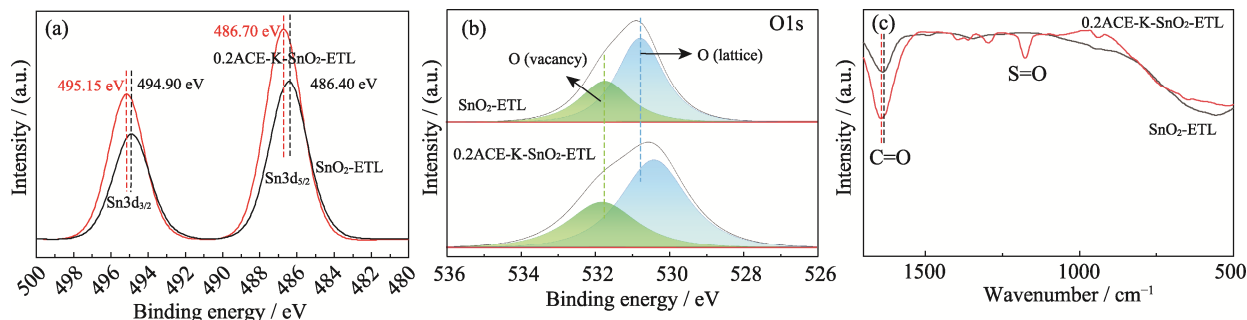


图 2 $\text{SnO}_2\text{-ETL}$ 和 $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$ 的(a) Sn3d XPS 谱图、(b) O1s XPS 谱图、(c) FT-IR 谱图($500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$)

Fig. 2 (a) Sn3d XPS spectra, (b) O1s XPS spectra and (c) FT-IR spectra ($500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$) of $\text{SnO}_2\text{-ETL}$ and $0.2\text{ACE-K-SnO}_2\text{-ETL}$

现, 修饰后氧空位占比从 0.35 降至 0.34, 表明 ACE-K 有效钝化了 SnO_2 中的氧空位缺陷^[18]。FT-IR 谱图(图 2(c))中, ACE-K- SnO_2 -ETL 薄膜的 C=O 伸缩振动峰从 1637.26 cm^{-1} 移至 1643.05 cm^{-1} , 并在 1176.3 cm^{-1} 处观察到 S=O 特征振动峰。这些结果证实 ACE-K 分子中的 C=O 和 S=O 基团与 SnO_2 发生键合, 有效补偿了 Sn^{4+} 配位不足导致的氧空位缺陷。

为了更深入地研究 ACE-K 改善 ETL 对钙钛矿薄膜的影响, 对 SnO_2 -Pf 和 $x\text{ACE-K-SnO}_2$ -Pf 进行了 SEM、XRD 和 UV-Vis 表征。图 3 为 SEM 测试结果, 0.2ACE-K-SnO_2 -Pf 晶粒尺寸大且均匀, 晶粒尺寸从 970.90 nm 增大至 1071.20 nm (图 S4)。这归因于 ACE-K 修饰有效提高了 SnO_2 薄膜表面的亲水性, 从而促进 PbI_2 前驱体溶液的均匀铺展和沉积, 显著

改善了钙钛矿薄膜的结晶质量^[21]。钙钛矿薄膜晶粒尺寸增大可减少晶界, 有效抑制晶界处的非辐射复合过程, 进而提升器件的光电转换性能。同时由于钙钛矿材料的降解过程主要起始于晶界区域, 因此可显著增强薄膜的本征稳定性。

图 4(a)是钙钛矿薄膜的 XRD 图谱, 图中 ACE-K 修饰并未改变钙钛矿的晶格结构, 但修饰后钙钛矿 (110) 晶面与碘化铅的峰强度比明显提升, 说明碘化铅杂相减少, 钙钛矿薄膜的结晶质量得到提升^[22]。UV-Vis 测试结果(图 4(b))进一步显示, 在 $300\sim 600\text{ nm}$ 波长范围内, 沉积在 0.2ACE-K-SnO_2 -ETL 上的钙钛矿薄膜表现出更强的光吸收强度。这归因于薄膜结晶质量改善有效增强了其光捕获能力从而减少了光学损失。

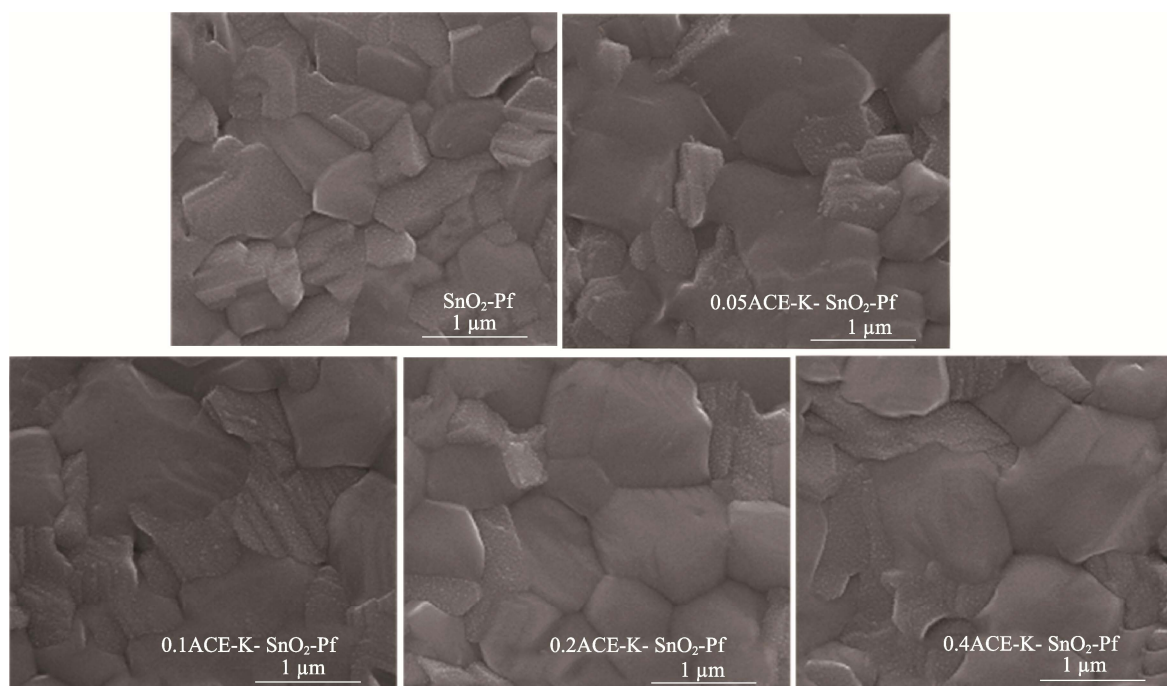


图 3 SnO_2 -Pf 和 $x\text{ACE-K-SnO}_2$ -Pf 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of SnO_2 -Pf and $x\text{ACE-K-SnO}_2$ -Pf

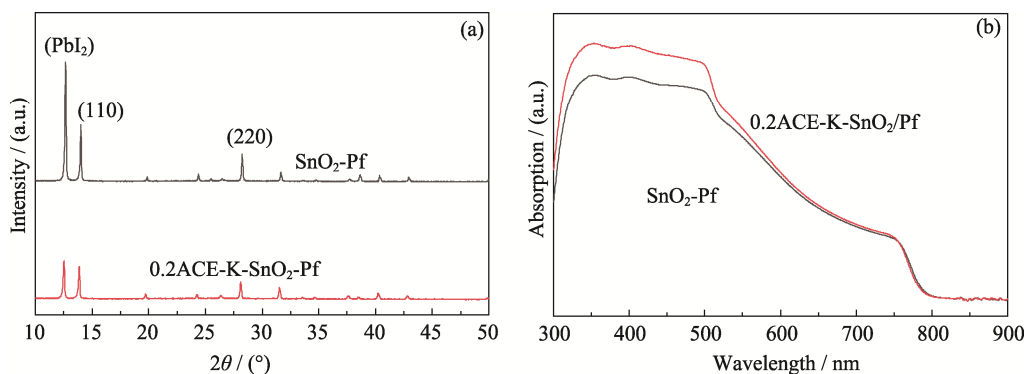


图 4 SnO_2 -Pf 和 0.2ACE-K-SnO_2 -Pf 的(a) XRD 图谱和(b) UV-Vis 吸收谱图
Fig. 4 (a) XRD patterns and (b) UV-Vis absorption spectra of SnO_2 -Pf and 0.2ACE-K-SnO_2 -Pf

2.2 ACE-K 修饰对 PSCs 性能分析

图 5(a, b) 分别是 SnO₂-Pf 和 0.2ACE-K-SnO₂-Pf 的稳态荧光(PL)和 TRPL 测试结果, 以研究钙钛矿薄膜中的非辐射复合情况。PL 图谱中 0.2ACE-K-SnO₂-Pf 的 PL 强度明显降低(图 5(a)), 表明载流子提取效率更高。使用 TRPL 测试量化上述结论, 结果显示 0.2ACE-K-SnO₂-Pf 的寿命($\tau_1=39.85$ ns, $\tau_2=413.64$ ns)比 SnO₂-Pf($\tau_1=62.33$ ns, $\tau_2=632.12$ ns)短得多, 说明电子传输到 ETL 的效率更高^[23]。

图 5(c) 是 PSCs 的 EIS 谱图(ZVIEW 软件拟合), 插图是相应的等效电路。图中高频区为电荷传输电阻(R_{ct}), 低频区对应电荷复合电阻(R_{rec})^[24], 具体拟合参数见表 S1。0.2ACE-K-SnO₂-PSCs 的 R_{ct} 由 53.972 k Ω 减小到 38.465 k Ω , R_{rec} 由 136.09 k Ω 增大到 154.69 k Ω 。说明 ACE-K 优化了界面载流子传输能力, 有效抑制了非辐射复合, 有利于提升 PSCs 的开路电压(V_{oc})和短路电流(J_{sc})。为了定量评估器件的缺陷态密度(N_{trap}), 制备了 FTO/SnO₂/钙钛矿/PC₆₁BM/BCP/Ag 结构的电子单载流子器件。图 5(d) 是空间电荷限制电流(SCLC)测试曲线, 可以通过公式(1)^[25-26]计算器件的 N_{trap} 。

$$V_{TFL} = \frac{eN_{trap}L^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (1)$$

其中, V_{TFL} 为陷阱填充极限的起始电压(V), e 为电荷,

L 为钙钛矿薄膜厚度(nm), ϵ 为钙钛矿的相对介电常数(46.9), ϵ_0 为真空介电常数。SCLC 曲线包括三个区域, 分别为欧姆区(Ohmie)、缺陷填充限制区(TFL)和子区(Child), Ohmie 和 TFL 区交界处对应为 V_{TFL} ^[27]。0.2ACE-K-SnO₂-PSCs 的 V_{TFL} 从 0.96 V 减小到 0.76 V, N_{trap} 从 4.84×10^{16} cm⁻³ 降低到 3.83×10^{16} cm⁻³。这主要归功于 ACE-K 的钝化作用, 缺陷减少可以有效抑制非辐射复合, 有利于提高 PSCs 的 V_{oc} 和填充因子(FF)。

SnO₂-ETL 和 0.2ACE-K-SnO₂-ETL 薄膜的电导率测试如图 6 所示。通过公式(2)^[28]计算得到 SnO₂ 和 0.2ACE-K-SnO₂ 薄膜的电导率。

$$I = \sigma ALV^{-1} \quad (2)$$

其中, A 代表有效面积(cm²), L 代表 SnO₂ 薄膜的厚度(nm), σ 代表薄膜的电导率(cm⁻¹), I 代表电流(A), V 代表施加电压(V), 计算得到 0.2ACE-K-SnO₂-ETL 和 SnO₂-ETL 薄膜的电导率分别为 6.23×10^{-6} 和 4.60×10^{-6} S·cm⁻¹。高电导率意味着电子能够更快地移动, 有利于抑制载流子在界面处的堆积, 从而降低非辐射复合的可能性。

为了研究不同浓度 ACE-K 修饰器件的光伏性能, 分别制备了 x ACE-K-SnO₂-PSCs($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$)各 10 个, 其 PCE 分布如图 S5 所示。上述 PSCs 的最优光伏参数总结于表 1, 图 7(a)为各浓度最优 PSCs 的电流密度-电压($J-V$)曲线。可以看出

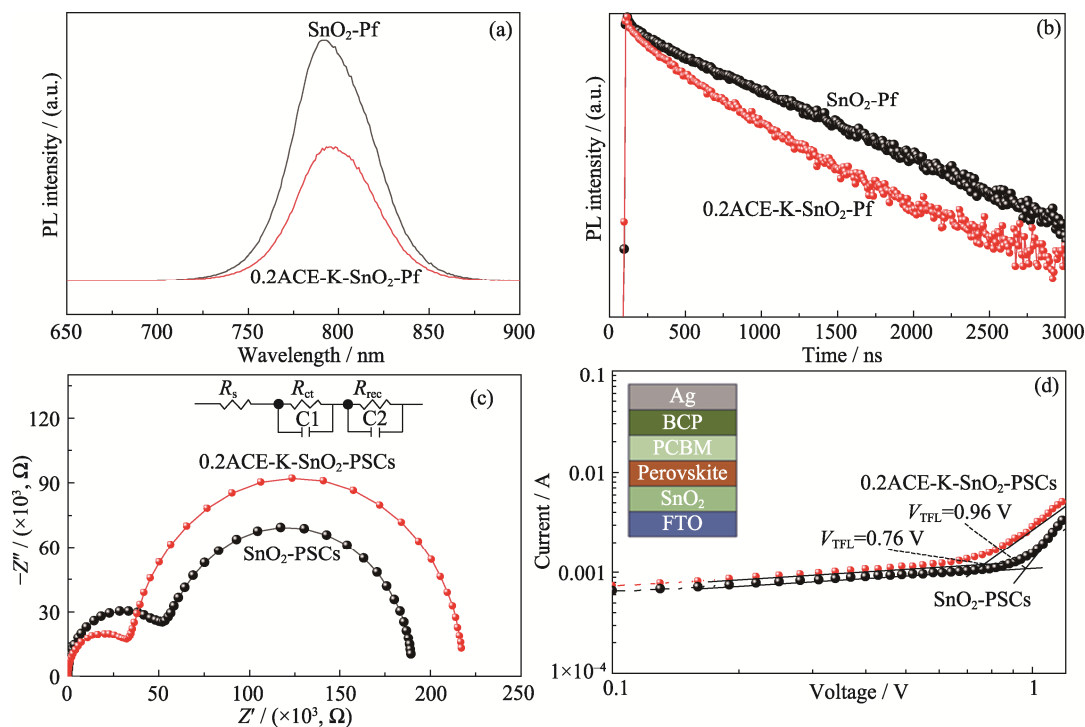
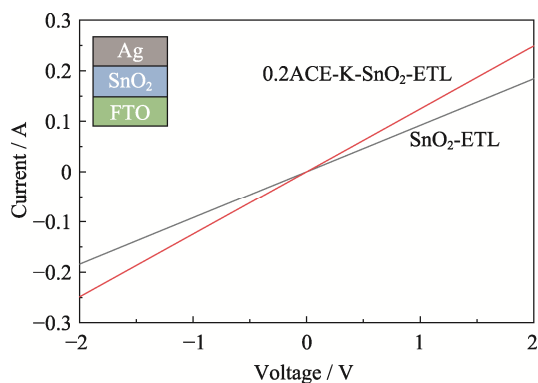
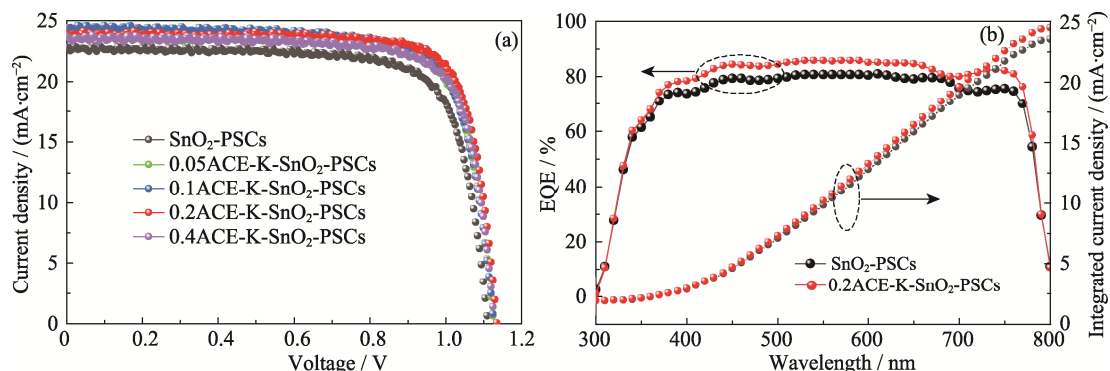


图 5 SnO₂-Pf 和 0.2ACE-K-SnO₂-Pf 的(a) PL 曲线、(b) TRPL 曲线; SnO₂-PSCs 和 0.2ACE-K-SnO₂-PSCs 的(c) EIS 谱图、(d) SCLC 曲线

Fig. 5 (a) PL curves and (b) TRPL curves of SnO₂-Pf and 0.2ACE-K-SnO₂-Pf; (c) EIS spectra and (d) SCLC curves of SnO₂-PSCs and 0.2ACE-K-SnO₂-PSCs

图 6 SnO_2 -ETL 和 0.2ACE-K- SnO_2 -ETL 的电导率Fig. 6 Conductivities of SnO_2 -ETL and 0.2ACE-K- SnO_2 -ETL图 7 SnO_2 -PSCs 和 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs 的(a) J - V 曲线、(b) EQE 曲线Fig. 7 (a) J - V curves and (b) EQE curves of SnO_2 -PSCs and 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs

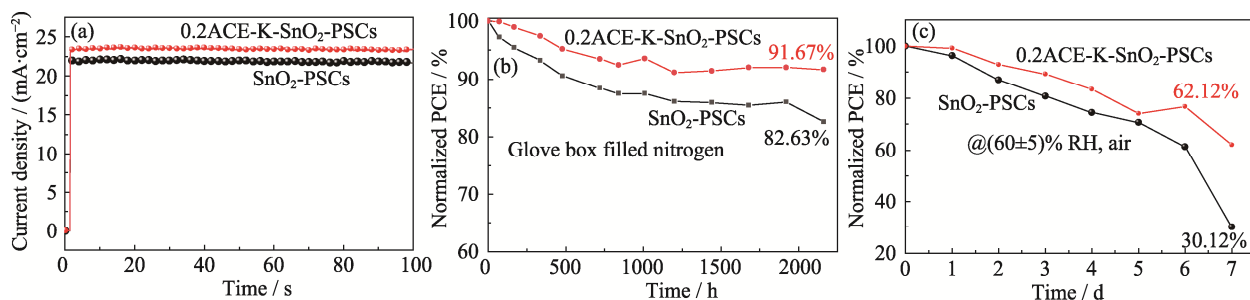
Colorful figures are available on website

表 1 最优 $x\text{ACE-K-SnO}_2$ -PSCs 的光伏参数Table 1 Photovoltaic parameters of champion $x\text{ACE-K-SnO}_2$ -PSCs

x	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	PCE/%	FF/%
0	1.112	22.85	19.27	75.90
0.05	1.127	23.84	20.68	77.00
0.1	1.128	24.32	20.87	76.10
0.2	1.135	23.97	21.60	79.30
0.4	1.129	23.71	20.72	77.40

ACE-K 修饰后器件的 V_{OC} 、 J_{SC} 和 FF 都有明显提升, PCE 从 19.27% 提升至 21.60%。由此可见, ACE-K 修饰后器件性能明显提升, 但是当 ACE-K 浓度提升到 0.4 mg/mL 时, 相比于最优修饰浓度 0.2 mg/mL, PSCs 性能有所下降。PSCs 性能改善的原因是 PSCs 内部缺陷减少, 抑制了载流子的非辐射复合。PSCs 的外量子效率(EQE)如图 7(b)所示, ACE-K 修饰的 PSCs 的入射光子-电流转换效率(IPCE)明显增强, 说明在相同光强下, 有更多的光生载流子产生。同时计算得到 SnO_2 -PSCs 和 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs 的积分电流分别为 22.48 和 23.47 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与 J - V 测试结果接近, 验证了测试的可靠性。

PSCs 的稳定性是商业化需要考虑的重要因素, 在连续光照下测试 SnO_2 -PSCs 和 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs 的电流输出稳定性(图 8(a))。在一定偏压下, 器件都表现出稳定的电流输出, 但 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs 比 SnO_2 -PSCs 更稳定。图 8(b)为 SnO_2 -PSCs 和 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs 在手套箱中(氮气气氛)的稳定性评估结果。2160 h 后, 相比于 SnO_2 -PSCs (82.63%), 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs 仍保持初始效率的

图 8 SnO_2 -PSCs 和 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs 的(a) 100 s 电流稳定性曲线、

(b) 长期稳定性曲线、(c) 湿度稳定性曲线

Fig. 8 (a) Current stability curves during 100 s, (b) long-term stability curves and (c) humidity stability curves of SnO_2 -PSCs and 0.2ACE-K- SnO_2 -PSCs

91.67%。并且还对 SnO₂-PSCs 和 0.2ACE-K-SnO₂-PSCs (未封装)在室温、(60±5)%相对湿度(RH)条件下进行了湿度稳定性测试,如图 8(c)所示,0.2ACE-K-SnO₂-PSCs 在 7 d 后保持初始效率的 62.12%,而 SnO₂-PSCs 仅有 30.12%。稳定性显著改善可归因于 ACE-K 对 ETL 基底的修饰优化作用,使钙钛矿晶粒尺寸增大并提升薄膜结晶性。

3 结论

本研究通过引入多功能小分子 ACE-K 修饰 SnO₂ ETL,利用 ACE-K 中 C=O 和 S=O 与 Sn⁴⁺形成了较强的化学相互作用,减少了 SnO₂ 的氧空位缺陷。由于 ACE-K-SnO₂-ETL 对钙钛矿前驱体溶液具有更好的表面润湿性,钙钛矿薄膜的晶粒尺寸增大,晶界减少,从而降低了缺陷态密度,最终 PSCs 的 PCE 从 19.27%提升至 21.60%。PSCs 在氮气氛围下存储 2160 h 后还保持 91.67%的初始 PCE,在(60±5)% RH 条件下放置 7 d 后仍保持着初始效率的 62.12%,而 SnO₂-PSCs 仅有 30.12%。本研究为提高 PSCs 的效率和稳定性提供了有效途径。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250018> 查看。

参考文献:

- [1] JEONG J, KIM M, SEO J, *et al.* Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. *Nature*, 2021, **592**(7854): 381.
- [2] LIU Z H, QIU L B, ONO L K, *et al.* A holistic approach to interface stabilization for efficient perovskite solar modules with over 2,000-hour operational stability. *Nature Energy*, 2020, **5**(8): 596.
- [3] BU T L, LI J, LI H Y, *et al.* Lead halide-templated crystallization of methylamine-free perovskite for efficient photovoltaic modules. *Science*, 2021, **372**(6548): 1327.
- [4] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050.
- [5] NREL. Best research-cell efficiency chart. [2025-05-05]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [6] ZHANG H L, JI X, YAO H Y, *et al.* Review on efficiency improvement effort of perovskite solar cell. *Solar Energy*, 2022, **233**: 421.
- [7] HAGHIGHI M, GHAZYANI N, MAHMOODPOUR S, *et al.* Low-temperature processing methods for tin oxide as electron transporting layer in scalable perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2023, **7**(10): 2201080.
- [8] TROST S, BEHRENDT A, BECKER T, *et al.* Tin oxide (SnO₂) as universal "light-soaking" free electron extraction material for organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(17): 1500277.
- [9] ZHANG J J, FU J F, CHEN Q Y, *et al.* 3,5-Difluorophenylboronic acid-modified SnO₂ as ETLs for perovskite solar cells: PCE>22.3%, T₈₂>3000 h. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **433**: 133744.
- [10] 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): 2005504.
- [11] GODINHO K G, WALSH A, WATSON G W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(1): 439.
- [12] PARIDA B, JIN I S, JUNG J W. Dual passivation of SnO₂ by tetramethylammonium chloride for high-performance CsPbI₂Br-based inorganic perovskite solar cells. *Chemistry of Materials*, 2021, **33**(15): 5850.
- [13] DONG H Y, WANG J L, LI X Y, *et al.* Modifying SnO₂ with polyacrylamide to enhance the performance of perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(29): 34143.
- [14] XIA H R, LI X, ZHOU J Y, *et al.* Interfacial chemical bridge constructed by zwitterionic sulfamic acid for efficient and stable perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3**(4): 3186.
- [15] CHOI K, LEE J, KIM H I, *et al.* Thermally stable, planar hybrid perovskite solar cells with high efficiency. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(11): 3238.
- [16] YANG D, YANG R X, WANG K, *et al.* High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂. *Nature Communications*, 2018, **9**: 3239.
- [17] FU P, HUANG L Q, YU W, *et al.* Efficiency improved for inverted polymer solar cells with electrostatically self-assembled BenMelm-Cl ionic liquid layer as cathode interface layer. *Nano Energy*, 2015, **13**: 275.
- [18] HUANG X K, HU Z Y, XU J, *et al.* Low-temperature processed SnO₂ compact layer by incorporating TiO₂ layer toward efficient planar heterojunction perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, **164**: 87.
- [19] AN Z Q, CHEN S Y, LU T, *et al.* Interfacial modification via aniline molecules with multiple active sites for performance enhancement of n-i-p perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11**(37): 12750.
- [20] BI H, GUO Y, GUO M N, *et al.* Highly efficient and low hysteresis methylammonium-free perovskite solar cells based on multifunctional oteracil potassium interface modification. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **439**: 135671.
- [21] BOB B, SONG T B, CHEN C C, *et al.* Nanoscale dispersions of gelled SnO₂: material properties and device applications. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(23): 4725.
- [22] HUANG H, CUI P, CHEN Y, *et al.* 24.8%-efficient planar perovskite solar cells via ligand-engineered TiO₂ deposition. *Joule*, 2022, **6**(9): 2186.
- [23] PENG X, LU H L, ZHUANG J, *et al.* Enhanced performance of perovskite solar cells using DNA-doped mesoporous-TiO₂ as electron transporting layer. *Solar Energy*, 2020, **206**: 855.
- [24] YOU S, ZENG H P, KU Z L, *et al.* Multifunctional polymer-regulated SnO₂ nanocrystals enhance interface contact for efficient and stable planar perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2020, **32**(43): 2003990.
- [25] QIU Z W, GONG H B, ZHENG G H J, *et al.* Enhanced physical properties of pulsed laser deposited NiO films via annealing and lithium doping for improving perovskite solar cell efficiency. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(28): 7084.
- [26] ZHAO S H, QIN M C, WANG H, *et al.* Cascade type-II 2D/3D perovskite heterojunctions for enhanced stability and photovoltaic efficiency. *Solar RRL*, 2020, **4**(10): 2000282.
- [27] MA Z, ZHOU W Y, HUANG D J, *et al.* Nicotinamide as additive for microcrystalline and defect passivated perovskite solar cells with 21.7% efficiency. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(47): 52500.
- [28] LIU W, LIU N J, JI S L, *et al.* Perfection of perovskite grain boundary passivation by rhodium incorporation for efficient and stable solar cells. *Nano-Micro Letters*, 2020, **12**(1): 119.
- [29] YANG Z R, XIE J S, ARIVAZHAGAN V, *et al.* Efficient and highly light stable planar perovskite solar cells with graphene quantum dots doped PCBM electron transport layer. *Nano Energy*, 2017, **40**: 345.

补充材料:

安赛蜜修饰 SnO₂ 电子传输层对钙钛矿
太阳能电池性能的影响

胡清豪¹, 刘兴翀¹, 彭永珊¹, 侯孟君¹, 何堂贵², 汤安民²
(1. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500; 2. 眉山臻升光伏科技有限公司, 眉山 620200)

表 S1 EIS 曲线的拟合数据
Table S1 Fitting data for EIS curves

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	R_{rec}/Ω	$C_1/(\times 10^{-9}, F)$	$C_2/(\times 10^{-8}, F)$
SnO ₂ -PSCs	23.3	53972	136090	5.0	8.52
0.2ACE-K-SnO ₂ -PSCs	17.79	38465	154690	3.96	6.7

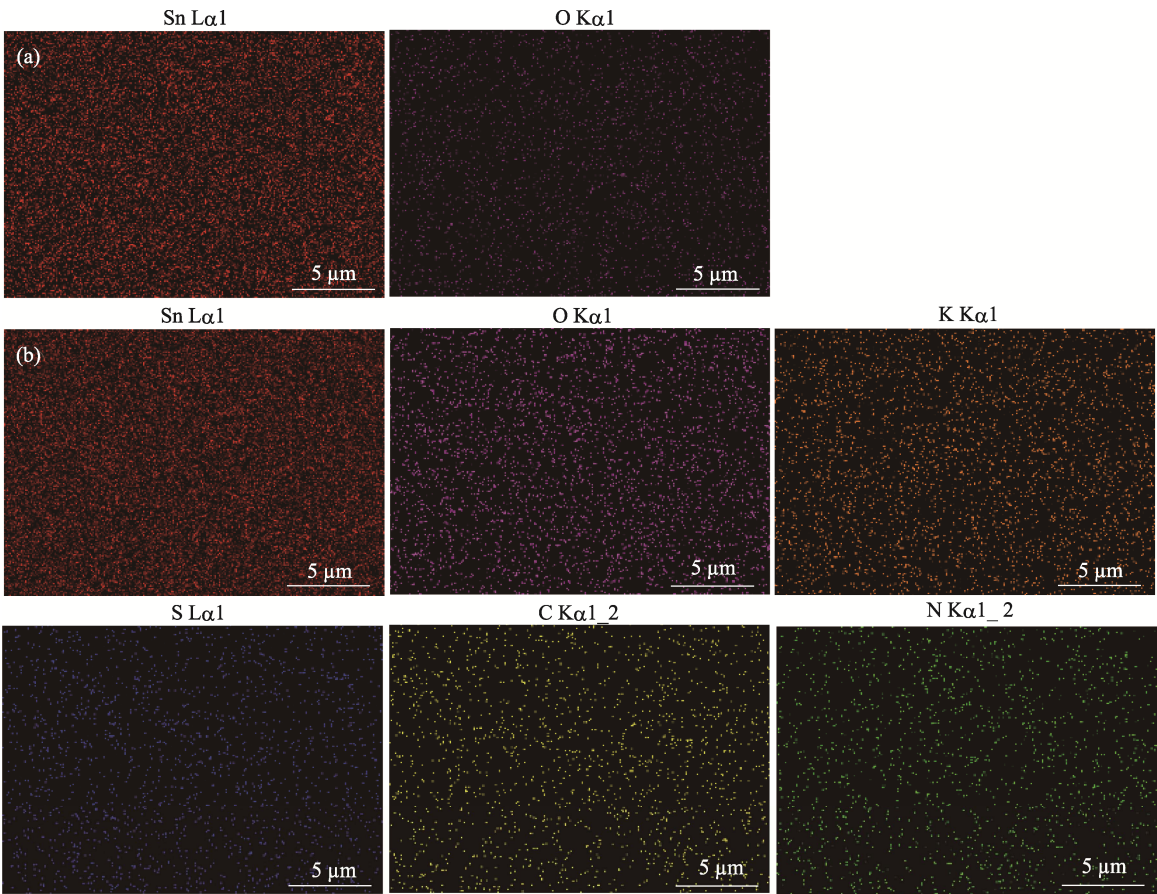


图 S1 (a) SnO₂-ETL 与(b) 0.2ACE-K-SnO₂-ETL 的 EDS 谱图
Fig. S1 EDS plots of (a) SnO₂-ETL and (b) 0.2ACE-K-SnO₂-ETL

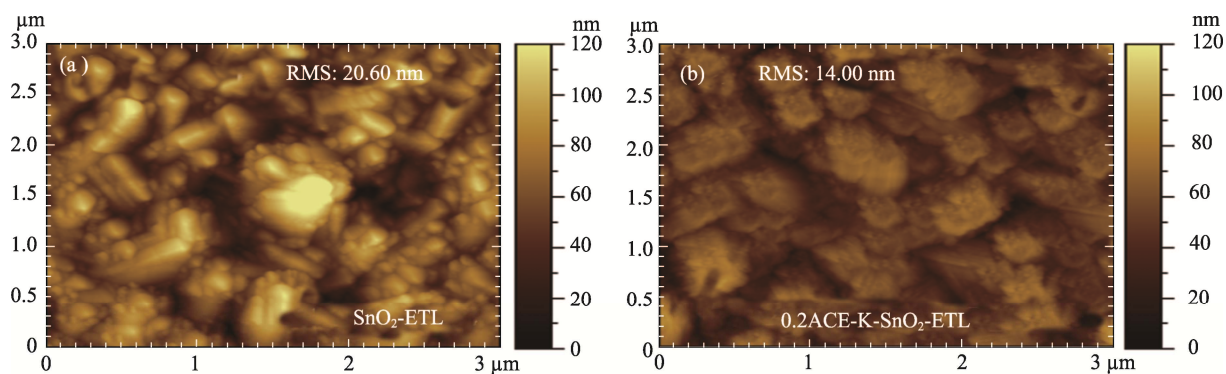


图 S2 (a) SnO_2 -ETL 与 (b) 0.2ACE-K-SnO_2 -ETL 的 AFM 图像
Fig. S2 AFM images of (a) SnO_2 -ETL and (b) 0.2ACE-K-SnO_2 -ETL

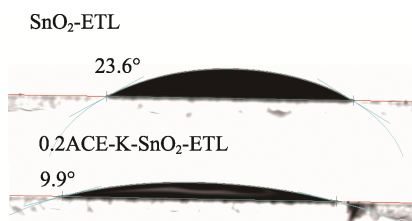


图 S3 SnO_2 -ETL 与 0.2ACE-K-SnO_2 -ETL 的水接触角测试图
Fig. S3 Water contact angle test charts of SnO_2 -ETL and 0.2ACE-K-SnO_2 -ETL

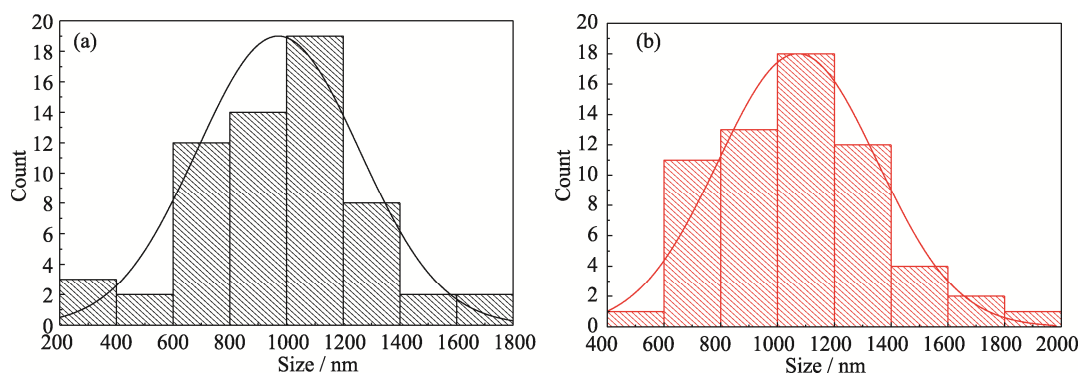


图 S4 (a) SnO_2 -Pf 与 (b) 0.2ACE-K-SnO_2 -Pf 的晶粒尺寸统计图
Fig. S4 Grain size statistics of (a) SnO_2 -Pf and (b) 0.2ACE-K-SnO_2 -Pf

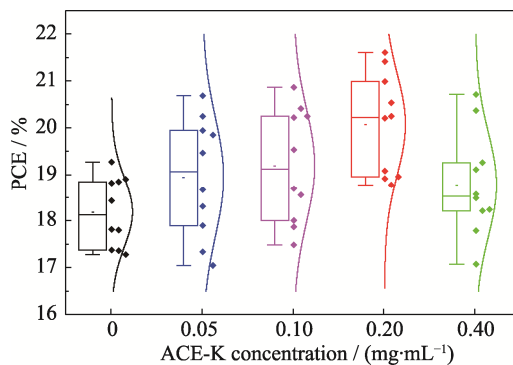


图 S5 $x\text{ACE-K-SnO}_2$ -PSCs 的 PCE 箱式图
Fig. S5 PCE box plots of $x\text{ACE-K-SnO}_2$ -PSCs