

有机胺盐调控钙钛矿薄膜结晶提升太阳能电池光电转换效率和稳定性

蒋 君¹, 杨攻旅¹, 杨雨帆¹, 李 毅¹, 袁宁一¹, 丁建宁²

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164; 2. 扬州大学 机械工程学院, 碳中和技术研究院, 扬州 225127)

摘 要: 钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)的光电转换效率(PCE)已达 27%, 但其工业化进程仍受限于钙钛矿吸光层的薄膜质量与稳定性问题。本研究采用丁基碘化胺(BAI)作为添加剂, 通过延缓结晶速率和诱导择优取向生长, 实现了对钙钛矿薄膜的晶面取向调控, 使得晶粒尺寸显著增大和缺陷密度降低。得益于有机胺盐具有本征的高疏水性, 优化后的钙钛矿薄膜表现出更强的环境耐受性, PSCs 的 PCE 从 22.32% 提升至 23.46%, 迟滞效应得到显著抑制。并且, 柔性钙钛矿太阳能电池(F-PSCs)的 PCE 从 21.51% 提升至 22.26%, 验证了该策略在不同基底上的普适性。稳定性测试表明, BAI 处理钙钛矿薄膜后 PSCs 的环境稳定性、热稳定性、光照稳定性以及 F-PSCs 的机械稳定性同步提升。本研究为钙钛矿薄膜的结晶控制和稳定性提升提供了新的解决方案, 为高性能钙钛矿光伏器件的开发提供了新思路, 具有显著的产业化应用价值。

关 键 词: 添加剂; 钙钛矿太阳能电池; 光电转换效率; 稳定性

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)02-0186-07

Regulating Perovskite Film Crystallization via Organic Amine Salts for Enhanced Photoelectric Conversion Efficiency and Stability

JIANG Jun¹, YANG Gonglü¹, YANG Yufan¹, LI Yi¹, YUAN Ningyi¹, DING Jianning²

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, School of Material Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Yangzhou Technology Innovation Research Center for Carbon Neutrality of Yangzhou University, School of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Currently, photoelectric conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells (PSCs) has reached 27%, yet their industrialization remains constrained by film quality and stability issues in perovskite layers. This study employed butylammonium iodide (BAI) as additive to regulate crystal orientation in perovskite films through retarded crystallization kinetics and induced preferred orientation growth, resulting in significantly enlarged grain sizes and reduced defect densities. Benefiting from the intrinsic high hydrophobicity of organic ammonium salts, optimized films demonstrated enhanced environmental tolerance. Consequently, achieved PCE of rigid devices improved from

收稿日期: 2025-03-12; 收到修改稿日期: 2025-07-07; 网络出版日期: 2025-08-01

基金项目: 江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究面上项目(22KJB430016); 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金项目(BE2022610)

Jiangsu Province Higher Education Basic Science Research General Project (22KJB430016); Jiangsu Province Carbon Peaking Carbon Neutrality Science and Technology Innovation Special Fund Project (BE2022610)

作者简介: 蒋 君(1991-), 女, 博士. E-mail: jiangjun@cczu.edu.cn

JIANG Jun (1991-), female, PhD. E-mail: jiangjun@cczu.edu.cn

通信作者: 袁宁一, 教授. E-mail: nyuan@cczu.edu.cn; 丁建宁, 教授. E-mail: dingjn@yzu.edu.cn

YUAN Ningyi, professor. E-mail: nyuan@cczu.edu.cn; DING Jianning, professor. E-mail: dingjn@yzu.edu.cn

22.32% to 23.46% with notably suppressed hysteresis, while that of flexible perovskite solar cells (F-PSCs) improved from 21.51% to 22.26%, confirming the strategy's universality across substrates. Stability tests demonstrated that treatment of perovskite film with BAI led to simultaneous improvements in the environmental stability, thermal stability and light stability of PSCs, as well as the mechanical stability of F-PSCs. This work provides a novel solution for enhancing crystallization control and stability in perovskite films, offering new insights for developing high-performance perovskite photovoltaics with significant industrial application potential.

Key words: additive; perovskite solar cell; photoelectric conversion efficiency; stability

在全球能源转型浪潮中, 太阳能凭借清洁性和可再生性, 已成为推动可持续发展体系构建的核心能源之一。随着碳中和目标的推进, 太阳能技术的重要性日益凸显。其环境友好特性与资源可持续性的优势不仅加速重塑了低碳能源结构, 而且在分布式发电、建筑一体化、智慧能源网络等领域展现出广阔的应用前景, 为全球能源革命提供了关键支撑。PSCs 作为第三代光伏技术的代表, 其单结 PSCs 认证 PCE 已突破 27%^[1], 具有可进行柔性/轻质结构设计^[2]等特点, 并可以通过溶液法低温加工工艺^[3]、带隙工程调控^[4]以及界面缺陷钝化策略^[5]进行协同优化, 在光伏领域具有潜在的技术优势。PSCs 的理论 PCE 可达 33%, 超过传统晶硅电池的上限(29%), 具有显著的高 PCE 优势^[6-7]。钙钛矿材料可通过低温工艺制备成柔性器件, 用于建筑与交通集成、可穿戴设备电源、便携式充电设备等领域, 满足轻量化、小型化需求^[8]。PSCs 可采用溶液处理、蒸汽沉积等多种制造方式, 在不同基底上灵活生产, 满足工业化大规模制造需求^[9-10]。目前, PSCs 通过 PCE 突破、结构创新与成本优势, 为其在光伏的多元化应用提供了全新解决方案, 有望成为下一代可持续能源的有力竞争者^[11-13]。

尽管钙钛矿单结 PSCs 的 PCE 已突破 27%, 但多晶薄膜中存在的晶界缺陷引发的非辐射复合和界面降解问题, 加速了 PSCs 性能衰减, 致使 PSCs 长期稳定性不足, 这严重阻碍了其商业化进程^[14]。目前, 通过准单晶成膜^[15]、界面钝化^[16]等技术可部分抑制缺陷密度, 但多晶结构的本征特性仍使 PSCs 的长期稳定性与商业化要求存在差距。因此, 如何在维持高 PCE 的同时调控缺陷深度与优化界面工程, 成为突破产业化瓶颈的核心问题。Liu 等^[17]使用钙钛矿量子点作为晶种, 显著改善了钙钛矿薄膜的结晶取向和晶界质量。该方法能减少非辐射复合, 并抑制水氧渗透通道, 使 PSCs 的 PCE 在光照 1000 h 后仍保持 80%以上。Li 等^[18]研制出高质量的微米级钙钛矿厚膜, 在增强对入射光子俘获能力的同时,

显著减少了电池内部的电能损失, 将 PCE 提高至 26.1%, 并提升了 PSCs 在光、热等外界条件下的工作稳定性。目前, 相关研究多聚焦于通过界面钝化或维度工程来提升薄膜质量, 然而传统添加剂常因结晶动力学调控不足而导致晶粒尺寸受限与取向无序。因此, 开发新型添加剂或工艺, 需要突破晶粒尺寸限制, 并实现晶面取向有序化, 从而突破晶界缺陷和界面降解等产业化瓶颈。

本研究针对钙钛矿吸光层存在的薄膜质量与稳定性问题, 在钙钛矿薄膜旋涂过程中引入 BAI, 优化薄膜结晶, 通过半原位表征揭示其提高钙钛矿薄膜结晶质量与诱导薄膜择优取向生长的双机制。对处理前后的 PSCs 进行光伏性能以及稳定性测试, 研究 BAI 对 PSCs 光电性能的影响及内在机制。另外, 探讨了 BAI 处理后的钙钛矿薄膜在 F-PSCs 中的应用, 为发展可穿戴光伏技术提供了新的优化策略。

1 实验方法

1.1 实验试剂

氧化铟锡(ITO)玻璃和 $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ (FAI)购自辽宁优选新能源科技有限公司; 4-叔丁基吡啶(tBP)购自阿法埃莎中国化学有限公司; 12%(质量分数) SnO_2 水胶体分散液、碘化铅(PbI_2)、2,2',7,7'-四(*N,N*-对甲氧苯胺基)-9,9'-螺-2苂(Spiro-OMeTAD)、双三氟甲烷磺酰胺锂(Li-TFSI)、Co-TFSI(FK209)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (MACl)和 MAPbBr_3 购自西安浴日光能科技有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、乙醇、氯苯和乙腈购自 TCI; Au 和 Ag 购自中诺新材(北京)科技有限公司。

1.2 钙钛矿太阳能电池的制备

1.2.1 电子传输层的制备

将 SnO_2 胶体溶液用 3 倍体积的去离子水稀释, 超声 15 min, 过滤后待用。ITO 导电基底经过紫外臭氧处理 20 min 后, 将 SnO_2 前驱体溶液旋涂到 ITO 导电基底上, 旋涂速率为 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 旋涂 45 s。

接着在 150 °C 退火 30 min, 冷却至室温后得到 SnO₂ 电子传输层。

1.2.2 钙钛矿薄膜的制备

制备 0.0122 mol·L⁻¹ MAPbBr₃、0.5 mol·L⁻¹ MACl、1.4 mol·L⁻¹ FAI 和 1.53 mol·L⁻¹ PbI₂ 的 DMF/DMSO(体积比 8 : 1)溶液, 磁力搅拌 4~8 h 后过滤待用。电子传输层经过紫外臭氧处理 25 min 后, 于 N₂ 手套箱中制备钙钛矿层。旋涂分为两段, 第一段旋涂速率 1000 r·min⁻¹, 加速度 2000 r·min⁻¹·s⁻¹, 旋涂 10 s; 第二段旋涂速率 5000 r·min⁻¹, 加速度 2000 r·min⁻¹·s⁻¹, 旋涂 30 s。在第二段最后 20 s, 滴加 100 μL 苯甲醚反溶剂或 0.068、0.136 和 0.204 mg·mL⁻¹ BAI 的苯甲醚溶液。最后在 100 °C 热台退火 60 min, 冷却至室温后得到未处理以及 0.068、0.136 和 0.204 mg·mL⁻¹ BAI 处理的钙钛矿薄膜, 分别标记为 xBAI-Pf(x=0, 0.068, 0.136, 0.204)。

1.2.3 金属电极的制备

将 0.1019 g Spiro-OMeTAD 溶于 1 mL 氯苯中, 接着加入 24.36 μL Li-TFSI 溶液(520 mg Li-TFSI 溶于 1 mL 乙腈中)、49.6 μL Co-TFSI 溶液(300 mg Co-TFSI 溶于 1 mL 乙腈中)和 45.36 μL tBP, 得到空穴传输层前驱体溶液。取 25 μL 空穴传输层前驱体溶液, 旋涂到钙钛矿层表面, 旋涂速率为 4000 r·min⁻¹, 旋涂 30 s。最后, 使用真空蒸镀设备在空穴传输层

上蒸镀 80 nm 的 Au 或 Ag 电极, 得到 PSCs。在 xBAI-Pf(x=0, 0.068, 0.136, 0.204)钙钛矿薄膜上得到的 PSCs 分别标记为 xBAI-PSCs(x=0, 0.068, 0.136, 0.204)。

2 结果与讨论

2.1 钙钛矿薄膜的形貌及接触角

为了探究 BAI 对钙钛矿的结晶调控作用, 对不同浓度 BAI 处理的钙钛矿薄膜进行了扫描电子显微镜(SEM)测试。图 1(a)为不同浓度 BAI 处理的钙钛矿薄膜的表面 SEM 照片, 相比于 0BAI-Pf, BAI 处理减少了表面细小晶粒的数量, 显著增大了钙钛矿晶粒尺寸, 其中 0.136BAI-Pf 的表面形貌更优, 晶粒尺寸更大、更均一。为了量化对比, 统计分析了图像钙钛矿晶粒尺寸, 图 S1 为不同浓度 BAI 处理的钙钛矿薄膜晶粒尺寸分布直方图, 相比于 0BAI-Pf, 0.136BAI-Pf 的钙钛矿晶粒平均尺寸从 0.62 μm 增加到了 1.21 μm。图 1(b)为不同浓度 BAI 处理的钙钛矿薄膜的水接触角照片, 相比于 0BAI-Pf, BAI 处理的钙钛矿薄膜水接触角随着 BAI 浓度的提高呈现先增大后减小的趋势。这证明 BAI 提高了钙钛矿表面的疏水性能, 有利于减缓钙钛矿降解速度, 提高钙钛矿的环境稳定性。图 1(c)为不同浓度 BAI 处理的钙钛矿薄膜的原子力显微镜(AFM)图。相比于

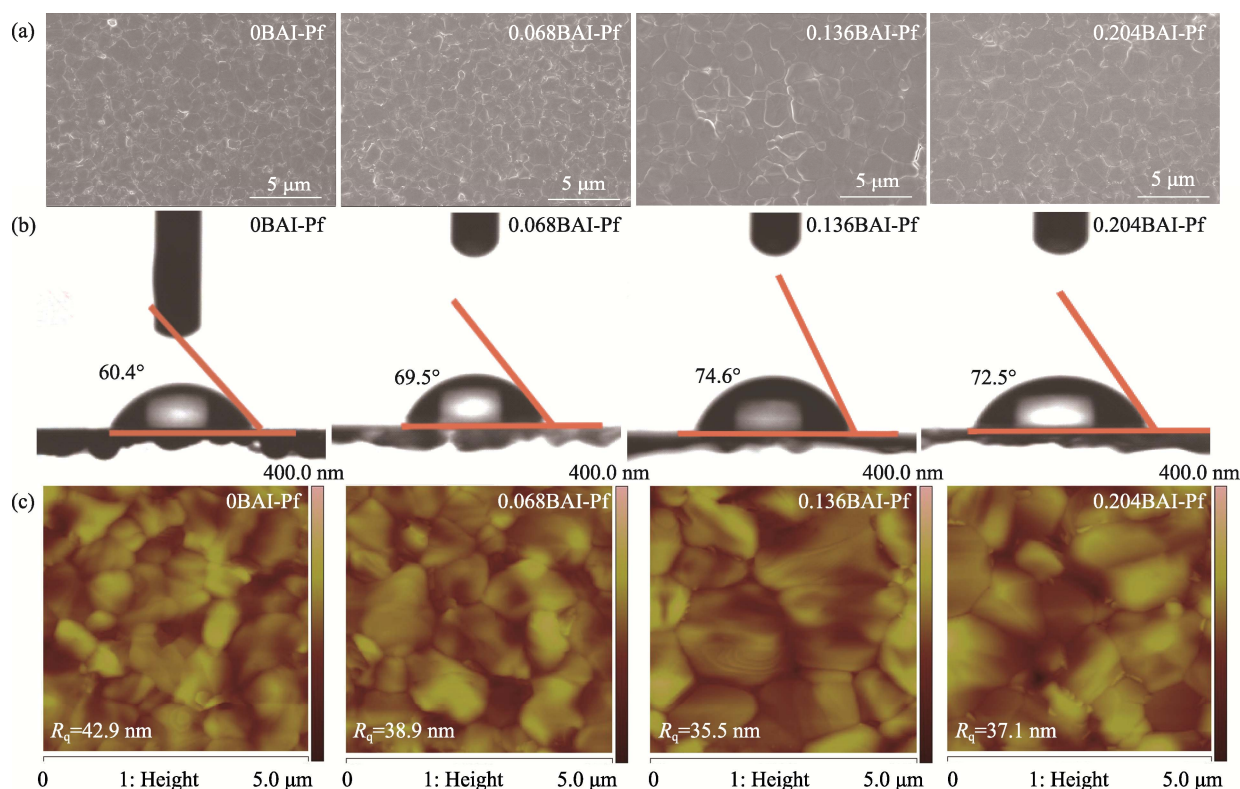


图 1 xBAI-Pf(x=0, 0.068, 0.136, 0.204)的(a)表面 SEM 照片、(b)水接触角照片和(c)AFM 图

Fig. 1 (a) SEM images, (b) water contact angles, and (c) AFM topographical images of xBAI-Pf (x=0, 0.068, 0.136, 0.204)

0BAI-Pf(粗糙度 $R_q=42.9$ nm), BAI 处理后钙钛矿薄膜表面粗糙度随着 BAI 浓度的提高呈现先减小后增大的趋势, 其中 0.136BAI-Pf 粗糙度最小($R_q=35.5$ nm)。综上所述, BAI 处理能够调控钙钛矿结晶, 获得大尺寸和均匀的钙钛矿晶粒, 优化表面形貌, 降低粗糙度, 增加钙钛矿表面疏水性。

2.2 钙钛矿薄膜的结晶性能

通过 X 射线衍射(XRD)测试来探究 BAI 对钙钛矿结晶过程的影响, 表征钙钛矿结晶过程的变化。图 2(a)为不同浓度 BAI 处理的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱。 $2\theta=14.1^\circ$ 、 24.5° 和 28.3° 三个特征峰分别对应钙钛矿的(100)、(111)和(200)晶面。BAI 处理后钙钛矿薄膜并没有出现新的衍射峰, 且钙钛矿特征峰的位置也未发生偏移, 这说明 BAI 并未进入钙钛矿晶体内部, 未引起晶体性质发生变化。0BAI-Pf、0.068BAI-Pf 和 0.204BAI-Pf 中(100)晶面的半峰宽分别为 0.1418° 、 0.1417° 和 0.1303° , 0.136BAI-Pf 半峰宽最小, 为 0.1271° 。这说明 BAI 处理提高了钙钛矿薄膜的结晶度。图 S2 为通过 XRD 图谱得到的 0.136BAI-Pf 与 0BAI-Pf 的(100)和(111)晶面的峰强度比($I_{(100)}/I_{(111)}$)。BAI 处理的钙钛矿薄膜的 $I_{(100)}/I_{(111)}$ 大幅增加, (100)晶面衍射峰强度的增幅明显大于(111)晶面, 这说明 BAI 处理促进钙钛矿的结晶优先(100)晶面取向。(100)取向的立方钙钛矿晶体, 较(110)及(111)取向的晶体具有更高的载流子迁移率和更低的缺陷密度, 这有利于钙钛矿获得更优的光电性能^[11]。图 2(b, c)为 0.136BAI-Pf 与 0BAI-Pf 的半原位 3D XRD 分析结果, 监测了在不同退火过程中结晶的位置和强度。随着退火时间延长, 两种钙钛矿薄膜展现出相似的结晶取向变化趋势, 这与图 2(a)结果一致。随着退火时间延长, 衍射峰呈现不断增强的趋势^[12]。图 2(b, c)中, 0.136BAI-Pf 的(100)和(111)晶面的衍射峰随着退火时间延长不断增强, 且一直强于

0BAI-Pf。这说明在薄膜结晶过程中 BAI 诱导晶面取向的效果非常明显, 且从结晶初始阶段就展现出明显的(100)晶面取向的趋势。

2.3 相互作用机制与能级结构分析

对 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试, 结果如图 3(a, b)所示, 所有数据皆用 C1s 峰(284.8 eV)校准。在 Pb4f XPS 谱图(图 3(a))中, 相比于 0BAI-Pf, 0.136BAI-Pf 的 Pb4f_{5/2} 特征峰从 143.0 eV 偏移到了 143.2 eV, Pb4f_{7/2} 从 138.0 eV 偏移到了 138.2 eV。在 N1s XPS 谱图(图 3(b))中, 相比于 0BAI-Pf, 0.136BAI-Pf 的 N1s 特征峰从 400.5 eV 偏移到了 400.7 eV。XPS 特征峰的移动可归因于 BAI 与 PbI₂ 的相互作用, BAI 对钙钛矿结晶取向具有诱导作用, 这些相互作用延缓了钙钛矿的结晶。图 S3 为液膜在结晶过程中随时间变化的显微镜照片。0.136BAI-Pf 转变为黑相的速率明显降低, 说明钙钛矿薄膜生长缓慢, 晶粒尺寸增大, 这与 SEM 结果一致。调控钙钛矿结晶通常会引起钙钛矿能级结构变化, 本研究测试了 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱图和紫外光电子能谱(UPS)谱图, 以确定钙钛矿能级结构的变化。图 3(c)为 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的 UV-Vis 吸收光谱图对应的 Tauc 图。可知, 钙钛矿薄膜带隙为 1.55 eV, 说明 BAI 处理对钙钛矿薄膜的带隙几乎无影响。图 3(d, e)为 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的 UPS 谱图, 其中图 3(d)为二次截止边(E_{cutoff}), 图 3(e)可得费米边(E_{Fermi})。综上数据, 可以确定钙钛矿薄膜的带隙(E_g)、费米能级(E_F)、价带顶能级(E_{VB})及导带底能级(E_{CB}), 具体能级参数列于表 S1, 并得到了图 3(f)的能级结构图。相比于 0BAI-Pf($E_{\text{VB}}=-5.33$ eV), 0.136BAI-Pf 具有更高的 $E_{\text{VB}}(-5.25$ eV)。这说明 BAI 处理的钙钛矿薄膜与 Spiro-OMeTAD 形成了更好的能级梯度, 有利于提取与传输空穴载流子。

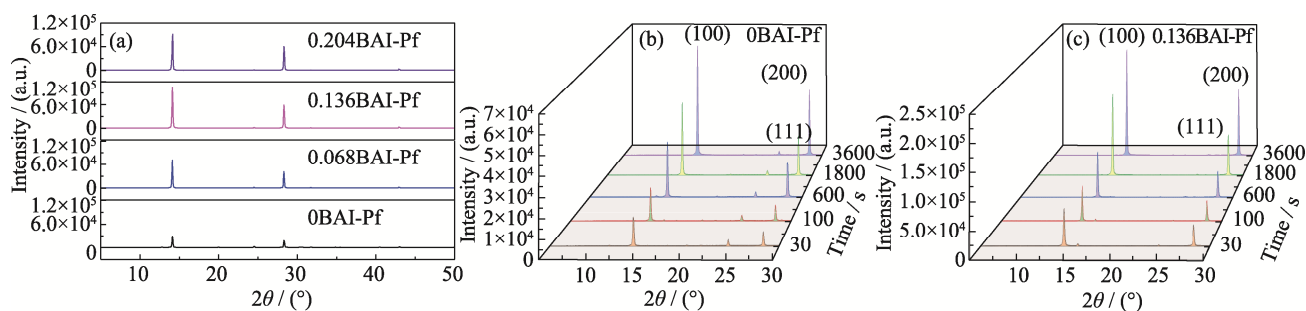


图2 (a) xBAI-Pf($x=0, 0.068, 0.136, 0.204$)的 XRD 图谱; (b) 0BAI-Pf 与(c) 0.136BAI-Pf 在不同退火时间下的半原位 3D XRD 图谱

Fig. 2 (a) XRD patterns of x BAI-Pf ($x=0, 0.068, 0.136, 0.204$); (b, c) Semi-in situ 3D XRD patterns of (b) 0BAI-Pf and (c) 0.136BAI-Pf on different heating stages

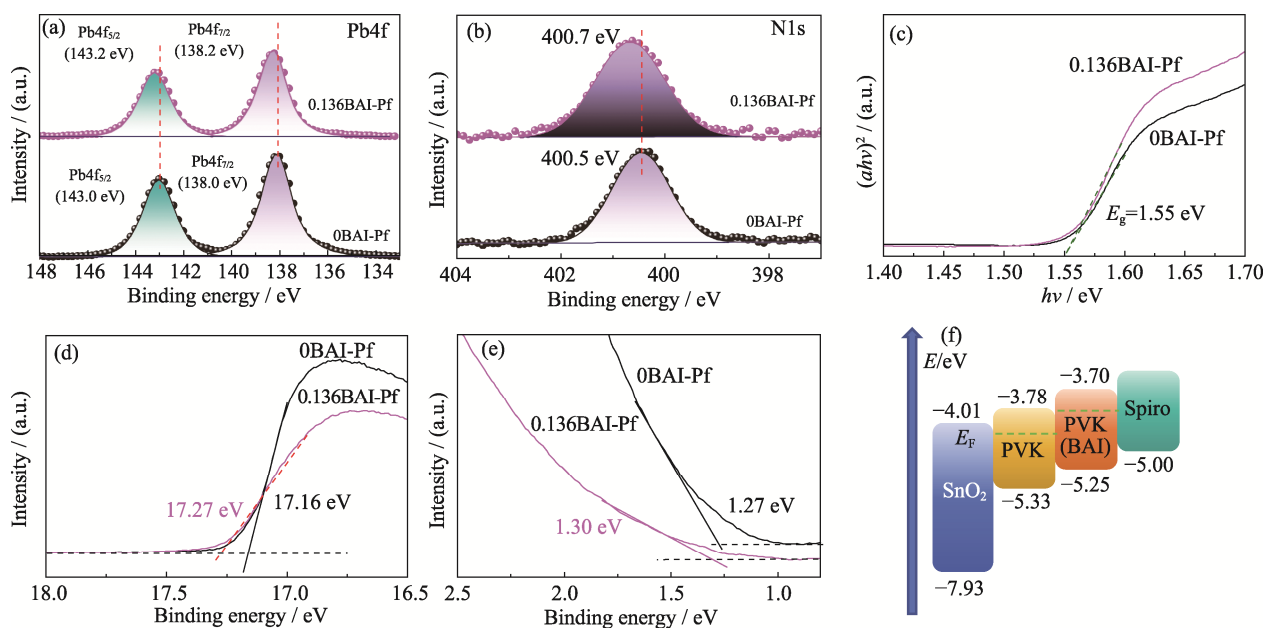


图 3 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的(a, b) XPS 谱图、(c) UV-Vis 吸收光谱图对应的 Tauc 图、(d, e) UPS 谱图和(f)能级示意图

Fig. 3 (a, b) XPS spectra, (c) Tauc plots corresponding to UV-Vis absorption spectra, and (f) schematic energy levels of 0BAI-Pf and 0.136BAI-Pf

Colorful figures are available on website

2.4 载流子复合特性

图 4(a, b)分别为 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的稳态荧光光谱(PL)与时间分辨荧光光谱(TRPL)。相比于 0BAI-Pf, BAI 处理提高了薄膜稳态 PL 强度, 这归因于 BAI 处理的钙钛矿薄膜具有较高的薄膜质量和较少的缺陷, 大大抑制了钙钛矿薄膜内部载流子的非辐射复合。此外, 对图 4(b)的 TRPL 谱图进行双指数函数拟合, 并计算平均载流子寿命, 具体拟合参数见表 S2。平均载流子寿命与稳态 PL 强度呈现同样的趋势。相比于 0BAI-Pf, BAI 处理延长了钙钛矿薄膜的载流子平均寿命, 这与钙钛矿薄膜质量提高有密切关系。为了探究 BAI 修饰前后钙钛矿薄膜内部缺陷态密度的变化, 制备了结构为 ITO/SnO₂/钙钛矿/[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)/Ag 的器件进行空间电荷限制电流(SCLC)测试, 结果如图 4(c)所示。

示。相比于无 BAI 处理的钙钛矿薄膜制备的器件(陷阱填充极限电压 $V_{\text{TFL}}=0.25$ V, 缺陷态密度 $N_{\text{trap}}=6.91 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 钙钛矿薄膜经 $0.136 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ BAI 处理后的器件具有更低的 V_{TFL} 和 N_{trap} , 分别为 0.16 V 和 $4.42 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。结果说明钙钛矿薄膜经 BAI 处理后器件的缺陷态密度降低, 抑制了器件中载流子的非辐射复合, 这主要归因于 BAI 对钙钛矿薄膜质量和钙钛矿上界面质量的提升。

2.5 PSCs 的光伏性能

图 5(a)为 0.136BAI-PSCs 的截面 SEM 照片, 钙钛矿晶粒垂直分布, 与空穴传输层接触面较为平整, 接触良好, 有利于载流子的纵向传输。为了探究 BAI 处理后钙钛矿薄膜对 PCE 的影响, 制备了 n-i-p 结构的 PSCs, 具体结构为 ITO/SnO₂/钙钛矿/Spiro-OMeTAD/Au。xBAI-PSCs 的电流密度-电压

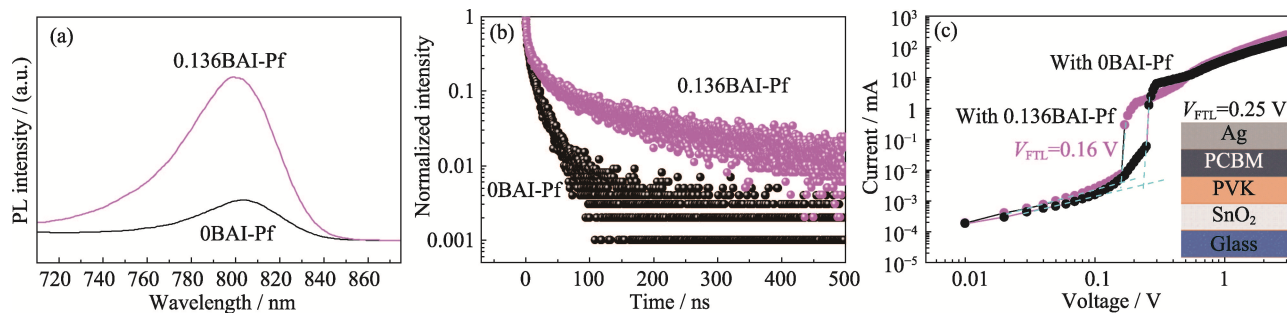


图 4 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的(a) PL 谱图、(b) TRPL 谱图和(c)分别含两种薄膜的器件的 SCLC 谱图

Fig. 4 (a) PL spectra, (b) TRPL spectra of 0BAI-Pf and 0.136BAI-Pf; (c) SCLC spectra of devices containing two types of thin films Inset in (c): structural diagram of SCLC device. Colorful figures are available on website

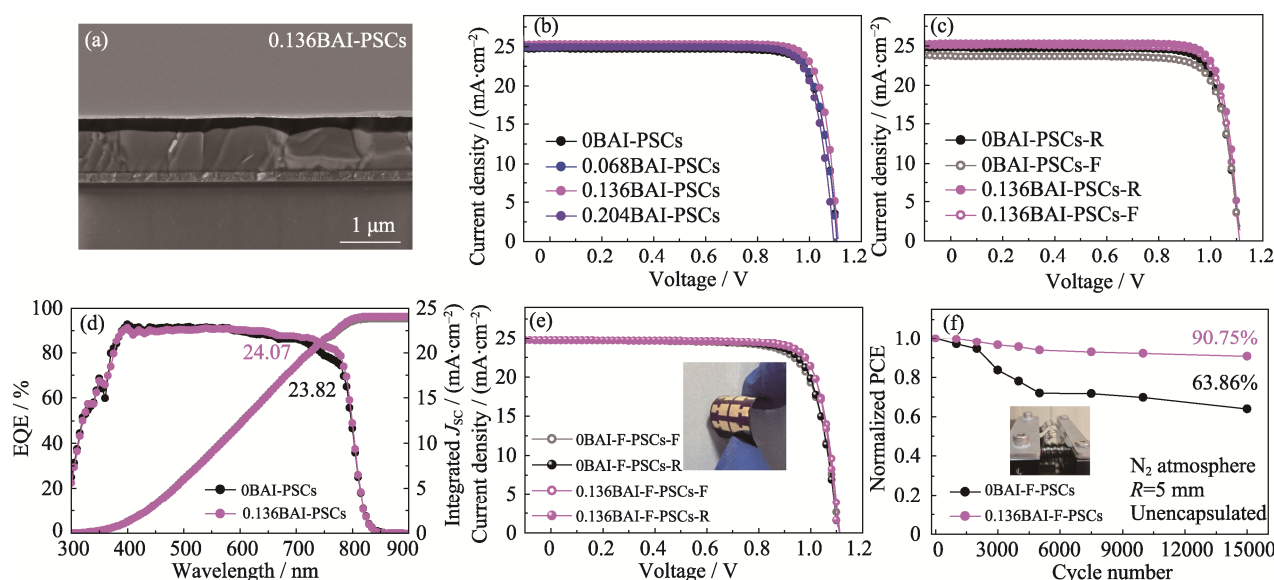


图5 (a) 0.136BAI-PSCs的截面 SEM 照片; (b) xBAI-PSCs 的 $J-V$ 曲线;

(c, d) 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的(c)正反扫 $J-V$ 曲线和(d) EQE 谱图;

(e, f) 0BAI-F-PSCs 与 0.136BAI-F-PSCs 的(e)正反扫 $J-V$ 曲线和(f) 5 mm 弯曲半径下 PCE 随弯曲循环次数的衰减曲线

Fig. 5 (a) Cross section SEM image of 0.136BAI-PSCs; (b) $J-V$ curves of xBAI-PSC; (c) Forward (F) and reverse (R) scanning $J-V$ curves and (d) EQE spectra of 0BAI-PSCs and 0.136BAI-PSCs; (e) Forward and reverse scanning $J-V$ curves and (f) attenuation curves of PCE with bending cycles at a bending radius of 5 mm for 0BAI-F-PSCs and 0.136BAI-F-PSCs

Inset in (e): photograph of flexible PSCs; Inset in (f): bending experiment. Colorful figures are available on website

($J-V$)曲线(图 5(b))中, BAI 处理提高了 PSCs 的 PCE, 其中 0.136BAI-PSCs 获得了最优 PCE(23.46%), 其开路电压(V_{OC})、填充因子(FF)和短路电流密度(J_{SC})分别为 1.11 V、83.43%和 25.29 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。而 0BAI-PSCs 的 PCE 为 22.32%, 其 V_{OC} 为 1.11 V, FF 为 81.21%, J_{SC} 为 24.75 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 不同浓度 BAI 处理的 PSCs 的 $J-V$ 曲线对应的光伏参数见表 S3。BAI 对 PSCs 的 PCE 影响主要体现在改进 FF, 这归因于 BAI 提高了钙钛矿薄膜质量, 抑制了非辐射复合^[19]。

对 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 进行正反扫 $J-V$ 测试, 并计算迟滞因子, 如图 5(c)所示, 具体光电参数见表 S4。0BAI-PSCs 迟滞因子(HI)为 0.05, 而 0.136BAI-PSCs 迟滞因子更小(HI=0.02)。产生迟滞是因为 PSCs 内部存在大量非辐射复合和电子迁移, BAI 处理提高了钙钛矿薄膜质量, 更有效地抑制了缺陷辅助电荷复合, 从而有利于提高 PCE 和抑制迟滞现象^[20-21]。

为了验证 BAI 处理的 PSCs 的可重复性, 统计了不同浓度 BAI 处理的 PSCs 的光伏参数, 统计点为 20 个。如图 S4 所示, xBAI-PSCs($x=0.068, 0.136, 0.204$)的 PCE、FF 和 J_{SC} 随 BAI 浓度升高呈现先增大再减小的趋势, 其中 0.136BAI-PSCs 达到最优, 且分布区间更加集中。这与上述结果一致, 说明 xBAI-PSCs($x=0.068, 0.136, 0.204$)的可重复性和均匀性更好。然而, xBAI-PSCs($x=0.068, 0.136, 0.204$)的 V_{OC} 统计显示, BAI 处理并没有对 V_{OC} 起到积极作用。0.136BAI-PSCs 的 V_{OC} 与 0BAI-PSCs 持平, 其

余浓度 BAI 则降低了 PSCs 的 V_{OC} 。这可能是长链 BAI 在钙钛矿内部形成的量子阱结构导致载流子复合, 引起 V_{OC} 损耗^[22]。

此外, 为了验证 $J-V$ 测试中得到的 J_{SC} 结果的准确性, 对 PSCs 进行了外量子效率(EQE)测试, 结果如图 5(d)所示。根据积分电流曲线计算积分电流密度, 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的积分电流密度分别为 23.82 与 24.07 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 与 $J-V$ 结果相符合。

PSCs 的稳定性是其能否实现产业化应用的重要因素。为此, 针对 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 进行了一系列稳定性实验, 包括环境稳定性、热稳定性和光照稳定性。图 S5 为 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的环境稳定性, 即未封装 PSCs 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 30% 的空气环境中 PCE 随时间的变化曲线。在经历了 3000 h 的环境稳定性测试后, 0BAI-PSCs 保留了初始 PCE 的 62.50%, 而 0.136BAI-PSCs 保留了 83.81%。结果表明, BAI 处理提高了 PSCs 的环境稳定性, 这归因于 BAI 调控了钙钛矿的结晶度并增强了钙钛矿表面疏水性能。图 S6 为 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的热稳定性, 即未封装 PSCs 在 65 $^{\circ}\text{C}$ 的 N_2 环境中 PCE 随时间的变化曲线。由图可知, 300 h 的热稳定性测试后, 0BAI-PSCs 保留了初始 PCE 的 37.45%, 而 0.136BAI-PSCs 保留了 75.07%。BAI 处理提高了 PSCs 的热稳定性, 这是因为钙钛矿薄膜质量改善, 抑制了 PSCs 内部的离子迁移。图 S7 为 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的光照稳定性, 即未封装 PSCs 在一个标准太阳光(AM

1.5G, 100 mW·cm⁻²)的持续照射下 PCE 随时间的变化曲线。由图可知, 在经历了 150 h 的光照稳定性测试后, 0BAI-PSCs 保留了初始 PCE 的 71.26%, 而 0.136BAI-PSCs 保留了 92.35%。结果表明, BAI 处理提高了 PSCs 的光照稳定性, 这归因于钙钛矿薄膜缺陷减少, 使得在光照下钙钛矿的初始分解位点减少。

为了探究 BAI 处理的钙钛矿薄膜在 F-PSCs 中的应用, 制备了结构为聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/ITO/SnO₂/钙钛矿/Spiro-OMeTAD/Au 的 F-PSCs。图 5(e)为 F-PSCs 的正反扫 $J-V$ 曲线, 具体光伏参数见表 S5。BAI 对 PSCs 的 PCE 影响同样适用于 F-PSCs, 其中 0.136 mg·mL⁻¹BAI 处理后的 F-PSCs (0.136BAI-F-PSCs) 获得了最优 PCE(22.26%), 其 V_{OC} 、FF 和 J_{SC} 分别为 1.11 V、81.24% 和 24.82 mA·cm⁻²。而无 BAI 处理的 F-PSCs(0BAI-F-PSCs) 的 PCE 为 21.51%, V_{OC} 为 1.11 V, FF 为 78.64%, J_{SC} 为 24.74 mA·cm⁻²。与 0BAI-F-PSCs 相比(HI=0.02), 0.136BAI-F-PSCs 同样表现出较低的迟滞(HI=0.01)。图 5(f)为 0BAI-F-PSCs 与 0.136BAI-F-PSCs 的机械稳定性, 即将 F-PSCs 在弯曲半径为 5 mm 的条件下 PCE 随弯折次数的变化曲线(已归一化处理)。由图可知, 经历 10000 次弯折后, 0BAI-F-PSCs 保持了 69.70% 的初始 PCE, 而 0.136BAI-F-PSCs 保持了 92.25% 的初始 PCE。15000 次弯折后, 0BAI-F-PSCs 保留了 63.86% 的初始 PCE, 0.136BAI-F-PSCs 的 PCE 保留率则高达 90.75%。BAI 可显著提高 F-PSCs 的机械稳定性, 这归因于 BAI 处理提升了钙钛矿薄膜质量, 其结晶度更高、晶粒更大, 并减少了薄膜缺陷, 提升了界面性能^[23]。

3 结论

引入 BAI 能够调控钙钛矿结晶, 提高钙钛矿薄膜质量, 获得光电性能和稳定性更优的钙钛矿太阳能电池。BAI 调控了钙钛矿薄膜的结晶取向, 使薄膜优先沿(100)晶面取向, 同时, 提升了钙钛矿薄膜的结晶度, 获得更大的晶粒。BAI 处理后获得的高质量钙钛矿薄膜具有更优异的光电性能和更合适的能级结构, 增强了钙钛矿 PL 强度, 并获得了更长的载流子寿命。最终, 0.136BAI-PSCs 获得了更高的 PCE(23.46%), 高于 0BAI-PSCs(22.32%), 且具有更小的迟滞因子。0.136BAI-F-PSCs 获得了 22.26% 的 PCE, 高于 0BAI-F-PSCs(21.51%)。此外, 引入 BAI 的 PSCs 的环境稳定性、热稳定性、光照稳定性以及 F-PSCs 的机械稳定性同步提升。该修饰策略为钙钛矿光伏的产业化提供了兼具高效、稳定以及可柔性加工的解决方案。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250108> 查看。

参考文献:

- [1] The National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart. (2025-01-21)[2025-03-12]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] HAILEGNAB B, DEMCHYSHYN S, PUTZ C, *et al.* Flexible quasi-2D perovskite solar cells with high specific power and improved stability for energy autonomous drones. *Nature Energy*, 2024, **9**: 677.
- [3] WU J, LIU Z, YANG Y, *et al.* Regulating precursor viscosity with inert solvent additives for efficient blade-coated perovskite solar cells. *Small Methods*, 2025, **9**(8): 2500129.
- [4] ZHANG Z, CHEN W, JIANG X, *et al.* Suppression of phase segregation in wide bandgap perovskites with thiocyanate ions for perovskite/organic tandems with 25.06% efficiency. *Nature Energy*, 2024, **9**: 592.
- [5] LIANG L, NAN Z, LI Y, *et al.* Formation dynamics of thermally stable 1D/3D perovskite interfaces for high-performance photovoltaics. *Advanced Materials*, 2025, **37**(8): 2413841.
- [6] WANG K, ZHENG L Y, HOU Y C, *et al.* Overcoming Shockley-Queisser limit using halide perovskite platform? *Joule*, 2022, **6**(4): 756.
- [7] ALLEN T G, BULLOCK J, YANG X, *et al.* Passivating contacts for crystalline silicon solar cells. *Nature Energy*, 2019, **4**: 914.
- [8] XIE L, DU S, LI J, *et al.* Molecular dipole engineering-assisted strain release for mechanically robust flexible perovskite solar cells. *Energy & Environment Science*, 2023, **16**(11): 5423.
- [9] WANG S, TAN L, ZHOU J, *et al.* Over 24% efficient MA-free Cs₃FA_{1-x}PbX₃ perovskite solar cells. *Joule*, 2022, **6**(6): 1344.
- [10] ZHU H, WU S, YAO J, *et al.* An effective surface modification strategy with high reproducibility for simultaneously improving efficiency and stability of inverted MA-free perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(37): 21476.
- [11] LI X, GAO S, WU X, *et al.* Bifunctional ligand-induced preferred crystal orientation enables highly efficient perovskite solar cells. *Joule*, 2024, **8**(11): 3169.
- [12] ZHANG X, SHANG C, WANG C, *et al.* Preferred crystallographic orientation via solution bathing for high-performance inverted perovskite photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(46): 2407732.
- [13] HUANG S, QIAN C, LIU X, *et al.* A review on flexible solar cells. *Science China Materials*, 2024, **67**(9): 2717.
- [14] FAN Y, CHEN H, LIU X, *et al.* Myth behind metastable and stable n-hexylammonium bromide-based low-dimensional perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145** (14): 8209.
- [15] LEI Y S, CHEN Y, ZHANG R, *et al.* A fabrication process for flexible single-crystal perovskite devices. *Nature*, 2020, **583**: 790.
- [16] XU X, DU Q, KANG H, *et al.* Uniform molecular adsorption energy-driven homogeneous crystallization and dual-interface modification for high efficiency and thermal stability in inverted perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(44): 2408512.
- [17] LIU H, JIN G, WANG J, *et al.* Quantum dots mediated crystallization enhancement in two-step processed perovskite solar cells. *Nano-Micro Letters*, 2025, **17**: 169.
- [18] LI S, XIAO Y, SU R, *et al.* Coherent growth of high-Miller-index facets enhances perovskite solar cells. *Nature*, 2024, **635**: 874.
- [19] PENG J, WALTER D, REN Y, *et al.* Nanoscale localized contacts for high fill factors in polymer-passivated perovskite solar cells. *Science*, 2021, **371**(6527): 390.
- [20] KANG D, PARK N. On the current-voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis. *Advanced Materials*, 2019, **31**(34): 1805214.
- [21] ZHAO W, XU J, HE K, *et al.* A special additive enables all cations and anions passivation for stable perovskite solar cells with efficiency over 23%. *Nano-Micro Letters*, 2021, **13**: 169.
- [22] WANG C, GU J, LI J, *et al.* Two-dimensional ($n=1$) ferroelectric film solar cells. *National Science Review*, 2023, **10**(7): nwad061.
- [23] LIAO X, JIA X, LI W, *et al.* Methylammonium-free, high-efficiency, and stable all-perovskite tandem solar cells enabled by multifunctional rubidium acetate. *Nature Communications*, 2025, **16**: 1164.

补充材料

有机胺盐调控钙钛矿薄膜结晶提升太阳能电池光电转换效率和稳定性

蒋 君¹, 杨攻旅¹, 杨雨帆¹, 李 毅¹, 袁宁一¹, 丁建宁²

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164; 2. 扬州大学 机械工程学院, 碳中和技术研究院, 扬州 225127)

S1 实验表征及测试

使用日立公司的 SU8020 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和 Bruker 公司的 Dimension Icon 型原子力显微镜(AFM)观测样品的表面形貌。采用上海中晨数字技术设备有限公司的 JC2000D1 型接触角测量仪进行接触角测试。采用 Bruker 的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)进行 XRD 测量。采用日本 ULVAC 公司的 PHI-5000 Versaprobe III 型 X 射线光

电子能谱仪(XPS)分析样品的表面元素组成及其化学态(原子价态及化学环境变化)和紫外光电子能谱(UPS)测试。使用英国爱丁堡 FLS1000 型荧光光谱仪测试薄膜的稳态/瞬态荧光光谱(PL/TRPL)。采用 Keithley2400 源表和标准太阳模拟器(Newport Oriel 94043A, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, AM 1.5G)进行电流-电压/电流密度-电压($I-V/J-V$)曲线测试。

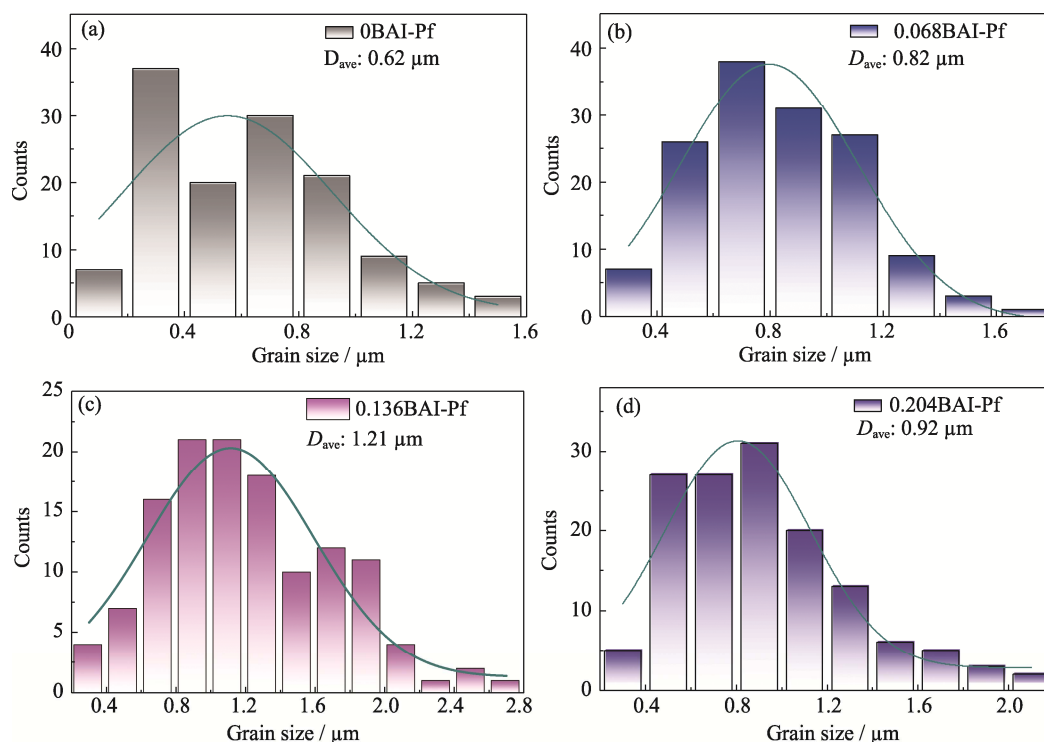


图 S1 (a) 0BAI-Pf、(b) 0.068BAI-Pf、(c) 0.136BAI-Pf、(d) 0.204BAI-Pf 的晶粒尺寸分布直方图

Fig. S1 Histograms of grain size distribution of (a) 0BAI-Pf, (b) 0.068BAI-Pf, (c) 0.136BAI-Pf, and (d) 0.204BAI-Pf

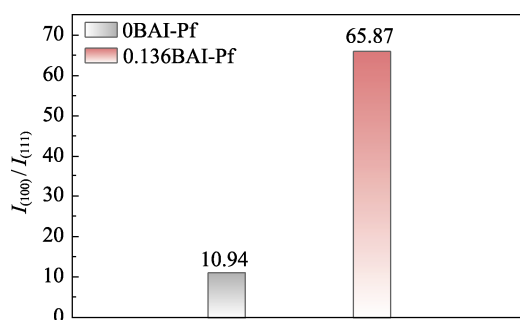


图 S2 由 XRD 图谱获得的 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的(100)和(111)晶面的峰强度比

Fig. S2 Peak intensity ratios of (100) to (111) crystal planes of 0BAI-Pf and 0.136BAI-Pf from XRD patterns

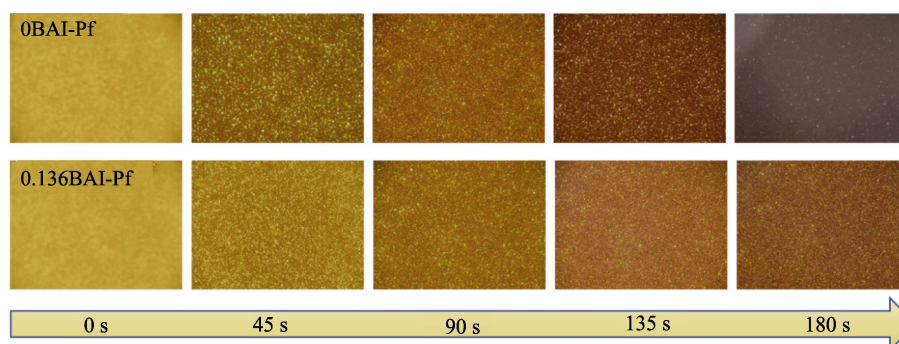


图 S3 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 在退火过程中的光学显微镜照片

Fig. S3 Optical microscope images of annealing process of 0BAI-Pf and 0.136BAI-Pf

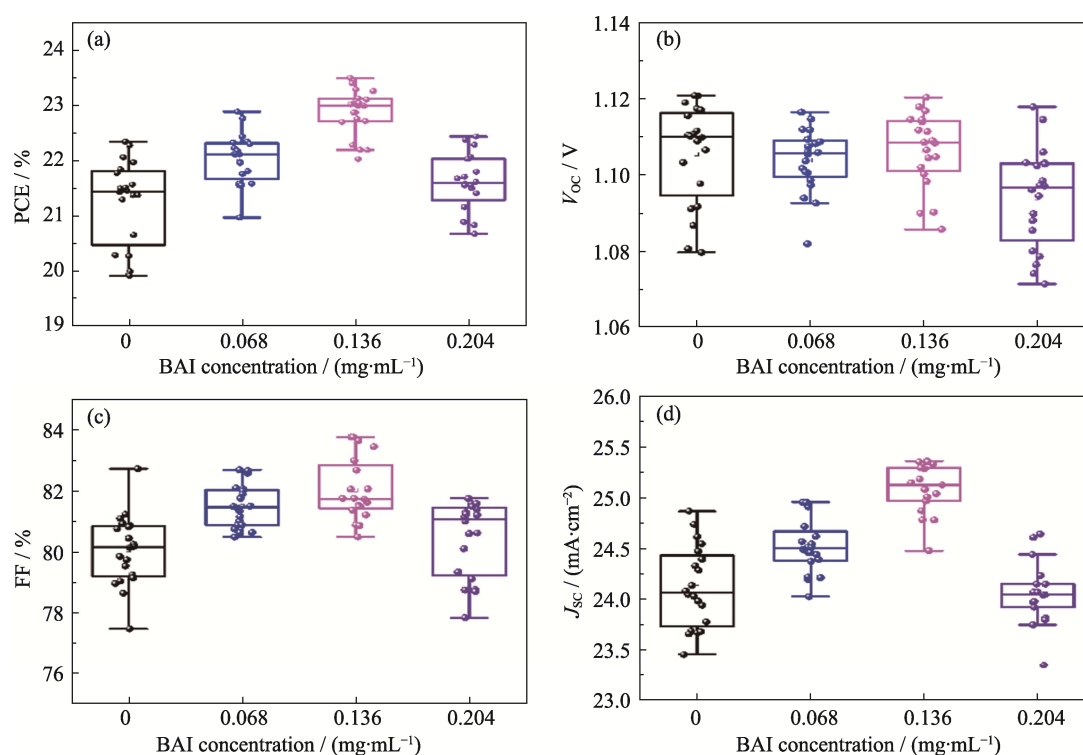


图 S4 xBAI-PSCs 的光电性能参数统计

Fig. S4 Statistical plots of photovoltaic performance parameters of xBAI-PSCs

(a) PCE; (b) V_{OC} ; (c) FF; (d) J_{SC}

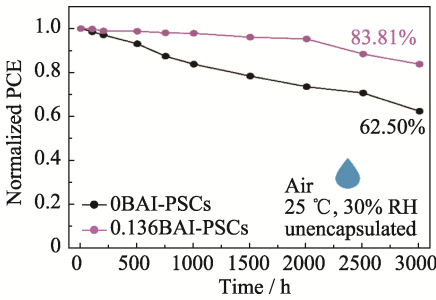


图 S5 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的环境稳定性
Fig. S5 Environmental stability of 0BAI-PSCs and 0.136BAI-PSCs

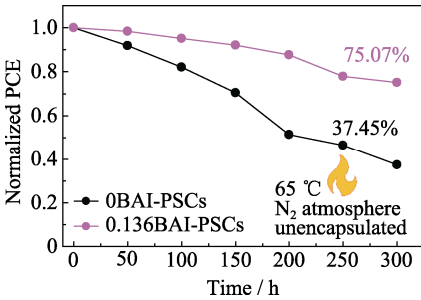


图 S6 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的热稳定性
Fig. S6 Thermal stability of 0BAI-PSCs and 0.136BAI-PSCs

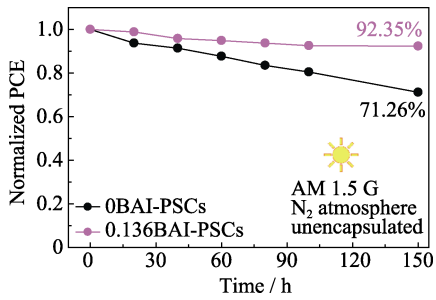


图 S7 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的光照稳定性
Fig. S7 Illumination stability of 0BAI-PSCs and 0.136BAI-PSCs

表 S1 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的能级结构参数

Table S1 Energy level structure parameters of 0BAI-Pf and 0.136BAI-Pf

Film	$E_{\text{cutoff}}/\text{eV}$	$E_{\text{Fermi}}/\text{eV}$	E_{VB}/eV	E_{CB}/eV	E_{F}/eV	E_{g}/eV
0BAI-Pf	17.16	1.27	-5.33	-3.78	-4.06	1.55
0.136BAI-Pf	17.27	1.30	-5.25	-3.70	-3.95	1.55

表 S2 0BAI-Pf 与 0.136BAI-Pf 的 TRPL 寿命拟合参数

Table S2 TRPL lifetime fitting parameters of 0BAI-Pf and 0.136BAI-Pf

Film	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	$\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$
0BAI-Pf	33.13	0.40	40.49	0.40	37.18
0.136BAI-Pf	83.67	0.36	102.27	0.36	109.80

表 S3 xBAI-PSCs 的光电性能参数

Table S3 Photovoltaic performance parameters of xBAI-PSCs

PSCs	V_{OC}/V	FF/%	$J_{\text{SC}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	PCE/%
0BAI-PSCs	1.11	81.21	24.75	22.32
0.068BAI-PSCs	1.11	82.67	24.92	22.85
0.136BAI-PSCs	1.11	83.43	25.29	23.46
0.204BAI-PSCs	1.09	82.07	24.96	22.41

表 S4 0BAI-PSCs 与 0.136BAI-PSCs 的正反扫 J-V 参数

Table S4 Parameters of forward and backward scanning J-V curves of 0BAI-PSCs and 0.136BAI-PSCs

PSCs	V_{OC}/V	FF/%	$J_{\text{SC}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	PCE/%
0BAI-PSCs-R	1.11	81.21	24.75	22.32
0BAI-PSCs-F	1.11	80.91	23.70	21.29
0.136BAI-PSCs-R	1.11	83.43	25.29	23.46
0.136BAI-PSCs-F	1.11	82.97	25.09	23.07

表 S5 0BAI-F-PSCs 与 0.136BAI-F-PSCs 的 J-V 曲线的参数

Table S5 Parameters of J-V curves of 0BAI-F-PSCs and 0.136BAI-F-PSCs

PSCs	V_{OC}/V	FF/%	$J_{\text{SC}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	PCE/%
0BAI-F-PSCs-R	1.11	78.64	24.74	21.51
0BAI-F-PSCs-F	1.11	76.75	24.71	21.04
0.136BAI-F-PSCs-R	1.11	81.24	24.82	22.26
0.136BAI-F-PSCs-F	1.11	80.87	24.66	22.17