

基于罗丹宁埋底界面修饰的钙钛矿 太阳电池性能研究

陈 选,王升灿,王 明,盛轶凡,赵伟佳,陈汪超*
(合肥工业大学化学与化工学院,安徽 合肥 230009)

摘要:钙钛矿太阳电池(PSC)埋底界面因较高的缺陷密度和能级势垒严重制约了器件的光伏性能和稳定性能。针对这些问题,在埋底界面引入了一种具有多功能位点的埋底界面修饰分子罗丹宁(RHO),重点研究了 RHO 在埋底界面的协同作用及其对 PSC 能量损失和载流子损失的影响。结果表明,RHO 的引入可以有效改善钙钛矿和电子传输层的薄膜质量,钝化界面缺陷,优化界面能级排列,显著抑制界面载流子非辐射复合,促进界面电子的高效提取和传输。最终,基于 RHO 修饰的 PSC 获得了 22.97% 的光电转换效率值,连续老化 1 000 h 后,电池效率仍能保持初始值的 85%。

关键词:钙钛矿太阳电池;罗丹宁;埋底界面;能量损失;载流子损失

中图分类号:TM914.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)02-0131-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.022

Study on the performance of perovskite solar cells based on rhodanine buried interface modification

CHEN Xuan, WANG Sheng-can, WANG Ming, SHENG Yi-fan, ZHAO Wei-jia, CHEN Wang-chao*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract:The buried interface of perovskite solar cells (PSC) suffers from high defect density and energy level barriers, which severely limit the photovoltaic performance and stability of devices. To address these issues, this study introduced rhodanine (RHO), a buried interface modification molecule with multifunctional sites, at the buried interface. The synergistic effects of RHO at the buried interface and its influence on energy loss and carrier loss in PSCs were systematically investigated. Results demonstrate that the incorporation of RHO effectively improves the film quality of both perovskite and electron transport layers, passivates interface defects, optimizes interfacial energy level alignment, significantly suppresses non-radiative recombination of interfacial carriers, and facilitates efficient electron extraction and transport at the interface. Ultimately, the RHO-modified PSCs achieved a power conversion efficiency (PCE) of 22.97%, while maintaining 85% of their initial efficiency after continuous aging for 1 000 hours.

Key words:perovskite solar cells; rhodanine; buried interface; energy loss; carrier loss

近年来,钙钛矿太阳电池(PSC)因其易于加工的特性和高光电转换效率(PCE)引发了科研人员的广泛关注,目前其单结器件的认证效率已经突破 27.0%^[1]。然而,该效率值距离肖克利-奎伊瑟极限(S-Q 极限)仍存在一定差距^[2],主要原因之一就是钙钛矿吸收层与载流子传输层之间的界面缺陷和能级失配所造成的能量损失和载流子损失^[3]。在正式 n-i-p 结构的 PSC 中,氧化锡(SnO₂)凭借其高透光率、低加工温度和高电子迁移率^[4]成为最常用的电子传输层材料(ETL)之一,然而,由于缺陷形成能较低,SnO₂ 表面容易存在大量欠配位的 Sn⁴⁺ 和空位氧缺陷^[5]。同样地,钙钛矿材料由于其软离子性质,其与 SnO₂ 接触的下表面也容易形成高密度缺陷

(欠配位的 Pb²⁺、碘空位等)^[6]。这些缺陷在 SnO₂/钙钛矿界面(埋底界面)的积聚会导致器件内严重的载流子非辐射复合,降低器件的开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)。此外,缺陷还会作为水分和氧气侵入的通道,从而降低器件的长期稳定性能。因此,对埋底界面进行深入优化对提高 PSC 的性能至关重要。

目前,多种埋底界面修饰剂包括离子液体、盐类化合物、有机小分子等已经被报道可以显著改善埋底界面的性能。Chen 等^[7]用离子液体 4-咪唑乙酸盐(ImAcHCl)修饰埋底界面,发现其羧基团可以与 SnO₂ 的羟基发生化学键合,咪唑阳离子可以与钙钛矿下表面产生静电相互作用,从而钝化相应

收稿日期:2025-04-18;修回日期:2025-11-23

基金项目:国家自然科学基金基金(52002105);安徽省自然科学基金(2408085MF166)

作者简介:陈选(1999-),男,硕士生,研究方向为钙钛矿太阳电池,907591939@qq.com;陈汪超(1990-),男,博士,副教授,研究方向为先进太阳电池材料,通讯联系人,chenwc@hfut.edu.cn。

缺陷,减少非辐射复合,且 ImAcHCl 的引入可以调整 SnO₂ 导带和价带的位置,优化界面能级排列。此外,ImAcHCl 中的 Cl⁻ 还可在提高钙钛矿薄膜结晶度方面发挥作用。最终,经 ImAcHCl 处理的 PSC 获得了 21.0% 的最佳 PCE。Yang 等^[8] 用多功能组胺二碘酸盐(HADI)修饰 SnO₂,发现 HADI 的末端氨基可以与 SnO₂ 的 Sn⁴⁺ 结合,而咪唑末端的 N 原子可与钙钛矿的 Pb²⁺ 产生相互作用,从而形成有效的界面连接,并钝化界面缺陷。此外,HADI 可以使 SnO₂ 导带向上偏移,改善界面电荷提取。最终,经 HADI 修饰后的 PSC 获得了 24.79% 的 PCE。Zhou 等^[9] 在埋底界面引入 1-金刚烷乙酸小分子(ADAA),发现分子中—C=O 基团能够与 SnO₂、钙钛矿形成强配位作用,通过化学键合机制有效钝化界面缺陷,抑制了器件载流子损失,同步表征证实,这种分子界面工程显著改善了界面能级排列,抑制了器件能量损失。最终,经 ADAA 修饰的 PSC 实现了高达 23.18% 的 PCE,且在 60℃ 下老化 1 000 h 后仍能保持 81% 的初始 PCE。

本研究开发一种具有多功能位点的新型埋底界面修饰分子 RHO,系统研究 RHO 与 SnO₂ 和钙钛矿的相互作用关系,实现埋底界面缺陷的高效钝化和界面能级排列的精准优化,以便显著抑制电池的载流子损失和能量损失,并提升电池的光伏性能和稳定性。

1 实验部分

1.1 材料

ITO 玻璃,购自辽宁优选新能源科技有限公司;SnO₂ 胶体分散液(15%),购自 Alfa Aesar;碘化铅(PbI₂)、氯化铯(CsCl),购自 TCI;RHO 购自 Aladdin;碘化甲铵(MAI)、碘化甲脒(FAI)、氯化甲铵(MACl)、2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(*spiro*-OMeTAD),购自西安浴日光能科技有限公司;二甲基亚砜(DMSO)、氯苯(CB)、异丙醇(IPA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、4-叔丁基吡啶(TBP)、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂盐(Li-TFSI)、三[4-叔丁基-2-(1*H*-吡唑-1-基)吡啶]钴三(1,1,1-三氟-N-[(三氟甲基)磺酰基]甲烷磺酰胺盐)[FK 209 Co(III) TFSI],均购自 Sigma-Aldrich。

1.2 溶液的配制

SnO₂ 前驱体溶液是将浓度为 15% 的 SnO₂ 胶体分散液与超纯水按照 1:6 的体积比混合而成,使用

前需震荡 20 min。RHO 溶液是将 RHO 溶解于 IPA 中获得(浓度为 0.5 mg/mL)。钙钛矿前驱体溶液(浓度为 1.4 mol/L)是根据具体组分[(CsPbCl₂)_{0.05}(FAPbI₃)_{0.9}(MAPbI₃)_{0.05}]按照化学计量比称量相关药品(MACl、FAI、CsCl、PbI₂、MAI),并混合过量 0.8 mol/L 的 PbI₂ 和 0.25 mol/L 的 MACl 后溶解于 DMF 和 DMSO(V/V=4:1)中配制而成,搅拌 1 h 后备用。苯乙基碘化铵(PEAI)溶液是将 4.5 mg 的 PEAi 固体溶于 1 mL 的 IPA 中配制而成,使用前需震荡 5 min。*spiro*-OMeTAD 溶液是将 74 mg *spiro*-OMeTAD 粉末、17 μL Li-TFSI 溶液(196 mg 溶于 380 μL 乙腈)、29 μL 的 TBP、8 μL FK 209 Co(III) TFSI 溶液(99 mg 溶于 263 μL 乙腈)混合于 1 mL CB 中配制而成,使用前需震荡 5 min。所有的溶液使用前均需过滤,钙钛矿前驱体溶液和 *spiro*-OMeTAD 溶液配制过程均在氮气手套箱中进行。

1.3 器件制备

将 ITO 导电玻璃切割成合适尺寸(20 mm × 15 mm),依次用洗洁精水、玻璃清洗剂、去离子水、丙酮超声清洗 10 min,再使用 IPA 超声清洗 20 min,清洗完成后使用干燥空气吹干,作为玻璃基底以备用。将干净的玻璃基底放入紫外臭氧机中处理 20 min,然后使用匀胶机以 3 000 r/min 的转速在 20 s 内将 100 μL 的 SnO₂ 前驱体溶液旋涂在玻璃基底上,完成后,将其置于 150℃ 的加热台上退火 0.5 h,制得致密 ETL。基底冷却后,将 100 μL 的 RHO 溶液以 3 000 r/min 的速度在 SnO₂ 薄膜上旋涂 30 s(在旋涂开始前,溶液铺满在基底上静置 1 min),旋涂结束后,基底在 90℃ 下退火 5 min。待基底冷却至室温后,放入紫外臭氧机中处理 10 min,然后转移到氮气手套箱中(相对湿度低于 10% RH),将 20 μL 钙钛矿前驱体溶液以两步旋涂法(1 000 r/min、10 s; 5 000 r/min、26 s)旋涂在 SnO₂ 薄膜上(在整个程序结束前 10 s,将 100 μL CB 作为反溶剂滴在基底上),然后将基底在 100℃ 下退火 50 min,在 150℃ 下退火 10 min,得到钙钛矿薄膜。待其冷却至室温后,将 40 μL 的 PEAi 溶液以 4 000 r/min 的转速在钙钛矿薄膜表面旋涂 25 s。静置 20 min 后,将 20 μL 的 *spiro*-OMeTAD 溶液以 3 000 r/min 的转速在基底上旋涂 20 s,制得 HTM 薄膜。最后,将基底放入蒸镀仪中,在 HTM 薄膜上蒸镀金电极,制得 ITO/SnO₂(RHO)/钙钛矿/*spiro*-OMeTAD/Au 器件。

1.4 表征手段

通过 Nicolet iS50 FT-IR 光谱仪测试样品的傅

里叶红外变换光谱(FT-IR);通过 CARY 5000 UV-Vis 光度计测试样品的紫外-可见光(UV-Vis)透射光谱;通过 Keithley 2420 数字源表测试样品的电导率曲线;用 Regulus 8230 和 SU8600 场发射扫描电子显微镜(SEM)研究样品表面形貌和结晶性质;用 Bruker AXS Dimension Icon 原子力显微镜(AFM)测试样品表面形貌和粗糙度;通过 AXIS SUPRA+ X 射线光电子能谱仪测试样品的紫外光电子能谱(UPS);通过 Oriol Sol 3A 94043A 太阳光模拟器和 Keithley 2420 数字源表在 100 mW/cm^2 照度下测试样品的 $J-V$ 曲线;通过 Newport QE Kit 外量子测量系统测试样品的外部量子效率(EQE);通过 FLS1000 PL/TRPL 光谱仪测试样品的光致发光光谱(PL)和时间分辨光致发光光谱(TRPL);通过 Zennium pro 电化学工作站测试样品的电化学阻抗谱(EIS);通过 Dataphysics OCA20 接触角测量仪测试样品的水接触角。

2 结果与分析

2.1 RHO 与埋底界面相互作用研究

RHO 的分子结构如图 1 所示,分子中含有多种官能团,如 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}=\text{S}$ 和 $-\text{C}-\text{S}$ 。当 RHO 分子被引入到埋底界面时,这些基团凭借优异的电子特性可以与 SnO_2 表面配位不足的 Sn^{4+} 和钙钛矿下表面配位不足的 Pb^{2+} 作用,从而显著减少 SnO_2 中氧空位和钙钛矿中碘空位缺陷的数量,抑制界面载

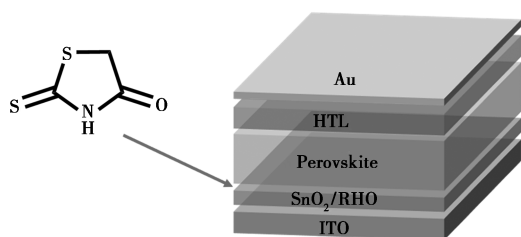
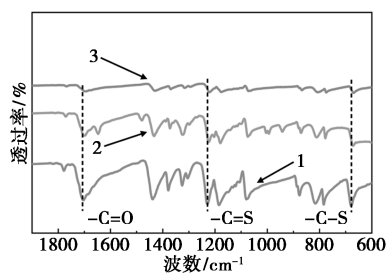


图 1 RHO 的分子结构和作用示意图



1—RHO;2—RHO/ SnO_2 ;3—RHO/ PbI_2

图 2 RHO、RHO/ SnO_2 和 RHO/ PbI_2 的 FT-IR 光谱

流子的非辐射复合。FT-IR 光谱测试被用来验证这种多位点协同钝化作用,如图 2 所示,在与 SnO_2 、 PbI_2 结合后,RHO 位于 1706 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)、 1230 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动)和 678 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动)左右的信号峰向较低波数方向移动,充分证明了 RHO 与 Sn^{4+} 、 Pb^{2+} 之间的键合作用^[10]。

2.2 RHO 修饰对薄膜性质的影响

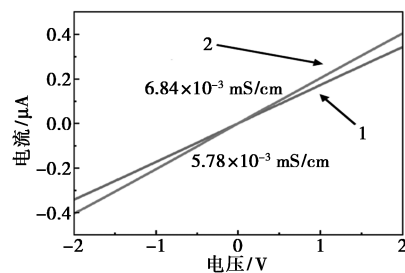
研究了 RHO 与 SnO_2 、钙钛矿的相互作用后,随后探究了 RHO 修饰对 SnO_2 薄膜电子转移特性的影响,测试了结构为 ITO/ SnO_2 (RHO)/Au 的纯电子器件的暗态 $I-V$ 曲线,如图 3(a)所示,其电导率(I)可根据式(1)计算:

$$I = \sigma AL^{-1}V \quad (1)$$

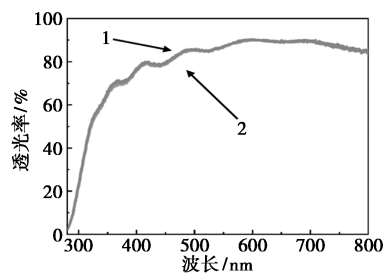
其中, I 为电流, mA; σ 为 SnO_2 的电导率, mS/cm; A 为器件的活性面积, cm^2 ; L 为 SnO_2 薄膜厚度, cm; V 为电压, V。

计算得到对照 SnO_2 和 RHO 修饰 SnO_2 的 σ 分别为 $5.78 \times 10^{-3} \text{ mS/cm}$ 和 $6.84 \times 10^{-3} \text{ mS/cm}$,增强的 σ 说明了 SnO_2 电子传输能力获得了提高,这可能源于 RHO 与 Sn^{4+} 配位作用造成的 SnO_2 表面空位氧缺陷的减少^[11]。

薄膜的透光率会影响器件的光子捕获效率,因此还需研究 RHO 修饰对 SnO_2 薄膜透光性能的影响,如图 3(b)所示,在可见光波长范围内($380 \sim$



(a) 电导率图



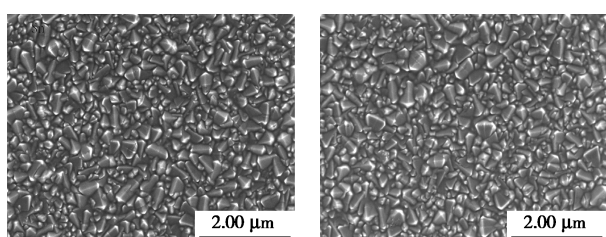
(b) 紫外-可见透射光谱图

1—对照样;2—RHO 修饰样

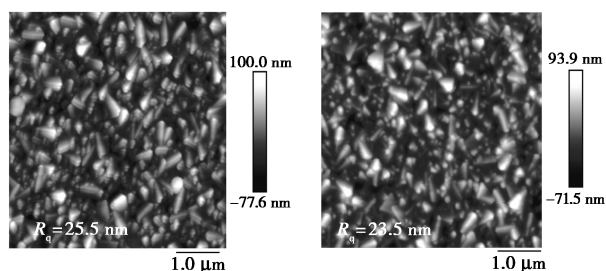
图 3 SnO_2 、 SnO_2 /RHO 的电导率和紫外-可见透射光谱图

780 nm), SnO_2 和 SnO_2/RHO 薄膜的透光率并没有显著差别, 平均透光率都在 85% 以上, 说明 RHO 修饰不会给 SnO_2 薄膜的透光性能和带隙带来负面影响, 较高的透光率保证了钙钛矿层充分的光子吸收, 有利于提高 PSC 器件的短路电流密度(J_{sc})^[12]。

薄膜的形貌和晶体结构对 PSC 性能起着决定性作用, SEM 和 AFM 测试用来研究 SnO_2 薄膜表面形态, 如图 4(a)、(b) 所示, SnO_2 薄膜和 SnO_2/RHO 薄膜表面形貌并没有显著差异, 说明 RHO 界面修饰层不会破坏 SnO_2 表面晶体结构, 图 4(c)、(d) 显示, RHO 修饰降低了 SnO_2 表面的均方根粗糙度(从

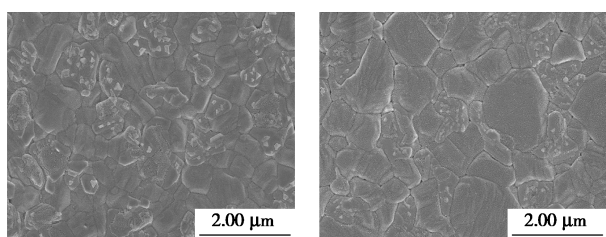


(a) SnO_2 薄膜的 SEM 图 (b) SnO_2/RHO 薄膜的 SEM 图

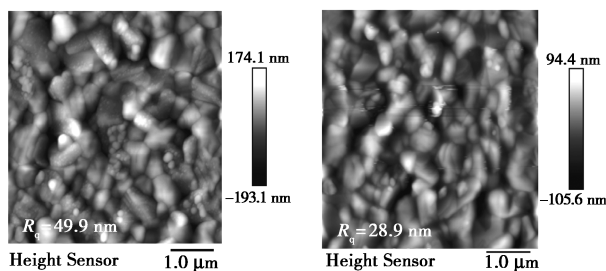


(c) SnO_2 薄膜的 AFM 图 (d) SnO_2/RHO 薄膜的 AFM 图

图 4 SnO_2 、 SnO_2/RHO 薄膜的 SEM 和 AFM 图



(a) PVK/ SnO_2 的 SEM 图 (b) PVK/ SnO_2/RHO 的 SEM 图



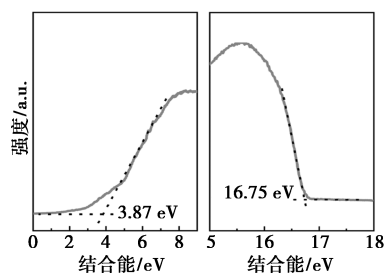
(c) PVK/ SnO_2 的 AFM 图 (d) PVK/ SnO_2/RHO 的 AFM 图

图 5 在 SnO_2 和 SnO_2/RHO 基底上沉积的钙钛矿薄膜的 SEM 图和 AFM 图

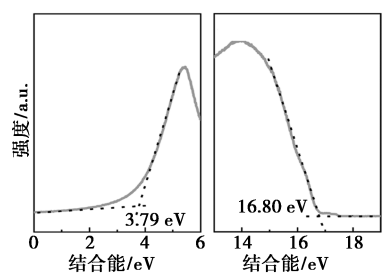
25.5 nm 降低到 23.5 nm), 从而改善了界面物理接触, 有利于钙钛矿薄膜的均匀成核和结晶, 实现薄膜的均匀完整覆盖^[13]。为了验证钙钛矿结晶的改善, 对不同基底上沉积的钙钛矿薄膜同样进行了 SEM 和 AFM 测试, 如图 5 所示。由图 5(a)、(b) 可以发现, 对照组 (PVK/ SnO_2) 钙钛矿薄膜表面存在着大量 PbI_2 和晶界, 有可能成为电荷复合中心, 导致 PSC 载流子损失; 而在 SnO_2/RHO 基底上生长的钙钛矿薄膜表面 PbI_2 和晶界数量显著减少, 晶粒明显增大, 结晶度较高。图 5(c)、(d) 显示, SnO_2/RHO 基底上生长的钙钛矿薄膜的均方根粗糙度从对照薄膜的 49.9 nm 下降到 28.9 nm, 更加光滑、致密的薄膜表面有利于后续 *spiro*-OMeTAD 层的沉积, 以上结果充分论证了钙钛矿薄膜质量的优化^[14]。

2.3 RHO 修饰对能量损失的影响

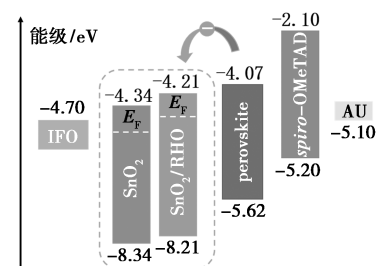
RHO 界面偶极作用会影响 SnO_2 表面能带弯曲, 使用 UPS 光谱探究了 SnO_2 / 钙钛矿界面能级分布情况。如图 6(a)、(b) 所示, 根据曲线的二次电



(a) SnO_2 薄膜的 UPS 光谱



(b) SnO_2/RHO 薄膜的 UPS 光谱



(c) 埋底界面能级排列示意图

图 6 SnO_2 、 SnO_2/RHO 薄膜的 UPS 光谱和埋底界面能级排列示意图

子截止边和费米边位置可计算得到薄膜的价带(VB)值。结果显示, SnO_2/RHO 薄膜的 VB 值为 -8.21 eV , 相较于原始 SnO_2 薄膜(VB 值为 -8.34 eV) 有了明显上移, 费米能级更靠近样品导带(CB), 功函数略有降低, 说明了 RHO 修饰的 $\text{SnO}_2/\text{钙钛矿}$ 界面 n 型性质更强, 有利于传输电子。根据带隙可获得 SnO_2 的 CB 值(带隙可由 SnO_2 紫外-可见透射光谱计算得到), 如图 6(c) 所示, 经过 RHO 修饰后, SnO_2 的 CB 值从 -4.34 eV 上移至 -4.21 eV , 更接近钙钛矿的 CB 值(-4.07 eV), 减少的能级差有利于降低界面电子传输势垒, 抑制载流子非辐射复合, 加速电荷的提取和传输, 减少 PSC 的能量损失^[15]。

2.4 RHO 对修饰载流子损失的影响

为了探究缺陷钝化对载流子非辐射复合的潜在影响机制, 测试了 $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{钙钛矿}$ 、 $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{RHO}/\text{钙钛矿}$ 薄膜的 PL 和 TRPL 光谱, 如图 7 所示。图 7(a) 中 PL 曲线显示, 经过 RHO 修饰后, 薄膜在 800 nm 左右的荧光发射峰强度相较于对照样品显著降低, 说明了界面电子提取能力的增强^[16]。图 7(b) 的 TRPL 曲线可以根据双指数衰减函数^[17]拟合获得载流子寿命, 结果显示, 经 RHO 修饰后, 平均载流子寿命从 39.18 ns 降低到 24.18 ns , 证实 RHO 修饰有助于将光生电子从钙钛矿层提取到 SnO_2 。

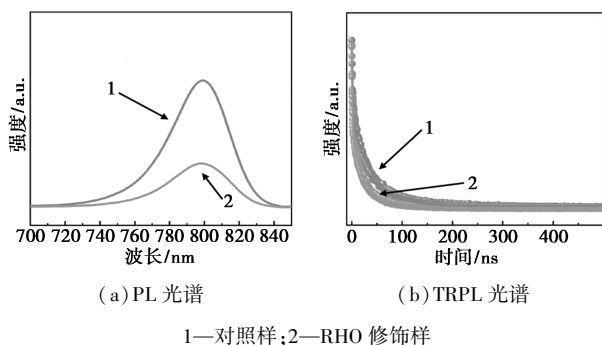


图 7 $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{钙钛矿}$ 和 $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{RHO}/\text{钙钛矿}$ 薄膜的 PL 和 TRPL 光谱

为了深入评估 PSC 器件中缺陷辅助的电荷复合, 测试了两种 PSC 器件在不同光强下的 V_{oc} , 如图 8(a) 所示, 拟合曲线的斜率从对照样器件的 $1.73 \text{ kT}/q$ 显著降低到 RHO 修饰样器件的 $1.47 \text{ kT}/q$, 说明了 RHO 修饰后, 陷阱辅助的电荷载流子复合明显受到抑制, 这有利于提高器件的 V_{oc} 和 FF ^[18]。图 8(b) J_{sc} 随光强的变化曲线显示, RHO 修饰样器件和对照样器件的拟合 α 值分别为 0.994 和 0.981 , RHO 修饰样器件的 α 更接近 1, 表明其电荷提取能力更强^[19]。

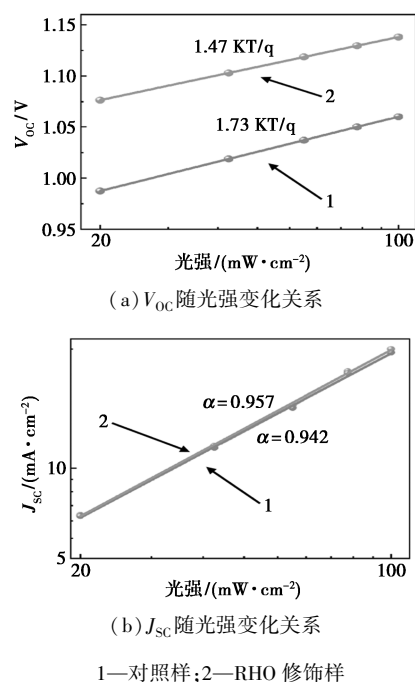


图 8 有无 RHO 修饰的 PSC 器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 随光强变化关系

EIS 谱图用于进一步评估器件内的载流子传输和复合, 如图 9(a) 所示, RHO 修饰样器件显示出比对照样器件更大的复合电阻(R_{rec}), 再次说明了 RHO 修饰可以有效地促进电荷转移, 抑制埋底界面处载流子非辐射复合^[20]。此外, 还测试了有无 RHO 修饰的 PSC 的暗态 $J-V$ 曲线来研究器件光电

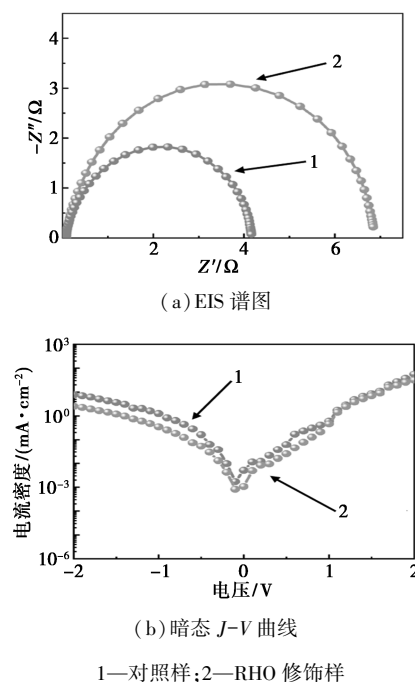
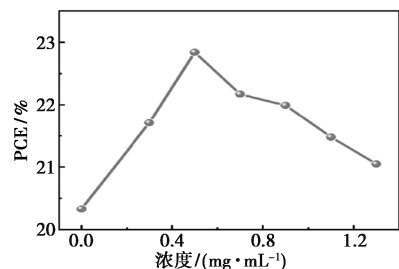


图 9 有无 RHO 修饰的 PSC 器件的 EIS 谱图和暗态 $J-V$ 曲线

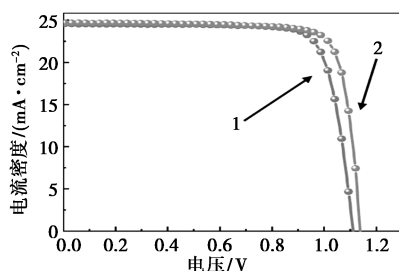
流泄漏和载流子复合过程,如图 9(b)所示,在偏置电压范围内,基于 RHO 修饰的器件显示出更低的漏电流密度,说明了其界面具有更少的载流子复合位点^[21]。

2.5 基于 RHO 修饰的 PSC 光伏性能和稳定性研究

基于 RHO 对薄膜质量的改善和对载流子、能量损失的抑制等作用,组装了结构为 ITO/SnO₂ (RHO)/钙钛矿/spiro-OMeTAD 的正式 PSC,探究了 RHO 修饰对器件光伏性能的影响。为了实现器件最佳的 PCE,首先必须对 RHO 膜厚进行优化,如图 10(a)所示,随着 RHO 浓度的上升,PCE 呈现先上升后下降的趋势,这是因为过薄的界面层无法均匀完整地覆盖 SnO₂ 表面,过厚的界面层则会阻碍电荷传输^[22],确保最佳膜厚和器件 PCE 的 RHO 浓度为 0.5 mg/mL,该浓度下 PSC 最优器件的 J-V 曲线如图 10(b)所示,其光伏参数被统计在表 1 中,经 RHO 修饰后,器件的 J_{sc}、V_{oc}、FF 和 PCE 从对照样器件的 24.55 mA/cm²、1.111 V、79.70%、21.74% 显著提升到 24.71 mA/cm²、1.138 V、81.68%、22.97%,可以看出,PCE 的提升主要归咎于 V_{oc} 和 FF 的显著



(a) PCE 随浓度变化关系



1—对照样;2—RHO 修饰样

(b) J-V 曲线

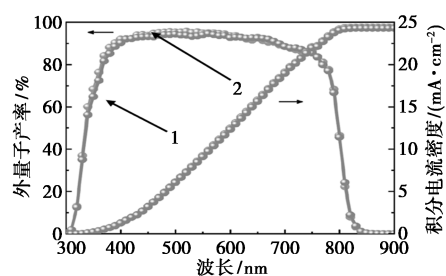
图 10 PSC 的 PCE 随 RHO 浓度变化关系和有无 RHO 修饰的 PSC 最优器件的 J-V 曲线

表 1 有无 RHO 修饰的 PSC 最优器件的光伏参数

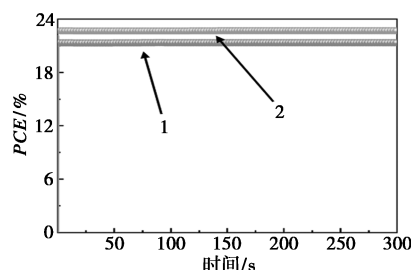
器件	V _{oc} /V	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%
对照样	1.111	24.55	79.70	21.74
RHO 修饰样	1.138	24.71	81.68	22.97

增强,印证了前面的结果。

有无 RHO 修饰的 PSC 的 EQE 曲线如图 11(a)所示。对照样器件和 RHO 修饰样器件积分 J_{sc} 分别为 24.30 mA/cm² 和 24.45 mA/cm²,与 J-V 测试结果相匹配(J_{sc} 分别为 24.55 mA/cm² 和 24.71 mA/cm²)。为了检查器件的稳定性,对对照样和 RHO 修饰样的 PSC 进行了最大功率点追踪测试。如图 11(b)所示,RHO 修饰样器件在持续光照、偏置电压为 0.99 V 条件下,稳定输出的 PCE 为 22.68%,明显高于对照样器件的 21.34%(偏置电压为 0.93 V)。



(a) EQE 曲线

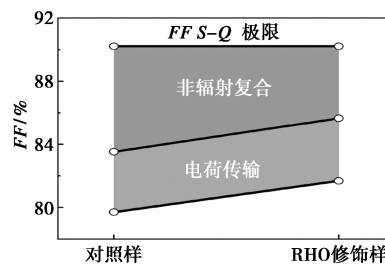


(b) MPP 曲线

1—对照样;2—RHO 修饰样

图 11 有无 RHO 修饰的 PSC 最优器件的 EQE 曲线和最大功率点处的稳定 PCE 输出追踪 (MPP)

实验测量的 FF 值与理论 S-Q 极限 FF 值如图 12(a)所示,可以看出,基于 RHO 修饰样的器件具有更少的电荷传输损失和载流子复合损失^[23],这是源于 RHO 的缺陷钝化作用和埋底界面能量分布的改善。此外,24 个不同对照样和 RHO 修饰样 PSC 器件的 PCE 统计如图 12(b)所示,经 RHO 修饰的器件展现了更优异的 PCE 和重复性。



(a) FF S-Q 极限

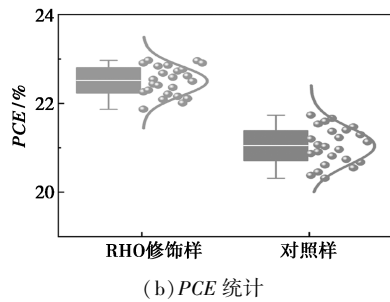


图 12 有无 RHO 修饰的 PSC 的 FF S-Q 极限和 24 个有无 RHO 修饰的不同 PSC 的 PCE 统计

钙钛矿是一种对湿度较为敏感的材料,其长期湿度稳定性对于 PSC 的商业化很重要。如图 13(a) 所示,进行了水接触角测量以评估不同基底上沉积的钙钛矿薄膜的耐水性,在引入 RHO 修饰层后,薄膜的水接触角从 51.3° 略微上升到 66.9° ,具有更好的耐水性,可以抵御水分的侵蚀。然后在 30%~60% 长期湿度下,追踪了未封装器件的长期稳定性,如图 13(b) 所示,基于 RHO 修饰的 PSC 在 1 000 h 后仍然保留了 85% 的初始 PCE ,显著高于对照样 PSC 的 PCE (仅维持初始 PCE 的 62%)。基于 RHO 修饰的 PSC 优异的稳定性归因于薄膜缺陷密度的降低和结晶的改善。

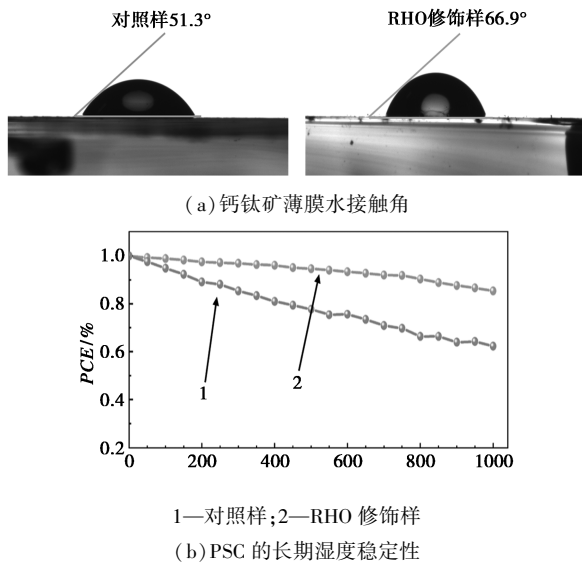


图 13 有无 RHO 修饰的钙钛矿薄膜的水接触角和 PSC 的长期湿度稳定性

3 结论

本研究中,针对 PSC 埋底界面存在的载流子和能量损失问题,通过在埋底界面引入具有多钝位点的小分子罗丹宁 (RHO),实现了对 SnO_2 和钙钛矿缺陷的协同钝化,并优化了界面能级排列,从而显著

抑制了界面载流子的非辐射复合,促进了电荷的提取和传输。此外,这种较强配位作用还可以有效改善界面接触,优化钙钛矿结晶,提高薄膜质量。因此,基于 RHO 修饰的 PSC 器件获得了 22.97% 的较高 PCE ,在 30%~60% 长期湿度下储存 1 000 h 后仍然保留了 85% 的初始 PCE 。

参考文献

- [1] National Laboratory of the Rockies. Best research-cell efficiencies chart [DB/OL]. [2025-04-18]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(3): 510-519.
- [3] Xiang W, Liu S, Tress W. Interfaces and interfacial layers in inorganic perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(51): 26440-26453.
- [4] Altinkaya C, Aydin E, Ugur E, et al. Tin oxide electron-selective layers for efficient, stable, and scalable perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): 2005504.
- [5] Godinho K G, Walsh A, Watson G W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(1): 439-448.
- [6] Zheng X, Chen B, Dai J, et al. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(7): 17102.
- [7] Chen J, Zhao X, Kim S G, et al. Multifunctional chemical linker imidazoleacetic acid hydrochloride for 21% efficient and stable planar perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(39): 1902902.
- [8] Yang L, Feng J, Liu Z, et al. Record-efficiency flexible perovskite solar cells enabled by multifunctional organic ions interface passivation [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(24): 2201681.
- [9] Zhou Q, He D, Zhuang Q, et al. Revealing steric-hindrance-dependent buried interface defect passivation mechanism in efficient and stable perovskite solar cells with mitigated tensile stress [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(36): 2205507.
- [10] Zhang Y, Yu R, Li M, et al. Amphoteric ion bridged buried interface for efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(1): 2310203.
- [11] Wu M, Duan Y, Yang L, et al. Multifunctional small molecule as buried interface passivator for efficient planar perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(22): 2300128.
- [12] Deng J, Zhang H, Wei K, et al. Molecular bridge assisted bifacial defect healing enables low energy loss for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(52): 2209516.
- [13] Guo H, Xiang W, Fang Y, et al. Molecular bridge on buried interface for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(34): e202304568.

(下转第 143 页)

(2) 四联吡啶钴配合物可高效转换 CO₂ 为 CO, 并提高 Cu NWs 表面 *CO 浓度, 有助于降低 C—C 偶联能垒, 提高 C₂₊ 产物生成效率。

该研究为分子配合物—Cu 基材料串联电催化体系的构筑提供了新思路。

参考文献

- [1] Samu A A, Kormányos A, Kecsenovity E, *et al.* Intermittent operation of CO₂ electrolyzers at industrially relevant current densities [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(5): 1859–1861.
- [2] Ma W, He X, Wang W, *et al.* Electrocatalytic reduction of CO₂ and CO to multi-carbon compounds over Cu-based catalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(23): 12897–12914.
- [3] Shi Y, Hou M, Li J, *et al.* Cu-Based tandem catalysts for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2022, 38(11): 2206020.
- [4] Lee S, Park G, Lee J. Importance of Ag-Cu biphasic boundaries for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethanol [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8594–8604.
- [5] Morales-Guio C G, Cave E R, Nitopi S A, *et al.* Improved CO₂ reduction activity towards C₂₊ alcohols on a tandem gold on copper electrocatalyst [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(10): 764–771.
- [6] Ren D, Ang B S H, Yeo B S. Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu_xZn catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8239–8247.
- [7] Li F, Li Y C, Wang Z, *et al.* Cooperative CO₂-to-ethanol conversion via enriched intermediates at molecule-metal catalyst interfaces [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(1): 75–82.
- [8] Lyu Z, Zhu S, Xie M, *et al.* Controlling the surface oxidation of Cu nanowires improves their catalytic selectivity and stability toward C₂ products in CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(4): 1909–1915.
- [9] García-Muelas R, Dattila F, Shinagawa T, *et al.* Origin of the selective electroreduction of carbon dioxide to formate by chalcogen modified copper [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(24): 7153–7159.
- [10] Wen Y, Fang N, Liu W, *et al.* Cu₇S₄ nanosheets enriched with Cu-S bond for highly active and selective CO₂ electroreduction to formate [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(20): 10823–10827.
- [11] Liu M, Wang Q, Luo T, *et al.* Potential alignment in tandem catalysts enhances CO₂-to-C₂H₄ conversion efficiencies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(1): 468–475.
- [12] Yin Z, Yu J, Xie Z, *et al.* Hybrid catalyst coupling single-atom Ni and nanoscale Cu for efficient CO₂ electroreduction to ethylene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(45): 20931–20938.
- [13] Wei Z, Yue S, Gao S, *et al.* Synergetic effects of gold-doped copper nanowires with low Au content for enhanced electrocatalytic CO₂ reduction to multicarbon products [J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 7777–7783.
- [14] Min S, Xu X, He J, *et al.* Construction of cobalt porphyrin-modified Cu₂O nanowire array as a tandem electrocatalyst for enhanced CO₂ reduction to C₂ products [J]. *Small*, 2024, 20(32): e2400592.
- [15] Zhu Q, Hu Y, Chen H, *et al.* Graphdiyne supported Ag-Cu tandem catalytic scheme for electrocatalytic reduction of CO₂ to C₂₊ products [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(5): 2106–2113.
- [16] Su X, Sun Y, Jin L, *et al.* Hierarchically porous Cu/Zn bimetallic catalysts for highly selective CO₂ electroreduction to liquid C₂ products [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118800.
- [17] Wei C, Yang Y, Ma H, *et al.* Nanoscale management of CO transport in CO₂ electroreduction: Boosting faradaic efficiency to multicarbon products via nanostructured tandem electrocatalysts [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(28): 2214992.
- [18] Wang M, Chen L, Lau T C, *et al.* A hybrid Co quaterpyridine complex/carbon nanotube catalytic material for CO₂ reduction in water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(26): 7769–7773. ■
- [19] Wang S, Dai R, Meng X, *et al.* A chelating-agent-passivated electron transport layer for efficient perovskite solar cells with enhanced reproducibility [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(13): 2310860.
- [20] Su H, Xu Z, He X. Surface energy engineering of buried interface for highly stable perovskite solar cells with efficiency over 25% [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(2): 2306724.
- [21] Li K, Zhang L, Ma Y, *et al.* Au nanocluster assisted microstructural reconstruction for buried interface healing for enhanced perovskite solar cell performance [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(8): 2310651.
- [22] Zhao M, Gu W M, Jiang K J, *et al.* 2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid modified buried interface of high-performance perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(6): e202418176.
- [23] Niu T, Zhu W, Zhang Y, *et al.* D-A-π-A-D-type dopant-free hole transport material for low-cost, efficient, and stable perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2021, 5(1): 249–269. ■
- [14] Zhao C, Zhang Q, Lyu Y, *et al.* Design of bridge molecules for high-efficiency FAPbI₃-based perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2024: 1405–1414.
- [15] Chen W, Wu M, Che X, *et al.* Superior intermolecular noncovalent interactions empowered dopant-free hole transport materials for efficient and stable Sb₂(S, Se)₃ solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(22): 2313403.
- [16] Yang Y, Huang H, Yan L, *et al.* Compatible soft-templated deposition and surface molecular bridge construction of SnO₂ enable air-fabricated perovskite solar cells with efficiency exceeding 25.7% [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(23): 2400416.
- [17] Zhao X, Luo R, Yu C. Hydrogen-bond-based polymer-ammonium intermediates induced buried interface engineering for high-performance inverted perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(29): 2307568.
- [18] Zhang Q, Wang H, Zhao Q, *et al.* Machine-learning-assisted design of buried-interface engineering materials for high-efficiency and stable perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(12): 5924–5934.

(上接第 137 页)