

离子液体辅助的结晶调控与界面修饰以提升 全无机钙钛矿电池的光伏性能*

孟凡宁^{1)†} 孙志岩^{2)†} 王桂强¹⁾

1) (渤海大学, 化学学院, 锦州 121003)

2) (辽宁石化职业技术学院石油化工系, 锦州 121001)

摘 要

全无机钙钛矿可用于研发钙钛矿叠层或半透明电池, 具有良好的发展潜力. 但全无机钙钛矿存在结晶质量差、多体相缺陷和界面缺陷等问题, 严重制约了太阳能电池光伏性能的提升. 针对这一问题, 本文将离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐 (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, [EMIM][Ac]) 加入到 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 钙钛矿前驱体溶液中以调控其结晶速率, 成功获得了高质量的薄膜. 钙钛矿结晶后, [EMIM][Ac]在其表面、体相和 TiO_2 /钙钛矿埋底界面均有分布. 在表面和体相, [EMIM][Ac]钝化了 Pb^{2+} 缺陷和卤素缺陷; 在埋底界面, [EMIM][Ac]不仅钝化了 TiO_2 的氧空位缺陷还优化了其能级匹配. 虽然该离子液体兼具缺陷钝化与界面优化的双重功能, 但电荷传输动力学分析证实, 体相缺陷钝化是器件光伏性能提升的主导因素, 界面优化则起辅助作用. 经[EMIM][Ac]优化, 碳基无空穴传输层钙钛矿电池的光电转换效率达到了 13.38%, 远高于对照组电池 (11.44%). 此外, [EMIM][Ac]的引入显著提高了电池的长期稳定性. 在空气环境中贮存 65 天后, 未封装的电池保持了初始效率的 95%; 在 100 mW/cm^2 持续光照且最大功率点跟踪测试 120 h 后, 封装的电池仍保持了初始效率的 93%, 其稳定性明显优于对照组.

关键词: 结晶调控, 界面修饰, 全无机钙钛矿, 离子液体

PACS: 88.40.H-, 81.15.-z, 73.50.Pz

基金: 渤海大学校级科研项目 (批准号: 0526xn086)、辽宁省教育厅高校基本科研项目 (批准号: LJ222412900004) 资助的课题.

† 第一作者兼通信作者. E-mail: mfn@qymail.bhu.edu.cn

通信作者. E-mail: zhiyan_s@163.com

1 引言

凭借其优异的光电性能、可调控的带隙、良好的化学与热稳定性，以及在叠层和半透明太阳能电池的巨大应用潜力，全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{I}$ 、 Br ，或二者的混合物) 已成为科研领域的研究热点^[1, 2]。然而，受多种不利因素影响， CsPbX_3 钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs) 的光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 仍远低于其 Shockley–Queisser 极限。一方面，全无机钙钛矿存在结晶质量差、多体相缺陷和界面缺陷等问题，致使电池内部存在严重的电荷复合与能量损失，制约了其光伏性能的提升^[3, 4]。另一方面，电荷传输层存在固有缺陷，这些缺陷会干扰钙钛矿薄膜的结晶过程，进而诱发界面缺陷的形成^[5, 6]。此外，电荷传输层/钙钛矿异质界面处的能级失配也会导致不必要的能量损失^[7, 8]。因此，消除缺陷并优化钙钛矿的异质界面至关重要。Gao 等^[9]将乙酸镉 (cadmium acetate, CdAc_2) 引入 CsPbI_2Br 钙钛矿前驱体中，利用 Cd^{2+} 与 Ac^- 的协同作用，有效钝化了钙钛矿晶格中配位不足的 Pb^{2+} 与卤素空位缺陷。经 CdAc_2 优化后，碳基 PSCs 的 PCE 从 12.80% 提升至 14.34%。同时，未封装的电池在相对湿度 (relative humidity, RH) 15%–20% 的条件下放置 30 天后，仍能维持初始 PCE 的 95%。Chen 等^[10]将 4-巯基苯硼酸引入 CsPbI_2Br 前驱体，钙钛矿结晶后在 $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$ 界面原位形成了偶极层，显著改善了界面接触，优化了能级匹配并强化了电荷传输；基于该界面修饰的碳基无空穴传输层电池其 PCE 较对照组电池提升了 26%。Wang 等^[11]将有机添加剂 N-(2-乙酰氨基)-2-氨基乙磺酸 (N-(2-acetamido)-2-aminoethanesulfonic acid, AAESA) 引入 $\text{CsPbI}_2\text{Br}_2$ 前驱体，通过调控钙钛矿的结晶过程并在界面处构筑 AAESA 中间层，同步改善了薄膜质量，修复了底界面缺陷。基于该策略的碳基钙钛矿电池 PCE 从 7.94% 提升至 10.89%。在空气环境中放置 960 h 后，未封装的电池仍可保持 90% 左右的初始性

能. Meng 等^[12]将对氨基苯甲酸添加至 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体, 羰基与 Pb²⁺的配位作用和氨基与卤素形成的氢键减缓了钙钛矿的结晶速率, 制备了大晶粒、高致密度的优质薄膜. 改性器件的 PCE 提升了约 22%. 在空气中存放 1500 h 后, 未封装的器件仍可保留 80%的初始 PCE. Chen 等^[13]将氨基苯硫酚(2-aminothiophenol, ATP)作为埋底界面修饰剂, 用以钝化缺陷并稳定 CsPbI₃ 钙钛矿. ATP 分子的巯基可锚定于 TiO₂ 表面并钝化氧空位, 氨基和巯基可以协同钝化配位不足的 Pb²⁺缺陷, 同时优化能级匹配. 因此, ATP 的引入可以有效改善钙钛矿薄膜的结晶度并延长载流子寿命. 经 ATP 改性的最佳器件 PCE 达到了 19.81%, 在约 20% RH 的空气环境中存放 1000 h 后仍可保持 90%以上的初始 PCE. 综上所述, 结晶调控与界面修饰是同步提升全无机 PSCs 效率与稳定性的有效方法. 然而, 目前相关研究多集中于 CsPbI₃、CsPbI₂Br 与 CsPbIBr₂ 等常规组分. 经 Web of Science 检索(截至 2026 年 7 月)显示, 上述三种组分的相关论文其数量已分别超过 1400 篇、700 篇和 300 篇. 作为 CsPbI₂Br 和 CsPbIBr₂ 之间的中间组分, CsPbI_{1.5}Br_{1.5}有望兼具高效率和高稳定性, 但专门针对该组分 PSCs 的研究严重不足, 如表 1 所示, 迄今公开的研究论文仅 8 篇^[14-21]. 其中, CsPbI_{1.5}Br_{1.5}组分的金属电极器件已报道的最佳 PCE 仅为 14.29%, 该器件在 N₂ 氛围、存储 500 h 后, 仅维持了初始 PCE 的 90%^[14]; 基于该组分的碳电极器件已报道的最佳 PCE 为 13.65%, 室温、空气环境中存储 1200 h 后, 该器件保留了约 90%的初始 PCE^[15]. 相较于组分相近的 CsPbI₂Br 器件, CsPbI_{1.5}Br_{1.5}器件不仅效率明显偏低, 其稳定性研究也主要局限于常规储存条件, 关键运行稳定性研究明显不足. 鉴于此, 本研究以混合卤化物 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 钙钛矿作为研究对象, 将离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, [EMIM][Ac])加入到前驱体溶液中, 系统探究了该离子液体与前驱体组分的相互作用机制及其对结晶动力学的调控作用.

详细分析了钙钛矿结晶后，[EMIM][Ac]的阴阳离子在薄膜表面、体相和埋底界面的不同空间分布，进一步论证了该离子液体兼具缺陷钝化和界面修饰的双重功能。通过系统分析引入[EMIM][Ac]前后器件内部的电荷传输动力学行为，探明了体相缺陷钝化是[EMIM][Ac]提升器件开路电压（open-circuit voltage, V_{oc} ）的主导因素。最终，所组装的碳基无空穴传输层电池 PCE 达到了 13.38%，为该体系碳基器件的领先水平（表 1）。更为重要的是，本研究补充了更贴近实际应用工况的稳定性数据。在 100 mW/cm^2 持续光照且最大功率点（maximum power point, MPP）跟踪条件下，封装的器件连续测试 120 h 后依然保持了初始性能的 93%，为 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 钙钛矿电池的持续优化奠定了基础。

表1 已报道的CsPbI_{1.5}Br_{1.5}钙钛矿太阳能电池关键光伏参数

Table 1 Reported key photovoltaic parameters of CsPbI_{1.5}Br_{1.5} perovskite solar cells

序号	器件结构	V_{oc} /V	J_{sc} /(mA/cm ²)	FF /%	PCE /%	稳定性	文献
1	ITO/SnO ₂ /CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /Spiro-OMeTAD/Ag	1.336	13.87	77.07	14.29	无封装、N ₂ 、存储 500 h， 保留初始 PCE 的 90%	[14]
2	ITO/2PACz/CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /C60/BCP/Ag	1.16	6.6	55.64	4.25	无封装、空气、持续光照 12 h，保留初始 PCE 的 90%	[16]
3	ITO/SnO ₂ /CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /Spiro-OMeTAD/Ag	1.30	14.81	73.4	14.11	无封装、N ₂ 、存储 1000 h， 保留初始 PCE 的 85%	[17]
4	ITO/SnO ₂ /CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /PDDT/Au	1.51	10.94	77	12.71	未报道	[19]
5	ITO/SnO ₂ /CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /MoO _x /ITO	1.29	11.67	74.8	11.26	未报道	[20]
6	ITO/SnO ₂ /CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /Spiro-OMeTAD/Au	1.29	14.1	77.1	14.05	无封装、室温 40 – 60% RH 空气、存储 30 天，保留初 始 PCE 的 80%	[21]
7	FTO/TiO ₂ /CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /Carbon	1.315	13.47	77.06	13.65	室温 30% RH 空气、存储 1200 h，保留初始 PCE 的>90%	[15]
8	FTO/TiO ₂ /CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /Carbon	1.30	13.81	72	12.93	无封装、30 ± 5 °C 30 ± 5% RH 空气、存储 1080 h，保 留初始 PCE 的 94%	[18]
本研究	FTO/TiO ₂ /CsPbI _{1.5} Br _{1.5} /Carbon	1.324	13.66	74	13.38	封装、100 mW/cm ² 持续光照 且 MPP 连续测试 120 h，保 持初始 PCE 的 93%	

注： J_{sc} 为短路电流密度 short-circuit current density 的缩写，FF 为填充因子 fill factor 的缩写。

2 实验部分

所有样品均在室温、空气环境（20–25 °C、20%–30% RH）中制备。电子传输层由致密TiO₂层和介孔TiO₂层构成，本研究按照文献报道的方法将TiO₂层沉积于FTO基底表面^[10]。将0.213 g CsBr、0.346 g PbI₂和0.094 g PbBr₂溶于1 mL二甲基亚砜中，于60 °C搅拌12 h，配制成1 mol/L的CsPbI_{1.5}Br_{1.5}钙钛矿前驱体溶液。向1 mL上述溶液中加入不同浓度的[EMIM][Ac]配制成含[EMIM][Ac]的前驱体溶液。随后，将钙钛矿前驱体溶液滴加至FTO/TiO₂基底上，分两步旋涂：1000 rpm旋涂10 s，3000 rpm旋涂30 s，旋涂结束立即置于260 °C热台上退火9 min，得到钙钛矿薄膜。采用刮刀涂布法将导电碳浆涂覆在钙钛矿薄膜表面，随后置于120 °C热台上干燥10 min，最终制得无空穴传输层的碳基钙钛矿电池。

本研究在AM 1.5G（100 mW/cm²）模拟光源照射下，采用Keithley 2400数字源表测试了所制备器件的电流密度–电压（current density–voltage, J – V ）特性曲线。测试时设置电压步长为0.02 V，扫描点驻留时间为0.2 s，对应扫描速率0.1 V/s；正向扫描电压区间为–0.2 V至1.5 V，反向扫描电压区间为1.5 V至–0.2 V。光伏性能测试的电池有效面积为0.09 cm²。钙钛矿薄膜及相应电池的表征测试均参照文献所述方法进行^[10]。密度泛函理论（density functional theory, DFT）计算均采用VASP（即 Vienna Ab initio Simulation Package）模拟软件包完成。使用广义梯度近似中的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函来描述电子关联相互作用。平面波截断能设置为400 eV，结构优化力和能量的收敛标准分别为0.02 eV/Å和1×10^{–5} eV。对于钙钛矿（200）晶面表面的模拟，考虑到计算资源的限制与模型效率，本文构建了包含两层钙钛矿层的（2×2）表面超胞模型。为模拟体相环境对表层原子的约束作用，将底层（底部一层）所有原子固定于体相晶格位置；同时，为准确描述表面吸附与配位行为，对顶层（最表面层）所有原子进行了完全弛豫，未施加任

何空间约束. 真空层厚度设为20 Å, 以有效消除层间虚假相互作用. 布里渊区则分采用Monkhorst-Pack方案的 $3 \times 3 \times 1$ k点网格. 在此标准下获得的完全弛豫表面构型, 用于后续吸附体系的电荷差分密度计算.

3 结果与讨论

在研究之初, 本文优化了离子液体的浓度以确定最佳添加量. [EMIM][Ac]不同添加浓度 (0、2、4、6、8、10 mmol/L) 下钙钛矿薄膜的形貌、结晶质量和器件性能如图1和表2所示. 从图1(a)-(f)的扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 图像可以清晰看出, 添加量为6 mmol/L时薄膜表面致密均匀、平均晶粒尺寸最大、缺陷和晶界较少; 图1(g)-(h) 的稳态光致发光 (steady-state photoluminescence, PL) 光谱和紫外-可见吸收光谱 (ultraviolet-visible absorption spectroscopy, UV-vis) 表明该浓度下薄膜的光致发光强度和光吸收能力均为最强, 证明薄膜质量最佳; 图1(i)的PCE统计图和表2中各光伏参数的统计数据进一步显示, 6 mmol/L组别的器件平均PCE最高, 标准偏差最小, 且最佳器件效率也达到峰值, 而其余浓度的器件性能均有不同程度的降低. 综上, 最终确定前驱体溶液中[EMIM][Ac]的最佳添加浓度为6 mmol/L.

表2 [EMIM][Ac]不同添加浓度 (0, 2, 4, 6, 8, 10 mmol/L) 下器件的统计光伏参数
Table 2 Statistical parameters of corresponding device with different concentrations of [EMIM][Ac] (0, 2, 4, 6, 8, 10 mmol/L)

浓度/(mmol/L)		V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA/cm^2)$	FF/%	PCE/%
0	平均值	1.263±0.027	12.914±0.199	64.5±2.3	10.508±0.641
	最佳值	1.298	13.16	67.0	11.44
2	平均值	1.275±0.028	12.996±0.191	69.0±2.6	11.469±0.719
	最佳值	1.306	13.34	71.1	12.39
4	平均值	1.294±0.018	13.139±0.188	70.7±1.7	12.026±0.512
	最佳值	1.311	13.10	73.0	12.54
6	平均值	1.308±0.013	13.494±0.228	71.5±1.6	12.612±0.439
	最佳值	1.324	13.66	74.0	13.38
8	平均值	1.297±0.018	13.285±0.266	72.3±1.8	12.461±0.545
	最佳值	1.320	13.37	73.8	13.02

	浓度/(mmol/L)	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA/cm^2)$	FF/%	PCE/%
10	平均值	1.274±0.030	13.141±0.223	69.4±2.6	11.676±0.779
	最佳值	1.307	13.32	72.5	12.62

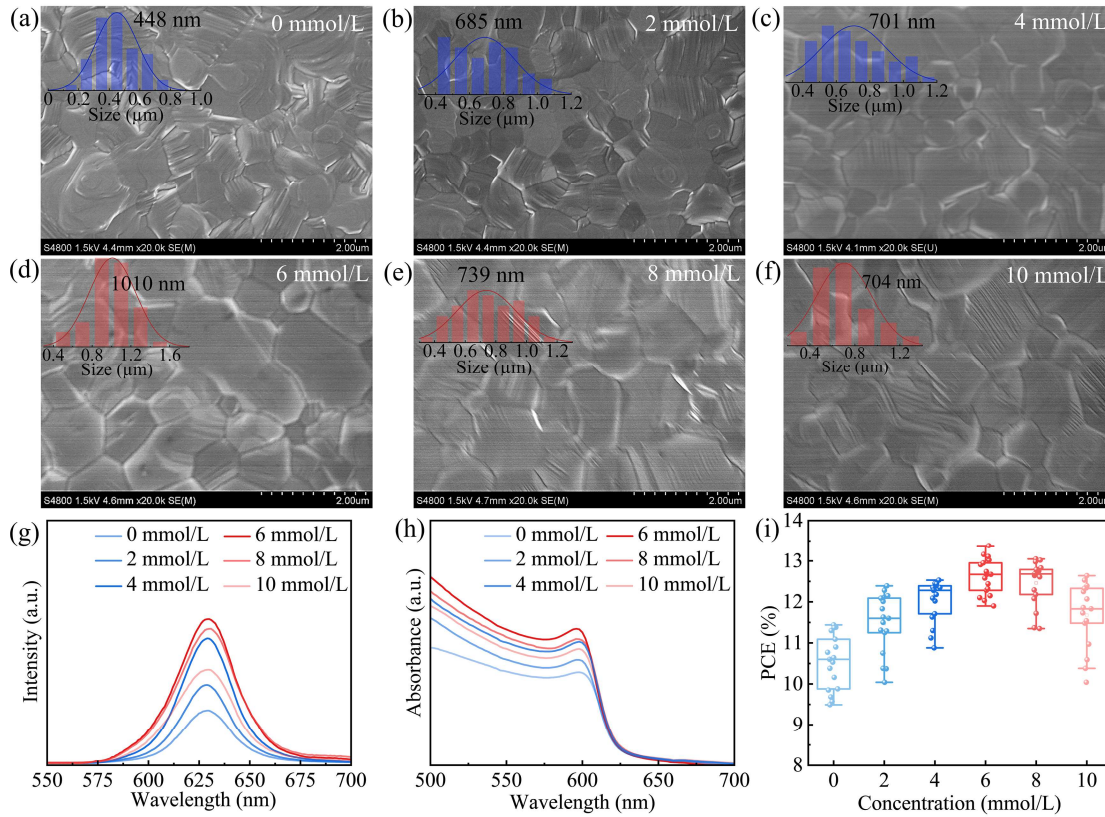


图1 [EMIM][Ac]不同添加浓度（0、2、4、6、8、10 mmol/L）下钙钛矿薄膜的形貌、结晶质量和器件性能的特征：(a)-(f) SEM图像；(g) 绝缘玻璃基底上钙钛矿薄膜的PL光谱；(h) UV-vis光谱；(i) 对应器件的PCE统计数据

Fig. 1. Characterization of perovskite film morphologies, crystallization quality, and device performance with different concentrations of [EMIM][Ac] (0, 2, 4, 6, 8, 10 mmol/L): (a)-(f) SEM images; (g) PL spectra of perovskite films deposited on insulating glass substrates; (h) UV-vis spectra; (i) Statistical PCE parameters of corresponding devices

在浓度优化实验的基础上，为探究[EMIM][Ac]对 $CsPbI_{1.5}Br_{1.5}$ 钙钛矿的调控机制，本文选取无添加剂的纯 $CsPbI_{1.5}Br_{1.5}$ 前驱体作为对照组（图中标记为 PVSK），同时以添加最佳浓度（6 mmol/L）[EMIM][Ac]的样品作为实验组（图中标记为 PVSK-[EMIM][Ac]），系统对比了两组样品的薄膜性质与器件性能。图 2(a) 给出了[EMIM][Ac]的分子结构及 DFT 计算的静电势分布。由该图可知，[EMIM][Ac]含有咪唑阳离子 $EMIM^+$ 与乙酸根阴离子 Ac^- 。缺电子区域（蓝色区域）主要集中在 $EMIM^+$ 周围，而富电子区域（红色区域）则分布于 Ac^- 附近。值得注

意的是, EMIM⁺中的咪唑环为五元芳香杂环, 环上各 C 原子均具有未参与杂化的 p 轨道, 而 N 原子则含有孤对电子; C 原子和 N 原子的 p 轨道相互平行并发生侧面重叠, 形成了稳定的共轭体系. EMIM⁺所带的正电荷可通过该共轭体系在整个咪唑环上离域, 使咪唑环区域整体呈现亲电性^[22]. 该亲电性使得 EMIM⁺可作为路易斯酸, 与钙钛矿晶格中的卤素离子 (I⁻/Br⁻) 发生相互作用. 同时, N 原子具有较大的电负性, 其周围 π 电子云局部富集, 可向钙钛矿表面配位不足的 Pb²⁺空轨道提供电子^[4, 23]. 此外, 电子云密度较高的 Ac⁻易与配位不足的 Pb²⁺发生强相互作用^[24]. 基于上述作用机制, 可以推断[EMIM][Ac]与钙钛矿前驱体组分之间存在强的配位作用. 图 2(b)展示了有无添加[EMIM][Ac]的前驱体溶液的颜色和 UV-vis 光谱. 添加[EMIM][Ac]后, 前驱体溶液的颜色减淡, 吸收光谱出现了明显蓝移. 图 2(c)的动态光散射结果表明, 添加[EMIM][Ac]后, 前驱体中胶体的粒径尺寸明显减小且分布更窄. 图 2(b)和(c)的结果表明, 前驱体溶液中胶体[PbX_n]²⁻ⁿ 团簇的配位环境与尺寸分布发生了明显改变, 从而有利于调控钙钛矿的结晶过程^[25, 26]. 为了验证[EMIM][Ac]与 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 前驱体的相互作用, 将摩尔比为 1:4 的 [EMIM][Ac]和 PbI₂ 溶解于二甲基亚砜, 并旋涂于玻璃基底上进行了 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析. 如图 2(d)所示, 添加[EMIM][Ac]后, PbI₂ 的衍射峰位置均未发生改变, 但在 2 θ 约 10 °处出现了新的特征峰, 表明生成了 PbI₂-[EMIM][Ac]加合物^[27, 28]. 采用傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 进一步证实了 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 前驱体与[EMIM][Ac]间的相互作用, 结果见图 2(e)-(g). 纯[EMIM][Ac]在 1172 cm⁻¹ 和 1568 cm⁻¹ 处存在明显的 C-N 和 C=O 振动特征峰. 将[EMIM][Ac]添加至 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 前驱体后, 其 C-N 和 C=O 特征峰分别偏移至 1162 cm⁻¹ 和 1560 cm⁻¹. C-N 和 C=O 特征峰向低波数移动表明 EMIM⁺和 Ac⁻作为电子供体, 与钙钛矿前驱体组分 Pb²⁺发生了强配

位相互作用^[29]. 该相互作用会影响晶体的成核与生长过程, 进而有效调控钙钛矿的结晶行为. 综上, EMIM^+ 和 Ac^- 作为电子供体, 与钙钛矿前驱体组分 Pb^{2+} 发生了强配位相互作用. 这种配位作用显著改变了前驱体溶液中胶体 $[\text{PbX}_n]^{2-n}$ 团簇的配位环境与尺寸分布, 进而影响钙钛矿晶体的成核与生长过程, 最终实现对结晶行为的有效调控.

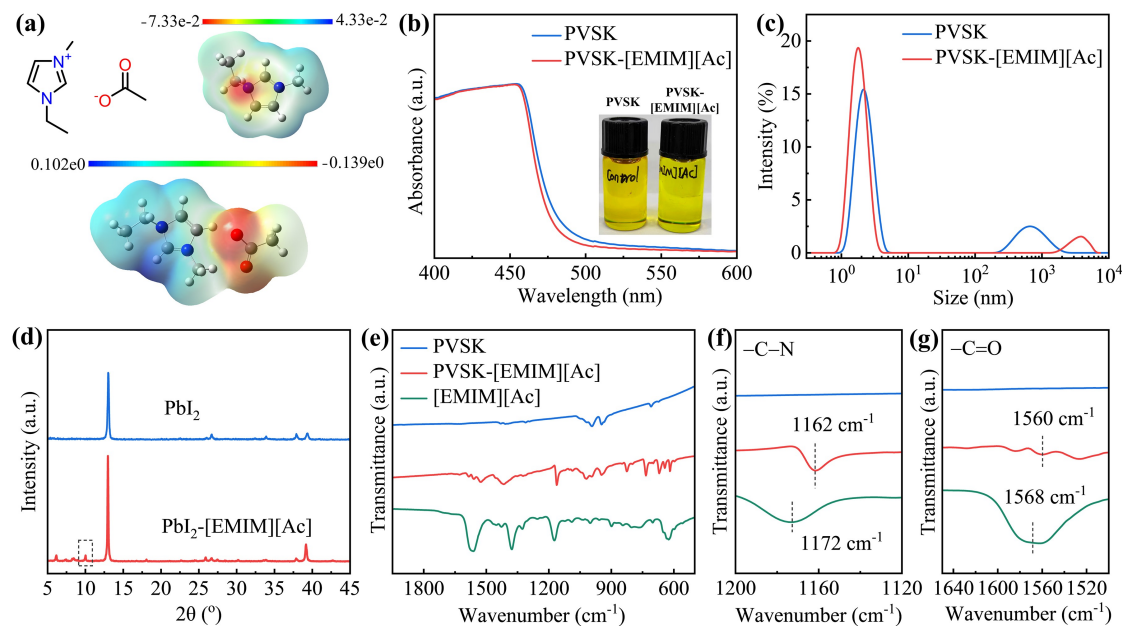


图2 (a) $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ 的分子结构和静电势分布; (b)-(c) 有无添加 $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ 的 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 前驱体溶液的UV-vis光谱(插图是对应前驱体溶液的照片)和粒径分布; (d) 有无添加 $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ 的 PbI_2 薄膜的XRD图谱; (e)-(g) $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ 、纯 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 前驱体粉末和添加 $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ 的 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 前驱体粉末的FTIR谱图

Fig. 2. (a) Molecular structure and electrostatic potential of $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$; (b)-(c) UV-vis spectra (insets show photographs) and particle size distribution of $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ precursor with and without $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$; (d) XRD patterns of PbI_2 films with and without $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$; (e)-(g) FTIR spectra of $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$, pure $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ precursor powder, and $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ -incorporated $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ precursor powder

将有无添加 $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ 的 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 前驱体溶液旋涂在 TiO_2 基底上, 溶剂挥发后制备了前驱体膜. 图 3(a)是室温条件下薄膜结晶过程的照片. 与纯 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 相比, 添加 $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ 后薄膜的颜色演变历时更长. 通过不同结晶时间的 XRD 图谱和 UV-vis 吸收光谱追踪了其结晶过程, 结果见图 3(b)-(d). 图 3(b)显示: 结晶 0 min (旋涂结束) 时, 两组薄膜均未出现 α 相特征衍射峰. 结晶 1 min

时，纯 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 薄膜在 2θ 为 15.0° 和 30.1° 处分别出现了具有一定强度的 α 相（100）和（200）晶面衍射峰，表明前驱体已转变为 α 相钙钛矿^[15, 30]；而添加 [EMIM][Ac] 的薄膜在上述位置的衍射峰强度极低，结晶被明显抑制。结晶 2 min 时，纯 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 衍射峰强度进一步增强，结晶度持续升高；添加 [EMIM][Ac] 的样品在 2θ 为 15.0° 和 30.1° 处出现了明显的 α 相衍射峰，表明此时已形成 α 相钙钛矿。图 3(c)-(d) 的 UV-vis 吸收光谱与 XRD 图谱的结果一致。无添加的样品吸收强度随结晶时间快速增强，吸收边显著红移，对应 α 相钙钛矿的快速形成；而添加 [EMIM][Ac] 的样品吸收演变明显滞后，吸收增强与吸收边红移均被延缓，表明该添加剂抑制了 α 相钙钛矿的形成。综上，[EMIM][Ac] 添加剂延缓了 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 钙钛矿的结晶动力学过程，有利于制备高质量的薄膜。

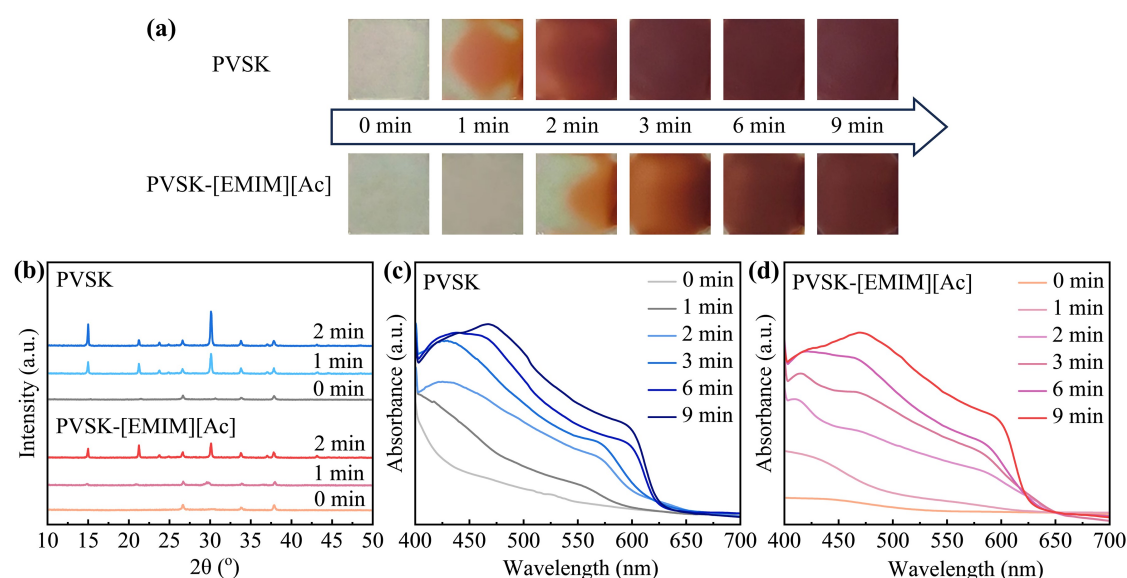


图 3 有无添加 [EMIM][Ac] 的 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 前驱体膜结晶过程的表征：(a) 结晶过程的照片；(b) 不同结晶时间的 XRD 图谱；(c)-(d) 不同结晶时间的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 3. Characterization of the crystallization process of $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ precursor films with and without [EMIM][Ac]: (a) Photographs of the crystallization process; (b) XRD patterns recorded at different crystallization times; (c)-(d) UV-vis absorption spectra recorded at different crystallization times

钙钛矿薄膜的形貌与结晶质量直接影响器件的光伏性能。图 4(a)-(c) 为有无

添加 [EMIM][Ac] 的 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 钙钛矿薄膜的 SEM 图像及相应粒径的统计分布

图. 两种钙钛矿薄膜致密且均匀地覆盖在 TiO_2 基底表面. 未添加[EMIM][Ac]的薄膜晶粒形状不规则, 表面褶皱和晶界较多; 相比之下, 添加[EMIM][Ac]后, 薄膜质量显著改善, 晶粒形状趋于规则, 表面褶皱和晶界明显减少. 粒径统计显示, 平均晶粒尺寸从 448 nm 显著增至 1010 nm. 沉积在 TiO_2 上薄膜的截面 SEM 图像 (图 4(d)-(e)) 显示, 添加[EMIM][Ac]后, 钙钛矿层的厚度由 425 nm 增加至 490 nm, 该变化与 [EMIM][Ac] 诱导的晶粒尺寸增大密切相关. 同时, 未添加 [EMIM][Ac] 的薄膜与 TiO_2 层界面结合疏松, 接触状态欠佳, 不利于电子的有效收集与传输. 而添加[EMIM][Ac]后, 界面接触明显改善, 连接连续且紧密, 为电子从钙钛矿层向 TiO_2 层的高效迁移提供了有利条件. 图 4(f) 的 XRD 图谱与图 4(g) 的 UV-vis 吸收光谱分别证实, [EMIM][Ac] 的添加提高了钙钛矿薄膜的结晶度与光吸收能力. 钙钛矿薄膜形貌、光吸收能力和结晶性的改善与其被延缓的结晶过程密切相关. 此外, XRD 图谱和 UV-vis 吸收光谱中均未出现峰位偏移, 说明 [EMIM][Ac] 的引入并未改变钙钛矿的晶格结构或光学带隙. 由此推断, 钙钛矿结晶过程中 [EMIM][Ac] 的阴阳离子会随之重新分布, 相关内容将在后文讨论. 图 4(h) 展示了绝缘玻璃基底上有没有 [EMIM][Ac] 的钙钛矿薄膜的 PL 光谱. 添加 [EMIM][Ac] 后, 薄膜的 PL 峰强度显著增强, 表明非辐射复合过程得到有效抑制. 本研究进一步测试了两种样品的时间分辨光致发光 (time-resolved photoluminescence, TRPL) 光谱, 结果如图 4(i) 所示. 所有衰减曲线均采用公式 (1) 中的双指数衰减函数进行拟合^[31, 32], 并依据公式 (2) 计算了载流子的平均寿命 (average carrier lifetime, τ_{ave}).

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (1)$$

$$\tau_{\text{ave}} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (2)$$

其中, τ_1 为快速衰减时间, 对应缺陷辅助的非辐射复合损耗过程; τ_2 为慢速衰减

时间，对应本征的辐射复合过程； A_1 与 A_2 分别为 τ_1 和 τ_2 对应的相对振幅，相关的拟合参数见表 3。显然，经[EMIM][Ac]优化的钙钛矿薄膜 τ_{ave} (50.02 ns) 明显大于对照组薄膜 (36.14 ns)，表明结晶质量的改善有效延长了载流子寿命、抑制了非辐射复合。

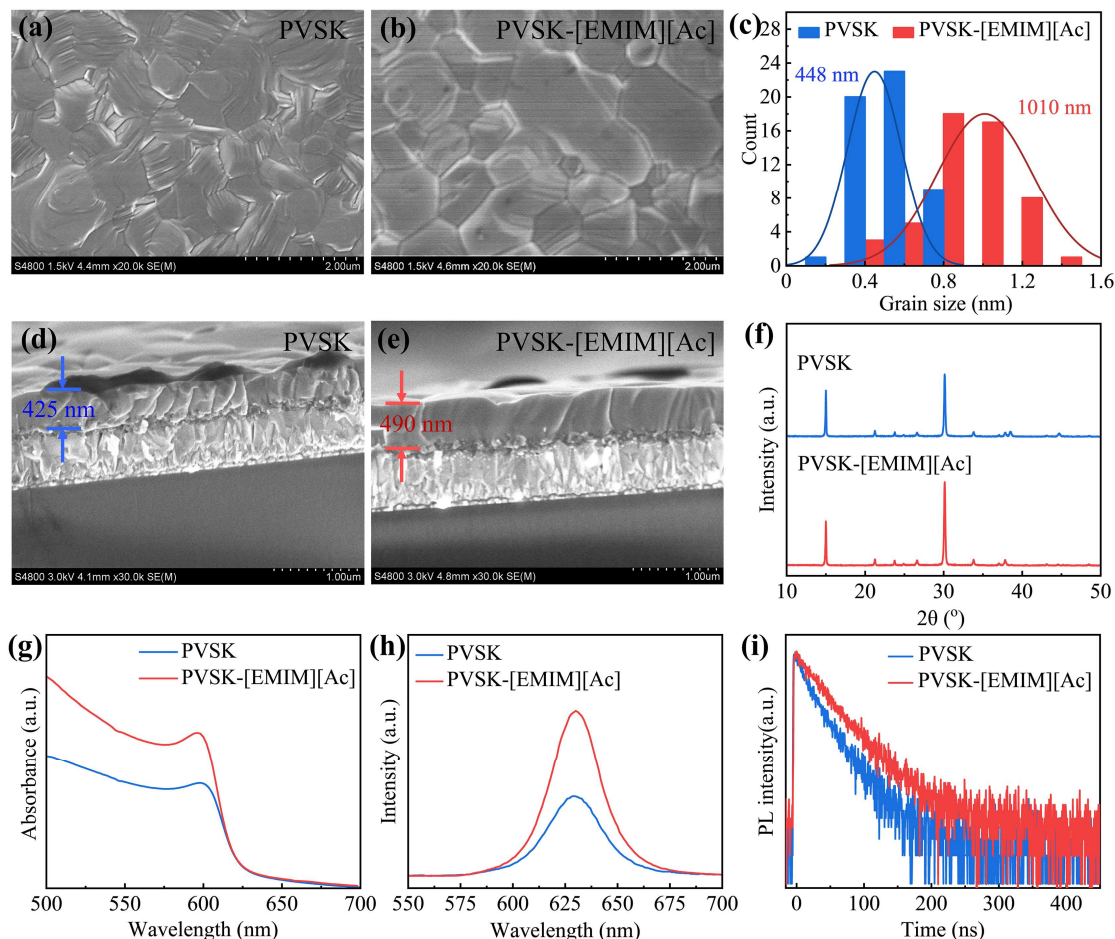


图 4 有无添加[EMIM][Ac]的 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 钙钛矿薄膜的表征：(a)-(b) 表面 SEM 图像；(c) 粒径统计分布图；(d)-(e) 截面 SEM 图像；(f) XRD 图谱；(g) UV-vis 吸收光谱；(h) PL 光谱；(i) TRPL 光谱

Fig. 4. Characterizations of $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ perovskite films with and without [EMIM][Ac]: (a)-(b) Top-view SEM images; (c) Particle size distribution histogram; (d)-(e) Cross-sectional SEM images; (f) XRD patterns; (g) UV-vis absorption spectra; (h) PL spectra; (i) TRPL spectra

表 3 有无[EMIM][Ac]添加的钙钛矿样品的 TRPL 光谱拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the TRPL spectra for perovskite samples with and without [EMIM][Ac]

样品名称	A_1	τ_1 /ns	A_2	τ_2 /ns	τ_{ave} /ns
PVS-K	0.3998	15.24	0.6002	41.28	36.14
PVS-K-[EMIM][Ac]	0.3185	29.09	0.6815	55.17	50.02

为了明确 [EMIM][Ac] 阴阳离子在钙钛矿结晶过程中的分布, 对添加 [EMIM][Ac] 的薄膜进行了表面能谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 元素 mapping (图 5(a)) 与 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 全谱扫描 (图 5(b)). 薄膜表面检测到 [EMIM][Ac] 的特征 N、O 信号, 证实其结晶后仍留存于薄膜中. 进一步, 利用截面 EDS 线扫描探究了 [EMIM][Ac] 沿薄膜深度方向的分布: 代表 EMIM^+ 的 N 信号贯穿了整个钙钛矿层, 表明 EMIM^+ 贯穿分布于整个薄膜体相 (图 5(c)); 对应 Ac^- 的 O 信号在薄膜表层与体相内强度较低, 但在 TiO_2 /钙钛矿埋底界面区域显著增强, 说明少量 Ac^- 存在于薄膜表层及体相中, 大量 Ac^- 富集于埋底界面 (图 5(d)). 考虑到 TiO_2 基底存在本征 O 信号干扰, 进一步采用 1-乙基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐 (1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate, [EMIM][FAC]) 替代 [EMIM][Ac], 利用 N、F 元素分别示踪 EMIM^+ 与 FAC^- , 以验证 EMIM^+ 和 Ac^- 在埋底界面的分布特征. 图 5(e)-(f) 中 N 元素和 F 元素的分布规律进一步佐证了上述结论. 贯穿钙钛矿体相的 EMIM^+ 与少量 Ac^- 可与钙钛矿晶格发生相互作用, 从而钝化钙钛矿体相和表面缺陷. 本研究通过 XPS 表征分析了钙钛矿薄膜表层的化学状态. 如图 5(g) 所示, 添加 [EMIM][Ac] 后, 钙钛矿薄膜 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 的 XPS 特征峰 (分别位于 143 eV 和 138 eV 附近) 向低结合能方向发生了明显偏移, 表明 Pb^{2+} 周围的电子云密度升高. 这证明 [EMIM][Ac] 可以作为电子供体, 通过路易斯酸碱配位作用向 Pb 原子提供电子, 与配位不足的 Pb^{2+} 形成配位键, 从而有效钝化钙钛矿表面的 Pb^{2+} 缺陷^[33, 34]. 此外, 添加 [EMIM][Ac] 后, 钙钛矿薄膜中 I $3d_{3/2}$ 和 I $3d_{5/2}$ 的结合能 (分别位于约 630 eV 和 618 eV) 也略有降低 (图 5(h)), 这一变化可能与 Ac^- 引起的局部化学环境改变有关. 为进一步验证上述实验结果, 本研究借助 DFT 理论模拟了 [EMIM][Ac] 与钙钛矿之间的配位作用. 图 5(i) 分别展

示了 EMIM^+ 与 Ac^- 在钙钛矿 (200) 晶面表面的电荷差分密度图, 其中黄色区域代表电子富集, 青色区域代表电子耗尽. EMIM^+ 自身呈现明显的电子耗尽特征, 而咪唑环与 Pb^{2+} 相互作用的界面及 Pb^{2+} 位点处出现了明显的电子富集, 证实 N 原子的孤对电子可通过 Pb-N 配位作用向 Pb^{2+} 的空轨道发生电子转移^[35]. 同时, Ac^- 与钙钛矿表面 Pb 原子之间出现了明显的电子聚集, 表明 Ac^- 中 O 原子的孤对电子向 Pb^{2+} 空轨道转移. 在 Ac^- 与 Pb^{2+} 界面处, 电子从 Ac^- 流向 Pb^{2+} 区域, 代表电子云向成键区域偏移, 形成了稳定的 Pb-O 配位键^[36]. XPS 与 DFT 结果一致表明, EMIM^+ 和 Ac^- 分别通过 Pb-N 和 Pb-O 配位键协同钝化钙钛矿表面缺陷, 从而有效抑制非辐射复合中心的形成.

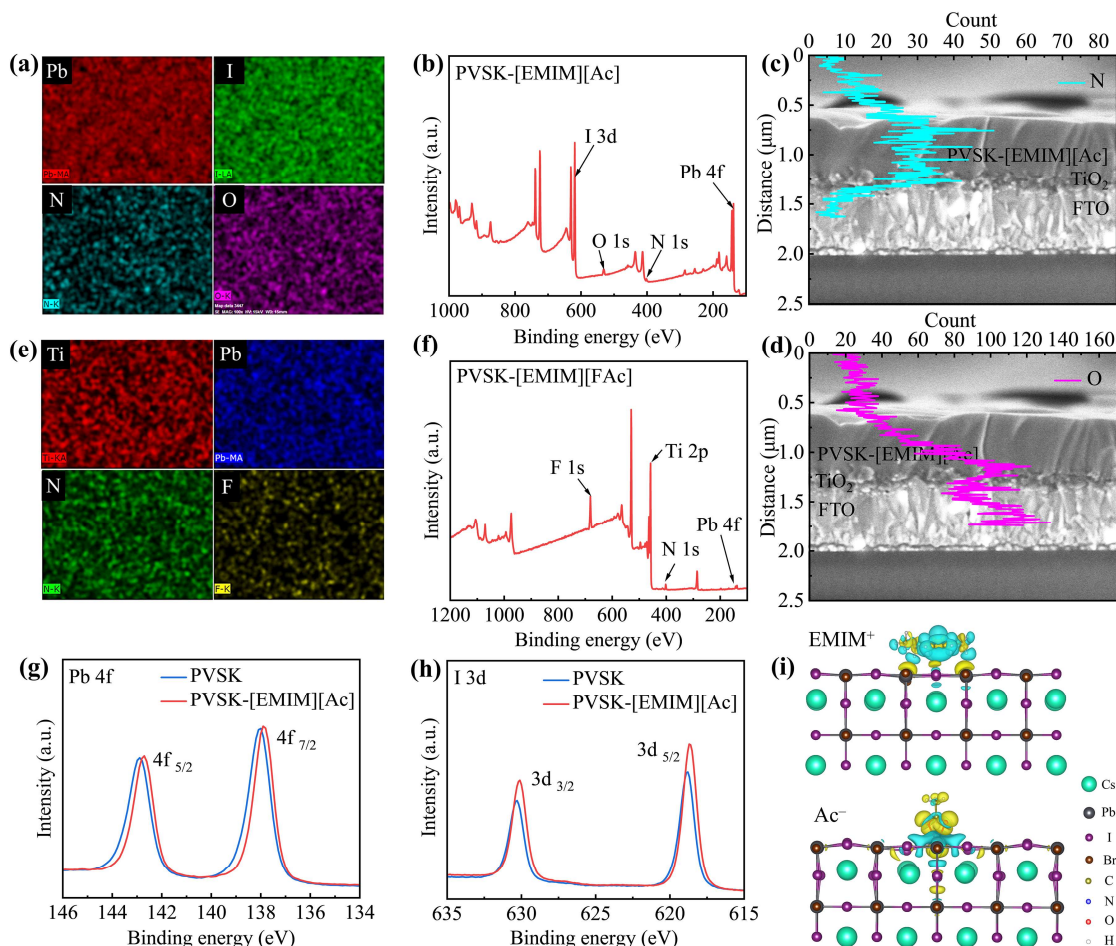


图 5 (a)-(b) 添加[EMIM][Ac]的钙钛矿薄膜表面 Pb、I、N 和 O 元素的 mapping 和 XPS 全谱; (c)-(d) 沉积于 TiO_2 层上, 添加[EMIM][Ac]的钙钛矿薄膜截面 N 元素和 O 元素的线扫描分布; (e)-(f) 添加[EMIM][FAC]的钙钛矿薄膜埋底界面 Ti、Pb、N 和 F 元素的 mapping 和 XPS 全谱; (g)-(h) 有无添加[EMIM][Ac]的钙钛矿薄膜表面 Pb 4f 和 I 3d 的 XPS 特征峰; (i) EMIM^+ 与 Ac^- 在钙钛矿 (200) 晶面的电荷差分密度图, 其中黄色区域代表电子富集, 青色区域代表

Fig. 5. (a)-(b) Elemental mappings of Pb, I, N, and O and XPS survey spectrum on the surface of perovskite films with [EMIM][Ac] additive; (c)-(d) EDS line scans of N and O elements across the cross-section of perovskite films with [EMIM][Ac] additive, which are deposited on TiO₂ layers; (e)-(f) Elemental mappings of Ti, Pb, N, and F and XPS survey spectrum at the buried interface of perovskite films with [EMIM][FAC] additive; (g)-(h) XPS characteristic peaks of Pb 4f and I 3d on the surface of perovskite films with and without [EMIM][Ac] additive; (i) Charge density difference map of EMIM⁺ and Ac⁻ on the (200) crystal plane of perovskite, where yellow regions denote electron accumulation and cyan regions denote electron depletion

为了定量评估添加[EMIM][Ac]后钙钛矿薄膜的缺陷态变化,采用空间电荷限制电流 (space charge limited current, SCLC) 表征了单电子器件中钙钛矿薄膜的缺陷特性. 相应的暗态 $J-V$ 曲线见图 6(a), 缺陷态密度 (trap state density, N_{trap}) 可通过公式 (3) 进行计算^[7]:

$$N_{\text{trap}} = 2\epsilon_r\epsilon_0 V_{\text{TFL}} / (qL^2) \quad (3)$$

其中 ϵ_r 和 ϵ_0 分别对应钙钛矿薄膜的相对介电常数和真空介电常数, V_{TFL} 是缺陷填充的极限电压, q 代表基元电荷, L 是钙钛矿薄膜的厚度. 由公式 (3) 可知, V_{TFL} 的数值决定了钙钛矿薄膜 N_{trap} 的大小. 由图 6(a)可知, 相比于对照组 ($V_{\text{TFL}}=0.974$ V), 添加[EMIM][Ac]的薄膜具有更小的 V_{TFL} 数值 (0.785 V), 对应的 N_{trap} 从 $3.87 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 降低至 $2.35 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 钙钛矿薄膜 N_{trap} 的降低, 可以有效抑制电荷载流子的非辐射复合, 从而提升器件的光伏性能与稳定性. 除表面和体相缺陷钝化外, 富集在钙钛矿埋底界面的 Ac⁻可以与 TiO₂ 表面发生配位相互作用, 从而调控界面化学特性. 为验证上述推测, 本研究借助高分辨 XPS 表征埋底 TiO₂ 表面 O 1s 和 Ti 2p 的信号变化. 图 6(b)为有无[EMIM][Ac]的钙钛矿样品埋底 TiO₂ 表面 O 1s 的谱峰, 两者均可拟合为两个分峰. 无[EMIM][Ac]的样品在 TiO₂ 表面结合能为 529.91 eV 处的峰归属于 Ti-O 晶格氧, 结合能为 531.32 eV 处的峰则对应氧空位^[37]. 添加[EMIM][Ac]后, 两峰分别偏移至 529.04 eV 和 530.74 eV. O 1s 峰向低结合能方向移动, 表明 O 原子周围的电子云密度升高. 图 6(c)为 Ti 2p 的高分辨

XPS 谱. 无[EMIM][Ac]的样品位于 458 eV 和 464 eV 附近的峰分别归属于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}. 添加[EMIM][Ac]后, Ti 2p 峰明显向高结合能方向偏移, 表明 Ti 原子周围的电子云密度降低, 证实了 Ac⁻与 TiO₂ 间较强的相互作用^[38, 39]. 此外, 通过计算氧空位的峰面积占 O 1s 总峰面积的百分比可知, 添加[EMIM][Ac]后, TiO₂ 表面的氧空位占比从 17.07%显著下降至 11.72%. TiO₂ 表面氧空位的减少可大幅降低电子被捕获的可能性, 从而抑制界面电荷积累, 提高电荷收集效率^[40]. 鉴于 Ac⁻与 TiO₂ 间较强的配位作用, TiO₂ 的能级结构可能随之改变, 从而影响 TiO₂/钙钛矿界面的电荷转移行为. 为此, 本研究采用紫外光电子能谱 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 表征了添加[EMIM][Ac]前后钙钛矿埋底界面处 TiO₂ 的能级变化. 如图 6(d)所示, 添加前, TiO₂ 的二次电子截止边和费米边分别是 17.02 eV 和 3.05 eV. 添加后, 二者分别移动至 17.09 eV 和 3.08 eV. 如图 6(e)所示, [EMIM][Ac]的引入使 TiO₂ 的费米能级 (Fermi level, E_F) 由 -4.20 eV 上移至 -4.13 eV, 同时价带顶由 -7.25 eV 上移至 -7.21 eV. 考虑到微量的添加剂或界面修饰剂对 TiO₂ 带隙的影响可以忽略不计^[10, 40], 相应 TiO₂ 的导带底由 -4.05 eV 上移至 -4.01 eV. 因此, 添加[EMIM][Ac]后, 富集于埋底界面的 Ac⁻优化了 TiO₂ 与钙钛矿间的能级匹配, 从而有利于改善界面电荷提取并抑制复合^[37].

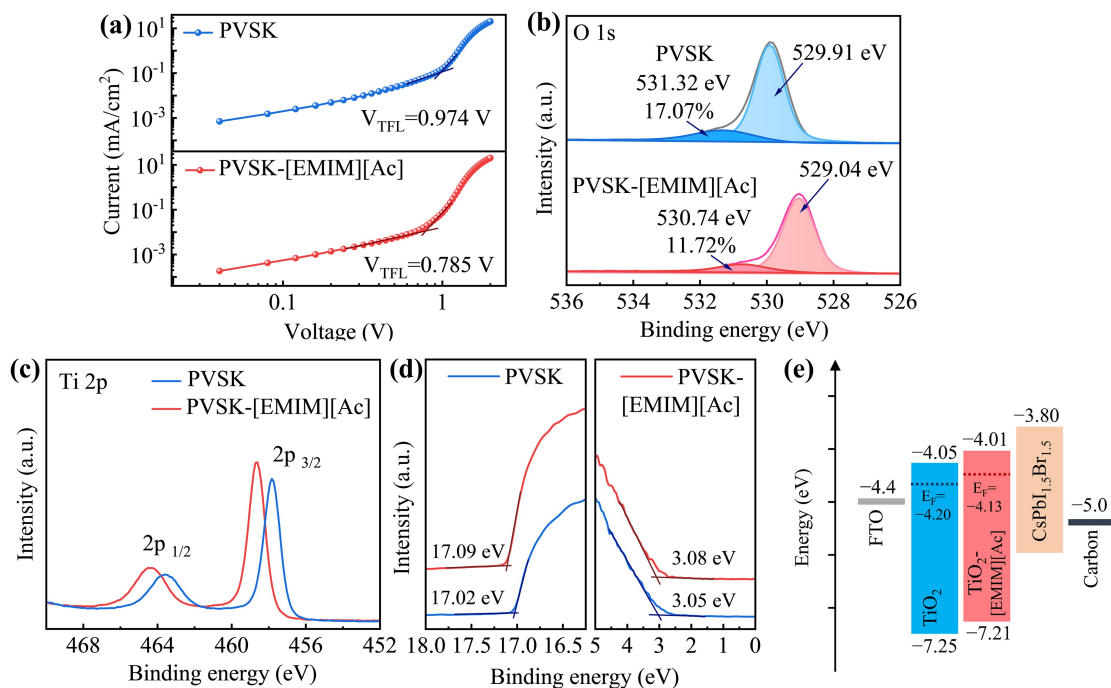


图 6 (a) 有无添加[EMIM][Ac]的单电子器件的暗态 $J-V$ 曲线; (b)-(d) 有无添加[EMIM][Ac]的钙钛矿薄膜埋底 TiO_2 表面 O 1s 的 XPS 谱峰, Ti 2p 的 XPS 谱峰以及 UPS 谱图; (e) 碳基无空穴传输层 PSCs 的能级排列示意图

Fig. 6. (a) Dark-state $J-V$ curves of electron-only devices with and without the addition of [EMIM][Ac]; (b)-(d) XPS spectra of O 1s and Ti 2p on the buried TiO_2 surface of perovskite films with and without the addition of [EMIM][Ac], as well as UPS spectra; (e) Schematic diagram of the energy level alignment in carbon-based hole-transport-layer-free PSCs

本研究进一步考察了[EMIM][Ac]对器件内部电荷传输动力学的影响。图 7(a) 的 Mott-Schottky 测试结果显示, 添加[EMIM][Ac]后, 电池的内建电势 (built-in potential, V_{bi}) 从 1.28 V 增加至 1.35 V. 这主要归功于[EMIM][Ac]在埋底界面处形成的偶极层对界面能级排列的优化, 增大了电荷分离驱动力和耗尽区宽度, 有利于光生电荷的分离与传输, 进而可以提高电池的 V_{oc} [41]. 添加[EMIM][Ac]前后器件的暗态 $J-V$ 曲线进一步阐释了 V_{oc} 的提升机制. 如图 7(b)所示, 添加[EMIM][Ac]后, 电池的暗饱和电流密度 (dark saturation current density, J_0) 得到了有效抑制, 表明[EMIM][Ac]的引入降低了电池的反向饱和电流. 根据 Shockley 二极管方程, 电池的 V_{oc} 可以根据公式 (4) 进行计算[40]:

$$V_{oc} = (nk_B T/q) \times \ln (J_{sc}/J_0 + 1) \quad (4)$$

其中, n 为理想因子, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为开尔文温度, q 为元电荷, J_{sc} 为

短路电流密度, 以及 J_0 为暗饱和电流密度. 由公式 (4) 可知, 在 J_{sc} 不变的前提下, J_0 的减小有利于提高电池的 V_{oc} . 进一步, 将沉积在 FTO/TiO₂ 基底上的钙钛矿薄膜进行了 PL 光谱表征, 图 7(c) 的结果表明, 添加 [EMIM][Ac] 的半电池其 PL 强度显著降低, 表明 TiO₂/钙钛矿界面间实现了更快的电荷提取. 通过瞬态光电压 (transient photovoltage, TPV) 衰减和瞬态光电流 (transient photocurrent, TPC) 衰减测试, 本研究深入探究了电池内部的电荷传输与复合过程. 如图 7(d) 和 (e) 所示, 在 100 mW/cm² 光照、开路条件下, 添加 [EMIM][Ac] 后, 电池内部载流子的 TPV 寿命由 10.73 μ s 延长至 19.22 μ s, 表明电池内部电荷的非辐射复合被抑制; 短路条件下, 添加 [EMIM][Ac] 后, 电池内部 TPC 响应时间由 0.67 μ s 缩短至 0.33 μ s, 表明 TiO₂/钙钛矿界面电荷的提取被优化^[37, 40]. 电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试进一步佐证了上述结论. 图 7(f) 为两种电池在暗态、1.0 V 偏压、0.1–10⁶ Hz 条件下的 Nyquist 图, 插图是拟合电路图, 包括串联电阻 (series resistance, R_s), 电荷复合电阻 (recombination resistance, R_{rec}) 和常相位角元件 (constant phase element, CPE). 其中, CPE 定义为 $Z_{CPE} = 1/[T \cdot (j\omega)^P]$, 参数 T (即 CPE-T) 为导纳系数, 参数 P (即 CPE-P) 为弥散指数. 图 7(f) 中高频部分在 Z' 轴的截距和半圆的直径分别与电池的 R_s 和 R_{rec} 相关^[42]. 表 4 完整列出了等效电路拟合参数和拟合误差, 所有参数的拟合误差均小于 2%, 表明拟合结果高度可靠. 两种电池显示出几乎相当的 R_s , 表明 FTO 导电基底、传输层、电极接触及外接线路的总电阻基本相同. 添加 [EMIM][Ac] 后, 电池的 R_{rec} 由 2834 Ω 明显增大至 3748 Ω , 证实了 [EMIM][Ac] 对非辐射复合的抑制作用. 与此同时, 由 CPE-T 和 CPE-P 参数换算得到的有效电容 CPE 从 2.29×10^{-8} F 增至 3.14×10^{-8} F, 与 [EMIM][Ac] 诱导的埋底界面偶极层及晶粒尺寸增大有关.

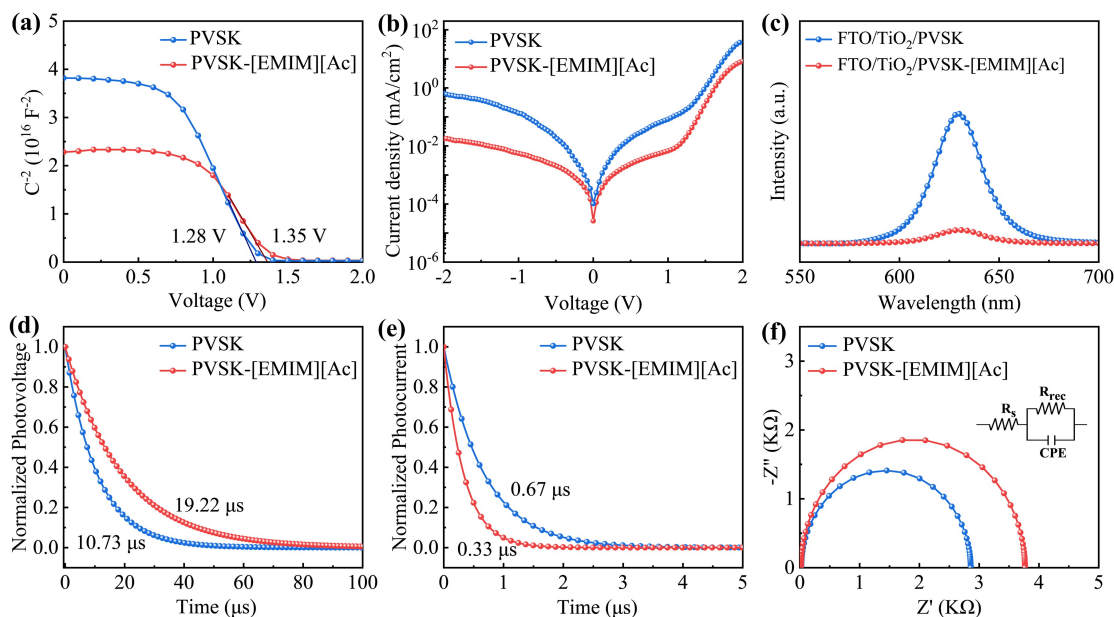


图 7 有无添加[EMIM][Ac]的钙钛矿电池的电荷传输动力学分析: (a) Mott-Schottky 曲线; (b) 暗态 $J-V$ 曲线; (c) PL 光谱; (d) TPV 衰减曲线; (e) TPC 衰减曲线; (f) Nyquist 图

Fig. 7. Charge transport dynamics of the perovskite devices with and without [EMIM][Ac]: (a) Mott-Schottky curves; (b) Dark state $J-V$ curves; (c) PL spectra; (d) TPV decay curves; (e) TPC decay curves; (f) Nyquist plots

表 4 EIS 阻抗谱的等效电路拟合参数和拟合误差

Table 4 Equivalent circuit fitting parameters and errors derived from EIS spectra

样品名称	R_s/Ω	误差/%	R_{rec}/Ω	误差/%	CPE-T ($F \cdot s^{n-1}$)	误差/%	CPE-P	误差/%	CPE/F
PVSK	24.95	1.73	2834	0.26	2.32×10^{-8}	1.46	0.997	0.13	2.29×10^{-8}
PVSK-[EMIM][Ac]	18.81	1.70	3748	0.28	2.99×10^{-8}	1.21	0.995	0.11	3.14×10^{-8}

综合前述钙钛矿体相缺陷钝化、界面优化以及器件内部电荷传输动力学的系统表征，可进一步分析[EMIM][Ac]在体相缺陷钝化与界面能级优化之间的主导作用机制。在体相缺陷钝化方面，SCLC（图 6(a)）和 TRPL（图 4(i)）测试结果证实，[EMIM][Ac]的引入使 N_{trap} 降低约 39%、 τ_{ave} 延长约 38%，表明 $EMIM^+$ 在钙钛矿体相的贯穿分布赋予了其显著的缺陷钝化能力。在界面优化方面，XPS（图 6(b)-(c)）和 UPS（图 6(d)-(e)）测试结果证实， Ac^- 富集于埋底界面，通过配位作用减少了埋底 TiO_2 表面的氧空位并优化了能级排列，有利于降低界面复合损失。两者对器件性能提升均有贡献，但通过器件内部电荷传输动力学行为的

对比分析可进一步明确主导因素。对比 TPV (图 7(d)) 与 TPC (图 7(e)) 的改善幅度可以发现, 添加[EMIM][Ac]后, 器件的 TPV 寿命延长约 78%, 而 TPC 响应时间仅缩短约 51%。TPV 反映的是体相载流子复合寿命, 其较大幅度的延长表明体相非辐射复合受到显著抑制; 而 TPC 反映界面电荷提取动力学, 其相对较小的改善幅度说明界面电荷提取效率的提升较为有限。同时, EIS (图 7(f)) 中 R_{rec} 的大幅增加亦主要归因于体相载流子复合的减少。综上, [EMIM][Ac]对体相非辐射复合的抑制效果强于对界面提取能力的改善。体相缺陷钝化可有效抑制 Shockley-Read-Hall 复合, 从而显著降低 J_0 。根据公式 (4), J_0 的降低将直接提升 V_{oc} 。据此, 体相缺陷钝化是[EMIM][Ac]提升器件 V_{oc} 的主导因素, 界面能级优化起协同辅助作用。两者协同共同抑制了器件内部的非辐射复合损失, 为器件 V_{oc} 和 PCE 的同步提升提供了有力保障。

图 8(a) 展示了添加[EMIM][Ac]前后 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 钙钛矿电池在 100 mW/cm² 光照条件下的 $J-V$ 特性曲线, 插图是对应的光伏参数。与对照组电池比较, 添加[EMIM][Ac]后电池的 V_{oc} 从 1.298 V 提高至 1.324 V, J_{sc} 从 13.16 mA/cm² 提高至 13.66 mA/cm², FF 从 67%提高至 74%, 最终 PCE 从 11.44%提高至 13.38%。根据图 8(b)和(c)中器件在正向和反向扫描下的 $J-V$ 曲线, 计算了迟滞指数 (hysteresis index, HI), 其定义为 $\text{HI}=(\text{PCE}_{\text{reverse}}-\text{PCE}_{\text{forward}})/\text{PCE}_{\text{reverse}}$ 。添加[EMIM][Ac]后, 器件的 HI 由 18%降低至 12%, 表明迟滞效应得到有效抑制, 器件 $J-V$ 测试结果对扫描方向的依赖性明显减弱, 验证了测试结果的可靠性与可重复性^[43]。图 8(d) 显示了不同波长的单色光照射下电池的光子-电子转化效率 (incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE) 和积分电流密度曲线。添加[EMIM][Ac]后, 电池的积分电流密度由 12.84 mA/cm² 提高至 13.35 mA/cm², 该结果与 $J-V$ 测试中 J_{sc} 的升高趋势一致。为了研究光伏器件在工作条件下的可靠

性, 图 8(e) 记录了电池在持续光照和 MPP 跟踪下的稳定功率输出曲线. 在 600 s 测试期间, 未添加[EMIM][Ac]的电池在 1.01 V 偏压下的输出电流为 10.84 mA/cm², 对应的稳态效率为 10.96%; 而添加[EMIM][Ac]后电池在 1.09 V 偏压下可输出电流 12.06 mA/cm², 稳态效率达到了 13.15%. 该稳定输出结果与 $J-V$ 曲线测得的数据相吻合. 图 8(f)统计了相同实验条件下采用不同钙钛矿薄膜组装的 17 块电池的 PCE 分布. 添加[EMIM][Ac]后, 电池平均 PCE 由 10.51±0.64%明显提高至高至 12.61±0.44%. 综上, [EMIM][Ac]的引入可以显著提高 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 钙钛矿电池的光伏性能.

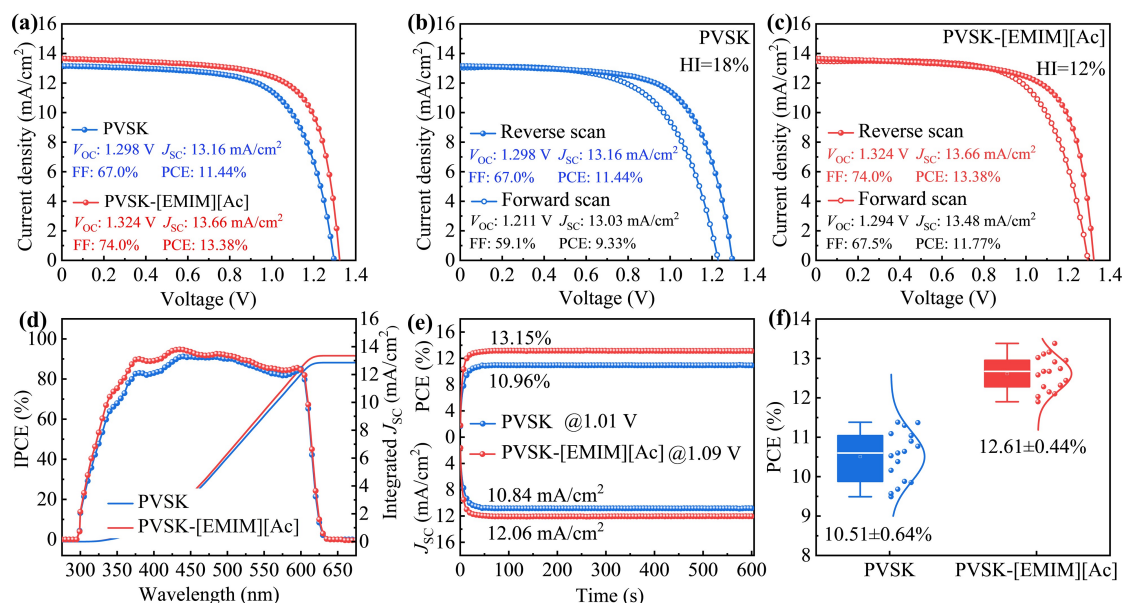


图 8 有无添加[EMIM][Ac]的钙钛矿电池的光伏性能: (a) 最佳器件的 $J-V$ 特性曲线; (b)-(c) 正向和反向扫描的 $J-V$ 特性曲线; (d) IPCE 和积分电流密度曲线; (e) MPP 稳定功率输出曲线; (f) 17 电池的 PCE 分布

Fig. 8. Photovoltaic performance of the devices with and without [EMIM][Ac]: (a) $J-V$ curves of the champion devices; (b)-(c) $J-V$ curves under forward and reverse scans; (d) IPCE spectra and the corresponding integrated J_{SC} ; (e) Stabilized power output at the MPP; (f) PCE distribution of 17 individual cells

为了评估[EMIM][Ac]对钙钛矿薄膜耐湿性的影响, 本研究测试了钙钛矿薄膜表面的水接触角. 图 9(a)和(b)的结果显示, 添加[EMIM][Ac]后, 钙钛矿薄膜的水接触角明显增大, 疏水性增强. 随后, 将新制备的钙钛矿薄膜置于室温 (20–25

°C)、20%–30% RH 的空气环境中进行长期老化处理, 并通过 SEM 观察老化 65 天后薄膜的表面形貌. 如图 9(c)所示, 未添加[EMIM][Ac]的薄膜表面出现了裂纹与沟壑状缺陷, 膜层变为疏松的片状结构, 晶粒边界逐渐模糊, 表面变粗糙. 这与钙钛矿自 α 相至 δ 相转变过程的晶格畸变、体积变化、裂纹扩展、结构坍塌等变化密切相关^[44]. 这些变化将直接导致钙钛矿层光吸收能力下降、载流子传输路径受阻, 非辐射复合加剧, 最终加速器件性能衰减. 相比之下, 在相同的老化条件下, 添加[EMIM][Ac]的薄膜 (图 9(d)) 未发生明显劣化, 依然保留了致密均匀的形貌, 无明显的孔洞或裂缝, 晶粒边界清晰可辨, 仅晶界边缘出现轻微降解. 这表明[EMIM][Ac]的引入有效抑制了钙钛矿的降解过程, 显著提升了其环境稳定性. 进一步, 本研究在 20–25 °C、20%–30% RH 的空气中, 对未封装的电池开展了长期稳定性测试, 记录了器件 PCE 随时间的变化规律. 图 9 (e)为基于 5 块独立电池统计得到的平均 PCE 衰减曲线. 老化 65 天后, 未添加[EMIM][Ac]的电池仅维持了初始 PCE 的 67%, 而添加[EMIM][Ac]的电池则保持了初始 PCE 的 95%, 长期稳定性明显增强. 为探究离子液体 [EMIM][Ac]对混合卤素钙钛矿光致相偏析的调控作用, 本研究在 100 mW/cm² 模拟太阳光下, 监测了薄膜 UV-vis 吸收光谱随光照时间的演变. 如图 9(f)所示, 随光照时间延长, 混合卤素钙钛矿在 610–625 nm 处的激子吸收带强度持续下降, 而 630–660 nm 区间富碘相的吸收特征逐渐增强; 同时, 530–540 nm 对应的富溴相信号未见明显变化, 这与生成的富溴相含量较低有关^[45, 46]. 上述光谱演化表明, 未添加[EMIM][Ac]的钙钛矿薄膜在持续光照下卤素离子快速迁移诱发了明显的相偏析; 而添加 [EMIM][Ac]的薄膜经相同时长光照后吸收曲线仅呈现微小偏移 (图 9(g)), 表明光照诱导的 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 钙钛矿卤素脱混与相偏析被显著抑制. 该光谱演变与相应器件在 MPP 持续光照下的稳定性测试结果高度吻合. 如图 9(h)所示, 对封装器件在室

温、空气环境中进行了 MPP 跟踪测试，在 100 mW/cm^2 持续 LED 光照下运行 120 h 后，未添加 [EMIM][Ac] 的器件仅维持了初始 PCE 的 52%，而添加 [EMIM][Ac] 的器件则保留了 93% 的初始性能。综上，光致卤素相偏析是混合卤素钙钛矿电池稳态输出衰减的重要诱因；引入 [EMIM][Ac] 可通过抑制该过程，有效减少非辐射复合并缓解电场辅助的离子迁移，从而显著提升器件在 MPP 工况下的长期运行稳定性。

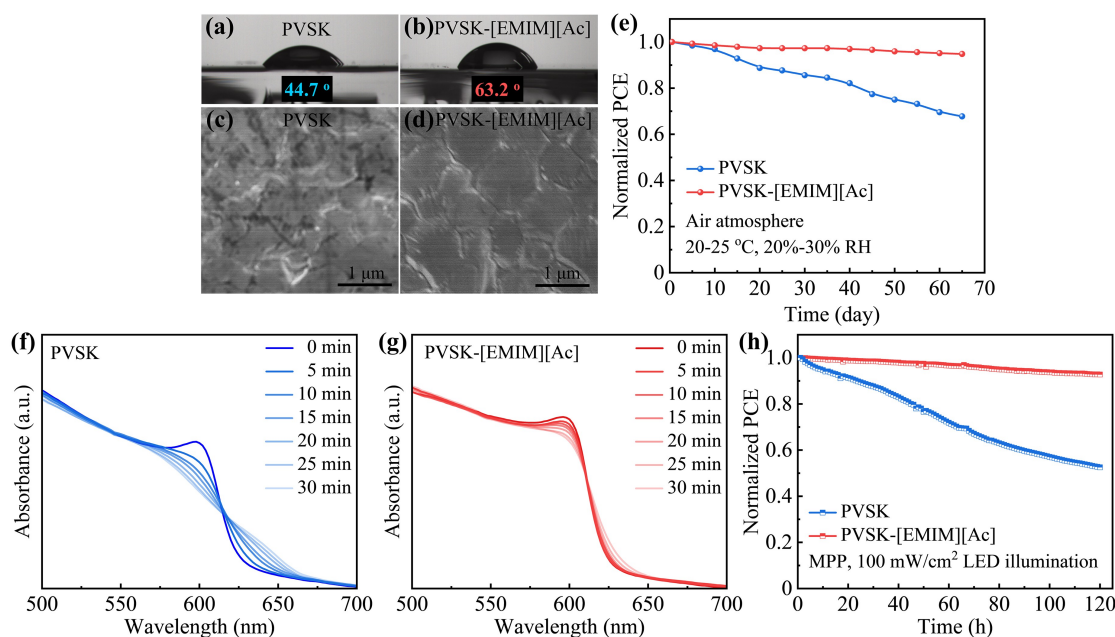


图9 有无添加[EMIM][Ac]的钙钛矿薄膜和器件的稳定性：(a)-(b) 薄膜的水接触角图像；(c)-(d) 老化 65 天后，薄膜的 SEM 图像；(e) 室温、空气环境中器件的 PCE 随时间的演变；(f)-(g) 薄膜的 UV-vis 吸收光谱随时间的演变；(h) 室温、空气环境中，封装的器件在 MPP 持续光照下 PCE 随时间的演变

Fig. 9. Stability of perovskite films and devices with and without [EMIM][Ac]: (a)-(b) Water contact angle images of the perovskite films; (c)-(d) SEM images of the perovskite films after aging for 65 days; (e) Time-dependent PCE evolution of the unencapsulated devices stored in ambient air at room temperature; (f)-(g) UV-vis absorption spectra of the perovskite films over time; (h) Time-dependent PCE evolution of the encapsulated devices under continuous MPP tracking in air atmosphere at room temperature

4 结 论

本研究将[EMIM][Ac]添加至 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 钙钛矿前驱体中，其中 EMIM^+ 和 Ac^- 作为电子供体与前驱体组分发生了配位相互作用。该相互作用延缓了钙钛矿

的结晶速率,有效调控了其结晶行为,获得了形貌和结晶质量优良的钙钛矿薄膜. 钙钛矿结晶后,部分[EMIM][Ac]分布于钙钛矿表面和体相,钝化了配位不足的 Pb^{2+} 和卤素缺陷;另一部分则分布于 TiO_2 /钙钛矿埋底界面,其中 Ac^- 与 TiO_2 间较强的配位作用明显减少了 TiO_2 的氧空位,优化了界面能级匹配. 电荷传输动力学表明,[EMIM][Ac]的引入显著抑制了电池内部的非辐射复合,促进了电荷的高效提取与传输,最终同步提升了器件的光伏性能和稳定性. 所组装的碳基无空穴传输层 $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 钙钛矿电池其 PCE 达到了 13.38%. 在 20–25 °C、20%–30% RH 的空气环境中老化 65 天后,未封装的电池保留了初始 PCE 的 95%;在 100 mW/cm² 持续光照且 MPP 跟踪测试 120 h 后,封装的器件仍保持了初始性能的 93%,展现了良好的运行稳定性.

参考文献

- [1] Yang R, Yang D, Liu S F 2026 *Chem. Rev.* **126** 1408
- [2] Xu C, Liu Y, Wang X, Zhao C, Li X, Guo J, Han Q, Wu M 2026 *Chem. Eng. J.* **531** 174061
- [3] Ye W, Zeng Y, Chen J, He J, Zou Y, Yang R, Huang J, Peng Z, Chen J 2025 *Mater. Today Energy* **48** 101799
- [4] Li W, Ma X, Liu H, Cheng H, Meng Z, Liu X, Wan G, Gao Z, Li Y, Fu Y, He D, Li J 2025 *J. Mater. Chem. A* **13** 27472
- [5] Wang H, Yang L, Lv W, Gan M, Zhang Z, Lv Z, Liu X, Li H 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 19754
- [6] Bi J, Liu H, Wang D, Meng F, Wang G 2025 *J. Power Sources* **628** 235943
- [7] Wu S, Yun T, Zheng C, Luo X, Qiu P, Yu H, Wang Q, Gao J, Lu X, Gao X, Shui L, Wu S, Liu J-M 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 7297
- [8] Chen K, Liu H, Song C, Cheng L, Meng F, Wang G 2026 *Mater. Today Energy* **55** 102177
- [9] Gao L, Qiu X, Liu F, Li W, Deng H, Yao Q, Du Z, Wu J, Lan Z 2025 *Chem. Commun.* **61** 10130
- [10] 王桂强, 陈凯飞, 孟凡宁 2026 *物理学报* **75** 030811 (Wang G Q, Chen K F, Meng F N 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 030811)
- [11] Chen K, Fu J, Song C, Wang D, Meng F, Wang G 2025 *Cryst. Growth Des.* **25** 10116
- [12] 孟凡宁, 王芳, 程龙, 孙志岩, 王桂强 2025 *物理学报* **74** 128801 (Meng F N, Wang F, Cheng L, Sun Z Y, Wang G Q 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 128801)
- [13] **Liu J, Li G, Li Z, Zhang Q, Xing Z, Fan L, Wang S, Li W, Liu H, Ma W, Chen H 2026 *Adv. Energy Mater.* **16** e05717**
- [14] Dong T, Shen C, Yu B, Zhao S, Wu H, Ding C, Shi B, Cai Z, Hu W, Shi B, Ye F, Ye Q, Fang Z 2025 *Carbon Neutralization* **4** e70061

- [15] Xu Y, Li G, Li R, Jing Y, Zhang H, Wang X, Du Z, Wu J, Lan Z 2022 *Nano Energy* **95** 106973
- [16] Pasha A, Pramanik P, George J K, Dhiman N, Zhang H, Sidhik S, Mandani F, Ranjan S, Nagaraja A T, Umapathy S, Mohite A D, Balakrishna R G 2023 *ACS Energy Lett.* **8** 3081
- [17] Ye Q, Hu W, Wei Y, Zhu J, Yao B, Ren K, Li C, Shi B, Li T, Ye F, Fang Z 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 1140
- [18] Wang D, Cheng L, Liu H, Song C, Wang G, Meng F 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 34161
- [19] Guo Z, Zhao S, Shibayama N, Kumar Jena A, Takei I, Miyasaka T 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2207554
- [20] Sun Q, Zhang Z, Zhang T, Feng Y, Gu A, Yu H, Zhang M, Zhang X L, Zhu J, Shen Y, Wang M 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 4215
- [21] Zhang W, Xiong J, Li J, Daoud W A 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2003585
- [22] Kang C, Rao H, Fan J, Zhong X, Pan Z 2025 *Chem. Eng. J.* **503** 159095
- [23] Du Y, Tian Q, Chang X, Fang J, Gu X, He X, Ren X, Zhao K, Liu S 2022 *Adv. Mater.* **34** 2106750
- [24] Wang F, Wang T, Sun Y, Liang X, Yang G, Li Q, Li Y, Zhou X, Zhu Q, Ng A, Lin H, Yuan M, Shi Y, Wu T, Hu H 2024 *Adv. Mater.* **36** 2401476
- [25] Miao Y, Ren M, Chen Y, Wang H, Chen H, Liu X, Wang T, Zhao Y 2023 *Nat. Sustain.* **6** 1465
- [26] Worsley C, Raptis D, Meroni S, Doolin A, Garcia-Rodriguez R, Davies M, Watson T 2021 *Energy Technol.* **9** 2100312
- [27] Wang T, Wang F, Sun Y, Ma J, Liang X, Zhou X, Sun X, Li Q, Li Y, Duan D, Zhu Q, Yang C, Li G, Hu H 2025 *Small Methods* **9** 2401852
- [28] Wei N, Chen Y, Wang X, Miao Y, Qin Z, Liu X, Wei H, Zhao Y 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2108944
- [29] Sadegh F, Ebic M, Prochowicz D, Ans M, Kruszyńska J, Satapathi S, Moghadam M, Yadav P, Akin S 2024 *Mater. Today Phys.* **40** 101301
- [30] Zhang G, Xie P, Huang Z, Yang Z, Pan Z, Fang Y, Rao H, Zhong X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2011187
- [31] Cao X, Zhang Z, Zhou J, Zhang Q, Wei J 2024 *ACS Photonics* **11** 5394
- [32] Sun Y, Dong Z, Li W, Miao W, Sun W, Yin R, Wang K, You T, Yin P 2025 *Chem. Eng. J.* **520** 166341
- [33] Wang K, Zhou T, Wang Z, Liu Y, Yin G, Yu H, Liang D, Zhang Q, Feng X, Tian Q, Liu S 2026 *Adv. Energy Mater.* **16** e06140
- [34] Wang Z, Chen Q, Xie H, Feng X, Du Y, Zhou T, Li R, Zhang J, Zhang L, Xu Z, Xi L, Tian Q, Liu S 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2416118
- [35] **Ding Y, Zhang L, Xie P, Zhang Z, Qu G, Xu Z X 2025 *Adv. Energy Mater.* **13** e04647**
- [36] Li K, Zhang Z, Zhao X, Wang T, Li Z, Zhang H, Li D, Li F, Zhai Y, Wang H, Zhu X, Chen C, Chen J, Zhu T 2025 *Angew. Chem. Int. Ed.* **137** e202518592
- [37] Xu C, Zhang S, Fan W, Cheng F, Sun H, Kang Z, Zhang Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2207172
- [38] Zhou Z, Yang R, Zhang B, Zhuang Z, Wang J, Li R, Liu H, Zhou X, Wu C, Yang D 2026 *Adv. Mater.* **38** e19267
- [39] Li L, Zhao Y, Su Q, Guo Q, Duan J, Dou J, Sun L, Zhang Q, Tang Q 2025 *Chem. Eng. J.* **508** 161132
- [40] Qiu J, Mei X, Zhang M, Wang G, Zou S, Wen L, Huang J, Hua Y, Zhang X 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202401751
- [41] Chen S, Wang J, Yu C, Jiang N, Wang Z, Zhou Y, He C, Fang K, Liu B, Zhang J, Li Y, Li C,

- Chen P, Duan Y 2022 *Sol. RRL* **6** 2200405
- [42] Wang G, Chang J, Bi J, Wang D, Meng F 2024 *Cryst. Growth Des.* **24** 817
- [43] Zhang J, Dai R, Yang J, Liu Y, Yu J, Tan L, Chen Y 2025 *Energy Environ. Sci.* **18** 3235
- [44] Zhou Y, Herz L M, Jen A K Y, Saliba M 2022 *Nat. Energy* **7** 794
- [45] Nandi P, Li Z, Kim Y, Ahn T K, Park N-G, Shin H 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 837
- [46] Draguta S, Sharia O, Yoon S J, Brennan M C, Morozov Y V, Manser J S, Kamat P V, Schneider W F, Kuno M 2017 *Nat. Commun.* **8** 200

录用稿件，非最终出版稿

Ionic Liquid-Assisted Crystallization Regulation and Interface Modification for Enhancing Photovoltaic Performance of All-Inorganic Perovskite Solar Cells*

MENG Fan-Ning¹⁾ † SUN Zhi-Yan²⁾ † WANG Gui-Qiang¹⁾

1) (College of Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121003, China)

2) (Department of Petrochemical, Liaoning Petrochemical College, Jinzhou 121001, China)

Abstract

All-inorganic perovskites hold promise for tandem or semi-transparent photovoltaics. However, they often suffer from poor crystallization quality and high densities of bulk and interfacial defects, severely limiting device performance. To address these issues, an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIM][Ac]) is incorporated into the CsPbI_{1.5}Br_{1.5} perovskite precursor to modulate the crystallization rate, thus successfully obtaining high-quality films. After perovskite crystallization, [EMIM][Ac] distributes across its surface, bulk, and the buried TiO₂/perovskite interface. At the surface and in the bulk, it passivates Pb²⁺-related and halogen defects; at the buried interface, it passivates oxygen vacancies on TiO₂ and optimizes the energy-level alignment. Thus, [EMIM][Ac] serves as a dual-functional agent for defect passivation and interface modification. Notably, charge transport dynamics confirms that bulk defect passivation dominates the performance enhancement, with interface optimization playing a subsidiary role. The resultant carbon-based hole-transport-layer-free CsPbI_{1.5}Br_{1.5} perovskite solar cell achieves a power conversion efficiency of 13.38%, substantially higher than that of the control device (11.44%). Moreover, [EMIM][Ac] incorporation significantly improves the device stability. After storage in ambient air for 65 days, the unencapsulated device retains 95% of its initial efficiency; after 120 h of continuous maximum power point tracking under 100 mW/cm² illumination, the encapsulated device maintains 93% of its initial efficiency, demonstrating superior stability compared to the control device.

Keywords: Crystallization regulation, Interface modification, All-inorganic perovskite, Ionic liquids

* Project supported by the Bohai University (Grant No. 0526xn086) and the Scientific Research Foundation of the Educational Department of Liaoning Province, China (Grant No. LJ222412900004).

† Corresponding author. E-mail: mfn@qymail.bhu.edu.cn
Corresponding author. E-mail: zhiyan_s@163.com

图片摘要

