

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2022.04.005

离子液体在钙钛矿太阳能电池中的应用

彭梦云, 江和栋, 郭平春, 李家科, 朱 华, 孙 健, 王艳香

(景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403)

摘 要: 目前, 钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)正以迅猛的速度发展, 在短短十余年, 其光电转换效率(Photoelectric Conversion Efficiency, PCE)就已经追赶上发展了六十余年的晶硅太阳能电池。PSCs 的两大研究热点依然是提高 PCE 和稳定性。离子液体(Ionic Liquids, ILs)具有低饱和蒸气压、高离子电导率和低毒性等特点, 在制备高性能 PSCs 中提供了重要作用。综述了 ILs 作为钙钛矿材料的添加剂或溶剂和作为电荷传输层或修饰层在 PSCs 中的应用及作用机理, 展望了 ILs 应用在 PSCs 中的发展趋势。

关键词: 离子液体; 钙钛矿太阳能电池; 稳定性; 添加剂; 界面修饰

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)04-0593-12

Application of Ionic Liquids in Perovskite Solar Cells

PENG Mengyun, JIANG Hedong, GUO Pingchun, LI Jiak, ZHU Hua, SUN Jian, WANG Yanxiang

(Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: Perovskite solar cells (PSCs) have been developed at a rapid rate. In just over a decade, the photoelectric conversion efficiency (PCE) of PSCs is comparable with that of crystalline silicon solar cells that are developed over 60 years. The two major research topics of PSCs are the improvements of both PCE and stability. Ionic liquids (ILs) have the characteristics of low saturated vapor pressure, high ionic conductivity and low toxicity, which could find applications in the preparation of high-performance PSCs. The application and mechanism of ILs in PSCs as additive or solvent of perovskite materials and as charge transfer layer or modification layer will be reviewed, while the development trend of ILs in PSCs is prospected.

Key words: perovskite solar cells; ionic liquids; stability; additive; interfacial modification

0 引 言

Miyasaka 等^[1]在 2009 年报道了以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为吸光剂的染料敏化太阳能电池, 其光电转换效率(Photoelectric Conversion Efficiency, PCE)为 3.8%, 从此拉开了对钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)研究的帷幕。钙钛矿材料因带隙可调节、光吸收系数高和激子束缚能小等优点^[2-4], 在太阳能电池中得到了广泛的应用^[5-7]。随着对于 PSCs 研究的不断深入,

电池的最高 PCE 记录不断被刷新, 文献报道的最高 PCE 已达到 25.7%^[8], 足以和占据最大市场份额的硅太阳能电池相媲美^[9-10](目前单晶硅和多晶硅在实验室中的最高 PCE 分别为 26.1%^[11]和 23.3%^[12])。PSCs 原料成本低且生产工艺简单^[13-16], 具有很大的商业潜力, 但当前 PCE 仍低, 并且电池稳定性较差, 严重影响了其商业化进程。影响 PSCs 稳定性的主要原因是钙钛矿吸光层对水和氧气敏感, 在室温环境下易降解。其中, 钙钛矿材料自身的亲水性和热不

收稿日期: 2022-04-13。

修订日期: 2022-05-20。

基金项目: 国家自然科学基金(61764007); 江西省自然科学基金(20202BAB204022); 江西省重点研发计划(20192BBEL50032); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ201315, GJJ201316); 景德镇科技计划项目(20182GYDZ011-13, 20192GYDZ008-36)。

通信联系人: 王艳香(1972-), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-13.

Revised date: 2022-05-20.

Correspondent author: WANG Yanxiang (1972-), Female, Ph.D., Professor.

E-mail: yxwang72@163.com

稳定性是造成钙钛矿薄膜耐湿性和耐热性低的主要原因^[17-19]。电池其他功能层自身较差的稳定性^[18]以及不同层之间发生的化学反应和离子扩散^[20-21]也是影响电池的效率 and 稳定性的原因之一。很多研究通过钙钛矿材料的组分调控^[22-23]、钙钛矿吸光层缺陷的钝化^[24]、功能层之间的界面优化^[25]和开发新型封装技术^[26]等手段来提高 PSCs 的效率及稳定性。其中, 离子液体 (Ionic Liquids, ILs) 具有饱和蒸气压低、不易燃^[27]等独特性能, 还具有高离子电导率、良好的溶解性和低毒性等特点^[28-29], 被用于提高 PSCs 的效率及稳定性。本文综述了 ILs 在 PSCs 中的应用, 并展望其研究方向。

1 离子液体

ILs 是一种在室温范围内一般呈液态的低温熔融盐, 通常由有机阳离子^[30], 如即氨、磺胺、咪唑、三唑、吡啶、磷、吡唑啉、胍等和有机、无机阴离子组成, 图 1 为 PSCs 中 ILs 的典型阴阳离子结构。ILs 的性质主要受阴阳离子的结构及其相互作用的影响, 例如咪唑类 ILs, 其结构中的阳离子对称性越差, 熔点就越低^[31]。ILs 作为一种极具潜力的材料, 可以通过合理的阴阳离子组合设计, 在大范围内调节物理化学性质, 因此被广泛地用于各个领域, 例如: 催化剂^[32]、燃料电池^[33]、太阳能电池^[34]、热化学电池^[35]和超级电容器^[36]等。在 PSCs 中, ILs 具有促进晶核均匀

成核、修饰表面缺陷和调整能级等重要作用。

2 钙钛矿太阳能电池

钙钛矿材料的晶体结构与钛酸钙类似, 其结构式为 ABX_3 , 如图 2。图中 A 通常代表有机阳离子, B 代表无机阳离子, X 代表卤素阴离子。B 位离子和 X 位离子配位形成 BX_6 八面体, A 位离子填充在八面体之间的空隙, B 位离子处于八面体的中心位置, 而 X 位离子则处于八面体的六个顶点的位置。

在钙钛矿材料中, A 位离子的作用通常是平衡晶格电荷。改变 A 位离子半径会引起晶格的变化, 使金属—卤素的键长发生变化, 继而改变带隙的大小^[38]。常见的 A 位离子有 Cs^+ 、甲胺阳离子 ($CH_3NH_3^+$, MA^+) 和甲脒阳离子 ($CH(NH_2)_2^+$, FA^+)^[39-40]。改变钙钛矿材料中 A 位离子的大小或调整不同 A 位离子的比例可制备具有合适吸收带隙的钙钛矿层。B 位离子的改变也可以直接影响带隙, 其与 X 位离子的键角增加, 带隙则会随之减小^[41]。目前, 最常用的 B 位离子为 Pb^{2+} , 但是 Pb^{2+} 较强的毒性限制了 PSCs 商业化的发展, 所以研究者用 Sn、Sb、Ge 和 Bi 等无毒或者低毒的元素代替 Pb^{2+} ^[42-44]。X 位离子一般是卤素离子, 如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 等。当 X 位离子半径的减小, Pb^{2+} 与 X 位离子之间的键长也随之减小, 波函数的重叠增加, 继而增强了原子轨道的耦合, 使材料的带隙增大^[45-46]。

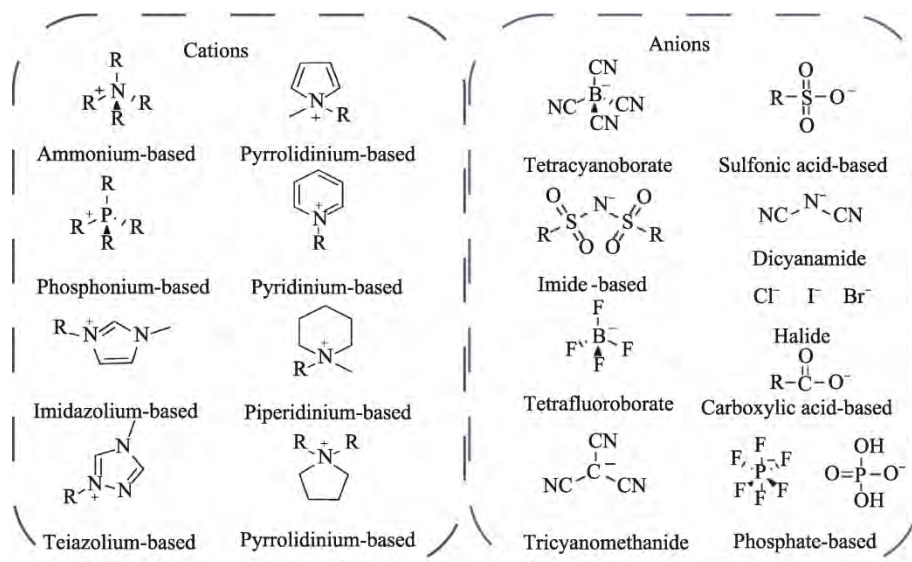


图 1 PSCs 中 ILs 的典型阴阳离子^[37]

Fig. 1 Representative cations and anions as ILs in PSCs^[37]

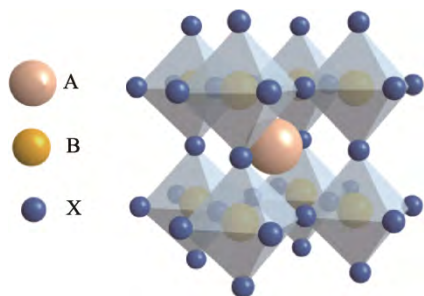


图 2 钙钛矿晶体结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the crystal structure of perovskite

PSCs 通常由导电基底、电子传输层(Electron Transport Layer, ETL)、钙钛矿吸光层、空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)和电极组成, 如图 3(a)和图 3(b)所示。根据光的入射方向, 可将 PSCs 分为 n-i-p 结构和 p-i-n 结构(n 为 n 型半导体, i 为钙钛矿层, p 为 p 型半导体)。当钙钛矿吸光层受到太阳光激发时, 其吸收光子促使价带中的电子激发到导带中, 产生光激子, 因为钙钛矿材料的激子束缚能较小, 故大部分激子都能分离成自由移动的电子和空穴对, 电子通过 ETL 传输, 而空穴通过 HTL 传输, 最后被相应电极收集, 如图 3(c)所示。

3 ILs 在钙钛矿太阳能电池中的应用

3.1 ILs 作为钙钛矿材料的添加剂

钙钛矿薄膜的制备是 PSCs 制备中至关重要的一步, 薄膜的质量对电池的性能有极大的影响。使用添加剂可以促进钙钛矿结晶, 钝化薄膜内部和界面的缺陷, 以及调整界面结构和能级^[47]。ILs 作为钙钛矿材料中的添加剂, 对钙钛矿薄膜质量产生影响, 可使电池的 PCE 和稳定性得到提高。

ILs 的添加可以提高电池的稳定性。Bai 等^[48]通过将亲水性的 ILs1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM]BF₄)添加至钙钛矿前驱体溶液, 引入至 p-i-n 结构的 PSCs 中, [BMIM]BF₄ 极大地抑制

了钙钛矿薄膜中的离子迁移, 提高了电池的热稳定性。通过添加 0.3% 的 [BMIM]BF₄ 使电池的 PCE 达到 19.80%。在 70 °C ~ 75 °C 并且模拟太阳光连续照射 1800 h 的情况下, 电池还能够保留原有效率的 80%。[BMIM]⁺ 与钙钛矿薄膜表面位点结合, 阻止了这些表面位点吸附氧气或水分而导致钙钛矿层在光和热下的反应下容易降解, 继而抑制钙钛矿活性层的降解。Wang 等^[49]则是在钙钛矿薄膜中引入疏水性的 ILs3-(3-氨基丙基)-1-甲基咪唑六氟磷酸盐([APMim]PF₆)。利用 APMimPF₆ 的疏水特性, 使电池在 57% 的湿度下保存 40 d 后依然保留 98% 的效率。

ILs 的添加还可以稳定钙钛矿中的 α 相 FAPbI₃。Zhu 等^[50]通过添加 ILs 1-烯丙基-3-甲基咪唑-氯离子液体(AMICl), 降低了 α -FAPbI₃ 的热力学温度, 使其在约 850 nm 处有较宽的吸收边, 得到了 25.50 mA·cm⁻² 的短路电流密度(Short-circuit Current Density, J_{sc})。AMICl 具有疏水性, 添加至钙钛矿层后抑制了 FAPbI₃ 的降解, 使电池在湿度为 40% 的条件下存储 24 d 后依然保留了 87% 的原始效率。Li 等^[51]在 FAPbI₃ 钙钛矿中添加 1-甲基-3-(3',3', 4',4', 4'-五氟丁基)咪唑四氟硼酸盐(MFIM-2)。在结晶过程中 MFIM-2 抑制了 PbI₂ 的形成, 使钙钛矿晶粒尺寸增大, 降低了缺陷密度, 从而导致开路电压(Open-circuit Voltage, V_{oc})增加至 1.12 V。

ILs 还可以促进钙钛矿晶粒生长, 提高钙钛矿薄膜质量。Li 等^[52]在不含 Pb 的 Sn 基钙钛矿前驱体溶液中添加醋酸正丁胺(BAAc)调整 Sn 的配位键, 从而调控钙钛矿薄膜中的结晶, 制备出更致密且具有更优晶粒取向的钙钛矿薄膜。Shahiduzzaman 等^[53]用 ILs 1-己基-3-甲基咪唑氯化唑([HMIIm]Cl)辅助三阳离子(CsFAMA)钙钛矿溶液中 MAPbI₃ 晶粒的生长, 显著增大了 MAPbI₃ 的晶粒尺寸, 从而提高了电池性能, 如图 4 所示。薄膜上的晶粒尺寸与晶粒数量成反比, 而缺陷

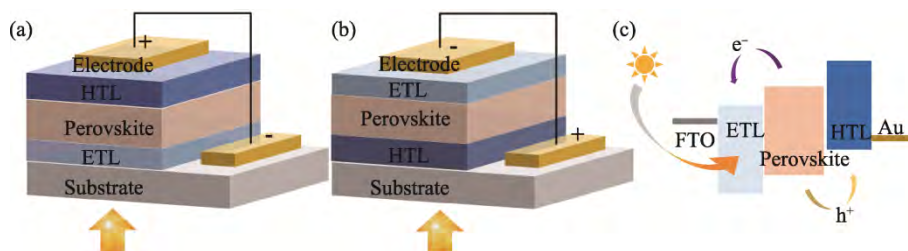


图 3 PSCs 的不同结构及工作原理示意图: (a) 正式结构; (b) 反式结构; (c) 工作原理

Fig. 3 Different structures and working principle of PSCs: (a) formal structure, (b) trans structures and (c) working principle

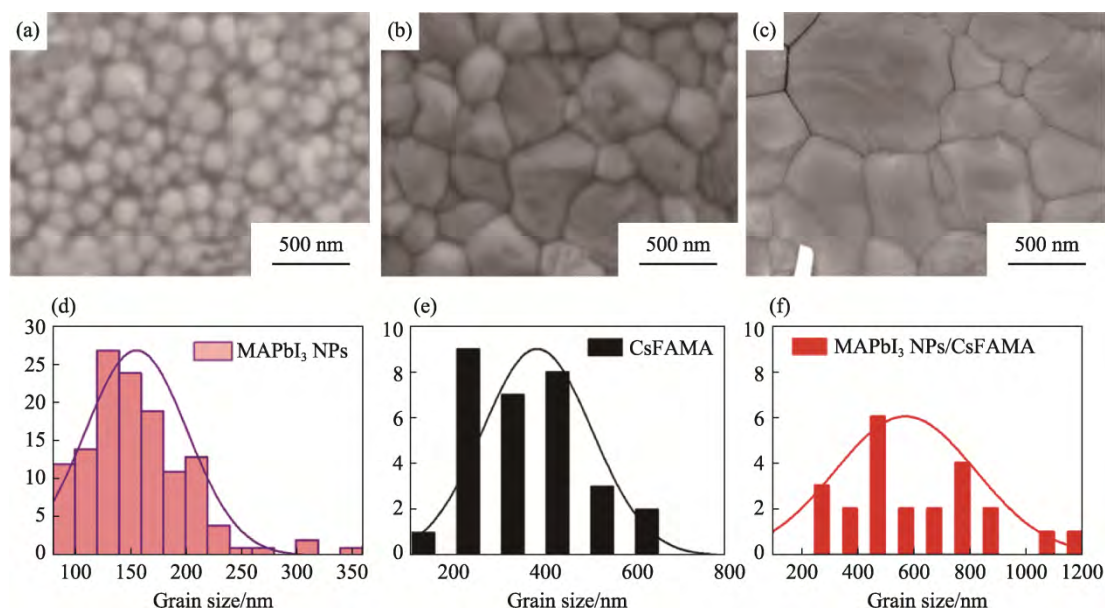


图 4 (a) MAPbI₃NPs, (b) CsFAMA, (c) MAPbI₃NPs /CsFAMA 薄膜的 SEM 图; (d) MAPbI₃ NPs, (e) CsFAMA, (f) MAPbI₃ NPs/CsFAMA 薄膜的粒径分布直方图^[53]

Fig. 4 SEM images and grain size distribution profiles of different samples^[53]: (a, d) MAPbI₃ NP, (b, e) CsFAMA and (c, f) MAPbI₃ NPs/CsFAMA films

一般在晶界处聚集,造成电荷复合,大的晶粒尺寸可以减少晶界,有利于提高电池性能^[54]。[HMIIm]Cl 中的 Cl⁻与钙钛矿的阳性位点结合,使 ILs 附着在钙钛矿上,疏水性的 ILs 包裹在钙钛矿周围,提高了 ILs 辅助生长的 MAPbI₃ NPs/CsFAMA 薄膜的稳定性。

3.2 ILs 作为钙钛矿材料的溶剂

用溶剂法制备钙钛矿薄膜时,常见的非质子极性溶剂有 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砷 (DMSO)和 γ -丁内酯(GBL)^[55-58]。DMF 和 DMSO 通常联合使用来减缓结晶,从而得到光滑致密的薄膜,提高电池性能。然而,DMF 和 DMSO 具有毒性,并且易燃^[59],需要开发新型的环保型溶剂代替极性非质子溶剂^[60]。ILs 的热性能和电化学性能可以弥补传统溶剂的缺点,使其可以提高 PSCs 的效率和稳定性。

ILs 作为溶剂表现出了对钙钛矿前驱体材料的高溶解度。其中,Moore 等^[61]首次将 ILs 甲酸甲胺 (MAFa)作为钙钛矿溶剂,直接从 ILs 中得到 MAPbI₃ 钙钛矿结晶。而 Hui 等^[62]利用 MAFa 溶剂中 C=O $\cdots$ Pb 螯合键和 N-H $\cdots$ I 氢键与 PbI₂ 的强相互作用促进了 PbI₂ 的垂直生长,使 FAI 可以通过离子通道进入 PbI₂ 薄膜,显著降低了形成能势垒,制备了稳定的黑相 α -FAPbI₃ 薄膜,得到 PCE 为 24.10%的高效率电池。未封装的电池能在

85 °C和持续光照的条件下,在 500 h 后分别保留初始 PCE 的 80%和 90%。

Chao 等^[63]将甲基醋酸胺(MAAc)作为一种新型溶剂,即使在相对湿度超过 80%的情况下,也可以采用简单的一步法制备出致密的高质量 MAPbI₃ 钙钛矿膜,无需采用复杂的反溶剂法,制备的电池最高 PCE 可达 20.05%。电池在未封装的情况下于空气中放置超过 1000 h,依然保留了 93%的 PCE。ILs 作为溶剂时,在钙钛矿薄膜的制备过程中没有产生中间体,钙钛矿晶体缓慢生长,形成致密的钙钛矿层。由于 MAAc 具有高黏度,退火之后也无法完全挥发,因而在钙钛矿薄膜中存在残留。对此,Chao 等^[64]认为 MAAc 作为溶剂时的残留有利于提升电池性能,剩余离子阱通过与未配位 Pb 和 I 的相互作用使晶界发生化学钝化。但 Fang 等^[65]持相反看法,他们认为 MAAc 的残留会对 PSCs 造成不利影响,并用 HCl 对钙钛矿薄膜进行处理,残留的 MAAc 与掺入的 HCl 发生化学置换反应,得到挥发性的 MACl 和 HAc,使残留的 MAAc 被反应挥发,制备电池的 PCE 为 20.78%,储存 1000 h 后可保留初始效率的 96%。

3.3 ILs 作为空穴传输材料的添加剂

HTL 的作用是增强空穴传输,阻挡电子传输,以免钙钛矿层和电极直接接触而导致猝灭。空穴传输材料分为有机类和无机类,有机聚合物类如 2,2',7,7'-四(N,N'-二对甲氧基苯胺)-9,9'-螺双芴

(Spiro-OMeTAD)、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺] (PTAA)和聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙炔磺酸酯) (PEDOT:PSS)等^[66-68], 无机类如碘化铜 (CuI)、硫氰酸铜 (CuSCN)和氧化镍 (NiO)等^[69-71]。

Spiro-OMeTAD 作为最常用的有机空穴传输材料, 其自身的电荷传输性不强, 为了提升其空穴传输性, 需要添加双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐 (Li-TFSI)和 4-叔丁基吡啶 (tBP)^[72]。LiTFSI 具有超吸湿性, 它从大气中吸收水分, 导致 HTL 和钙钛矿层因为水分诱导降解, 损害电池的稳定性^[73]。有研究者用 ILs 代替 Spiro-OMeTAD 中的添加剂, 提高 HTL 的性能。Caliò 等^[74]用疏水性 ILs1-丁基-3-甲基吡啶-双(三氟甲基磺酰)亚胺 ([BMPy]TFSI)代替 LiTFSI 和 tBP 作为 Spiro-OMeTAD 中的 P 型掺杂剂和添加剂, 将 Spiro-OMeTAD 的电导率从 $4.9 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升至 $1.2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 通过减少 HTL 表面的针孔来改善膜的形成, 得到电池的 PCE 为 14.02%。

Geffroy 等^[75]则在 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/K_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}PbI_{2.55}Br_{0.45}/HTL/Au 结构的 PSCs 中使用聚(1-丁基-3-乙基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺) ([PVBI]TFSI)代替 LiTFSI 进一步提高了 HTL 的导电性, 将 Spiro-OMeTAD 的电导率提升至 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 获得了 20.30% 的 PCE。

除了作为 Spiro-OMeTAD 中的添加剂, ILs 还可用于其他空穴传输材料中。Zhou 等^[76]在 PEDOT:PSS 中添加 ILs1-乙基-3-甲基咪唑氯鎓 (EMIC), 制备出 PSCs 反式结构中的高效率电池, 其 PCE 为 20.06%。以 EMIC 为添加剂, 以乙酰硫代胆碱氯化物为 ETL 的钝化层, 二者的协同效应使 PSCs 的耐湿和耐热的稳定性都得到了提高, 未封装的电池在空气湿度为 60% 的条件下储存 35 d 后依然保留了 85% 的 PCE, 并且在充满惰性气体的手套箱中 80 °C 储存 24 h 后还能保留初始效率的 87%。

3.4 ILs 作为电荷传输层

钙钛矿层具有双极性载流子传输性能, 因此制备 PSCs 时可以省略 ETL 或者 HTL, 但制得电池的 PCE 不高。Yang 等^[79]以固态离子液体 (ss-IL) 1-苄基-3-甲基咪唑氯盐 ([BzMIM]Cl) 为电子传输材料, 采用低温处理法得到柔性 PSCs, 图 5(a) 为该电池结构示意图。ss-ILs 作为 ETL 具有优秀的光电特性, 包括宽带隙、防反射和高电子迁移率, 使钙钛矿吸光层的电子陷阱态密度从 $4.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 降低至 $2.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 同时有效地抑制了迟滞效应 (如图 5(c)), 使电池的 PCE 从 12.50% 提升至 16.09%。

表 1 ILs 作为添加剂制备 PSCs 的光伏参数
Tab. 1 Photovoltaic parameters of preparing PSCs with ILs as additive

Type	Perovskite	Device structure	PCE (%)	Stability	Year ^{Ref.}
[BMIM]BF ₄	(FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.95} Cs _{0.05} -Pb(I _{0.9} Br _{0.1}) ₃	FTO/NiO/PVK/PCBM/Cr/Au	19.80	80% of initial PCE after 1800 h at 70 to 75 °C under continuous sunlight	2019 ^[48]
[APMIM]PF ₆	C ₇ H ₁₆ N ₃ PbI ₃ PF ₆	ITO/TiO ₂ /PVK/CuSeCN/Au	17.30	98% of initial PCE after 40 days at 57% RH	2019 ^[49]
AMICl	FAPbI ₃	FTO/TiO ₂ /PVK/spiro-OMeTAD/Au	20.70	87% of initial PCE after 24 days at 40% RH	2022 ^[50]
MFIM-2	FAPbI ₃	ITO/SnO ₂ /PVK/spiro-OMeTAD/Ag	19.40	83% of initial PCE after 35 days in an atmosphere with 25% RH	2021 ^[51]
BAAc	FASnI ₃	FTO/PEDOT: PSS/PVK/C ₆₀ /bathocuproine/Ag	10.40	96% of initial PCE after 1000 h in a N ₂ -filled glovebox	2021 ^[52]
[HMIM]Cl	MAPbI ₃ NPs/ Cs _{0.05} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.95} -Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃	FTO/TiO ₂ /PVK/spiro-OMeTAD/Au	19.40	80% of initial PCE after 6000 h at ambient	2021 ^[53]
[EMIM]PF ₆	(FAPbI ₃) _{0.87} (MAPbBr ₃) _{0.13}	FTO/PVK/spiro-OMeTAD/Au	16.20	N/A	2021 ^[77]
MPIB	MAPb(I _{1-x} Cl _x) ₃	ITO/PEDOT: PSS/PVK/PC ₆₁ BM/BCP/Ag	18.20	80% of initial PCE after 150 h in the glove box	2020 ^[78]

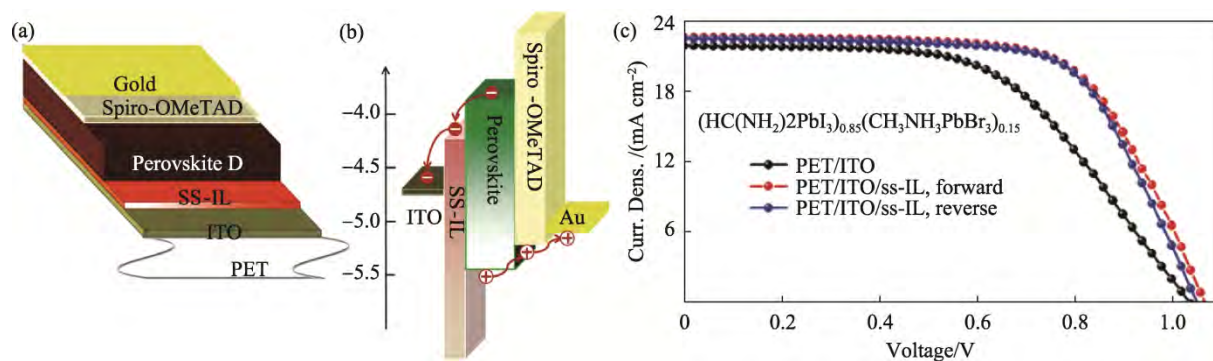


图 5 (a)以 ss-IL 作为 ETM 的柔性 PSCs 结构; (b) PSCs 的能级图; (c) PSCs 电池的 J-V 曲线^[79]
Fig. 5 (a) Structure of the flexible PSCs with ss-IL as the ETM, (b) Energy-level diagrams of the PSCs, (c) J-V curves of the PSCs^[79]

3.5 ILs 作为修饰层

ETL 是 PSCs 结构中的重要组成部分, 具有选择性吸收电子, 并且能够有效阻止空穴向阴极迁移的作用^[80]。常见的电子传输材料有 TiO_2 、 SnO_2 和 ZnO 等金属氧化物类以及富勒烯和其衍生物等有机电子传输材料^[81-83]。因为低温制备 ETL 中的缺陷浓度高, 容易导致界面的接触不良^[84], 而且缺陷和杂质容易集中在晶界和界面处^[54], 对器件的稳定性具有很大影响, 因此需在 ETL 上进行界面修饰。ETL 的界面修饰具有钝化薄膜表面缺陷、改善接触钙钛矿层的界面质量、减少离子迁移的作用^[85]。

Wu 等^[86]利用 ILs 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMIM]PF₆)作为 TiO_2 -ETL 的修饰层, 用两步法制备 PSCs, 有效降低了 ETL 的粗糙度, 改

善了薄膜的润湿性, 使 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/[\text{EMIM}]\text{PF}_6$ -IL 的钙钛矿层更加致密, 表面针孔明显减少(如图 6 所示)。ILs 修饰层改善了钙钛矿层界面上的电子和空穴复合情况, 得到电池的最高效率为 19.59%。此外, 还将 ILs 作为 ETL, 得到了 14.39% 的效率。除了应用在 TiO_2 和导电基底上之外, ILs 在 ZnO 和 SnO_2 上也具有良好的修饰作用。Chu 等^[87]用 ILs 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM]BF₄)修饰基于 PET 基板的 ZnO 薄膜, 改善了薄膜质量和润湿性, 使钙钛矿层的结晶度有所提高, 得到了 12.10% 的 PCE。Noel 等^[88]用 [BMIM]BF₄ 对 SnO_2 层进行修饰, 得到了 $22.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 J_{SC} 。通过测量更长的载流子寿命和更高的迁移率, 证明钙钛矿在 [BMIM]BF₄ 层上的结晶导致电子陷阱态的钝化或中和。

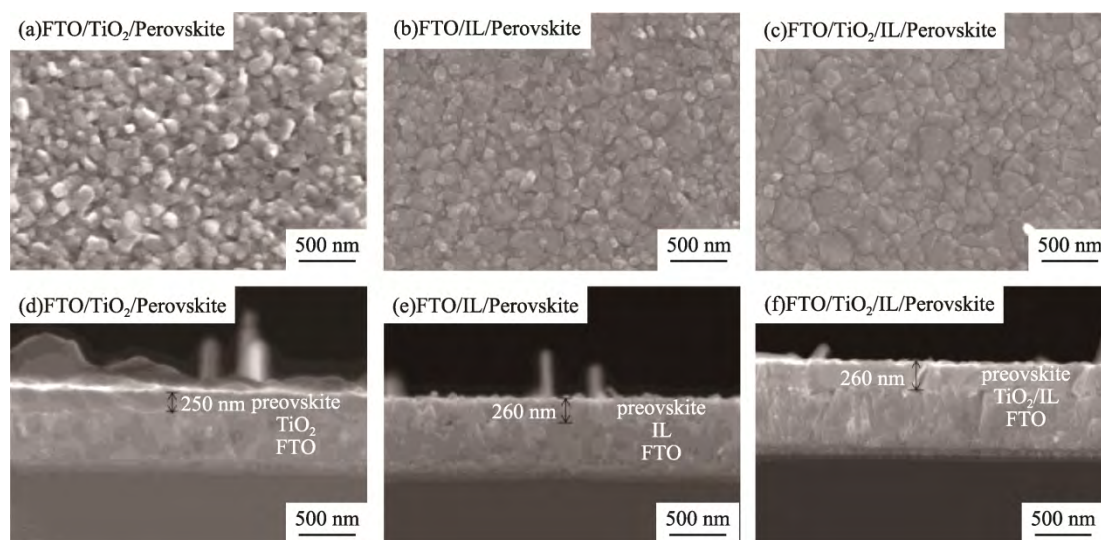


图 6 不同基片上钙钛矿薄膜的 SEM 表面图和断面图^[86]: (a, d) FTO/TiO_2 /钙钛矿; (b, e) FTO/IL /钙钛矿; (c, f) $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{IL}$ /钙钛矿

Fig. 6 Surface and cross-sectional SEM images of the perovskite films on different substrates^[86]: (a, d) FTO/TiO_2 /perovskite, (b, e) FTO/IL /perovskite and (c, f) $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{IL}$ /perovskite

Caprioglio 等^[89]探讨了 ILs 的作用机理,将双(三氟甲烷)磺酰亚胺 (TFSI)为阴离子的咪唑基聚合离子液体 (PIL),简称[PeIm][TFSI],作为 ETL 与钙钛矿层之间的界面修饰层。PIL 的作用如图 7 所示,其避免了两功能层之间的直接接触,形成了一个中间钝化区间,有效降低了钙钛矿层的缺陷密度,增强了电荷的提取。[PeIm][TFSI]离子对中含有的 TFSI 阴离子可以有效地稳定钙钛矿层表面的低配位 Pb 原子,提高电池的稳定性。电池的 PCE 达到 21.40%,在 PIL 的疏水性和其钝化效果的双重作用下,储存 700 h 后依然保留了 80% 的效率。

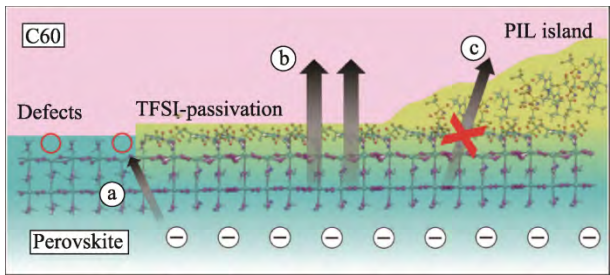


图 7 PIL 存在下钙钛矿/ETL 界面的示意图^[89]: (a) 钙钛矿表面的 MA 空位; (b) TFSI 钝化区; (c) PIL 修饰层
Fig. 7 Schematic representation of the perovskite/ETL interface in the presence of PIL ^[89]: (a) MA vacancies in the surface of the perovskite, (b) TFSI-passivate regions and (c) PIL modified layer

ILs 作为钙钛矿的界面修饰层时,既可以调节钙钛矿的成核和结晶,从而得到更高质量的膜,

也可以改变钙钛矿表面电位和功函数,改善电荷选择性层在钙钛矿界面上的提取和转移^[37]。

Zhang 等^[90]用 1-丁基-2,3-二甲基咪唑氯 ([BMMIm]Cl)代替 PSCs 中 HTL,其电池结构如图 8 所示。[BMMIm]Cl 钝化了 CsPbBr₃ PSCs 中钙钛矿层的表面缺陷,降低了钙钛矿接近碳电极功函数的价带,显著抑制了非辐射和辐射电荷的复合,提高了能级匹配,其 V_{OC} 高达 1.61 V。

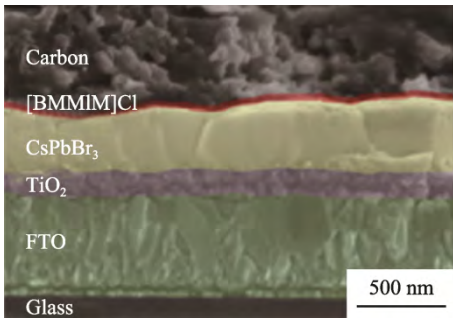


图 8 含[BMMIm]Cl 修饰层的 PSCs 断面 SEM 图^[90]
Fig. 8 Cross-sectional SEM image of the PSCs with [BMMIm]Cl ^[90]

Zhu 等^[91]引入 ILs1,3-二甲基-3-咪唑-六氟磷酸盐 ([DMIM]PF₆)钝化钙钛矿薄膜,使钙钛矿层与 HTL 之间的能级更加匹配,能级势垒 0.55 eV 降低到 0.37 eV,有效地阻止了钙钛矿层中的电子进入 HTL。[DMIM]⁺通过与钙钛矿表面的 Pb²⁺结合,有效钝化 Pb 聚集和 Pb-I 的反位缺陷,显著抑制了非辐射复合,得到 PCE 为 23.25% 的电池。

表 2 ILs 作为不同功能层制备 PSCs 的光伏参数
Tab. 2 Photovoltaic parameters of the PSCs prepared with ionic liquid as different functional layers

Type	Function	Perovskite	Device structure	PCE /%	Stability	Year Ref.
[BzMIM]Cl	ETL	(FAPbI ₃) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15}	PET/ITO/ss-IL/PVK/spiro-OMeTAD/Au	16.10	N/A	2016 ^[79]
[EMIM]PF ₆	modifier for ETL	MAPbI ₃	FTO/TiO ₂ /ILs/PVK/spiro-OMeTAD/Au	19.60	N/A	2016 ^[86]
[BMIM]BF ₄	modifier for ETL	FA _{0.83} MA _{0.17} Pb(I _{0.83} Br _{0.13}) ₃	FTO/SnO ₂ /ILs/PVK/spiro-OMeTAD/Au	20.80	N/A	2019 ^[88]
[PeIm]TFSI	modifier for ETL	Cs _{0.05} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.95} -Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃	ITO/SnO ₂ /PVK/HTM/Au	21.40	80% of initial PCE after 700 h in a N ₂ -filled glovebox	2021 ^[89]
[DMIM]PF ₆	modifier for PVK	FA _{0.92} Cs _{0.08} PbI ₃	FTO/TiO ₂ /ILs/PVK/Spiro-OMeTAD/Au	23.20	89% of initial PCE after 480 h in an atmosphere with 45% RH	2021 ^[91]
[PEVIM]Cl	modifier for PVK	CsPbI ₂ Br	FTO/PEDOT:PSS/PVK/ILs/Spiro-OMeTAD/Au	14.20	89% of initial PCE after 960 h in an atmosphere with 50% RH	2021 ^[92]

4 结语与展望

ILs 的高离子导电性、热稳定性、电化学稳定性和低蒸汽压力等特性的共同作用,使其在 PSCs 中的应用中具有出色的表现:钝化薄膜内部和界面的缺陷,调整界面结构和能级;调节钙钛矿的成核和结晶,提高薄膜质量;在钙钛矿薄膜上形成疏水膜,提高电池的稳定性。

近几年来,不同种类的 ILs 表现出了巨大的潜力,其在 PSCs 中的应用还需注重以下几方面的研究:(1)探索新型多功能 ILs 的阴阳离子组合,或是采用不同功能 ILs 的混溶为提高钙钛矿薄膜及电池效率提供更多方案;(2)深入研究 ILs 与钙钛矿相互作用的机理,系统地理解 ILs 中各类阴阳离子在电池中的作用,进一步高电池的稳定性与使用寿命;(3)选取合适的 ILs 在同一电池不同结构中同时作用,从而提升电池的性能。

参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(7): 6050–6051.
- [2] PARK N G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology [J]. *Materials Today*, 2015, 18(2): 65–72.
- [3] LUO D Y, YANG W Q, WANG Z P, et al. Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells [J]. *Science*, 2018, 360(6396): 1442–1446.
- [4] LIANG P W, LIAO C Y, CHUEH C C, et al. Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(22): 3748–3754.
- [5] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(1): 591.
- [6] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316–319.
- [7] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 897–903.
- [8] KIM M, JEONG J, LU H, et al. Conformal quantum dot-SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2022, 375(6578): 302–306.
- [9] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. Photovoltaics Report [EB/OL]. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>, 2021-07-27/2022-04-12.
- [10] ZHOU J K, HUANG Q, DING Y, et al. Passivating contacts for high-efficiency silicon-based solar cells: From single-junction to tandem architecture [J]. *Nano Energy*, 2022, 92: 106712.
- [11] HAASE F, HOLLEMANN C, SCHÄFER S, et al. Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 186: 184–193.
- [12] SCHUBERT M C, SCHINDLER F, BENICK J, et al. The potential of cast silicon [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 219: 110789.
- [13] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy [J]. *Nature Materials*, 2016, 16(1): 16–22.
- [14] MENG L, YOU J B, YANG Y. Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 5265.
- [15] CAI M L, WU Y Z, CHEN H, et al. Cost-performance analysis of perovskite solar modules [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(1): 1600269.
- [16] 骆鹏辉, 江和栋, 李家科, 等. NaBr 界面修饰 SnO₂ 基钙钛矿太阳能电池的研究 [J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(2): 271–278.
- [17] LUO P H, JIANG H D, LI J K, et al. *Journal of Ceramics*, 2021, 42(2): 271–278.
- [18] WANG Q, CHEN B, LIU Y, et al. Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2): 516–522.
- [19] ROOSE B, WANG Q, ABATE A. The role of charge selective contacts in perovskite solar cell stability [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(5): 1803140.
- [20] PARK N G, GRÄTZEL M, MIYASAKA T, et al. Towards stable and commercially available perovskite solar cells [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(11): 16152.

- [20] BI E B, CHEN H, XIE F X, et al. Diffusion engineering of ions and charge carriers for stable efficient perovskite solar cells [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15330.
- [21] EAMES C, FROST J M, BARNES P R F, et al. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7497.
- [22] YANG W S, PARK B W, JUNG E H, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells [J]. *Science*, 2017, 356(6345): 1376–1379.
- [23] SHAO W L, WANG H B, YE F H, et al. A multi-functional halogen-free cesium salt bulk-doping treatment toward performance-enhancement of perovskite solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 520: 230900.
- [24] STEWART R J, GRIECO C, LARSEN A V, et al. Molecular origins of defects in organohalide perovskites and their influence on charge carrier dynamics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(23): 12392–12402.
- [25] MIAO Y W, SATHIYAN G, WANG H X, et al. Enhancing the performance of perovskite solar cells through simple bilateral active site molecule assisted surface defect passivation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134223.
- [26] WANG P Y, ZHANG X W, ZHOU Y Q, et al. Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2225.
- [27] ESHETU G G, ARMAND M, SCROSATI B, et al. Energy storage materials synthesized from ionic liquids [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2014, 53(49): 13342–13359.
- [28] SAFA M, CHAMAANI A, CHAWLA N, et al. Polymeric ionic liquid gel electrolyte for room Temperature lithium battery applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 213: 587–593.
- [29] GHOSH S, SINGH T. Role of ionic liquids in organic-inorganic metal halide perovskite solar cells efficiency and stability [J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103828.
- [30] KAUR G, KUMAR H, SINGLA M. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 351: 118556–118626.
- [31] PRYKHODKO Y, MARTIN A, OULYADI H, et al. Imidazolium-based protic ionic liquids with perfluorinated anions: Influence of chemical structure on thermal properties [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 345: 117782.
- [32] XI B J, SUN X P. Single-atom catalysts electrostatically stabilized by ionic liquids [J]. *Chem*, 2019, 5(12): 3012–3014.
- [33] SMITH D E, WALSH D A. The nature of proton shuttling in protic ionic liquid fuel cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(24): 1900744.
- [34] ZHANG Y, FEI Z, GAO P, et al. A strategy to produce high efficiency, high stability perovskite solar cells using functionalized ionic liquid-dopants [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(36): 1702157.
- [35] AGIORGOUSIS M L, SUN Y Y, ZHANG S. The role of ionic liquid electrolyte in an aluminum-graphite electrochemical cell [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(3): 689–693.
- [36] EFTEKHARI A. Supercapacitors utilising ionic liquids [J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 9: 47–69.
- [37] FAN F F, ZHANG Y L, HAO M W, et al. Harnessing chemical functions of ionic liquids for perovskite solar cells [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 68: 797–810.
- [38] FROST J M, WALSH A. What is moving in hybrid halide perovskite solar cells? [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(3): 528–535.
- [39] SAPARBAEV A, ZHANG M, KUVONDIKOV V, et al. High-performance CsPbI₃ perovskite solar cells without additives in air condition [J]. *Solar Energy*, 2021, 228: 405–412.
- [40] JEONG J, KIM M, SEO J, et al. Pseudo-halide anion engineering for alpha-FAPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2021, 592(7854): 381–385.
- [41] ZHAO D W, CHEN C, WANG C L, et al. Efficient two-terminal all-perovskite tandem solar cells enabled by high-quality low-bandgap absorber layers [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(12): 1093–1100.
- [42] JU M G, DAI J, MA L, et al. Lead-free mixed tin and germanium perovskites for photovoltaic application [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(23): 8038–8043.
- [43] BENABDALLAH I, BOUJNAH M, EL KENZ A, et al. Lead-free perovskite based bismuth for solar cells absorbers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*,

- 2019, 773: 796–801.
- [44] ZHOU J, ZHAO F, SHEN J H, et al. Inorganic lead-free antimony-based perovskite-inspired solar cells with a carbon electrode and green anti-solvent regulation [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(42): 15301–15308.
- [45] KIM J Y, LEE J W, JUNG H S, et al. High-efficiency perovskite solar cells [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7867–7918.
- [46] BUIN A, COMIN R, XU J, et al. Halide-dependent electronic structure of organolead perovskite materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(12): 4405–4412.
- [47] ZHANG F, ZHU K. Additive engineering for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(13): 1902579.
- [48] BAI S, DA P, LI C, et al. Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives [J]. *Nature*, 2019, 571(7764): 245–250.
- [49] WANG J, YE X X, WANG Y Y, et al. Halide perovskite based on hydrophobic ionic liquid for stability improving and its application in high-efficient photovoltaic cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 303: 133–139.
- [50] ZHU X J, WANG C Y, ZHANG C, et al. Imidazolium-based ionic liquid for stable and highly efficient black-phase formamidinium-based perovskite solar cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134759.
- [51] LI X D, LI C Z, ZHAO X, et al. Enhancing the photovoltaic performance and moisture stability of perovskite solar cells via polyfluoroalkylated imidazolium additives [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 4553–4559.
- [52] LI G X, SU Z H, LI M, et al. Ionic liquid stabilizing high-efficiency tin halide perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(32): 2101539.
- [53] SHAHIDUZZAMAN M, WANG L L, FUKAYA S, et al. Ionic liquid-assisted MAPbI₃ nanoparticle-seeded growth for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(18): 21194–21206.
- [54] SHERKAR T S, MOMBLONA C, GIL-ESCRIG L, et al. Recombination in perovskite solar cells: Significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(5): 1214–1222.
- [55] PETROV A A, ORDINARTSEV A A, FATEEV S A, et al. Solubility of hybrid halide perovskites in DMF and DMSO [J]. *Molecules*, 2021, 26(24): 7541.
- [56] SEO Y H, KIM E C, CHO S P, et al. High-performance planar perovskite solar cells: Influence of solvent upon performance [J]. *Applied Materials Today*, 2017, 9: 598–604.
- [57] FANG X, WU Y, LU Y, et al. Annealing-free perovskite films based on solvent engineering for efficient solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(4): 842–847.
- [58] SHADABROO M S, ABDIZADEH H, SHABANI M, et al. Solvent engineering for controlled crystallization and growth of all-inorganic Pb-free rudorffite absorbers of perovskite solar cells [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(15): 11110–11119.
- [59] PARK N G. Green solvent for perovskite solar cell production [J]. *Nature Sustainability*, 2020, 4(3): 192–193.
- [60] JEONG D N, LEE D K, SEO S, et al. Perovskite cluster-containing solution for scalable D-bar coating toward high-throughput perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(5): 1189–1195.
- [61] MOORE D T, TAN K W, SAI H, et al. Direct crystallization route to methylammonium lead iodide perovskite from an ionic liquid [J]. *Chemistry of Materials* 2015, 27(9): 3197–3199.
- [62] HUI W, CHAO L F, LU H, et al. Stabilizing black-phase formamidinium perovskite formation at room temperature and high humidity [J]. *Science*, 2021, 371(6536): 1359–1364.
- [63] CHAO L F, XIA Y D, LI B X, et al. Room-temperature molten salt for facile fabrication of efficient and stable perovskite solar cells in ambient air [J]. *Chem*, 2019, 5(4): 995–1006.
- [64] CHAO L F, NIU T T, GU H, et al. Origin of high efficiency and long-term stability in ionic liquid perovskite photovoltaic [J]. *Research*, 2020, 2020: 2616345.
- [65] FANG M, TAO L, WU W, et al. Residual solvent extraction via chemical displacement for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 8–14.
- [66] JUNG E H, JEON N J, PARK E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene) [J]. *Nature*, 2019, 567(7749): 511–515.

- [67] ROMBACH F M, HAQUE S A, MACDONALD T J. Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(10): 5161–5190.
- [68] CHIN Y C, DABOCZI M, HENDERSON C, et al. Suppressing PEDOT:PSS doping-induced interfacial recombination loss in perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(2): 560–568.
- [69] SEPALAGE G A, MEYER S, PASCOE A R, et al. A facile deposition method for CuSCN: Exploring the influence of CuSCN on J-V hysteresis in planar perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 310–319.
- [70] DI GIROLAMO D, MATTEOCCI F, KOSASIH F U, et al. Stability and dark hysteresis correlate in NiO-based perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(31): 1901642.
- [71] SAMU G F, SCHEIDT R A, BALOG A, et al. Tuning the excited-state dynamics of CuI films with electrochemical bias [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(3): 702–708.
- [72] CALIÓ L, KAZIM S, GRÄTZEL M, et al. Hole-transport materials for perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(47): 14255–14545.
- [73] WU T, ZHUANG R S, ZHAO R J, et al. Understanding the effects of fluorine substitution in lithium salt on photovoltaic properties and stability of perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(6): 2218–2228.
- [74] CALIÓ L, SALADO M, KAZIM S, et al. A generic route of hydrophobic doping in hole transporting material to increase longevity of perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1800–1815.
- [75] GEFFROY C, GRANA E, BESSHO T, et al. p-Doping of a hole transport material via a poly(ionic liquid) for over 20% efficiency and hysteresis-free perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(2): 1393–1401.
- [76] ZHOU X Y, HU M M, LIU C, et al. Synergistic effects of multiple functional ionic liquid-treated PEDOT:PSS and less-ion-defects S-acetylthiocholine chloride-passivated perovskite surface enabling stable and hysteresis-free inverted perovskite solar cells with conversion efficiency over 20% [J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103866.
- [77] DUAN C, CAO J, LIANG Z, et al. Ionic liquid additive-assisted highly efficient electron transport layer-free perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(11): 2100648.
- [78] LUO C Y, LI G N, CHEN L J, et al. Passivation of defects in inverted perovskite solar cells using an imidazolium-based ionic liquid [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(8): 3971–3978.
- [79] YANG D, YANG R X, REN X D, et al. Hysteresis-suppressed high-efficiency flexible perovskite solar cells using solid-state ionic-liquids for effective electron transport [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(26): 5206–5213.
- [80] 孙健, 于超华, 范学运, 等. ZnO 电子传输层在有机无机杂化钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. *陶瓷学报*, 2020, 41(5): 644–655.
- SUN J, YU C H, FAN X Y, et al. *Journal of Ceramics*, 2020, 41(5): 644–655.
- [81] XIA G J, LIU H L, ZHAO X M, et al. Seeding-method-processed anatase TiO₂ film at low temperature for efficient planar perovskite solar cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1111–1118.
- [82] CAO J, WU B H, CHEN R H, et al. Efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells with ZnO as electron-transport layer: Effect of surface passivation [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1705596.
- [83] 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.
- [84] CHENG J Q, ZHANG H, ZHANG S Q, et al. Highly efficient planar perovskite solar cells achieved by simultaneous defect engineering and formation kinetic control [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23865–23874.
- [85] 王艳香, 高培养, 范学运, 等. 界面修饰对 SnO₂ 基钙钛矿太阳能电池的影响研究[J]. *陶瓷学报*, 2020, 41(8): 500–507.
- WANG Y X, GAO P Y, FAN X Y, et al. *Journal of Ceramics*, 2020, 41(4): 500–7.
- [86] WU Q L, ZHOU W R, LIU Q, et al. Solution-processable ionic liquid as an independent or modifying electron transport layer for high-efficiency perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(50): 34464–34473.
- [87] CHU W J, YANG J Y, JIANG Q H, et al. Enhancement

- of photovoltaic performance of flexible perovskite solar cells by means of ionic liquid interface modification in a low temperature all solution process [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 1116–1122.
- [88] NOEL N K, HABISREUTINGER S N, WENGER B, et al. Elucidating the role of a tetrafluoroborate-based ionic liquid at the n-type oxide/perovskite interface [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(4): 1903231.
- [89] CAPRIOGLIO P, CRUZ D S, CAICEDO-DÁVILA S, et al. Bi-functional interfaces by poly(ionic liquid) treatment in efficient pin and nip perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(8): 4508–4522.
- [90] ZHANG W Y, LIU X J, HE B L, et al. Interface engineering of imidazolium ionic liquids toward efficient and stable CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4540–4548.
- [91] ZHU X J, DU M Y, FENG J S, et al. High-efficiency perovskite solar cells with imidazolium-based ionic liquid for surface passivation and charge transport [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2021, 60(8): 4238–4244.
- [92] PU X Y, HAN J, WANG S J, et al. Surface modification with ionic liquid for efficient CsPbI₂Br perovskite solar cells [J]. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(5): 1039–1048.

(编辑 梁华银)