中国科学: 化学 2025 年 第 55 卷 第 11 期: 3155 ~ 3179
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

离子液体在钙钛矿太阳能电池中的应用进展

庞恺, 宋瑶瑶, 万宇波, 孙浩, 刘梦凡, 张慧银*

北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100192
*通讯作者, E-mail: zhy@bistu.edu.cn

收稿日期: 2025-04-30; 接受日期: 2025-07-31; 网络版发表日期: 2025-09-23

摘要 钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)因其优异的光伏性能和低成本制造优势, 成为第三代光伏技术的核心候选者. 然而, 其产业化进程仍受限于器件稳定性和环境毒性. 离子液体(ionic liquid, ILs)作为一种“绿色溶剂”, 凭借其低毒性、强溶剂化能力、可设计性、高离子导电性和较宽的电化学窗口等优异特性, 已被广泛应用于钙钛矿太阳能电池领域. 本文综述了离子液体在钙钛矿太阳能电池中的应用进展, 从概述典型离子液体的基本性质和分类出发, 详细总结了离子液体作为溶剂、添加剂、改性剂等在优化钙钛矿吸光层、改善界面功能层以及提高器件稳定性方面的作用与机理. 最后, 展望了离子液体在钙钛矿太阳能电池领域的未来研究方向和应用前景.

关键词 离子液体, 钙钛矿太阳能电池, 绿色溶剂, 稳定性

1 引言

第三代光伏钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)受益于组分、溶剂、表面和界面工程以及新型电荷传输材料的开发, 单结太阳能电池的能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)已从3.81%大幅提高至27%[1~4]. PSCs的快速发展得益于钙钛矿材料优异的光物理性能: 高光吸收系数、高载流子迁移率、微米级的载流子扩散长度、灵活可调的带隙等, 特别是溶液可加工特性使其可通过旋涂、刮涂等低成本工艺制备, 为大规模产业化提供了可能, 吸引了研究界和工业界的极大关注, 被普遍认为是下一代光伏器件最有前途的候选者[5~9]. 然而, PSCs的产业化进程仍面临着许多挑战. 虽然小面积PSCs器件的效率已达产业化标准, 可实现真正落地应用的大面积PSCs模块效率仍然偏低[10,11]. 同时, PSCs器件的稳定性问题突出, 钙钛矿材料对湿度、氧气、光照和温度敏感, 封装器件寿命仅约为1年, 远低于硅基太阳能电池25年的工业标准. 其降解机制涉及离子迁移、相分离、卤素空位形成等多重因素, 特别是界面缺陷引起的非辐射复合严重制约性能提升[12~15]. 而且, 当前高效率的PSCs器件大多数基于有毒的铅基钙钛矿材料, 铅泄漏风险对生态环境和人体健康构成威胁. 同时, 传统溶剂制备工艺依赖*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)与γ-丁内酯(GBL)等高毒性有机溶剂, 其挥发性不仅危害操作安全, 还导致前驱体溶液稳定性差, 难以精准控制结晶动力学[16~19].

离子液体(ionic liquids, ILs)又称为室温熔融盐, 作为一种新型功能材料, 因其独特性质在PSCs领域展现出多维度的应用. ILs通常由各种有机阳离子(例如, 咪

引用格式: Pang K, Song Y, Wan Y, Sun H, Liu M, Zhang H. Recent progress of ionic liquids in perovskite solar cells. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 3155–3179, doi: 10.1360/SSC-2025-0137

© 2025 《中国科学》杂志社

唑基、吡咯烷基、三唑基、吡啶基、哌啶基、胺基和膦基)和有机或无机阴离子(例如, 卤化物、四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、磷酸盐、羧酸、磺酸和酰亚胺)组成. 这些阳离子和阴离子的排列组合产生了具有不同结构和广泛可调性质的离子液体. ILs具有低毒性、强溶剂化能力、高载流子迁移率、宽电化学窗口等特点[20~22]. 此外, ILs的极性、疏水性及溶解性等均可以通过选用不同的阴阳离子和侧链取代基而改变, 故又被称之为"设计溶剂", 被广泛用作PSCs的添加剂、溶剂、掺杂剂、表面改性剂以及独立的电荷传输材料等[23~26]. ILs的多维应用使其在调控钙钛矿结晶过程、钝化缺陷、优化界面能级排列等方面得到了广泛研究, 在提升PSCs的效率和长期稳定性方面取得了重要进展.

本综述概述了典型离子液体的基本性质和分类, 详细总结了离子液体作为溶剂、添加剂、改性剂等在优化钙钛矿吸光层、改善界面功能层以及提高器件稳定性方面的研究进展. 最后, 展望了离子液体在钙钛矿太阳能电池领域的未来研究方向和应用前景.

2 离子液体

2.1 离子液体的特性

材料的宏观物理化学特性与其微观结构密切相关. 为便于后续阐述离子液体在钙钛矿太阳能电池中的作用机制, 本节将从化学结构的角度详细分析离子液体的独特性质.

2.1.1 宽液体区间

ILs又被称为室温熔融盐, 在很宽的温度范围内(−90~300℃)以液体形式存在[27]. ILs通常由大体积的有机阳离子和小体积的阴离子构成, 不对称的离子结构以及电荷离域化导致两者间静电力减弱, 因此具有低熔点. ILs内部存在的氢键也会影响其熔点, 其中较强的氢键相互作用会导致ILs的熔点升高, 因此可以通过调节阴阳离子之间的静电相互作用来调控ILs的液相温度范围. ILs的宽液体区间和高热稳定性使其在钙钛矿太阳能电池的制备中具有显著的应用优势.

2.1.2 溶剂化能力

研究表明, ILs对宽极性范围的有机和无机化合物均展现出优异的溶解能力[28]. 这种独特的溶剂化能力一方面源于ILs阴阳离子间的静电作用和氢键网络可以有效极化极性分子, 通过离子-偶极相互作用形成稳定的溶解[29]. 另一方面, ILs由于具有可调控的烷基链结构, 可实现对极性较低分子的兼容性溶解. ILs优异的溶剂化能力, 使其可以作为前驱液溶剂应用于钙钛矿薄膜的制备, 并实现对钙钛矿薄膜结晶质量的优化调控.

2.1.3 可设计性

由阴阳离子组成的离子液体, 其化学结构具有高度可设计性[30]. 通过合理设计阴离子和阳离子的化学结构, 以及引入特殊的官能团, 可以实现对ILs极性、熔点、电导率、黏性等性能的调控. 因此, ILs的可设计性使其在PSCs的制备中具有极大的兼容性, 可满足PSCs制备所需的各种特性[31]. 比如在ILs中引入疏水基团可以改变钙钛矿薄膜表面的疏水性, 增强水稳定性; 通过设计和引入氢键或孤对电子基团等功能性基团, 钝化钙钛矿缺陷; 通过调控功能层的功函数优化器件能级排列以抑制迟滞现象等.

2.1.4 低毒性

ILs具有低挥发性和高热稳定性, 能够有效避免因快速挥发引起的急性暴露和污染, 这也是其被称为"绿色溶剂"的一个主要原因. 钙钛矿薄膜的制备过程往往涉及到大量易挥发有毒溶剂的使用, 导致对人类健康和环境造成极大危害, 影响PSCs的商业化进程. 因此, 作为溶剂, 低挥发且高热稳定的ILs在环境友好方面具有很大的优势. ILs在钙钛矿器件制备期间不会形成挥发性的有机化合物, 对大气造成的污染很小, 同时还可以通过真空蒸馏、萃取和吸附等方式很容易地对ILs进行回收[32]. 此外, ILs的阴阳离子选择多样, 可以避免使用有毒成分来设计结构.

2.1.5 电化学特性

ILs完全由阴离子和阳离子组成, 阴阳离子之间的相互作用比较弱. 因此, ILs中含有大量的可以自由移动的带电离子, 从而显示出高导电性[33,34]. 此外, 由于有机阳离子的还原性和阴离子的氧化性, ILs具有独特的电化学性能, 可被用作燃料电池、太阳能电池、电容器等器件的导电媒介. 例如, 在钙钛矿太阳能电池

的制备中, ILs可作为电荷传输层和界面修饰层, 展示出优异的应用潜力.

2.2 常用离子液体分类

ILs种类繁多, 阴阳离子组合不同, 得到的ILs性质也不相同. ILs的性质与阴阳离子的结构及其相互作用密切相关, 大致可分为以下八类: (1) 烷基取代的咪唑类离子液体; (2) 烷基取代的吡啶类离子液体; (3) 烷基季铵类离子液体; (4) 烷基季鏻类离子液体; (5) 吡咯烷类离子液体; (6) 哌啶类离子液体; (7) 功能化离子液体; (8) 聚离子液体.

2.2.1 咪唑类离子液体

阳离子主要部分为咪唑环, 常见的阴离子有BF_4^-、PF_6^-、Cl^-、Br^-、I^-等. 咪唑类ILs具有良好的导电性和优越的电荷迁移率, 可以有效地钝化缺陷, 抑制非辐射复合, 提升钙钛矿器件的光电转换效率及稳定性.

2.2.2 吡啶类离子液体

阳离子为*N*-烷基吡啶, 其中烷基包括乙基、丁基、己基、辛基等, 阴离子为BF_4^-、Cl^-、Br^-、F^-、双三氟甲烷磺酰亚胺等. 吡啶类ILs可以优化钙钛矿晶粒生长, 钝化钙钛矿表面缺陷, 抑制钙钛矿和电子传输层(ETL)以及空穴传输层(HTL)界面的非辐射复合, 并且吡啶类ILs具有良好的疏水性, 可以有效阻止水分渗透, 从而提高钙钛矿器件的效率及稳定性.

2.2.3 季铵类离子液体

阳离子为季铵离子, 阴离子多为卤素负离子F^-、Cl^-、Br^-、I^-, 也可以为酸根HSO_4^-、$RCOO^-$等. 季铵类ILs可以钝化钙钛矿薄膜缺陷, 优化钙钛矿结晶, 抑制非辐射复合, 调节界面能带排列, 加快电荷传输.

2.2.4 季鏻类离子液体

阳离子为烷基三丁基鏻, 阴离子包括双三氟甲烷磺酰亚胺、Br^-、BF_4^-、$TFSI^-$等. 季鏻类ILs发展较早, 具有很多成熟商业化的产品种类.

2.2.5 吡咯烷类离子液体

不含不饱和键, 具有较好的化学稳定性, 阳离子为*N*-烷基-*N*-甲基吡咯烷, 阴离子包括Br^-、BF_4^-、PF_6^-、$TFSI^-$、双三氟甲烷磺酰亚胺等.

2.2.6 哌啶类离子液体

和吡咯烷类ILs一样不含不饱和键, 具有较好的化学稳定性, 阳离子为*N*-烷基-*N*-甲基哌啶. 其中, 烷基包括乙基、丙基、丁基、己基、辛基等; 阴离子为Br^-、BF_4^-、PF_6^-、$TFSI^-$、双三氟甲烷磺酰亚胺等.

2.2.7 功能化离子液体

功能化离子液体指在ILs的阳离子或阴离子位引入特定的官能团, 从而赋予ILs某种特殊性质. 功能化ILs包括阳离子功能化、阴离子功能化以及阳离子和阴离子双功能化. 从功能性基团的性质来划分, 可分为酸性功能化、碱性功能化、手性功能化、金属功能化、配位功能化等. 功能化ILs在提升PSCs性能和稳定性方面表现出独特优势.

2.2.8 聚离子液体

聚离子液体(PILs)是由离子液体单体聚合而成的一类离子聚合物, 兼具ILs的特性(如结构多样性、可调溶解性、化学/热稳定性、导电性等)以及聚合物的机械性能和加工性. 与常规ILs相比, PILs的3个优点使其在PSCs中更具有应用前景. 第一, PILs含有更多的化学锚定位点, 可以更有效地钝化钙钛矿中的缺陷. 第二, PILs的物理屏障和化学相互作用的协同效应能够有效地抑制离子迁移. 第三, PILs可以有效地释放钙钛矿中的残余拉伸应变, 从而改善其湿度稳定性和相稳定性.

3 ILs在钙钛矿活性层中的应用

3.1 ILs作为钙钛矿前驱液溶剂

前驱液溶剂的化学性质直接影响钙钛矿薄膜的结晶过程和结晶质量, 从而决定PSCs的最终器件性能[35]. 常用的极性非质子有机溶剂往往具有高挥发性和高毒性. 比如DMF和DMSO通常联合使用, 以制备光滑致密的高质量钙钛矿薄膜[36,37]. 然而, 大量有毒溶剂的挥发会对人类健康和环境造成极大危害. ILs较强的溶解能力可以很好地溶解钙钛矿前驱物质, 同时其低挥发和高热稳定性, 使得ILs能够有效避免因快速挥发引起的急性暴露和污染. 因此, ILs成为配置钙钛矿前驱液的

一种优良溶剂.

3.1.1 ILs作为钙钛矿前驱液的单一溶剂

ILs通过在溶质和溶剂之间建立强烈的化学作用, 能够完全溶解各种钙钛矿前驱体溶质[38]. ILs作为单一溶剂可以诱导定向结晶, 并通过形成活性中间体促进前驱溶质向钙钛矿晶体的转变, 其优异的热稳定性和电化学性质可以弥补传统溶剂的不足, 进而提高PSCs的效率和稳定性[39].

2015年, Moore等[40]发现可以使用离子液体甲基甲酸铵(MAFa)代替传统的有机溶剂来溶解碘化铅(PbI_2)和甲基碘化胺(MAI)的混合物, 以制备钙钛矿薄膜. 与其他常见的有机溶剂如DMF和DMSO相比, $HCOO^-\cdots Pb^{2+}$和$CH_3NH_3^+\cdots I^-$之间的强相互作用增强了PbI_2和MAI的溶解度, 从而使得MA^+能够有效嵌入到PbI_2晶体中, 形成致密且取向均匀的晶体. 在此基础上, 研究人员开发了一系列ILs作为传统钙钛矿前驱溶剂的替代品, 并深入研究了其对PSCs光伏性能和稳定性的影响. 随后, Hui等[41]利用离子液体MAFa作为溶剂在室温和高相对湿度下制备了稳定的黑相α-$FAPbI_3$, 采用X射线吸收近边结构谱确定了两种溶剂中铅原子的配位情况(图1a), 在PbI_2@DMF:DMSO溶剂中, 检测到了强度相近的Pb···O和Pb–I键, 而在PbI_2@MAFa溶液中, Pb···O配位显著增强, 而Pb–I键则相对减弱, Pb···O的强配位有效促进了PbI_2向黑相α-$FAPbI_3$的转化. 图1b展示了PbI_2在两种溶剂中的溶解情况和相互作用. MAFa通过C=O···Pb螯合和N–H···I氢键与PbI_2形成强相互作用, 促进了PbI_2薄膜在衬底上的垂直排列生长, 并抑制了PbI_2向δ相钙钛矿的转变. 该垂直生长结构在层状PbI_2之间形成了纳米级离子通道, 有助于FAI渗透至PbI_2薄膜中并直接反应, 即使在未退火的情况下, FAI沉积后也能转化为α-$FAPbI_3$. 最后, 基于合成的黑色相α-$FAPbI_3$, 结构为ITO/SnO_2/α-$FAPbI_3$/Spro-OMeTAD/MoO_3/Au的器件达到了24.1%的光电转换效率, 并展现出良好的器件稳定性.

离子液体醋酸甲胺(MAAc)因其低蒸气压和高黏度的特性, 在钙钛矿薄膜的制备中同样受到了广泛关注. Chao等[42]将MAAc用作钙钛矿前体溶液的单一溶剂, 发现与常规DMF溶剂相比, 基于MAAc的钙钛矿膜展现出低漏电流, 减少的载流子复合特性, 且荧光(PL)寿命更长, 薄膜的陷阱密度也更低. 并且, 在80%的相对湿度(RH)下可制备出光滑、无针孔的钙钛矿薄膜, 实现了PCE为20.05%的高性能器件. Wang等[43]进一步研究了MAAc作为单一溶剂和DMF+DMSO作为溶剂与前驱溶质的作用机制. MAAc中C=O与Pb^{2+}之间的强相互作用以及N–H···I氢键的形成, 表明了MAAc与前驱溶质之间增强的相互作用, 如图1c, d所示. 这些强相互作用不仅稳定了钙钛矿前驱溶液, 还通过延迟结晶过程提高了所制备钙钛矿薄膜的质量. 2022年, Cui等[44]将离子液体醋酸二甲胺(DMAAc)作为单一溶剂用于制备无机钙钛矿$CsPbI_3$, 如图1e所示. Ac^-和Pb^{2+}之间的相互作用可以抑制I^-嵌入Pb-(I, Ac)框架, 从而抑制Cs_4PbI_6中间相的形成, 促进$CsPbI_3$相的转化, 抑制前驱膜的相分离, 从而提高$CsPbI_3$相的纯度和结晶质量. 制备的$CsPbI_3$基PSCs获得了21.12%的PCE, 且开路电压达到1.25 V.

3.1.2 ILs作为钙钛矿前驱液的共溶剂

ILs与许多常用的有机溶剂具有良好的互溶性, 因此, ILs可以作为共溶剂与其他有机溶剂一起作为钙钛矿前驱液的溶剂. 为减少毒性有机溶剂的使用, Öz等[29]研究了质子离子液体, 包括MAFa、MAAc、丙酸甲胺(MAP), 与绿色溶剂水、乙醇、异丙醇、乙腈共混作为钙钛矿前驱液的溶剂, 开发了由MAP、乙腈、DMSO组成的最佳三元溶剂体系. 基于该三元溶剂体系采用两步顺序沉积策略获得了平滑的混合卤化物$(MA_{0.15}FA_{0.85})Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$钙钛矿薄膜, 制备的正式n-i-p构型(FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/钙钛矿/Spro-OMeTAD/Au)的PSCs实现了15.46%的PCE. 这项工作表明ILs具有作为钙钛矿前驱液的共溶剂并制备高质量钙钛矿晶体的潜力, 证明了ILs作为共溶剂制备钙钛矿前驱体溶液和高质量钙钛矿薄膜的优异相容性和生态友好性.

除三维钙钛矿外, MAAc还被证实是制备低维(LD)钙钛矿的良好溶剂, 有助于获得高质量和优先取向的低维钙钛矿薄膜, 展现出优异的结晶度和电荷转移性能[45~47]. Qiu等[48]报道了MAAc/DMSO体积比为1:1的混合溶剂体系, 发现该体系能够实现低维锡基钙钛矿薄膜($BA_2MA_3Sn_4I_{13}$)结晶动力学的双重调控. MAAc和DMSO协同调控锡基钙钛矿结晶过程如图2所示. 基于单一DMSO溶剂时, DMSO和SnI_2基于路易斯酸碱反应形成的3DMSO-SnI_2中间相会抑制SnI_2与MACl之间的快速反应, 从而不利于高质量钙钛矿薄膜

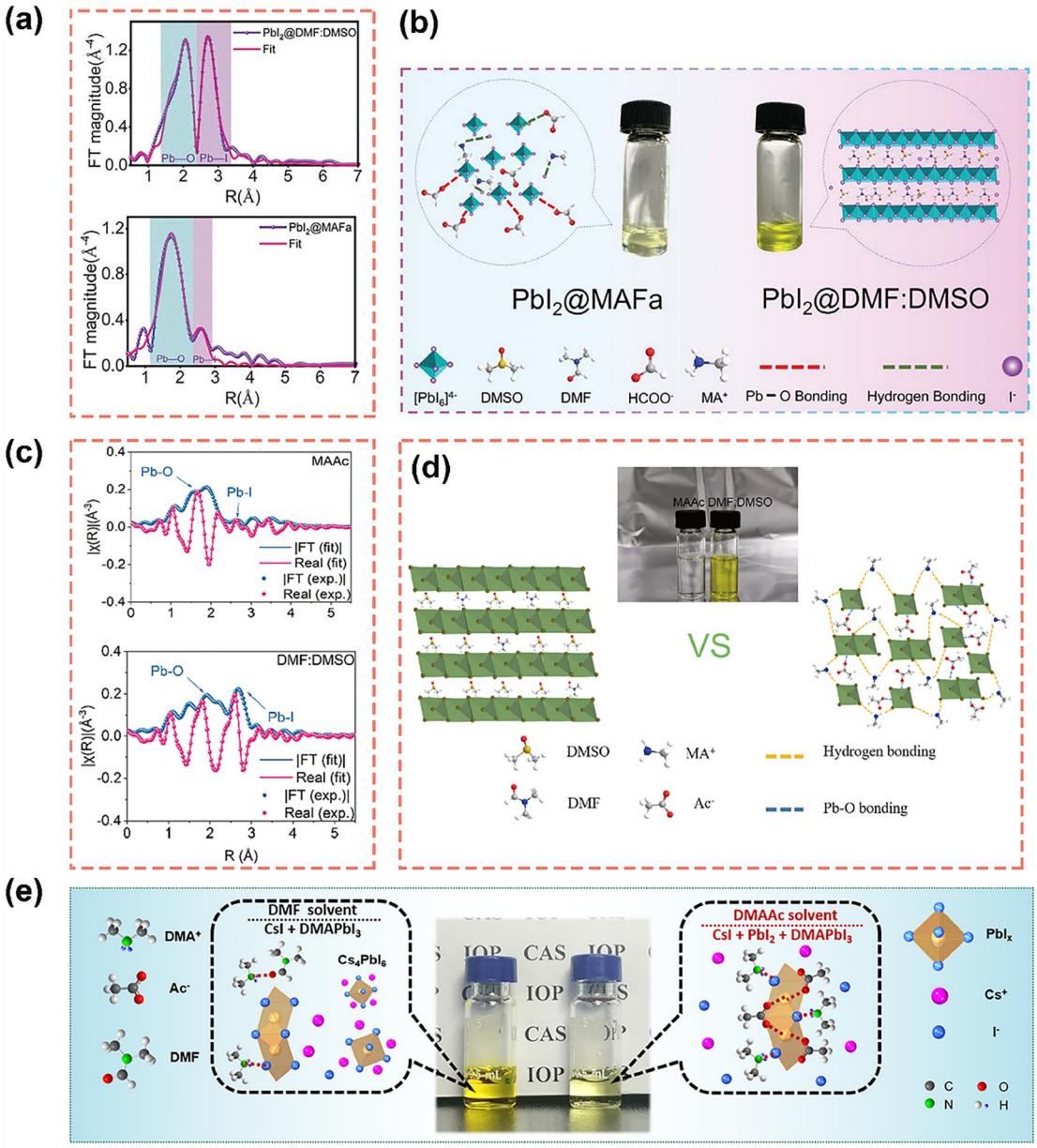

图 1　(网络版彩图) (a) PbI_2@DMF:DMSO和PbI_2@MAFa前驱液的Pb L_3边的(EXAFS)及其在R空间中的拟合; (b) PbI_2@MAFa和PbI_2@DMF:DMSO溶液的图像以及相互作用示意图[41]; (c) MAAc和DMF:DMSO前驱液的Pb L_3边的EXAFS及其在R空间中的拟合; (d) MAAc和DMF+DMSO作为前驱体溶剂与前驱体溶质的相互作用示意图[43]; (e) DMAAC和DMF分别作为前驱体溶剂的溶解示意图及溶液中阴阳离子与溶剂的相互作用示意图[44]

Figure 1　(Color online) (a) Extended X-ray absorption fine structure spectra (EXAFS) and fits in R-space at the Pb L_3 edge of PbI_2@DMF:DMSO and PbI_2@MAFa precursor solutions; (b) images of PbI_2@MAFa and PbI_2@DMF:DMSO solutions along with a schematic diagram of the interactions [41]; (c) EXAFS and fits in R-space at the Pb L3-edge of MAAc and DMF:DMSO with the perovskite precursor solutions; (d) schematic of the interaction of MAAc and DMF+DMSO as precursor solvents with precursor solutes [43]; (e) photographs of precursor solutions based on DMAAc and DMF solvents and schematic diagrams of cation/anion/solvent interactions in the solutions [44].

的制备. 同时, 溶液中丁胺阳离子BA^+的存在也会抑制结晶, 从而导致薄膜的表面覆盖度较差[49]. 基于单一MAAc溶剂时, 可以快速形成BAMASn-Ac中间相, 随后基于I^-和Ac^-之间的离子交换, 生成低维的

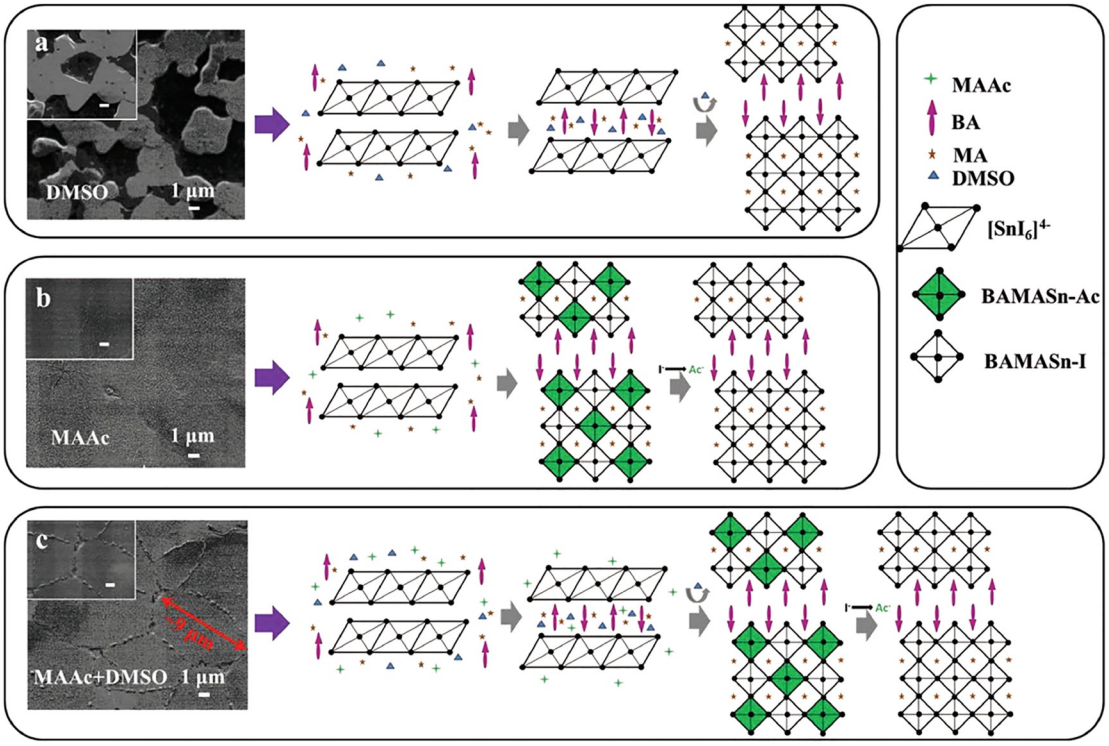

图 2 (网络版彩图)由不同溶剂制备的$BA_2MA_3Sn_4I_{13}$钙钛矿薄膜的扫描电子显微镜(SEM)图像和结晶过程示意图. (a) DMSO; (b) MAAc; (c) DMSO+MAAc[48]

Figure 2 (Color online) Scanning electron microscope (SEM) images and schematic diagrams of the crystallization process of $BA_2MA_3Sn_4I_{13}$ perovskite thin films prepared from different solvents. (a) DMSO; (b) MAAc; (c) DMSO+MAAc [48].

$BA_2MA_3Sn_4I_{13}$致密薄膜. 然而由于存在大量过量的MA^+, 钙钛矿薄膜表面较为粗糙. 因此, 当DMSO和MAAc共同作为前驱液溶剂时, 有效结合了路易斯酸碱反应和离子交换过程, 协同调控$BA_2MA_3Sn_4I_{13}$薄膜的结晶动力学, 从而实现了具有大尺寸晶粒的致密平整低维钙钛矿薄膜的制备.

3.2 ILs作为钙钛矿前驱液的添加剂

由于其独特的物理化学性质, ILs已被广泛用作钙钛矿前驱液的添加剂. ILs中有机和无机分子的结合使其能够与各种有机和无机物质混合或溶解, 其独特的官能团可通过与钙钛矿组分形成中间相、氢键、离子键、共价键等形式调控钙钛矿的结晶生长, 以获得高质量的钙钛矿吸收层[50].

2016年, Seo等[51]采用离子液体MAFa作为添加剂调控钙钛矿薄膜的形貌, 发现MAFa中的$–COO^-$基团与Pb^{2+}形成加合物, 从而影响晶体生长过程. 如图3a所示, 在晶体生长的过程中, $HCOO^-$和Pb^{2+}形成中间体, 在退火过程中, I^-逐渐完全取代$HCOO^-$, 从而延缓晶体生长, 获得高质量的钙钛矿薄膜. 图3b展示了不同前驱膜的结晶速度, 可以看出, 没有MAFa的前驱膜较添加MAFa的前驱膜变黑的时间更早, 直观地表明了MAFa能够延缓晶体的生长. Zhang等[52]进一步研究了功能化ILs和钙钛矿前驱体溶液之间的化学相互作用及其对结晶过程的影响. 他们系统研究了一系列具有官能化基团($–CH_2–CH=CH_2$(CC2)、$–CH_2–C\equiv CH$(CC3)或$–CH_2–C\equiv N$(CN))的碘化咪唑离子液体作为添加剂的作用机制. 研究表明, 这些离子液体与PbI_2反应生成新型一维链状配合物, 即(CC2)PbI_3、(CC3)PbI_3和(CN)PbI_3. 这些中间体通过调控前驱体的溶解性, 显著影响钙钛矿薄膜的晶体生长动力学. 其中, 在DMSO中添加CC2的溶剂体系获得了最优的钙钛矿薄膜和器件性能, 器件最高PCE为19.21%. 该研究揭示了离子液体官能团结构-溶解度-器件性能之间的构效关系, 为钙钛矿太阳能电池的优化提升提供了新的思路.

2022年, Du等[53]采用了一种新型的离子液体1-乙

基-3-甲基咪唑硫酸(EMIMHSO$_4$)作为全无机CsPbI$_3$钙钛矿的添加剂. EMIMHSO$_4$通过与PbI$_2$形成PbI$_2$-EMIMHSO$_4$中间相调节晶体生长, 从而促进晶粒生长, 降低缺陷, 释放钙钛矿晶格应力. 同时, HSO_4^-主要存在于钙钛矿和TiO_2界面处, 可有效优化界面能级排列, 减少界面复合. 离子液体EMIMHSO$_4$作用机制示意图如图3c所示. 基于这些协同效应, 在空气中刮涂制备的CsPbI$_3$ PSCs获得了高达20.01%的PCE, 在空气中存储1000 h后可保持其初始效率的95%.

研究发现, 含有氟和氧官能团的离子液体, 其官能团可以通过氢键与钙钛矿的MA^+或FA^+相互作用, 从而调控钙钛矿薄膜的结晶生长. 2021年, Li等[54]合成了1-丙酸-4-氨基-1,2,4-三唑四氟硼酸盐(PATMBF$_4$), 如图3d, e所示, $PATM^+$中的氨基(–NH$_2$)能够提供自由电子对, 与钙钛矿形成Pb–N配位键, 这不仅调节了晶体的生长, 还减少了电荷复合中心的产生. 此外, $PATM^+$中的羰基(C=O)和FA^+之间形成的氢键(O···H–N)抑制了FA^+向薄膜表面的迁移, 从而延缓了薄膜的分解. 受益于上述优势, PATMBF$_4$修饰后的PSCs的PCE从18.27%提高到了21.35%, 并且具有良好的稳定性. 2021年, Gao等[22]采用了一种多功能离子液体[Bcim][TFSI]作为三阳离子钙钛矿前驱溶液中的添加剂. 研究发现, 该离子液体中咪唑阳离子的丁腈(CN)官能团可作为路易斯碱与钙钛矿中的Pb^{2+}形成配位键, 而$[TFSI]^-$阴离子中的氧/氮原子则通过氢键网络(如C–H···O/N键)稳定晶格结构. 这种协同作用显著延缓了结晶过程, 促使大尺寸钙钛矿晶粒形成. 所制备的PSCs器件获得了21.06%的PCE, 并且未封装的器件在氮气环境下经过1000 h的连续光照后仍能够保持其原始效率的95%.

此外, Qiu等[55]将离子液体醋酸丁胺(BAAcO)作为空间间隔层构建高效稳定的二维层状锡基钙钛矿太阳能电池. 如图3f所示. 与传统的碘化丁胺(BAI)相比, BAAcO中的AcO^-官能团与甲脒离子(FA^+)和Sn^{2+}之间存在强烈的相互作用, 这种相互作用有利于中间相的形成, 从而调控结晶过程, 促进光滑、致密且高度取向的钙钛矿薄膜生长. Zhou等[56]通过将铵基功能化疏水离子液体ILPF$_6$添加到钙钛矿前驱体溶液中, 实现了钙钛矿结晶质量与器件稳定性的协同优化. 器件结构与作用机制示意图如图3g所示, ILPF$_6$中的铵阳离子通过N–H···I氢键与PbI_6^{4-}中的I^-发生化学锚定, 从而抑制钙钛矿的快速成核. 同时作为交联剂促进晶粒生长, 最终形成晶粒尺寸大、缺陷少的高质量钙钛矿薄膜. 同时, 高疏水性的ILPF$_6$在钙钛矿表面形成致密的防护层, 能够有效防止水分腐蚀, 从而提高钙钛矿薄膜及器件的稳定性. 2024年, Ge等[57]通过协同引入1H-乙酸咪唑(IMAc)和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIMBF$_4$)两种离子液体, 提出了一种多尺度调控成核和结晶的有效方法. IM^+和$BMIM^+$阳离子之间的π-π相互作用增强了阳离子与Pb-I八面体框架之间的相互作用, 有效抑制了中间相的形成, 从而实现了从NMP + PbI$_2$到α-钙钛矿的单一结晶途径. 该策略有效地减少了α-钙钛矿的缺陷并提升了结晶质量, 制备的p-i-n宽带隙钙钛矿器件的光电转换效率高达21.31%, 是1.68 eV宽带隙钙钛矿实现的最高效率之一.

3.3 ILs钝化钙钛矿缺陷

有机-无机卤化物钙钛矿材料具有较低的热稳定性和缺陷形成能, 容易形成各种点缺陷, 成为非辐射复合中心, 严重影响器件的光电性能和长期稳定性. 这些在钙钛矿薄膜的制备过程中形成的深能级以及浅能级缺陷还会引起离子迁移, 加剧迟滞效应, 导致器件性能的快速衰减. 研究表明, ILs可以有效钝化钙钛矿薄膜中的缺陷, 尤其一些含有特殊官能团的ILs可以与未配位的Pb^+键合, 从而钝化缺陷减少非辐射复合.

3.3.1 ILs填充I空位

Jiang等[58]研究了有机卤化铵盐4-氟苯乙基碘化胺(F-PEAI)对改善钙钛矿薄膜的缺陷密度和稳定性的作用. 图4a为器件结构示意图和F-PEAI化学结构式. 研究表明, F-PEAI能够有效填充钙钛矿表面的碘空位, 从而显著减少薄膜中的缺陷态. 通过X射线光电子能谱(XPS)和空间电荷限制模型分析, F-PEAI处理后钙钛矿薄膜的I/Pb比显著提高, 陷阱密度降低, 表明碘空位得到了有效填充(图4b, c). F-PEAI中的碘离子通过化学作用与钙钛矿表面的铅离子结合, 形成稳定的化学键, 从而钝化表面缺陷并抑制非辐射复合. 此外, F-PEAI的疏水性增强了钙钛矿薄膜的环境稳定性, 使其在高相对湿度条件下表现出优异的性能. Zhu等[59]利用离子液体1-乙基-3-甲基咪唑镓溴化物([EMIM]Br)在钙钛矿表面形成薄的离子液体-钙钛矿复合层, 有效钝化了FAPbI$_3$薄膜的表面缺陷. 研究表明, [EMIM]Br中的

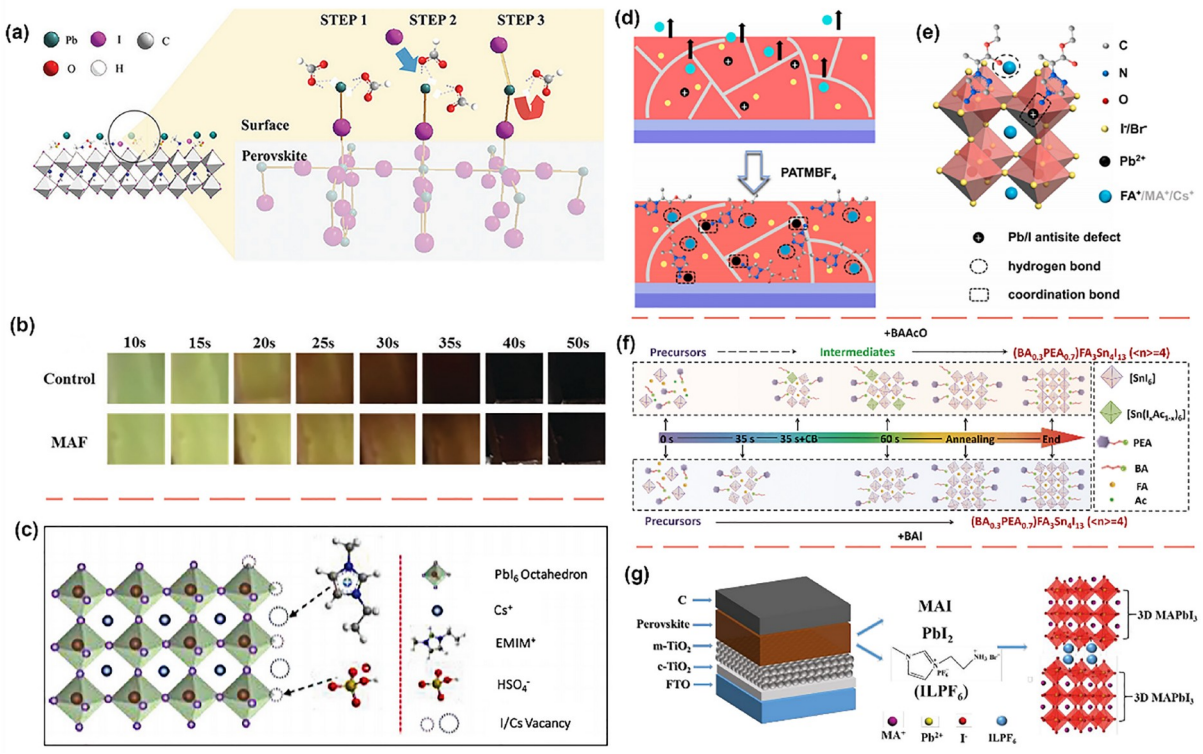

图 3 (网络版彩图) (a) 甲酸根阴离子调控钙钛矿晶体生长机制示意图; (b) 钙钛矿薄膜在100℃热台上退火时随时间变化的图片[51]; (c) $EMIMHSO_4$实现的缺陷钝化示意图[53]; (d) $PATMBF_4$固定有机阳离子和钝化Pb^{2+}缺陷的示意图; (e) $PATMBF_4$与钙钛矿作用示意图[54]; (f) 基于+BAAcO和+BAI的二维层状锡基钙钛矿结晶过程示意图[55]; (g) FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$ILPF_6$-perovskite/carbon器件结构示意图[56]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic diagram of the proposed perovskite crystal growth mechanism as controlled by formate anions; (b) picture of perovskite films collected at subsequent delay times after placing the substrate on a hot plate at 100°C [51]; (c) schematic diagram of the defect passivation achieved by $EMIMHSO_4$ [53]; (d) schematic diagram of organic cations with $PATMBF_4$ and passivation of Pb^{2+} defects; (e) schematic diagram of the interaction of $PATMBF_4$ with perovskite [54]; (f) schematic diagram of the crystallization process of two-dimensional layered tin-based perovskite based on +BAAcO and +BAI [55]; (g) schematic diagram of FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$ILPF_6$-perovskite/carbon electrode device structure [56].

Br^-通过化学键与未配位的Pb^{2+}离子结合，形成新的配位键，从而填补了碘空位. XPS分析进一步证实了Br^-与Pb^{2+}的化学键合，同时表明[EMIM]Br处理后的钙钛矿薄膜中金属Pb的特征峰完全消失，说明薄膜的分解得到了抑制. 通过这种钝化机制，钙钛矿薄膜的非辐射复合显著减少，载流子寿命延长，器件的开路电压和填充因子均得到了提升. 最终，基于[EMIM]Br钝化的PSCs实现了24.33%的高光电转换效率，并在长期稳定性测试中表现出优异的性能. Wu等[60]研究了一种多功能有机离子化合物1-乙基吡啶氯化物(EPC)对钙钛矿薄膜缺陷钝化的影响. 研究发现, EPC中的吡啶基团通过化学键与钙钛矿表面的未配位Pb^{2+}结合, Cl^-则通过离子键与钙钛矿中的碘空位结合, 有效填充碘空位, 从而减少陷阱态并提高薄膜的结晶质量. 实验结果表明，EPC处理后的钙钛矿薄膜在结晶度和表面形貌方面显著改善. 通过XPS和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析，证实了EPC与钙钛矿表面的化学相互作用，尤其是氯离子与碘空位的结合显著降低了陷阱态密度. 实验结果表明, EPC处理后的钙钛矿薄膜具有更高的结晶度和更少的陷阱态, 载流子寿命显著延长. 通过这种钝化机制，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从19.52%提高到21.19%, 在暗态存储260 h后仍能保持初始效率的89%，器件的性能和稳定性均得到显著提升. 同样，在Du等[53]采用新型离子液体$EMIMHSO_4$作为全无机$CsPbI_3$钙钛矿的添加剂的研究中，EMIMH-SO_4不仅能够通过形成PbI_2-$EMIMHSO_4$中间体有效调控钙钛矿薄膜的结晶过程，还能够显著增大晶粒尺寸，降低陷阱密度，并缓解晶格应变. 密度泛函理论(DFT)

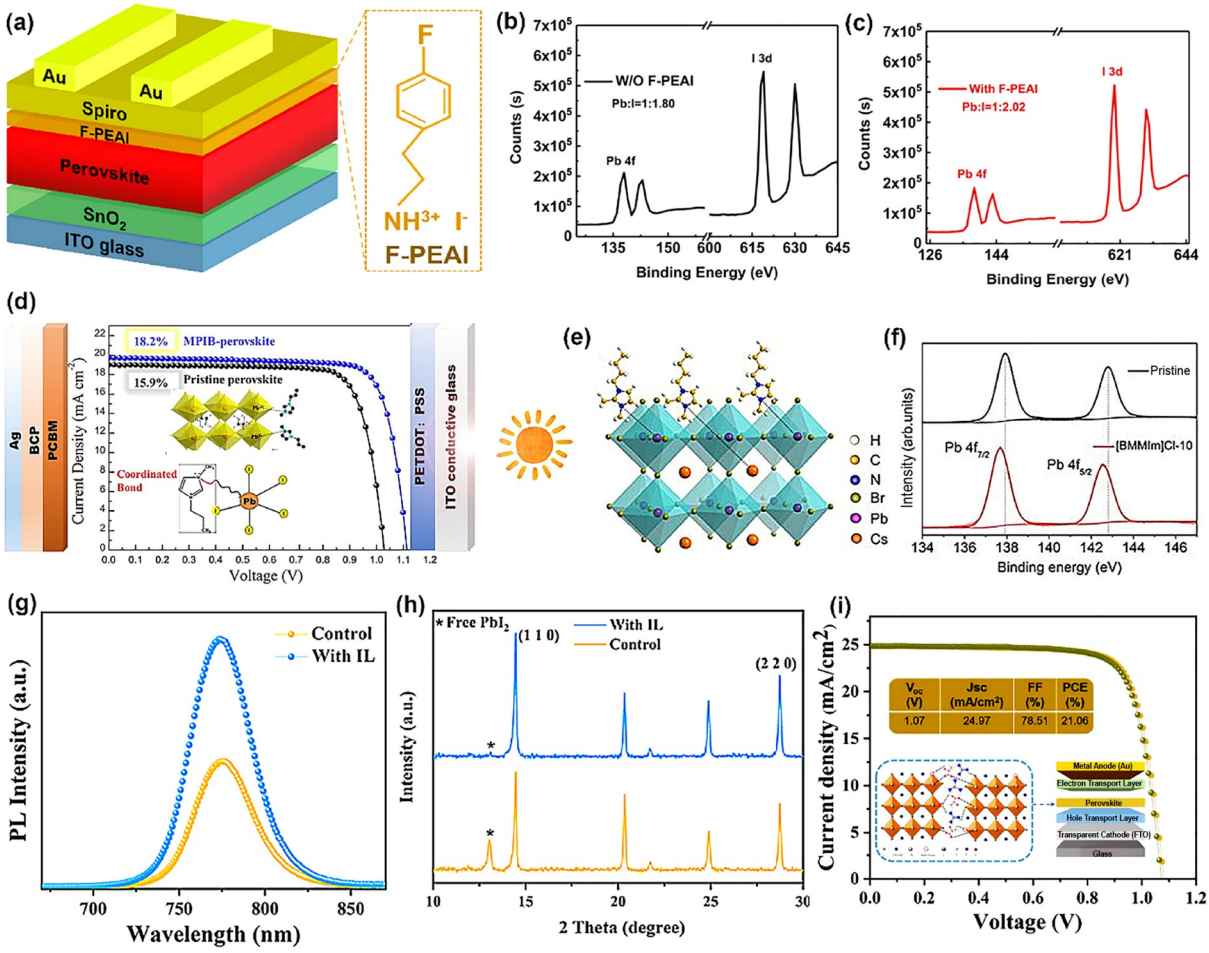

图 4　(网络版彩图) (a) F-PEAI处理的PSCs器件结构示意图及F-PEAI化学结构式; (b) 未经F-PEAI处理薄膜的XPS及I/Pb比; (c) 经F-PEAI处理薄膜的XPS及I/Pb比[58]; (d) MPIB钝化Pb^{2+}缺陷及器件的结构和效率示意图[62]; (e) [BMMIm]Cl钝化Pb缺陷示意图; (f) Pb $4f_{5/2}$和$4f_{7/2}$的高分辨XPS[63]; (g) GuLAC处理前后薄膜的PL光谱, (h) GuLAC处理前后薄膜的XRD图谱; (i) GuLAC处理的钙钛矿太阳能电池器件结构示意图及PCE[68]

Figure 4　(Color online) (a) Schematic diagram of F-PEAI-treated PSCs device and chemical structure of F-PEAI; (b) XPS and I/Pb ratios of perovskite films without F-PEAI-treat; (c) XPS and I/Pb ratios of perovskite films with F-PEAI-treat [58]; (d) schematic diagram of MPIB passivated Pb^{2+} defects, device structure and PCE [62]; (e) schematic diagram of [BMMIm]Cl passivated Pb^{2+} defectsand; (f) high-resolution XPS of Pb $4f_{5/2}$ and $4f_{7/2}$ [63]; (g) PL spectra of perovskite films before and after GuLAC treatment; (h) XRD patterns of perovskite films before and after GuLAC treatment; (i) PCE and schematic structure of GuLAC-treated perovskite solar cell [68].

计算结果进一步表明, $EMIMHSO_4$中的HSO_4^-能够与$CsPbI_3$中的碘空位缺陷结合, 调节钙钛矿的费米能级并增加能带弯曲, 从而有效钝化碘空位缺陷.

3.3.2　ILs钝化Pb缺陷

2016年, Wan等[61]报道了一种离子液体1-乙基吡啶氯(1-EC)优化钙钛矿薄膜制备的策略, 通过调控钙钛矿薄膜的形貌和结晶质量显著提升了器件性能. 1-EC在有机溶剂中具有良好的溶解性, 能够在溶液中迅速转化为微小的纳米聚集体, 并均匀分布在钙钛矿前体溶液中. 这些纳米聚集体作为非均匀成核位点, 为钙钛矿前体的成核和结晶提供了大量的异质成核中心, 从而促进了钙钛矿薄膜的均匀生长, 形成了无针孔、连续且致密的形貌. 此外, 1-EC中的富电子吡啶环能够提供过量的电子, 与钙钛矿表面和晶界处配位不足的Pb^{2+}离子配位, 不仅有效钝化了钙钛矿薄膜中的缺陷态, 还减少了陷阱态密度, 从而降低了非辐射复合, 提高了载流子迁移率和薄膜质量. 最终, 基于1-EC优

化的钙钛矿薄膜在平面异质结器件中实现了11.8%的PCE. Luo课题组[62]设计了一种基于离子液体1-甲基-3-丙基咪唑溴化物(MPIB)的添加剂策略, 用于改善钙钛矿薄膜的质量并提升器件性能(图4d). 研究发现, MPIB中的咪唑阳离子含有孤对电子, 能够与未配位的Pb^{2+}发生化学相互作用, 从而有效钝化钙钛矿薄膜中的缺陷态. 这种钝化作用显著减少了陷阱态密度, 同时促进了钙钛矿晶体的有序生长, 使得薄膜更加致密且无针孔. SEM和X射线衍射(XRD)分析表明, 添加MPIB后钙钛矿薄膜的结晶质量显著提高, 残余PbI_2的特征峰消失, 说明前驱体反应更加完全. 基于p-i-n结构的平面异质结PSCs的PCE由15.9%提升至18.22%.

2020年, Zhang课题组[63]引入了离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMMIm]Cl)作为全无机钙钛矿的界面钝化材料. 具体而言, [BMMIm]Cl分子中富电子的咪唑环氮原子通过配位键与钙钛矿表面未配位的Pb^{2+}和Cs^+离子发生强相互作用(图4e, f), 这种双位点锚定效应不仅有效钝化了$CsPbBr_3$表面缺陷态, 还通过调整界面能级排列优化了电荷传输路径. 值得注意的是, 该离子液体的烷基侧链在界面处形成疏水屏障, 显著增强了器件的环境稳定性. Caprioglio团队[64]创新性地采用聚离子液体[PeIm][TFSI]对钙钛矿表面进行了改性, 实现了器件效率与稳定性的双重突破. DFT计算结果表明, [PeIm][TFSI]中的阴离子$TFSI^-$能够通过强配位作用锚定钙钛矿表面未配位的Pb^{2+}离子, 形成稳定的$[Pb\text{-}TFSI]^+$配合物, 有效钝化表面缺陷态. 在p-i-n型PSCs中, 改性器件的平均PCE由19.0%提升至21.4%, 接近同类结构理论极限. 此外, 未封装器件在氮气氛围下连续光照10个月后, 仍能保持初始PCE的98%; 在50℃加速老化测试中, 改性器件在90 h内的PCE保留率超过90%, 而参比器件效率衰减至80%以下. 这种稳定性提升源于[PeIm][TFSI]层在钙钛矿/ETL界面形成的纳米级绝缘岛结构, 有效阻隔了电荷反向复合并抑制离子迁移.

3.3.3 ILs同时钝化阴阳离子缺陷

ILs除能够对钙钛矿的单一阳离子或阴离子缺陷进行钝化外, 还可以实现对钙钛矿中存在的带正电和带负电的缺陷进行同时钝化. Zheng等[65]系统研究了季铵类卤化物有效钝化钙钛矿中的阳离子和阴离子缺陷机制. 具体而言, 季铵阳离子可以占据钙钛矿八面体间隙位点, 补偿钙钛矿表面MA^+的缺失, 而卤素阴离子如Cl^-与表面未配位的Pb^{2+}形成强配位键. 该双重钝化作用显著降低了钙钛矿薄膜的表面缺陷态密度, 延长了载流子的传输寿命, 所得p-i-n结构PSCs表现出低至0.39 V的开路电压损失和21.0%的PCE. 同时, Cl^-与Pb^{2+}的强配位作用以及季铵基团链的疏水性能够有效抑制离子迁移和水分侵蚀, 从而提高器件的长期稳定性. 在相对湿度为50%~85%的环境存储800 h后几乎没有效率损失. 2021年, Zhu等[66]采用新型离子液体1,3-二甲基-3-咪唑六氟磷酸盐($DMIMPF_6$)修饰钙钛矿$Cs_{0.08}FA_{0.92}PbI_3$表面. 研究表明, $DMIMPF_6$的$[DMIM]^+$可通过静电作用与钙钛矿表面未配位的Pb^{2+}结合, 同时钝化Pb-I反位缺陷和Pb团簇缺陷, 抑制缺陷复合. 其$[PF_6]^-$阴离子可以优化钙钛矿和空穴传输层之间的能级排列, 促进电荷的有效抽取. 得益于缺陷密度降低和界面能级优化, 器件效率由21.09%提高到23.25%. 此外, $DMIMPF_6$的疏水特性能够有效阻隔环境水分子的渗透, 显著提升钙钛矿薄膜和器件的长期稳定性. Du等[67]采用离子液体$[M_4N]BF_4$通过缺陷钝化和结晶调控对PSCs的性能进行了提升. $[M_4N]BF_4$的BF_4^-离子通过强离子键, 以7.34 eV的结合能锚定未配位的Pb^{2+}, 同时填补了碘空位, DFT计算结果显示陷阱态密度降低了2个数量级. XPS分析表明Pb 4f轨道结合能向低能级偏移0.4 eV, 证实了BF_4^-与Pb^{2+}的强相互作用. 此外, 稳态PL强度提升1.8倍, 半峰宽(FWHM)从82 nm收窄至65 nm, 表明非辐射复合被有效抑制. 最终, 改性器件的PCE从20.5%跃升至22.7%. Saeed等[68]将离子液体乳酸四甲基胍(GuLAC)引入钙钛矿, GA^+中的$–NH_2$与I^-之间形成的氢键钝化了阳离子缺陷, 而乳酸阴离子与Pb^{2+}之间的强化学相互作用钝化了未配位的Pb^{2+}. PL光谱显示GuLAC处理后的钙钛矿薄膜PL强度提升了3倍, FWHM从75 nm收窄至58 nm, 表明缺陷诱导的非辐射复合被有效抑制(图4g). XRD图谱(图4h)中PbI_2特征峰强度下降了60%, 而钙钛矿相(110)峰强度提升了2倍, 证明GuLAC有效抑制了退火过程中PbI_2的残留, 提高了钙钛矿相纯度. 基于离子液体GuLAC钝化的钙钛矿薄膜, 器件结构为FTO/SnO_2/perovskite-GuLAC/Spiro-OMeTAD/Au的PSCs达到了21.06%的PCE, 并展现出提高的器件稳定性, 如图4i所示.

4　ILs在界面功能层中的应用

钙钛矿活性层和电极之间的电荷传输层(CTLs)在高效太阳能电池的制备中起到关键的电荷抽取作用. CTLs需要实现高效电荷抽取以降低界面复合损失, 更需通过优化能级排列来降低电荷传输势垒, 从而提升器件的开路电压和填充因子. 因此, 开发有效策略以改善CTLs界面接触问题, 一直是实现高性能PSCs的关键[69]. ILs因其独特的阴阳离子特性以及高的电荷迁移率, 在改善CTLs方面展现出显著的优势, 具有钝化CTLs表面缺陷、优化界面能级排列、改善界面能级对准、阻挡空穴反向复合等作用. 而且, ILs可作为优选的CTLs修饰材料, 甚至可作为独立的电子传输层应用于钙钛矿太阳能电池中.

4.1　ILs作为界面修饰材料

PSCs由各个功能层堆叠而成, 功能层之间的界面接触性质严重影响器件的最终性能. 基于界面修饰实现界面缺陷钝化以及界面能级优化对于提高PSCs的性能和稳定性至关重要. ILs作为界面修饰材料能够有效钝化钙钛矿和电荷传输层之间的界面缺陷, 改善能级对准以降低界面能量损失, 从而提升PSCs的光电性能[70].

4.1.1　ILs修饰钙钛矿/电子传输层界面

2016年, Yang等[20]采用离子液体$BMIMBF_4$对TiO_2电子传输层进行了修饰, 以优化TiO_2/$MAPbI_3$界面. $BMIMBF_4$修饰使TiO_2的功函数由4.26 eV降至4.01 eV, 如图5a所示, 与钙钛矿之间的能级更加匹配, 有效抑制了电子的反向复合, 提高电荷抽取能力. 同时, $BMIMBF_4$修饰使TiO_2的表面更加平整, 有利于钙钛矿的生长, 并且降低反射损耗, 显著提升了PSCs的整体性能. 经过$BMIMBF_4$改性的PSCs展现出高达19.62%的PCE, 显著超过了仅使用TiO_2作为ETL的对照器件. Noel等[71]同样使用$BMIMBF_4$离子液体改性SnO_2/钙钛矿界面, 发现$BMIMBF_4$使钙钛矿的费米能级向导带方向移动, 降低了钙钛矿中的电子陷阱密度, 使得$BMIMBF_4$改性的器件的PCE从19.2%增加到20.8%.

Yin等[72]将$BMIMBF_4$中的阴离子BF_4^-替换为PF_6^-, 使用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($BMIMPF_6$)来改性电子传输层TiO_2/$CsPbI_2Br$界面. 如图5b所示, $BMIMPF_6$的引入优化了TiO_2/$CsPbI_2Br$界面的能级排列和接触. 原子力显微镜(AFM)、水接触角和SEM的测量结果表明, $BMIMPF_6$改性的TiO_2表面更为光滑且疏水, 这有助于高质量钙钛矿膜的形成, 抑制了钙钛矿的成核密度, 并显著增加了晶粒尺寸, 晶粒尺寸从0.73 μm增加到1.88 μm. 这些改进使得基于$BMIMPF_6$改性的PSCs器件的PCE从10.65%提升至13.19%. Wu等[69]也使用离子液体$BMIMPF_6$对电子传输层TiO_2和钙钛矿$CsPbI_2Br$界面进行了类似的改性研究, 进一步证实了$BMIMPF_6$在改善TiO_2/$CsPbI_2Br$界面接触和能级排列方面的有效性. Chu等[73]发现, 离子液体$BMIMPF_6$对电子传输层ZnO也具有显著的改性作用, 不仅提高了其功函数, 还优化了ZnO/$MAPbI_3$之间的能级匹配, 从而促进了电荷的有效提取. 紫外光电子能谱(UPS)测量显示, 原始ZnO和$BMIMPF_6$改性ZnO薄膜的功函数分别为4.22和4.06 eV. $BMIMPF_6$的偶极极化作用使ZnO的带边更接近钙钛矿的真空能级(图5c, d), 从而增加了由ZnO的导带底与钙钛矿的价带顶之间的带隙决定的器件的开路电压. 此外, 钙钛矿活性层和光阳极之间的能带对准也得到了改善, 促进了从活性层到光阳极的电荷提取, 显著提高了短路电流密度.

类似地, Gao等[33]将$BMIMBF_4$中的阳离子$BMIM^+$替换为FBA^+, 采用离子液体4-氟苯基铵四氟硼酸盐($FBABF_4$)对SnO_2/钙钛矿界面进行了调节. XPS和核磁共振氢谱(^{1}H NMR)测量结果表明, BF_4^-与SnO_2形成了配位键, 而FBA^+与FAI形成了氢键. 这种相互作用钝化了未配位的Sn^{2+}并抑制了FA^+的迁移, 减少了界面的非辐射复合损失, 实现了23.07%的高PCE. Zhang等[74]使用离子液体四氟硼酸钾(KBF_4)同时钝化了SnO_2/钙钛矿界面和钙钛矿晶界. BF_4^-可以减少SnO_2表面处的羟基(–OH)缺陷, 同时K^+可以扩散到钙钛矿晶界, 使得卤素离子在钙钛矿薄膜中的分布更加均匀, 改善薄膜的结晶质量, 如图5e所示. KBF_4改性后的器件效率由20.34%提高到22.90%, 暗态下在相对湿度为70% ± 10%的环境条件下老化1000 h后仍能保持其初始效率的85%.

Huang等[75]利用离子液体四甲基氢氧化铵(TMAH)对SnO_2进行了改性处理, 在100℃~150℃的低温条件下制备了高效的钙钛矿太阳能电池. 经TMAH修饰的SnO_2纳米颗粒(TMAH-SnO_2)展现出了优异的结晶度(图5f), 且颗粒分散均匀性显著提升, 改善了未

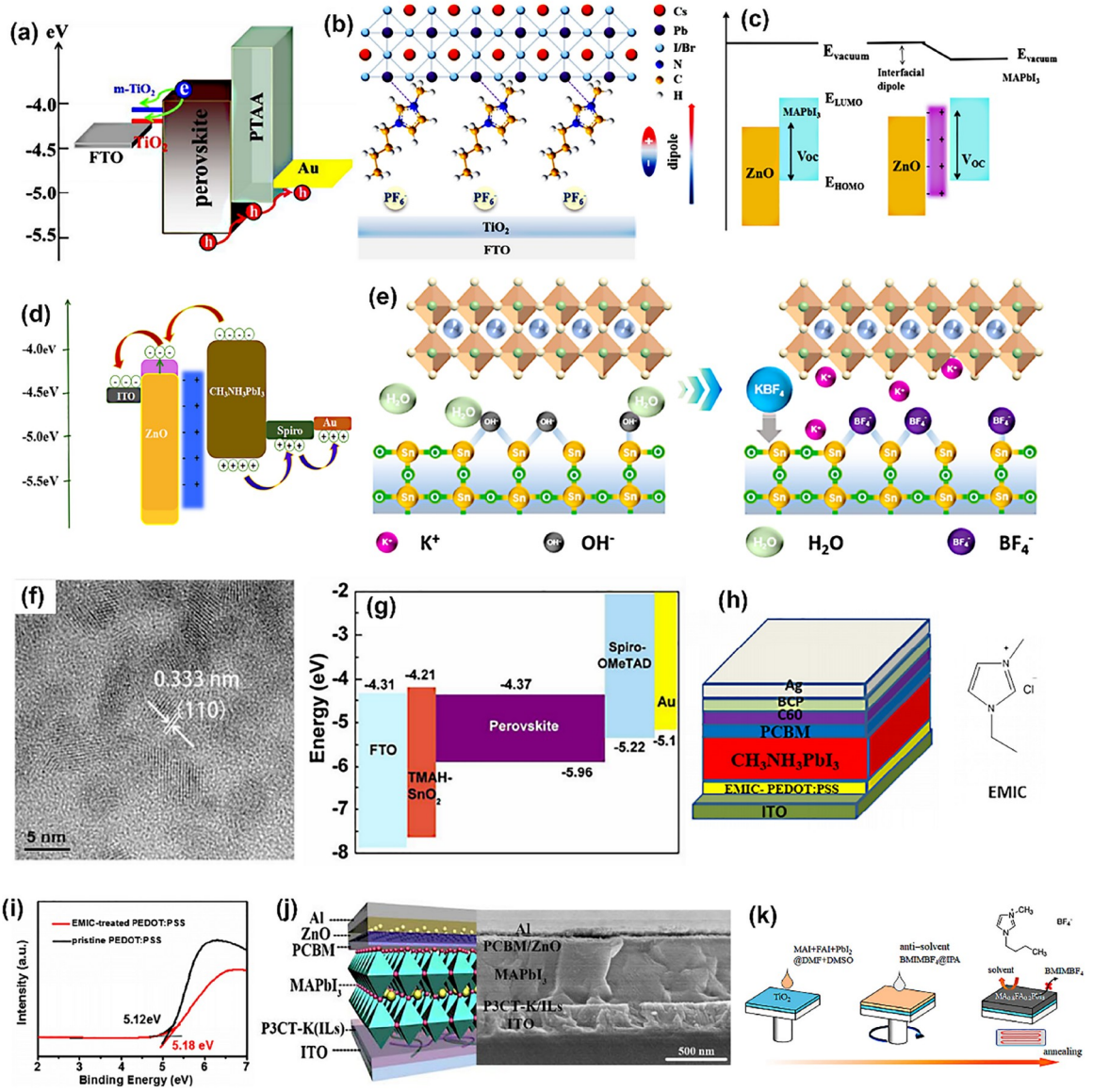

图 5 (网络版彩图) (a) $BMIMBF_4$处理后TiO_2能级变化[20]; (b) $BMIMPF_6$修饰TiO_2/$CsPbI_2Br$界面示意图[72]; (c) BMIMPF6修饰后PSCs器件的开路电压变化示意图; (d) PSCs能级图[73]; (e) KBF_4钝化钙钛矿界面示意图[74]; (f) TMAH修饰的SnO_2纳米颗粒的高分辨率透射电子显微镜(TEM)图像; (g) 器件能带排列示意图[75]; (h) 器件结构示意图与EMIC分子结构; (i) 有无EMIC处理的钙钛矿薄膜的UPS[82]; (j) 有无P3CT-K修饰的器件结构示意图及器件SEM截面图[83]; (k) $BMIMBF_4$/IPA作为绿色反溶剂的优化钙钛矿薄膜的示意图[84]

Figure 5 (Color online) (a) TiO_2 energy level change after $BMIMBF_4$ treatment [20]; (b) schematic diagram of $BMIMPF_6$ modified the TiO_2/$CsPbI_2Br$ interface [72]; (c) schematic diagram of open-circuit voltage change with the modification of BMIMPF6; (d) energy level diagram of PSCs [73]; (e) schematic diagram of KBF_4 passivation of perovskite interface [74]; (f) high-resolution transmission electron microscope image of TMAH-modified SnO_2 nanoparticles; (g) schematic diagram of band alignment of TMAH-SnO_2 and perovskite according to the UPS data [75]; (h) schematic of the device structure with the EMIC molecular structure; (i) UPS of the perovskite films with and without EMIC treatment [82]; (j) device configuration and cross-sectional SEM image of a complete device with and without P3CT-K [83]; (k) schematic diagram of the preparation of perovskite films with $BMIMBF_4$/IPA as a green antisolvent [84].

修饰SnO_2 (n-SnO_2)的严重团聚现象. TMAH修饰提升了SnO_2电子传输层的导电性, 从而增强了钙钛矿/SnO_2的电子提取和传输效率. TMAH的引入同时实现了对钙钛矿活性层的协同改性, TMAH的$[N(CH_3)_4]^+$和

OH^-离子能够钝化钙钛矿中未配位的Pb^{2+}和I^-缺陷. 如图5g所示, TMAH修饰使得SnO_2与钙钛矿的之间的能级更加匹配, 有助于抑制界面复合. 基于TMAH改性的SnO_2 ETL, 低温制备的PSCs平均效率超过20%, 冠军器件的效率甚至超过21%, 且展现出良好的可重复性. 2021年, Wang等[34]使用离子液体1-羧甲基-3-甲基咪唑基双(三氟甲基磺酰基)-酰亚胺(HOOCMIMNTF$_2$)修饰了TiO_2 ETL. HOOCMIMNTF$_2$的羧基官能团, 与TiO_2之间的双齿螯合作用增加了TiO_2纳米粒子的空间位阻, 使TiO_2薄膜的形貌更加致密均匀, 加快了电子转移速度, 提高了电子提取效率.

4.1.2　ILs修饰钙钛矿/空穴传输层界面

ILs不仅能有效钝化电子传输层ETL与钙钛矿的界面, 还能显著改性和钝化空穴传输层HTL与钙钛矿的界面. 2,2′,7,7′-四[*N*,*N*-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9′-螺二芴(Spiro-OMeTAD)作为一种广泛使用的HTL材料, 通常与双(三氟甲磺酰亚胺)锂(LiTFSI)和4-叔丁基吡啶(t-BP)添加剂配合使用, 以提高PSCs的性能. 然而, 这些添加剂可能会影响PSCs器件的长期稳定性, 限制了钙钛矿光伏技术的商业化进程.

为解决这一问题, 2013年, Snaith课题组[76]报道了质子型离子液体双(三氟甲基磺酰基)亚胺(H-TFSI)作为p型掺杂剂用于Spiro-OMeTAD, 并成功应用于钙钛矿太阳能电池的研究. H-TFSI是一种布朗斯特酸碱复合物, 其中阳离子为H^+, 阴离子为CF_3SO_2–N^-–SO_2CF_3. 具有极强吸电子能力的CF_3SO_2–基团削弱了酰亚胺氮(–N–)的碱性, 使负电荷离域分布在多个原子上. 这种电荷分布特性导致H-TFSI在有机溶液中发生自解离, 产生游离质子. 因此, 当Spiro-OMeTAD溶解于H-TFSI溶液时, 其分子被质子化的概率显著提高, 生成稳定的有机阳离子Spiro-OMeTAD-NH^+, 并与$TFSI^-$阴离子结合. 采用H-TFSI掺杂Spiro-OMeTAD的传统$MAPbI_{3-x}Cl_x$基器件, 其最高PCE达到11.87%. 2018年, Caliò团队[77]将离子液体1-丁基-3-甲基吡啶双(三氟甲基磺酰基)亚胺(BMPyTFSI)用作空穴传输层Spiro-OMeTAD的p型掺杂剂, 通过分子级电荷调控与界面能带优化, 对钙钛矿/HTL界面进行了缺陷钝化与结晶调控. BMPyTFSI通过光诱导氧化反应将Spiro-OMeTAD部分氧化为Spiro-OMeTAD$^+$, 形成p型掺杂效应. 其阳离子$BMPy^+$与氧化产物间的静电作用构建高效电荷转移通道, 使电导率由4.93×10^{-8} S cm^{-1}跃升至4.43×10^{-6} S cm^{-1}, 提升了两个数量级. DFT计算结果表明, $BMPy^+$的强吸电子特性优化了HTL/钙钛矿界面的能带排列, 降低了界面复合损失. 实验测得开路电压由940 mV提升至1020 mV, 验证了界面能级匹配的改善. 此外, Geffroy等[78]设计合成了一种离子液体衍生物聚合物(1-丁基-3-乙烯基咪唑双(三氟甲磺酰基)酰亚胺) (PVBI-TFSI)作为Spiro-OMeTAD的掺杂剂, 使Spiro-OMeTAD的费米能级下移, 提高PSCs的空穴注入效率和抑制电压损失, 同时具有可忽略的迟滞, 效率显著高于在相同条件下测量的LiTFSI掺杂Spiro-OMeTAD的器件. UPS测试显示, 原始Spiro-OMeTAD表现出4.15 eV的功函数和0.80 eV的最高占据分子轨道(HOMO)与费米能级差; 掺杂离子液体PVBI-TFSI后, Spiro-OMeTAD的功函数增加到4.50 eV, HOMO与费米能级的差减小到0.60 eV. 更深的HOMO能级表明, 掺杂的Spiro-OMeTAD与钙钛矿层具有更好的能级对齐, 从而更好地传递空穴, 进而提升PSCs的整体性能.

2020年, Hemasiri等[79]使用BMPyTFSI作为p型掺杂剂, 对新型空穴传输材料FDT (2′,7′-双(双(4-甲氧基苯基)氨基)螺[环戊二烯并[2,1-b:3,4-b′]二噻吩-4,9′-芴])进行改性. BMPyTFSI分子呈现双功能团协同作用机制, 其TFSI阴离子中两个强吸电子基团($CF_3SO_2^-$)通过氮原子共轭连接, 显著降低了氮位点的碱性, 形成稳定的$[BMPy]^+$阳离子, 同时疏水丁基/甲基侧链在空穴传输层表面形成纳米级疏水层, 有效阻隔了水分渗透. DFT计算结果表明, 这种分子结构使BMPyTFSI的最低未占分子轨道(LUMO)能级与FDT的HOMO能级形成共振耦合, 促进空穴传输层氧化过程, 生成FDT$^+$自由基阳离子, 将空穴迁移率从1.2×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}提升至8.7×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}. Elawad等[80]采用了类似策略, 使用BuPyIm-TFSI作为p型掺杂剂, 以提高基于X60的空穴电导率. 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)分析表明, 掺杂后X60在382 nm处的特征吸收峰强度下降了43%, 同时在520 nm处出现新的氧化态吸收峰, 证实了BuPyIm-TFSI向X60的甲氧基基团转移质子, 形成了稳定的氧化态X60$^+$. 循环伏安(CV)法测定结果显示, 该氧化过程使X60的HOMO能级由–5.17 eV优化至–5.35 eV, 与钙钛矿层能带匹配度提升. 最终, 基于BuPyim-TFSI掺杂X60器件的PCE由3.79%突破至14.65%, 提升幅度达287%.

常用于p-i-n结构PSCs中的空穴传输层材料聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS), 因其高的空穴选择能力、高透过率、低功函数和改善的形貌而受到青睐, 但导电性差是其一个明显缺点[81]. Zhou等[82]报道了一种有效策略, 通过使用离子液体1-乙基-3-甲基咪唑氯化物(EMIC)对PEDOT:PSS进行界面重构, 并结合氯化乙酰硫代胆碱钝化钙钛矿薄膜表面正负电荷缺陷, 显著提高了光电转换效率和器件的稳定性. EMIC选择性刻蚀绝缘PSS链段, 形成连续PEDOT导电网络. 器件结构示意图与EMIC分子结构如图5h所示. 图5i的UPS测量结果显示, EMIC处理使PEDOT:PSS功函数由5.12 eV优化至5.18 eV, 与钙钛矿层价带顶能级差缩小0.14 eV, 有效促进了空穴提取. 其小面积PSCs的PCE由15.28%突破至18.40%, 大面积(1 cm^2)器件效率达18.77%. Jian等[83]将离子液体1-十二烷基-3-甲基咪唑溴化物([C_{12}mim]Br)引入到空穴传输材料聚3-(4-羧基丁基)噻吩钾(P3CT-K)的共轭聚电解质中, 用于倒置PSCs的空穴传输层制备. 研究表明, 离子液体中的长烷基链可嵌入P3CT-K聚合物链间, 通过空间位阻效应和咪唑基团与噻吩骨架π-π相互作用, 有效削弱了聚合物链之间的相互作用, 从而抑制了P3CT-K的过度聚集. 这种分子级调控显著改善了钙钛矿层与HTL的界面接触质量. 时间分辨光致发光(TRPL)测试表明, 改性后的HTL使钙钛矿层激子解离概率在0.1 V偏压下由77%提高至84%, 空穴迁移率由3.29×10^{-6} cm^2 V^{-1} s^{-1}提升至1.01×10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1}, 充分验证了离子液体对电荷传输动力学的提升作用. 该PSCs器件结构示意图和截面图如图5j所示.

Huang等[84]使用$BMIMBF_4$/IPA(异丙醇)混合钝化钙钛矿/HTL界面, 由于$BMIMBF_4$的非挥发特性残留在钙钛矿表面, 可以延缓钙钛矿的结晶, 有效减少了表面缺陷(图5k), 并显著抑制了非辐射复合. 未封装的PSCs在100 mW cm^{-2}的光照下20 d后仍保持76.8%的初始效率, 并且在相对湿度为50%~60%的空气中老化20 d后仍能保持72.6%的初始效率.

4.2 ILs作为独立的电荷传输层

目前, 许多常用的ETL材料需要在高温等条件下制备, 难以满足大规模工业化生产的需求[85~87]. ILs因其优异的离子导电性和良好的化学稳定性, 可以直接充当独立的ETL. 2016年, Yang等[85]报道了固态离子液体1-苄基-3-甲基咪唑氯化物(ss-IL)作为柔性PSCs的独立ETL的突破性应用, 器件结构和能级排列如图6a所示. 研究表明, ss-IL能够显著降低钙钛矿吸收层的电子陷阱态密度, 从而有效抑制迟滞现象, 显著改善了钙钛矿薄膜的光电性能和界面特性. 空间电荷限制电流(SCLC)方法测得的电子迁移率高达1.0×10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1}, 与掺杂后的Spiro-OMeTAD的空穴迁移率相当. 此外, PL和TRPL测试进一步证实了ss-IL在减少电子陷阱态和提高电子提取效率方面的有效性. 这种高电子迁移率有助于提高短路电流密度和填充因子, 从而提升器件的整体性能, 最终实现了高达16.09%的PCE. Wu等[69]研究了1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($EMIMPF_6$)作为独立电荷传输层对钙钛矿薄膜的表面形貌、结晶度和光吸收的影响, 并将其与单独使用TiO_2的情况进行了比较. 结果显示, $EMIMPF_6$不仅提高了基底的表面润湿性, 还显著改善了薄膜的均匀性和结晶质量, 基于$EMIMPF_6$的器件实现了14.39%的PCE, 接近于使用TiO_2作为ETL层的器件的14.96%的PCE. 这一结果表明, $EMIMPF_6$具有与TiO_2相似的电荷转移能力, 但在低温下更易于加工, 从而简化了制备工艺. 此外, $EMIMPF_6$的引入还减少了钙钛矿薄膜中的陷阱态密度, 有效抑制了迟滞现象, 提高了器件的稳定性和再现性.

在一些无ETL的PSCs器件结构中, ILs往往作为界面层修饰导电基底, 起到ETL的作用. Cheng等[86]设计并合成了一种羟乙基官能化的碘化咪唑类离子液体(BIPH-II), 并通过自组装技术覆盖在FTO导电基底上作为独立ETL, 如图6b所示. BIPH-II在FTO上的自组装不仅显著降低了导电基底的功函数(由4.60 eV降至4.40 eV), 优化了FTO和钙钛矿层之间的能级对准, 还显著增强了界面的电子提取效率, 同时抑制了界面电荷复合. 这些优化显著提升了PSCs的光电性能, 使其PCE由9.01%提升至17.31%, 同时减少了迟滞现象, 迟滞因子(hysteresis index, HI)由25.3%降至10.6%, 并显著提高了器件的稳定性. 2020年, Li等[87]提出了一种创新的原位界面工程策略, 通过使用离子液体MAAc实现了高效且无传统ETL的PSCs. MAAc不仅作为钙钛矿前体的溶剂, 还作为界面修饰材料对ITO电极进行改性, 充当独立的ETL. 一方面, 使用MAAc作为$MAPbI_3$的溶剂能够制备出高密度、大晶粒尺寸且无针孔的钙钛矿膜. 所制备钙钛矿薄膜的高结晶质量减

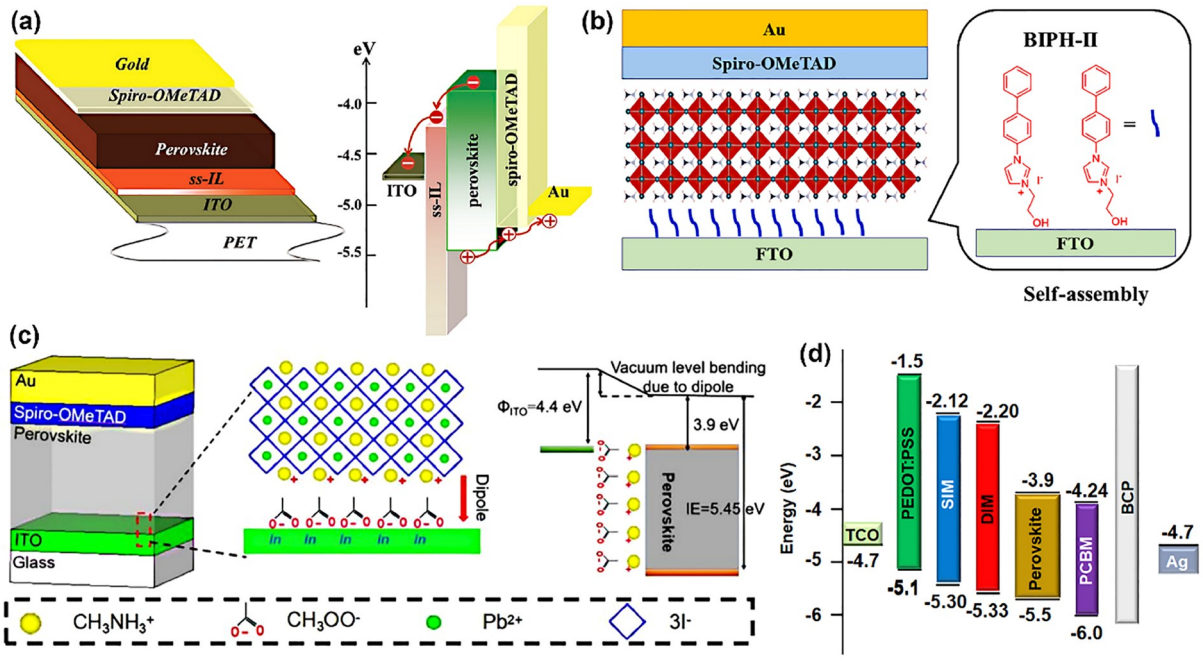

图 6　(网络版彩图) (a) 以ss-IL作为独立ETL的PSCs的器件结构以及能级图[85]; (b) BIPH-II改性的PSCs的器件结构[86]; (c) MAAc偶极子接触的器件结构和能级图[87]; (d) 不同HTLs的能级图[88]

Figure 6　(Color online) (a) Device structure and energy level diagram of PSCs with ss-IL as an ETL [85]; (b) device structure of PSCs modified with BIPH-II [86]; (c) device structure and energy level diagram of devices with a MAAc dipole contact [87]; (d) energy level diagram of different HTLs [88].

少了缺陷态, 降低了非辐射复合. 另一方面, 如图6c所示, MAAc通过物理吸附在ITO电极表面形成界面偶极层, 显著降低了ITO电极的功函数(由4.42 eV降至3.728 eV), 并在ITO和钙钛矿异质结处引起原位能带弯曲, 促进了载流子的分离和收集. 通过MAAc的界面工程, PSCs器件实现了21.08%的光电转换效率, 这是当时报道的无ETL PSCs的最高效率. 然而, 作为独立ETL的ILs通常非常薄, 甚至仅为单分子层, 这可能导致其难以完全覆盖ITO或FTO电极表面. 这种不完全覆盖可能会导致钙钛矿层与电极直接接触, 从而引发界面缺陷态或非辐射复合, 最终降低PSCs的光伏性能. 此外, ILs的覆盖不均匀性可能进一步影响器件的均匀性和可重复性, 尤其是在大面积制备过程中. 因此, 尽管基于ILs作为ETL的PSCs已展现出显著的性能提升, 但其效率仍有进一步的优化空间.

ILs作为独立的钙钛矿空穴传输层HTL同样受到了关注. Li等[88]设计并合成了两种新型的咪唑类离子化合物, 分别命名为SIM和DIM, 并将其作为无需掺杂剂的HTL应用于倒置结构的PSCs中. 这些ILs化合物不仅具有良好的物理和电化学性能, 还展现出优异的润湿性和成膜能力, 即使在低浓度下也能形成高质量的薄膜. 这些特性使得SIM和DIM在提升器件性能和降低生产成本方面具有显著优势. 该研究采用的倒置PSCs器件结构为FTO/HTL(SIM/DIM)/$FA_{0.75}MA_{0.15}Cs_{0.05}PbI_{2.7}Br_{0.3}$/PCBM/BCP/Ag, 能级排列如图6d所示. 通过优化HTL的能级匹配和界面特性, SIM和DIM分别实现了1.06和1.08 V的高开路电压, 并因此分别获得了高达18.13%和19.15%的PCE. 该工作为倒置PSCs提供了一种高效、低成本的HTL解决方案.

5　稳定性工程

稳定性是PSCs性能评估的关键指标之一, 直接影响电池的实际应用价值和经济效益. 尽管含有有机阳离子(如甲胺阳离子MA^+、甲脒阳离子FA^+)的金属卤化物钙钛矿材料因出色的光电性能而备受关注, 但稳定性问题仍是阻碍其商业化的关键挑战. 这类材料对湿度、氧气和温度变化极为敏感, 导致性能在潮湿或

高温环境下迅速退化. 有机阳离子的迁移、晶体结构的不稳定性以及离子交叉扩散等现象均会加速PSCs性能的下降. 为应对这些挑战, 研究人员正在探索多种策略以提升PSCs的稳定性, 包括开发新型钙钛矿材料、优化器件结构、改进界面工程以及引入保护层等. 其中, ILs因其高化学稳定性和结构可设计性, 为提升PSCs稳定性提供了新途径. ILs通过引入疏水基团, 可在钙钛矿层表面形成保护屏障, 有效阻挡水分侵入, 同时与钙钛矿层形成强化学键, 增强晶体结构稳定性, 减少分解和相变. 此外, ILs还能在钙钛矿与其他功能层间形成稳定界面, 抑制水氧渗透, 延缓降解. 表1总结了ILs提升PSCs器件稳定性方面的研究.

5.1 引入疏水基团提升湿度稳定性

ILs的疏水性质在调节钙钛矿前驱体溶液的浸润性和保护钙钛矿层免受水分侵入方面发挥着重要作用[101,102]. Liu等[89]引入极性疏水的离子液体甲基三氟乙酸铵($MA^+CF_3COO^-$, 简称MA^+TFA^-)作为添加剂, 成功调控了钙钛矿前体溶液的疏水性, 并有效控制了钙钛矿薄膜的晶粒生长. MA^+TFA^-离子液体添加剂在$MAPbI_3$钙钛矿薄膜结晶和晶界功能化中的作用机制如图7a所示. MA^+TFA^-通过调整前驱体溶液在基底上的浸润性, 将水接触角增加至30°, 从而降低了成核密度并促进了晶粒尺寸的扩大. 这一变化优化了钙钛矿薄膜的微观结构, 使其具有更大的晶粒尺寸和更低的晶界密度, 如图7b所示. 实验结果表明, 经MA^+TFA^-优化的PSCs器件PCE由17.9%提高至20.1%. 此外, MA^+TFA^-的功能化作用显著增强了器件的环境稳定性, 在40%相对湿度和室温条件下储存336 h后, 经MA^+TFA^-功能化的PSCs仅显示出11%的效率衰减, 而未功能化的器件效率衰减高达38%. Salado等[90]的研究证实了含有多个氟碳基团的1-甲基-3(1H,1H,2H,2H-壬基己基)咪唑碘化物(FIm)对PSCs具有显著的稳定作用, 如图7c所示. XRD测试结果表明, 经过1% FIm处理的$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$钙钛矿薄膜在55%~60% RH环境中存放33 d后, 未出现明显的PbI_2信号. 这表明FIm能够有效抑制钙钛矿膜的水解反应, 从而显著提高其环境稳定性. 这一发现表明, FIm中的氟

表 1 ILs提升PSCs稳定性的研究总结

Table 1 Summarization of the enhanced stability of PSCs by ILs

离子液体	器件结构	策略	PCE (%)	稳定性	参考文献
MA^+TFA^-	FTO/TiO_2/$MAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Au	引入疏水基团	20.1	336 h, 40% RH, RT, 80% PCE	[89]
FIm	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/perovskite/Spiro-OMeTAD	引入疏水基团	16.32	33 d, 55%~60% RH, 90% PCE	[90]
HMII	FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Au	引入疏水基团	20.6	250 h, 10%~60% RH, 80% PCE	[91]
HMII	FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/C_{60}/BCP/Ag	引入疏水基团	24.09	300 h, 50% RH, 90.1% PCE	[92]
MA^+DFA^-	ITO/CPTA/perovskite/Spiro-OMeTAD/Ag	稳定晶相	21.46	180 d, in N_2, 85% PCE	[93]
AMIMOAc	FTO/SnO_2/IL/ILmodified $MAPbI_3$/carbon	稳定晶相	15.16	500 h, 40%±5% RH, 93% PCE	[94]
BMIBr	FTO/TiO_2/$MAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Au	稳定晶相	19.3	50 min, 80℃, 85% PCE	[95]
PEa	ITO/NiO_x/perovskite/PCBM/BCP/Cr/Au	稳定晶相	21.4	120 h, 70℃~75℃, 92% PCE	[96]
BAAc	FTO/PEDOT:PSS/perovskite/C_{60}/BCP/Ag	稳定晶相	10.4	1000 h, in N_2	[97]
EMIC	FTO/(SnO_2/TiO_2)/(EMIC-PSCs)/Spiro-OMeTAD/Au	稳定晶相	20.15	1440 h, 25℃, 30% RH, 89% PCE	[98]
$DMIMPF_6$	FTO/TiO_2/$Cs_{0.08}FA_{0.92}PbI_3$/$DMIMPF_6$/Spiro-OMeTAD/Au	稳定界面	23.25	480 h, 45% RH, 89% PCE	[66]
$BMIMBF_4$	ITO glass/NiO_x/perovskite/C_{60}/BCP/Ag	稳定界面	17.43	386 h, in air, 86% PCE	[99]
[BMMIm]Cl	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$CsPbBr_3$/[BMMIm]Cl/carbon.	稳定界面	9.92	30 d, in air, 98.5% PCE	[63]
EATZ	ITO/TiO_2/$MAPbI_3$或(MA/RATZ/)/Spiro-OMeTAD/Au	稳定界面	20.03		
BATZ			18.72	3500 h, 40%±5% RH, 80% PCE	[26]
OATZ			17.33		
DMTT	FTO/SnO_2/$CsPbI_2Br$/DMTT/carbon	稳定界面	12.47	700 h, 25℃, 25%RH, 84% PCE	[100]

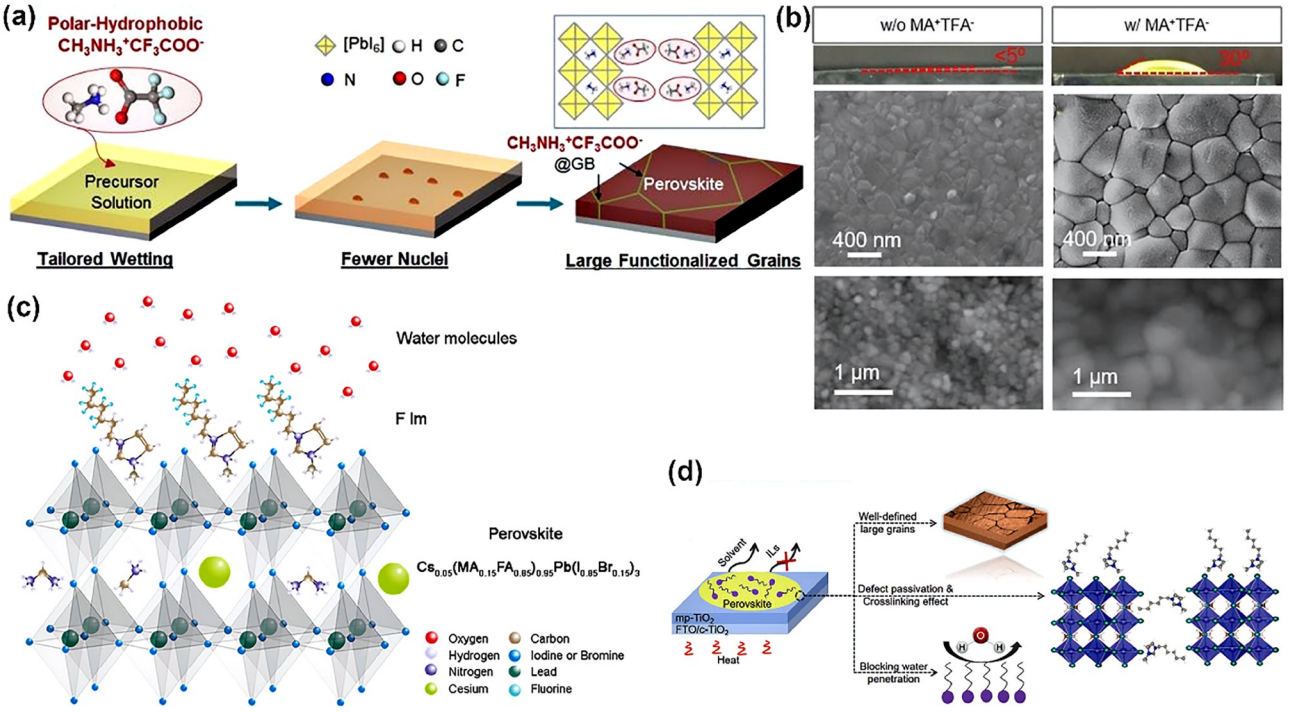

图 7　(网络版彩图) (a) $MA^+CF_3COO^-$ (MA^+TFA^-)离子液体添加剂调控的$MAPbI_3$钙钛矿薄膜结晶和晶界功能化的示意图; (b) MA^+TFA^-引入前后$MAPbI_3$钙钛矿前驱液在致密TiO_2覆盖的FTO基底上的接触角及薄膜形貌[89]; (c) FIm在三阳离子钙钛矿中可能存在的相互作用[90]; (d) HMII在$FAPbI_3$活性层中的作用机制示意图[91]

Figure 7　(Color online) (a) Schematic diagram of the crystallization and grain boundary functionalization of $MAPbI_3$ perovskite thin films modulated by $MA^+CF_3COO^-$ (MA^+TFA^-) ionic liquid additives; (b) contact angle of $MAPbI_3$ perovskite solution droplets on compact-TiO_2-coated FTO-glasses and morphology of $MAPbI_3$ perovskite films with and without MA^+TFA^- introduction [89]; (c) possible interactions of FIm in a triple cation perovskite [90]; (d) schematic diagram of the effects of HMII in $FAPbI_3$ active layer [91].

碳基团可能通过形成疏水层或与钙钛矿膜中的特定离子形成相互作用, 从而有效保护钙钛矿薄膜, 免受水分侵蚀. 此外, FIm的引入还可能通过填补碘空位来钝化钙钛矿晶体表面的缺陷, 从而延缓超氧化物的形成, 进一步提高钙钛矿膜的湿度稳定性. 通过SEM观察, FIm处理后的钙钛矿薄膜表面更加光滑, 晶界更加清晰, 这表明FIm可能在钙钛矿晶粒表面形成了一层保护性的钝化层. 这种钝化层不仅减少了水分与钙钛矿的直接接触, 还优化了薄膜的微观结构, 从而提高了器件的整体性能.

基于同样的机理, Akin等[91]在研究中引入了1-己基-3-甲基咪唑碘化物(HMII)作为添加剂, 以提升PSCs的寿命和稳定性. HMII凭借其高极性和高沸点的特性, 有效促进了$FAPbI_3$晶体的晶粒粗化. 这种特性使得相邻晶粒之间形成了液态畴, 从而降低了晶界迁移的活化能, 优化了晶体生长过程. 此外, HMII的疏水特性使其在钙钛矿层表面形成了一层有效的湿气屏障, 显著提高了器件的湿度稳定性(图7d). 通过XRD图谱分析发现, 添加HMII后XRD的峰位保持不变, 但12.72°处残留的PbI_2峰消失, 这表明前驱液中的PbI_2被完全消耗. 同时, 峰强度的显著增加进一步证明了钙钛矿结晶度的改善, 从而获得了高质量和纯相的α相$FAPbI_3$薄膜. 在实现了高质量$FAPbI_3$膜的基础上, 经HMII修饰的PSCs其PCE由17.1%显著提升至20.6%, 充分展示了HMII在提升PSCs性能方面的显著效果. 2024年, Wan等[92]的研究取得了突破性进展, 他们发现离子液体HMII在提升$FAPbI_3$钙钛矿太阳能电池性能方面具有独特的作用机制. 具体而言, HMII通过在晶界处形成电子势垒, 有效减少了$FAPbI_3$钙钛矿晶粒中的{111}晶内平面缺陷. XRD分析表明, HMII的引入显著提高了$FAPbI_3$的结晶度, 减少了晶界迁移的活化能, 从而优化了晶体生长过程. 这种机制不仅提高了$FAPbI_3$的电荷载流子寿命和结晶度, 还显著降低了非辐射复合和陷阱密度, 从而显著提升了器件的PCE和稳定性. 经

HMII处理的$FAPbI_3$基PSCs器件的PCE显著提高，冠军器件的PCE达到24.09%，远高于未处理器件的17.68%. 在高相对湿度条件下，HMII处理后的$FAPbI_3$薄膜表现出优异的结构稳定性，XRD图谱显示其α相的特征峰在长时间储存后几乎不变.

5.2 提升钙钛矿晶相稳定性

由于ILs的可设计性，通常考虑ILs与钙钛矿组分之间的化学相互作用，这种相互作用对器件稳定性有着重要影响[26,62,103]. 例如，在甲胺(MA)基钙钛矿器件中, MA^+从体相迁移到晶体表面, 并在外部条件作用下从晶格中逃逸，导致器件稳定性下降. 为解决这一问题，Wang等[93]提出了一种策略，通过引入氟代离子液体甲基二氟乙酸铵(MA^+DFA^-)实现了对钙钛矿组分的化学锚定. 该策略的核心机制在于MA^+DFA^-中的氟代阴离子CF_2HCOO^-能够与MA^+形成强氢键(N–H···F), 同时增强PbI_2与溶剂分子之间的Pb–O配位相互作用. 这种协同作用显著延缓了钙钛矿结晶过程，使前驱体溶液的稳定性提升，并在晶界和表面形成高质量的缺陷钝化层. 掺杂MA^+DFA^-的钙钛矿薄膜展现出更平整的表面形貌和更低的表面粗糙度(由26.3 nm降至23.4 nm)，同时通过动态光散射(DLS)验证了晶核分散性的改善. 基于MA^+DFA^-的PSCs实现了由19.21%至21.46%的光电转换效率提升，在85℃热老化条件下，掺杂器件的效率保持率显著优于对照组，原因在于氟代阴离子与晶格间的强氢键网络降低了热应力下的分解可能性. Huang等[94]同样利用离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑乙酸胺(AMIMOAc)的咪唑阳离子通过氢键作用(N–H···I)锚定MA^+阳离子，抑制其在晶格中的迁移与逃逸; 同时，乙酸根阴离子(CH_3COO^-)与Pb^{2+}形成配位键，增强了Pb–O相互作用，延缓了钙钛矿结晶过程，形成致密、连续的薄膜(图8a). 最终，优化器件实现了15.16%的光电转换效率, 较对照组提升30%, 且在500 h后仍保持93%的初始PCE，而对照组效率衰减超

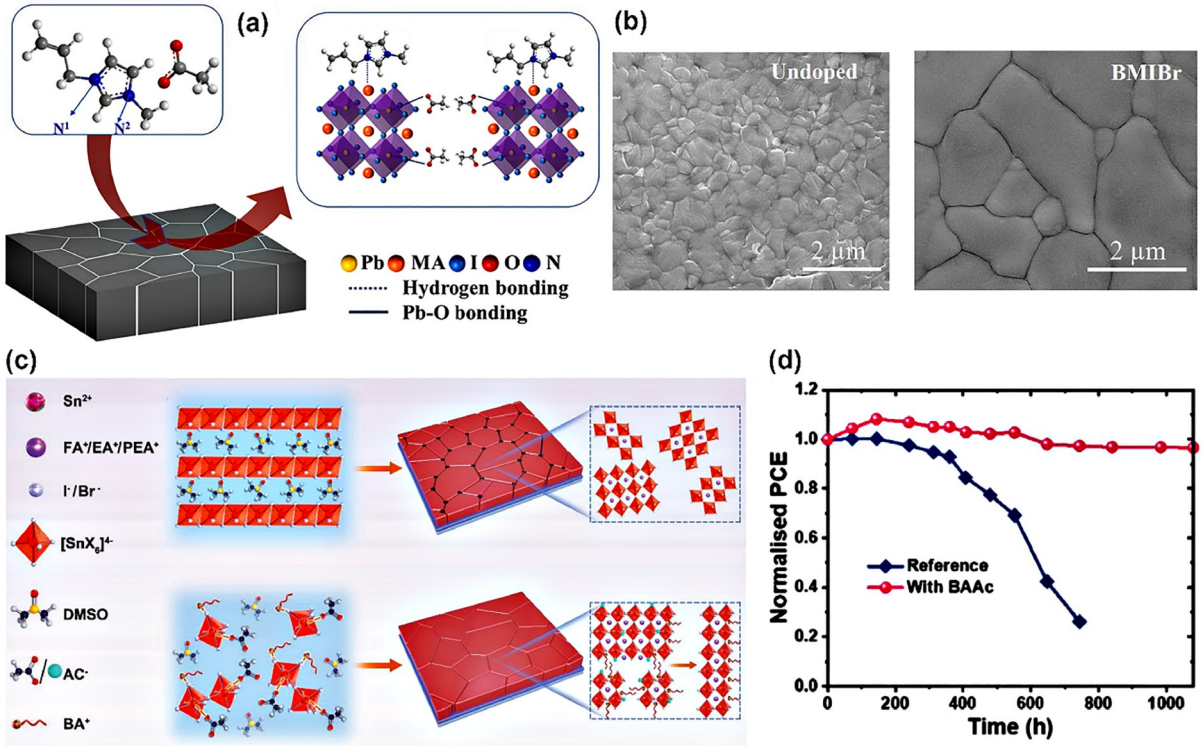

图 8 (网络版彩图) (a) AMIMOAc和钙钛矿之间相互作用的示意图[94]; (b) BMIBr添加前后钙钛矿薄膜的SEM图像[95]; (c) BAAc离子液体引入前后Sn基钙钛矿薄膜结晶动力学示意图; (d) 对比器件和BAAc器件在25℃的N_2气氛中的稳定性测试[97]

Figure 8 (Color online) (a) Schematic diagram of the interaction between AMIMOAc and perovskite [94]; (b) SEM image of perovskite films with and without BMIBr additive [95]; (c) schematic diagram of crystallization kinetics of Sn-based perovskite thin films with and without BAAc ionic liquid; (d) stability test of reference and BAAc-containing devices stored in N_2 atmosphere at 25 °C [97].

过50%, 稳定性显著提升.

Du等[95]的研究也证实了离子液体1-丁基-3-甲基咪唑溴化物(BMIBr)与钙钛矿之间通过氢键产生的锚定效应对于提高PSCs的热稳定性具有重要作用. BMIBr通过氢键锚定效应和晶体生长调控双重机制优化钙钛矿薄膜. 首先, BMIBr与MA^+形成氢键(N–H···Br), 有效锚定MA^+阳离子, 抑制其迁移和逃逸, 延缓钙钛矿薄膜的热分解. 其次, BMIBr的溶剂效应为晶体表面提供湿润环境, 促进前驱体溶液中的离子和分子在热退火过程中长距离扩散, 形成更大晶粒(由100~600 nm增至1~2 μm), 减少晶界密度, 降低MA^+逃逸的活跃位点, 如图8b, c所示. 实验表明, 掺杂BMIBr的钙钛矿薄膜在85℃下加热50 min后仍能保持结构完整, 而未掺杂薄膜在加热初期即降解. XRD分析显示, BMIBr掺杂样品在加热过程中PbI_2特征峰出现时间显著延迟, 表明热分解程度降低. 2020年, Hagfeldt等[96]将聚乙烯1-乙烯基-3-乙酸乙酯咪唑四氟硼酸盐(PEa)离子液体作为添加剂, 以改善PSCs的性能和稳定性. 通过TEM观察, PEa主要分布在钙钛矿晶粒中, 其羰基(C=O)上的孤电子对与钙钛矿中的Pb^{2+}的6p空轨道形成配位键, 从而有效地钝化了钙钛矿晶界和界面处的缺陷. 这种钝化作用显著增强了钙钛矿薄膜的光、热和湿稳定性. 实验结果表明, PEa修饰的ITO/NiO_x/PVSK/PCBM/BCP/Cr/Au结构的PSCs表现出显著的性能提升, PCE超过21.4%. 此外, 器件还表现出卓越的长期运行稳定性, 在70℃~75℃的条件下, 经过1200 h的连续全太阳照射后, 仍然能够保持超过92%的初始效率.

Li等[97]研究了离子液体正丁基乙酸铵(BAAc)在钙钛矿晶体结晶过程中的应用. BAAc通过乙酸根离子(Ac^-)与Sn^{2+}之间的螯合键, 以及铵基(N–H)与X位阴离子之间的氢键, 有效调节了钙钛矿晶体的生长, 如图8d, e所示. 具体来说, BAAc与SnI_2之间的多重相互作用导致钙钛矿薄膜的晶体生长速率减缓, 从而促进了具有较少缺陷态的高质量薄膜的形成. 此外, BAAc的铵基与I^-之间存在的氢键有效地抑制了I^-向钙钛矿薄膜表面迁移, 减少了I^-引起的缺陷. 同时, BAAc的引入还导致Ac^-与Sn^{2+}之间形成了强配位键, 显著抑制了Sn^{2+}向Sn^{4+}的氧化, 保持了Sn^{2+}的稳定性. 结果表明, 经BAAc处理的PSCs的PCE显著提高至10.4%, 明显优于未处理对照器件的8.6%. 如图8f所示, 这些PSCs同时显示出优异的热稳定性, 在85℃下经400 h测试后, 仍能保持其初始效率的80%. Bai等[104]的研究也证实了离子液体$BMIMBF_4$作为钙钛矿前驱液添加剂在提高PSCs稳定性方面的重要作用. 通过飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)分析发现, $BMIMBF_4$的阴离子和阳离子在钙钛矿薄膜中呈现出不同的分布特征: $BMIM^+$阳离子较为均匀地分散在钙钛矿薄膜中, 而BF_4^-阴离子主要聚集在界面处. 基于这种分布特征, 以及通过分别替换阴离子BF_4^-或阳离子$BMIM^+$进行的稳定性实验, 该研究指出钙钛矿活性层稳定性的改善主要归功于薄膜内累积的$BMIM^+$阳离子. 这些阳离子通过化学相互作用与钙钛矿层的表面位点结合, 从而增强了钙钛矿层对降解的抵抗力.

Thambidurai等[98]利用一种新型1-乙基-3-甲基咪唑氯化物(EMIC)离子液体制备了稳定高效的三阳离子钙钛矿太阳能电池器件. 该研究通过引入基于咪唑的ILs实现了器件性能和稳定性的同步提升, 不仅改善了所得钙钛矿薄膜的形貌和结晶性, 微调了界面能级排列, 降低了缺陷密度, 还延长了载流子寿命. 因此, 具有EMIC的PSCs的最大PCE为20.15%, 高于对比器件(18.4%), 并且环境稳定性更好. 更重要的是, 未封装器件显示出显著改善的热稳定性, 在85℃下连续热老化600 h后仍能保留初始PCE的65%, 没有EMIC的情况下仅保留了11%的PCE.

5.3 提升界面稳定性

研究表明, ILs可以通过界面工程在钙钛矿层与其他层之间形成稳定的界面, 有效抑制水分和氧气的渗透. 这种保护作用不仅提高了钙钛矿层的稳定性, 而且减少了由环境因素引起的界面性能下降, 从而改善了PSCs的长期稳定性.

Zhu等[66]将$DMIMPF_6$引入到钙钛矿层和空穴传输层之间的界面(图9a), 以增强PSCs的稳定性. 除可以通过阴阳离子键合钝化界面处的钙钛矿缺陷外, $DMIMPF_6$层的疏水性还能有效地抑制水分的渗透, 从而显著提高了PSCs在高相对湿度环境中的稳定性(图9b). 具体而言, 未封装的经$DMIMPF_6$处理的器件在45%相对湿度下存放480 h后, 仍能保留其初始PCE的89%, 显著优于在相同条件下PCE损失超过20%的对照器件. 此外, 经$DMIMPF_6$处理的器件在热稳定性方面也表现出了显著提升, 在65℃下存放3 h后, 经$DMIMPF_6$处理的PSCs器件能够保持其初始效率的90%, 而对照器件

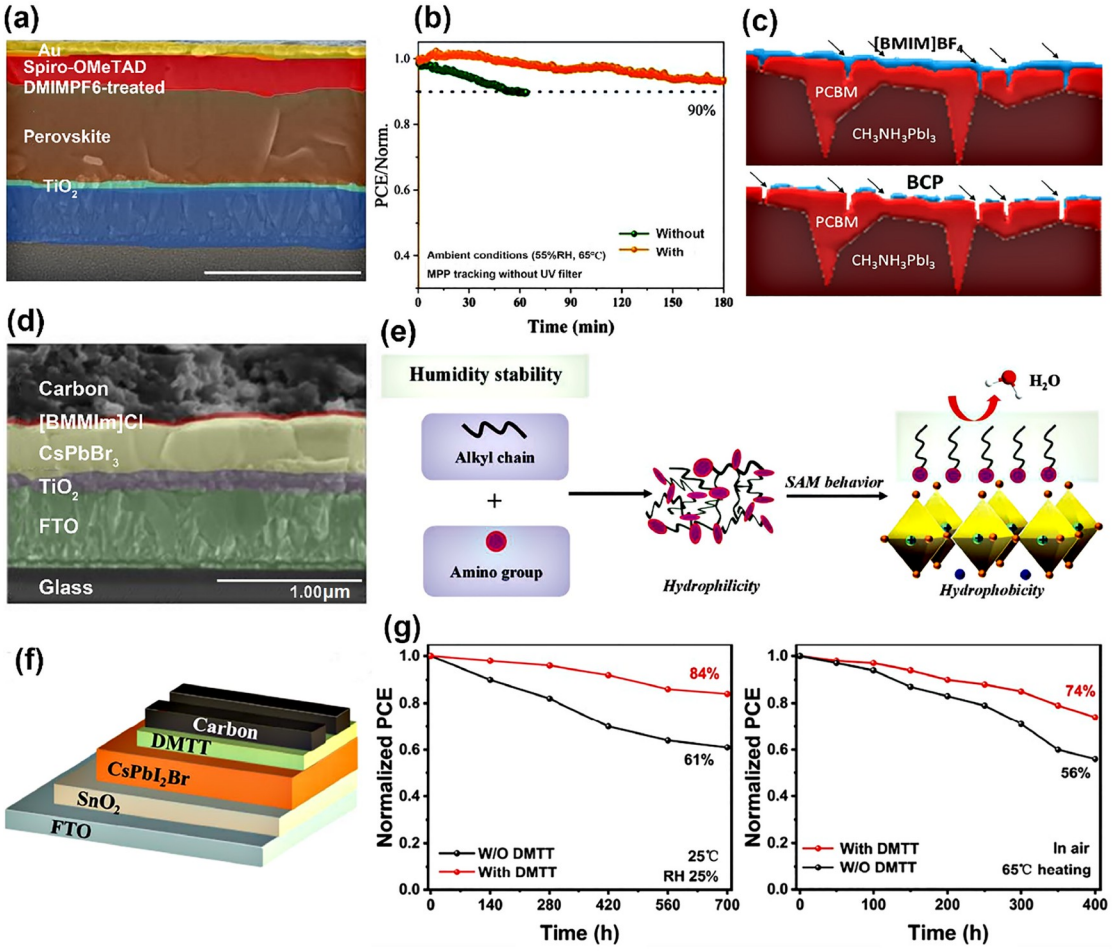

图 9 (网络版彩图) (a) 基于DMIMPF$_6$处理的PSCs横截面SEM图像; (b) DMIMPF$_6$处理前后PSCs器件的稳定性对比[66]; (c) BCP和[BMIM]BF$_4$的不同界面钝化效果示意图[21]; (d) [BMMIm]Cl界面钝化CsPbBr$_3$ PSCs的器件截面SEM图[63]; (e) 三唑鎓离子液体提高PSCs稳定性的作用机制示意图[26]; (f) DMTT修饰的CsPbI$_2$Br基PSCs器件结构示意图; (g) DMTT修饰前后器件的稳定性追踪[100]

Figure 9 (Color online) (a) SEM image of the PSCs cross-section based on DMIMPF$_6$-treated perovskite; (b) the comparison of stability of PSCs devices before and after DMIMPF6 treatment [66]; (c) schematic diagram of the different passivation effects by BCP and [BMIM]BF$_4$ [21]; (d) cross-sectional SEM image of a whole CsPbBr$_3$ PSCs with [BMMIm]Cl [63]; (e) mechanism of triazolium ILs on the stability enhancement of PSCs [26]; (f) schematic diagram of DMTT-modified CsPbI$_2$Br-based PSCs device structure; (g) stability tracking of CsPbI$_2$Br-based PSCs with and without DMTT [100].

的效率则出现了显著下降. Li等[21]使用离子液体BMIMBF$_4$对PCBM和电极的界面进行改性, 以此替代传统的缓冲层BCP. 传统的BCP膜存在团聚的倾向, 导致覆盖不均匀, 形成许多针孔. 相比之下, BMIMBF$_4$能够均匀覆盖PCBM (图9c), 显著改善载流子的输运性能, 并作为保护层提高了热稳定性. 此外, BMIMBF$_4$的优异化学和热稳定性使其能够有效防止水分和氧气渗透至钙钛矿层内部, 从而显著提升PSCs的界面及器件长期稳定性. 而传统的BCP膜由于易于结晶和聚集, 表面出现大量针孔, 这些针孔为水分向下渗透至钙钛矿层提供了直接路径. 水分的存在会促进钙钛矿分解成PbI$_2$, 引发链式反应, 严重损害器件的稳定性. 继Li等[21]的研究之后, Yang等[99]进一步研究了钙钛矿前驱体溶液中BMIMBF$_4$的最佳浓度, 以及BMIM$^+$阳离子和BF$_4^-$阴离子的作用机制. 他们发现, 与阳离子BMIM$^+$较为均匀地分散在钙钛矿薄膜中不同, 阴离子BF$_4^-$主要分布在界面处, 优化界面接触及稳定性. 此外, 含0.3 mol% BMIMBF$_4$溶液形成的钙钛矿薄膜

能够扩展至510 cm^2的大面积，将其切割为8个样品，这些样品展现出一致的器件性能，PCE可达14.83%±0.62%.

Zhang等[63]引入[BMMIm]Cl对$CsPbBr_3$钙钛矿太阳能电池进行了界面改性，显著提升了器件的效率和稳定性(图9d). 研究发现, 未封装的[BMMIm]Cl改性器件在70%相对湿度的室温环境、80℃高温下的干燥空气以及连续光照条件下, 经过30 d的测试, 仍能保持高达98%的初始光电转换效率. 这一优异的稳定性主要归因于以下两个方面: 首先, [BMMIm]Cl通过N原子上的孤对电子与未配位的Pb^{2+}和Cs^+形成化学键合，锚定在钙钛矿表面, 同时其疏水烷基链垂直排列, 优化了$CsPbBr_3$钙钛矿膜的耐湿性; 其次, [BMMIm]Cl修饰后, $CsPbBr_3$膜表面变得更加光滑、致密，消除了针孔缺陷, XRD衍射峰强度增强, 表明$CsPbBr_3$的结晶度提高, 缺陷密度显著降低. 此外，Choy等[26]报道了一系列水溶性离子液体，其中，1-烷基-4-氨基-1，2，4-三唑鎓(RATZ, 其中ATZ代表4-氨基-1,2,4-三唑鎓, R代表烷基链)通过形成疏水自组装单层(SAM)显著提升了PSCs的湿度稳定性. 三唑鎓ILs对PSCs的稳定性提高的作用机制如图9e所示. 研究发现, ILs中含孤对电子的氨基N原子能够与钙钛矿薄膜中的不饱和Pb^{2+}结合，触发ILs在钙钛矿表面自组装形成单层结构，使得疏水烷基链于钙钛矿表面垂直排列, 有效排斥水分渗透. 此外, 研究表明, 随着烷基链长度的增加, ILs的疏水性增强, 更有利于阻止水分子渗透，能够显著改善钙钛矿薄膜及其器件的耐湿性[91,105,106]. 因此, 具有长烷基链的ILs是改善钙钛矿薄膜和相应器件耐湿性的有效材料.

2024年，Zhang等[100]引入了1-癸基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(DMTT)离子液体, 用于钝化无HTL器件中的$CsPbI_2Br$钙钛矿层与碳电极之间的界面，器件结构如图9f所示. 通过XRD图谱分析发现，经DMTT处理$CsPbI_2Br$薄膜的衍射峰的位置基本保持不变，表明DMTT分子并未进入$CsPbI_2Br$晶体结构，但是经过钝化处理的$CsPbI_2Br$薄膜的XRD强度显著增强，显示出优异的结晶质量. 实验结果表明, DMTT的应用有效减少了电荷的非辐射复合, 降低了界面缺陷态密度, 并优化了能级匹配. 这种ILs通过化学键合锚定在钙钛矿表面, 改善了界面接触并增强了薄膜的疏水性, 从而显著提升了器件的稳定性和光电性能, 如图9g所示. 以上结果表明，DMTT作为一种界面修饰材料，不仅提升了$CsPbI_2Br$钙钛矿太阳能电池的效率，还显著提升了器件的长期稳定性.

6 总结与展望

ILs的多功能性使其在提升PSCs效率和稳定性方面具有极大潜力. ILs作为添加剂时，可以有效调控钙钛矿的结晶, 获得更好的薄膜形貌和质量; 同时可实现对钙钛矿薄膜各种缺陷的钝化, 减少体相非辐射复合. ILs作为前驱液溶剂时，通过阴阳离子设计，可实现前驱溶剂绿色无毒化；阴阳离子与钙钛矿组分之间的相互作用可调控结晶过程，实现取向生长等. ILs作为电子传输层时，不仅可以作为电荷传输层的添加剂改善其传输性能，基于其高的离子导电性和合适的功函数, 还可作为PSCs的电子传输层. ILs作为界面修饰剂时, ILs修饰可以钝化表界面缺陷和优化界面能级排列, 从而减少器件的界面复合，促进载流子的提取和收集. ILs通过调控结晶、钝化缺陷以及优化界面能带排列等作用可有效提升PSCs的光电转换效率. 进一步地, 设计具有疏水性的ILs可以在提升器件效率的同时，显著提高器件的稳定性.

ILs虽然在提升PSCs的效率和稳定性方面展现出优异的潜力，并在PSCs中的应用及作用机制方面得到了广泛研究, 但要实现普适性和产业化应用, 仍需克服一系列问题. 例如, ILs在辅助钙钛矿生长的过程中, 与钙钛矿各组分之间的作用机制尚没有得到充分阐明; 由于ILs的多样性, 其钝化缺陷的机制难以统一且未充分论证等. 因此, 对于ILs的未来研究重点建议如下: (1) 全面深入地研究ILs辅助钙钛矿生长和钝化缺陷的作用机制，基于实验验证以及理论计算，建立ILs结构与作用效果之间的构效关系; (2) 由于低挥发性, ILs往往存在残留问题, 需要明确ILs残留对器件长期运行稳定性的影响; (3) 当前, ILs主要用于PSCs小面积器件的旋涂制备，以验证其在提升PSCs效率和稳定性方面的有效性，需要拓展其在刮涂、狭缝涂布、喷涂等大面积制备PSCs工艺中的有效性研究; (4) 作为电子传输层, ILs的电荷抽取能力有限, 需要开发具有更高导电性以及能带更加匹配的ILs电子传输层; (5) 关注ILs的环境影响和可持续性. 我们相信，通过对ILs开展更加深入的研究以及对其作用机制的进一步掌握, ILs将在PSCs的产业化进程中发挥更大的作用.

参考文献

1 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
2 Kim HS, Lee CR, Im JH, Lee KB, Moehl T, Marchioro A, Moon SJ, Humphry-Baker R, Yum JH, Moser JE, Grätzel M, Park NG. *Sci Rep*, 2012, 2: 591
3 Chen H, Liu C, Xu J, Maxwell A, Zhou W, Yang Y, Zhou Q, Bati ASR, Wan H, Wang Z, Zeng L, Wang J, Serles P, Liu Y, Teale S, Liu Y, Saidaminov MI, Li M, Rolston N, Hoogland S, Filleter T, Kanatzidis MG, Chen B, Ning Z, Sargent EH. *Science*, 2024, 384: 189–193
4 https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf
5 Yang F, Jang D, Dong L, Qiu S, Distler A, Li N, Brabec CJ, Egelhaaf H. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2101973
6 Stranks SD, Eperon GE, Grancini G, Menelaou C, Alcocer MJP, Leijtens T, Herz LM, Petrozza A, Snaith HJ. *Science*, 2013, 342: 341–344
7 Park B, Kwon HW, Lee Y, Lee DY, Kim MG, Kim G, Kim K, Kim YK, Im J, Shin TJ, Seok SI. *Nat Energy*, 2021, 6: 419–428
8 Huang Z, Bai Y, Huang X, Li J, Wu Y, Chen Y, Li K, Niu X, Li N, Liu G, Zhang Y, Zai H, Chen Q, Lei T, Wang L, Zhou H. *Nature*, 2023, 623: 531–537
9 Liang Z, Zhang Y, Xu H, Chen W, Liu B, Zhang J, Zhang H, Wang Z, Kang DH, Zeng J, Gao X, Wang Q, Hu H, Zhou H, Cai X, Tian X, Reiss P, Xu B, Kirchartz T, Xiao Z, Dai S, Park NG, Ye J, Pan X. *Nature*, 2023, 624: 557–563
10 Liao J, Zhang X, Guo S, Zhang S, Hu X, Chen Y. *J Mater Chem C*, 2024, 12: 17720–17741
11 Zhu P, Chen C, Dai J, Zhang Y, Mao R, Chen S, Huang J, Zhu J. *Adv Mater*, 2024, 36: 2307357
12 Guo X, Niu G, Wang L. *Acta Chim Sin*, 2015, 73: 211–218
13 Zhang H, Shi J, Zhu L, Luo Y, Li D, Wu H, Meng Q. *Nano Energy*, 2018, 43: 383–392
14 Zhu H, Teale S, Lintangpradipto MN, Mahesh S, Chen B, McGehee MD, Sargent EH, Bakr OM. *Nat Rev Mater*, 2023, 8: 569–586
15 Zhang Y, Wang Y, Zhao L, Yang X, Hou CH, Wu J, Su R, Jia S, Shyue JJ, Luo D, Chen P, Yu M, Li Q, Li L, Gong Q, Zhu R. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 6526–6535
16 Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, Yang WS, Ryu S, Seok SI. *Nat Mater*, 2014, 13: 897–903
17 Yang WS, Noh JH, Jeon NJ, Kim YC, Ryu S, Seo J, Seok SI. *Science*, 2015, 348: 1234–1237
18 Park SJ, Eng JL, Pethe SD, Tay DJJ, Yantara N, Mathews N. *Chemsuschem*, 2025, 18: e202402499
19 Wang D, Zhu HM, Zhou ZM, Wang ZW, Lyu SL, Pang SP, Cui GL. *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 038403
20 Yang D, Zhou X, Yang R, Yang Z, Yu W, Wang X, Li C, Liu SF, Chang RPH. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3071–3078
21 Li M, Zhao C, Wang Z, Zhang C, Lee HKH, Pockett A, Barbé J, Tsoi WC, Yang Y, Carnie MJ, Gao X, Yang W, Durrant JR, Liao L, Jain SM. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801509
22 Gao XX, Ding B, Kanda H, Fei Z, Luo W, Zhang Y, Shibayama N, Züttel A, Tirani FF, Scopelliti R, Kinge S, Zhang B, Feng Y, Dyson PJ, Nazeeruddin MK. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2: 100475
23 Zhao W, Wu L, Chen J, Ju J, Zeng Y, Wu Z, He J, Huang J, Peng Z, Chen J. *Chemsuschem*, 2024, 17: e202400223
24 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 JM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 7297–7309
25 Wang G, Chang J, Bi J, Wang D, Meng F. *Cryst Growth Des*, 2024, 24: 817–825
26 Wang S, Li Z, Zhang Y, Liu X, Han J, Li X, Liu Z, Liu S, Choy WCH. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900417
27 Macfarlane DR, Forsyth M, Howlett PC, Kar M, Passerini S, Pringle JM, Ohno H, Watanabe M, Yan F, Zheng W, Zhang S, Zhang J. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 1–5
28 Chen Y, Xu Y, Liu J, Lin Y, Hu J, Cao C, Xia Y, Chen Y. *J Energy Chem*, 2022, 71: 445–451
29 Öz S, Burschka J, Jung E, Bhattacharjee R, Fischer T, Mettenbörger A, Wang H, Mathur S. *Nano Energy*, 2018, 51: 632–638
30 Hayes R, Warr GG, Atkin R. *Chem Rev*, 2015, 115: 6357–6426
31 Dong K, Liu X, Dong H, Zhang X, Zhang S. *Chem Rev*, 2017, 117: 6636–6695
32 Roy K, Das RN, Popelier PLA. *Chemosphere*, 2014, 112: 120–127
33 Gao D, Yang L, Ma X, Shang X, Wang C, Li M, Zhuang X, Zhang B, Song H, Chen J, Chen C. *J Energy Chem*, 2022, 69: 659–666
34 Wang L, Miao Q, Sun Z, Zhang H, Liu Z, Wang G, Zhang S. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 12112–12120

35 Lv Y, Li Y, Zhou Y, Liu J, Wang J, Lin Y, Hu J, Pan T, Li Y, Wang K, Xia Y, Shi W, Chen Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 29236–29243

36 Ahn N, Son DY, Jang IH, Kang SM, Choi M, Park NG. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8696–8699

37 Zhang H, Song Y, Sun Y, Huang S, Cao Y. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 652: 463–469

38 Zhang M, Xin D, Zheng X, Chen Q, Zhang WH. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 13126–13138

39 Chao L, Niu T, Gu H, Yang Y, Wei Q, Xia Y, Hui W, Zuo S, Zhu Z, Pei C, Li X, Zhang J, Fang J, Xing G, Li H, Huang X, Gao X, Ran C, Song L, Fu L, Chen Y, Huang W. *Research*, 2020, 2020: 2616345

40 Moore DT, Tan KW, Sai H, Barteau KP, Wiesner U, Estroff LA. *Chem Mater*, 2015, 27: 3197–3199

41 Hui W, Chao L, Lu H, Xia F, Wei Q, Su Z, Niu T, Tao L, Du B, Li D, Wang Y, Dong H, Zuo S, Li B, Shi W, Ran X, Li P, Zhang H, Wu Z, Ran C, Song L, Xing G, Gao X, Zhang J, Xia Y, Chen Y, Huang W. *Science*, 2021, 371: 1359–1364

42 Chao L, Xia Y, Li B, Xing G, Chen Y, Huang W. *Chem*, 2019, 5: 995–1006

43 Wang X, Ran X, Liu X, Gu H, Zuo S, Hui W, Lu H, Sun B, Gao X, Zhang J, Xia Y, Chen Y, Huang W. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 13354–13361

44 Cui Y, Shi J, Meng F, Yu B, Tan S, He S, Tan C, Li Y, Wu H, Luo Y, Li D, Meng Q. *Adv Mater*, 2022, 34: 2205028

45 Ren H, Yu S, Chao L, Xia Y, Sun Y, Zuo S, Li F, Niu T, Yang Y, Ju H, Li B, Du H, Gao X, Zhang J, Wang J, Zhang L, Chen Y, Huang W. *Nat Photonics*, 2020, 14: 154–163

46 Zheng Y, Niu T, Qiu J, Chao L, Li B, Yang Y, Li Q, Lin C, Gao X, Zhang C, Xia Y, Chen Y, Huang W. *Sol Rrl*, 2019, 3: 1900090

47 Chen H, Xia Y, Wu B, Liu F, Niu T, Chao L, Xing G, Sum TC, Chen Y, Huang W. *Nano Energy*, 2019, 56: 373–381

48 Qiu J, Xia Y, Chen Y, Huang W. *Adv Sci*, 2019, 6: 1800793

49 Gao W, Chen C, Ran C, Zheng H, Dong H, Xia Y, Chen Y, Huang W. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2000794

50 Eperon GE, Burlakov VM, Docampo P, Goriely A, Snaith HJ. *Adv Funct Mater*, 2013, 24: 151–157

51 Seo J, Matsui T, Luo J, CorreaBaena J, Giordano F, Saliba M, Schenk K, Ummadisingu A, Domanski K, Hadadian M, Hagfeldt A, Zakeeruddin SM, Steiner U, Grätzel M, Abate A. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600767

52 Zhang Y, Fei Z, Gao P, Lee Y, Tirani FF, Scopelliti R, Feng Y, Dyson PJ, Nazeeruddin MK. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702157

53 Du Y, Tian Q, Chang X, Fang J, Gu X, He X, Ren X, Zhao K, Liu SF. *Adv Mater*, 2022, 34: e2106750

54 Li T, Wang S, Yang J, Pu X, Gao B, He Z, Cao Q, Han J, Li X. *Nano Energy*, 2021, 82: 105742

55 Qiu J, Lin Y, Ran X, Wei Q, Gao X, Xia Y, Müller-Buschbaum P, Chen Y. *Sci China Chem*, 2021, 64: 1577–1585

56 Zhou X, Wang Y, Li C, Wu T. *Chem Eng J*, 2019, 372: 46–52

57 Ge X, Huang Z, Shi B, Wang P, Liu Z, Gao Y, Du X, Zhao Y, Zhang X. *Adv Funct Mater*, 2024, 35: 2417493

58 Jiang X, Chen S, Li Y, Zhang L, Shen N, Zhang G, Du J, Fu N, Xu B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 2558–2565

59 Zhu X, Yang S, Cao Y, Duan L, Du M, Feng J, Jiao Y, Jiang X, Sun Y, Wang H, Zuo S, Liu Y, Liu SF. *Adv Energy Mater*, 2021, 12: 2103491

60 Wu X, Zhang L, Xu Z, Olthof S, Ren X, Liu Y, Yang D, Gao F, Liu SF. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8313–8322

61 Wan Y, Dong S, Wang Y, Yang L, Qin W, Cao H, Yao C, Ge Z, Yin S. *RSC Adv*, 2016, 6: 97848–97852

62 Luo C, Li G, Chen L, Dong J, Yu M, Xu C, Yao Y, Wang M, Song Q, Zhang S. *Sustain Energy Fuels*, 2020, 4: 3971–3978

63 Zhang W, Liu X, He B, Gong Z, Zhu J, Ding Y, Chen H, Tang Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 4540–4548

64 Caprioglio P, Cruz DS, Caicedo-Dávila S, Zu F, Sutanto AA, Peña-Camargo F, Kegelmann L, Meggiolaro D, Gregori L, Wolff CM, Stiller B, Perdigón-Toro L, Köbler H, Li B, Gutierrez-Partida E, Lauermann I, Abate A, Koch N, De Angelis F, Rech B, Grancini G, Abou-Ras D, Nazeeruddin MK, Stolterfoht M, Albrecht S, Antonietti M, Neher D. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 4508–4522

65 Zheng X, Chen B, Dai J, Fang Y, Bai Y, Lin Y, Wei H, Zeng XC, Huang J. *Nat Energy*, 2017, 2: 17102

66 Zhu X, Du M, Feng J, Wang H, Xu Z, Wang L, Zuo S, Wang C, Wang Z, Zhang C, Ren X, Priya S, Yang D, Liu SF. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 4238–4244

67 Du M, Zhu X, Wang L, Wang H, Feng J, Jiang X, Cao Y, Sun Y, Duan L, Jiao Y, Wang K, Ren X, Yan Z, Pang S, Liu SF. *Adv Mater*, 2020, 32: 2004979

68 Saeed A, Wang L, Chen Z, Fang J, Yuan L, Wang S, Hussain I, Zhao J, Miao Q. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7: 8366–8375

69 Wu Q, Zhou W, Liu Q, Zhou P, Chen T, Lu Y, Qiao Q, Yang S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 34464–34473

70 Luan J, Xu J, Chen J, Shi X, Zhang B, Dai S, Yao J. *J Solid State Chem*, 2019, 270: 436–442

71 Noel NK, Habisreutinger SN, Wenger B, Lin Y, Zhang F, Patel JB, Kahn A, Johnston MB, Snaith HJ. *Adv Energy Mater*, 2019, 10: 1903231

72 Yin R, Wang KX, Cui S, Fan BB, Liu JW, Gao YK, You TT, Yin PG. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 9294–9303

73 Chu W, Yang J, Jiang Q, Li X, Xin J. *Appl Surf Sci*, 2018, 440: 1116–1122

74 Zhang H, Xu S, Guo T, Du D, Tao Y, Zhang L, Liu G, Chen X, Ye J, Guo Z, Zheng H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 28826–28833

75 Huang C, Lin P, Fu N, Sun K, Ye M, Liu C, Zhou X, Shu L, Hao X, Xu B, Zeng X, Wang Y, Ke S. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 22086–22095

76 Abate A, Hollman DJ, Teuscher J, Pathak S, Avolio R, D'Errico G, Vitiello G, Fantacci S, Snaith HJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13538–13548

77 Caliò L, Salado M, Kazim S, Ahmad S. *Joule*, 2018, 2:1800-1815

78 Geffroy C, Grana E, Bessho T, Almosni S, Tang Z, Sharma A, Kinoshita T, Awai F, Cloutet E, Toupance T, Segawa H, Hadziioannou G. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 1393–1401

79 Hemasiri N H, Kazim S, Calio L, Paek S, Salado M, Pozzi G, Lezama L, Nazeeruddin MK, Ahmad S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 9395–9403

80 Elawad M, Lee H, Yu Z, Sun L. *Physica B-Condensed Matter*, 2020, 586: 412124

81 Luo H, Lin X, Hou X, Pan L, Huang S, Chen X. *Nano-Micro Lett*, 2017, 9: 39

82 Zhou X, Hu M, Liu C, Zhang L, Zhong X, Li X, Tian Y, Cheng C, Xu B. *Nano Energy*, 2019, 63: 103866

83 Jian H, Chen H, He L, Zhao C, Chen J, Jiu T, Tao GH. *J Electrochem Soc*, 2021, 168: 036503

84 Huang L, Li Z, Xiong X, Liu X, Sun Z, Yang W, Wang L. *Optical Mater*, 2023, 143: 114214

85 Yang D, Yang R, Ren X, Zhu X, Yang Z, Li C, Liu SF. *Adv Mater*, 2016, 28: 5206–5213

86 Cheng H, Li Y, Zhang M, Zhao K, Wang Z. *Chemsuschem*, 2020, 13: 2779–2785

87 Li D, Chao L, Chen C, Ran X, Wang Y, Niu T, Lv S, Wu H, Xia Y, Ran C, Song L, Chen S, Chen Y, Huang W. *Nano Lett*, 2020, 20: 5799–5806

88 Tingare YS, Li M, Teng S, Lin J, Su C, Lin S, Lew X, Tsai H, Ghosh D, Nie W, Yeh B, Li W. *Sol RRL*, 2023, 8: 2300817

89 Liu D, Shao Z, Gui J, Chen M, Liu M, Cui G, Pang S, Zhou Y. *Chem Commun*, 2019, 55: 11059–11062

90 Salado M, Fernández MA, Holgado JP, Kazim S, Nazeeruddin MK, Dyson PJ, Ahmad S. *Chemsuschem*, 2017, 10: 3846–3853

91 Akin S, Akman E, Sonmezoglu S. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2002964

92 Wan Y, Du H, Jiang Y, Zhi R, Xie Z, Zhou Y, Rothman MU, Tao Z, Yin Z, Liang G, Li W, Cheng Y, Li W. *Small*, 2024, 20: e2400985

93 Wang Y, Chao L, Niu T, Li D, Wei Q, Wu H, Qiu J, Lu H, Ran C, Zhong Q, Song L, Xing G, Xia Y, Chen Y, Müller-Buschbaum P, Huang W. *Sol RRL*, 2020, 5: 2000582

94 Huang Y, Zhong H, Li W, Cao D, Xu Y, Wan L, Zhang X, Zhang X, Li Y, Ren X, Guo Z, Wang X, Eder D, Wang S. *Sol Energy*, 2022, 231: 1048–1060

95 Du J, Wang Y, Zhang Y, Zhao G, Jia Y, Zhang X, Liu Y. *Physica Rapid Res Ltrs*, 2018, 12: 1800130

96 Wang S, Yang B, Han J, He Z, Li T, Cao Q, Yang J, Suo J, Li X, Liu Z, Liu SF, Tang C, Hagfeldt A. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 5068–5079

97 Li G, Su Z, Li M, Yang F, Aldamasy MH, Pascual J, Yang F, Liu H, Zuo W, Di Girolamo D, Iqbal Z, Nasti G, Dallmann A, Gao X, Wang Z, Saliba M, Abate A. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2101539

98 Thambidurai M, Dewi HA, Kanwat A, Periyal SS, Jamaludin NF, Bruno A, Mathews N, Dang C, Nguyen HD. *J Power Sources*, 2023, 564: 232874

99 Yang SH, Tsai CH, Wang XF, Lee TC, Liu CL. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 4962–4969

100 Zhang Y, Wang T, Wang Y, Chen J, Peng L, Liu X, Lin J. *Nanotechnology*, 2024, 35: 205401

101 Salim KMM, Koh TM, Bahulayan D, Harikesh PC, Jamaludin NF, Febriansyah B, Bruno A, Mhaisalkar S, Mathews N. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1068–1076

102 Jiang J, Li R, Liu D, Xie H, Zeng Q, Li Y. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6: 5378–5387

103 Zhang Z, Guo T, Yuan H, Yu L, Zhao R, Deng Z, Zhang J, Liu X, Hu Z, Zhu Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 727–733

104 Bai S, Da P, Li C, Wang Z, Yuan Z, Fu F, Kawecki M, Liu X, Sakai N, Wang JTW, Huettner S, Buecheler S, Fahlman M, Gao F, Snaith HJ. *Nature*, 2019, 571: 245–250

105 Liu L, Farhadi B, Li J, Liu S, Lu L, Wang H, Du M, Yang L, Bao S, Jiang X, Dong X, Miao Q, Li D, Wang K, Liu SF. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202317972

106 Li H, Endres F, Atkin R. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 14624–14633

Recent progress of ionic liquids in perovskite solar cells

Kai Pang, Yaoyao Song, Yubo Wan, Hao Sun, Mengfan Liu, Huiyin Zhang*

School of Instrument Science and Opto-Electronics Engineering, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China
**Corresponding author (email: zhy@bistu.edu.cn)*

Abstract: Perovskite solar cells (PSCs) have become the core candidates of the third-generation photovoltaic technology due to their excellent photovoltaic performance and low-cost manufacturing process. However, the industrialization of PSCs is still limited by device stability and environmental toxicity. As a "green solvent", ionic liquids (ILs) have been widely used in the fabrication of PSCs due to their excellent characteristics such as low toxicity, strong solvating capability, designability, high ionic conductivity, and wide electrochemical window. Herein, the application of ILs in PSCs is reviewed. The basic properties and classification of typical ILs are first overviewed. Subsequently, the role and mechanism of ILs as solvents, additives, and modifiers in optimizing the perovskite layer, improving interface properties, and enhancing the stability of the device are summarized in detail. Finally, the research direction and application prospect of ILs in the field of PSCs are forecasted.

Keywords: ionic liquids, perovskite solar cell, green solvent, stability

doi: 10.1360/SSC-2025-0137