

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-09

二聚体晶界桥锁定铅缺陷以实现高效稳定钙钛矿太阳能电池

吕绪远^{1,2}, 王彦霏¹, 祖睿昕³, 张雪², 姚广平⁴, 苏子生^{2*}, 林坚普^{1*}

(1. 福州大学 先进制造学院, 福建 晋江 362251;
2. 泉州师范学院 智能光电学院, 福建 泉州 362000;
3. 福建师范大学 光电与信息工程学院, 福建 福州 350117;
4. 泉州师范学院 物理与信息工程学院, 福建 泉州 362000)

摘要: 钙钛矿薄膜的结晶质量是影响钙钛矿太阳能电池器件性能的重要因素之一。然而,其结晶过程中易产生大量的本征缺陷,这些缺陷极大地限制了器件的光电性能,削弱了器件的环境稳定性。在此,本研究提出了一种基于二聚体晶界桥的缺陷钝化策略,创新性地引入 8-羟基喹啉-5-羧酸(HQC)作为钙钛矿体相掺杂剂。成功搭建了钙钛矿晶界处的二聚体分子桥,同时通过双齿螯合方式钝化了钙钛矿缺陷。基于 HQC 修饰的钙钛矿太阳能电池器件取得 24.59% 的光电转化效率(PCE)。此外,器件的环境稳定性也得到显著提升。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 二聚体; 铅缺陷

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260202

CSTR: 32170.14.CJL.20260202

Dimer Grain Boundary Bridging Locks Lead Defects for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells

LV Xuyuan^{1,2}, WANG Yanfei¹, ZU Ruixin³, ZHANG Xue², YAO Guangping⁴,
SU Zisheng^{2*}, LIN Jianpu^{1*}

(1. School of Advance Manufacturing, Fuzhou University, Jinjiang 362251, China;
2. School of Intelligence and Optoelectronics, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China;
3. College of Photonic and Electronic Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China;
4. College of Physics and Information Engineering, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)
* Corresponding Authors, E-mail: suzs@qztc.edu.cn (Z. Su); ljp@fzu.edu.cn (J. Lin).

Abstract: The crystallization quality of perovskite films is a crucial factor dictating the performance of perovskite solar cells (PSCs). However, the crystallization process inevitably generates a multitude of intrinsic defects, which severely restrict the optoelectronic performance and compromise the environmental stability of the devices. Herein, we propose a defect passivation strategy based on dimeric grain-boundary bridges by innovatively introducing 8-hydroxyquinoline-5-carboxylic acid (HQC) as a bulk dopant in the perovskite. This approach successfully constructs dimeric molecular bridges at the perovskite grain boundaries while simultaneously passivating defects via bidentate chelation. Consequently, the HQC-modified PSCs yield an impressive power conversion efficiency (PCE) of 24.59%. Furthermore, the environmental stability of the devices is significantly enhanced.

Keywords: perovskite solar cells; dimer; lead defects

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20371); 泉州市科技发展规划(2019C015R)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (U23A20371); Science and Technology Development Plan of Quanzhou (2019C015R)

1 引 言

近年来,有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(PSCs)因其卓越的光伏性能引起研究者的广泛关注。^[1-6]研究人员通过界面调控、体相掺杂、电荷传输层优化等方式不断提高钙钛矿太阳能电池的器件性能^[7-16]。目前,钙钛矿太阳能电池已获得超过27%的光电转化效率^[17-20]。

钙钛矿晶体质量是影响钙钛矿太阳能电池的器件性能的决定因素之一^[21-25]。研究表明,在钙钛矿前驱体溶液中添加适度过量碘化铅是一种改善其晶体生长质量的有效方法^[26-28]。然而,宽禁带的碘化铅在钙钛矿结晶后往往会存在于其晶界处,从而影响载流子传输。为此,研究人员采用体相钝化剂掺杂、低维钙钛矿钝化等方式以改善该缺陷。例如,庄等人通过向钙钛矿前驱体溶液中添加交联组分添加剂抑制了器件的铅泄漏,制备的器件获得超过5000小时的运行寿命^[29];张等人通过在器件埋底界面处构建低维2D钙钛矿层钝化铅缺陷,取得了26.08%的器件效率^[30];蒋等人使用8-羟基喹啉作为埋底界面修饰层,实现了吡啶环氮原子和羟基氧原子对 Pb^{2+} 的同步双齿配位^[31]。然而,这些策略虽然有效改善了器件的性能和稳定性,但繁琐的前序制备工艺、界面间钝化的有限性以及钝化位点的单一性限制了其大规模制备和更深度发展。同时,例如11MA等的长链烷基表面配体分子本身具有绝缘性,会阻碍电荷传输^[32];氨基酸类的钝化分子由于其柔性结构,又易在钙钛矿薄膜的底部受热时发生构象扭转^[33]。因此,研究一种在钙钛矿体相中不影响电荷传输、具有刚性结构且应用操作简单有效的多位点钝化策略十分重要。

在这项工作中,我们引入8-羟基喹啉-5-羧酸(HQC)作为一种搭建在钙钛矿晶界处的有机分子桥,通过其与铅缺陷的相互作用改善了钙钛矿晶体的生长质量。研究表明,该分子8-位上的羟基氧原子与相邻吡啶环上的氮原子配合,能够与 Pb^{2+} 形成强配位,构成稳定的五元环螯合物,同时,其5-位上的-COOH可以与另一HQC的-COOH通过分子间氢键构成二聚体结构,从而在钙钛矿晶界处构建了由分子间氢键缔合的二聚体晶界桥。二聚体晶界桥由于其柔性超分子结构,缓和了晶界应力,改善了钙钛矿薄膜的生长质量,同时

利用两个不同的8-羟基喹啉-5-羧酸分子同时锚定两处不同位点的铅缺陷,大大提升了钝化效率。因此,经过HQC钝化的钙钛矿太阳能电池取得了24.58%的光电转化效率(PCE)。此外,未封装器件在 $25\pm5^{\circ}\text{C}$, $35\pm5\%$ 相对湿度下暗态存储1800小时后,保持了初始效率的92.2%。

2 实 验

2.1 实验材料

蚀刻后的氟掺杂氧化锡(FTO, $15\ \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$)基底购自辽宁优选科技有限公司。N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、二甲基亚砜(DMSO, 99.9%)、异丙醇(IPA, 99.5%)、氯苯(CB, 99.8%)、无水乙醇(99.5%)和苯甲醚(99%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。[4-(7H-二苯并[c,g]吡啶-7-基)丁基]膦酸(4PADCB, 98%)购自东京化学工业株式会社。碘化铅(PbI_2 , 99.999%)、碘化铯(CsI , 99.999%)、碘化甲脒(FAI, 99.99%)、氯化甲铵(MACl, 99.5%)、溴化甲铵(MABr, 99.9%)、溴化铅($PbBr_2$, 99.999%)、氯化铅($PbCl_2$, 99.99%)、二碘乙二胺(EDADI, 99.5%)、苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM, 99.5%)和浴铜灵(BCP, 99%)购自西安浴日光能科技有限公司。8-羟基喹啉-5-羧酸(HQC, 97%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。所有材料和溶剂均直接使用,未经进一步纯化。

2.2 样品制备

2.2.1 前驱体溶液制备

将688.3 mg PbI_2 、237.7 mg FAI、16.9 mg $PbBr_2$ 、4.8 mg MABr、19.5 mg CsI 、10.0 mg MACl和8.5 mg $PbCl_2$ 溶解于1 mL DMF和DMSO的混合溶剂中(体积比4:1),并在持续搅拌下反应6小时以制备钙钛矿前驱体溶液。将0.5 mg 4PADCB溶解于1 mL乙醇中搅拌30分钟,以制备4PADCB溶液。将23 mg PC₆₁BM溶于1 mL氯苯中,持续搅拌2 h,配制成PC₆₁BM溶液。分别将0.5 mg BCP和0.5 mg EDADI溶于1 mL异丙醇中,搅拌2 h,制备BCP和EDADI溶液。对于实验组,即在钙钛矿前驱体溶液中掺杂0.1 mg/mL的HQC。

2.2.2 器件制备

将刻蚀的FTO导电玻璃基底依次置于Decon90清洗剂、去离子水、丙酮及无水乙醇中超声清洗20分钟,随后置于80 °C的烘箱中干燥备用。然后,对FTO基底进行20分钟的紫外辐照清洗,

并立即将其转移至氮气氛围的手套箱中。将 4PADCB 溶液以 3000 rpm 的转速旋涂于 FTO 基底表面, 持续 30 秒, 随后在 100 °C 下退火处理 10 分钟。退火结束后, 使用 IPA 对 4PADCB 薄膜表面进行冲洗。随后, 采用两步旋涂法沉积钙钛矿前驱体溶液: 第一步以 1000 rpm 旋涂 10 秒, 第二步以 4000 rpm 旋涂 30 秒。在第二步旋涂的最后 5 秒, 向高速旋转的基底上滴加 120 μ L 苯甲醚。旋涂结束后, 立即置于 100 °C 的热台上退火 30 分钟。随后, 将 EDADI 溶液以 5000 rpm 的转速在钙钛矿层表面旋涂 30 秒。此后, 依次旋涂沉积 PC₆₁BM 溶液 (2000 rpm, 30 秒) 和 BCP 溶液 (5000 rpm, 30 秒), 分别作为电子传输层和空穴阻挡层。最后, 在 4×10^{-4} 的真空条件下, 以 1 Å/s 的沉积速率热蒸镀厚度为 120 nm 的银金属电极。

2.3 样品表征

密度泛函理论 (DFT) 计算均采用 Becke 三参数混合交换泛函和 Lee-Yang-Parr 相关泛函 (B3LYP), 并结合 Grimme 色散校正 D3 版本 (DFT-D3BJ)。在几何优化和频率计算中, C、H、O、N 和 P 原子采用 6-311G 基组; 而对于较重的 Pb 和 I 原子, 则应用了 LAN108。计算了二聚体 HQC 分子的静电势 (ESP)。此外, 根据公式

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{total}} - E_1 - E_2 - \dots - E_n \quad (1)$$

评估了体系的结合能, 其中 E_{bind} 为结构优化后的体系结合能, E_{total} 为体系的总能量, E_1 、 E_2 、 $\dots$ 、 E_n 为子体系的能量。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 光谱通过傅里叶红外光谱仪 (VERTEX 70) 测量获得。X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 PHI 5000 Versaprobe-II 系统进行测试, 采用 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) 辐射作为 X 射线源, 以 45° 的光电子起飞角收集光谱。扫描电子显微镜 (SEM) 分析: 使用高分辨率场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, ZEISS GeminiSEM 360) 表征了钙钛矿薄膜的俯视表面形貌。X 射线衍射 (XRD) 在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上进行, 使用 Cu K α 射线作为辐射源 ($\lambda = 1.54$ Å), 衍射仪的发生器工作电压为 40 kV, 电流为 30 mA。稳态光致发光光谱 (PL) 采用 Thermo Scientific lumina 荧光分光光度计 (LF-1303003) 进行测量。时间分辨光致发光光谱 (TRPL) 基于时间相关单光子计数法 (TCSPC), 使用 Omni- λ 单色仪/光谱仪 (Zolix) 采集。器件的电流-电压 (J - V) 曲线在

ABET Sun 2000 太阳光模拟器 (AM 1.5G, 100 mW/cm²) 辐照下, 使用 Keithley 2400 源表进行测试, 光强使用光焱科技股份有限公司的标准硅太阳能电池 (SRC-2020) 进行校准, 扫描步长为 0.02 V, 测试时用掩模板将器件的有效面积固定为 0.065 cm²。

3 结果与讨论

3.1 密度泛函理论 (DFT) 计算

含有高极性羧基的小分子易通过分子间氢键形成超分子网络^[34]。对 8-羟基喹啉-5-羧酸 (HQC) 的超分子二聚体构型进行了 DFT 理论计算, 如图 S1 所示, 得到其结合能为 -0.94 eV。这表明 HQC 分子以超分子二聚体形式存在的体系能量更低, 从而证实了相比单体 HQC 分子, 其二聚体构型占据了显著优势。HQC 二聚体 (图 1a) 的静电势 (ESP) 如图 1b 所示, 其羟基氧原子与相邻吡啶环上的氮原子共同构成了低电势区, 这表明铅离子易与这些位点发生路易斯酸碱配位。为研究这些位点与钙钛矿之间的相互作用, 使用 DFT 计算了二聚体 HQC 与两个不同碘化铅分子配位的结合能。如图 1c 所示, 其结合能为 -1.33 eV, 证实了其碘化铅双齿螯合构型的稳定。

3.2 傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析

使用 FTIR 研究了 HQC 与钙钛矿的相互作用 (图 S2)。考虑到钙钛矿中有机体信号可能会覆盖低浓度掺杂的 HQC 振动峰信号, 同时为了尽可能模拟真实器件制备的工艺流程, 我们配制了浓度为 2 M 的 PbI₂/HQC 混合前驱体溶液, 旋涂且经过 100 °C 退火 30 分钟后, 将 PbI₂/HQC 的混合薄膜刮取并研磨成粉末, 而后测试该粉末的 FTIR。如图 1d 所示, 纯 HQC 位于 1511.27 cm⁻¹ 的 C=N 特征峰在引入 PbI₂ 后红移至 1500.11 cm⁻¹, 位于 1480.18 cm⁻¹ 的 C=C 特征峰在引入 PbI₂ 后红移至 1472.10 cm⁻¹。这是因为混合体系的 C=N 和 C=C 化学键力常数降低, 证明了 HQC 分子的吡啶环上的 N 原子与铅离子发生了路易斯酸碱配位。同时, 位于 1262.78 cm⁻¹ 的 C-O 特征峰在引入 PbI₂ 后红移至 1251.21 cm⁻¹, 这是因为 HQC 分子的羟基与铅离子发生了电荷交换。以上表征证实了 HQC 与钙钛矿中的铅离子的相互作用是一种由羟基氧原子和吡啶氮原子协同的双齿螯合作用。此外, 单体分子上羧基的 C=O 特征峰一般位于 1730 cm⁻¹ 以上的高波数区^[35], 然而, 如图 S3 所示,

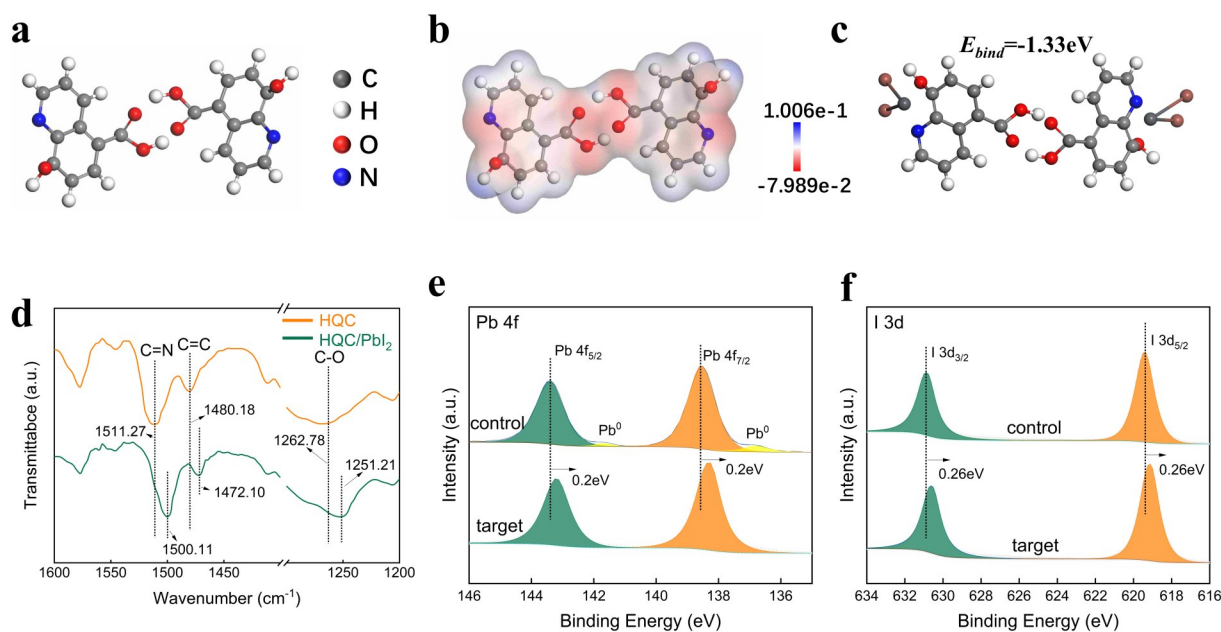


图1 a)HQC分子二聚体的结构示意图。b)DFT计算的HQC分子二聚体的静电势图。c)DFT计算的HQC二聚体与两个碘化铅分子配位的结合能。d)纯HQC和HQC/PbI₂的FTIR光谱图。e)Pb 4f轨道的XPS精细谱图。f)I 3d轨道的XPS精细谱图。

Fig1 a) Schematic diagram of the HQC dimer structure. b) DFT-calculated electrostatic potential map of the HQC dimer. c) DFT-calculated binding energy of the HQC dimer coordinated with two lead iodide molecules. d) FTIR spectra of pure HQC and HQC/PbI₂ e) High-resolution XPS spectra of the Pb 4f orbital. f) High-resolution XPS spectra of the I 3d orbital.

HQC分子的羧基C=O特征峰位于 1682.6 cm^{-1} ,这是因为HQC二聚体的形成改变了-COOH周围的电子云密度,导致其峰位向低波数位移。这证实了HQC二聚体的存在。更重要的是,这一特征峰位在引入PbI₂后并未观测到明显的位移,证明HQC的-COOH并未参与配位,而是保留了其二聚体的结构特性。

3.3 X射线光电子能谱(XPS)分析

对无HQC和掺杂HQC的钙钛矿薄膜表面进行了XPS表征(图S4)。如图1e所示,引入HQC后,钙钛矿薄膜的Pb 4f_{5/2}轨道峰位向低结合能方向位移了0.20 eV,说明了HQC上的活性官能团与Pb²⁺周围的电子云密度改变,致使其轨道发生偏移^[36]。更重要的是,原始薄膜Pb 4f能谱中,位于141.61 eV和136.72 eV的Pb⁰肩峰在引入HQC后消失(图1e),这是因为HQC的引入提高了Pb⁰形成的能垒,抑制了体相中铅缺陷的形成。上述表征证明了HQC和Pb²⁺之间存在的相互作用。

同时,如图1f所示,I 3d_{5/2}轨道峰位在引入HQC后向低结合能方向位移了0.26 eV,这是因为HQC与I之间形成了氢键,改变了HQC与I之间的电子云密度,证明了HQC与I之间存在相互作用。

3.4 X射线衍射(XRD)分析

为探究二聚体HQC对钙钛矿晶体生长的影响,对无HQC和掺杂HQC的钙钛矿薄膜进行了XRD表征。如图2a所示,原始钙钛矿薄膜在 12.77° 处存在着明显的PbI₂衍射峰,这归因于钙钛矿结晶过程中的PbI₂析出。在引入HQC后,属于PbI₂的衍射峰几乎消失,证明了HQC与体系中过量的Pb²⁺发生了相互作用,从而抑制了碘化铅析出。同时,相较于原始薄膜,引入HQC后,钙钛矿薄膜的(100)晶面衍射峰显著增强,这证明了HQC的掺杂有利于钙钛矿晶体生长的择优取向。

3.5 载流子输送性能分析

对FTO/4PADCB/Perovskite薄膜进行了稳态光致发光光谱(PL)和时间分辨发光光谱(TRPL)表征。如图2b所示,原始钙钛矿薄膜在789 nm处展现出较强的PL峰,这一PL峰在引入HQC后显著减弱。这归因于薄膜内非辐射复合中心的减少,证明了HQC的引入提高了光生载流子的输送效率^[37]。

这一结论在TRPL中同样得到印证,如图2c所示,原始钙钛矿薄膜的平均载流子寿命(τ_{avg})为109.82 ns,引入HQC后, τ_{avg} 降至90.66 ns。

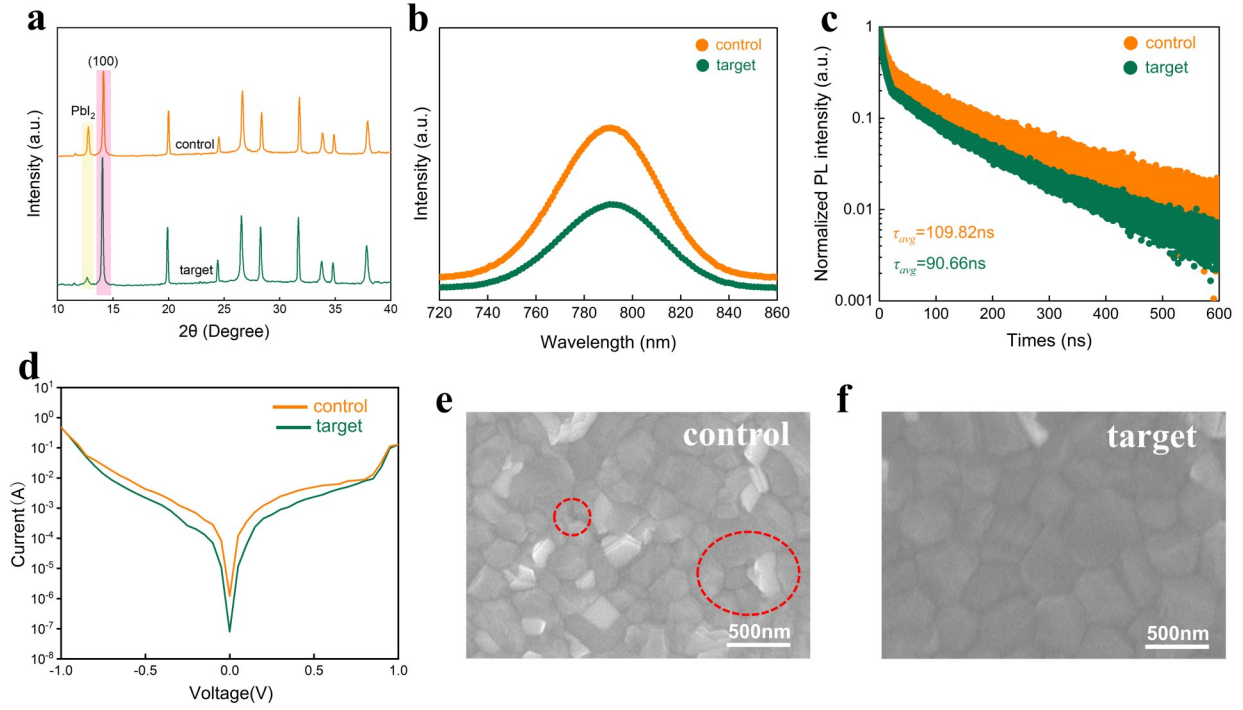


图2 a) 钙钛矿薄膜的XRD衍射图。b) 对照组(无HQC)和实验组(掺杂HQC)的PL谱图。c) 对照组和实验组的TRPL谱图。d) 对照组和实验组的暗态电流-电压特性曲线。e) 对照组的钙钛矿薄膜表面SEM图像。f) 实验组的钙钛矿薄膜表面SEM图像。

Fig 2 a) XRD patterns of the perovskite films. b) PL spectra of the control (without HQC) and experimental (HQC-doped) groups. c) TRPL spectra of the control and experimental groups. d) Dark $J-V$ curves of the control and experimental groups. e) Surface SEM image of the control perovskite film. f) Surface SEM image of the experimental perovskite film.

其中, τ_{avg} 为原始数据经函数(1)拟合:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2)$$

同时经过公式

$$\tau_{avg} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (3)$$

计算得出(表S1)。平均载流子寿命的减少直观反映出光生载流子输运效率的提升^[38]。

此外,为了定性分析器件内部的薄膜缺陷态状况,我们对对照组和实验组器件进行了暗态电流-电压(Dark $J-V$)特性测试。如图2d所示,在-1.0 V至1.0 V的测试偏压范围内,实验组器件的暗电流整体显著低于对照组。特别是在零偏压附近及反向偏压区域,实验组展现出更低的漏电流水平。这证明了HQC二聚体晶界桥策略有效地降低了薄膜缺陷态密度。

3.6 扫描电子显微镜(SEM)形貌分析

使用SEM对钙钛矿薄膜表面进行了形貌分析。如图2e所示,原始薄膜的晶粒尺寸较小,且在其晶界处明显存在碘化铅析出和纳米级孔洞。

引入HQC后,如图2f所示,钙钛矿的晶粒尺寸显著变大,晶界处的碘化铅也显著减少。这证明了HQC有效改善了钙钛矿晶体的生长质量,使其获得无孔洞、大尺寸、更致密的钙钛矿薄膜。这从微观形貌上解释了前述表征中钙钛矿薄膜质量改善的原因。

3.7 器件性能分析

如图3a所示,制备了结构为FTO/4PADC/B/Perovskite/EDADI/PC₆₁BM/BCP/Ag的钙钛矿太阳能电池完整器件。其中,对照组器件的钙钛矿层不掺杂HQC,实验组器件的钙钛矿层掺杂0.1 mg/mL的HQC。如图S6所示,0.1 mg/mL的HQC掺杂浓度下,器件展示出最优光电性能。

图3b展示了对照和实验器件的反向扫描(RS)和正向扫描(FS)模式下的 $J-V$ 曲线,得到实验组反向扫描的冠军器件光电转化效率(PCE)为24.59%,对照组反向扫描冠军器件PCE为22.63%。同时,实验组反向扫描冠军器件的开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})、填充因子(FF)分别为1.192 V、24.67 mA/cm²和83.65%,优于对照组冠

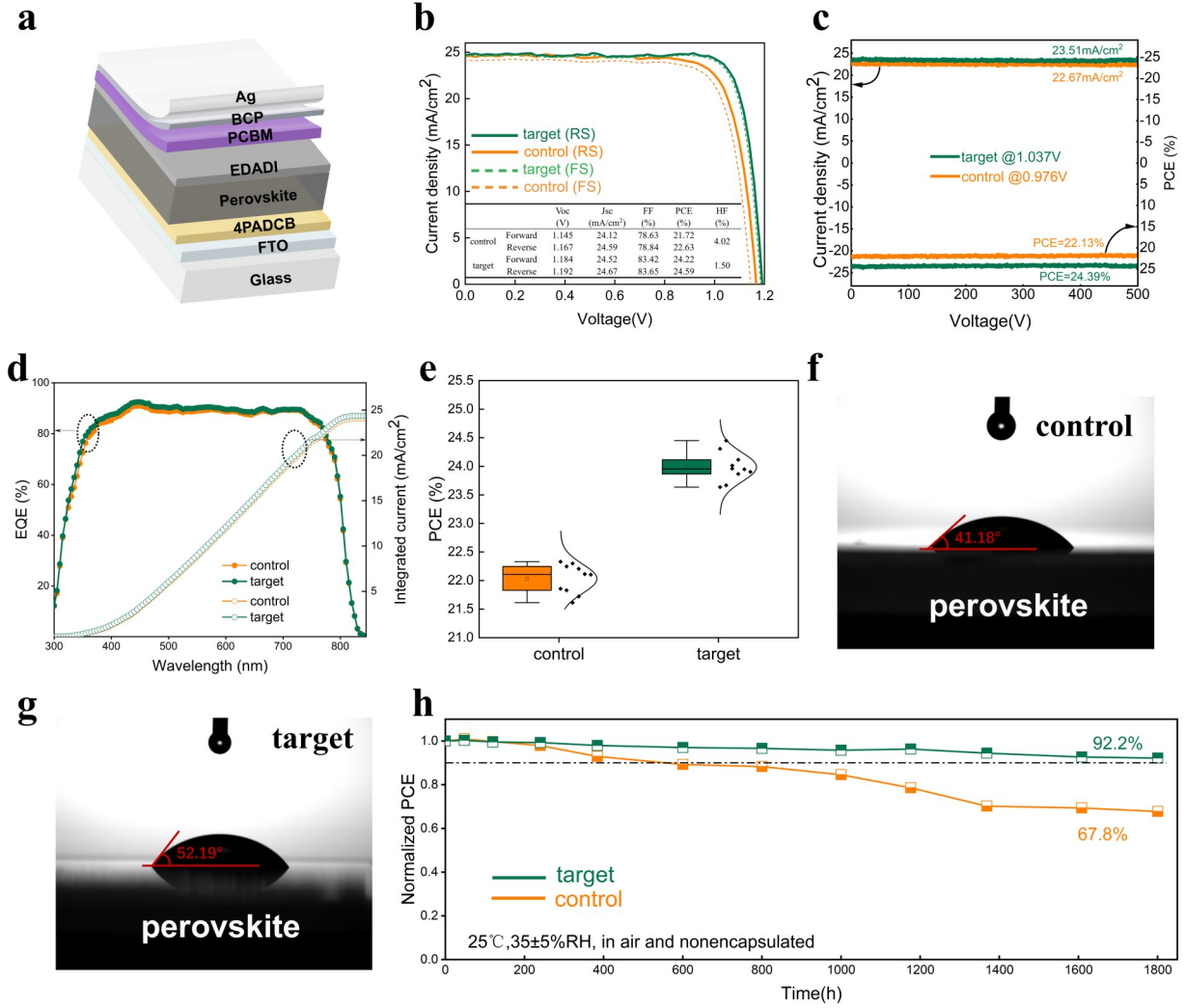


图3 a) 钙钛矿太阳能电池器件的结构示意图。b) 对照组和实验组的冠军器件在不同扫描模式下的J-V曲线。c) 对照组和实验组器件在最大功率点电压下的稳态功率输出曲线。d) 对照组和实验组器件的外量子效率曲线及对应的积分电流曲线。e) 对照条件和实验条件下各十组器件的光电转化效率统计图。f) 对照组器件的水接触角测试图。g) 实验组器件的水接触角测试图。h) 25°C, 35±5%相对湿度下的器件暗态存储稳定性曲线。

Fig 3 a) Schematic diagram of the perovskite solar cell device structure. b) J - V curves of the champion devices for the control and experimental groups under different scan modes. c) Steady-state power output (SPO) curves of the control and experimental devices at the maximum power point voltage. d) External quantum efficiency (EQE) spectra and the corresponding integrated current density curves for the control and experimental devices. e) Statistical distribution of power conversion efficiency (PCE) for ten devices each from the control and experimental conditions. f) Water contact angle measurement of the control device. g) Water contact angle measurement of the experimental device. h) Dark storage stability curves of the devices at 25°C and 35±5% RH.

军器件 ($V_{oc}=1.167$ V, $J_{sc}=24.59$ mA/cm^2 , $FF=78.84\%$)。这证明二聚体HQC作为晶界桥钝化钙钛矿缺陷的策略可以显著改善器件的光电性能。迟滞系数(HF)由公式

$$HF = \frac{PCE_{RS} - PCE_{FS}}{PCE_{RS}} \times 100\% \quad (4)$$

计算得到。实验组器件HF为1.50%,显著优

于对照组器件(4.02%),这表明HQC的引入降低了钙钛矿太阳能电池器件的迟滞效应。

图3c展示了器件的最大功率点(MPP)稳态功率输出(SPO)曲线,其中实验组取得了24.39%的稳态功率输出,显著优于对照组的22.13%。同时,其稳态功率输出与上述实验组冠军PCE仅相差0.2%,这证实了经过HQC处理的器件拥有良

好的稳态输出特性。

测试了对照组和实验组器件的外量子效率, 如图 3d 所示, 实验组器件的积分电流密度为 24.36 mA/cm^2 , 优于对照组积分电流密度 (24.06 mA/cm^2)。这同时证实了 $J-V$ 测试中短路电流密度的可靠性。此外, 由于实验组器件的 FF 显著优于对照组器件, 其 EQE 积分电流密度与 $J-V$ 测试的短路电流密度的差值比例也低于对照组器件 (实验组为 1.3%, 对照组为 2.2%)。

为了证实该策略的可重复性, 我们制备了十组对照组器件和十组实验组器件。器件 PCE 统计图如图 3e 所示, 实验组器件 PCE 区间为 23.64%-24.45%, 对照组器件 PCE 区间为 21.61%-22.32% (该统计中不包含对照组和实验组的冠军器件)。其余参数统计图同样展现出与 PCE 相似的统计分布 (图 S5)。这证明了该策略优化器件性能的可重复性。

测试了对照组和实验组的钙钛矿薄膜的水接触角, 其中对照组薄膜水接触角为 41.18° (图 3f), 实验组为 52.19° (图 3g)。这说明了 HQC 二聚体

晶界桥的钝化策略提高了钙钛矿薄膜的疏水性, 具有更强的抗水侵蚀能力。进而对未封装的对照和实验器件同时进行了暗态存储稳定性监测, 测试环境为空气氛围 ($25 \pm 5^\circ\text{C}$, $35 \pm 5\%$ 相对湿度)。如图 3h 所示, 实验组器件在进行 1800 小时的暗态存储监测后, 保留了初始 PCE 的 92.2%, 对照组则仅保留了初始 PCE 的 67.8%。这证明了 HQC 的引入显著增强了器件的稳定性。

3.8 钝化机理

如图 4 所示, HQC 中吡啶环上的 N 原子与羧基上的 O 原子具有空间位阻极小的相邻构型, 它们以双齿螯合的协同模式和未配位 Pb^{2+} 发生轨道杂化和电子对共享。同时, HQC 分子 5-位上的高极性羧基极易通过分子间氢键供受体与相邻 HQC 分子上的羧基缩合组装, 这种二聚体空间构型通过分子间作用力在晶界处将离散的钙钛矿晶粒紧密缝合。协同利用上述 HQC 的两种作用机制, 成功实现了更好的钙钛矿结晶质量, 故而, 利用该策略制备的钙钛矿太阳能电池器件取得了优异的光电性能和环境稳定性。

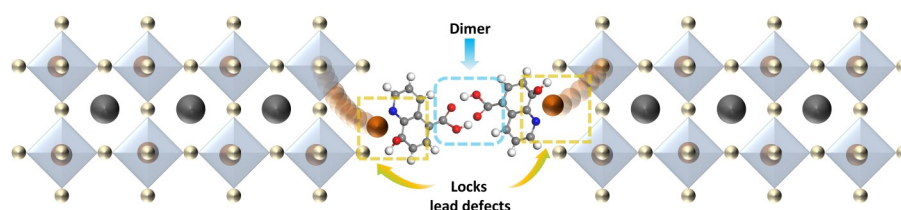


图4 二聚体晶界桥锁定铅缺陷的机理示意图。

Fig4 Schematic mechanism of dimer grain-boundary bridging locking lead defects.

4 结 论

综上所述, 本研究提出一种针对钙钛矿太阳能电池的二聚体晶界桥钝化策略。通过引入具备多重活性位点的小分子 8-羟基喹啉-5-羧酸 (HQC), 利用其高极性羧基的聚合特性, 以及其 8-位上的羟基氧原子与相邻吡啶环上的氮原子易于钙钛矿中铅缺陷双齿螯合的配位特性, 在钙钛矿晶界处搭建了“钙钛矿-HQC (二聚体)-钙钛矿”型钝化分子桥。该策略有效清除了钙钛矿结晶残留

的 PbI_2 缺陷, 提高了钙钛矿晶体的结晶质量。因此, 经过 HQC 处理的器件获得了 24.58% 的光电转化效率 (PCE)。同时, 未封装器件在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$, $35 \pm 5\%$ 相对湿度下暗态存储 1800 小时, 保持了初始效率的 92.2%。

本文 (补充文件及) 专家审稿意见和作者回复内容
下载地址: [\(http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****) (2024**** 为文章稿号)。

参 考 文 献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17):6050-6051.
- [2] 侯显, 刘金龙, 许鹤, 等. 多功能乳酸钝化协助制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池[J]. *发光学报*, 2024, 45(8):

- 1364-1370.
- HOU X, LIU J L, XU H, *et al.* Multifunctional orotic acid passivation for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024,45(8):1364-1370. (in Chinese)
- [3] GARAI R R, METCALF I, NANDI N J, *et al.* Bypassing the yellow phase for extremely stable formamidinium lead iodide perovskite solar cells[J]. *Science* 2026,392(6797):7992.
- [4] 文超,陈茜羽,卢颖婕,等. 双分子钝化埋底界面制备高效钙钛矿太阳能电池[J]. 发光学报, 2024,46(4):721-729.
- WEN C, CHEN Q Y, LU Y J, *et al.* Bimolecularly passivated buried interface for highly efficient perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024,46(4):721-729. (in Chinese)
- [5] CHAI W M, ZHU W D, XI H, *et al.* Buried interface regulation with TbCl_3 for highly-efficient all-inorganic perovskite/silicon tandem solar cells[J]. *Nano-Micro Lett.*, 2025,17(1):244.
- [6] WANG H Y, LI Y, CAI Y, *et al.* Triple-functional hydrazide-based modifier for self-assembled monolayers/perovskite to obtain 26.29%-efficiency inverted ma-free perovskite solar cells[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026,138(8):13535
- [7] LIU T H, LUO C Y, HE R Q, *et al.* Advancing self-assembled molecules toward interface-optimized perovskite solar cells: from one to two[J]. *Adv. Mater.*, 2025,37(48):2502032.
- [8] 陈昕,胡利华,张左林等. 吡啶胺驱动的配位与氢键界面钝化实现高效钙钛矿太阳能电池[J]. 发光学报, 2026,47(05):854-863.
- CHEN X, HU L H, ZHANG Z L, *et al.* Pyridylamine-driven interfacial passivation via coordination and hydrogen bonding enables efficient perovskite solar cells[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026,47(05):854-863. (in Chinese)
- [9] ZHANG L X, ZUO C T, ZHANG M, *et al.* Antisolvent-bathing strategy with ultra-wide processing window for making high-efficiency perovskite solar cells in ambient air[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(1):202506418.
- [10] ZHAO H Y, ZHANG X W, ZHANG K, *et al.* Synergistic self-assembled monolayers reinforce buried interface anchoring for high-efficiency tandem perovskite solar cells[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(1):202504237.
- [11] 周炫,何睿夫,宋军等. 二维/三维异质结构协同钝化提升钙钛矿太阳能电池性能与稳定性[J]. 发光学报, 2026,47(02):340-347.
- ZHOU X, HE R F, SONG J, *et al.* Synergistic passivation via 2D/3D heterostructures for enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026,47(02):340-347. (in Chinese)
- [12] GAO L J, GAO J W, JIA K X, *et al.* Optimizing self-assembled monolayers via boronic acid for high-performance inverted perovskite solar cells[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2025,17(41):57182-57190.
- [13] TIME M, LENA M, FERGY Ü, *et al.* How crystallization additives govern halide perovskite grain growth[J]. *Nat. Commun.*, 2025,16(1):9894.
- [14] 程俊杰,王进,毕伟辉等. 溶剂调控策略用于钙钛矿太阳能电池的空气环境制备[J]. 发光学报, 2024,45(12):2030-2036.
- CHENG J J, WANG J, BI W H, *et al.* Solvent regulation strategy for ambient preparation of perovskite solar cells[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024,45(12):2030-2036. (in Chinese)
- [15] LI Y Z, DONG L L, CAI Y, *et al.* Meticulous design of high-polarity interface material for FACs PbI_3 perovskite solar cells with efficiency of 26.47%[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(26):202504902.
- [16] ENG S C, SHEN Y, HU X M, *et al.* Efficient and stable red perovskite light-emitting diodes via thermodynamic crystallization control [J]. *Adv. Mater.*, 2024,36(44):2410255.
- [17] REN Z X, JIKE D, QIU Y, *et al.* Reactive reconstruction and embedded passivation of heterointerfaces for intrinsically stable perovskite photovoltaics[J]. *Sci. Adv.* 2026,12(23):6596.
- [18] LIU M, ZENG J, WANG J R, *et al.* Amphiphilic molecular binder strengthens atomic layer-deposited SnO_x for reliable perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2026:102431.
- [19] WANG D, LI S S, DING Z J, *et al.* Continuously graded-doped SnO_2 for efficient n-i-p perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2026,654(8117):69-75.
- [20] CHENG T, ZHANG Y, XU Z, *et al.* Atomically dense Sb_2O_3 interlayer for highly stable perovskite photovoltaic modules [J]. *Nat. Photonics*, 2026,20(6):705-713.
- [21] WANG F, ZHANG X, ZENG J F, *et al.* Dimensional control of low-dimensional perovskite hybrids for photovoltaics[J]. *Nat. Commun.*, 2026,17(1):5139.
- [22] FENG B, LI W, CUI Z B, *et al.* ITO nanoparticles to stabilize the self-assembly of hole transport layer in inverted perovskite solar cells[J]. *Adv. Mater.*, 2026,38(9):17573.
- [23] ZHENG Y, ZHAN Z, PANG N, *et al.* Gradient doping for stress-relief in vapor-deposited perovskite film to achieve high-

- performance p-i-n perovskite solar cells with a 23% efficiency[J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(28):2501162.
- [24] HONG J J, ZHENG X T, LUO H W, *et al.* Scalable ambient fabrication of perovskite/silicon tandem solar cells via wet-film intervention[J]. *Joule*, 2025, 10(2):102237.
- [25] WANG J T, SHANG J Q, ZHANG B Y, *et al.* High-performance perovskite solar cells enabled by the guanidine derivative[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2026, 18(4):7652-7660.
- [26] MA Z, HUANG D J, LIU Q Y, *et al.* Excess PbI₂ evolution for triple-cation based perovskite solar cells with 21.9% efficiency[J]. *J. Energy Chem.*, 2022, 66(1):152-160.
- [27] TUMEN-ULZII G, QIN C, KLOTZ D, *et al.* Detrimental effect of unreacted PbI₂ on the long-term stability of perovskite solar cells[J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(16):1905035.
- [28] HU Z L, AN Q Z, XIANG H Y, *et al.* Enhancing the efficiency and stability of triple-cation perovskite solar cells by eliminating excess PbI₂ from the perovskite/hole transport layer interface[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(49):54824-54832.
- [29] ZHUANG Q X, XU Z Y, LI H Y, *et al.* Molecular polymerization strategy for stable perovskite solar cells with low lead leakage[J]. *Sci. Adv.*, 2025, 11(19):7318.
- [30] ZHANG X S, LIU F D, YANG Z Q, *et al.* Buried interface modification using PEACl for efficient and stable inverted solar cells[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(33):24231.
- [31] JIANG J H, LIU X, ZHOU J. Defect passivation and improving interfacial contact via 8-hydroxyquinoline for the high-efficient perovskite solar cells[J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 515(1):163750.
- [32] WANG B, LIU F Z, FENG F X, *et al.* Ruddlesden – Popper Perovskite Nanocrystals as Interface Modification Layer for Efficient Perovskite Solar Cells[J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(15):4512-4520.
- [33] JIN J L, ZHANG, Z H, LIANG W Q, *et al.* Residual Strain Evolution in Perovskite Solar Cells throughout Fabrication to Operation: Mechanisms, Characterization, and Regulation[J]. *Adv. Mater.*, 38(14):16470.
- [34] LIANG Z, XU H F, HUANG Z D, *et al.* Suppression of PCBM dimer formation in inverted perovskite solar cells[J]. *Nat. Mater.*, 2026, 25(2):267-274.
- [35] URBANOVÁ M, SETNÍČKAV, DEVLIN J, *et al.* Determination of molecular structure in solution using vibrational circular dichroism spectroscopy: the supramolecular tetramer of s -2, 2' -dimethyl-biphenyl-6, 6' -dicarboxylic acid[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(18):6700-6711.
- [36] WEN C, WANG L D, LIU J P, *et al.* Synergistic passivation and iodine management enable enhanced efficiency and stability in binary passivated perovskite solar cells[J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 500(1):156985.
- [37] GUI J J, WANG Y P, XU Y P, *et al.* High-performance perovskite solar cell based on self-assembled bridging buried substrate by siloxane treatment[J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 525(1):170499.
- [38] 汪海俊, 王进, 吕俊等. 真空热蒸发 LiF 钝化策略制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池[J]. *发光学报*, 2025, 46(11):2055-2062.
- WANG H J, WANG J, LYU J, *et al.* Fabrication of highly efficient and stable perovskite solar cells by vacuum thermal evaporation of lif passivating interface[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(11):2055-2062. (in Chinese)



吕绪远(2000–), 男, 山东阳谷人, 硕士研究生, 2022 年于青岛大学获得学士学位, 现就读于福州大学先进制造学院, 从事钙钛矿光电器件的研究。
E-mail: lvxuyuan2000@163.com.



林坚普(1989–), 男, 福建泉州人, 博士, 副教授, 2019 年于福州大学获得博士学位, 主要从事新型显示技术、图像处理技术、电子纸驱动与集成等方面的研究。E-mail: ljp@fzu.edu.cn.



苏子生(1981–), 男, 福建闽清人, 博士, 教授, 2009 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事有机光电材料与器件的研究。
E-mail: suzs@qztc.edu.cn.