高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于氨基酸衍生物盐酸盐添加剂制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池

胡　蝶，孙　庆，孟祥歆，凌锦翔，成　彬，康博南
（吉林大学电子科学与工程学院，集成光电子国家重点实验室，长春 130012）

摘要　钙钛矿太阳能电池的快速发展使其成为新能源领域最具竞争力的光伏器件之一，然而，其在功率转换效率(PCE)和稳定性方面仍有很大的改进空间．本文引入*D*-苯基甘氨酸甲酯盐酸盐(PGMECl)作为钙钛矿中的添加剂，PGMECl含有的苯环、酯基、—NH_3^+末端和Cl^-离子等多个官能团共同作用，可与未配位的Pb^{2+}反应，钝化钙钛矿中的缺陷，使钙钛矿晶粒更加致密、表面粗糙度下降、电荷载流子的非辐射复合减少，并通过调整能级排列，使其更适合在倒置钙钛矿太阳能电池中传输电荷．实验结果表明，PGMECl改性器件的冠军效率为21.04%，远高于基础器件(17.79%)．迟滞的减少也说明离子迁移的减少．含有PGMECl添加剂的器件在空气中[相对湿度(RH)为(40±5)%]黑暗条件下未封装老化1000 h后，功率转换效率仍可保持初始效率的70%，而基础器件在保存500 h后效率降至50%．

关键词　*D*-苯基甘氨酸甲酯盐酸盐；钙钛矿太阳能电池；功率转换效率；稳定性
中图分类号　O646；O649.4　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240044

Preparation of Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Based on Amino Acid Derivative Hydrochloride Additives

HU Die, SUN Qing, MENG Xiangxin, LING Jinxiang, CHENG Bin, KANG Bonan*
(*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics*, *College of Electronic Science and Engineering*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *China*)

Abstract　The rapid development of perovskite solar cells(PSCs) has made them one of the most competitive photovoltaic devices in the field of new energy. However, there is still great room for improvement in photoelectric conversion efficiency (PCE) and stability. Here, an amino acid derivative hydrochloride was introduced as an additive in perovskite, *D*-phenylglycine methyl ester hydrochloride(PGMECl). PGMECl contains a benzene ring, an ester group, —NH_3^+ terminal and Cl^- ions. The multiple functional groups worked together to react with uncoordinated Pb^{2+}, passivating defects in perovskite. The perovskite grains became denser, surface roughness decreased, and non-radiative recombination of charge carriers was reduced. By adjusting the energy level arrangement, it is more suitable for charge transfer in inverted perovskite solar cells. The results showed that the champion power conversion efficiency(PCE) of PGMECl modification device is 21.04%, which is much higher than that of control devices(17.79%). The decrease in hysteresis effect also indicates a decrease in ion migration. Under unencapsulated conditions, devices containing PGMECl additives can still maintain a PCE of 70% of the initial efficiency after aging

收稿日期: 2024-01-23. 网络首发日期: 2024-03-13.
联系人简介: 康博南, 男, 博士, 教授, 主要从事钙钛矿太阳能电池与发光二极管方面的研究. E-mail: kangbn@jlu.edu.cn
基金项目: 吉林省科技发展计划重点研究项目(批准号: 20210203017SF)、有机光电子与分子工程教育部重点实验室开放基金(批准号: 5322300122)和超分子结构与材料国家重点实验室开放项目(批准号: sklssm201809)资助.
Supported by the Key Research and Development Projects of Science and Technology Development Plan of Jilin Province, China (No.20210203017SF), the Open Fund of the Key Lab of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of Ministry of Education, China (No.53223000122) and the Open Project of the State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, China(No.sklssm201809).

in the dark in air[(40±5)% relative humidity(RH)] for 1000 h, while the efficiency of the basic device decreases to 50% after 500 h of storage.

Keywords *D*-phenylglycine methyl ester hydrochloride; Perovskite solar cell; Power conversion efficiency; Stability

近十几年来，钙钛矿太阳能电池(PSC)的功率转换效率(PCE)已达到了26.1%以上，可与日常生活中应用广泛的硅基太阳能电池的效率相媲美[1]. 与其它光吸收层相比，钙钛矿具有可调带隙[2]、长载流子扩散长度[3,4]、低激子结合能[5,6]和低成本等优点. 目前，关于钙钛矿电池的制备方法大致可分为一步旋涂法、两步旋涂法、蒸镀法和蒸发辅助旋涂法4类. 其中，旋涂法为实验室常用的制备钙钛矿薄膜的方法，旋涂法分为一步法和两步法. 一步法的优点之一是操作简单，但形成的膜的均匀性较差，并且存在许多形态缺陷，尤其是在晶界(GB)和界面处[7]. 导致载流子的非辐射复合，最终降低PSC的填充因子(FF)和开路电压(V_{OC}). 因此，优化钙钛矿形貌和晶体质量对获得高性能PSCs具有重要意义[8]. 同时，为了使钙钛矿太阳能电池在户外长期使用，有必要提高器件的长期稳定性. 其影响因素有光、热和湿度等[9].

为了提高光电转换效率和稳定性，常用的措施包括成分工程[10]、反溶剂工程[11]、梯度退火[12]、添加剂工程[13]、溶剂工程[14,15]、尺寸工程[16~18]和界面工程[19~21]等. Daboczi等[22]通过改变钙钛矿中的Br含量来减少界面处的能带弯曲，最终排列能级，促进电荷转移. 然而，这种方法可能会增加钙钛矿膜的体缺陷密度，进一步加剧非辐射复合. 当使用尺寸工程时，二维钙钛矿相的载流子传输效率不如三维钙钛矿相，会降低光伏性能[23]. 添加剂工程通常用于钝化本体缺陷，抑制本体的非辐射复合，并有效增强V_{OC}. 常见的添加剂包括路易斯酸或碱[24,25]、离子液体[26]和量子点[27]等. 如Zong等[28]通过在钙钛矿的前驱体中添加$BaCl_2$来降低钙钛矿的结晶速率以提高膜的质量. 但使用的添加剂仅钝化一种缺陷[29]. 为了实现大量缺陷的钝化，考虑使用含有多个官能团的钝化剂.

本文使用含有苯环、酯基、—NH_3^+末端和Cl^-离子的*D*-苯基甘氨酸甲酯盐酸盐(PGMECl)作为多功能添加剂对钙钛矿膜进行了优化. 这些官能团可以通过配位效应和静电相互作用钝化各种缺陷，从而提高钙钛矿薄膜的质量，V_{OC}从1.07 V增至1.134 V，且短路电流(J_{SC})从21.324 mA/cm^{2}增至22.883 mA/cm^2，PCE从17.79%增至21.04%. 此外，对于在空气中储存1000 h的未封装器件，PCE保持在原始PCE的70%以上，器件的稳定性大大提高.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化铟锡(ITO)/玻璃，华南科技有限公司；碘化铅(II)(PbI_2，纯度99.99%)、甲基碘化铵(MAI，纯度99.99%)、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA，纯度99.99%)、6,6-苯基-C_{61}-丁酸甲酯($PC_{61}BM$，纯度99%)和浴铜灵(BCP，纯度99.99%)，西安宝莱特科技有限公司；*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF，纯度99.99%)和氯苯(CB，纯度99.99%)，百灵威科技有限公司；二甲基亚砜(DMSO，纯度99.99%)，阿法埃莎(中国)化学有限公司；2-苯基甘氨酸甲酯盐酸盐(PGMECl，纯度98%)，阿拉丁试剂公司；甲苯(纯度99.5%)、乙醇(分析纯)和丙酮(纯度99.5%)，天津化工试剂有限公司；银丝(Ag，纯度99.999%)，北京物理研究所；去离子水(电导率为20 μS/cm).

Keithley 2400 Source Meter型数字源表，泰克科技(中国)有限公司；SAN-EI ELECTRIC太阳光模拟器(AM 1.5G，100 mW/cm^2)，巨力光电(北京)科技有限公司；AXS D8型X射线衍射仪(XRD)，美国Bruker公司；UV2550型紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)，日本岛津公司；Crowntech Q Test Station 1000AD型太阳电池量子效率测试系统(EQE)，美国颐光科技有限公司；ESCALAB 220i-XL型X射线光电子能谱仪(XPS)和ESCALAB 250XI型紫外光电子能谱仪(UPS)，美国赛默飞世尔科技公司；JSM7610F型扫描电子显微镜(SEM)，捷欧路(北京)科贸有限公司；iHR550型单色仪，法国HORIBA公司；MFP-3D型原子力显微镜(AFM)，美国牛津仪器公司.

1.2 实验过程

1.2.1 钙钛矿前驱体溶液的制备 通过溶液法将1.1 mol/L PbI_2与MAI加入到体积比为6∶1的DMF/DMSO中，搅拌溶解后将其作为基础的前驱体溶液，后文以参比溶液命名．直接向参比溶液中加入不同浓度(0.3%，0.5%和1.0%，相对于Pb的摩尔分数)的PGMECl搅拌溶解，将其作为优化的前驱体溶液．未经特殊说明，优化溶液的浓度均取0.5%.

1.2.2 钙钛矿太阳能电池的制备 首先将ITO/玻璃清洗干净，分别用甲苯、丙酮、去离子水和乙醇依次超声波清洗20 min．用氮气枪吹干，然后用O_2-plasma等离子体处理10 min．将基底移入氮气手套箱．将2 mg/mL PTAA的甲苯溶液在ITO上以5000 r/min转速旋涂30 s，然后转移到加热台上，在100 ℃下加热10 min．待薄膜冷却20 min后，将所制备的钙钛矿前驱体溶液分别以2000 r/min的转速旋涂10 s和5000 r/min的转速旋涂30 s，第20 s时悬滴氯苯．将钙钛矿在100 ℃下退火20 min．静置钙钛矿膜20 min后，将20 mg/mL $PC_{61}BM$的氯苯溶液和0.5 mg/mL BCP的异丙醇溶液分别在2000和5000 r/min下旋涂40和30 s，在70 ℃下退火5 min．最后，将厚度为100 nm的Ag电极蒸发在BCP层上，完成整个器件的制作．每个器件的有效面积限制为0.05 cm^2．器件结构如图1所示．

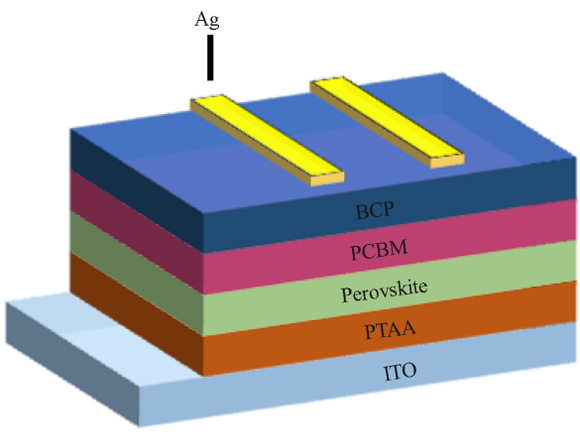


Fig. 1 Schematic diagram of PSC structure

2 结果与讨论

2.1 钙钛矿薄膜的表征

PGMECl的分子式如图2(A)所示．为了证明PGMECl分子和钙钛矿之间的化学相互作用，使用XPS测试了钙钛矿薄膜[图2(B)]．为了便于区分，将无添加剂的薄膜称为基础膜，具有PGMECl的膜称为目标膜．Pb_{4f}和I_{3d}特征峰的高分辨率XPS谱图分别见图2(C)和(D)．与基础膜相比，$Pb_{4f_{7/2}}$和$Pb_{4f_{5/2}}$峰向较低的结合能移动，表明未配位的Pb^{2+}离子接受来自PGMECl的电子对[30,31]．类似地，I^-的两个峰向较低的结合能移动，可归因于不配位的Pb^{2+}引起的链式反应[32]．这为PGMECl中带负电荷缺陷的钝化提供了证据．Cl_{2p}的特征峰如图S1(见本文支持信息)所示，优化前后的钙钛矿薄膜均没有明显的Cl_{2p}信号，因为氯离子会在退火过程中挥发而不进入钙钛矿晶格，这种现象已多有报道[28]．图S2(见本文支持信息)显示了N_{1s}的高分辨率XPS谱图，402 eV处的峰对应于$MAPbI_3$钙钛矿相中的N—H键[33]，峰值的移动说明PGMECl与钙钛矿之间发生作用．C_{1s}的高分辨率XPS能谱如图S3(见本文支持信息)所示，284.8和286 eV处的2个峰分别归属于钙钛矿畴晶界处形成的一些非钙钛矿物质(C—C)和钙钛矿的C—N[33]．优化后的薄膜在288.2 eV处有一个弱峰，归属于PGMECl的O═C—O．O═C—O在PGMECl中的高极化特性可以通过离子键与Pb^{2+}进行强配位．基础器件在此处也检测出一个极小的峰，可能是钙钛矿薄膜受到污染所致[34]．O_{1s} XPS能谱如图S4(见本文支持信息)所示，在基础膜中，由于受到污染等原因，也检测到了氧[35]．优化的膜中O强度更高，说明薄膜表面存在添加剂．

通过SEM对钙钛矿膜的表面进行表征[图3(A)和(B)]．通过分析SEM照片中的晶粒尺寸，基础膜和目标膜的统计分布分别如图3(C)和(D)所示．可见，PGMECl的加入仅略微增加了晶粒尺寸，可能是

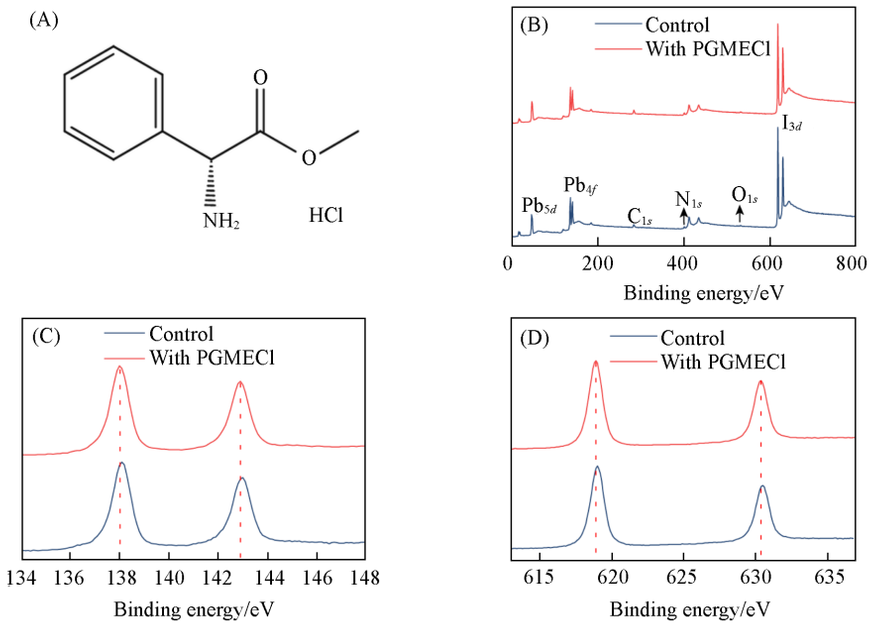


Fig. 2 Molecular structure of PGMECl(A), XPS spectra of the perovskite films(B), high-resolution XPS spectra of Pb_{4f}(C), I_{3d}(D) core level measured on the $MAPbI_3$ with and without PGMECl

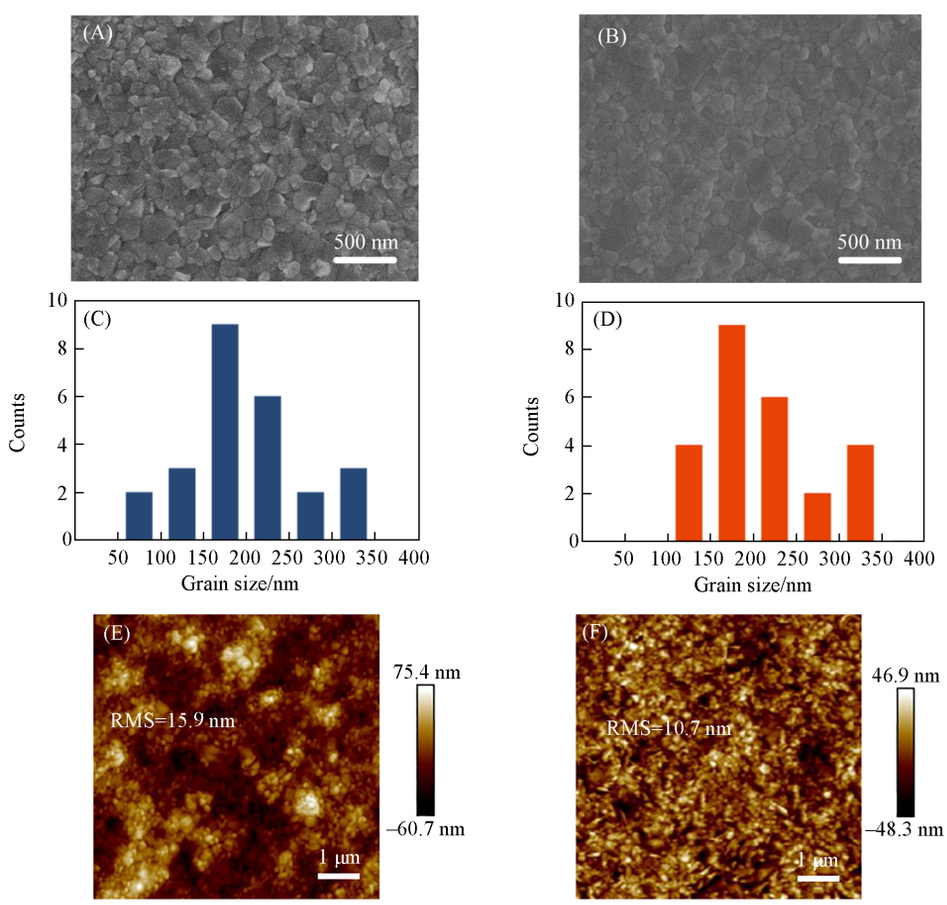


Fig. 3 SEM images(A, B), the corresponding size distributions of the grains(C, D) and AFM images (E, F) of control perovskite film(A, C, E) and target perovskite film(B, D, F)

由于Cl^-的加入导致结晶动力学较慢. 由于Cl^-比I^-更具电负性, Pb—Cl键比Pb—I键具有更强烈的相互作用, 并且钙钛矿前驱体优先与Cl^-发生相互作用, 先形成$MAPbCl_3$, 后转化为$MAPbI_3$[36]. 与晶粒尺寸的微小变化相比, 晶粒形态的变化更大. 原始钙钛矿膜的表面尖锐有棱角. 经PGMECl改性后, 样品变

钝，晶粒分布均匀致密．晶界的减少，即表明潜在的非辐射复合中心的减少．为了证明这一点，通过原子力显微镜(AFM)进一步表征钙钛矿膜的表面，以获得表面粗糙度[图3(E)和(F)]，3D模型如图S5(见本文支持信息)所示．随着PGMECl的引入，钙钛矿膜的均方根(RMS)从15.9 nm降至10.7 nm，说明表面更加平整光滑，有利于与电子传输层更好地接触．

为了探索添加PGMECL对钙钛矿膜结晶的影响，对在ITO/PTAA上制备的钙钛矿薄膜进行了XRD测试(图4)．可见，较为突出的3个主峰分别位于14.27°，28.55°和32.05°处，分别对应于(100)，(200)和(210)晶面．与基础膜相比，优化后的钙钛矿膜没有观察到新的峰．且钙钛矿的特征峰在2θ上没有位移，表明添加剂阳离子存在于GB或晶粒表面，而不是3D钙钛矿晶格，即PGMECl不会改变晶体结构，这与添加剂阳离子的离子半径较大有关[37,38]．同时添加0.5% PGMECl的薄膜，I(100)和I(210)之间的XRD强度比从原始$MAPbI_3$膜的1.35增加到2.00，表明优化膜的晶体取向显著改善[39]．与之前关于降低表面粗糙度的结论一致．

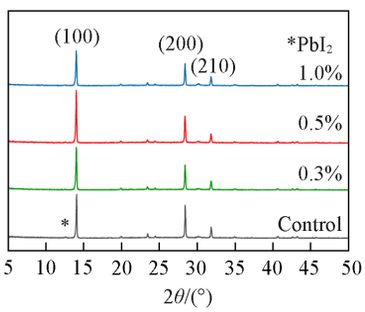


Fig. 4　XRD patterns of perovskite films without and with PGMECl passivation under different concentrations

2.2　钙钛矿薄膜的光吸收性能

钙钛矿薄膜光吸收性能的提升有利于短路电流的提升[40]．图5(A)显示了钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱．PGMECl的加入使钙钛矿膜的吸收略有增加，说明钙钛矿膜结晶度有一定提升．图5(B)为对应的Tauc图，可以得到优化前后带隙宽度均为1.58 eV．

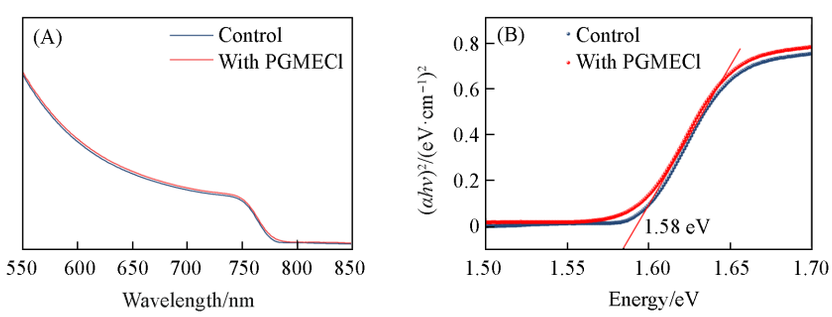


Fig. 5　UV-Vis spectra of control and target perovskite films(A) and corresponding Tauc diagram(B)

2.3　钙钛矿太阳能电池的能级结构

通过紫外光电子能谱(UPS)研究了PGMECl对光学吸收层能带结构的影响[图6(A)和(B)]．随着PGMECl的加入，钙钛矿膜的功函数(W_F)从4.99 eV(相对于真空)降至4.82 eV[41]，如图6(A)和图S6(见本文支持信息)所示．钙钛矿太阳能电池的每个功能层的能级排列可以通过将UPS数据与图6(B)

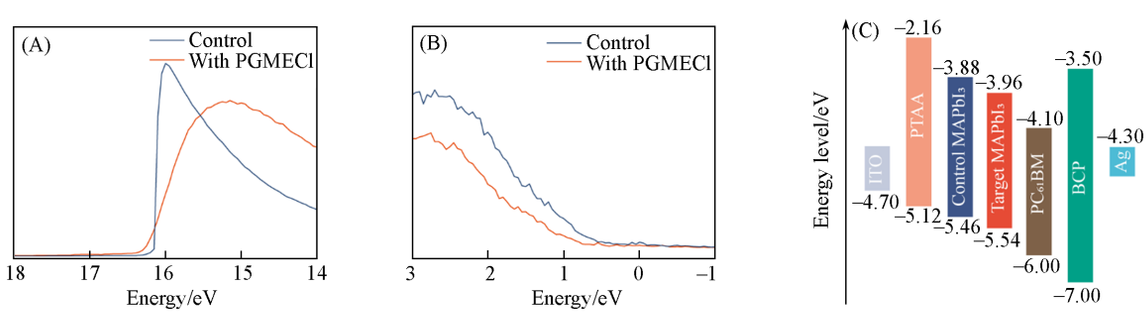


Fig. 6　Secondary electron cut-off(A) and valence band regions(B) of UPS spectra for the perovskite films, energy level diagram of the PSCs(C)

(A) W_F(control): 4.99 eV, W_F(with PGMECl): 4.82 eV; (B) VBM(control): 0.47 eV, VBM(with PGMECl): 0.72 eV.

获得的钙钛矿价带最大值(VBM)相结合来获得. 从图6(C)可见, PGMECl的添加导致钙钛矿层和$PC_{61}BM$层之间更好的能级排列. 梯度排列对电子传输更好, 有助于在异质结处产生更小的电压损失以提取电子.

2.4 钙钛矿膜的缺陷钝化

由于钙钛矿晶界处的缺陷密度很高, 可认为PGMECl具有很大的缺陷钝化潜力. 因此, 记录光致发光(PL)光谱以研究PGMECl对钙钛矿膜缺陷的影响. 由图7(A)可见, PGMECl优化后的钙钛矿膜的PL强度高于基础膜, 表明非辐射复合减少. 对ITO/钙钛矿进行时间分辨光致发光(TRPL)表征[图7(B)], 通过双指数拟合获得载流子寿命[$I(t)$], 计算如下:

$$I(t)=f_1e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)}+f_2e^{\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}+B \tag{1}$$

式中: f_1和f_2分别为两个衰减分量的相对振幅; t(ns)为时间; τ_1和τ_2(ns)分别为两个不同的载流子衰变时间, 对应于不同的复合机制. τ_1是快衰变寿命, 表示钙钛矿表面的电荷捕获过程; τ_2是慢衰变寿命, 代表体中的去捕获或复合过程[42]. τ_{ave}表示平均寿命, 计算如下:

$$\tau_{ave}=\frac{f_1\tau_1^2+f_2\tau_2^2}{f_1\tau_1+f_2\tau_2} \tag{2}$$

拟合参数总结列于表S1(见本文支持信息)中. 根据公式计算, PGMECl优化后的平均寿命增加了数倍, 表明钙钛矿膜的缺陷浓度降低.

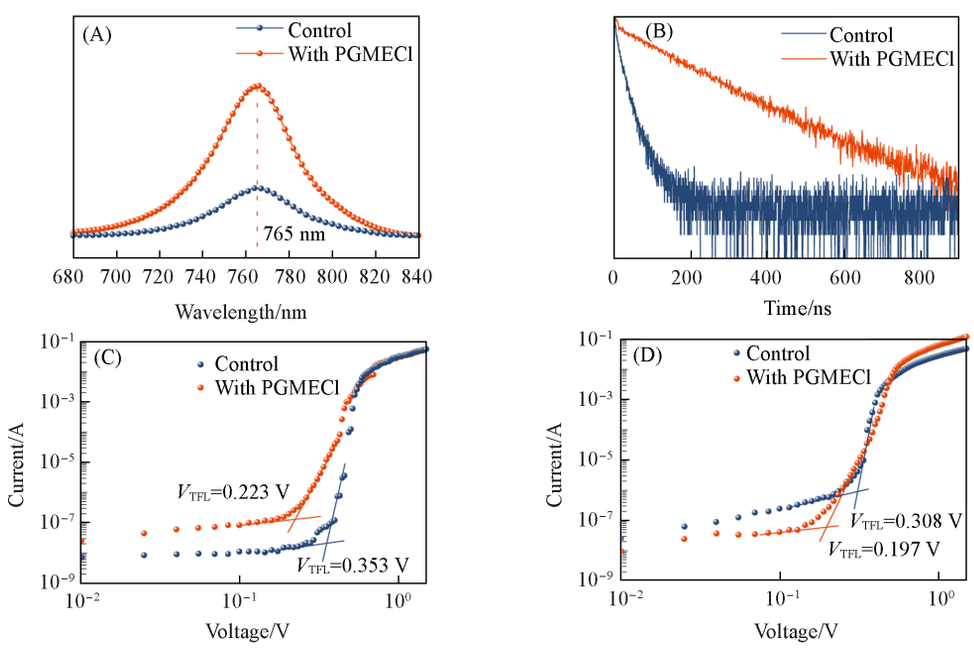


Fig. 7 Steady-state(A) and time-resolved(B) PL spectra of the perovskite films deposited on ITO/glass substrates, dark *J-V* curves of the electron-only devices(C) and the hole-only devices(D)

陷阱密度(N_{trap})可以通过在不同偏压下使用空间电荷限制电流(SCLC)来获得[43]. 制备具有ITO/SnO_2/钙钛矿/$PC_{61}BM$/BCP/Ag结构的纯电子器件, 并在黑暗中测试了其电流密度-电压曲线[图7(C)]. 通过比较优化前后器件的陷阱填充电压(V_{TFL}), 获得了两种不同的电子缺陷态密度. 计算如下:

$$N_{trap}=\frac{2\varepsilon\varepsilon_0V_{TFL}}{eL^2} \tag{3}$$

式中: e为基本电荷; L(nm)为钙钛矿膜的厚度, 具体值可以从截面的SEM照片中获得(图S7, 见本文支持信息); ε为$MAPbI_3$的相对介电常数; ε_0为真空介电常数. V_{TFL}的减小导致N_{trap}的减小. 类似地, 制备了具有ITO/PTAA/钙钛矿/P3HT/Ag结构的纯空穴器件, 以获得空穴缺陷态密度N_{trap}. 在黑暗中测试的电流密度-电压曲线[图7(D)], 可见, 空穴陷阱缺陷的数量减少了. 具体数值列于表S2(见本文支持信息).

2.5 钙钛矿太阳能电池的电荷转移与复合

为了阐明器件中的电荷转移和复合，并解释V_{OC}的增强，制备了ITO/PTAA/钙钛矿/$PC_{61}BM$/BCP/Ag结构器件，并进行了一系列瞬态光电压(TPV)、瞬态光电流(TPC)和电化学阻抗谱(EIS)测试．使用指数函数拟合参比器件和优化器件的衰变动力学．图8(A)为TPV衰减曲线，可见，基础器件的TPV衰变时间为36.99 μs，而优化的器件的衰变寿命显著增加，为113.28 μs，表明减少了不必要的界面载流子复合有利于改善V_{OC}[44]．图8(B)为TPC曲线，可以看到，目标器件的光电流衰减(0.24 μs)比控制器件(0.38 μs)更快，证实了PGMECl的添加有利于器件更快的电荷传输[45]．

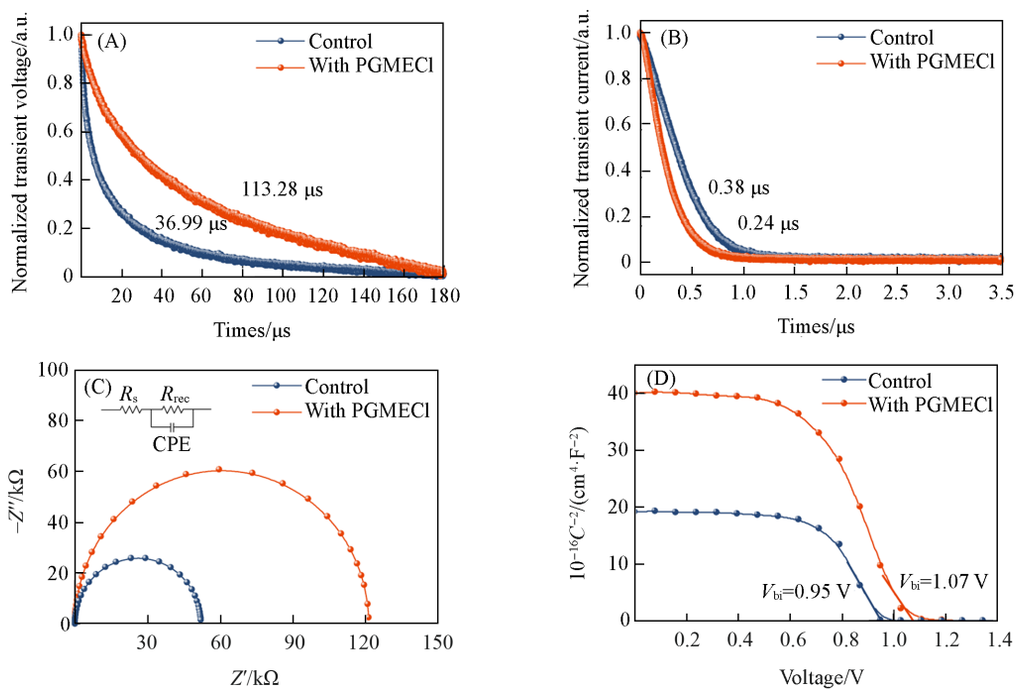


Fig. 8 Transient photovoltage characteristics(A) and transient photocurrent characteristics(B) of control device and target device, Nyquist plots of the control device and the device with PGMECl additive (C), Mott-Schottky plots of PSCs prepared with and without PGMECl treatment(D)

Inset of (C): equivalent currunt diagram.

此外，通过阻抗测试获得奈奎斯特图[图8(C)]，插图为等效电路图(R_s为载流子的界面传输电阻，CPE为常相位元件)．通过拟合可见，优化后的电池具有更大的复合电阻(R_{rec})．R_{rec}表示PSC中电荷载流子重组的容易程度．其越低，电荷载流子就越容易重组．相反，如果R_{rec}增加，最终将有利于电荷转移．同时，通过测量电容-电压(*C*-*V*)来评估器件内部的内置电场(V_{bi})[图8(D)]．可见，添加PGMECl后，V_{bi}从0.95 V增至1.07 V，表明器件内电荷分离的驱动力更强．这也解释了V_{OC}的改善．上述测试结果证明了钙钛矿层中缺陷的有效缓解．

2.6 钙钛矿太阳能电池的光电性能

根据之前的分析可见，PGMECl对钙钛矿薄膜的影响有助于提高太阳能电池的光电性能，为了进一步验证此观点，将不同浓度的PGMECl添加到钙钛矿前驱体溶液中，对制备的PSC进行*J*-*V*测试[图9(A)]，最终光伏参数列于表1．可见，当PGMECl浓度为0.5%时，PCE达到最高，为21.04%，V_{OC}达到1.134 V，J_{SC}为22.883 mA/cm^2，FF为81.07%．而基础器件的PCE仅为17.79%，V_{OC}为1.108 V，J_{SC}为21.324 mA/cm^2，FF为75.26%．图9(B)为基础器件以及含有0.5% PGMECl添加剂的器件的外量子效率(EQE)谱图，可见，含有PGMECl的器件的积分光电流密度更高，与从*J*-*V*曲线获得的J_{SC}非常一致．另外，对基础和优化的PSC进行正向和反向*J*-*V*曲线测试[图9(C)]．光伏参数列于表2．优化后的冠军装置相比于基础器件，迟滞效应(HI)明显降低．迟滞是由缺陷、载流子捕获和电容效应

引起的[46,47]，这验证了添加PGMECl后减少了钙钛矿膜中的缺陷[48].

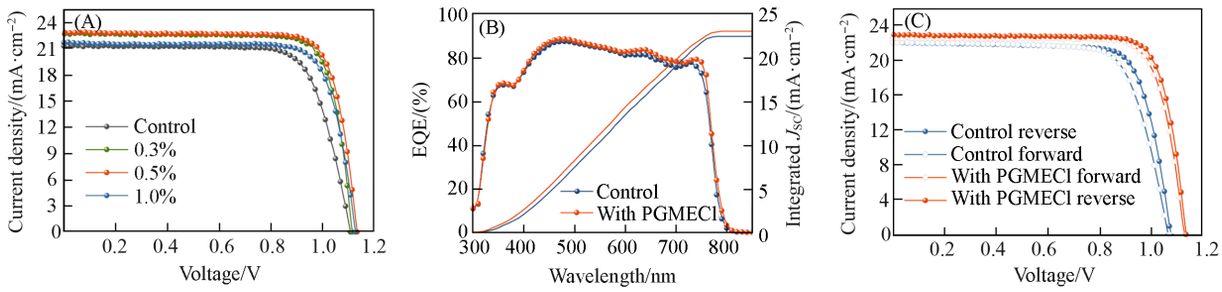


Fig. 9 ***J*-*V* curves of PSC after adding perovskite with different concentrations of PGMECl(A), EQE spectra of the control and target devices(B), reverse and forward scan *J*-*V* curves of the best PSCs with and without PGMECl(C)**

Table 1 Parameters of the PSCs with different amounts of PGMECl

PSC	V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF(%)	PCE(%)
Control	1.108	21.324	75.26	17.79
With 0.3% PGMECl	1.114	22.653	81.68	20.61
With 0.5% PGMECl	1.134	22.883	81.07	21.04
With 1.0% PGMECl	1.128	21.733	79.06	19.38

Table 2 Champion performance of devices prepared with and without PGMECl treatment measured under reverse and forward scan

PSCs	Scan direction	V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF(%)	PCE(%)	HI
Control	Reverse	1.074	22.019	78.76	18.63	4.8
	Forward	1.064	21.971	75.86	17.73	
With PGMECl	Reverse	1.134	22.883	81.07	21.04	3.7
	Forward	1.128	22.571	79.17	20.26	

2.7 钙钛矿太阳能电池的稳定性

进一步研究了PGMECl添加剂对PSCs空气稳定性的影响. 图10显示了在空气中[相对湿度(RH)为(40±5)%]黑暗条件下，没有封装的器件存放1000 h后的归一化PCE值. 具有PGMECl添加剂的器件在老化1000 h后保持其初始PCE的约70%，而原始PSC的PCE在500 h时降至50%. 稳定性的提升可能是源自PGMECl与钙钛矿发生反应，使钙钛矿的晶界缺陷钝化，并附着在钙钛矿膜表面，同时PGMECl中的苯环作为疏水官能团也能阻挡水对钙钛矿膜的侵蚀. 图10插图为钙钛矿膜表面水接触角的测试结果，可以看出，目标膜与水的接触角更大，验证了其疏水性更强.

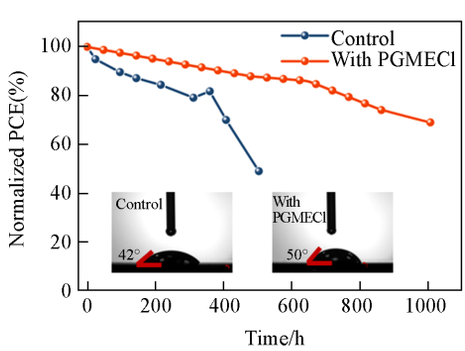


Fig. 10 Stability of the control device and the target device under ambient conditions[(40±5)% RH] aging for 1000 h

Inset: water contact angles of the corresponding perovskite films.

3 结　　论

将含有多个官能团的PGMECl引入钙钛矿前驱体溶液中，与未配位的Pb^{2+}反应，钝化钙钛矿薄膜的缺陷，使晶粒分布更加致密、晶体结晶度更好、器件的缺陷态密度降低、器件的能级结构更加匹配及载流子传输加快. 最终，器件的PCE从17.79%提升到21.04%. 另外，由于添加剂的使用，钙钛矿膜疏水性增强，器件在空气中黑暗条件下老化1000 h，仍能保持初始PCE的70%. 通过引入添加剂制备

$MAPbI_3$钙钛矿膜这种简单有效的策略，可以很好地提高钙钛矿晶体的质量和稳定性，有利于未来PSCs的商业化.

支持信息见http: //www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240044.

参 考 文 献

[1] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(17), 6050—6051
[2] Xu F., Zhang M., Li Z. K., Yang X. Y., Zhu R., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*(13), 2203911
[3] Shi D., Adinolfi V., Comin R., Yuan M. J., Alarousu E., Buin A., Chen Y., Hoogland S., Rothenberger A., Katsiev K., Losovyj Y., Zhang X., Dowben P. A., Mohammed O. F., Sargent E. H., Bakr O. M., *Science*, **2015**, *347*(6221), 519—522
[4] Tong J. H., Song Z. N., Kim D. H., Chen X. H., Chen C., Palmstrom A. F., Ndione P. F., Reese M. O., Dunfield S. P., Reid O. G., Liu J., Zhang F., Harvey S. P., Li Z., Christensen S. T., Teeter G., Zhao D. W., Al-Jassim M. M., van Hest M., Beard M. C., Shaheen S. E., Berry J. J., Yan Y. F., Zhu K., *Science*, **2019**, *364*(6439), 475
[5] Miyata A., Mitioglu A., Plochocka P., Portugall O., Wang J. T. W., Stranks S. D., Snaith H. J., Nicholas R. J., *Nat. Phys.*, **2015**, *11*(7), 582—594
[6] Miao Z. P., Cao Q. L., Peng S. H., Zhu H., Yuan F. F., Liang Y. C., Zhang T., Zhao R. D., Li P. W., Zhang Y. Q., Song Y. L., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *34*(4), 2311135
[7] Ball J. M., Petrozza A., *Nat. Energy*, **2016**, *1*, 1—13
[8] Jiang Q., Tong J., Xian Y., Kerner R. A., Dunfield S. P., Xiao C., Scheidt R. A., Kuciauskas D., Wang X., Hautzinger M. P., Tirawat R., Beard M. C., Fenning D. P., Berry J. J., Larson B. W., Yan Y., Zhu K., *Nature*, **2022**, *611*(7935), 278—283
[9] Zhou J., Liu Z., Yu P., Tong G., Chen R., Ono L. K., Chen R., Wang H., Ren F., Liu S., Wang J., Lan Z., Qi Y., Chen W., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 6120
[10] Lin D. X., Zhan Z. Y., Huang X. L., Liu P. Y., Xie W. G., *Mater. Today Adv.*, **2022**, *16*, 100277
[11] Troughton J., Hooper K., Watson T. M., *Nano Energy*, **2017**, *39*, 60—68
[12] Zhang T. Y., Chen Y. T., Kan M., Xu S. M., Miao Y. F., Wang X. T., Ren M., Chen H. R., Liu X. M., Zhao Y. X., *Research*, **2021**, *2021*, 9765106
[13] Hassan A. L., Wang Z. J., Ahn Y. H., Azam M., Khan A. A., Farooq U., Zubair M., Cao Y., *Nano Energy*, **2022**, *101*, 107579
[14] Chao L. F., Niu T. T., Gao W. Y., Ran C. X., Song L., Chen Y. H., Huang W., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(14), 2005410
[15] Rezaee E., Zhang W., Silva S. R. P., *Small*, **2021**, *17*(25), 2008145
[16] Mahmud M. A., Duong T., Peng J., Wu Y. L., Shen H. P., Walter D., Nguyen H. T., Mozaffari N., Tabi G. D., Catchpole K. R., Weber K. J., White T. P., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(3), 2009164
[17] Cao D. H., Stoumpos C. C., Yokoyama T., Logsdon J. L., Song T. B., Farha O. K., Wasielewski M. R., Hupp J. T., Kanatzidis M. G., *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*(5), 982—990
[18] Wang H. L., Pan Y. Y., Li X. G., Shi Z. J., Zhang X., Shen T. Y., Tang Y., Fan W. Y., Zhang Y. C., Liu F. C., Wang Y. X., Liu K., Wang Y. Y., Li C. Y., Hu T. X., Deng L. L., Wang J., Yu A. R., Dong H. L., Yang Y. G., Xue L., Shi L., Zhan Y. Q., *ACS Energy Lett.*, **2022**, *7*(10), 3187—3196
[19] Wu P. F., Wang S. R., Heo J. H., Liu H. L., Chen X. H., Li X. G., Zhang F., *Nano-Micro Lett.*, **2023**, *15*(1), 114
[20] Xiong J., Liu N. H., Hu X. T., Qi Y. F., Liu W. Z., Dai J. Q., Zhang Y. S., Dai Z. J., Zhang X. W., Huang Y., Zhang Z. L., Dai Q. L., Zhang J., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*(33), 2201787
[21] Liu C., Huang K. X., Hu B. H., Li Y. R., Zhang L. Z., Zhou X. Y., Liu Y. L., Liu Z. X., Sheng Y. F., Chen S., Wang X. Z., Xu B. M., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(22), 2212698
[22] Daboczi M., Ratnasingham S. R., Mohan L., Pu C. F., Hamilton I., Chin Y. C., McLachlan M. A., Kim J. S., *ACS Energy Lett.*, **2021**, *6*(11), 3970—3981
[23] Gong J., Hao M. W., Zhang Y. L., Liu M. Z., Zhou Y. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(10), 2112022
[24] Lee J. W., Bae S. H., Hsieh Y. T., De Marco N., Wang M. K., Sun P. Y., Yang Y., *Chem*, **2017**, *3*(2), 290—302
[25] Noel N. K., Abate A., Stranks S. D., Parrott E. S., Burlakov V. M., Goriely A., Snaith H. J., *ACS Nano*, **2014**, *8*(10), 9815—9821
[26] Bai S., Da P. M., Li C., Wang Z. P., Yuan Z. C., Fu F., Kawecki M., Liu X. J., Sakai N., Wang J. T. W., Huettner S., Buecheler S., Fahlman M., Gao F., Snaith H. J., *Nature*, **2019**, *571*(7764), 245
[27] Ye M. D., Biesold G. M., Zhang M., Wang W. G., Bai T., Lin Z. Q., *Nano Today*, **2021**, *40*, 101286
[28] Zong B. B., Zhang Z. Z., Shun Q., Kang B. N., Silva S. R. P., Lu G. Y., *Adv. Electron. Mater.*, **2021**, *7*(6), 2100165
[29] Alexander A., Srivastava V., Ravichandran P., Pulikodan V. K., Anitha B., Joseph A., Namboothiry M. A. G., *J. Phys. D*, **2022**, *55*(26), 265501
[30] Liu D. C., Wang X., Wang X. Z., Zhang B. Q., Sun X. H., Li Z. P., Shao Z. P., Mao S., Wang L., Cui G. L., Pang S. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(18), 2301574
[31] Feng Z., Weng C., Hua Y., Chen X., Huang S., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *475*, 146498

[32] Zhang Z. A., Jiang J. K., Liu X., Wang X., Wang L. Y., Qiu Y. K., Zhang Z. F., Zheng Y. T., Wu X. Y., Liang J. H., Tian C. C., Chen C. C., *Small*, **2022**, *18*(6), 2105184
[33] Rocks C., Svrcek V., Velusamy T., Macias-Montero M., Maguire P., Mariotti D., *Nano Energy*, **2018**, *50*, 245—255
[34] Nandigana P., Saminathan B., Sriram P., Sujatha D., Ahmed M. I., Prasanth R. R., Subramanian B., Panda S. K., *Energy Advances*, **2024**, *3*(2), 442—450
[35] Li Y., Lohr P. J., Segapeli A., Baltram J., Werner D., Allred A., Muralidharan K., Printz A. D., *ACS Appl. Mater.*, **2023**, *15*(20), 24387—24398
[36] de Quilettes D. W., Vorpahl S. M., Stranks S. D., Nagaoka H., Eperon G. E., Ziffer M. E., Snaith H. J., Ginger D. S., *Science*, **2015**, *348*(6235), 683—686
[37] Li J. W., Li B. J., Yang G. J., Zheng D., Yu J. S., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, *608*, 155269
[38] Zhu X., Lin R., Gu H., Hu H. C., Liu Z., Xing G., Wu Y., Ouyang X., *Energy Environ. Mater.*, **2023**, *6*(5), e12426
[39] Sheng W. P., Yang J., Li X., Liu G. L., Lin Z. J., Long J., Xiao S. Q., Tan L. C., Chen Y. W., *Energy Environ. Sci.*, **2021**, *14*(6), 3532—3541
[40] Jiang Y. F., Dong R., Cai X. D., Feng J. S., Liu Z. K., Liu S. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(8), 1697—1705(姜叶芳, 董茹, 蔡雪刁, 冯江山, 刘治科, 刘生忠. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(8), 1697—1705)
[41] Sun Q., Duan S. C., Liu G., Meng X. X., Hu D., Deng J. G., Shen B., Kang B. A., Silva S. R. P., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*(36), 2301259
[42] Liu K., Liang Q., Qin M. C., Shen D., Yin H., Ren Z. W., Zhang Y. K., Zhang H. K., Fong P. W. K., Wu Z. H., Huang J. M., Hao J. H., Zheng Z. J., So S. K., Lee C. S., Lu X. H., Li G., *Joule*, **2020**, *4*(11), 2404—2425
[43] Li M. J., Li B., Cao G. Z., Tian J. J., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(40), 21313—21319
[44] Xu C. Z., Zhang S. C., Fan W. Q., Cheng F. Y., Sun H. C., Kang Z., Zhang Y., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(7), 2207172
[45] Xiao X., Bao C. X., Fang Y. J., Dai J., Ecker B. R., Wang C. C., Lin Y. Z., Tang S., Liu Y., Deng Y. H., Zheng X. P., Gao Y. L., Zeng X. C., Huang J. S., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(9), 1705176
[46] Jacobsson T. J., Correa-Baena J. P., Anaraki E. H., Philippe B., Stranks S. D., Bouduban M. E. F., Tress W., Schenk K., Teuscher J., Moser J. E., Rensmo H., Hagfeldt A., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *138*(32), 10331—10343
[47] Chen B., Yang M. J., Priya S., Zhu K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *7*(5), 905—917
[48] He Z., Xu C., Li L. J., Liu A. M., Ma T. L., Gao L. G., *Mater. Today Energy*, **2022**, *26*, 101004

(Ed.: Y, K, S)