



功能化小分子调控反溶剂工程提升钙钛矿太阳能电池效率与稳定性

吕丽琪^{1†}, 司晟霖^{2†}, 鄢添舟², 吴华林^{2*}

(1. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林, 541006; 2. 广东工业大学材料与能源学院 广东 广州, 510006)

摘要: 在全球能源危机背景下, 钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)凭借高光电转换效率和低成本优势, 成为新一代光伏电池的有力竞争者。PSCs 经过十余年的快速发展, 其光电转化效率已提升至 26.1%, 展现出广阔的应用前景。然而, 钙钛矿材料固有的缺陷态和环境敏感性, 严重制约了器件的长期稳定性, 阻碍了商业化进程。为此, 通过反溶剂工程引入功能化小分子 5'-碘代-3'-辛基-[2,2'-联噻吩]-5-甲醛(IN1712), 以调整钙钛矿太阳能电池的缺陷态及提升器件的稳定性。研究表明, IN1712 中的巯基和噻吩基团可与钙钛矿薄膜表面未配位的 Pb^{2+} 离子相互作用, 实现有效钝化, 减少钙钛矿薄膜中缺陷态的密度及非辐射复合, 优化电荷传输性能。同时, 通过反溶剂工程引入的 IN1712 有效抑制了钙钛矿薄膜表面 PbI_2 相的生成, 改善了钙钛矿的结晶效果, 进一步减少了钙钛矿薄膜中缺陷位点。得益于上述优化, 修饰后的器件表现出显著的光电性能, 其开路电压从 1.10 V 提高到 1.16 V, 填充因子从 80.39% 提高到 83.54%, 冠军器件的光电转化效率从 21.86% 提高到 24.09%。更重要的是, IN1712 的修饰显著提高了电池器件的湿度稳定性, 相较于未修饰器件在相对湿度 60%±5% 的条件下老化 400 h 后效率降至 60.1%, 修饰器件在相同条件下老化 800 h 仍保持 80.1% 的初始效率。通过功能化小分子调控反溶剂工程, 为实现高效稳定钙钛矿太阳能电池的发展提供了新的策略和理论指导。

关键词: 钙钛矿; 太阳能电池; 小分子; 反溶剂工程; 缺陷态; 非辐射复合; 稳定性; 光电转换效率

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2025)02-0327-08

引文格式: 吕丽琪, 司晟霖, 鄢添舟, 等. 功能化小分子调控反溶剂工程提升钙钛矿太阳能电池效率与稳定性[J]. 材料研究与应用, 2025, 19(2): 327-334.

LV Liqi, SI Shenglin, YIN Tianzhou, et al. Functionalized Small Molecules Regulated Anti-Solvent Engineering Enabling Efficient and Stable Perovskite Solar Cells[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(2): 327-334.

0 引言

钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)经十几年的发展, 其光电转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)已由 3.8% 快速提升至 26.1%^[1-4], 展示出在下一代光伏电池领域中应用的巨大潜力。然而, PSCs 不良的工作稳定性, 成为其商业化路上的绊脚石。由于钙钛矿材料在结晶过程中表面和界面处会产生大量不可避免的缺陷, 这些缺陷位点容易捕获载流子, 致使产生非辐射复合而降低器件的 PCE, 另外这些缺陷位点在高湿度、光照、热和电场等恶劣工作环境下易引发降解, 这将显著影响器件的最终性能^[5-7]。为解决上述问题, 通过各种界面工程策略, 如添加剂工程^[8]、结晶工程^[9]、

晶界工程^[10]、反溶剂工程^[11]、维度工程^[12]等, 可成功消除界面缺陷, 提高 PSCs 的稳定性和效率。其中, 引入有机小分子的反溶剂工程具有可设计的官能团、良好的溶解性、极性、疏水性好等优点^[13], 被证实是有效的调节手段。目前, 含有 C=O 基团的有机小分子添加剂, 在钝化缺陷及改善钙钛矿结晶性能方面受到广泛关注。Song 等^[14]在反溶剂中加入了含有 C=O 基团的 JY-16 并引入到钙钛矿表面, 显著提升了 PCE, 且未封装的器件在大气环境老化 500 h 后仍保有初始效率的 76%。Liu 等^[15]使用一种 IDT-OD 小分子作为缓冲层, C=O 基团有效的钝化了钙钛矿薄膜表面缺陷, 实现了 24.04% 的冠军器件 PCE。然而, 作用于 PSCs 的大多数具备 C=O

收稿日期: 2024-03-04

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52002084)

作者简介: 吕丽琪, 本科生, 研究方向为高效稳定钙钛矿太阳能电池。E-mail: 3074269546@qq.com;

司晟霖, 硕士, 研究方向为钙钛矿太阳能电池界面优化。E-mail: cap_lin2021@163.com。

通信作者: 吴华林, 博士, 副教授, 研究方向为高效稳定钙钛矿太阳能电池和柔性轻量化钙钛矿光伏电池。

E-mail: hualinwu@gdut.edu.cn。

基团的小分子只能起到缺陷钝化和调控结晶的功能^[16-18],提高薄膜的湿度稳定性仍然是一个巨大的挑战^[19-20]。不良的湿度稳定性可能导致钙钛矿薄膜在受到水分侵蚀时严重降解,导致晶体结构被严重破坏,显著减少器件服役寿命。

本研究通过反溶剂工程,引入了有机小分子添加剂 5'-碘代-3'-辛基-[2,2'-联噻吩]-5-甲醛(IN1712)以修饰钙钛矿薄膜,实现PSCs效率和稳定性的同步提升。IN1712中含有的羰基、噻吩均能与钙钛矿相互作用,能够钝化由未配位的 Pb^{2+} 引起的缺陷位点,将器件的PCE从21.86%提升至24.09%,在25℃、相对湿度(Relative Humidity, RH)为60%±5%的环境中老化800 h后仍保持80.1%的初始效率,远高于同样测试条件下的原始器件。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用的试剂,包括5'-碘代-3'-辛基-[2,2'-联噻吩]-5-甲醛(IN1712)、碘化铅(PbI_2)、溴化铅(PbBr_2)、甲脒氢碘酸盐(FAI)、甲脒氢溴酸盐(FABr)、甲胺氢碘酸盐(MAI)、甲胺盐酸盐(MACl)、碘化铯(CsI)、氧化锡胶体溶液(SnO_2 , 15%)、锂盐(Li-TFSI)、4-叔丁基吡啶(4-tBP)、2,2',7,7'-四(N,N-二-对甲氧基苯基胺)9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)和氯苯(CB)。

1.2 钙钛矿太阳能电池的制备

1.2.1 钙钛矿前驱体的配制

钙钛矿前驱体的制备,将 PbI_2 (591.01 mg)、 PbBr_2 (39.63 mg)、FAI(190.37 mg)、FABr(13.49 mg)、 CsI (24.68 mg)、MACl(31.93 mg)、MAI(6.31 mg)溶解于1 mL无水DMF/DMSO(体积比4:1)混合溶剂,制得 $\text{FA}_{0.90}\text{MA}_{0.03}\text{Cs}_{0.07}\text{Pb}(\text{I}_{0.92}\text{Br}_{0.08})_3$ 钙钛矿前驱体溶液。反溶剂的制备,将一定浓度(0、1、3、5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的IN1712直接溶解于反溶剂CB,制得一系列浓度的反溶剂。

1.2.2 器件组装

依次用去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇超声清洗ITO玻璃基板15 min。清洗干净的ITO衬底用干燥的氮气吹干,并在旋涂前使用UV-臭氧处理30 min。 SnO_2 胶体溶液用去离子水稀释至2.67%(质量分数)后,以3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速旋涂到ITO玻璃上,旋涂时间为30 s,并在150℃下退火30 min。待涂覆 SnO_2 的衬底ITO玻璃冷却至室温,用UV-臭氧处理30 min后迅速转移到手套箱中。

采用一步旋涂法制备钙钛矿薄膜。首先,取50 μL 钙钛矿前驱体溶液并铺满 SnO_2 的衬底ITO玻璃上,随后在1000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下旋涂10 s,再以4500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速旋涂30 s,在第2次旋涂过程中将120 μL 氯苯作为反溶剂滴在旋涂衬底上,旋涂完毕后将钙钛矿薄膜置于110℃的热板上退火20 min。然后,取40 μL 的Spiro-OMeTAD溶液在钙钛矿薄膜衬底上静态旋涂,以5000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速旋涂30 s。最后,使用蒸镀仪器在钙钛矿薄膜衬底上蒸镀厚80 nm的金,并将其作为顶电极。

1.3 实验表征

利用Keithley 2450源表,进行*J-V*测试。使用XRD衍射仪(Rigaku smartLab, Cu-K α 射线),对钙钛矿薄膜的物相结构进行分析。使用场发射扫描电子显微镜(Thermo scientific apreo C, USA),进行SEM图像采集。使用拉曼光谱仪(Renishaw PLC),在波长532 nm激光激发下进行PL光谱和PL mapping测试。使用光学接触角测量仪(Datphysics, OCA100),进行接触角测量。使用电化学工作站(Autolab PGSTAT204),进行Mott-Schottky测试。使用红外光谱仪(Nicolet IS50, Thermo fisher),进行FTIR光谱测试。

2 结果与分析

2.1 浓度筛选

图1为IN1712的分子结构式。从图1可见,IN1712含有羰基和噻吩硫。当IN1712作用在钙钛矿薄膜表面后,羰基和噻吩硫通过与未配位的铅离子相互作用,从而钝化正电荷缺陷。同时,IN1712还具有疏水性,有助于提高薄膜的湿度稳定性。

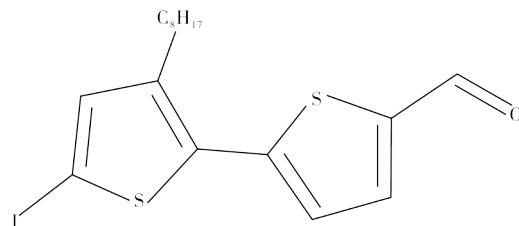


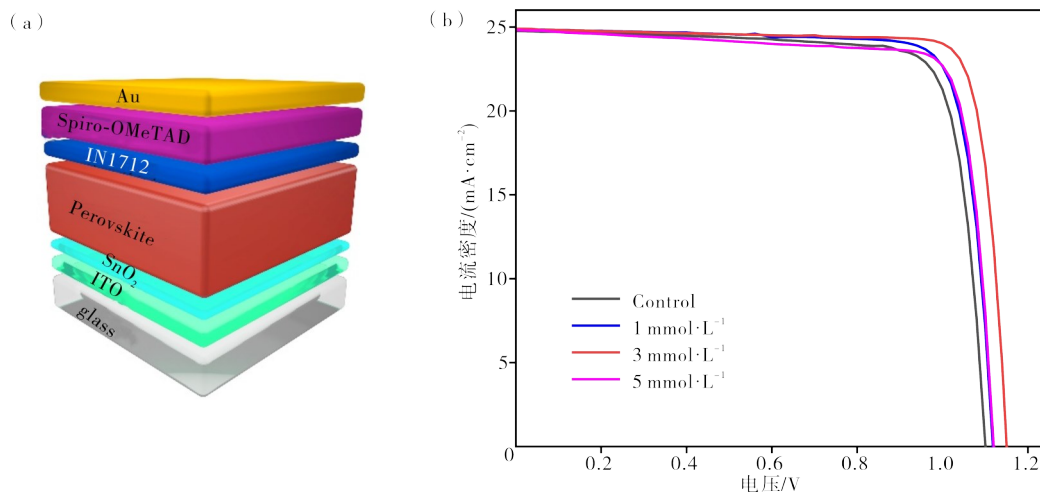
图1 IN1712的分子结构式

Figure1 Molecular structure of IN1712

添加剂IN1712的引入,是通过将一定量的IN1712溶解到反溶剂氯苯中,再通过采用一步法将反溶剂作用在钙钛矿表面^[21]。为了探究IN1712提高器件性能的最佳浓度,分别设计了0、1、3和5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度梯度,并制备了正置平面器件。该器件的结构示意图,以及不同浓度IN1712修饰的PSCs的电流密度-电压(*J-V*)曲线如图2所示,相应的光伏参数列于表1。从图2和表1可知,当IN1712

浓度为 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,器件的 PCE 达到最高为 23.76%,开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 分别显著提升至 1.15 V 和 83.07%,相比与原始组 (V_{oc} 和 FF 分别为 1.10 V 和 79.28%) 显著增加。这得益于有效的缺陷钝化,短路电流略有增加可归因于噻吩的共轭结构有利于电荷传输。随着 IN1712 浓度的增

加,器件效率随之下降,这可能是过高的浓度对钙钛矿薄膜的结晶造成了负面影响,阻碍了电荷传输。基于此,确定最佳浓度为 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了便于描述,将经 IN1712 (浓度 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 界面修饰的钙钛矿薄膜简称为 Target 薄膜,未经修饰的原始钙钛矿薄膜简称为 Control 薄膜。



(a)—器件结构;(b)— J - V 曲线。

(a)—device structure;(b)— J - V curves.

图2 器件的结构示意图及其 J - V 曲线

Figure 2 Schematic diagram of PSCs structure, and J - V curves of various additive concentrations treated PSCs

表1 IN1712处理的PSCs光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic performance parameters of IN1712 treated PSCs

IN1712浓度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	V_{oc} /V	短路电流密度 $J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
0	1.10	24.74	79.28	21.57
1	1.11	24.83	80.43	22.16
3	1.15	24.88	83.07	23.76
5	1.12	24.79	81.55	22.64

2.2 缺陷态表征及机理分析

图3(a)为Control和Target薄膜的X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)图。从图3(a)可见,与Control薄膜相比,Target薄膜位于 14.1° 处的(100)面的吸收峰显著增强。说明,Target薄膜的结晶性得到显著提升,这归因于IN1712中的C=O在结晶过程中与 Pb^{2+} 相互作用,减少了不良结晶位点,从而获得更高结晶质量的Target薄膜。Target薄膜位于 12.7° 处的 PbI_2 吸收峰相较Control薄膜显著变小,说明IN1712有效抑制了 PbI_2 的析出。这是由于IN1712中的C=O与未配位的 Pb^{2+} 通过路易斯酸碱作用结合,有效钝化了Target薄膜中的缺陷。

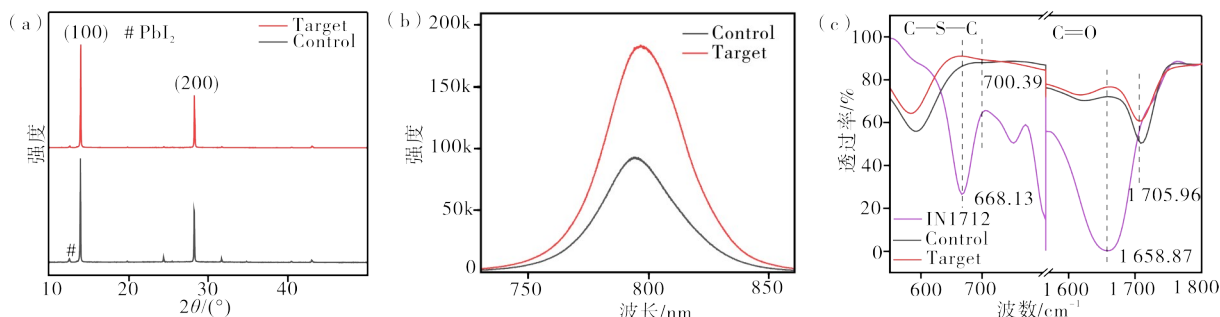
为了探究IN1712对钙钛矿薄膜缺陷钝化的效果,进行了稳态光致发光(Photoluminescence, PL)测试,结果如图3(b)和(c))所示。从图3(b)和(c)可见,Target的薄膜相比Control薄膜,其PL强度表

现出显著的增强。Control薄膜较低的PL强度,可归因于较差的晶体质量,其严重的缺陷态分布诱导了非辐射复合。相比之下,Target薄膜的PL强度增强表明缺陷密度降低,这得益于IN1712有效的缺陷钝化。PL结果验证了IN1712的界面修饰可以有效地提高钙钛矿薄膜的质量,抑制缺陷态形成,进而减少钙钛矿薄膜的非辐射复合。

为了进一步研究IN1712的钝化机理,进行了傅里叶红外变换光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)测试,结果如图3(c)所示。从图3(c)可见,IN1712在 668.13 cm^{-1} 处的吸收峰被认为是噻吩中C—S—C的伸缩振动峰^[22],而Target薄膜在 700.39 cm^{-1} 处有一微弱吸收峰,可能是噻吩中S失去孤对电子产生的蓝移,而Control薄膜在此波段无明显吸收峰。另外,IN1712在 1658.87 cm^{-1} 处的吸收峰被认为是C=O的伸缩振动峰,Target

样品在 $1\,705.96\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归因于 IN1712 中 C=O 与钙钛矿相互作用后产生的蓝移。因此, IN1712 的钝化作用主要贡献来自于 C=O, 而噻吩

中 C—S—C 可能由于空间位阻影响, 仅能起到微弱的钝化效果。



(a)—XRD 衍射图; (b)—PL 光谱; (c)—FTIR 光谱。

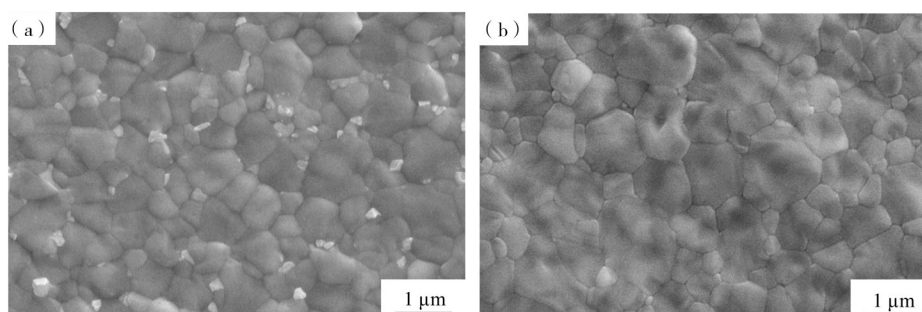
(a)—XRD diffraction pattern; (b)—PL spectrum; (c)—FTIR spectra.

图3 Control 和 Target 薄膜的 XRD 衍射图、PL 光谱和 FTIR 光谱

Figure 3 XRD patterns, PL spectra, and FTIR spectra of Control and Target perovskite films

图 4 为钙钛矿薄膜的表面形貌图。从图 4 可见, 经过 IN1712 界面处理后, 钙钛矿薄膜表面的 PbI_2 的白色颗粒相较于 Control 薄膜明显减少, 晶粒排列整齐, 且尺寸也显著增大。这是因为 IN1712 有效地减

少了位于晶界处缺陷的数量^[23-25]。说明, IN1712 能够显著提高钙钛矿薄膜的结晶性, 这与 XRD 分析结果相一致。



(a)—Control 薄膜; (b)—Target 薄膜。

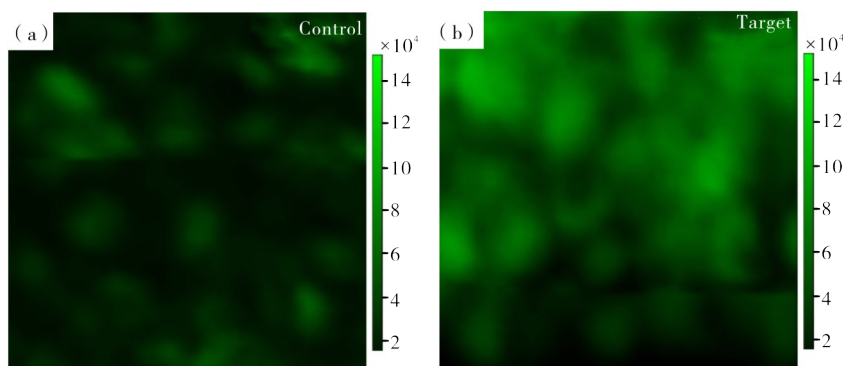
(a)—Control film; (b)—Target film.

图4 Control 和 Target 薄膜的表面形貌 SEM 图

Figure 4 SEM surface morphology of Control and Target perovskite films

为了对薄膜表面缺陷态进行更大观测尺度的研究, 还进行了 PL mapping 测试, 以在更大维度上评估钙钛矿薄膜质量, 结果如图 5 所示。从图 5 可见,

经 IN1712 界面修饰后的钙钛矿膜的 PL 强度更高, 且有更均匀的平面分布。这归因于表面和晶界缺陷的有效钝化^[26]。



(a)—Control 薄膜; (b)—Target 薄膜。

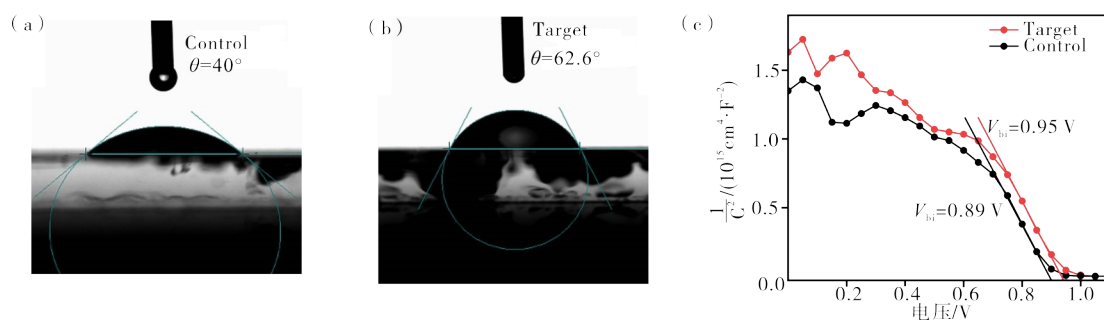
(a)—Control film; (b)—Target film.

图5 Control 和 Target 薄膜的 PL mapping 图像

Figure 5 PL mapping images of control and Target perovskite films

为了能够直接观察钙钛矿薄膜抵抗水分侵蚀的性能,进行了水接触角测量实验。图6(a)和(b)为Control和Target薄膜的接触角。从图6(a)和(b)可见,Target薄膜的接触角相比Control薄膜从 40.0° 增加到 62.6° 。这得益于噻吩环和长碳链赋予IN1712的疏水性,从而提高了薄膜的湿度稳定性。另外,还对相应器件进行了莫特肖特基(Mott-

Schottky)测试,以探究内建电势(Built-in potential, V_{bi})特性,如图6(c)所示。从图6(c)可见,Target器件显示出 0.95 V 的内建电势,显著高于Control器件的 0.89 V 。这主要归因于异质界面处缺陷的减少,造成载流子积累减少,促进了载流子的传输,从而使 V_{bi} 提高。



(a)—Control 薄膜;(b)—Target 薄膜;(c)—Mott-Schottky 曲线。
(a)—Control film;(b)—Target film;(c)—Mott-Schottky curves.

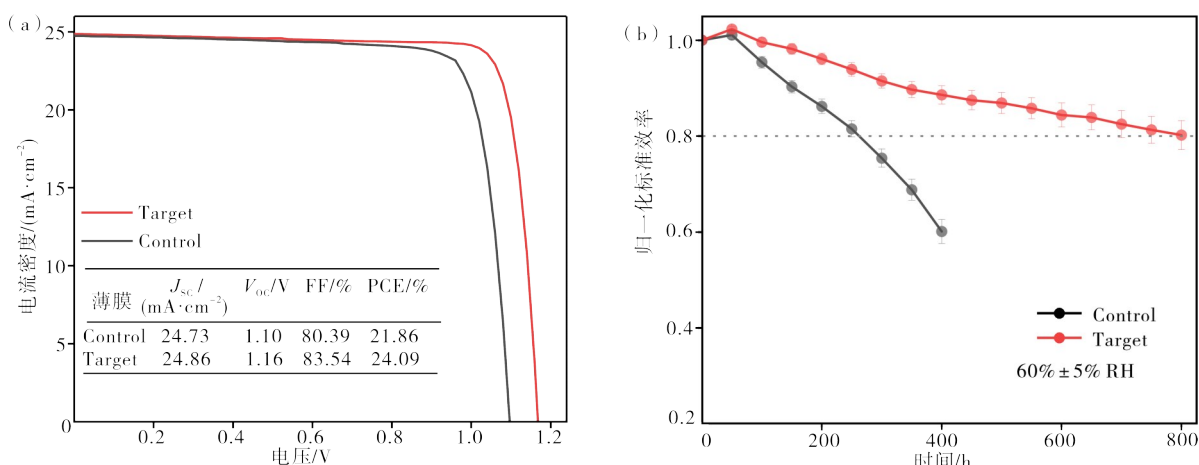
图6 Control和Target薄膜的接触角图像及莫特肖特基曲线

Figure 6 Contact angle images and Mott-Schottky curves of Control and Target perovskite films

2.3 器件光伏性能及稳定性测试

图7为冠军Control和Target器件的 J - V 曲线和效率衰减曲线。从图7(a)可见,Target器件与冠军Control相比,其 V_{oc} 、FF和PCE均得到提高,分别为 1.16 V 、 83.54% 和 24.09% 。这是因为IN1712有效钝化了钙钛矿薄膜缺陷,抑制了非辐射复合,提

升了 V_{oc} 、FF和PCE。从图7(b)可见,未封装的Target器件在湿度 $60\% \pm 5\% \text{ RH}$ 的大气环境中存放 800 h 后仍能保持 80.2% 的初始效率,而Control器件老化 400 h 后只剩 60.1% 的初始效率。证明,IN1712界面修饰能够有效提升PSCs的湿度稳定性。表2为部分近期报道的一步法器件的效率及湿度稳定性参数。



(a)—冠军器件 J - V 曲线;(b)—标准效率变化曲线。

(a)—champion device J - V curves;(b)—standard efficiency change curves.

图7 冠军Control和Target器件的 J - V 曲线和效率衰减曲线

Figure 7 J - V curve and normalized PCE variation curves of the champion Control and Target device

表2 近期报道的一步法钙钛矿太阳能电池光伏性能参数表

Table 2 Recently reported photovoltaic performance parameter list of one-step perovskite solar cells

编号	团队	PCE/%	稳定性 ^①	相对湿度/%	参考文献
1	Chen Jiangzhao 等	22.54	$t_{90}=1\ 656\ \text{h}$	10—20	[27]
2	Hua Yong 等	22.45	$t_{92}=600\ \text{h}$	约65	[28]
3	Peng Yongshan 等	21.56	$t_{90}=500\ \text{h}$	约45	[29]
4	Ding Yunsheng 等	23.14	$t_{85}=700\ \text{h}$	65 ± 5	[30]
5	Li Bin 等	20.59	$t_{90}=1\ 000\ \text{h}$	约20	[31]
6	Wang Mingkui 等	19.13	$t_{92}=500\ \text{h}$	30—50	[32]
7	Huang Sumei 等	20.06	$t_{90}=300\ \text{h}$	50—70	[33]
8	Park Taiho 等	20.82	$t_{81}=1\ 000\ \text{h}$	约60	[34]
9	Song Seulki 等	20.00	$t_{90}=500\ \text{h}$	约60	[35]
10	Savas Sonmezoglu 等	17.6	$t_{90}=480\ \text{h}$	约60	[36]
11	本研究	24.09	$t_{80}=800\ \text{h}$	60 ± 5	—

①稳定性中 t_n 为效率衰减时初始效率为 $n\%$ 所用的时间。

3 结论

有机小分子界面修饰材料 IN1712 能够提高 PSCs 的各项性能,是由于 IN1712 与钙钛矿之间的强配位能力可以有效降低缺陷密度,抑制非辐射复合。此外,IN1712 可以显著提升钙钛矿薄膜的结晶性,获得高质量的钙钛矿薄膜。加入 IN1712 添加剂的正置 PSCs,其 PCE 可达 24.09%。同时,IN1712 处理后的钙钛矿薄膜的疏水性也有所提高,未封装的 Target 器件在湿度 $60\%\pm 5\%$ RH 的大气环境下,老化 800 h 仍能保持 80.2% 的初始效率,表明 IN1712 作为界面修饰材料的应用有利于提高 PSCs 的效率和稳定性。

参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] LIU C, YANG Y, CHEN H, et al. Bimolecularly passivated interface enables efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Science*, 2023, 382(6672): 810-815.
- [3] TAN Q, LI Z, LUO G, et al. Inverted perovskite solar cells using dimethylacridine-based dopants [J]. *Nature*, 2023, 620:545-551.
- [4] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2024-03-02]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5] NI Z, BAO C, LIU Y, et al. Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells [J]. *Science*, 2020, 367(6484): 1352-1358.
- [6] JIANG Y, YANG S, JEANGROS Q, et al. Mitigation of vacuum and illumination-induced degradation in perovskite solar cells by structure engineering [J]. *Joule*, 2020, 4(5):1087-1103.
- [7] LI Y, CHEN Z, YU B, et al. Efficient, stable formamidinium-cesium perovskite solar cells and minimodules enabled by crystallization regulation [J]. *Joule*, 2022, 6(3):676-689.
- [8] WEI X, ZHANG P, XU T, et al. Chemical approaches for electronic doping in photovoltaic materials beyond crystalline silicon [J]. *Chem Soc Rev*, 2022, 51(24): 10016-10063.
- [9] MA Y, DU X, CHEN R, et al. Understanding microstructural development of perovskite crystallization for high performance solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35:2306947.
- [10] CHEN Z, CHENG Q, CHEN H, et al. Room-temperature dynamic self-healing “ligaments” for developing highly stable flexible perovskite solar cells with 23.8% efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35:2300513.
- [11] XIE P, XIAO H, QIAO Y, et al. Radical reinforced defect passivation strategy for efficient and stable MAPbI₃ perovskite solar cells fabricated in air using a green anti-solvent process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462:142328.
- [12] LIU L, TANG J, LI S, et al. Multi-site intermolecular interaction for in situ formation of vertically orientated 2D passivation layer in highly efficient perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 230:3038.
- [13] HU Q, CHEN W, YANG W, et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells enabled

- by a near-infrared-absorbing moisture barrier [J]. *Joule*, 2020, 4(7):1575-1593.
- [14] HONG J, JEONG M, PARK S, et al. Efficient and moisture-stable inverted perovskite solar cells via N-type small-molecule-assisted surface treatment [J]. *Advanced Science*, 2023, 10:2205127.
- [15] ZHAO W, LIN H, LI Y, et al. Symmetrical acceptor-donor-acceptor molecule as a versatile defect passivation agent toward efficient $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_3$ perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 211:2032.
- [16] JIANG X, ZHANG B, YANG G, et al. Molecular dipole engineering of carbonyl additives for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62:e202302462.
- [17] LIU L, ZHENG C, LI Y, et al. Manipulating electron density distribution of nicotinamide derivatives toward defect passivation in perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13:2300610.
- [18] HUO X, WANG K, LIU W, et al. Synchronous modulation of energy level gradient and defects for high-efficiency HTL-free carbon-based all-inorganic perovskite solar cells [J]. *Small Methods*, 2023, 7:2300192.
- [19] FENG Q, HUANG X, TANG Z, et al. Governing PbI_6 octahedral frameworks for high-stability perovskite solar modules [J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15:4404-4413.
- [20] AZMI R, UGUR E, SEITKHAN A, et al. Damp heat-stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions [J]. *Science*, 2022, 376(6588):73-77.
- [21] 方文惠, 张灵骄, 陆冠桦, 等. 无铅钙钛矿发光二极管的实现及研究进展[J]. *发光学报*, 2023, 44(8):1422-1438.
- [22] DAVID T, DOMINIC J, SATHEESH K, et al. A novel route to synthesis polythiophene with great yield and high electrical conductivity without post doping process [J]. *Polymer*, 2019, 175:32-40.
- [23] ZHU L, ZHANG X, LI M, et al. Trap state passivation by rational ligand molecule engineering toward efficient and stable perovskite solar cells exceeding 23% efficiency [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11:2100529.
- [24] JIANG Q, CHU Z, WANG P, et al. Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21% [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29:1703852.
- [25] CAO Q, YANG J, WANG T, et al. Star-polymer multidentate-cross-linking strategy for superior operational stability of inverted perovskite solar cells at high efficiency [J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14:5406-5415.
- [26] WEN H, ZHANG Z, GUO Y, et al. Synergistic full-scale defect passivation enables high-efficiency and stable perovskite solar cells [J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13:2301813.
- [27] LIU B, HU J, HE D, et al. Simultaneous passivation of bulk and interface defects with gradient 2D/3D heterojunction engineering for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14:21079-21088.
- [28] WANG R, SUN T, WU T, et al. Hydrophobic π -conjugated organic small molecule as a multifunctional interface material enables efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430:133065.
- [29] WANG H, ZOU W, OUYANG Y, et al. Consolidating a Pb-X framework via multifunctional passivation with fluorinated zwitterions for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10:10750-10758.
- [30] YAO H, XU Y, ZHANG G, et al. Multifunctional cross-linked polyurethane polymer as interface layer for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33:2302162.
- [31] ZHANG J, LIU T, BAO Z, et al. Simultaneous defect passivation and energy level modulation by multifunctional phthalocyanine for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459:141573.
- [32] YANG Q, GONG X, QI X, et al. Hydrophobic polymer interlayer for highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454:140430.
- [33] FENG Z, WENG C, HUA Y, et al. Efficient and stable perovskite solar cells: The effect of octadecyl ammonium compound side-chain [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475:146498.
- [34] KIM D, CHOI H, JUNG W, et al. Phase transition engineering for effective defect passivation to achieve highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16:2045-2055.
- [35] CHOI H, LIM H, KIM H, et al. A dual functional molecule for perovskite/P3HT interface to achieve stable perovskite solar cells [J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11:16363-16369.
- [36] KONG F, GÜZEL E, SONMEZOGLU S. Hydrophobic 4-(isopropylbenzyl)oxy-substituted metallophthalocyanines as a dopant-free hole selective material for high-performance and moisture-stable perovskite solar cells [J]. *Materials Today Energy*, 2023, 35:101324.

Functionalized Small Molecules Regulated Anti-Solvent Engineering Enabling Efficient and Stable Perovskite Solar Cells

LV Liqi^{1†}, SI Shenglin^{2†}, YIN Tianzhou², WU Hualin^{2*}

(1. Guilin University of Technology, School of Materials Science and Engineering, Guilin 541006, China; 2. Guangdong University of Technology, School of Materials and Energy, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Amid the 21st-century global energy crisis, perovskite solar cells (PSCs) have emerged as a promising photovoltaic technology, achieving rapid advancements over the past decade. With a record-high photoelectric conversion efficiency of 26.1%, PSCs demonstrate great potential for commercial application. However, the intrinsic defects in perovskite materials makes it difficult to achieve long-term operational stability of its devices, which becomes an important obstacle on the road to commercialization. In this study, a 5'-iodo-3'-octyl-[2,2'-bithiophene]-5-formaldehyde (IN1712) functionalized small molecule additive is introduced via anti-solvent engineering to mitigate the defect states and enhance device stability. It is found that the carbonyl and thiophene in IN1712 effectively passivate uncoordinated Pb^{2+} ions on the surface of perovskites, suppressing defect formation, reducing non-radiative recombination, and improving charge-transfer efficiency at the interfaces. Additionally, IN1712 introduced by anti-solvent engineering significantly inhibit the formation of PbI_2 , enhances perovskite crystallization, and further reduce the defect sites in perovskite films. As a result, the modified PSCs exhibit notable performance improvements, with the open circuit voltage increasing from 1.10 to 1.16 V, the fill factor rising from 80.39% to 83.54%, and the photoelectric conversion efficiency of the champion device boosts from 21.86% to 24.09%. More importantly, the IN1712 treatment significantly enhances the humidity stability of the devices, with unencapsulated devices retaining 80.1% of their initial efficiency after 800 h at $60\% \pm 5\%$ relative humidity, compared to only 60.1% for control devices after 400 h. This work provides valuable insights for the development of high-efficiency and stable perovskite solar cells.

Keywords: perovskite; solar cells; small molecules; anti-solvent engineering; defect state; nonradiative recombination; stability; photoelectric conversion efficiency

(学术编辑:孙文)