

含吡啶基团的小分子三苯胺改善 CsPbI₃钙钛矿太阳能电池性能的研究

吕海军¹, 王胜港², 马嘉茁², 郝彦忠²
(1. 河北科技大学化工学院, 2. 理学院, 石家庄 050091)

摘要 采用 Suzuki-Miyaura 和 Ullmann 等经典反应分别合成了两种具有 D-II-A 结构的新型小分子三苯胺衍生物 *N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-(4-吡啶基)苯胺(H432)和 *N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[4-(氰基)-3-吡啶基]苯胺(H462), 将两种小分子三苯胺分别用结晶修饰和表面后处理修饰的方法沉积在 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbI₃ 复合薄膜上, 制备了 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池; 采用扫描电子显微镜(SEM)、电流密度-电压(*J-V*)曲线和电化学阻抗等方法进行表征和测试. 结果表明, 采用表面后处理修饰方法制备的 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的能量转换效率显著提高, 0.05 mol/L H432 和 0.05 mol/L H462 修饰的 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池能量转换效率由对照器件的 12.44% 分别提高到了 15.54% 和 15.66%.

关键词 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池; 小分子三苯胺衍生物; 界面修饰; 能量转换效率
中图分类号 O646 **文献标志码** A **doi**: 10.7503/cjcu20250018

Performance of CsPbI₃ Perovskite Solar Cell Improved by Small Molecules of Triphenylamine Containing Pyridine Groups

LYU Haijun¹, WANG Shenggang², MA Jiazhuo², HAO Yanzhong^{2*}

(1. College of Chemical Engineering,
2. College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050091, China)

Abstract In this paper, two novel small-molecule triphenylamine derivatives *N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-4-(4-pyridyl) aniline (H432) and *N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-4-[4-(cyano)-3-pyridyl] aniline (H462), were synthesized by classic Suzuki-Miyaura and Ullmann coupling reactions. The small-molecule derivatives were deposited onto FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbI₃ composite films with crystal modification and surface post-treatment modification to fabricate CsPbI₃ perovskite solar cells. The resulting devices were characterized and tested by SEM, *J-V* curves, and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the CsPbI₃ perovskite solar cells prepared by surface post-treatment modification exhibits a significant increase in power conversion efficiency (PCE). Specifically, the PCE of CsPbI₃ perovskite solar cells modified with 0.05 mol/L H432 increases from 12.44% (control device) to 15.54%, while the PCE of those modified with 0.05 mol/L H462 improves from 12.44% to 15.66%.

Keywords CsPbI₃ perovskite solar cell; Small-molecule triphenylamine derivative; Interface modification; Power conversion efficiency

近年来, CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的研究成为光伏电池领域的前沿和热点. CsPbI₃ 由于光学带隙合适和光电性质优异, 被认为是所有全无机钙钛矿材料中最有竞争力的光吸收材料之一^[1-8]. CsPbI₃ 钙钛矿分为立方相 α 、四方相 β 、正交相 γ 和非钙钛矿相 δ 4种晶型^[9]. α -CsPbI₃ 常常需要高温条件(>320 °C)

收稿日期: 2025-01-17. 网络首发日期: 2025-05-06.

联系人简介: 郝彦忠, 男, 博士, 教授, 主要从事半导体纳米材料光电化学方面的研究. E-mail: yzhao@hebust.edu.cn

基金项目: 河北省自然科学基金(批准号: B2022208001)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China(No.B2022208001).

才能够稳定存在,而当温度降低时, α -CsPbI₃会首先转变为 β -CsPbI₃;温度继续降低,又转变为 γ -CsPbI₃,最终变化为非钙钛矿相 δ -CsPbI₃^[10-17]. α -CsPbI₃在室温下极易转化为不具备光电活性的 δ 黄色相,并且湿度、光照可能都会不同程度地加速CsPbI₃从 α 、 β 和 γ 相向 δ 相的转变^[18],将CsPbI₃在室温下稳定为黑色相已成为研究的焦点.

Zhang等^[19]合成的三苯胺衍生物X26在有机无机杂化钙钛矿太阳能电池中作为空穴传输层可获得显著的能量转换效率(PCE, 20.2%). Wang等^[20]合成了一系列全新的不同氢键密度的三苯胺基小分子空穴传输材料(O1, O2, O3),研究了氢键及其诱导的H聚集对于钙钛矿太阳能电池空穴传输材料性质的影响,最终得到了有机无机杂化钙钛矿太阳能电池能量转换效率为21.44%. Liu等^[21]提出一种界面自组装单分子杂化策略,即在高性能自组装单分子Me-4PACz前驱液中引入同样具有 π 共轭基团且含有对称多羧基的三苯胺单体,自组装单分子杂化空穴传输材料能够同时实现界面载流子高效输运和缺陷钝化,大幅提升了器件性能,最终得到了有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的能量转换效率为26.54%.目前,报道的大部分三苯胺类衍生物都是作为空穴传输材料应用在有机无机杂化钙钛矿太阳能电池中,有关小分子三苯胺衍生物在全无机钙钛矿太阳能电池中的应用研究还未见报道.三苯胺是优良的电子供体,常常被用于设计、合成具有良好光电性能的二苯胺衍生物.因此,本文利用小分子三苯胺衍生物分子结构上的特性和光电转换特性,设计合成了含不同功能基团的新型小分子三苯胺衍生物,用新型小分子三苯胺衍生物中的不同功能基团钝化CsPbI₃薄膜缺陷,用带疏水基团的三苯胺隔绝水分子和极性溶剂稳定CsPbI₃薄膜黑色相,极有可能进一步提升钙钛矿太阳能电池的性能.

1 实验部分

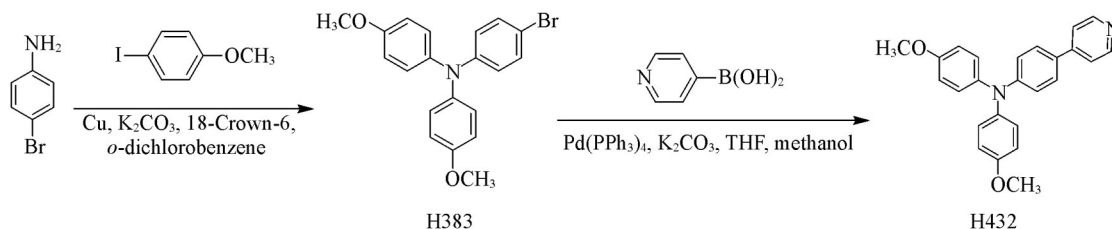
1.1 试剂与仪器

氟掺杂的二氧化锡(FTO)导电玻璃,营口奥匹维特新能源科技有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、2,2',7,7'-四[*N,N*-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(C₉₇H₇₆N₄O₈, Spiro-OMeTAD)、碘化铅(PbI₂)、碘化铯(CsI)和二甲基亚砜(DMSO),分析纯,辽宁优选科技有限公司;盐酸(37%,质量分数)、对碘苯甲醚(C₇H₇IO)、4-溴苯胺(C₆H₆BrN)、甲苯(C₇H₈)、活性白土(Al₂O₃·4SiO₂·*n*H₂O)、乙酸乙酯(C₄H₈O₂)、4-吡啶硼酸(C₅H₆BNO₂)、四(三苯基膦)钯(C₇₂H₆₀P₄Pd)、5-溴-2-氰基吡啶(C₆H₃BrN₂)、去污液、四氯化钛(TiCl₄)、碘化氢(HI)、四丁基六氟磷酸铵(C₁₆H₃₆F₆NP)和硫氰酸钾(KSCN),分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;丙酮、碳酸钾(K₂CO₃)、铜粉(Cu)、邻二氯苯(C₆H₄Cl₂)、石油醚、四氢呋喃(C₄H₈O)、无水硫酸镁(MgSO₄)和(4-(二(4-甲氧基苯基)氨基)苯基)硼酸(C₂₀H₂₀BNO₄),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;氯苯(CB),比利时Acros公司;乙醇、18-冠-6(C₁₂H₂₄O₆)、甲醇(CH₃OH)、二氯甲烷(CH₂Cl₂)、饱和盐水(NaCl)和钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti),分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;去离子水(电导率0.055 μ S/cm).

S4800型扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;UMC350型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;QTest Station1000AD型太阳能电池光谱响应测试系统,美国颐光科技有限公司;RF-6000型荧光光谱仪(PL),日本岛津公司;CHI660D型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司.

1.2 小分子三苯胺衍生物的合成与结构表征

1.2.1 *N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-(4-吡啶基)苯胺合成与结构表征 H432的合成路线如Scheme 1



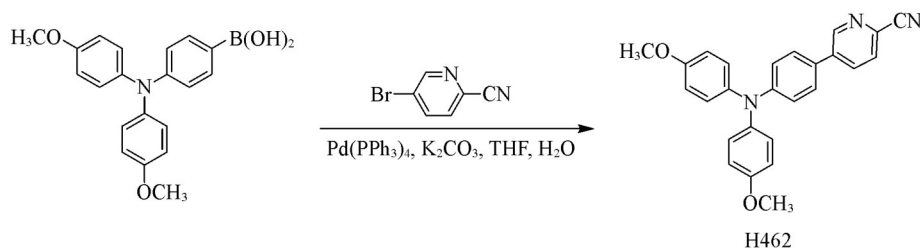
Scheme 1 Synthetic route of compound H432

所示.

4-溴-*N*-(4-溴苯基)-*N*-(4-甲氧苯基)苯胺(H383)的合成: 在氮气保护下, 向100 mL四口瓶中依次加入6.79 g(28.53 mmol)对碘苯甲醚、2 g(11.63 mmol) 4-溴苯胺、12.96 g(93.9 mmol)研磨后的碳酸钾、2.96 g(46.58 mmol)铜粉、0.62 g 18-冠-6(2.36 mmol)及32.6 mL邻二氯苯, 在180 °C下回流7 h后, 旋转蒸发去除滤液, 再加入30 mL甲苯和5 g活性白土并加热回流2 h, 过滤, 旋转蒸发去除滤液, 以 $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=5:1$ 为洗脱剂进行柱层析硅胶提纯, 得到0.51 g黄色固体, 经核磁氢谱(氘代氯仿)鉴别结构正确, 测得熔点95 °C, 收率11.4%. $^1\text{H NMR}(500 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : 7.237~7.219(m, 2H), 7.033~7.005(m, 4H), 6.833~6.769(m, 6H), 3.785(s, 6H).

N,N-双(4-甲氧基苯基)-4-(4-吡啶基)苯胺(H432)的合成: 在氮气保护下, 向50 mL四口瓶中依次加入0.2 g(0.5 mmol) 4-溴-*N*-(4-溴苯基)-*N*-(4-甲氧苯基)苯胺、0.06 g(0.5 mmol) 4-吡啶硼酸、0.28 g(0.25 mmol)四(三苯基膦)钯、0.07 g(0.5 mmol)碳酸钾、7 mL甲醇及7 mL四氢呋喃, 在90 °C下回流21 h后, 加入50 mL二氯甲烷和50 mL水, 分液, 用去离子水洗涤有机层, 用无水 MgSO_4 干燥, 将粗产品以 $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=2:1$ 为洗脱剂进行柱层析硅胶提纯, 得到0.17 g黄色固体, 收率88.9%. $^1\text{H NMR}(500 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : 8.527(d, 2H, $J=5.5 \text{ MHz}$), 7.634(d, 2H, $J=8.5 \text{ MHz}$), 7.601(d, 2H, $J=6.5 \text{ MHz}$), 7.084(d, 4H, $J=9.0 \text{ MHz}$), 6.942(d, 4H, $J=9.0 \text{ MHz}$), 6.799(d, 2H, $J=9.0 \text{ MHz}$), 3.744(s, 6H); $^{13}\text{C NMR}(100 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : 156.42, 149.94, 149.76, 140.19, 133.06, 132.16, 128.58, 127.48, 127.15, 119.68, 114.81, 55.51.

1.2.2 *N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[4-(氰基)-3-吡啶基]苯胺的合成与结构表征 H462的合成路线如Scheme 2所示.



Scheme 2 Synthetic route of compound H462

N,N-双(4-甲氧基苯基)-4-[4-(氰基)-3-吡啶基]苯胺(H462)的合成: 在氮气保护下, 向250 mL四口瓶中加入0.627 g(2.516 mmol) 4-(二(4-甲氧基苯基)氨基)苯基)硼酸、0.402 g(2.197 mmol) 5-溴-2-氰基吡啶、0.055 g(0.047 mmol)四(三苯基膦)钯、0.495 g(3.6 mmol)碳酸钾、12 mL脱气后的四氢呋喃和6 mL脱气后的水, 在68 °C下回流11 h后, 倒入去离子水中, 用饱和盐水洗涤(100 mL \times 2)有机相, 经二氯甲烷萃取, 无水 MgSO_4 干燥有机相后, 以 $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=5:1$ 为洗脱剂进行柱层析硅胶分离, 得到0.62 g亮黄色固体, 熔程172~176 °C, 收率69.3%. $^1\text{H NMR}(500 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : 8.892~8.887(m, 1H), 7.920~7.900(m, 1H), 7.689(d, 1H, $J=8.5 \text{ MHz}$), 7.407(d, 2H, $J=9.0 \text{ MHz}$), 7.109(d, 4H, $J=9.0 \text{ MHz}$); 6.982(d, 2H, $J=9.0 \text{ MHz}$), 6.871(d, 4H, $J=9.0 \text{ MHz}$), 3.812(s, 6H); $^{13}\text{C NMR}(100 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : 156.63, 150.17, 148.82, 139.89, 139.49, 133.42, 130.78, 128.46, 127.79, 127.33, 126.26, 119.57, 117.58, 114.95, 55.53.

1.3 TiO_2 种子层的制备

将FTO导电玻璃(1.50 cm \times 1.50 cm \times 0.22 cm, 方阻为14 Ω , 透光率 $>90\%$)依次放入去污液、一次水、丙酮和无水乙醇中超声清洗20 min, 保存在无水乙醇中备用.

将15 mL二次水和15 mL盐酸混合搅拌, 并向其中滴加1500 μL 0.05 mol/mL TiCl_4 溶液, 取60 μL 溶液旋涂在FTO导电玻璃上, 匀胶机转速为3000 r/min, 旋转30 s, 在150 °C下退火15 min后放入500 °C的马弗炉中煅烧0.5 h, 得到 TiO_2 种子层, 记为FTO/c- TiO_2 .

1.4 TiO₂介孔层的制备

将30 mL去离子水和30 mL 37%浓盐酸混合后,加入1.5 mL的钛酸四丁酯溶液,搅拌30 min后,将溶液放入含有种子层的FTO导电玻璃的水热反应釜中,在170 °C下加热30 min,然后在500 °C马弗炉中退火1 min,得到TiO₂介孔层,记为FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂.

1.5 CsPbI₃薄膜的制备

(1) CsPbI₃的前驱液配制:将2.306 g PbI₂和1 mL HI溶解在8 mL DMF中合成DMAPbI₃(二甲基胺碘盐),于室温下搅拌12 h,然后将溶液在70 °C下旋转蒸发1 h除水,用乙醚洗涤过滤的沉淀物,于室温下真空干燥8 h,获得HPbI₃.将0.2000 g HPbI₃和0.078 g CsI溶解在800 μL DMF和200 μL DMSO的混合溶液中,搅拌12 h,获得浓度为0.3 mol/L的CsPbI₃前驱体溶液.

(2) 钙钛矿层的制备:在手套箱中移取60 μL钙钛矿前驱体溶液并旋涂在TiO₂介孔层上,调节匀胶机转速为4000 r/min,旋转30 s,移取110 μL反溶剂氯苯,将其在第15 s时旋涂在CsPbI₃薄膜上,在手套箱中静置30 min后,放在加热板上于100和150 °C梯度退火1 min,200 °C时退火5 min,得到CsPbI₃钙钛矿薄膜,记为FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃.

1.6 H462或H432修饰CsPbI₃薄膜的制备

采用两种方式对FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃薄膜进行修饰:(1)结晶修饰,将0.0230 g H462或0.0210 g H432与1 mL 0.6 mol/L CsPbI₃前驱体液共混,搅拌12 h,将60 μL钙钛矿前驱体共混溶液旋涂在FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂薄膜上,调节匀胶机转速为4000 r/min,旋转时间30 s,移取110 μL反溶剂氯苯,将其在第15 s时旋涂在未退火的CsPbI₃薄膜上,静置30 min后,放在加热板上于100和150 °C梯度退火1 min,200 °C时退火5 min,得到H462或H432修饰的CsPbI₃薄膜,分别记为FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462(结晶修饰)和FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(结晶修饰).(2)表面后处理修饰,将0.0230 g H462或0.210 g H432溶于1 mL氯苯反溶剂中,得到0.05 mol/L小分子三苯胺氯苯溶液.移取110 μL H462或H432氯苯溶液,将其旋涂在未退火的FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbI₃薄膜上,匀胶机转速为4000 r/min,旋转30 s,静置30 min后,放在加热板上于100和150 °C梯度退火1 min,200 °C时退火5 min,得到H432或H462修饰的CsPbI₃薄膜,分别记为FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbI₃/H462(表面后处理修饰)和FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbI₃/H432(表面后处理修饰).

1.7 Spiro-OMeTAD空穴传输层的制备

在手套箱中,将FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃薄膜、FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462(结晶修饰)、FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(结晶修饰)、FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462(表面后处理修饰)和FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(表面后处理修饰)分别放在匀胶机上旋涂40 μL Spiro-OMeTAD,匀胶机转速为2500 r/min,旋涂25 s,得到FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/Spiro-OMeTAD薄膜、FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462(结晶修饰)/Spiro-OMeTAD薄膜、FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(结晶修饰)/Spiro-OMeTAD薄膜、FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462(表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD薄膜和FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD薄膜.

1.8 CsPbI₃太阳能电池及H432或H462修饰CsPbI₃太阳能电池的制备

在手套箱中,分别将FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/Spiro-OMeTAD薄膜、FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbI₃/H462(结晶修饰)/Spiro-OMeTAD薄膜、FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(结晶修饰)/Spiro-OMeTAD薄膜、FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462(表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD薄膜和FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD薄膜热蒸发蒸镀银.制得结构为FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/Spiro-OMeTAD/Ag太阳能电池记为对照器件,结构为FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462(结晶修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag太阳能电池记为器件A,结构为FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(结晶修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag太阳能电池记为器件B,结构为FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462(表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag太阳能电池记为器件C,结构为FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432(表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag太阳能电池记为器件D.

用 0.1 mol/L H462 或 H432, 0.05 mol/L H462 或 H432, 0.02 mol/L H462 或 H432 表面后处理修饰 CsPbI₃ 复合膜制备钙钛矿太阳能电池. 结构为 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462 (0.1 mol/L H462 表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag 太阳能电池记为器件 E, 结构为 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462 (0.05 mol/L H462 表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag 太阳能电池记为器件 F, 结构为 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462 (0.02 mol/L H462 表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag 太阳能电池记为器件 G, 结构为 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432 (0.1 mol/L H432 表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag 太阳能电池命名为器件 H, 结构为 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432 (0.05 mol/L H432 表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag 太阳能电池记为器件 I, 结构为 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432 (0.02 mol/L H432 表面后处理修饰)/Spiro-OMeTAD/Ag 太阳能电池记为器件 J.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图 1 为 TiO₂ 种子层和介孔层的 SEM 照片. 由图 1(A) 可以看出, TiO₂ 种子层 TiO₂ 颗粒之间堆砌比较紧密, 晶界处没有孔隙. 可以很好地避免 CsPbI₃ 溶液在旋涂在 TiO₂ 介孔层表面的过程中, CsPbI₃ 溶液透过介孔层到达 FTO 导电玻璃, 造成短路. 由图 1(B) 可以看出, TiO₂ 介孔层颗粒呈球状, 且颗粒之间孔隙明显, 便于沉积 CsPbI₃ 层.

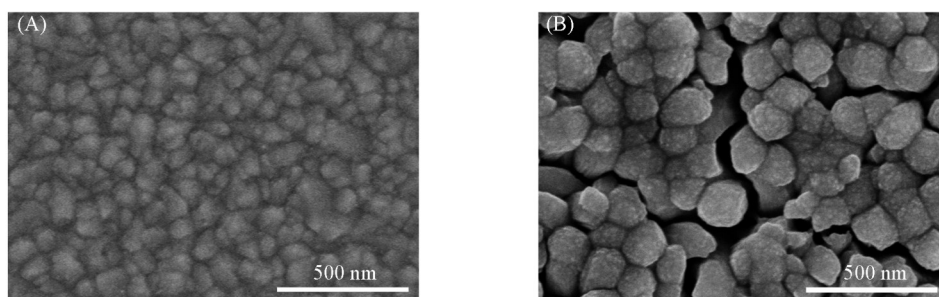


Fig. 1 SEM images of TiO₂ seed layer(A) and mesoporous TiO₂ layer(B)

由图 2(A) 可以看出, 未修饰的钙钛矿 CsPbI₃ 薄膜成膜之间有一定的缝隙, 成膜效果不理想, 对钙钛矿太阳能电池器件的效率有很大的影响. 随后加入 H432 或 H462 对钙钛矿 CsPbI₃ 薄膜进行结晶修饰

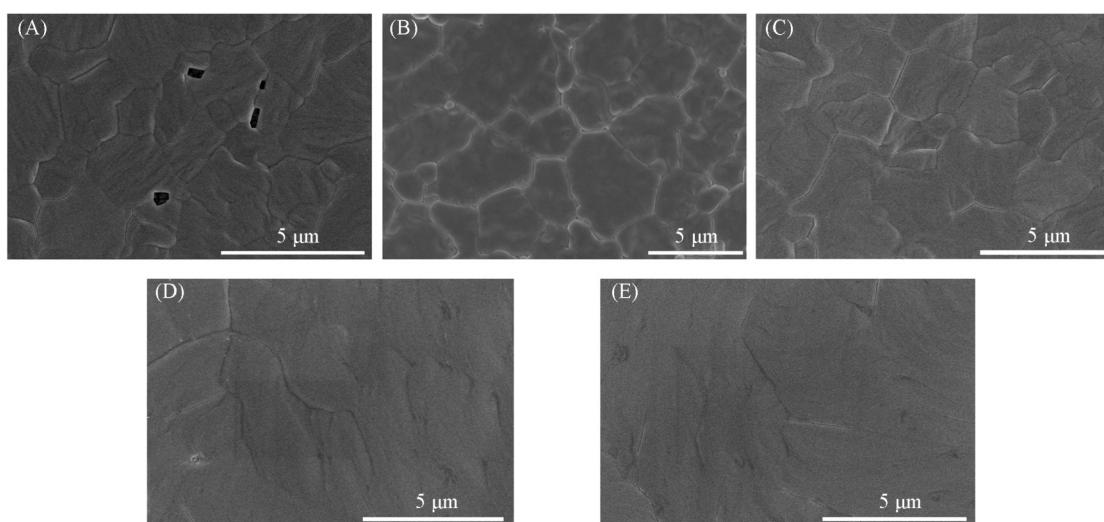


Fig. 2 SEM images of CsPbI₃ perovskite films with(A) and without H432(B, C) and H462(D, E) modifications (A) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃ film; (B) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432 (crystallization modification) film; (C) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432 (post-surface treatment) film; (D) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462 (crystallization modification) film; (E) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462 (post-surface treatment) film.

或表面后处理的方式进行修饰, 修饰后钙钛矿 CsPbI_3 薄膜晶界之间的缝隙明显变小, 薄膜更加致密 [图 2(B)~(E)], 能够更好地形成一层平面薄膜, 这可能是由于 H432 或 H462 的修饰改变了 CsPbI_3 结晶过程或机理. CsPbI_3 平面薄膜的形成有利于光生载流子的传输及减少光生载流子的复合, 有利于 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池器件效率的提升和使用寿命的延长.

能级位置的确定由电化学循环伏安法结合紫外-荧光光谱确定, 配制 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵的二氯甲烷溶液并作为电解质溶液, 扫描速率为 100 mV/s, 扫描范围为 $-0.2 \sim 1.5$ V (vs. Ag/AgCl), 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂电极. 配制 0.05 mol/L H462 或 H432 的氯苯溶液, 在 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃ 表面旋涂上 110 μL H462 或 H432 氯苯溶液, 静置 30 min, 得到工作电极, 分别记为 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H462 和 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H432. 而根据 H462, H432 分子氧化还原曲线氧化峰的起始电位 E_{onset} [图 3(A) 和 (B)] 得到小分子三苯胺衍生物的最高未占据分子轨道 (HOMO) 能级值 ($E_{\text{HOMO}} = -4.5 \text{ eV} - E_{\text{onset}} + 0.242 \text{ eV}$), 小分子三苯胺衍生物的基态与激发态能级差 (ΔE) 可以通过它们各自归一化的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 和荧光发射光谱的交点得到 (图 4), 即 $\Delta E = 1240/\lambda_{\text{int}}$ [$\Delta E = 1240/553$]. 得到小分子三苯胺衍生物的 LUMO 能级值 ($E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + \Delta E$), H462 的 HOMO 和 LUMO 能级值分别为 -5.40 和 -3.16 eV , H432 的 HOMO 和 LUMO 能级值分别为 -5.36 和 -3.11 eV , H462 和 H432 的 ΔE 分别为 2.36 和 2.37 eV.

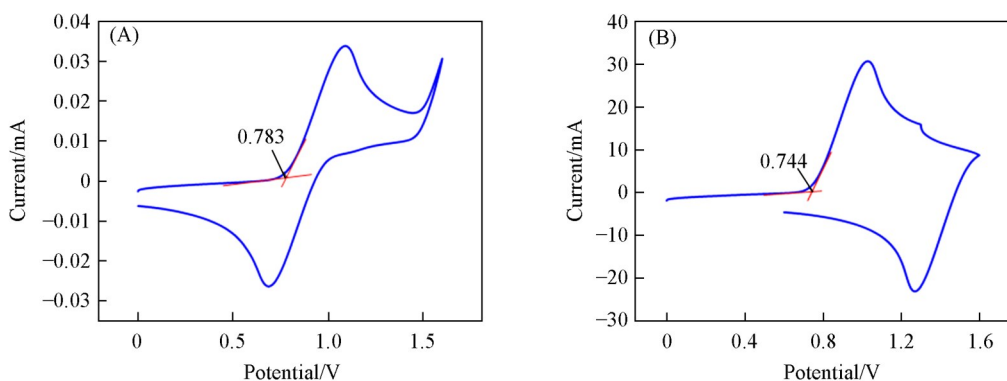


Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H462(A) and FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H432(B) thin-film electrodes

Electrolyte: 0.1 mol/L tetrabutylammonium hexafluorophosphate in dichloromethane, scan rate: 100 mV/s, scan range: $-0.2 \sim 1.5$ V (vs. Ag/AgCl).

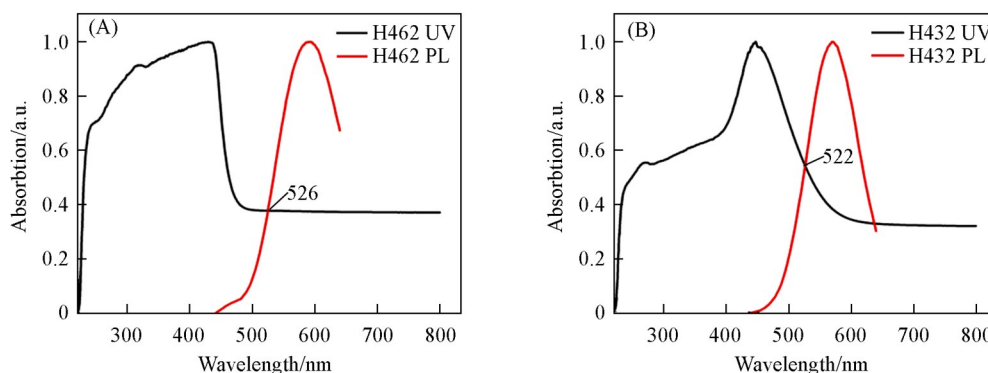


Fig. 4 Normalized UV-Vis and fluorescence spectra for 0.05 mol/L H462(A) and 0.05 mol/L H432(B) in dichloromethane solution

为了进一步研究在光照条件下 H462 或 H432 修饰 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃ 薄膜的载流子传输情况, 进行光致发光 (PL) 测试. 配制 0.05 mol/L 的 H462 或 H432 氯苯溶液, 在 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃ 表面旋涂上 110 μL H462 或 H432 氯苯溶液, 得到 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462 和 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432 薄膜. PL 强度越高, 光生载流子的复合率就越高, 迁移到 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/

CsPbI₃薄膜的光生电荷就越少,图5为样品的光致荧光光谱,可以看出,H432和H462的荧光发射峰分别位于565和600 nm处,且H462的荧光强度低于H432的. 荧光强度越高表示材料光生载流子的复合率越高,当用H432对FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃薄膜进行修饰时,荧光强度较高,光生载流子的复合率较高. 当用H462修饰后,其荧光强度较低,这说明H462的修饰可以更有效地抑制光生电荷复合,提高光生电荷分离效率,使得光电转换效率提高.

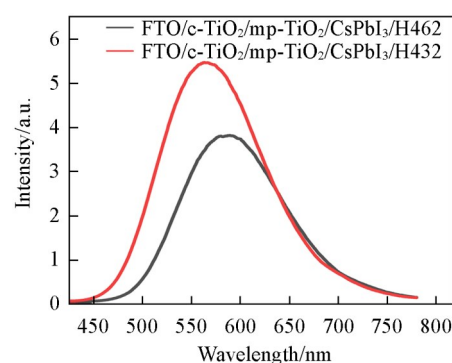


Fig. 5 Fluorescence spectra of FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H432 and FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsPbI₃/H462 films

为了研究合成的小分子三苯胺衍生物的光电性能,将0.0460 g H462和0.0420 g H432分别溶解在10 mL二氯甲烷中,制备浓度为0.05 mol/L的小分子三苯胺衍生物溶液,将FTO/c-TiO₂/m-TiO₂薄膜浸泡在该溶液中2 h,取出,在50 °C下烘干30 min,使小分子三苯胺衍生物吸附在薄膜上,分别得到FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/H462和FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/H432薄膜. 分别以FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂, FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H462或FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H432电极为工作电极,以铂电极和饱和甘汞电极(SCE)分别为对电极和参比电极,构成三电极体系. 入射光为白光,电解质溶液为0.1 mol/L KSCN的乙醇溶液,图6给出了在电极电势0.6 V(*vs.* SCE)的条件下,FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂, FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H462和FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H432电极的瞬态光电流. 在白光照射下,FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H462电极的光电流密度最强,大于FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂和FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H432电极的. FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H462, FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H432电极的光电流密度均大于FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂电极的,表明H462和H432具有光敏性,这说明H462或H432在光照下,激发态电子可以转移到CsPbI₃导带上,很有可能提高CsPbI₃太阳能电池的效率.

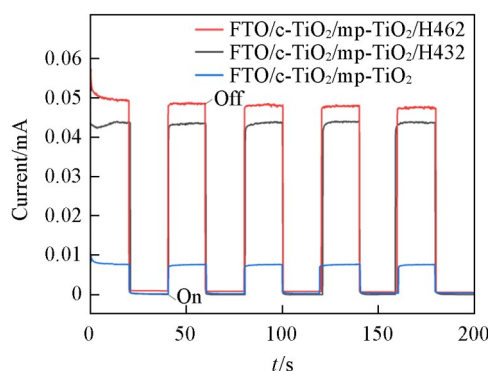


Fig. 6 Transient photocurrent of FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H462, FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/H432 and FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂. Incident light: white light; electrolyte solution: 0.1 mol/L KSCN in ethanol; electrode potential: 0.6 V(*vs.* SCE).

2.2 H432或H462修饰CsPbI₃太阳能电池器件的性能

图7给出了H462和H432不同方式修饰的CsPbI₃太阳能电池的电流密度-电压曲线(*J-V*)曲线. 表1为对照器件和器件A, B, C和D的光伏性能参数. 与对照器件(短路电流密度*J*_{sc}为17.40 mA/cm²,开路电

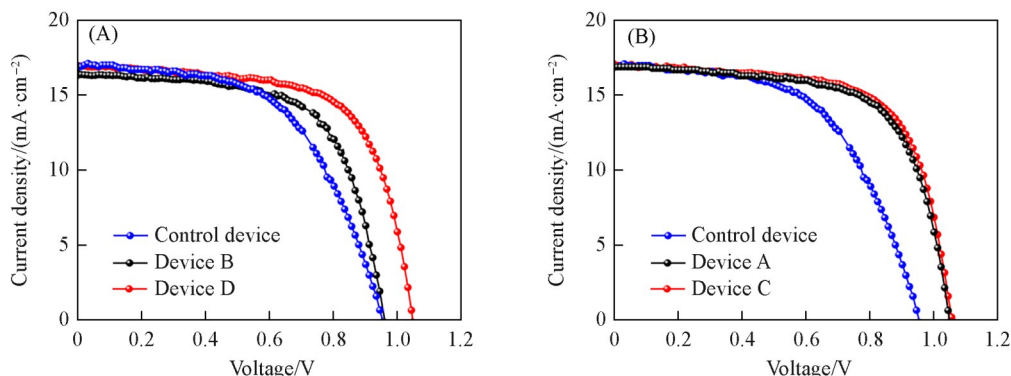


Fig. 7 *J-V* curves of devices with(A) and without(B) modifications

Table 1 Photovoltaic parameters for different devices

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF(%)	PCE(%)
Control device	0.95	17.40	65.22	12.44
Device A	1.06	17.38	71.25	14.86
Device B	0.99	17.33	68.34	14.26
Device C	1.08	17.42	72.56	14.94
Device D	1.05	17.40	69.38	14.58

压为0.95 V, 填充因子FF为65.22%, 能量转换效率为12.44%)相比, 采用结晶修饰方式引入H432或H462均可提高相应器件的填充因子, 这是由于小分子三苯胺衍生物的引入提高了前驱体溶液在介孔结构中的扩散过程或溶剂蒸发过程, 可获得大晶粒、高结晶度的钙钛矿 CsPbI_3 薄膜, 进而导致器件性能提升. 采用表面后处理修饰方式引入H462或H432也可以提高相应器件的能量转换效率, 与对照器件开路电压(V_{oc} , 0.95 V)相比, 采用表面后处理修饰的 CsPbI_3 太阳能电池器件可以更大程度上提高开路电压, 所得最优器件开路电压为1.08 V, 短路电流密度为17.42 mA/cm^2 , 填充因子为72.56%, 能量转换效率达14.94%.

为了研究小分子三苯胺衍生物修饰 CsPbI_3 太阳能电池器件的电荷传输机理, 分别对H462和H432表面后处理修饰的 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池进行了阻抗测试. 电极电势为-0.2V (*vs.* SCE), 频率范围为0.01 Hz~100 kHz, 在暗态条件下进行测试, 测试采用两电极体系, 电池负极连接工作电极, 参比电极与对电极同时连接电池正极. 图8(A)和(B)分别为H462和H432结晶修饰和表面后处理修饰器件的电化学阻抗Nyquist图. 通常, Nyquist曲线显示出两个半圆, 分别对应高频区、低频区, 其中, 高频区的阻抗主要反映了器件的电荷传输电阻(R_{ct}), 低频区的阻抗代表器件的电荷复合电阻(R_{rec}). 实验只测得了低频区. 从图8(A)可以看出H462修饰的器件电荷复合电阻的大小, 可以发现, 表面后处理修饰器件的半圆直径最大, 表明其电荷复合电阻最大, 其次是结晶修饰的器件. 从图8(B)可以发现, H432修

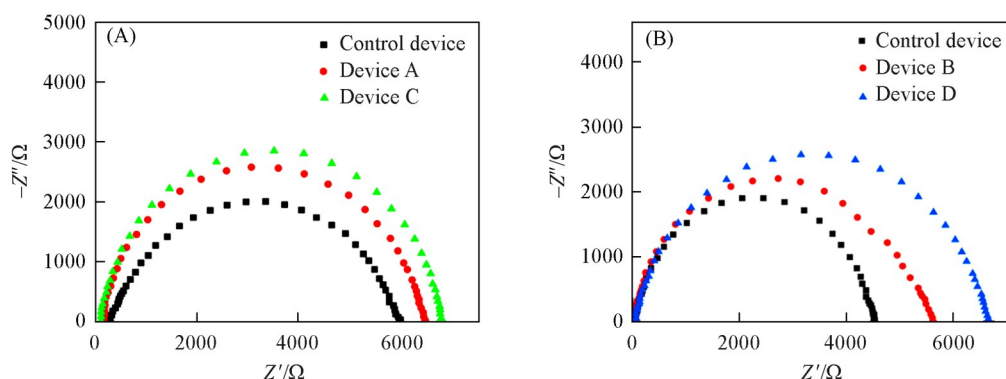


Fig. 8 Nyquist plots of devices with(A) and without(B) modifications

饰器件的电荷复合电阻的大小具有相同的变化趋势, 这与器件 J - V 曲线结果一致. H432 或 H462 修饰 CsPbI_3 薄膜后减少了缺陷的数量, 有利于光生载流子的传输, 减小了载流子的传输电阻, 增加了载流子的复合电阻.

图9给出了不同浓度的H462表面后处理修饰器件的 J - V 曲线, 具体参数列于表2. 相比于对照器件, 不同浓度的H462表面后处理修饰器件的光电转化效率均有所提高. 其中, 器件F的性能提升最为明显, 开路电压由0.95 V提高到了1.08 V, 填充因子由65.22%提高到了74.61%, 最终器件的效率

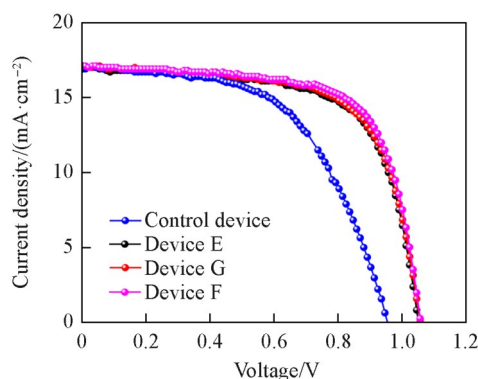


Fig. 9 J - V curves of devices with surface post-treatment by H462 with different concentrations

Table 2 Photovoltaic parameters of devices with surface post-treatment by H462 with different concentrations

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF (%)	PCE (%)
Control device	0.95	17.40	65.22	12.44
Device E	1.06	17.45	67.43	14.42
Device F	1.08	17.49	74.61	15.66
Device G	1.07	17.46	69.04	14.68

由 12.44% 提高到了 15.66%。而器件 G 的性能要优于器件 E。可以发现, 随着浓度的变化, 器件效率呈现了先增加而后降低的趋势, 可能是由于小分子三苯胺衍生物的浓度太大, 反而不利于钙钛矿前驱体溶液在器件介孔层的扩散, 影响了钙钛矿的结晶。

图 10 给出了不同浓度的 H432 表面后处理修饰器件的 J - V 曲线, 具体参数列于表 3。不同浓度 H432 表面后处理修饰器件各方面的性能均比对照器件好, 其中, 器件 I 性能最好。而纵向对比 H462 和 H432 修饰的器件, 可以发现, 同一种浓度的两种小分子三苯胺衍生物修饰的器件, H462 表面后处理修饰器件的效率要优于 H432 表面后处理修饰器件的效率。还可以发现, 器件 F 的短路电流密度 ($17.49 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 远高于其它器件的短路电流密度, 这也是其效率高于其它器件的原因之一。

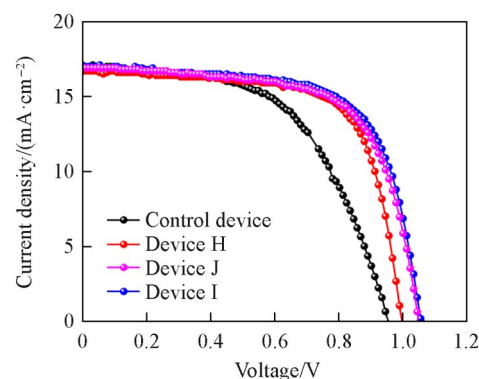


Fig. 10 J - V curves of devices with surface post-treatment by H432 with different concentrations

Table 3 Photovoltaic parameters of devices with surface post-treatment by H432 with different concentrations

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF (%)	PCE (%)
Control device	0.95	17.40	65.22	12.44
Device H	1.01	17.44	69.53	14.59
Device I	1.08	17.47	73.34	15.54
Device J	1.07	17.45	72.25	15.28

图 11(A) 和 (B) 分别为不同浓度 H462 和 H432 表面后处理修饰器件的 electrochemical impedance Nyquist 图, 其中, 拟合电路图如图 11 插图所示。可以看出, H462 和 H432 修饰器件的电荷复合电阻都会增加, 尤其是器件 F 和 I, 电荷复合电阻最大, 由此可以推断, H462 和 H432 能提高电池效率的原因之一是提高了电荷复合电阻。

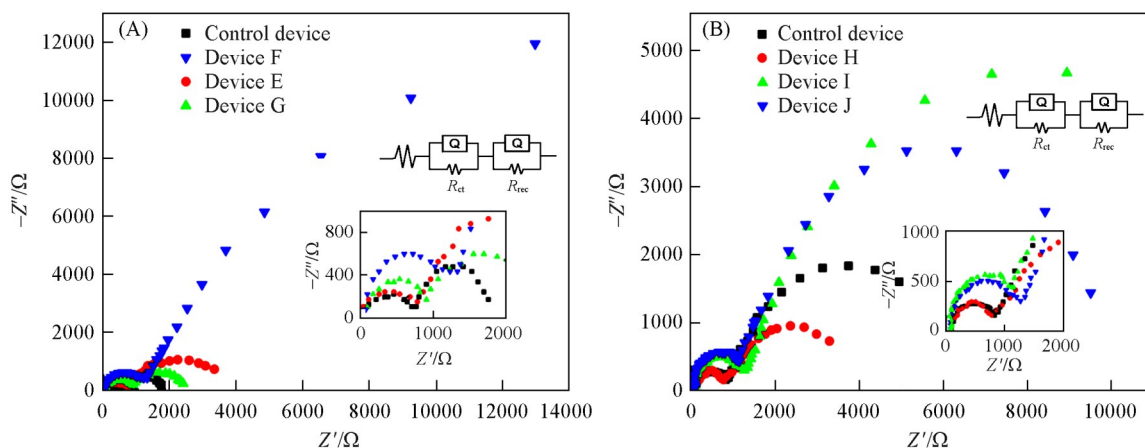


Fig. 11 Nyquist plots of H462(A) and H432(B) for devices with surface post-treatment
Insets are equivalent circuit diagram.

2.3 H432 或 H462 修饰对 CsPbI₃ 薄膜的影响

钙钛矿 CsPbI₃ 薄膜的稳定性受空气中水分子的影响较大. 水在该材料表面的浸润能力可以通过空气中的接触角来反映, 接触角越小, 浸润能力越强, 材料的疏水能力越差; 接触角越大, 浸润能力越差, 材料的疏水能力越强, 防护能力也越强. 制备了 FTO/TiO₂/CsPbI₃ 薄膜与 H462 结晶修饰或表面后处理修饰薄膜、H432 结晶修饰或表面后处理修饰薄膜, 并测定了这些薄膜的接触角.

图 12(A)~(E) 分别为 FTO/TiO₂/CsPbI₃ 薄膜、FTO/TiO₂/CsPbI₃/H432 结晶修饰薄膜、FTO/TiO₂/CsPbI₃/H462 结晶修饰薄膜、FTO/TiO₂/CsPbI₃/H432 表面后处理修饰薄膜和 FTO/TiO₂/CsPbI₃/H462 表面后处理修饰薄膜的接触角图, 接触角分别为 63.2°, 65.8°, 66.3°, 79.4° 和 84.8°, 可见, 两种小分子三苯胺材料修饰后的 CsPbI₃ 薄膜接触角均大于未被修饰的 CsPbI₃ 薄膜, 根据接触角可以得知, 两个三苯胺材料具有较好的疏水性, 可作为疏水层, 抵挡水分对 CsPbI₃ 的侵蚀, 对 CsPbI₃ 起到良好的保护作用, 延长器件的使用寿命.

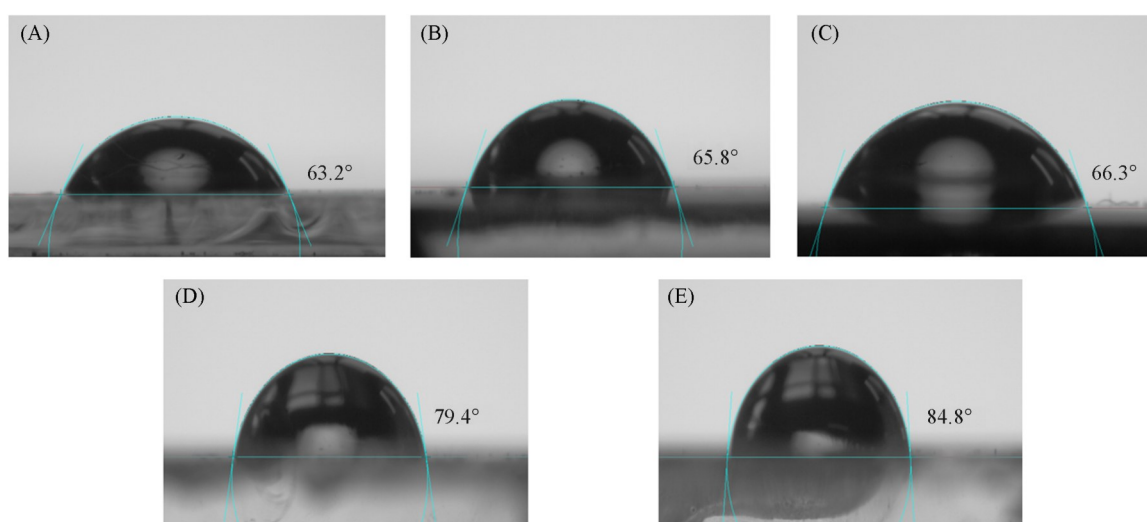


Fig. 12 Contact angles of FTO/TiO₂/CsPbI₃ film(A), FTO/TiO₂/CsPbI₃/H432 film(crystallization modification) (B), FTO/TiO₂/CsPbI₃/H462 film(crystallization modification) (C), FTO/TiO₂/CsPbI₃/H432 film(surface post-treatment modification) (D) and FTO/TiO₂/CsPbI₃/H462 film (surface post-treatment modification)(E)

为了解 H462 或 H432 的添加是否影响 CsPbI₃ 的晶体结构, 对 H462 或 H432 表面后处理修饰 CsPbI₃ 薄膜进行了 XRD 分析(图 13). 可见, 2 θ ≈ 14.0° 和 28.6° 处的衍射峰分别对应无机钙钛矿 CsPbI₃ 的 (002) 和 (004) 晶面, H462 或 H432 表面后处理修饰 CsPbI₃ 薄膜衍射峰峰位未发生变化. 进一步对 XRD 谱图中最强的两个衍射峰进行分析, 对于 CsPbI₃-H462 或 CsPbI₃-H432 样品而言, (112) 和 (224) 晶面的衍射峰强度均比 CsPbI₃ 样品更强, 这说明 H462 或 H432 不会影响 CsPbI₃ 的晶体结构, H462 或 H432 的添加仅延缓薄膜的结晶过程, 提升 CsPbI₃ 薄膜的结晶质量.

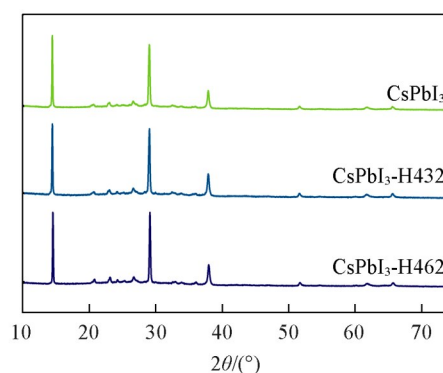


Fig. 13 XRD patterns of CsPbI₃ perovskite films with and without H432 and H462 modifications

3 结 论

合成了两种具有 D- π -A 结构的全新小分子三苯胺衍生物 *N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[4-(氰基)-3-吡

啶基]苯胺(H462)和*N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-(4-吡啶基)苯胺(H432),并用其修饰钙钛矿CsPbI₃薄膜,分别采用表面后处理修饰以及结晶修饰方法制备了CsPbI₃钙钛矿太阳电池.当H462浓度为0.05 mol/L时,所制备的器件效率达到15.66%,当H432浓度为0.05 mol/L时,所制备的器件效率达到15.54%,能量转换效率均得到明显提升.本研究设计合成的含不同功能基团且具有D-II-A结构的新型小分子三苯胺衍生物为改善钙钛矿太阳电池的稳定性和提升钙钛矿太阳电池的能量转换效率提供了一种新的途径和策略.

参 考 文 献

- [1] Chen F., Cheng N., Zhao J. W., Song Y. T., Sun Y. Y., Lou X. L., Tong X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(6), 1891—1898(陈峰,程娜,赵健伟,宋易恬,孙燕燕,娄鑫梨,童夏燕.高等学校化学学报, **2021**, 42(6), 1891—1898)
- [2] Kumar S., Sahu R. K., *Mater. Chem. Phys.*, **2025**, 333, 130350
- [3] Wang J., Che Y., Duan Y., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(12), 2210223
- [4] Kweon K. E., Varley J., Ogitsu T., *Chem. Mater.*, **2023**, 35(6), 2321—2329
- [5] Shen W., Cui H., He Y., *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12(29), 11133—11138
- [6] Yuan S., Zhao H., Wang Y., *J. Solid State Chem.*, **2023**, 328, 124299
- [7] Wang B. Y., Yin X. T., Iqbal S., Que M. D., Que W. X., *Adv. Mater. Inter.*, **2022**, 9(28), 2200636
- [8] Ullah S., Wang J., Yang P., Liu L., Li Y., Yang S. E., Xia T., Guo H., Chen Y., *Energy Tech.*, **2021**, 9(12), 2100691
- [9] Ma T., Wang S., Zhang Y., Zhang K., Yi L., *J. Mater. Sci.*, **2020**, 55(2), 464—479
- [10] Yang Y., Urban M. W., *Adv. Mater. Inter.*, **2018**, 5(17), 1800384
- [11] Ye Q. F., Zhao Y., Mu S. Q., Gao P., Zhang X., *J. China Chem.*, **2019**, 62(7), 810—821
- [12] Tarique W. B., Uddin A., *Mater. Sci. Semiconduc. Process.*, **2023**, 163, 107541
- [13] Mali S. S., Patil J. V., Shao J. Y., Rondiya S. R., Dzade N. Y., Hong C. K., *Nat. Energy*, **2023**, 8(9), 989—1001
- [14] Huang L., Sun Y., Zhao G., Wang L., Meng X., Zhou J., Duan H., *J. Mole. Struct.*, **2022**, 1255, 132427
- [15] Yan Z., Wang D., Jing Y., Wang X., Zhang H., Liu X., Wang S., Wang C., Sun W., Wu J., Lan Z., *Chem. Engin. J.*, **2022**, 433, 134611
- [16] Liu C., Yang Y., Xia X., Ding Y., Arain Z., An S., Liu X., Cristina R. C., Dai S., Nazeeruddin M. K., *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(9), 1903751
- [17] Zheng Y., Wu X., Liang J., Zhang Z., Jiang J., Wang J., Huang Y., Tian C., Wang L., Chen Z., Chen C., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(29), 2200431
- [18] Xiong J., Liu N., Hu X., Qi Y., Liu W., Dai J., Zhang Y., Dai Z., Zhang X., Huang Y., Zhang Z., Dai Q., Zhang J., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(33), 2201787
- [19] Zhang F., Wang Z., Zhu H., Pellet N., Luo J., Yi C., Liu X., Liu H., Wang S., Li X., Xiao Y., Zakeeruddin S. M., Bi D., Grätzel M., *Nano Energy*, **2017**, 41, 469—475
- [20] Ma Z., Yuan S., Deng J., Wang M., Wu W., Tian D., Lou Z., Li W., Fan J., *Solar RRL.*, **2023**, 7(6), 2201079
- [21] Liu S., Li J., Xiao W., Chen R., Sun Z., Zhang Y., Lei X., Hu S., Kober-Czerny M., Wang J., Ren F., Zhou Q., Raza H., Gao Y., Ji Y., Li S., Li H., Qiu L., Huang W., Zhao Y., Xu B., Liu Z., Snaith H. J., Park N. G., Chen W., *Nature*, **2024**, 632(8025), 536—542

(Ed.: Y, K, S)