

# 噻吩基为 $\pi$ 桥、氰基吡啶基为吸电子基团的小分子三苯胺衍生物用于改善 CsPbI<sub>3</sub> 太阳能电池的性能

郝彦忠<sup>1</sup>, 吕海军<sup>2</sup>, 刘佳慧<sup>1</sup>, 位晓佳<sup>1</sup>, 叶晓婵<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学理学院, 2. 化工学院, 石家庄 050091)

**摘要** 采用 Stille 偶联和 Suzuki 偶联等经典反应, 合成了 2 种 D- $\pi$ -A 结构的小分子三苯胺衍生物 *N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[5-(4-吡啶基)-2-噻吩基]苯胺(H457)和 *N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[2,3-二氢-7-(4-吡啶基)噻吩基]苯胺(H459); 将 2 种小分子三苯胺衍生物分别用结晶修饰和表面后处理修饰的方法沉积在 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub> 复合薄膜上, 制备了 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池, 并测量了各种 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池的能量转换效率. 采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、电流密度-电压(*J*-*V*)曲线和电化学阻抗等方法对 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池进行了表征和机理研究. 结果表明, 修饰的 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池的能量转换效率提高到 15.82%, 且被修饰的电池器件稳定性和使用寿命均得到提升.

**关键词** 能量转换效率; D- $\pi$ -A 结构; 小分子三苯胺衍生物; CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250268

## Small Molecular Triphenylamine Derivative with Thiophene Group as $\pi$ Bridge and Cyanopyridine Group as Electron-withdrawing Group Improving the Performance of CsPbI<sub>3</sub> Solar Cell

HAO Yanzhong<sup>1\*</sup>, LYU Haijun<sup>2</sup>, LIU Jiahui<sup>1</sup>, WEI Xiaojia<sup>1</sup>, YE Xiaochan<sup>1</sup>

(1. College of Science, 2. College of Chemical Engineering,

Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050091, China)

**Abstract** In this paper, two novel D- $\pi$ -A structured small molecular triphenylamine derivatives, *N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-4-[5-(4-pyridyl)-2-thienyl] aniline (H457) and *N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-4-[2,3-dihydro-7-(4-pyridyl)thienyl] aniline (H459), were synthesized with classical reactions such as Stille coupling and Suzuki coupling. The small molecular derivatives were deposited onto FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub> composite films by means of crystallization modification and surface post-treatment modification to fabricate CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. The energy conversion efficiencies of various CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells were measured, and their characterization and mechanism were studied using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), current density voltage (*J*-*V*) curves, and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the energy conversion efficiency of the modified CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells has increased to 15.82%, and the stability and service life of the modified cell devices have also been improved.

**Keywords** Power conversion efficiency; D- $\pi$ -A structure; Small molecular triphenylamine derivative; CsPbI<sub>3</sub>

收稿日期: 2025-09-21. 网络首发日期: 2026-01-04.

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).

perovskite solar cell

CsPbI<sub>3</sub>因具备合适的带隙(1.73~2.30 eV)成为制备高效、稳定的全无机钙钛矿太阳电池的最佳选择之一<sup>[1-3]</sup>。然而, CsPbI<sub>3</sub>材料面临热力学相不稳定的问题, 其黑相(立方 $\alpha$ 相、四方 $\beta$ 相、正交 $\gamma$ 相)在室温条件下, 尤其是在湿度较大的情况下结构极不稳定, 会自发地相转变为不具备光电活性的黄相(正交 $\delta$ 相)。形成室温下稳定的黑相成为解决CsPbI<sub>3</sub>太阳电池性能的关键问题<sup>[4]</sup>。目前, 研究人员采用了多种方法来稳定CsPbI<sub>3</sub>黑相<sup>[5]</sup>。Swarnkar等<sup>[6]</sup>合成CsPbI<sub>3</sub>纳米晶进一步稳定CsPbI<sub>3</sub>黑相, 制备的CsPbI<sub>3</sub>太阳电池的能量转换效率达到10.77%。Snaith等<sup>[7]</sup>通过将HI添加到前驱体溶液中, 缩小CsPbI<sub>3</sub>的晶粒尺寸, 制备的CsPbI<sub>3</sub>太阳电池的能量转换效率达到16.44%。Zhao等<sup>[8]</sup>、Tan等<sup>[9]</sup>和Zhao等<sup>[10]</sup>采用二甲碘化铵添加剂修饰CsPbI<sub>3</sub>太阳电池, 能量转换效率超过19%。Wang等<sup>[11]</sup>通过引入乙酸甲脒对CsPbI<sub>3</sub>进行表面处理, 实现了对CsPbI<sub>3</sub>表面构筑单分子层, 该表面单分子层在提高CsPbI<sub>3</sub>的热、湿稳定性的同时, 也有效钝化了CsPbI<sub>3</sub>的表面缺陷, CsPbI<sub>3</sub>太阳电池能量转换效率达到18.41%。小分子三苯胺类衍生物成本低且易于合成, 通过引入不同基团, 所得产物的溶解性、成膜性和光稳定性等均发生变化, 因此, 被广泛用作全无机钙钛矿太阳电池的空穴传输层材料<sup>[12]</sup>。Li等<sup>[13]</sup>设计合成了二噻吩桥联苯并二噻唑-三苯胺(DTBT)分子作为空穴传输材料, 该材料是在吸电子基团苯并二噻唑与甲氧基三苯胺衍生物之间引入噻吩桥, 通过噻吩基团来提高分子的平面性, 从而提高DTBT的空穴迁移率。Krishna等<sup>[14]</sup>以三苯胺为供体, 设计出一种D-A-D结构的空穴传输层, 作为全无机钙钛矿太阳电池的空穴传输材料, 通过调节 $\pi$ 桥的位置, 获得了具有高迁移率的空穴传输材料。Zhang等<sup>[15]</sup>设计并合成了一种新型蝴蝶形三苯胺衍生物材料Z1011, 并作为全无机钙钛矿太阳电池器件的空穴传输材料, 最终器件达到了16.5%的能量转换效率。目前, 三苯胺衍生物类化合物均作为空穴传输材料应用在有机无机杂化钙钛矿和全无机钙钛矿太阳电池中, 有关小分子三苯胺衍生物修饰CsPbI<sub>3</sub>太阳电池改善其性能的研究尚少见报道。

本课题组<sup>[16]</sup>曾设计合成了*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)并修饰在FTO/e-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>复合薄膜上, 制备了CsPbI<sub>3</sub>太阳电池, 将效率提高到了15.66%。在上述工作的基础上, 本文对分子结构进行优化, 以噻吩基为 $\pi$ 桥、吡啶或氰基吡啶基为电子受体(A), 合成了具有D- $\pi$ -A结构的两种新型小分子三苯胺衍生物, 并用两种衍生物修饰CsPbI<sub>3</sub>太阳电池, 所制得的CsPbI<sub>3</sub>太阳电池的最高能量转换效率达到了15.82%。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

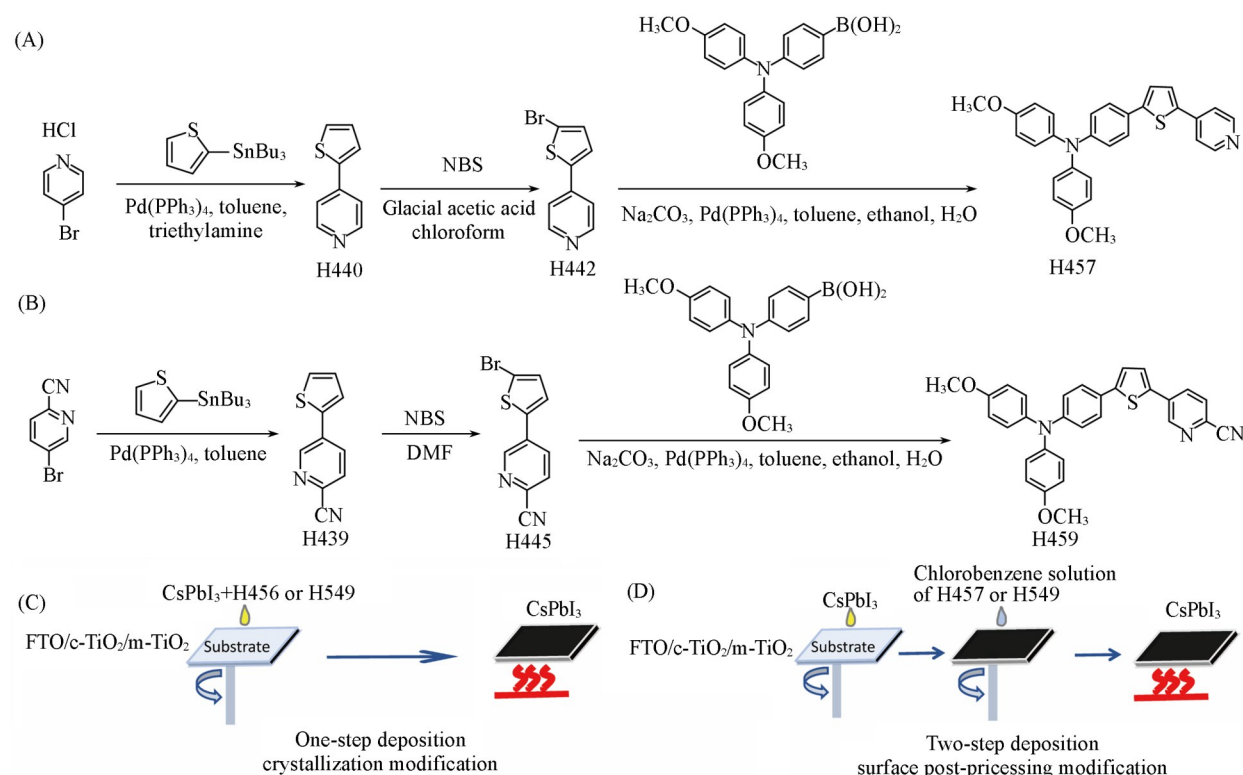
氟掺杂的二氧化锡(FTO)导电玻璃, 营口奥匹维特新能源科技有限公司; 2,2',7,7'-四[*N,N*-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(C<sub>97</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, Spiro-OMeTAD), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、碘化铯(CsI)和二甲基亚砜(DMSO), 分析纯, 辽宁优选科技有限公司; 四丁基六氟磷酸铵(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>NP)和盐酸(37%, 质量分数), 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; (4-(二(4-甲氧基苯基)氨基)苯基)硼酸(C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>4</sub>)和丙酮, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 氯苯(CB), 分析纯, 比利时Acros公司; 乙醇、钛酸异丙酯(Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)和钛酸四丁酯(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti), 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 薄层硅胶, 分析纯, 青岛海浪硅胶干燥剂厂; 二甲胺铅碘盐(DMAPbI<sub>3</sub>)、四(三苯基膦)钯(C<sub>72</sub>H<sub>60</sub>P<sub>4</sub>Pd)、*N*-溴代琥珀酰亚胺(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrNO<sub>2</sub>)、4-溴吡啶盐酸盐(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BrNCl)、三乙胺、氯仿和冰乙酸, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙酸乙酯, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 石油醚, 分析纯, 天津市津东天正精细化学试剂厂; 二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 去离子水(电导率1  $\mu$ S/cm)。

S-3400N/S-3700N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型太阳电池光谱响应测试系统, 美国颐光科技有限公司; T6新

世纪紫外-可见分光光度计(UV-Vis),北京普析通用仪器有限责任公司; Avznce500MHz/400MHz核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司; FTS135型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国伯乐公司; Xevo TQ-S micro型三重四极杆质谱仪(MS),美国沃特世公司, F-7000型101-1AB2荧光分光光度计(PL),日本日立公司; X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Scientific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-[5-(4-吡啶基)-2-噻吩基]苯胺(H457)的合成与结构表征 H457的合成路线如Scheme 1(A)所示.



**Scheme 1** Synthetic route of H457(A) and H459(B), scheme for preparation of  $\text{CsPbI}_3$  thin films modified with H457(C) and H459(D)

4-(2-噻吩基)吡啶(H440)的合成:在氮气保护下,向100 mL四口瓶中依次加入2.79 g(14.34 mmol)4-溴吡啶盐酸盐、0.37 g(0.32 mmol)四(三苯基膦)钯、69.75 mL脱气后的甲苯和2.00 mL脱气后的三乙胺,在室温下搅拌30 min后,向反应液中加入5.00 mL(15.74 mmol)三丁基(2-噻吩基)锡,室温下继续搅拌30 min后,在84 °C下回流7 h,抽滤,旋转蒸发去除滤液,以 $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=1:1$ 为洗脱剂进行硅胶柱层析提纯,得到1.57 g浅黄色固体,熔程90~92 °C,收率67.97%.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 8.576(d, 2H,  $J=6.0$  MHz), 7.821~7.812(m, 1H), 7.749~7.737(m, 1H), 7.655~7.643(m, 2H), 7.238~7.220(m, 1H);精确分子量:161.03. ESI-MS( $m/z$ ):162.0371[ $\text{M}^+$ ].

4-(5-溴噻吩-2-基)吡啶(H442)的合成:在氮气保护下,向250 mL四口瓶中依次加入1.15 g(7.13 mmol)4-(2-噻吩基)吡啶、1.56 g(8.76 mmol) *N*-溴代琥珀酰亚胺、54.6 mL脱气后的氯仿和54.6 mL脱气后的冰乙酸,在64 °C下回流4 h后,倒入冰去离子水,用饱和碳酸氢钠溶液洗至中性,再用去离子水洗涤有机相3次,用无水 $\text{MgSO}_4$ 干燥,得到1.41 g棕色固体,熔程148~152 °C,收率82.5%.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.593(d, 2H,  $J=5.0$  MHz), 7.388~7.376(m, 2H), 7.256(d, 1H,  $J=3.5$  MHz), 7.095(d, 1H,  $J=4.0$  MHz);精确分子量:238.94. ESI-MS( $m/z$ ):239.9476[ $\text{M}^+$ ].

*N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[5-(4-吡啶基)-2-噻吩基]苯胺(H457)的合成:在氮气保护下,向50 mL

四口瓶中加入 1.00 g (2.87 mmol) 4-(二(4-甲氧基苯基)氨基)苯基硼酸、0.70 g (2.92 mmol) 4-(5-溴噻吩-2-基)吡啶、0.20 g (0.18 mmol) 四(三苯基膦)钨、1.10 g (9.40 mmol) 碳酸钠、35 mL 脱气后的甲苯、10 mL 乙醇和 3 mL 去离子水, 在 85 °C 下回流 10 h, 将反应液抽滤, 用去离子水和盐水洗涤滤液, 用无水硫酸钠干燥后, 以  $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=1:1$  为洗脱剂进行硅胶柱层析提纯, 得到 0.85 g 棕红色固体, 熔程 93~96 °C, 收率 88.0%.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.561 (d, 2H,  $J=6.0$  MHz), 7.467~7.415 (m, 5H), 7.187 (d, 1H,  $J=4.0$  MHz), 7.093~7.076 (m, 4H), 6.922 (d, 2H,  $J=8.5$  MHz), 6.859~6.841 (m, 4H), 3.805 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 156.23, 150.27, 148.90, 146.72, 141.46, 140.40, 138.43, 126.90, 126.52, 126.41, 125.50, 122.78, 120.09, 119.32, 114.83, 55.52. 精确分子量: 464.16. ESI-MS( $m/z$ ): 465.1644[ $\text{M}^+$ ].

1.2.2 *N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[2,3-二氢-7-(4-吡啶基)噻吩基]苯胺(H459)的合成与结构表征 H459的合成路线如 Scheme 1(B)所示.

(2-噻吩基)-2-氰基吡啶(H439)的合成: 在氮气的保护下, 向 100 mL 四口瓶中依次加入 1.17 g (6.40 mmol) 5-溴-2-氰基吡啶、4.78 g (12.80 mmol) 三丁基(2-噻吩基)锡、0.78 g (0.064 mmol) 四(三苯基膦)钨和 50 mL 甲苯, 在 120 °C 下回流 3 h, 抽滤, 旋转蒸发去除滤液, 然后以  $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=5:1$  为洗脱剂对产物粗品进行硅胶柱层析提纯, 旋转蒸发后, 放入真空干燥箱干燥, 得到 0.51 g 白色固体(H439), 熔程 115~118 °C, 收率 46.80%.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 9.097 (s, 1H), 8.280 (d, 1H,  $J=8.0$  MHz), 8.053 (d, 1H,  $J=9.0$  MHz), 7.870 (d, 1H,  $J=5.0$  MHz), 7.809 (d, 1H,  $J=5.0$  MHz), 7.264~7.247 (m, 1H); 精确分子量: 186.03. ESI-MS( $m/z$ ): 187.0325[ $\text{M}^+$ ].

5-(5-溴-2-噻吩基)-2-氰基吡啶(H445)的合成: 在氮气保护下, 向 250 mL 四口瓶中依次加入 1.21 g (6.49 mmol) H439、1.39 g (7.82 mmol) *N*-溴代琥珀酰亚胺和 95 mL DMF, 室温下搅拌 30 min 后形成黄色反应液, 将其倒入冷去离子水中, 产生淡黄色絮状沉淀物, 用冷去离子水洗涤多次, 得到淡黄色滤饼, 并将其干燥, 得到 2.28 g 淡黄色粉末状物质(H445), 熔程 150~153 °C, 收率 66.30%.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 9.059 (s, 1H), 8.259 (d, 1H,  $J=8.0$  MHz), 8.074 (d, 1H,  $J=8.0$  MHz), 7.725 (d, 1H,  $J=4.0$  MHz), 7.402 (d, 1H,  $J=4.0$  MHz); 精确分子量: 263.94. ESI-MS( $m/z$ ): 264.9427[ $\text{M}^+$ ].

*N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[2,3-二氢-7-(4-吡啶基)噻吩基]苯胺(H459)的合成: 在氮气保护下, 向 100 mL 四口瓶中加入 0.08 g (0.30 mmol) 4-(5-溴噻吩-2-基)吡啶、0.087 g (0.25 mmol) 4-(二(4-甲氧基苯基)氨基)苯基硼酸和 0.015 g (0.013 mmol) 四(三苯基膦)钨, 在 110 °C 下回流 6 h, 抽滤, 旋转蒸发去除滤液, 用去离子水和饱和 NaCl 溶液洗涤多次, 振荡分层, 用无水碳酸钠干燥有机相并旋转蒸发, 然后以  $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=2:1$  为洗脱剂对产物粗品进行硅胶柱层析提纯, 旋转蒸发, 放入真空干燥箱干燥, 得到 0.16 g 棕红色固体, 熔程 135~139 °C, 收率 26.98%.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.925 (s, 1H), 7.911 (d, 1H,  $J=8.0$  MHz), 7.643 (d, 1H,  $J=8.0$  MHz), 7.424~7.401 (m, 3H), 7.199 (d, 1H,  $J=9.0$  MHz), 7.084 (d, 4H,  $J=8.5$  MHz), 6.912 (d, 2H,  $J=8.5$  MHz), 6.852 (d, 4H,  $J=9.0$  MHz), 3.802 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 156.35, 149.20, 148.07, 147.31, 140.23, 135.43, 133.63, 132.16, 132.04, 130.87, 128.53, 127.33, 126.58, 124.86, 123.04, 119.85, 117.47, 114.86, 55.52; 精确分子量: 489.15. ESI-MS( $m/z$ ): 490.1581[ $\text{M}^+$ ].

### 1.3 CsPbI<sub>3</sub>太阳能电池的制备

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

1.3.1 TiO<sub>2</sub>致密层的制备 取 80 μL 0.025 mol/L 钛酸异丙酯涂在刻蚀后的 FTO 导电玻璃上, 在加热板上于 150 °C 下加热 15 min 后, 转移至马弗炉中于 500 °C 下退火 30 min, 得到 FTO/c-TiO<sub>2</sub>薄膜.

1.3.2 TiO<sub>2</sub>介孔层的制备 采用水热法配制介孔层溶液: 将 1500 μL 钛酸四丁酯溶于 30 mL 37% 浓盐酸和 30 mL 二次蒸馏水的混合溶液中, 搅拌 30 min, 将混合好的溶液和 FTO/c-TiO<sub>2</sub>基底斜靠在聚四氟乙烯反应釜中, 在 170 °C 下加热 1 h. 然后用去离子水和乙醇反复冲洗, 吹干, 在马弗炉中于 500 °C 下退火

5 min, 即得到FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>复合薄膜。

1.3.3 CsPbI<sub>3</sub>薄膜的制备 采用一步溶液法制备钙钛矿层: 在手套箱中制备该溶液, 手套箱中氧和水分子的浓度均小于10<sup>-8</sup>。将0.1990 g 二甲胺铅碘盐(DMAPbI<sub>3</sub>)和0.0780 g 碘化铯(CsI)溶解在 400 μL DMF和100 μL DMSO的混合溶液中, 在常温下搅拌6 h, 取60 μL混合溶液旋涂在FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>薄膜上, 匀胶机以转速3000 r/min旋转20 s, 再滴加150 μL氯苯反溶剂溶液, 匀胶机以转速1500 r/min旋转10 s。在50 °C下退火2 min、100 °C下退火2 min、150 °C下退火2 min、200 °C下退火10 min, 即得黑棕色FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>复合薄膜。

1.3.4 H457或H459修饰CsPbI<sub>3</sub>薄膜的制备 H457和H459修饰的CsPbI<sub>3</sub>薄膜的制备示意图见Scheme1(C)和(D)。

结晶修饰: 在手套箱中, 将0.1990 g DMAPbI<sub>3</sub>, 0.0780 g CsI和0.0220 g H457或0.0230 g H459溶解在800 μL DMF和200 μL DMSO的混合溶液中, 在常温下搅拌6 h, 取60 μL混合溶液涂在FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>薄膜上, 匀胶机以转速3000 r/min旋转20 s。滴加150 μL氯苯反溶剂, 匀胶机以转速1500 r/min旋转10 s。在50 °C下退火2 min、100 °C下退火2 min、150 °C下退火2 min、200 °C下退火10 min, 即得黑棕色FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>+H457(结晶修饰)薄膜或FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>+H459(结晶修饰)薄膜。

表面后处理修饰: 在手套箱中, 将0.1990 g DMAPbI<sub>3</sub>、0.0780 g CsI溶解在800 μL DMF和200 μL DMSO的混合溶液中, 常温磁力搅拌6 h后, 取60 μL混合溶液旋涂在FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>薄膜上, 匀胶机以转速3000 r/min旋转20 s。将0.0220 g H457或0.0230 g H459溶解在1 mL氯苯溶液中, 滴加150 μL H457或H459氯苯溶液, 匀胶机以转速1500 r/min旋转10 s。在50 °C下退火2 min、100 °C下退火2 min、150 °C下退火2 min、200 °C下退火10 min, 即得黑棕色FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H457(表面后处理修饰)薄膜或FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H459(表面后处理修饰)薄膜。

1.3.5 Spiro-OMeTAD空穴传输层的制备 将空白对照的碘铅铯复合薄膜(FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>)、H457或H459结晶修饰后的碘铅铯复合薄膜、H457或H459表面后处理修饰后的复合薄膜放在匀胶机上并旋涂40 μL Spiro-OMeTAD, 匀胶机以转速2500 r/min旋转25 s, 得到FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD复合薄膜和结晶修饰以及表面后处理修饰后的H457和H459的Spiro-OMeTAD薄膜。

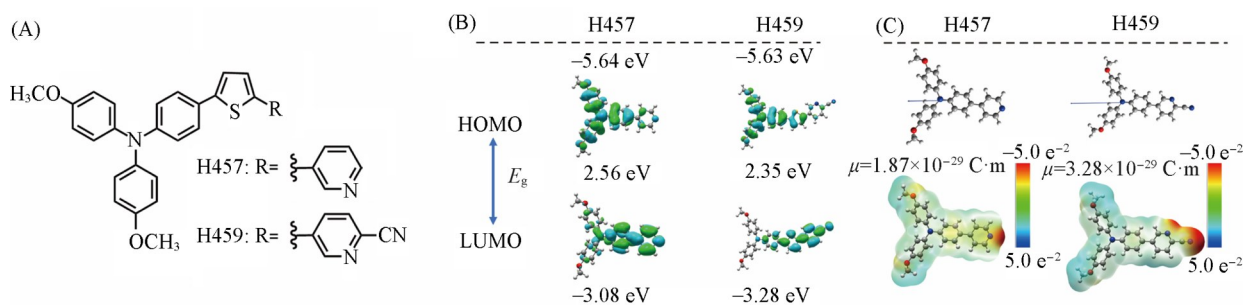
1.3.6 太阳能电池器件的制备 在上述制备的复合薄膜Spiro-OMeTAD上热蒸发镀银, 厚度约100 nm, 镀银速率为0.02~0.03 nm/s, 功率为30~50 W, 真空度为10<sup>-4</sup> Pa, 时间约40 min。将制得结构为FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Ag太阳能电池记为对照器件, H457结晶修饰的太阳能电池记为器件A, H459结晶修饰的太阳能电池记为器件B, H457表面后处理修饰的太阳能电池记为器件C, H459表面后处理修饰的太阳能电池记为器件D。

## 2 结果与讨论

### 2.1 H457和H459的光电化学性质

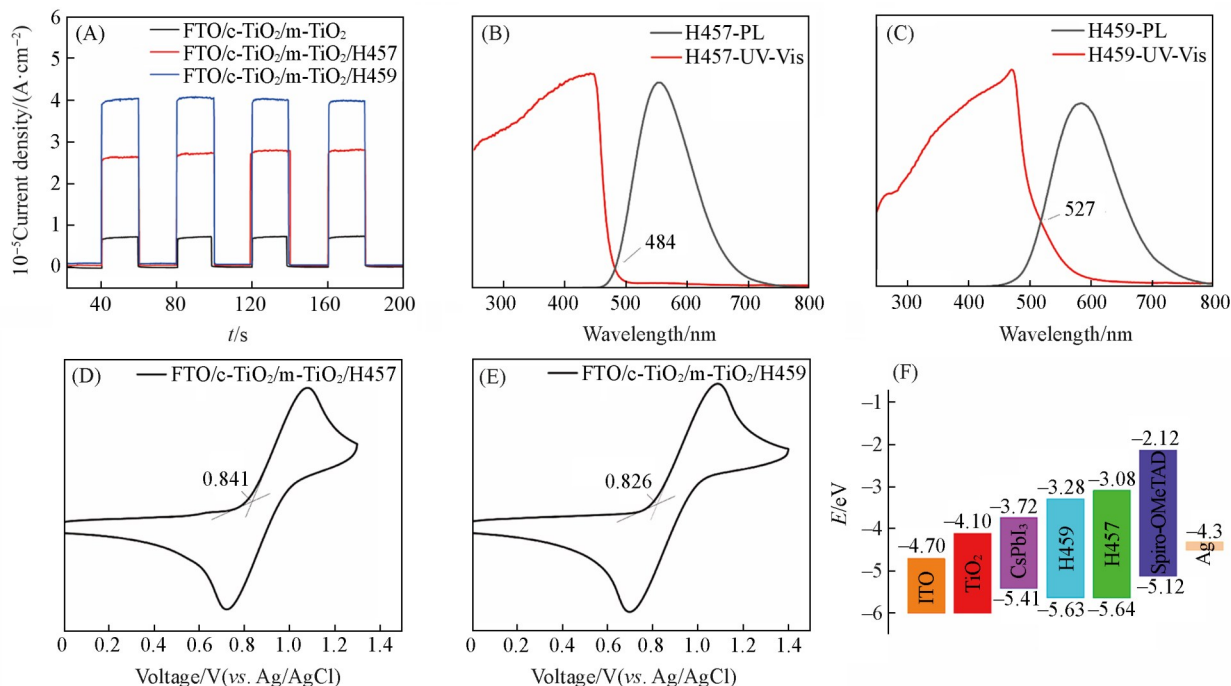
图1(A)为H457和H459的分子结构式, 其结构经<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MS和IR分析得到(图S1~图S14, 见本文支持信息)。密度泛函理论(DFT)计算揭示了不同分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道分布LUMO[图1(B)]。两种化合物都表现出显著的空间特征和电荷分离特性: HOMO占主导地位定位于给电子的三苯胺部分, 而LUMO主要分布在接受电子的吡啶单元上。使用DFT和用Multiwfn软件进行静电电位(ESP)分析[图1(C)], 证明了两个分子中明显的电荷分离, 高、低ESP区对比明显。值得注意的是, 吡啶和氨基吡啶的吸电子基团具有较高的电子密度分布, 方便有效与钙钛矿中未配位的Pb<sup>2+</sup>阳离子晶格配位<sup>[17]</sup>。此外, 计算表明, H457和H459都具有较大的偶极矩(1.87×10<sup>-29</sup>和3.28×10<sup>-29</sup> C·m), 促进了分子内的作用电荷分离, 增强电子密度钝化并加强它们与Pb<sup>2+</sup>的相互作用。

首先, 对H457和H459的光电化学性能进行了研究。将0.0880 g H457或0.0920 g H459分别溶解



**Fig. 1** Molecular structures(A), frontier orbitals of optimized geometries in the ground state(B), energy levels and electrostatic potential(ESP) diagram(C) of H457 and H459

在 10 mL 二氯甲烷溶液中, 将 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub> 薄膜浸泡在该溶液中 2 h, 取出后在 50 °C 下烘干 30 min, 得到 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H457 或 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H459 薄膜, 以 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>, FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H457 或 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H459 为工作电极, 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, 测量了上述各电极的瞬态光电流[图 2(A)]. 可以看到, 在白光的照射下, FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H457 电极和 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H459 电极的光电流密度均大于 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub> 电极的, 且 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H459 电极的最大. 由于 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H457 电极和 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H459 电极光电流密度明显增加, 表明 H457 和 H459 具有光敏性, H457 或 H459 在光照下产生的光生电子可以转移到 TiO<sub>2</sub> 中去.



**Fig. 2** Photocurrent transients(A) and UV-PL normalized spectra(B, C), cyclic voltammograms of different thin film electrodes(D, E), energy level diagrams of various materials in CsPbI<sub>3</sub> solar cells(F)

(A) Incident light: white light, electrolyte solution: 0.1 mol/L KSCN ethanol solution, electrode potential: 0.6 V (vs. SCE); (B, C) 0.05 mol/L H457 dichloromethane solution; (D, E) electrolyte solution: 0.1 mol/L tetrabutylammonium hexafluorophosphate dichloromethane solution. Scanning rate: 100 mV/s. Scanning range: -0.2~1.5 V (vs. Ag/AgCl).

H457 或 H459 的能级是由电化学循环伏安法结合紫外与荧光光谱确定[图 2(B)和(C)]. 选择铂片电极作为测试体系的对电极, 参比电极选用 Ag/AgCl 电极, 工作电极为 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H457 电极或 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/H459 电极, 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵(nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>)的二氯甲烷溶液作为电解液, 扫描速率为 100 mV/s, 扫描范围为 -0.2~-1.5 V (vs. Ag/AgCl). H457 或 H459 的基态能级与激发态能级差( $\Delta E$ )可以通过它们各自归一化的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱的交点得到, 即  $\Delta E = 1240/\lambda_{int}$ .

然后根据得到的氧化还原电位即得到两类材料的轨道能级分布, 样品的能级根据  $E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{ox}} - 4.8 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + \Delta E$  得到.

根据不同小分子三苯胺衍生物 H457 和 H459 溶液的紫外与荧光归一化光谱, 及不同薄膜电极的循环伏安曲线[图 2(D)和(E)], 可以得到其氧化还原电位, 并计算出各自的 HOMO 和 LUMO 能级(表 1).

Table 1 Energy level for H457 and H459

Sample	$E/\text{eV}$	$\lambda/\text{nm}$	$\Delta E/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
H457	0.841	484	2.56	-5.64	-3.08
H459	0.826	527	2.35	-5.63	-3.28

从图 2(F)可见, 相较于传统 Spiro-OMeTAD 材料, H457 和 H459 具有更低的 HOMO 能级, 以及较窄的带隙. CsPbI<sub>3</sub>, H459, H457 和 Spiro-OMeTAD 的最低未占据分子位置逐渐升高, 导带能级和 H457 或 H459 激发态能级呈阶梯状, 依次升高, 各种材料的能级位置匹配有利于光生电子在界面有效分离和传输<sup>[18]</sup>. H457 或 H459 的 HOMO 能级虽低于 CsPbI<sub>3</sub> 和 Spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级, 但 H457 或 H459 主要是用来钝化 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜中存在的陷阱态以及防止水分子或空气对 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜的侵蚀<sup>[19]</sup>.

## 2.2 H457 和 H459 修饰 CsPbI<sub>3</sub> 太阳能电池性能

图 3(A)为生长出 TiO<sub>2</sub> 致密层(左下角)和 TiO<sub>2</sub> 介孔层(右上角)以及它们的截面 SEM 照片. 可见, TiO<sub>2</sub> 致密层颗粒大小均匀, 直径约为 70~110 nm, 颗粒之间比较致密, 但还是存在孔隙. TiO<sub>2</sub> 致密层在 FTO 导电玻璃上膜的厚度达到 355 nm. 在致密层的基础上生长了一层介孔 TiO<sub>2</sub>, 一方面可以填充致密层的孔隙, 防止 CsPbI<sub>3</sub> 渗入致密层, 便于电子传输; 另一方面介孔层可以充当 CsPbI<sub>3</sub> 的骨架, 使 CsPbI<sub>3</sub> 可以更好地成膜, 提高器件效率.

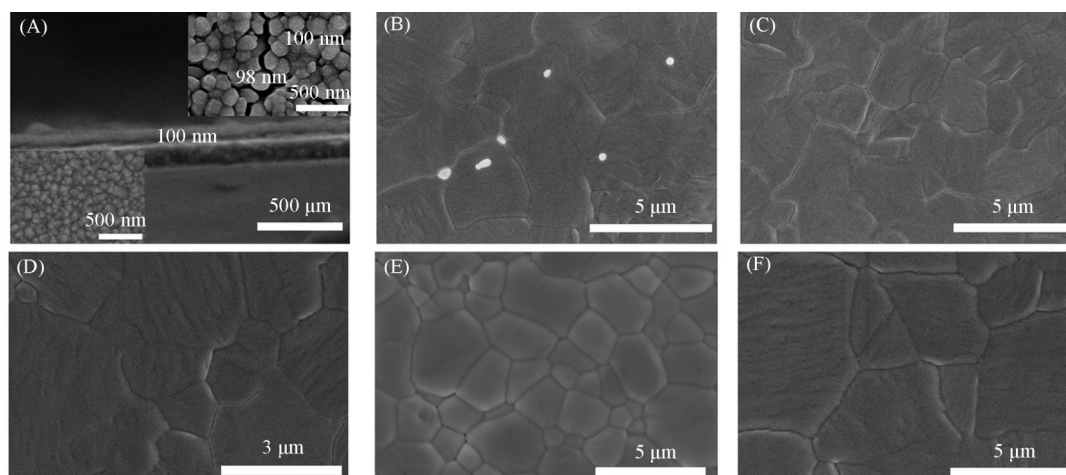


Fig. 3 SEM images of TiO<sub>2</sub> compact film and TiO<sub>2</sub> mesoporous film(A), CsPbI<sub>3</sub> film(B), CsPbI<sub>3</sub> film modified with H457 by crystallization(C), CsPbI<sub>3</sub> film modified with H457 by surface post-treatment(D), CsPbI<sub>3</sub> film modified with H459 by crystallization(E) and CsPbI<sub>3</sub> film modified with H459 by surface post-treatment(F)

图 3(B)~(F)为未修饰 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜与修饰了 H457 或 H459 的 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜的 SEM 照片. 由图 3(B)可见, 未修饰的 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜之间存在一定的缝隙, 通过对 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜分别进行 H457 或 H459 结晶修饰或表面后处理修饰, 缝隙明显变小, 薄膜更加致密, 能够更好地形成一层平面薄膜. H457 或 H459 的修饰可能改变了结晶过程或结晶机理, H457 分子中噻吩基团的 S 元素, H459 分子中噻吩基团和吡啶基团的 S 元素或 N 元素均有可能与 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿中的 Pb<sup>2+</sup> 配位, 连接在三苯胺基团上的亲水基团使得 CsPbI<sub>3</sub> 晶粒之间形成 CsPbI<sub>3</sub> 致密薄膜.

由图 4 可见, 合成的 CsPbI<sub>3</sub> 中包含 β 相和 γ 相, 与标准谱图 (110), (111), (220) 晶面相对应 [图 4(A)~(D)], β-CsPbI<sub>3</sub> 和 γ-CsPbI<sub>3</sub> 有良好的光电化学特性. H457 或 H459 对 CsPbI<sub>3</sub> 膜的修饰并未改变 CsPbI<sub>3</sub> 膜的晶体结构 [图 4(E)].

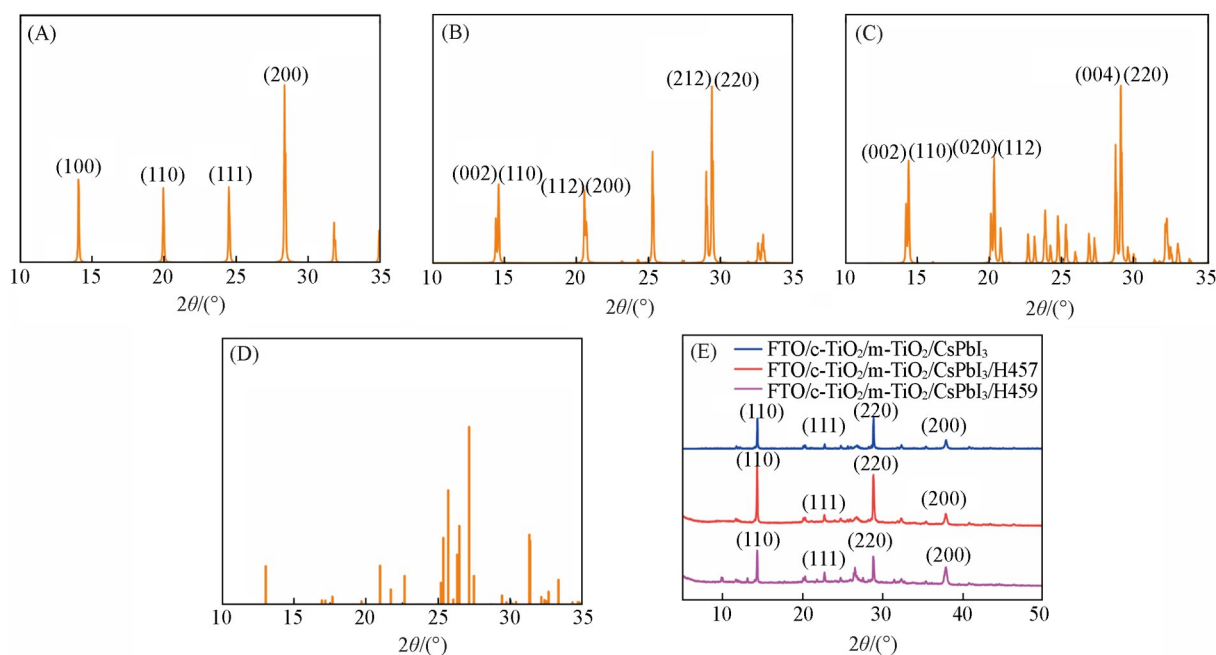


Fig. 4 Standard XRD patterns of CsPbI<sub>3</sub>  $\alpha$ (A),  $\beta$ (B),  $\gamma$ (C) and  $\delta$ (D) phases, XRD patterns of CsPbI<sub>3</sub> films modified with H457 or H459 by surface post-treatment and CsPbI<sub>3</sub> film without modification(E)

图5(A)和(B)分别为光照条件下H457或H459以不同方式修饰的CsPbI<sub>3</sub>太阳能电池器件电流密度-电压( $J$ - $V$ )曲线. 可见, 采用不同方式修饰CsPbI<sub>3</sub>薄膜, 制备的CsPbI<sub>3</sub>太阳能电池器件的能量转换效率、开路电压( $V_{oc}$ )与短路电流密度( $J_{sc}$ )和填充因子(FF)均有不同程度的提升, 其中, 采用表面后处理修饰的器件所测得的能量转换效率(PCE)提升更大(表2). 从图5或表2可见, 以H457表面后处理修饰的器件效率为15.75%, 以H459表面后处理修饰的器件效率最高达到15.82%. 可能的原因是表面后处理修饰主要针对表面和晶界通过精准靶向和能带调控, 选择性地与空位等缺陷位点发生强化学作用, 促进电荷提取并阻挡反向复合<sup>[20]</sup>. 由图5可见, H459修饰的太阳能电池的效率均比H457修饰的高, 两个化合物(H457, H459)均具有D- $\pi$ -A(供体- $\pi$ 桥-受体)结构框架, 但受体部分的性质与功能存在显著差异, H459的供体为强供电子基团双(4-甲氧基苯基)氨基,  $\pi$ 桥由噻吩-2-基与苯基共轭链构成, 受体为

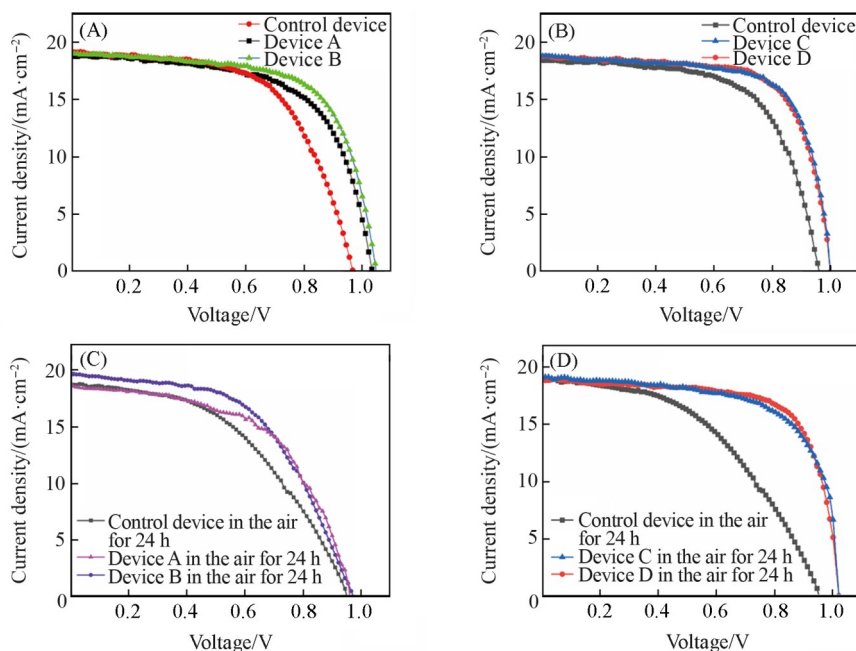


Fig. 5  $J$ - $V$  curves of various CsPbI<sub>3</sub> solar cell devices(A, B),  $J$ - $V$  curves of various CsPbI<sub>3</sub> solar cell devices in the air for 24 h(C, D)

**Table 2 Photovoltaic parameters of different devices**

Sample	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF(%)	PCE(%)
Control device	0.9746	17.89	60.14	13.78
Device A	1.031	18.79	66.43	15.27
Device B	1.016	19.06	64.85	15.34
Device C	1.035	19.93	67.16	15.75
Device D	1.027	19.86	68.58	15.82

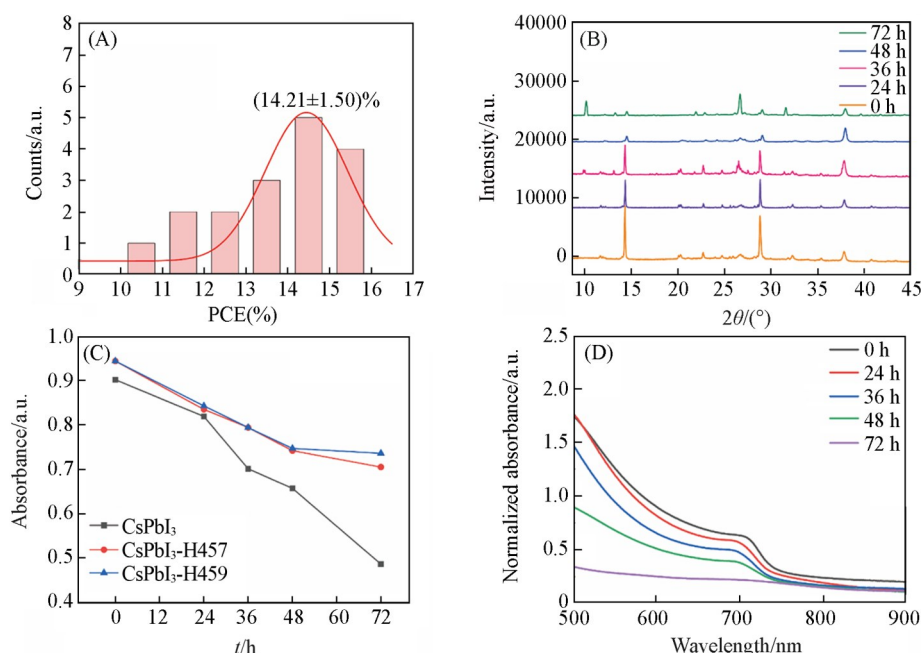
吡啶-2-甲腈(含强吸电子氰基),形成典型的强D-强A体系,电子传输能力突出. H457的供体和 $\pi$ 桥结构与H459类似,但受体仅为弱吸电子的吡啶-4-基,导致受体功能不显著,整体更偏向D- $\pi$ -弱A或共轭扩展结构. 两者差异源于受体基团的吸电子强度及供体-受体平衡,相比于H457,引入强吸电子基团(氰基)的H459促进了电子从给体向受体的传递,使H459负极区电子密度比H457更大. DFT计算结果也支持上述观点[图1(B)和(C)].

图5(C)和(D)为不同电池器件在空气环境中放置24 h所测得的 $J-V$ 曲线. 测试条件为空气环境下温度20 °C、相对湿度26%,可见, H457或H459修饰的 $\text{CsPbI}_3$ 太阳能电池在空气中放置24 h能量转换效率的下降均小于未修饰的电池,修饰电池的能量转换效率衰减程度都有所减小,以表面后处理方式进行修饰的电池的能量转换效率衰减程度更低,以H459表面后处理方式修饰的电池更加稳定(表3).

**Table 3 Photovoltaic parameters of different devices exposed to the air ambient for 24 h**

Sample	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF(%)	PCE(%)
Control device	0.9256	17.62	48.79	11.18
Device A	0.9268	18.05	55.43	13.52
Device B	0.9601	18.56	62.85	13.36
Device C	0.9569	18.69	58.16	13.62
Device D	0.9524	19.73	64.58	13.89

图6(A)为H459表面后处理修饰的太阳能电池器件D的效率分布直方图,对PCE分布的统计分析证实了器件改进的可重复性,且分布较窄(表S1,见本文支持信息). 图6(B)为器件D暴露在空气环境条件下 $\text{CsPbI}_3$ 晶相随着时间的变化,可见,约在 $2\theta=14^\circ$ 处的衍射峰(黑相)逐渐减弱,而 $2\theta=26.5^\circ$ 处的衍射峰(黄相)增强,由XRD测得未封装的H459修饰膜在空气中老化时间36 h的黑相峰值保留率约为52.9%,说明修饰后器件的稳定性较好. 图6(C)为600 nm单一特征波长的吸光度随老化时间的变化,



**Fig. 6** Distribution histogram of device D(A), long-term stability test of XRD of  $\text{CsPbI}_3$  modified with H459 by surface post-treatment modification[(20±5) °C, (25±5)% relative humidity](B), relationship of absorbance at 600 nm with time of various films(C) and UV-Vis spectra of  $\text{CsPbI}_3$  films(D)

通过对比纯 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜的吸光度随老化时间延长急剧下降, 而经 H457/H459 修饰后的 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜吸光度在暴露 72 h 后仅轻微降低, 证明 H457/H459 修饰能显著抑制 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜的相转变与降解, 提升其光学稳定性, 可能是由于小分子 H457/H459 的疏水性为 CsPbI<sub>3</sub> 建立了屏障. 图 6(D) 展示了全波段 (500~900 nm) 纯 CsPbI<sub>3</sub> 的 UV-Vis 光谱变化, 说明老化过程中 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜整体光吸收能力的衰减趋势.

图 7(A) 为 H457 或 H459 修饰 CsPbI<sub>3</sub> 太阳能电池器件的电化学阻抗谱图. 可见, 电化学阻抗曲线显示出两个半圆, 分别对应高频区和低频区, 其中, 高频区的阻抗主要反映了器件中界面的传输电阻 ( $R_{ct}$ ), 低频区的阻抗代表了器件的复合电阻 ( $R_{rec}$ ). 通过对比可以看出, 器件的电荷复合电阻大小为器件 D > 器件 C > 对照器件, 器件的电荷传输电阻大小为对照器件 > 器件 C > 器件 D. 由此可以推断, H457 或 H459 修饰器件的能量转换效率提升的原因之一是传输电阻的减小和电荷复合电阻的增大. 图 7(B) 为 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H457 薄膜和 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H459 薄膜的光致荧光光谱. 可见, PL 强度越高, 光生载流子的复合率就越高, 转移到 FTO/TiO<sub>2</sub> 表面的光生电子就越少. 还可见, H457 和 H459 的荧光发射峰分别在 584 和 556 nm 处, H459 修饰 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub> 薄膜的荧光发光强度明显低于 H457 修饰薄膜的, 这与上述 H459 修饰 CsPbI<sub>3</sub> 太阳能电池器件效率大于 H457 修饰的结果一致.

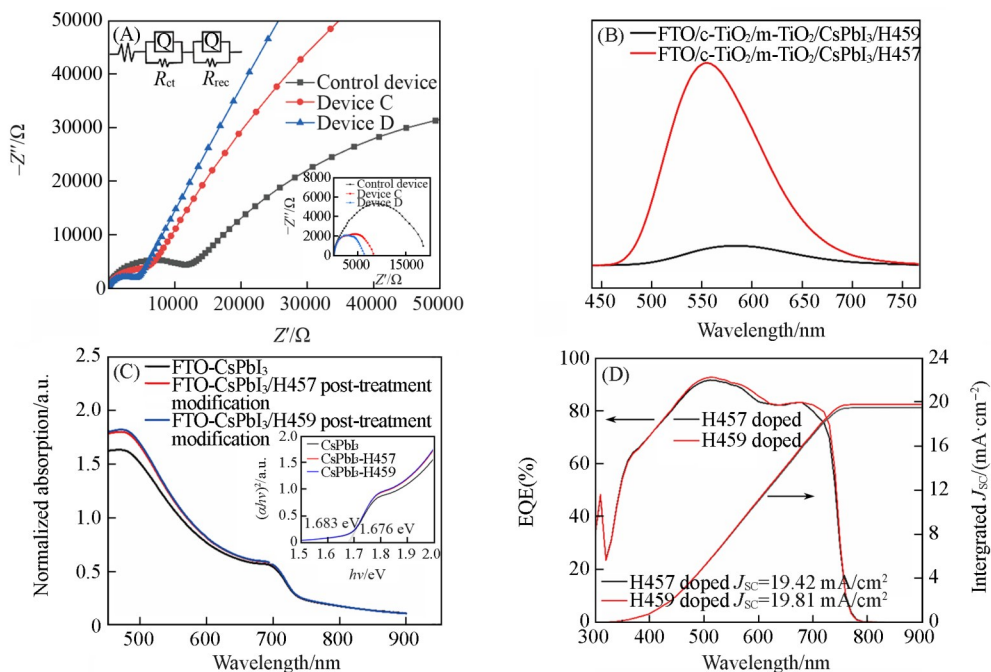


Fig. 7 Nyquist plots of devices and fitting equivalent circuit diagram(inset) (A), fluorescence spectra for H457 and H459(B), absorption spectra for CsPbI<sub>3</sub> film and CsPbI<sub>3</sub> films modified with H457 or H459 by surface post-treatment modification(C), EQE and integrated  $J_{sc}$  curves of devices C and D(D)

图 7(C) 为 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub> 薄膜、FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H457 薄膜和 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H459 薄膜的 UV-Vis 光谱, 禁带宽度约为 1.68 eV. 可见, 通过表面后处理修饰的 CsPbI<sub>3</sub> 薄膜在可见光范围内吸光度明显增强, 而且 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H457 薄膜和 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H459 薄膜的吸收峰与 H457 和 H459 单独存在时的吸收峰相一致, 再次表明 H457 或 H459 具有明显的吸光作用, 结合图 2(A) 和 (F), 可以断定 H457 或 H459 被光激发后激发态电子可以转移到 CsPbI<sub>3</sub> 的导带中, H457 或 H459 修饰到 CsPbI<sub>3</sub> 表面上能提高器件的能量转换效率. 图 7(D) 显示了 300~800 nm 波长范围内 H457 和 H459 修饰器件的外部量子效率 (EQE). 积分计算结果表明, H457 和 H459 表面后处理修饰的器件的积分电流密度分别为 19.42 和 19.81 mA/cm<sup>2</sup>, 结果与  $J$ - $V$  特性曲线的测量结果吻合.

为了研究 H457(H459) 与钙钛矿膜的相互作用, 对钙钛矿膜和钝化膜进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 [图 8(A)~(D)]. 由图 8(A) 可见, 钙钛矿膜的 Pb<sub>4f</sub> XPS 谱峰位于 142.51 eV 处. 在 H457 (H459) 钝化后, 两个峰均向较高的结合能 (142.53 和 142.65 eV) 移动, 表明 Pb<sup>2+</sup> 周围的电子密度增加,

导致电子-Pb<sup>2+</sup>耦合. 此外, 与游离H457(H459)分子的N<sub>1s</sub> XPS谱峰相比, 钝化膜中的N<sub>1s</sub>和S<sub>2p</sub> XPS谱峰向高结合能移动[图8(C)和(D)]. 这些结果进一步证实了H457(H459)与钙钛矿表面的有效相互作用. I<sub>3d</sub> XPS谱峰也发生了小的移动[图8(B)], 这表明H457(H459)的引入改变了I的化学环境. 这可能是因为H457(H459)与Pb<sup>2+</sup>和I<sup>-</sup>的相互作用, 导致卤化铅八面体几何结构的细微变化, 间接证实了H457(H459)的钝化作用.

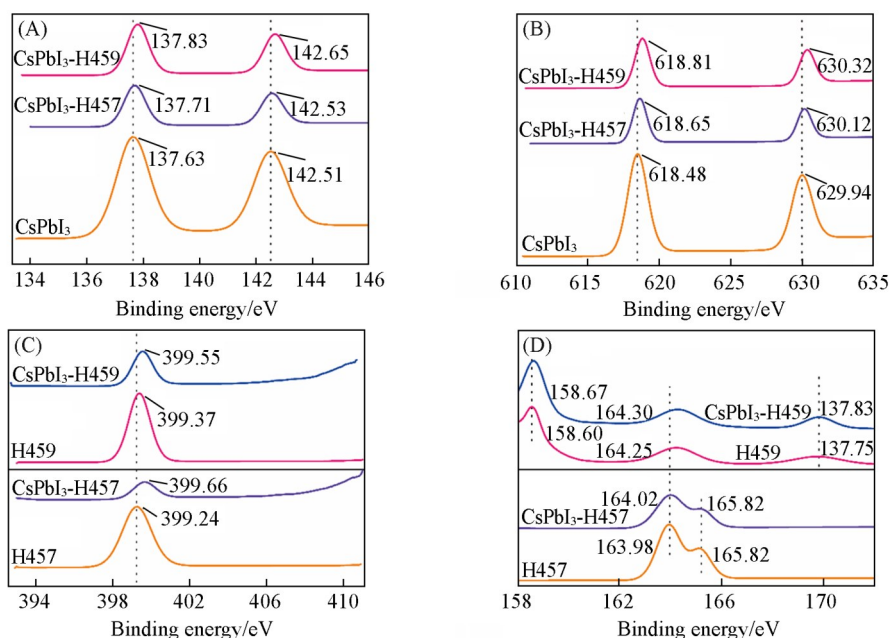


Fig. 8 XPS spectra of Pb<sub>4f</sub>(A), I<sub>3d</sub>(B), N<sub>1s</sub>(C) and S<sub>2p</sub>(D) of pristine CsPbI<sub>3</sub> thin films and those modified with H457 or H459

CsPbI<sub>3</sub>薄膜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通过空气中的接触角来反映, 接触角越小材料的疏水能力越差; 接触角越大疏水能力越强. 对FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>薄膜、FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H457(结晶修饰)薄膜、FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H457(表面后处理修饰)薄膜、FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H459(结晶修饰)薄膜和FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H459(表面后处理修饰)薄膜进行接触角测定[图9(A)~(E)].

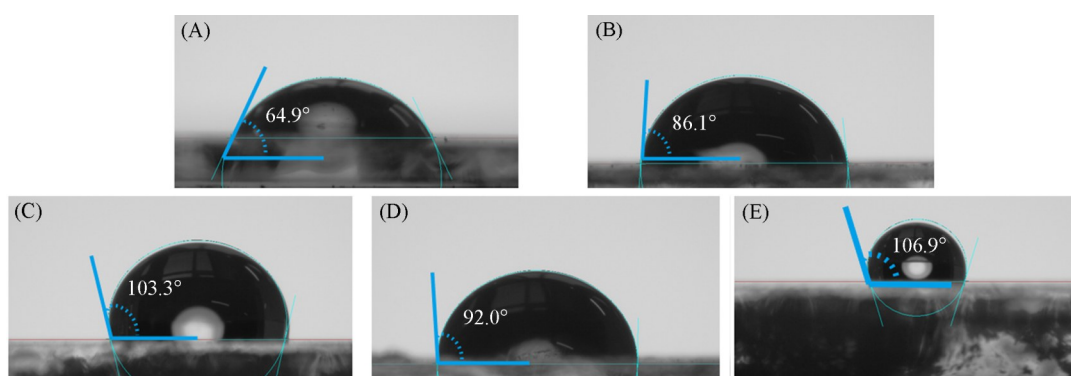


Fig. 9 Contact angles of CsPbI<sub>3</sub> films of FTO/C-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub> film(A), FTO/C-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>+H457(crystallization modified) film(B), FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H457(surface post-treatment modification) film(C), FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>+H459(crystallization modification) film(D) and FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/H459(surface post-treatment modification) film(E)

由图9可见, H457或H459修饰的FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>薄膜的接触角均大于未被修饰的, 且H459修饰的接触角大于H457修饰的[图9(B)~(E)]. 根据测得的接触角大小可以得知H457和H459均具有较好的疏水性, 可作为CsPbI<sub>3</sub>薄膜的疏水层, 阻挡水分子对CsPbI<sub>3</sub>薄膜的侵蚀, 对CsPbI<sub>3</sub>层起到良好的保护作用, 有利于延长器件的使用寿命.

表S2(见本文支持信息)列出了文献报道的具有相同类型的钙钛矿太阳电池的各项参数,各种器件的效率均在器件密闭封装下测得,但本文各种太阳电池器件的效率和稳定性测试与表征均在空气环境中进行且样品未进行封装,所获得的最优器件的效率与已报道的同类型器件的效率数值相比处于中等水平<sup>[21-26]</sup>,证明所设计合成具有D- $\pi$ -A结构的全新小分子三苯胺衍生物改善全无机钙钛矿太阳电池性能是一种可行的策略,合成的H457和H459修饰CsPbI<sub>3</sub>太阳电池均取得了较好效果,其中,表面后处理修饰的器件效率提升较高,且修饰后的器件稳定性也有所提高。

综上所述,合成了两种具有D- $\pi$ -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-[5-(4-吡啶基)-2-噻吩基]苯胺(H457)和*N,N*-双(4-甲氧基苯基)-4-[2,3-二氢-7-(4-吡啶基)噻吩基]苯胺(H459)。通过结晶修饰和表面后处理修饰方法用H457或H459修饰CsPbI<sub>3</sub>薄膜制备了CsPbI<sub>3</sub>太阳电池, H457表面后处理修饰的器件最高效率为15.75%,相比于对照器件的13.78%,效率提高了14.30%。H459表面后处理修饰的器件最高效率为15.82%,相比于对照器件的13.78%,效率提高了14.80%,并且被修饰的CsPbI<sub>3</sub>太阳电池在空气中放置24 h后稳定性得到提升,电池的使用寿命得到延长。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250268>。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Kojima A., Kim H., Lee C., Im J., Lee K., Moehl T., Marchioro A., Moon S., Humphry-Baker R., Ynm J., *Sci. Rep.*, **2012**, *2*, 591—598
- [ 2 ] Gao Y., Huang K., Long C., Ding Y., Chang J., Zhang D., Etgar L., Liu M., Zhang J., Yang J., *ACS Energy Lett.*, **2022**, *7*, 1412—1420
- [ 3 ] Chen X. Y., Xie J. J., Wang W., Yuan H. H., Xu D., Zhang T., He Y. L., Shen H. J., *Acta Chim. Sinica*, **2019**, *77*(1), 9—23
- [ 4 ] Yoo J. J., Seo G., Chua M. R., Park T. G., Lu Y., Rotermund F., Kim Y. K., Moon C. S., Jeon N. J., Correa-Baena J. P., Correa-Baena J. P., *Nature*, **2021**, *590*, 587—593
- [ 5 ] Yu B., Sha Y., Bi E., Zhang Y., Ru P., Kong W., Zhang P., Yang X., Chen H., Han L., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, *11*(7), 2002201
- [ 6 ] Swarnkar Y., Yu X., Li Z., Sun X., Zhong C., Zhu Z., Jen A. K. Y., *Nano Energy*, **2021**, *82*, 105701
- [ 7 ] Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T. N., Snaith H. J., *Science*, **2021**, *338*, 643—647
- [ 8 ] Yang S., Wang Y., Liu P., Cheng Y. B., Zhao H. J., Yang H. G., *Energy*, **2016**, *1*, 15016
- [ 9 ] Tan Z. K., Moghaddam R. S., Lai M. L., Docampo P., Higler R., Deschler F., Price M., Sadhanala A., Pazos L. M., *Nat. Nanotech.*, **2014**, *9*, 687—692
- [ 10 ] Wang X., Wang Y., Zhang T., Liu X., Zhao Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *132*, 1485—1489
- [ 11 ] Wang Y., Dong H., Li P., Cao X., Li H., Li R., Wu X., *ACS Appl. Mater.*, **2021**, *23*, 256—267
- [ 12 ] Bi D., Yi C., Luo J., Decoppet J., Zhang F., Zakeeruddin S. M., Li X., Hagfeldt A., Grätzel M., *Nat. Energy*, **2016**, *1*, 16142
- [ 13 ] Li X., Li W., Yang Y., Lai X., Kyaw A. K. K., *Solar RRL*, **2019**, *3*(6), 1900029
- [ 14 ] Cabau L., Krishna I., Molina-Ontoria A., Montcada N. F., Martín N., Vidal-Ferran A., Palomares E., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 13980—13982
- [ 15 ] Zhang Y. S., Hong Z. R., Chen Q., Chen H., Chang W. H., Yang Y., Song T. B., Yang Y., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 440—446
- [ 16 ] Lyu H. J., Wang S. G., Ma J. Z., Hao Y. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(8), 20250018(吕海军, 王胜港, 马嘉苗, 郝彦忠. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(8), 20250018)
- [ 17 ] Gao A., Li Y., He Y., Zheng C., Liu L., Liu Z., Wang D., Liu S. F., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, *17*(9), 14129—14137
- [ 18 ] Huang P., Manju Kazim S., Lezama L., Misra R., Ahmad S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*(4), 5729—5739
- [ 19 ] Bi C. H., Stephen V., Kershaw., Andrey L., Rogach., Tian J. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*(29), 1902446
- [ 20 ] Liu Y. J., Kong T. F., Zhang Y., Zhao Z. H., Chen W. T., Liu W. L., Gao P., Wang X. D., Bi D. Q., *Adv. Energy Mater.*, **2025**, *15*, 2404638
- [ 21 ] Zhang H. Z., Yang Q., Jiang Z. J., Liu X. C., Liu C., Liu Z. H., Gao X. Y., Shen H., Su Z. H., Gong X., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(20), 2421910
- [ 22 ] Yang F., Ruan Y., Li S., Wei X., Zai S., Gao F., Liu S., Zhao W., *Energy Environ. Sci.*, **2025**, *18*(3), 1030—1042
- [ 23 ] Zhang L., Wang W. C., Wei Y. X., Wang H. J., Ye J. W., Lin P., Wang P., Wu X. P., Yu X. G., Ni Z. Y., Xu L. B., Cui C., *Mater. Today Commun.*, **2025**, *46*(6), 112548
- [ 24 ] Liu G., Zhao Y., Huang J., Wang Q., Xin Z., Duan J., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *522*, 167395
- [ 25 ] Lu S., Geng X., Liu J., Liu W., Liu C., Guo W., *Appl. Phys. Lett.*, **2025**, *127*(10), 103301
- [ 26 ] Wang K., Wang P., Li T., Yue S., Tong Y., Wang H., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(45), 12188

(Ed.: Y, K, S)