

对氨基苯甲酸调控 CsPbIBr₂ 钙钛矿的 结晶及其光伏性能*

孟凡宁^{1)†} 王芳¹⁾ 程龙¹⁾ 孙志岩²⁾ 王桂强^{1)‡}

1) (渤海大学化学与材料工程学院, 锦州 121003)

2) (辽宁石化职业技术学院石油化工系, 锦州 121001)

(2025 年 2 月 15 日收到; 2025 年 4 月 17 日收到修改稿)

无机 CsPbIBr₂ 钙钛矿具有较高的相稳定性和较宽的带隙, 可用于研发钙钛矿叠层电池或半透明电池技术, 具有良好的发展潜力. 高质量的 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜是制备高效钙钛矿太阳能电池的关键. 为了提高 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜的结晶质量, 本文将对氨基苯甲酸 (PABA) 添加到钙钛矿前驱体中以调控其结晶过程. 由于 C=O 和 Pb²⁺ 具有较强的配位作用, 同时 —NH₂ 与卤素阴离子可以形成氢键, 前驱体溶液中形成了新的亚稳态中间相. 该中间相减缓了钙钛矿的结晶速率, 调控了晶粒的生长, 制备了晶粒尺寸增大且致密的钙钛矿薄膜. 本文采用电化学测试和光谱分析相结合的表征方法分析了添加 PABA 后钙钛矿薄膜的质量及相应电池的光伏性能. 结果表明, 添加 PABA 后, 钙钛矿薄膜的结晶质量提高、光吸收增强、缺陷密度减小. 相应电池的光电转换效率提高了约 22%. 未封装的电池在空气中存放 1500 h 后, 平均效率依然保持了初始值的 80%, 表现出较高的稳定性.

关键词: CsPbIBr₂, 无机钙钛矿, 结晶调控, 钙钛矿太阳能电池**PACS:** 88.40.H-, 81.15.-z, 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.74.20250184**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250184

1 引言

由于钙钛矿材料具有优异的光电性能, 近年来钙钛矿太阳能电池的研究吸引了国内外学者的广泛关注. 无机 CsPbX₃ (X = I, Br) 钙钛矿具有热稳定性良好和光吸收系数高等优点, 在移动电源、智能家居和建筑窗户等领域展示出广阔的应用前景^[1,2]. 无机钙钛矿主要包含 CsPbI₃, CsPbI₂Br, CsPbIBr₂ 和 CsPbBr₃ 四种化学组成. 相比于其他 3 种组成, CsPbIBr₂ 钙钛矿具有较高的相稳定性和较宽的带隙 (2.03 eV), 可用于研发钙钛矿叠层

电池或半透明电池技术^[3,4]. 采用空穴传输层和金属电极制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿电池光电转换效率 (PCE) 已接近 13%, 具有良好的发展潜力^[5-7]. 然而, 与 CsPbI₃ 和 CsPbI₂Br 比较, CsPbIBr₂ 前驱体结晶性差, 薄膜覆盖率低, 存在较多的针孔和缺陷, 导致电池内部产生了严重的电荷复合^[8,9]. 为了提高 CsPbIBr₂ 的薄膜质量, 众多文献报道了功能分子对 CsPbIBr₂ 结晶过程的调控作用. 王桂强等^[10]将苯基硫脲 (PTU) 加入 CsPbIBr₂ 前驱体溶液中, 利用 PTU 与 CsPbIBr₂ 前驱体组分间较强的相互作用, 形成 PTU·Pb...Br (I) 中间相. 该中间相可降低 CsPbIBr₂ 钙钛矿成核速率, 进而调控结晶生

* 渤海大学博士启动项目 (批准号: 0523bs044) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mfn@qymail.bhu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn

长过程, 制备出大晶粒、结晶度高、缺陷少的高质量 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. PTU 调控结晶后, CsPbIBr₂ 钙钛矿电池的 PCE 由 5.7% 提高至 10.09%, 同时提高了电池的稳定性. Wang 等^[11] 将聚乙二醇 (PEG) 掺入 PbBr₂ 溶液, 利用 PEG 分子与 PbBr₂ 间的强相互作用, 调控 PbBr₂ 的胶体性质, 影响其结晶过程, 形成多孔 PbBr₂ 薄膜. 多孔 PbBr₂ 薄膜促进了 CsI 渗透, 为后续退火过程中钙钛矿晶体生长和体积膨胀提供了充足空间. 通过优化 PEG 用量, 获得了覆盖率高、较少缺陷、大晶粒的高质量 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜, 将电池效率由 8.56% 提高至 10.26%, 同时提升了电池稳定性. Chang 等^[6] 开发了三组分前驱体 (TCP, 即 PbBr₂, PbI₂ 和 CsBr) 取代传统双组分前驱体 (DCP, 即 PbBr₂ 和 CsI), 通过调整前驱体组成将前驱体浓度提高至 1.3 mol/L, 制备出更厚的 CsPbIBr₂ 薄膜 (约 390 nm) 以增强对可见光的吸收. 将优化后的 CsPbIBr₂ 薄膜用于平面结构太阳能电池, 其最优光电流密度达 11.50 mA/cm², 优于 DCP 体系器件的光电流密度 (10.69 mA/cm²). 进一步引入有机阳离子钝化缺陷, 最终将 CsPbIBr₂ 钙钛矿电池的 PCE 提升至 12.8%, 实现了薄膜质量与器件性能的协同优化. He 等^[12] 利用不同链长的烷基胺 (包括正丁胺、正己胺和正辛胺) 调控 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜的残余应变, 优化薄膜质量, 最终将碳基无空穴传输层 CsPbIBr₂ 钙钛矿电池的 PCE 提高至超过 10%. Liu 等^[13] 在 CsPbIBr₂ 前驱体中加入辛基二硫代氨基甲酸辛铵 (ODTC), 利用其强金属离子络合能力结合 CsPbIBr₂ 中未配位的 Pb²⁺, 后续退火时 ODTC 热分解生成 PbS, 从而调控 CsPbIBr₂ 的结晶行为. ODTC 调控结晶后制备了大晶粒、低缺陷密度的 CsPbIBr₂ 薄膜, 同时延长了载流子寿命、改善了电荷传输. 相应电池的 PCE 由 8.25% 提升至 10.15%. Zhang 等^[14] 选取 3 种 π -共轭小分子钝化剂, 通过表面处理探究几何构型与电子结构对 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜表面和晶界缺陷的钝化机制. 重点分析了不同钝化剂的空间-电荷依赖性对供电子能力的影响, 利用多齿配位位点与结构空间位阻的协同作用, 调节分子内电子云密度和电荷提取效率. 通过优化钝化剂增强对钙钛矿表面未配位 Pb²⁺ 的螯合作用, 实现了减少缺陷、提升薄膜质量的目的. 王桂强等^[15] 将醋酸纤维素加入 CsPbIBr₂ 前驱体调节了其结晶过程. 醋酸纤维素增大了前驱体的黏度, 羰基与 Pb²⁺ 之间较强的配位作用调控了前

驱体的结晶速率, 制备了致密且高质量的薄膜. 将 CsPbIBr₂ 钙钛矿电池的 PCE 提升了 40%. 功能分子作为添加剂已被广泛用于调控钙钛矿的薄膜质量. 他们从化学配位、物理限域、热力学平衡和动力学控制等多维度对钙钛矿的成核、生长、缺陷和应力进行了全面调控, 最终改善了薄膜质量, 从而有效提升了电池的 PCE 和稳定性^[16,17].

本文将含有羰基 (C=O) 和氨基 (—NH₂) 的对氨基苯甲酸 (PABA) 添加到 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体溶液中. C=O 与 Pb²⁺ 具有较强的配位作用, 同时 —NH₂ 与卤素阴离子可以形成氢键, 该双重作用机制促使 PABA 分子与 CsPbIBr₂ 前驱体组分形成了新的中间相 PABA·Pb···Br(I). 这一中间相在结晶过程中起到了延缓结晶动力学、调控晶粒生长的关键作用, 有助于制备大晶粒、少缺陷、致密的钙钛矿薄膜. PABA 的引入实现了钙钛矿电池效率与稳定性的双重提升. 光伏性能测试结果表明: 与未添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 电池比较, PABA 添加后 CsPbIBr₂ 电池的 PCE 从 8.76% 提高至 10.65%. 未封装的电池在空气中存放 1500 h 后的 PCE 为其初始值的 80%, 表现出较高的长期稳定性.

2 实验部分

FTO 玻璃的清洗、TiO₂ 致密层 (c-TiO₂) 和 TiO₂ 介孔层 (m-TiO₂) 的制备参考了文献^[10] 中的实验步骤. 将 0.367 g PbBr₂ 和 0.26 g CsI 溶于 1 mL 二甲基亚砜 (DMSO), 常温搅拌以获得均匀分散的前驱体溶液. 含 PABA 的前驱体溶液制备方法同上, 每 1 mL 前驱体溶液需额外加入 2 mg PABA. 将前驱体溶液旋涂于 m-TiO₂ 基底表面, 置于 220 °C 的热台上退火 9 min, 制得 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜. 随后, 在其表面刮涂导电碳浆, 置于 120 °C 的热台上加热 10 min, 组装成结构为 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/钙钛矿/碳电极的电池. 钙钛矿晶体结构和形貌以及电池光伏性能的表征测试方法与前期发表的文献^[10] 一致. 本研究光伏性能测试所采用电池的有效面积为 0.09 cm².

3 结果与讨论

图 1(a) 是 PABA 分子的结构和静电势分布图. 由静电势分布图可以看出 PABA 分子中的富电子区域 (负电区) 主要分布在 C=O 附近, 因此

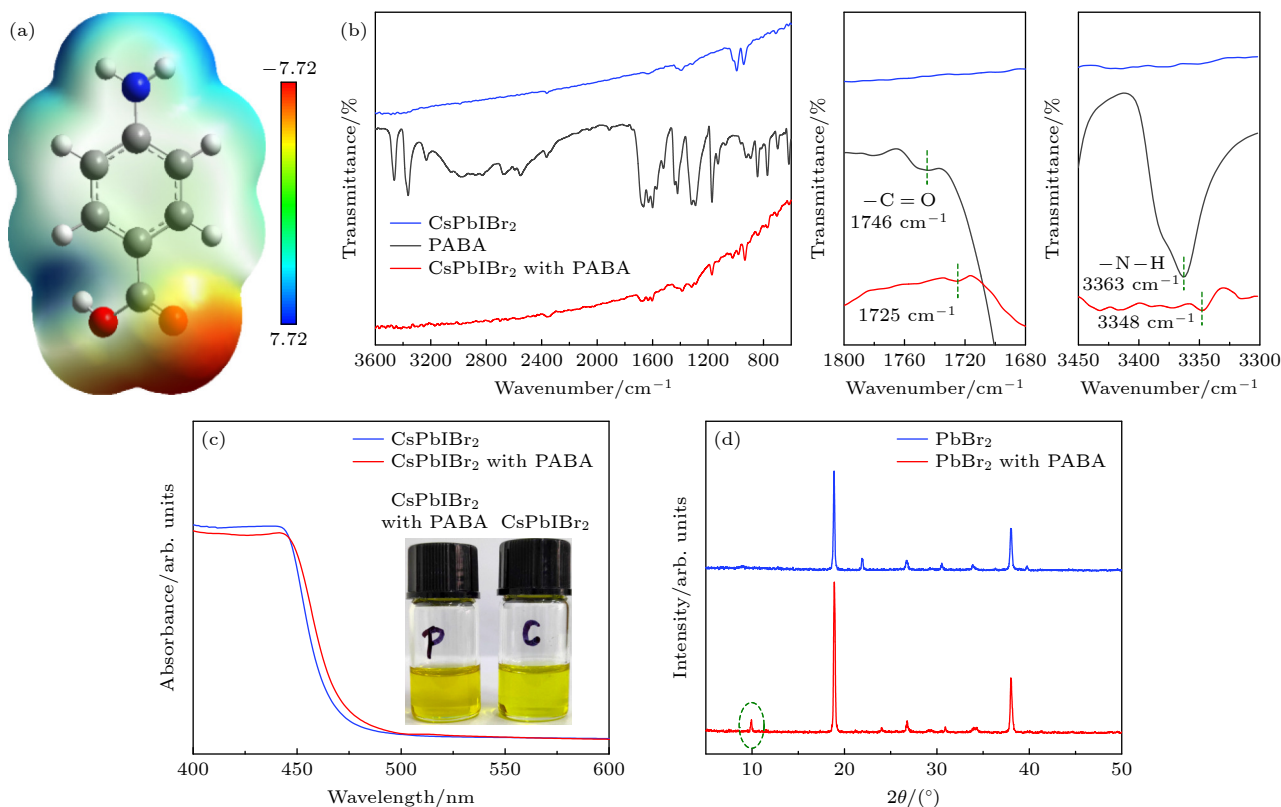


图 1 (a) PABA 分子的结构和静电势; (b) CsPbIBr₂, PABA 和添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 样品的 FTIR 谱图; (c) CsPbIBr₂ 和添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 前驱体的 UV-Vis 谱图; (d) PbBr₂ 和添加 PABA 后 PbBr₂ 的 XRD 谱图

Fig. 1. (a) Molecular structure and electrostatic potential of PABA; (b) FTIR spectra of CsPbIBr₂, PABA and CsPbIBr₂ with PABA; (c) UV-Vis spectra of the precursor of CsPbIBr₂ and CsPbIBr₂ with PABA; (d) XRD patterns of PbBr₂ and PbBr₂ with PABA.

C=O 中 O 原子具有较强的给电子能力. 将 PABA 加入到前驱体溶液后, C=O 能够与 [PbX_n]²⁻ⁿ 胶粒中具有空轨道的 Pb²⁺ 产生较强的相互作用^[11,18]. 另外, PABA 的—NH₂ 还可以与前驱体溶液中的卤素阴离子形成氢键^[19,20]. 图 1(b) 的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 证实了添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 前驱体溶液中存在这些相互作用. 如图 1(b) 所示, PABA 中 C=O 的伸缩振动峰出现在 1746 cm⁻¹, 而添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 其 C=O 伸缩振动峰偏移至 1725 cm⁻¹. C=O 的伸缩振动峰向低波数偏移表明在添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 前驱体中 C=O 的电子向 Pb²⁺ 发生了转移, C=O 与 Pb²⁺ 通过共用电子发生了较强的配位作用^[21]. 另外, PABA 中 N—H 的伸缩振动峰出现在 3363 cm⁻¹, 而添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 其 N—H 伸缩振动峰出现在 3348 cm⁻¹, 表明添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 前驱体中—NH₂ 与卤素形成了氢键^[22]. C=O 与 Pb²⁺ 较强的配位作用和氢键的形成表明添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 前驱体中形成了新的中间相. 图 1(c) 显

示, 相比于 CsPbIBr₂ 前驱体溶液, 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 前驱体溶液颜色略有加深, 且紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱发生了红移, 表明添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 前驱体溶液中 [PbX_n]²⁻ⁿ 胶粒的价态发生了变化^[23,24]. 另外, 从图 1(d) 可以看出, 相比于 PbBr₂ 薄膜, 添加 PABA 后 PbBr₂ 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 谱图在 2θ 约为 10° 处出现了一个明显的衍射峰, 表明 PbBr₂ 的晶体结构发生了变化^[25,26]. 综上, 图 1(b)—(d) 的结果表明, 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 前驱体溶液中形成了新的中间相.

将添加或未添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 前驱体溶液旋涂在 m-TiO₂ 基底上, 溶剂挥发后形成前驱体膜. 为了便于记录颜色变化, 将前驱体膜先 70 °C 加热 3 min 随后再 220 °C 退火以观察钙钛矿薄膜结晶过程的颜色演变, 结果见图 2(a). 从图 2(a) 可以看出, 对比 CsPbIBr₂ 前驱体膜, 添加 PABA 的前驱体膜颜色演变经历了较长的时间. 通过将旋涂获得的湿膜在 220 °C 热退火不同时间 (0, 3, 5, 7, 9 min) 并测试其 XRD 谱图追踪了不同前驱体膜

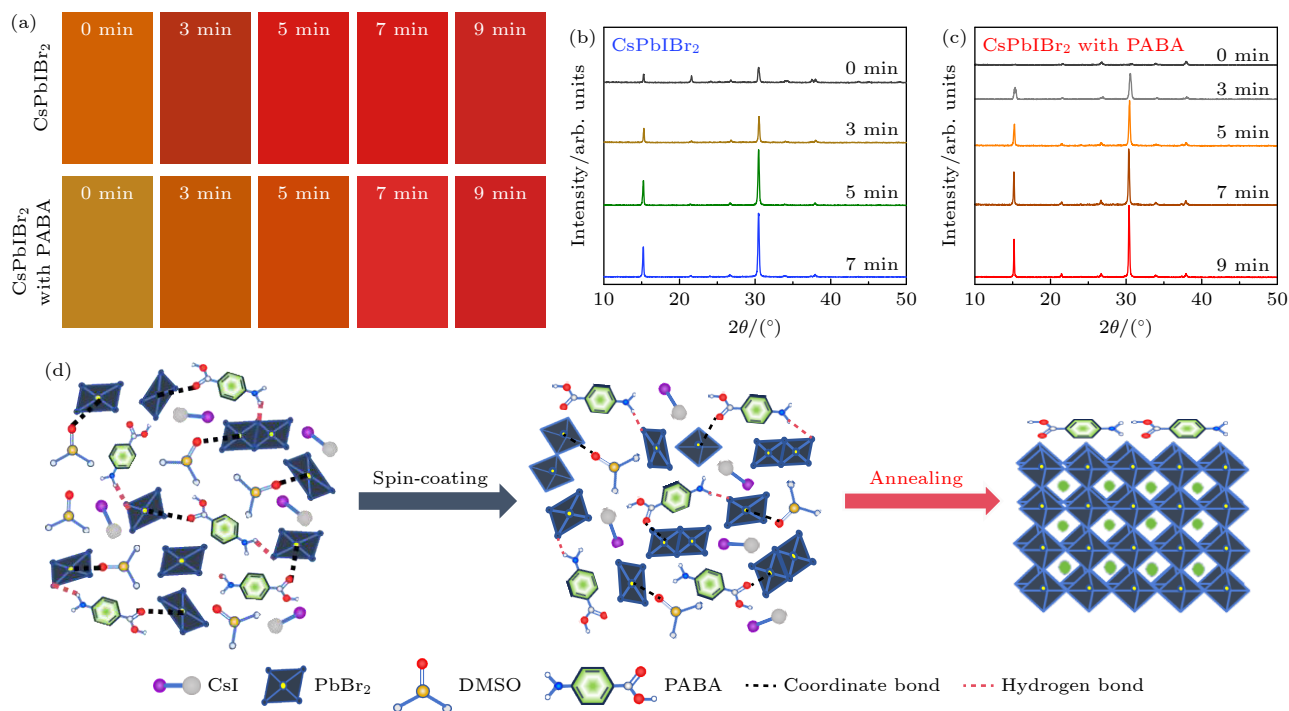


图 2 (a)–(c) CsPbIBr₂ 钙钛矿和添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶过程的颜色演变和 XRD 谱图; (d) PABA 调控 CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶的示意图

Fig. 2. (a)–(c) Color evolution and XRD patterns of the perovskite of CsPbIBr₂ and CsPbIBr₂ with PABA; (d) schematic of the crystallization of CsPbIBr₂ perovskite regulated by PABA.

的结晶过程, 结果如图 2(b), (c) 所示. 图 2(b) 显示, 在热处理 0 min 时, CsPbIBr₂ 前驱体膜在 2θ 为 15.2° 和 30.4° 处出现了 α -CsPbIBr₂ 钙钛矿 (100) 和 (200) 晶面的衍射峰, 表明热处理前部分前驱体已经反应生成了 α -CsPbIBr₂ 钙钛矿. 进一步, CsPbIBr₂ 前驱体膜在 220°C 退火 7 min 后完全结晶为 α -CsPbIBr₂ 钙钛矿. 相比之下, 图 2(c) 显示, 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 前驱体膜热处理 0 min 未检测出 α -CsPbIBr₂ 钙钛矿衍射峰, 表明添加 PABA 后形成的中间相可以稳定前驱体, 抑制其快速反应生成 α -CsPbIBr₂ 钙钛矿. 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 前驱体膜在 220°C 退火 9 min 后才完全结晶为 α -CsPbIBr₂ 钙钛矿. 图 2(a)–(c) 的结果表明, 添加 PABA 后形成的中间相降低了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶速率. 基于以上分析, PABA 对 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体结晶过程的调控作用如图 2(d) 所示. 将 PABA 加入 CsPbIBr₂ 前驱体溶液后, 形成了 PABA·Pb···Br(I) 中间相. 尽管前驱液中 DMSO 与卤化铅也会形成中间相, 但 DMSO 易挥发致使其中间相易于转变为钙钛矿相^[27]. 而 PABA 与卤化铅具有更强的相互作用, PABA·Pb···Br(I) 中间相可以在前驱体湿膜中稳定存在,

从而阻碍了 CsI 与 PbBr₂ 快速反应. 220°C 热退火过程中, 外界能量的干预破坏了该中间相, 随后 CsI 与 PbBr₂ 反应结晶生成 α -CsPbIBr₂ 钙钛矿. 因此, PABA·Pb···Br(I) 中间相可以减慢钙钛矿的结晶成核速率, 为晶粒生长提供充足的时间, 有利于制备大晶粒、低缺陷的致密钙钛矿薄膜^[10,28].

考虑到 CsPbIBr₂ 钙钛矿在 220°C 条件下退火, 温度较高, 本文采用热失重分析了 PABA 分子的热稳定性, 同时对 220°C 退火后添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜进行能谱分析 (EDS). 如图 3(a) 所示, 当温度升高至 220°C 时, PABA 发生了部分分解. 图 3(b) 的 EDS 在添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜表面检测出 N, O 和 C 元素, 表明存在未分解的 PABA. 为了探索 PABA 延缓钙钛矿前驱体结晶与退火过程中热分解两方面因素对最终薄膜形貌的影响, 本文采用扫描电子显微镜 (SEM) 表征了 CsPbIBr₂ 和添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜的形貌. 如图 3(c), (d) 所示, CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜晶粒尺寸较小, 存在明显的针孔, 多缺陷; 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜晶粒饱满、尺寸较大、致密且少缺陷, 从而有利于电荷传输并减少复合.

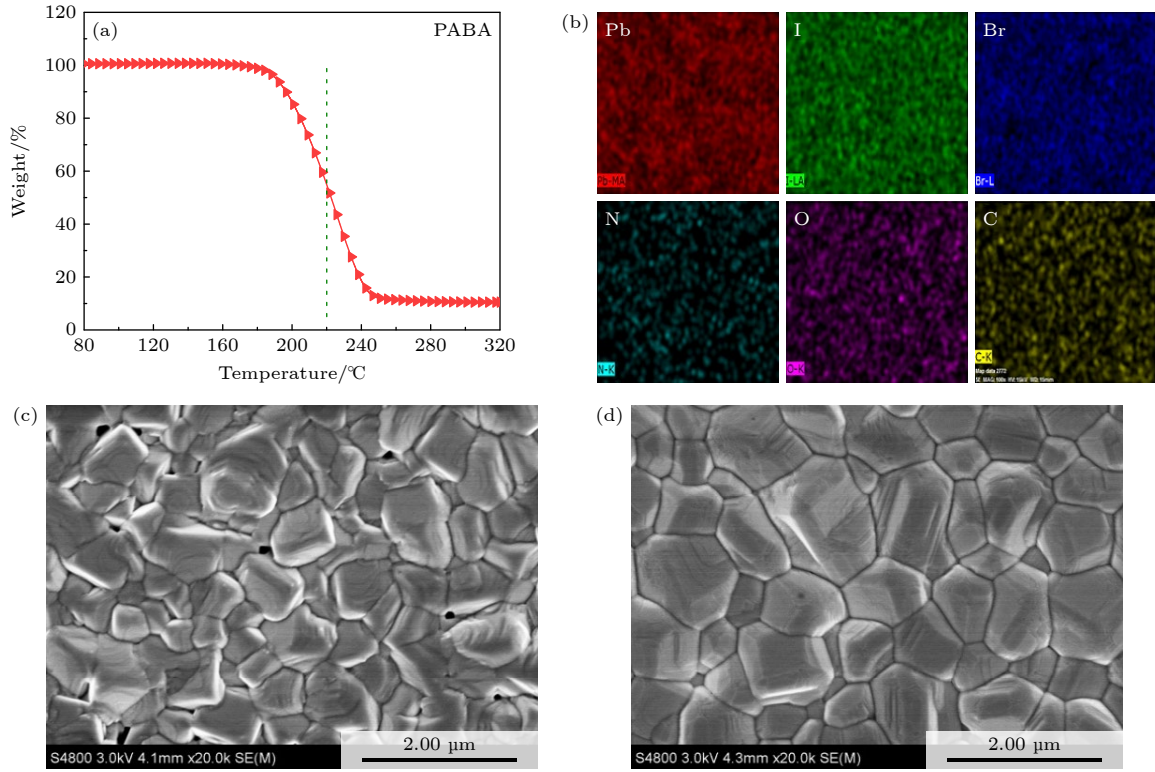


图3 (a) PABA 的热失重曲线; (b) 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 钙钛矿的 EDS 图像; (c), (d) CsPbIBr₂ 和添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜的 SEM 图像

Fig. 3. (a) Thermogravimetric analysis of PABA; (b) EDS mapping of CsPbIBr₂ with PABA; (c), (d) SEM images of CsPbIBr₂ and CsPbIBr₂ with PABA perovskite.

为了分析添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜的质量, 本文采用 XRD、UV-Vis、空间电荷限制电流 (SCLC) 和线性扫描伏安特性曲线表征了其性能. 从图 4(a), (b) 可以看出, 相比于 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜, 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 薄膜具有较高的结晶性和较强的光吸收. 进一步, 采用 SCLC 测量了单电子器件中钙钛矿薄膜的缺陷密度, 相应的暗电流-电压曲线见图 4(c), 缺陷密度可通过 (1) 式进行计算 [29]:

$$N_{\text{trap}} = 2\varepsilon_r\varepsilon_0 V_{\text{TFL}}/qL^2, \quad (1)$$

其中 ε_r 和 ε_0 分别是钙钛矿的相对介电常数和真空介电常数, V_{TFL} 是缺陷填充的极限电压, q 代表基元电荷, L 是钙钛矿薄膜的厚度. 由 (1) 式可知, V_{TFL} 的数值决定了钙钛矿薄膜缺陷密度的大小. 从图 4(c) 可以看出, 相比于 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜 ($V_{\text{TFL}} = 1.02$ V), 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜具有较低的 V_{TFL} 数值 (0.84 V), 表明该薄膜具有较低的缺陷密度. 图 4(d) 是两种不同钙钛矿薄膜暗态条件下的线性扫描伏安特性曲线. 结果显示, 相比于 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜, 添加 PABA 后薄膜电

导率明显提高, 从而有利于电荷的快速传递. 基于以上分析和讨论, 可以得出: 添加 PABA 后钙钛矿薄膜提高了结晶质量、增强了对可见光的吸收、降低了缺陷密度、提高了电导率, 这些性质均有利于提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能 [30,31].

图 5(a) 是 CsPbIBr₂ 和添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 两种钙钛矿薄膜所组装电池的电流密度-电压 ($J-V$) 特性曲线, 插图是对应的光伏参数. 与 CsPbIBr₂ 电池比较, 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 电池的开路电压 (V_{OC}) 从 1.266 V 提高至 1.312 V, 短路电流密度 (J_{SC}) 从 11.30 mA/cm² 提高至 11.87 mA/cm², 填充因子 (FF) 从 61.2% 提高至 68.4%, 因此 PCE 从 8.76% 提高至 10.65%. 图 5(b) 显示了不同波长的单色光照射下两种电池的光子-电子转化效率和积分电流密度曲线. CsPbIBr₂ 电池的积分电流密度为 11.25 mA/cm², 而添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 电池的积分电流密度略有提高, 达到了 11.74 mA/cm², 该结果与添加 PABA 后电池具有较高 J_{SC} 的结果相一致. 图 5(c) 是最大功率点时, 两种电池的功率输出曲线. 在 600 s 的测试时间内, CsPbIBr₂ 电池的 PCE 从 8.30% 下降至 7.87%, 而添加 PABA

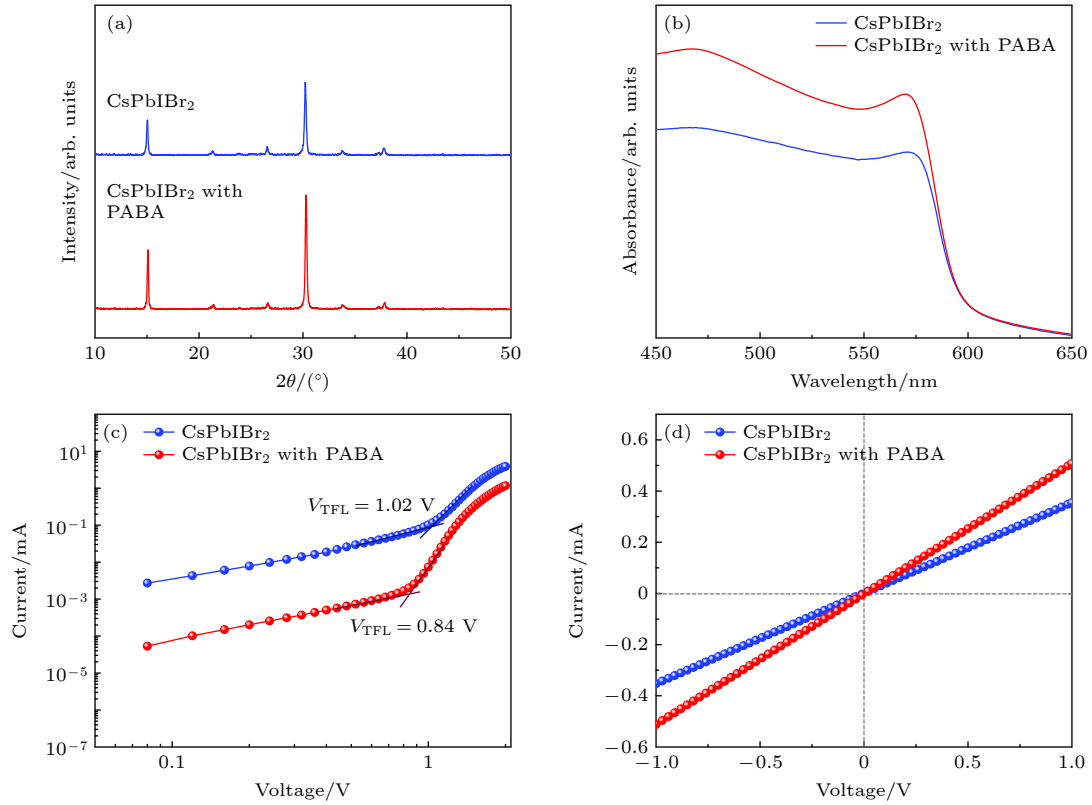


图4 CsPbIBr₂和添加PABA后CsPbIBr₂钙钛矿薄膜的性能分析 (a) XRD; (b) UV-Vis; (c) 单电子器件的暗电流-电压曲线; (d) 线性扫描伏安特性曲线

Fig. 4. Properties analysis of the perovskite films of CsPbIBr₂ and CsPbIBr₂ with PABA: (a) XRD; (b) UV-Vis; (c) dark current-voltage curves of the electron-only devices; (d) linear sweep voltammetry curves.

的CsPbIBr₂电池PCE维持在10.24%，没有明显下降。这表明该电池具有较高的稳定性。图5(d)统计了相同实验条件下采用不同钙钛矿薄膜分别组装的30块电池对应的PCE分布。添加PABA的CsPbIBr₂电池平均PCE为 $(9.33 \pm 0.66)\%$ ，明显高于CsPbIBr₂电池的平均PCE $(7.57 \pm 0.71)\%$ 。此外，将本研究中碳基CsPbIBr₂电池的效率(10.65%)与已报道研究中同类电池的效率相比较，由表1可知，该电池效率高于平均水平，处于高效率碳基CsPbIBr₂电池范畴。经过对以上结果的分析 and 讨论，可以看出添加PABA后CsPbIBr₂电池的光伏性能明显提高。这与添加PABA后CsPbIBr₂钙钛矿薄膜的结晶质量提高、光吸收增强、缺陷密度降低密切相关。

本文采用电化学测试和光谱分析相结合的方法表征了添加PABA后CsPbIBr₂电池光伏性能提高的原因。图6(a)是CsPbIBr₂和添加PABA的CsPbIBr₂两种钙钛矿所组装电池的暗电流-电压曲线。可以看出，添加PABA的CsPbIBr₂电池具有较低的漏电流表明其可以更有效的传递电荷，防止

复合损失。图6(b)是两种电池的Mott-Schottky曲线。两种电池的内建电场(V_{bi})可以根据(2)式进行计算[18]:

$$1/C^2 = 2(V_{bi}V)/(A^2 e \epsilon_0 \epsilon N_A), \quad (2)$$

其中 V 是外加偏压， e 是基元电荷， ϵ_0 是真空介电常数， ϵ 为钙钛矿的相对介电常数， N_A 为电荷载流子的浓度。图6(b)中CsPbIBr₂电池的 V_{bi} 为1.04 V，而添加PABA后CsPbIBr₂电池的 V_{bi} 增至1.18 V。较高的 V_{bi} 代表较大的电荷分离驱动力和抑制电荷复合的较宽耗尽区，有利于促进电荷更有效的分离。同时，添加PABA后CsPbIBr₂电池较高的 V_{bi} 与其 $J-V$ 测试获得较高 V_{OC} 的结果相一致。图6(c)是通过电化学阻抗谱(EIS)获取的两种电池的Nyquist图。测量条件为暗态、频率范围0.1— 10^6 Hz, 1.0 V偏压。插图是拟合电路图，包括串联电阻(R_s)和电荷复合电阻(R_{rec})。图6(c)中半圆的直径和高频部分在 Z' 轴的截距分别与电池的 R_{rec} 和 R_s 相关[39]。两种电池显示出几乎相同数值的 R_s 。与CsPbIBr₂电池比较，添加PABA后CsPbIBr₂

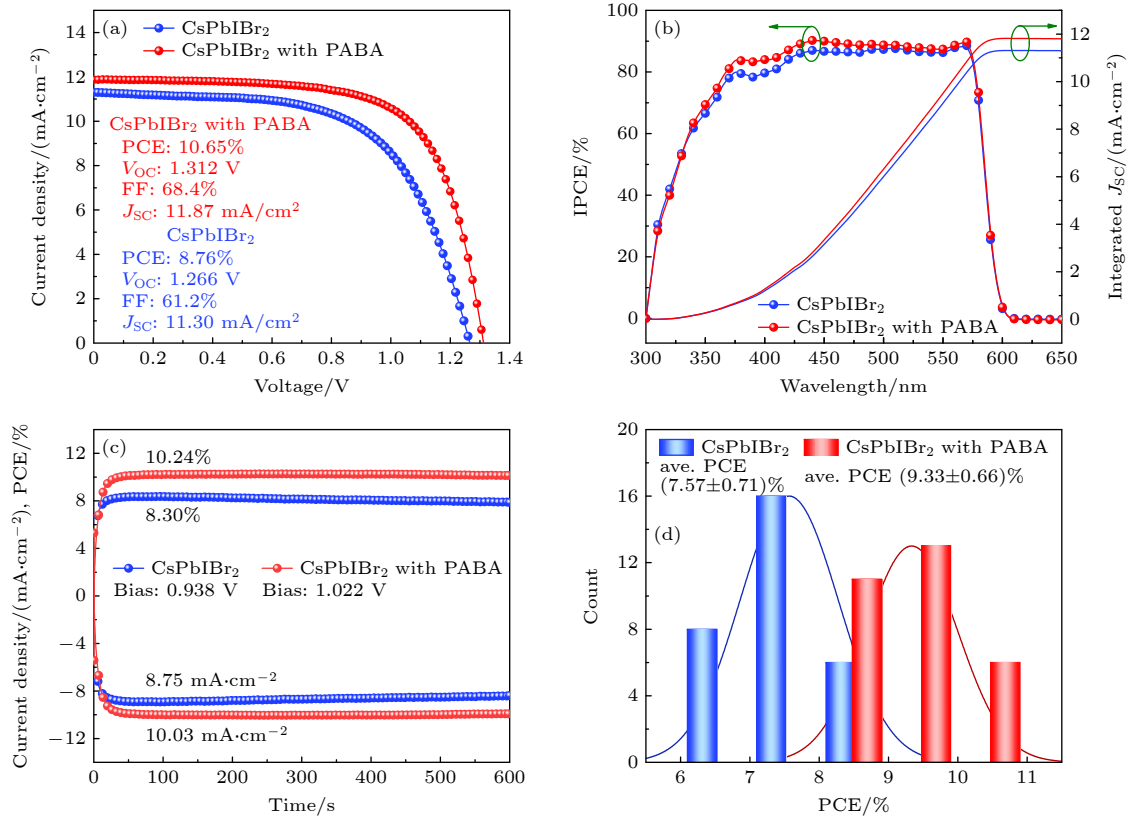


图5 CsPbIBr₂和添加PABA的CsPbIBr₂两种钙钛矿所组装电池的光伏性能 (a) *J-V*特性曲线; (b) 不同波长的单色光照射下两种电池的光子-电子转化效率和积分电流密度曲线; (c) 最大功率点的稳定功率输出曲线; (d) 30块电池的PCE分布

Fig. 5. Photovoltaic performance of the devices fabricated by CsPbIBr₂ and CsPbIBr₂ with PABA perovskite: (a) *J-V* curves; (b) the incident photon to current conversion efficiency and integrated current density curves; (c) stable power output curves at maximum power points; (d) PCE distribution of 30 cells.

表1 已报道的碳基CsPbIBr₂PSCs的光伏参数

Table 1. Photovoltaic parameters of carbon-based CsPbIBr₂ PSCs reported previously.

电池结构	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{OC}/V	FF/%	PCE/%	Ref.
ITO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /Carbon	11.87	1.312	68.4	10.65	本文
FTO/SnO ₂ /CsPbIBr ₂ /Carbon	9.23	1.08	60	5.95	[32]
ITO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /CuSCN/Carbon	10.01	1.19	60	7.17	[33]
ITO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /Ti ₃ C ₂ Cl _x /Carbon	11.56	1.29	69.93	10.43	[34]
FTO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /GQDs/Carbon	11.93	1.25	65.4	9.8	[35]
ITO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /Carbon	11.64	1.31	67	10.23	[36]
ITO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /Carbon	11.69	1.29	66.97	10.10	[37]
FTO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /Carbon	11.25	1.32	71.9	10.68	[12]
FTO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /DES/Carbon	9.2	1.24	61.5	7.04	[38]
FTO/TiO ₂ /m-TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /Carbon	11.67	1.24	70	10.13	[39]
FTO/TiO ₂ /ET/CsPbIBr ₂ /Carbon	11.63	1.325	72.23	11.13	[40]
FTO/TiO ₂ /PPC-CsPbIBr ₂ /Carbon	10.25	1.25	57.5	7.36	[41]
ITO/TiO ₂ /ODTC-CsPbIBr ₂ /Carbon	11.48	1.30	68	10.15	[13]
FTO/TiO ₂ /m-TiO ₂ /PTU-CsPbIBr ₂ /Carbon	11.28	1.26	71	10.09	[42]
FTO/Li:TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /Carbon	10.01	1.26	64	8.09	[43]
FTO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ -SAM/Carbon	11.81	1.317	71.1	11.06	[44]
FTO/TiO ₂ /Cd-CsPbIBr ₂ /carbon	11.53	1.324	69.63	10.63	[45]
FTO/TiO ₂ /PMMA/CsPbIBr ₂ /carbon	11.36	1.307	62	9.21	[46]
FTO/TiO ₂ /MAAc/CsPbIBr ₂ /carbon	10.86	1.26	64.56	8.85	[47]
FTO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /P3HT:PC ₆₁ BM/Carbon	11.79	1.31	74.47	11.54	[48]
FTO/TiO ₂ /CsPbIBr ₂ /Carbon	10.88	1.08	64	7.52	[49]

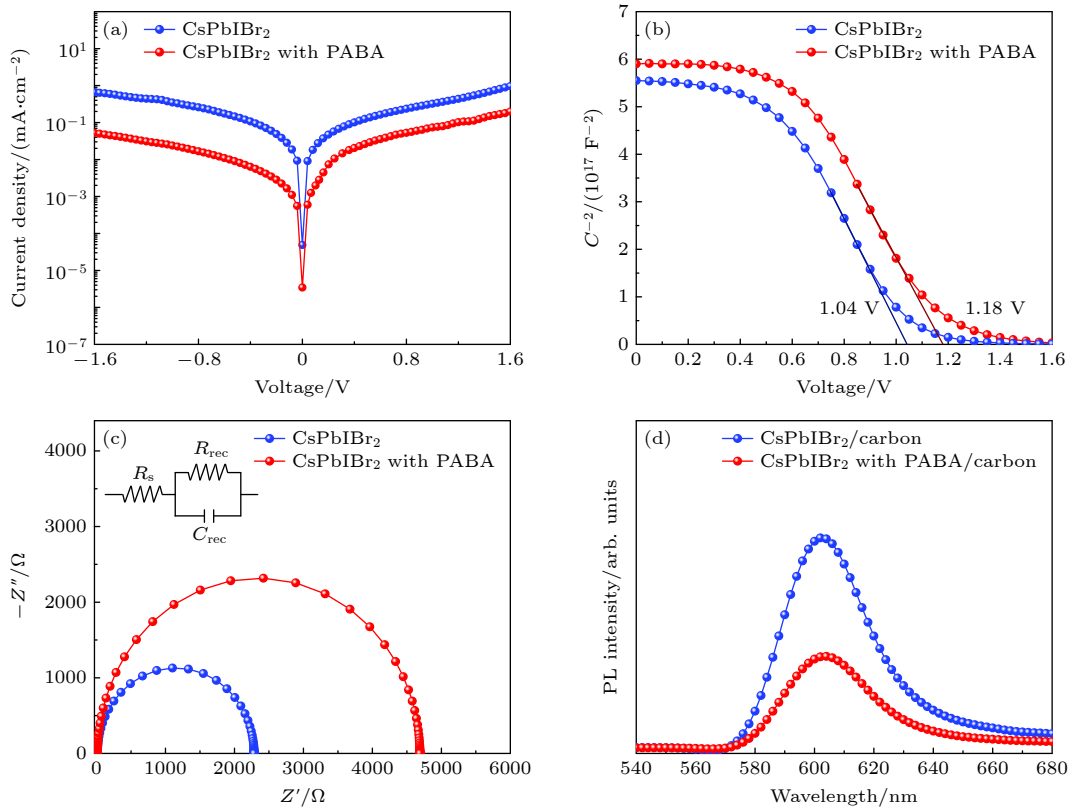


图 6 CsPbIBr₂ 和添加 PABA 的 CsPbIBr₂ 两种钙钛矿电池的电化学测试和光谱分析 (a) 暗电流-电压曲线; (b) Mott-Schottky 曲线; (c) Nyquist 图; (d) 玻璃/CsPbIBr₂/碳电极和玻璃/添加 PABA 的 CsPbIBr₂/碳电极两种半电池的 PL 光谱

Fig. 6. Electrochemical tests and spectral analysis of the devices fabricated by CsPbIBr₂ and CsPbIBr₂ with PABA perovskite: (a) Dark current-voltage curves; (b) Mott-Schottky curves; (c) Nyquist plots; (d) PL spectra of half-cells fabricated by glass/CsPbIBr₂/carbon electrode and glass/CsPbIBr₂ with PABA /carbon electrode.

电池的 R_{rec} 明显增大, 较大的 R_{rec} 有助于抑制电池内部的电荷复合, 减少能量损失, 从而提高电池性能. 图 6(d) 是玻璃/CsPbIBr₂/碳电极和玻璃/添加 PABA 的 CsPbIBr₂/碳电极两种半电池的光致发光光谱 (PL). 相比于 CsPbIBr₂/碳电极, 添加 PABA 后 CsPbIBr₂/碳电极的 PL 强度明显减弱, 较弱的 PL 强度表明 CsPbIBr₂/碳电极界面间实现了更快的电荷提取, 从而减少了界面处电荷的复合损失. 以上结果与讨论表明: 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 电池降低了漏电流、提高了 V_{bi} 、获得了较大的 R_{rec} , 实现了界面间较快的电荷提取. 因此, 电池内部实现了有效的电荷传输, 抑制了复合, 减少了能量损失, 最终提高了光伏性能.

稳定性是衡量电池光伏性能的重要指标, 本文将未封装的电池分别放置于不同的环境条件下测试了其稳定性. 如图 7(a) 所示, 在 20—25 °C、20%—30% 相对湿度 (RH)、空气环境中放置 1500 h 后, 从两种钙钛矿薄膜的颜色变化可以判断出 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜发生了严重的降解, 而添加 PABA 后

CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜降解程度大幅降低. 两种薄膜组装的电池 PCE 随时间变化的结果如图 7(b) 所示. 放置 1500 h 后, CsPbIBr₂ 电池仅保持了初始 PCE 的 35.1%, 而添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 电池可以保持初始 PCE 的 80.2%, 具有较高的长期稳定性. 将未封装的电池在 85 °C、干燥的 N₂ 手套箱中放置 360 h 后, 如图 7(c) 所示, CsPbIBr₂ 电池仅保留了初始 PCE 的 26.6%, 而添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 电池保留了初始 PCE 的 80%, 具有较高的热稳定性. 为了比较两种电池的湿稳定性, 首先测量了两种钙钛矿薄膜的水接触角. 图 7(d) 插图显示, 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 薄膜水接触角明显增大, 显示了较强的疏水性. 在 85% RH、空气、未进行封装的条件下监测了两种电池在高湿度环境中的 PCE 变化. 如图 7(d) 所示, 存放 120 min 后, CsPbIBr₂ 电池的 PCE 快速下降至初始值的 26%, 而添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 电池可以维持初始 PCE 的 80.2%, 具有较高的湿稳定性. 以上分析表明: 添加 PABA 后 CsPbIBr₂ 钙钛矿电池提高了稳定性.

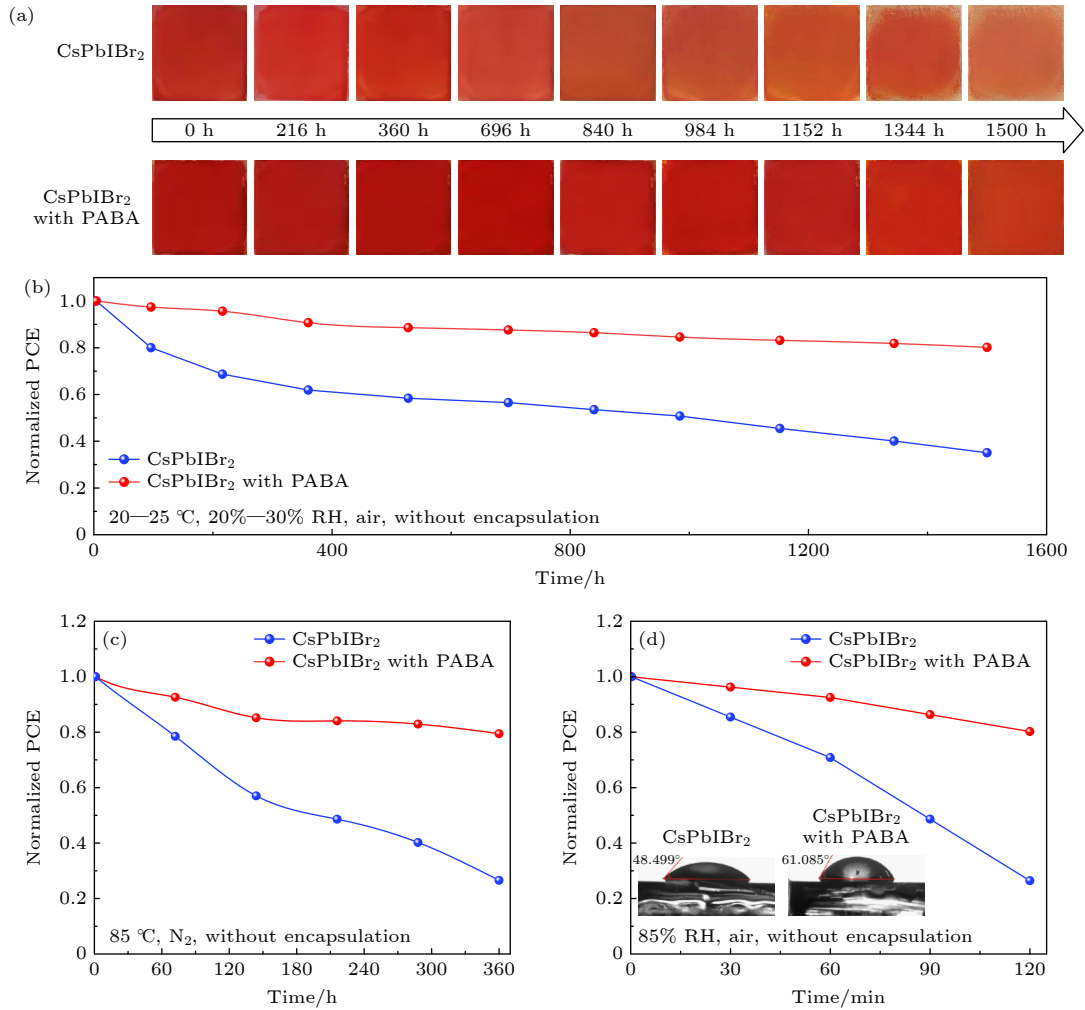


图 7 (a) 20—25 °C, 20%—30% RH、空气环境中两种钙钛矿薄膜的颜色随时间变化的图像; (b) 相同条件下未封装的电池 PCE 随时间的变化; (c) 在 85 °C、干燥的 N₂ 手套箱中未封装的电池 PCE 随时间的变化; (d) 85% RH、空气条件下未封装的电池 PCE 随时间的变化

Fig. 7. (a) Images of the color evolution of different perovskite films at 20–25 °C, 20%–30% RH, and air atmosphere; (b) curves of the PCE evolution of unencapsulated cells at the same condition; (c) curves of the PCE evolution of unencapsulated cells at 85 °C and dry N₂ atmosphere; (d) curves of the PCE evolution of unencapsulated cells at 85% RH and air atmosphere.

4 结 论

本文将 PABA 添加至 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体中, C=O 与具有空轨道的 Pb²⁺ 产生了配位相互作用, —NH₂ 与卤素阴离子形成了氢键, 因此 PABA 添加后钙钛矿前驱体中形成了新的中间相. 新中间相的形成减慢了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶速率, 调控了其晶粒尺寸, 降低了缺陷密度, 从而制备了大晶粒、少缺陷、致密的钙钛矿薄膜. 得益于此高质量薄膜, 电池内部实现了有效的电荷传输, 抑制了复合, 减小了能量损失, 最终提高了光伏性能. 在 100 mW/cm² 光照下, 所组装的碳基无空穴传输层 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池 PCE 达到了 10.65%.

在 20—25 °C, 20%—30% RH、空气环境中放置 1500 h 后, 未封装的电池保留了初始 PCE 的 80.2%, 显示出较高的稳定性.

参考文献

- [1] Zhu P C, Chen C L, Dai J Q, Zhang Y Z, Mao R Q, Chen S S, Huang J S, Zhu J 2024 *Adv. Mater.* **36** 2307357
- [2] Deng F, Song X F, Li Y, Zhang W Q, Tao X 2024 *Chem. Eng. J.* **489** 151228
- [3] Almutairi B S, Khan M I, Mujtaba A, Subhani W S, Yousef E S, Alotaibi N, Hussain S, Almaral-Sánchez J L 2024 *Opt. Mater.* **152** 115415
- [4] Khan M I, Mujtaba A, Khan S A, Laref A, Amami M 2024 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **111** 754
- [5] You Y B, Tian W, Wang M, Cao F R, Sun H X, Li L 2020 *Adv. Mater. Interface* **7** 2000537

- [6] Chang Q, An Y, Cao H, Pan Y, Zhao L, Chen Y, We Y, Tsang S W, Yip H L, Sun L, Yu Z 2024 *J. Energy Chem.* **90** 16
- [7] He J, Su J, Di J, Lin Z, Zhang S, Ma J, Zhang J, Liu S, Chang J, Hao Y 2022 *Nano Energy* **94** 106960
- [8] Pan J Y, Zhang X, Zheng Y, Xiang W C 2021 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **221** 110878
- [9] Guo Y X, Yin X T, Liu J, Wen S, Wu Y T, Que W X 2019 *Sol. RRL* **3** 1900135
- [10] Wang G Q, Wang D S, Bi J Y, Chang J R, Meng F N 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 158801 (in Chinese) [王桂强, 王东升, 毕佳宇, 常嘉润, 孟凡宁 2023 物理学报 **72** 158801]
- [11] Wang G Q, Chang J R, Wang D S, Bi J Y, Meng F N 2024 *CrystEngComm* **26** 4376
- [12] He W, Duan X X, Tang Q W, Dou J, Duan J L 2024 *Chem. Commun.* **60** 4954
- [13] Liu X, Jing Y, Wang C Y, Wang X, Li R S, Xu Y, Yan Z L, Zhang H Y, Wu J H, Lan Z 2023 *Adv. Mater. Interface* **10** 2202159
- [14] Zhang J S, Duan J L, Zhang Q Y, Guo Q Y, Yan F R, Yang X Y, Duan Y Y, Tang Q W 2022 *Chem. Eng. J.* **431** 134230
- [15] Wang G Q, Bi J Y, Liu J Q, Lei M, Zhang W 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 018802 (in Chinese) [王桂强, 毕佳宇, 刘洁琼, 雷苗, 张伟 2022 物理学报 **71** 018802]
- [16] Wang G Q, Chang J R, Bi J Y, Zhang W, Meng F N 2022 *Sol. RRL* **6** 2200656
- [17] Zhuang R S, Wang L Q, Qiu J M, Xie L, Miao X H, Zhang X L, Hua Y 2023 *Chem. Eng. J.* **463** 142449
- [18] Chen S M, Wang J T, Yu C, Jiang N, Wang Z Y, Zhou Y B, He C Y, Fang K, Liu B, Zhang J, Li Y, Li C N, Chen P, Duan Y 2022 *Sol. RRL* **6** 2200405
- [19] Sun Q, Wang T, Zhou C C, Zhang C, Shao Y, Liu X L, Wang Y N, Lin J, Chen X F 2023 *J. Alloys Compd.* **960** 170629
- [20] Cao K, Huang Y, Ge M R, Huang F, Shi W J, Wu Y P, Cheng Y F, Qian J, Liu L H, Chen S F 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 26013
- [21] An Z, Chen S, Lu T, Zhao P, Yang X, Li Y, Hou J 2023 *J. Mater. Chem. C* **11** 12750
- [22] Chiu P H, Hu C T, Chia S K, Su L Y, Chen P T, Liu Z Y, Lin C Y, Hsieh C C, Dai C A, Wang L 2024 *Sol. RRL* **8** 2300902
- [23] Miao Y F, Ren M, Chen Y T, Wang H F, Chen H R, Liu X M, Wang T F, Zhao Y X 2023 *Nat. Sustain.* **6** 1465
- [24] Worsley C, Raptis D, Meroni S, Doolin A, Garcia-Rodriguez R, Davies M, Watson T 2021 *Energy Technol.* **9** 2100312
- [25] Cao X B, Hao L, Liu Z J, Su G Y, He X, Zeng Q G, Wei J Q 2022 *Chem. Eng. J.* **437** 135458
- [26] Du Y C, Tian Q W, Chang X M, Fang J J, Gu X J, He X J, Ren X L, Zhao K, Liu S Z 2022 *Adv. Mater.* **34** 2106750
- [27] Huang X F, Deng G C, Zhan S Q, Cao F, Cheng F W, Yin J, Li J, Wu B H, Zheng N F 2022 *ACS Cent. Sci.* **8** 1008
- [28] Cheng X, Gan X G, Jin G, Chen Z L, Li N 2024 *ChemSusChem* **18** e202401366
- [29] Wu S C, Yun T, Zheng C Q, Luo X Y, Qiu P, Yu H Y, Wang Q W, Gao J W, Lu X B, Gao X S, Shui L L, Wu S J, Liu J M 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 7297
- [30] Bi J Y, Wang D S, Chang J R, Li J H, Meng F N, Wang G Q 2023 *J. Alloys Compd.* **965** 171441
- [31] Wang S L, Wang P Y, Shi B, Sun C, Sun H R, Qi S S, Huang Q, Xu S Z, Zhao Y, Zhang X D 2023 *Adv. Mater.* **35** 2300581
- [32] Du T, Jin L 2025 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **113** 942
- [33] Du Z B, Li R S, Lu Y, Deng C Y, Lin J M, Wu J H, Lan Z 2024 *ACS Appl. Nano Mater.* **7** 5454
- [34] Xu Y, Zhang H Y, Jing Y, Wang X, Gan J Q, Yan Z L, Liu X, Wu J H, Lan Z 2023 *Appl. Surf. Sci.* **619** 156674
- [35] Zhou Q Z, Tang S Y, Yuan G H, Zhu W L, Huang Y Y, Li S J, Lin M J 2022 *J. Alloys Compd.* **895** 162529
- [36] Xu Y, Zhang H Y, Liu F L, Li R S, Jing Y, Wang X, Wu J H, Zhang J Y, Lan Z 2024 *Appl. Surf. Sci.* **658** 159831
- [37] Wang X, Xu Y, Zhang H Y, Yan Z L, Jing Y, Liu X, Wu J H, Lan Z 2022 *Adv. Sustain. Syst.* **6** 2200074
- [38] Choubey A, Perumal N, Muthu S P, Perumalsamy R 2024 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **173** 108134
- [39] Wang G Q, Chang J R, Bi J Y, Wang D S, Meng F N 2024 *Cryst. Growth Des.* **24** 817
- [40] Qi Z T, Li J B, Zhang X Y, Dou J, Guo Q Y, Zhao Y Y, Yang P Z, Tang Q W, Duan J L 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 14974
- [41] Choubey A, Perumal N, Muthu S P, Perumalsamy R 2024 *Opt. Mater.* **147** 114672
- [42] Bi J Y, Chang J R, Lei M, Meng F N, Wang G Q 2023 *Energy Technol.* **11** 2201459
- [43] Zhao F, Guo Y X, Yang P Z, Tao J H, Jiang J C, Chu J H 2023 *J. Alloys Compd.* **930** 167377
- [44] Yao X, Duan J, Zhao Y, Zhang J, Guo Q, Zhang Q, Yang X, Duan Y, Yang P, Tang Q 2023 *Carbon Energy* **5** 387
- [45] Xu Y, Li G, Jing Y, Zhang H Y, Wang X, Lu Y, Wu J H, Lan Z 2022 *J. Colloid Interface Sci.* **608** 40
- [46] Chai W M, Ma J X, Zhu W D, Chen D Z, Xi H, Zhang J C, Zhang C F, Hao Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 2868
- [47] Shi L X, Yuan H Y, Sun X G, Li X Y, Zhu W B, Wang J, Duan L S, Li Q L, Zhou Z, Huang Z G, Ban X X, Zhang D G 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 10584
- [48] Wang D, Li W J, Li R S, Sun W H, Wu J H, Lan Z 2021 *Sol. RRL* **5** 2100375
- [49] Liu J Q, He Q Q, Bi J Y, Lei M, Zhang W, Wang G Q 2021 *Chem. Eng. J.* **424** 130324

Enhancing crystallization and photovoltaic performance of CsPbIBr₂ perovskite through p-aminobenzoic acid*

MENG Fanning^{1)†} WANG Fang¹⁾ CHENG Long¹⁾ SUN Zhiyan²⁾
WANG Guiqiang^{1)‡}

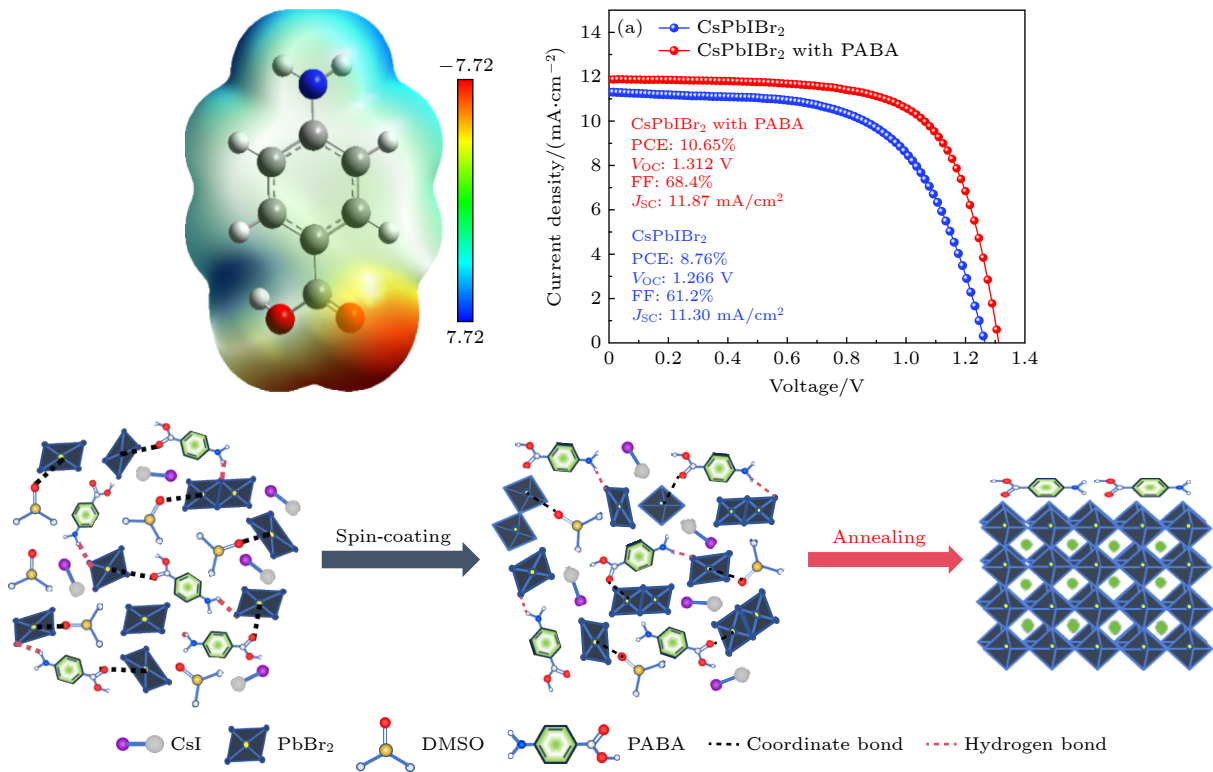
¹⁾ (College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

²⁾ (Department of Petrochemical, Liaoning Petrochemical College, Jinzhou 121000, China)

(Received 15 February 2025; revised manuscript received 17 April 2025)

Abstract

Inorganic CsPbIBr₂ perovskite features high phase stability and light absorption coefficient, making it suitable for the development of perovskite tandem cells or semi-transparent cells. High-quality CsPbIBr₂ perovskite films are of crucial importance for fabricating efficient solar cells. However, compared with CsPbI₃ and CsPbI₂Br, the CsPbIBr₂ precursor has poor crystallinity and low film coverage, which is prone to generating pinholes and defects. Therefore, serious charge recombination often occurs inside the devices. To solve this problem, p-aminobenzoic acid (PABA) is added to the CsPbIBr₂ precursor to regulate its crystallization dynamics in this work. Electrostatic potential distribution of PABA shows that the electron-rich regions (negative charge regions) are mainly located near the C=O. Fourier transform infrared spectrum



* Project supported by the Staring Foundation for the Doctor of Bohai University, China (Grant No. 0523bs044).

† Corresponding author. E-mail: mfn@qymail.bhu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn

indicates the existence of coordination interaction between C=O and Pb^{2+} and the formation of hydrogen bonds between $-\text{NH}_2$ and halide anions. Ultraviolet-visible absorption (UV-Vis) spectrum and X-ray diffraction (XRD) spectrum demonstrate that a new intermediate phase, $\text{PABA}\cdot\text{Pb}\cdots\text{Br}(\text{I})$, is formed between PABA molecules and the components of CsPbIBr_2 precursor. The formation of this intermediate phase slows down the crystallization rate of the perovskite, regulates the grain growth, and enables the preparation of dense perovskite films. XRD, UV-Vis, space charge limited current, and linear sweep voltammetry are used to characterize the film quality. After the addition of PABA, the film quality of CsPbIBr_2 perovskite is improved. Thus, the light absorption is enhanced. The defect density is reduced. And the conductivity is increased. The efficiency of the champion cell increases to 10.65% compared with that of the control cell (8.76%). Further, dark current-voltage curves, Mott-Schottky curves, electrochemical impedance spectra, and photoluminescence spectra are utilized to analyze the reasons for the improved photovoltaic performance. After the addition of PABA, the CsPbIBr_2 device exhibits reduced leakage current, enhanced built-in electric field, suppressed charge recombination, and improved charge extraction at the interface. In addition to the enhancement in photovoltaic efficiency, the PABA-regulated perovskite cells also exhibit high stability. After being stored in air for 1500 h, the average efficiency of the unencapsulated cells remains 80% of the initial value.

Keywords: CsPbIBr_2 , inorganic perovskite, crystallization regulation, perovskite solar cells

PACS: 88.40.H-, 81.15.-z, 73.50.Pz

DOI: [10.7498/aps.74.20250184](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250184)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250184](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250184)



对氨基苯甲酸调控CsPbIBr₂钙钛矿的结晶及其光伏性能

孟凡宁 王芳 程龙 孙志岩 王桂强

Enhancing crystallization and photovoltaic performance of CsPbIBr₂ perovskite through p-aminobenzoic acid

MENG Fanning WANG Fang CHENG Long SUN Zhiyan WANG Guiqiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 128801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250184

CSTR: 32037.14.aps.74.20250184

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250184>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

苯基硫脲调控CsPbIBr₂钙钛矿结晶及其光电性能

Tailoring of CsPbIBr₂ perovskite crystallization via phenylthiourea for stable and efficiency perovskite solar cells

物理学报. 2023, 72(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230593>

前驱体膜处理工艺制备高性能碳基CsPbIBr₂钙钛矿太阳能电池

High-performance carbon-based CsPbIBr₂ perovskite solar cells fabricated by precursor film preparation process

物理学报. 2021, 70(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211079>

钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220359>

BaTiO₃掺杂调控内建电场提升钙钛矿太阳能电池性能

Improvement of performance of perovskite solar cells through BaTiO₃ doping regulated built-in electric field

物理学报. 2024, 73(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231139>

甲脒碘化铅单晶基钙钛矿太阳能电池的研究

High performance perovskite solar cells synthesized by dissolving FAPbI₃ single crystal

物理学报. 2023, 72(1): 018801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221461>