第 54 卷第 3 期
2026 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 3
March，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250255

基于碘化胍体相掺杂的碳基钙钛矿太阳能电池性能调控

朱粮苹[1]，赵文燕[1,2]，付少剑[3]，田传进[1,2]，张彩龙[1]，韩曦曦[1]，刘钰旻[1]，汪长安[4]，谢志鹏[4]

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西省先进陶瓷材料重点实验室，江西 景德镇 333001；2. 景德镇陶瓷大学，国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心，江西 景德镇 333001；3. 淮安捷泰新能源科技有限公司，江苏 淮安 223001；4. 清华大学材料学院，新型陶瓷国家重点实验室，北京 100084)

摘　要：无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池(C-PSC)因其制造成本低、稳定性好和制造工艺简单而成为商用太阳能电池的有力竞争者。然而，基于一步溶液法制备的钙钛矿薄膜依然存在由薄膜质量引起的效率和稳定性问题，这将会阻碍其商业化进程。为了解决这些问题，本工作引入胍盐(GAI)以调节钙钛矿结晶过程，改善薄膜质量。GAI 能够少量掺入钙钛矿晶格，且通过形成强氢键网络(N—H…I)抑制缺陷生成，稳定晶格结构。此外，GAI 被证明能够促进薄膜生长、减少体相缺陷以及抑制载流子的非辐射复合。结果表明，基于 GAI 掺杂的器件实现了 17.33%的功率转换效率，而对照组仅为 15.7%。同时，器件的稳定性也得到了较大的提升，未封装的器件在空气中存放 600 h 后，掺入 GAI 的器件保持初始效率的 95%，而对照组不足 90%。这为开发高效、稳定的碳基钙钛矿太阳能电池提供了新的思路。

关键词：碳基钙钛矿太阳能电池；无空穴传输层；增材工程；碘化胍；氢键网络
中图分类号：TM914.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–1072–11
网络出版时间：2026–02–10

钙钛矿太阳能电池(PSC)作为第三代光伏技术的代表，取得了显著突破。从 2009 年首次报道的 3.8%的光电转换效率(PCE)到目前的 27%，其效率大幅提升[1]。这一进展主要归功于材料工程、界面优化和器件结构设计等方面的创新。在器件结构上，n–i–p 结构 PSC 通常使用贵金属(金或银)作为电极材料，并采用昂贵的 PTAA 和 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层，这样能够有效促进电荷载流子的传输和收集，从而提高光电转换效率。然而，尽管贵金属能够增强电荷载流子传输，其高成本和复杂的涂覆工艺却增加了 PSC 的应用成本，成为商业化进程中的障碍[2]。由于碳具有独特的结构多样性、化学稳定性以及丰富的表面化学性质，特别是其费米能级与金相似，因此，碳被视为贵金属电极的理想替代品[3–7]。碳基电极的钙钛矿太阳能电池(C-PSC)通常采用无空穴传输层的结构，这一设计简化了制备工艺。因此，在众多钙钛矿太阳能电池的研究方向中，碳基无空穴钙钛矿太阳能电池因其成本效益优势，逐渐成为单结太阳能电池的有力候选者[8–9]。

对于钙钛矿太阳能电池来说，高效的光吸收、光生载流子分离和传输至关重要。众所周知，基于一步旋涂法制备的钙钛矿薄膜，在退火结晶过程中，往往会在体相和界面处产生缺陷，这些缺陷会成为复合中心，导致光生载流子在缺陷处复合，进而增加非辐射复合，阻碍了光电转换效率的进一步提升。与常规钙钛矿太阳能电池不同，碳基无空穴钙钛矿

收稿日期：2025–04–08。　　修订日期：2025–05–16。
基金项目：国家自然科学基金(52162028)；江西省科技厅自然科学基金(20232ACB204011，20224BAB204001)；江西省教育厅自然科学基金(GJJ2201001)；景德镇市科技局项目(2023GY001-16，20224SF005-08，2023ZDGG001)；国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心开放课题基金(GCZX2301)；新型陶瓷材料国家重点实验室开放课题(KF202309，KF202414)；景德镇陶瓷大学研究生创新基金(JYC202313)。
第一作者：朱粮苹(1999—)，男，硕士研究生。
通信作者：赵文燕(1981—)，女，博士，教授；
汪长安(1969—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–04–08.　**Revised date:** 2025–05–16.
First author: ZHU Liangping (1999–), male, Master candidate.
E-mail: 15279993059@163.com
Correspondent author: ZHAO Wenyan (1981–), female, Ph.D., Professor.
WANG Chang-an (1969–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhaowenyan223@126.com; wangca@mail.tsinghua.edu.cn.

太阳能电池省略了空穴传输层，采用碳电极与钙钛矿表面直接接触，这无疑会加剧薄膜制备过程中产生的非辐射复合问题[10–11]。为了应对这一问题，研究者们提出了多种解决方案：一方面，钝化有机吸光层与碳电极接触面可以有效减少光生载流子在界面处的复合，如通过使用长链烷基或苯基(如 PEAI、BAI、OAI 等)卤化胺钝化钙钛矿晶界，或者在界面处形成低维钙钛矿附加覆盖层，以提高光伏性能和器件的稳定性[7,12–16]；另一方面，对薄膜结晶的调节也是减少制备过程中体相和界面缺陷的一种有效方法。为了优化钙钛矿的结晶过程，可以使用一些添加剂进行调控。在钙钛矿的多种体系中，纯 $MAPbI_3$ 和纯 $FAPbI_3$ 体系是最常见的体系，2 种体系在带隙和晶相稳定性方面各有千秋。因此，一些研究者提出了混合钙钛矿体系的方案，以弥补这一不足[17–18]。Saliba 等则将 Cs 引入 FA/MA 混合钙钛矿薄膜中，稳定了 α-$FAPbI_3$ 结构并减少了体相缺陷，从而显著提高了器件的效率和稳定性[19]。除此之外，Yang 等将卤化胍作为添加剂应用于 $MAPbI_3$ 钙钛矿前驱体中，有效提升了器件内部载流子的寿命及开路电压[20]。该研究将钝化剂胍盐(GAI)引入钙钛矿太阳能电池体系，而这一钝化剂在染料敏化电池体系中已有深入研究。此举为后续 GAI 在钙钛矿电池中的应用研究奠定了基础。然而在碳基钙钛矿太阳能电池中，GAI 的作用尚未得到研究。

本工作基于 $FAMACsPbI_3$ 体系，通过一步旋涂法将 GAI 引入钙钛矿薄膜中，并使用该薄膜制作 C-PSC。与 MA^+(217 pm)和 FA^+(253 pm)相比，GA^+(278 pm)的分子尺寸略大。较大的分子尺寸表明 GA^+的引入会引起晶格畸变。此外，GA^+的氨基基团能够与碘离子形成氢键(N—H…I)，从而稳定晶格结构。GA 离子能够促进晶体生长，其强大的氢键网络提高了晶粒的尺寸和连续性，也提高了薄膜的均匀性和致密性。此外，I 离子的引入有效钝化了未配位的碘缺陷。基于 GAI 在调节钙钛矿结晶中的协同作用，所制备的 C-PSC 器件的开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)均有显著提升，同时器件的稳定性也得到增强。

1　实验

1.1　样品制备

原料：碘化铅(PbI_2，99.999%，质量分数，下同)、碘甲脒(FAI，99.5%)、碘化胍(GAI，99.5%)、氯甲胺(MACl，99.5%)、碘化铯(CsI，99.999%)、碘甲胺(MAI，99.5%)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF，99.8%)、二甲基亚砜(DMSO，99.8+%)和氯苯(CB，99.9%)。除特别说明外，所有试剂均直接使用。样品制备方法如下。

1) 电子传输层制备：首先使用洗涤剂、去离子水、丙酮和 IPA 依次清洁导电玻璃(FTO，掺氟氧化锡玻璃)。然后，将 TiO_2 稀释液以 3000 r/min 的速度沉积在 FTO 玻璃基底上，旋涂时间为 30 s。接着，将基底放置在空气环境下 130 ℃退火 10 min，随后将基底放入马弗炉中，在 500 ℃烧结 2 h。然后使用 $TiCl_4$ 水溶液在 80 ℃处理基底 15 min，最后再次放入马弗炉中 500 ℃煅烧 2 h。

2) 钙钛矿薄膜制备：图 1 为钙钛矿薄膜制备过程示意图及不同浓度 GAI 掺杂的钙钛矿薄膜的 XRD 谱。将不同浓度 GAI 掺杂(0、1、2、3 $mg·mL^{-1}$)的钙钛矿前驱体溶液旋涂在含有 TiO_2 致密层的 FTO 玻璃基底上。旋涂过程分为 2 步。首先以 1000 r/min 的速度旋涂 10 s，然后以 5000 r/min 的速度旋涂 30 s。在最后 15 s 的旋涂过程中，向前驱体薄膜滴加 120 μL 氯苯。随后将基底放置于 150 ℃的加热板上进行退火处理，退火时间为 13 min。

3) 碳电极制备：将导电碳浆均匀刮涂在含有钙钛矿活性层的表面，然后在 100 ℃退火 10 min。碳基无空穴传输层钙钛矿太阳能电池的制备过程完成。

1.2　样品表征

采用 X 射线衍射(XRD)仪(Empyrean，Panalytical，荷兰)对样品进行物相鉴定，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM) (SU-8010，Hitachi，日本)获取样品的形貌信息，测试条件：加速电压 5 kV，发射电流 10 μA。采用原子力显微镜(AFM) (Dimension Icon，Bruker 德国)获得样品表面粗糙度信息，测试条件：扫描范围 20 μm×20 μm。使用 X 射线光电子能谱(XPS)仪(ESCALab 250Xi，Thermo Scientific，美国)对样品进行元素化学态分析。利用红外光谱(FTIR)仪(Nicolet 5700，Thermo Scientific，美国)分析样品的分子结构和化学键信息变化，测试条件：测试范围 400~4000 cm^{-1}。用光致发光(PL)光谱仪(FLS1000，Edinburgh，英国)获取样品的稳态和时间分辨瞬态光致发光光谱(TRPL)，测试条件：激发源为脉冲二极管激光器，激发波长 465 nm。利用紫外–可见–近红外分光光度计(UV-3600，Shimaolzu，日本)分析样品带隙以及吸光度的变化，测试条件：扫描范围 200~860 nm，扫描速度 100 nm/min。通过电化学工作站

(CHI 660e，上海辰华，中国)获取电化学阻抗谱(EIS)和 Mott-Schottky 曲线，阻抗谱测试条件：0.8 V 正向偏压，频率扫描范围 0.1~100 000.0 Hz；Mott-Schottky 测试条件：测试电压范围 0~1.2 V，频率 10 kHz。使用模拟太阳光源(HPS-1.5XA Zolix，中国)和数字源仪表(Keithley 2450，Keithley，美国)获得 *J*–*V* 特性曲线，测试条件：AM 1.5G 太阳光(100 mW·cm^{-2})扫描速率 30 mV/s，延迟时间 0.3 s，有效面积 0.1 cm^2。使用数字源仪表(Keithley 2450，Keithley，美国)获得样品的空间电荷限制电流(SCLC)和暗电流数据，空间电荷限制电流测试条件：测试电压范围 0~10 V，扫描速率 30 mV/s；暗电流测试条件：测试范围−1.0~1.5 V，扫描速率 30 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 物相结构与形貌分析

图 1 包含钙钛矿薄膜制备过程示意图、不同浓度 GAI 掺杂(0、1、2 mg·mL^{-1} 和 3 mg·mL^{-1})的钙钛矿薄膜 5°~60°和局部放大(13.8°~14.2°)的 XRD 谱。图 1a 为钙钛矿薄膜的制备流程，图 1b 和图 1c 则对应不同 GAI 掺杂浓度下的物相结构分析结果。通过对比未掺杂与掺杂样品的 XRD 谱发现，GAI 掺入会对钙钛矿结晶行为产生影响：当掺杂浓度为 1 mg·mL^{-1} 时，钙钛矿主衍射峰强度明显增强，半峰宽度变窄，表明低浓度 GAI 能够促进钙钛矿成核与晶体生长，提升薄膜结晶质量。当 GAI 浓度增至 2 mg·mL^{-1} 时，衍射峰强度进一步提升，且特征峰位置向低角度轻微偏移(见图 1c)。结合晶体结构理论，胍阳离子(GA$^+$，离子半径 278 pm)与甲脒阳离子(FA$^+$，离子半径 253 pm)的尺寸差异导致晶格参数变化。较大的 GA$^+$通过取代 FA$^+$进入钙钛矿 A 位晶格，引发晶格轻微膨胀，从而造成衍射峰位置偏移。这种晶格调整不仅未破坏钙钛矿主体结构，反而通过阳离子尺寸适配效应优化了晶体堆积方式。根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$(式中：d 为晶面间距；θ 为衍射角；n 为衍射级数；λ 为 X 射线波长)，当衍射峰向小角度偏移(即 θ 减小)时，对应的晶面间距 d 增大。这一理论预测与图 1b 中 2 mg·mL^{-1} GAI 掺杂样品的 XRD 结果吻合。随着 GA$^+$对 FA$^+$的取代，较大尺寸阳离子导致钙钛矿 A 位晶格膨胀，晶胞参数增大，从而引起特征衍射峰的低角度偏移，直接佐证了 GA$^+$进入晶格取代 FA$^+$的掺杂机制。

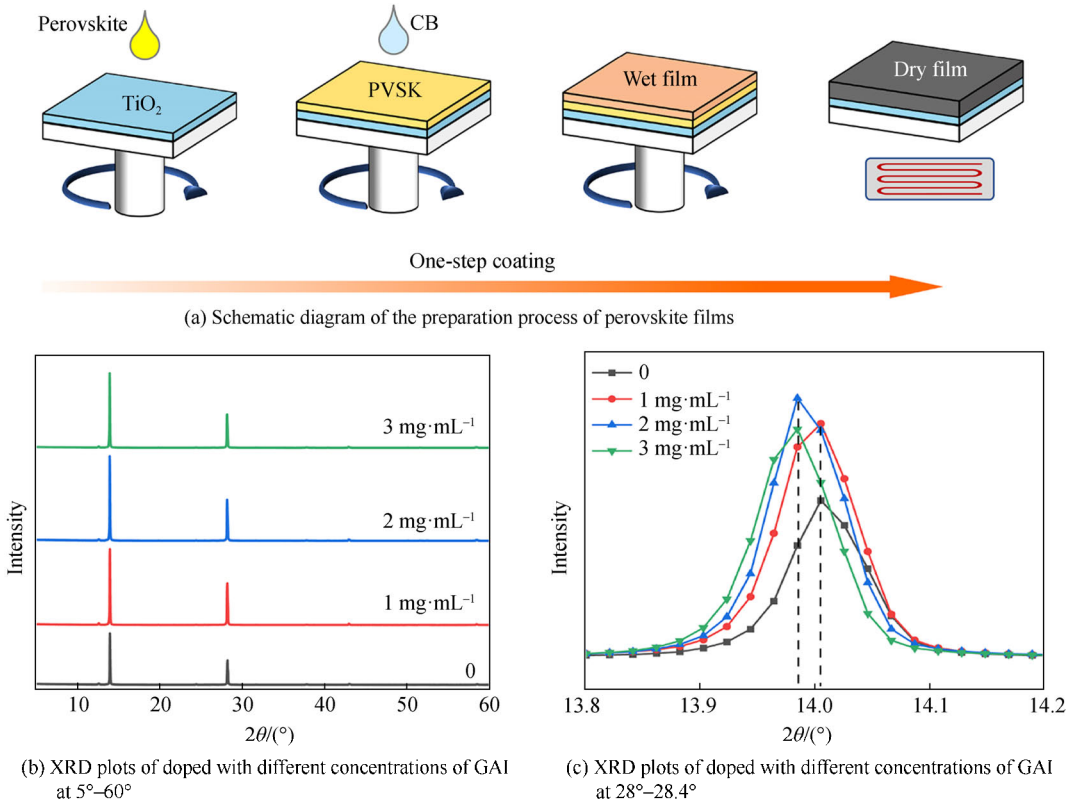
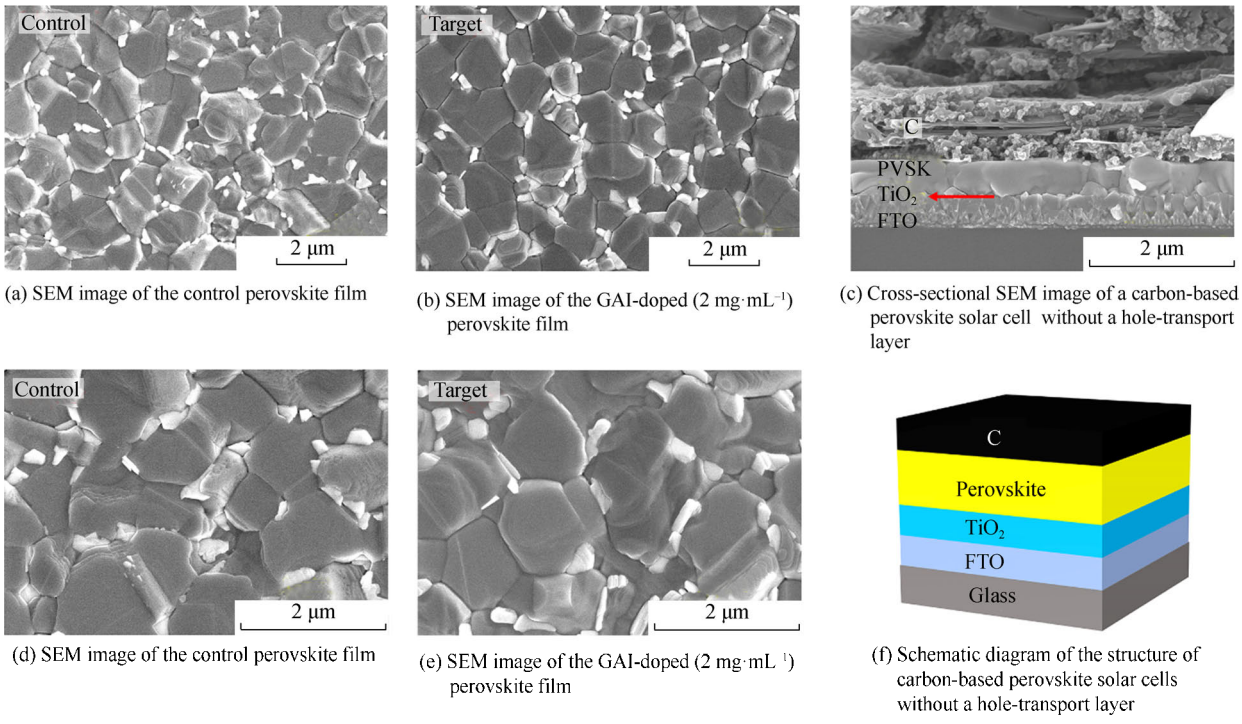


图 1 钙钛矿薄膜制备过程示意图、GAI 掺杂不同浓度和局部放大的 XRD 谱

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of perovskite films and XRD patterns of GAI-doped at different concentrations and with a local magnification

进一步分析掺杂浓度提升的影响发现，当 GAI 浓度超过 2 mg·mL^{-1} 时，衍射峰强度下降，表明过量 GA^{+} 无法完全融入晶格，可能在晶界处聚集导致结晶质量劣化[21–24]。

图 2 为对照组和 GAI 掺杂浓度为 2 mg·mL^{-1} 的钙钛矿薄膜不同放大倍数的 FESEM 图、C-PSC 截面图及其结构示意图。图 2c 和 2f 分别为 C-PSC 器件截面 SEM 照片和器件结构示意图。图 2a、2b、2d 和 2e 分别为对照组及 GAI 掺杂浓度为 2 mg·mL^{-1} 的钙钛矿薄膜在 10 000 倍和 20 000 倍放大下的 SEM 图。掺杂 2 mg·mL^{-1} GAI 后，钙钛矿晶粒显著增大，晶界和孔隙数量明显降低，薄膜呈现更致密的堆积状态。图 3 是对照组和 GAI 掺杂浓度为 2、3 mg·mL^{-1} 的钙钛矿薄膜的 AFM 图。结合 AFM 测试，当掺杂浓度为 2 mg·mL^{-1} 时(见图 3b)，薄膜表面粗糙度从 0.033 μm 下降至 0.027 μm；当掺杂浓度为 3 mg·mL^{-1} 时(见图 3c)，薄膜表面粗糙度从 0.027 μm 上升至 0.030 μm，进一步验证 2 mg·mL^{-1} 为最优掺杂浓度，此时薄膜平整度最佳。这种微观结构优化可归因于 GAI 的双重作用机制：一方面，部分 GA^{+}进入钙钛矿晶格，通过离子半径匹配效应调节晶格参数；另一方面，未嵌入晶格的 GA 分子通过 N—H…I 氢键与碘离子(I^{-})形成网络结构，在晶体生长过程中平衡内部应力，促进晶粒生长并减少晶界缺陷。

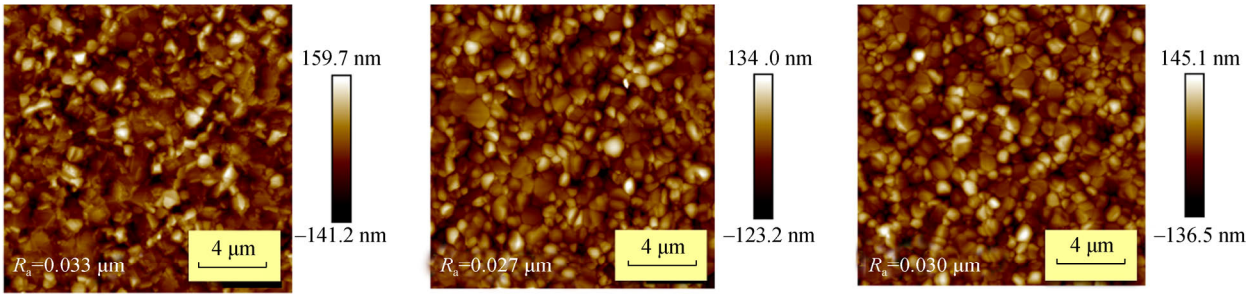


(a) SEM image of the control perovskite film　(b) SEM image of the GAI-doped (2 mg·mL^{-1}) perovskite film　(c) Cross-sectional SEM image of a carbon-based perovskite solar cell without a hole-transport layer

(d) SEM image of the control perovskite film　(e) SEM image of the GAI-doped (2 mg·mL^{-1}) perovskite film　(f) Schematic diagram of the structure of carbon-based perovskite solar cells without a hole-transport layer

图 2　对照组和 GAI 掺杂浓度为 2 mg·mL^{-1} 的钙钛矿薄膜 SEM 照片、C-PSC 截面 SEM 照片、C-PSC 结构示意图

Fig. 2　SEM images of the control perovskite film and the GAI-doped perovskite film with a concentration of 2 mg·mL^{-1}, cross-sectional SEM image of C-PSC, and schematic diagram of the structure of C-PSC



(a) AFM image of the control perovskite film　(b) AFM image of GAI-doping with a concentration of 2 mg·mL^{-1}　(c) AFM image of GAI-doping with a concentration of 3 mg·mL^{-1}

图 3　对照组和掺杂浓度为 2、3 mg·mL^{-1} 的钙钛矿薄膜的 AFM 谱

Fig. 3　AFM images of the control perovskite film and the perovskite films doped GAI with 2 mg·mL^{-1} and 3 mg·mL^{-1}

上述结构调控使薄膜表面更加平滑致密，不仅有效减少了钙钛矿层内部的缺陷态密度，还抑制了光生载流子在钙钛矿/碳电极界面的复合损耗。同时，致密平整的界面结构增加了钙钛矿与碳电极的物理接触面积，为载流子在界面处的高效传输提供了有利条件，从而提升器件整体性能。

2.2 机理分析

图 4 为 GAI 作用机理示意图、GAI 在不同掺杂浓度(0 mg·mL^{-1} 和 2 mg·mL^{-1})下的 FTIR 光谱以及对照组和实验组的 N 1s 和 I 3$d_{5/2}$ 的 XPS 光谱。图 4a 展示了 GAI 在钙钛矿内部的作用机理。采用 XPS 对未掺杂及 GAI 掺杂浓度为 2 mg·mL^{-1} 样品进行元素化学态分析(见图 4b)。为了确保数据的准确性，采用 C 1s 峰(284.8 eV)作为内标进行电荷校准。对比 2 组样品的 I 3d 核心能级谱，未掺杂样品的 I 3$d_{5/2}$ 结合能为 619.75 eV，而掺杂 2 mg·mL^{-1} GAI 后，该峰位偏移至 619.95 eV(偏移量+0.2 eV)。结合能升高表明碘原子周围电子云密度降低，这一现象可归因于 GA^+中氨基(—NH_2)与碘离子(I^-)形成的 N—H…I 氢键[25]。GA^+的胍基[$C(NH_2)_3^+$]作为质子供体，通过氢键作用使 I^-的电子云向氢键网络偏移，导致碘原子的有效核电荷增加，从而提升其结合能，这与“GA^+通过氢键网络调节晶粒生长”机制形成化学层面的佐证，表明 GAI 不仅参与晶格取代，还通过氢键作用改变钙钛矿表面的电子结构，进而影响载流子传输与复合行为。为探究 GAI 在钙钛矿内部的作用机制，采用 FTIR 对样品内部官能团进行分析测试结果如图 4c 所示。掺杂样品于 1654.63 cm^{-1} 和 3290 cm^{-1} 处出现明显的 C═N 伸缩振动峰及 N-H 伸缩振动峰，该特征与 GA^+中胍基[$C(NH_2)_3^+$]的官能团振动一致[26–27]。XPS 结合能偏移证实 I^-与 GA^+氨基间存在电子转移，而 FTIR 特征峰则直接证明 GA^+与 I^-通过 N—H…I 氢键形成分子间相互作用。这种氢键网络的形成不仅导致碘原子化学环境改变(XPS)，还通过分子间作用力调节钙钛矿晶体生长(如前文 FESEM 观察到的晶粒增大与致密化)。该机制表明，GAI 通过晶格取代和氢键作用双重路径影响钙钛矿的电子结构与微观形貌，为器件界面处载流子传输性能优化提供了化学层面的理论依据。GA^+的平面阳离子结构与氢键形成能力，使其在晶格内通过尺寸适配优化[PbI_3]框架键合状态，在晶界处通过分子间作用力构建稳定网络，从而抑制钙钛矿相变并增强结构稳定性。

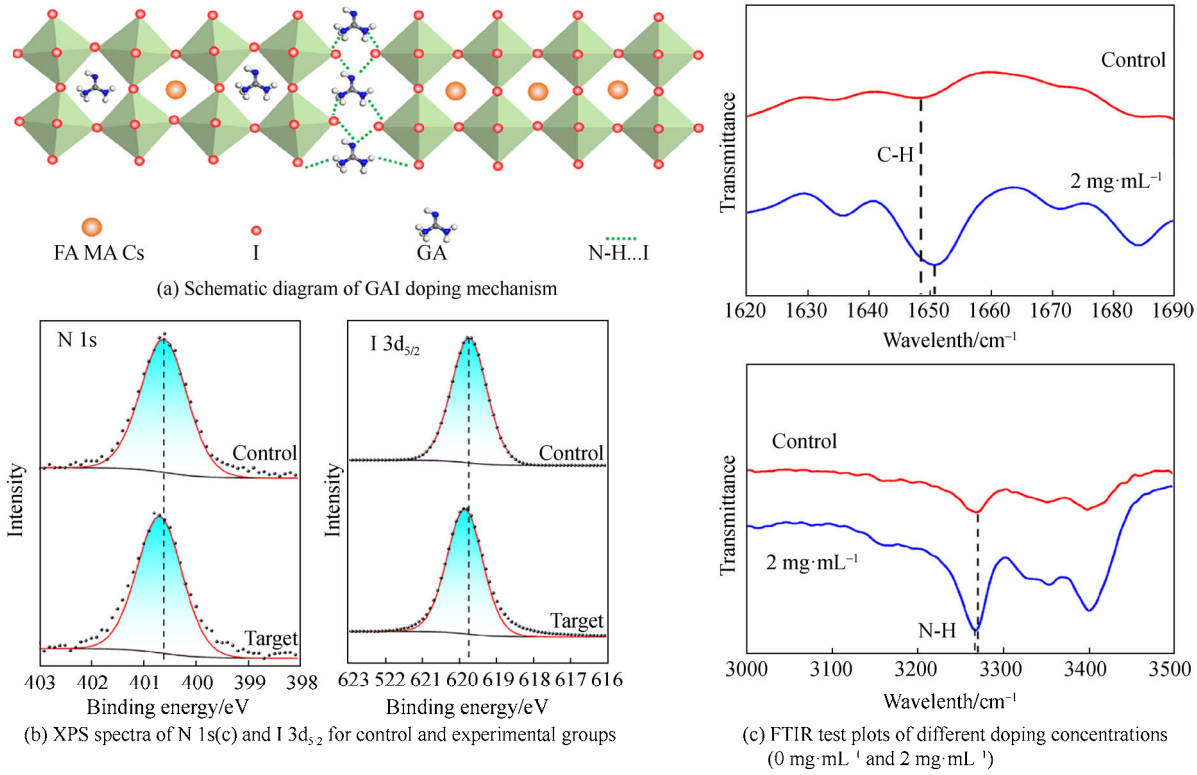
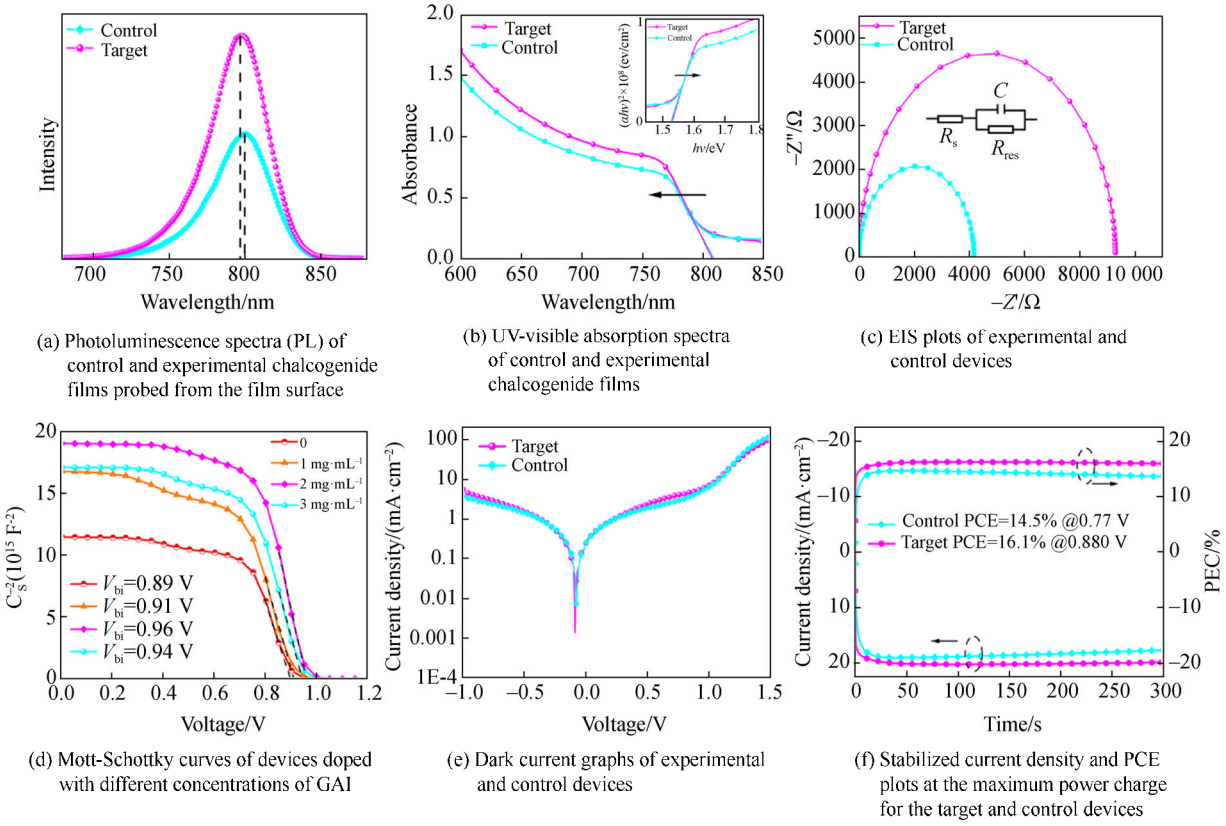


图 4 GAI 作用机理示意图、GAI 掺杂不同浓度(0、2 mg·mL^{-1})样品的 FTIR 测试以及对照组和实验组的 N 1s 和 I 3$d_{5/2}$ 的 XPS 光谱

Fig. 4 Schematic diagram of the action mechanism of GAI, FTIR tests of GAI-doped at different concentrations (0 and 2 mg·mL^{-1}), and XPS spectra of N 1s and I 3$d_{5/2}$ for the control group and the experimental group

2.3　薄膜性质分析

图 5 为实验组和对照组钙钛矿薄膜的 PL、对照组和实验组的钙钛矿薄膜的紫外可见吸收(UV-vis)光谱、实验器件和对照器件的 EIS 图、GAI 掺杂不同浓度(0、1、2 mg·mL^{-1} 和 3 mg·mL^{-1})的器件的 Mott-Schottky 曲线、实验器件和对照器件的暗电流曲线，以及实验器件和对照器件在最大功率点处的稳态电流密度和 PCE 图。如图 5a 所示，2 mg·mL^{-1} GAI 掺杂的钙钛矿薄膜 PL 强度显著高于未掺杂对照组，表明 GAI 掺杂对薄膜内部缺陷态(如碘空位、晶界陷阱)具有显著钝化作用。缺陷态密度的降低有效抑制了光生载流子的非辐射复合过程，进而提升了载流子迁移率，为器件光电转换效率的提升奠定了动力学基础。由图 5b 可以看出，2 mg·mL^{-1} GAI 掺杂的钙钛矿薄膜的吸光度明显增强，这是因为 GAI 掺杂不仅能够增大薄膜中晶粒的尺寸，还能改善薄膜的结晶质量，减小缺陷态密度。较好的结晶质量和更大的晶粒尺寸有助于减少光的散射和反射，从而提高吸光度。此外，掺杂还导致钙钛矿带隙发生了微小变化，这一变化可能与掺杂进入 A 位的阳离子较少以及 N—H…I 氢键网络的作用有关，这一结果与 PL 测试的趋势一致。



(a) Photoluminescence spectra (PL) of control and experimental chalcogenide films probed from the film surface

(b) UV-visible absorption spectra of control and experimental chalcogenide films

(c) EIS plots of experimental and control devices

(d) Mott-Schottky curves of devices doped with different concentrations of GAI

(e) Dark current graphs of experimental and control devices

(f) Stabilized current density and PCE plots at the maximum power charge for the target and control devices

图 5　实验组和对照组钙钛矿薄膜的 PL 谱、UV-vis 光谱、器件的 EIS 图、GAI 掺杂不同浓度的器件的 Mott-Schottky 曲线、暗电流曲线以及样品在最大功率点处的稳态电流密度和 PCE 图

Fig. 5　PL spectra and UV-vis spectra of perovskite films in the experimental group and the control group, EIS diagrams of devices, Mott-Schottky curves and dark current curves of devices with different GAI doping concentrations, and graphs of steady-state current density and PCE of samples at the maximum power point

进一步通过 EIS 和莫特–肖特基(MS)曲线研究了 GAI 掺杂对钙钛矿薄膜电荷转移动力学行为的影响。EIS 测试在暗态条件下进行，施加 0.8 V 正向偏压，频率扫描范围为 0.1~100 000.0 Hz。对照组与 2 mg·mL^{-1} GAI 掺杂样品的奈奎斯特图、等效电路模型及拟合参数分别如图 5c 和表 1 所示。从 EIS 分析可知，掺杂样品的串联电阻(R_s)较对照组略有降低，这归因于 GAI 掺杂诱导的薄膜致密化及结晶质量提升(如 SEM 和 XRD 结果所示)，减少了电荷传输路径中的接触电阻与晶界势垒。在暗态等效电路中，半圆特征对应于电荷载流子的复合电阻(R_{rec})，其截距值直接反映内部复合过程的难易程度。与对照组相比，2 mg·mL^{-1} GAI 掺杂样品的奈奎斯特图呈现更大的半圆半径，对应的复合电阻从 4175 Ω 显

著提升至 9305 Ω，这一结果表明，GAI 掺杂通过缺陷钝化(PL 证实)和氢键网络构建(FTIR 佐证)双重机制，有效抑制了钙钛矿内部的非辐射复合中心的生成，从而大幅提升电荷载流子的分离效率与转移动力学性能。该电化学表征结果与前文光物理分析(PL、UV-Vis)形成深度协同：复合电阻的显著增加既印证了缺陷密度的降低(PL 强度提升的电学证据)，也从动力学角度解释了 FF 和开路电压(V_{oc})提升的内在原因。

表 1 Nyquist 图中 C-PSCs 的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of C-PSCs from Nyquist plots

Samples	R_s/Ω	R_{rec}/Ω
Target	25.95	9305
Control	27.58	4175

Mott-Schottky 测试可用于评估器件的内建电场电势(V_{bi})。图 5d 为样品的 Mott-Schottky 曲线，测试电压范围为 0~1.2 V，频率为 10 kHz。内建电场电势(V_{bi})可通过以下公式计算：

$$1/C^2 = 2\,(V_{bi} - V)\,/A^2 e\varepsilon_0\varepsilon_r N_A \quad (1)$$

式中：ε_0、ε_r、e、A 和 N_A 分别为真空介电常数、钙钛矿相对介电常数、基本电荷、器件面积和载流子浓度。GAI 掺杂不同浓度对于 V_{bi} 的提升都是有益的。当掺杂为 2 mg·mL^{-1} 时，V_{bi} 最大值为 0.96 V(对照组为 0.89 V)，略微增加的 V_{bi} 表明，2 mg·mL^{-1} GAI 掺杂有助于抑制电荷复合，并提高电荷分离的驱动力，使光生载流子更快分离、更好更快地传输至对应电极。

图 5e 为对照组与掺杂 2 mg·mL^{-1} GAI 器件在暗态下的 *J*–*V* 曲线。数据表明，掺杂 2 mg·mL^{-1} GAI 的器件漏电流密度较对照组降低了近 1 个数量级，这一显著差异直接反映出器件内部电荷复合过程得到有效抑制[6,11]。进一步通过稳态输出效率测试(见图 5f)可见，在 AM 1.5G 光照条件下，未封装器件的最大功率点输出功率从对照组的 14.5%提升至实验组的 16.1%，这一结果表明，GAI 掺杂不仅通过抑制非辐射复合优化了器件的基础电学特性，更切实提升了器件在实际工作状态下的能量转换稳定性。

图 6 为 GAI 掺杂不同浓度(0、2 mg·mL^{-1})器件的仅空穴传输器件的暗态 *I*–*V* 曲线以及实验组和对照组的 TRPL。由图 6a 和 6b 可见，在较低电压下，曲线呈直线，表明处于欧姆区；随着电压升高，电流突然增大，曲线进入缺陷填充区域，表现为斜率显著增加，并伴随着电流的快速传输。2 个区域的交汇点定义为陷阱填充极限电压(V_{TFL})[26]。陷阱密度(N_{traps})可以通过以下公式计算：

$$N_{traps} = 2\varepsilon_0\varepsilon_r V_{TFL}/eL^2 \quad (2)$$

式中：ε_0、ε_r、e、L 分别为真空介电常数、钙钛矿的相对介电常数、基本电荷和钙钛矿层厚度。对照组和 GAI 掺杂浓度为 2 mg·mL^{-1} 的钙钛矿膜的阈值迁移电压(V_{TFL})分别为：V_{TFL}(0)=0.83 V、V_{TFL}(2 mg·mL^{-1})=0.61 V。通过 V_{TFL} 值，可以直接比较钙钛矿膜的缺陷密度。掺杂 GAI 后，薄膜的缺陷密度从最初的 1.58×10^{16} cm^{-3} 降低至 1.17×10^{16} cm^{-3} (2 mg·mL^{-1})。同时，通过 TRPL 测试进一步表征了钙钛矿薄膜的缺陷和结晶质量。荧光寿命通过双指数拟合钙钛矿薄膜的时间分辨 TRPL 获得：

$$I(t) = A_1\exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2\exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + K \quad (3)$$

式中：A_1 和 A_2 为衰减振幅；τ_1 和 τ_2 为衰减时间；K 为基线漂移常数。平均 PL 衰减时间 τ_{avg} 进一步通过以下表达式估算：

$$\tau_{avg} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (4)$$

由图 6c 和表 2 可见，钙钛矿薄膜载流子的平均衰减寿命从 305.56 ns 增加到 566.04 ns，可归因于薄膜缺陷态密度的降低，这表明掺杂适量的 GAI 有助于抑制钙钛矿薄膜中的深能级缺陷。缺陷态密度的降低可归因于 GA^+和 I^-促进了膜内 $FAPbI_3$ 的结晶，减少了碘空位的形成，从而提高了晶粒尺寸并减少了晶界缺陷。此外，由 GA^+形成的 N—H…I 氢键网络有助于稳定晶格并抑制 δ-$FAPbI_3$ 相的形成。

表 2 未掺杂和掺杂 GAI 的钙钛矿薄膜的时间分辨 TRPL 的拟合参数

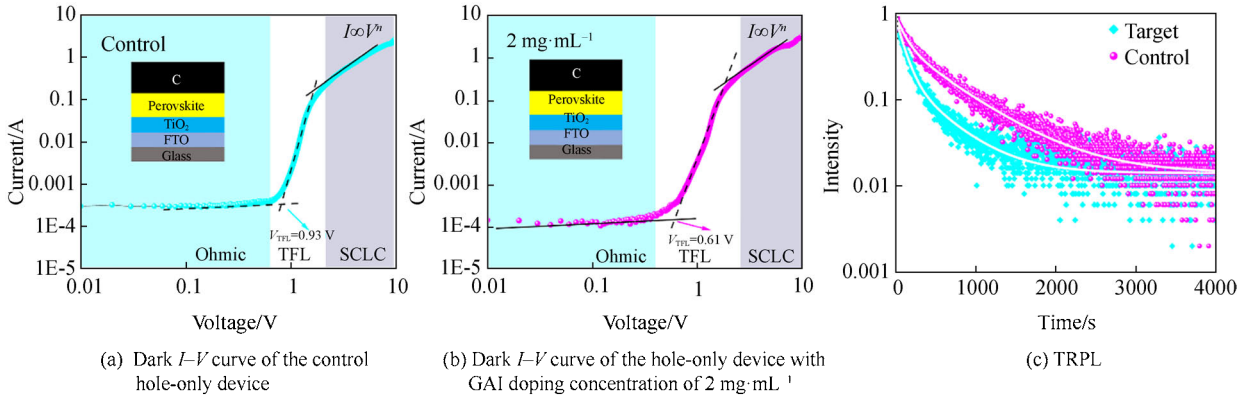
Table 2 Fitting parameters of time-resolved TRPL for undoped and GAI-doped perovskite films

Samples	τ_1/ns	A_1/%	τ_2/ns	A_2/%	τ_{avg}/ns
Control	116.6	240.3	646.6	210.3	305.56
Target	102.2	336.1	93.2	466.3	566.04

2.4 器件性能分析

图 7 为对照组和实验组电池器件的 *J*–*V* 曲线、GAI 掺杂不同浓度(0、1、2 mg·mL^{-1} 和 3 mg·mL^{-1})的电池参数统计分布(PCE、J_{sc}、V_{oc}、FF)以及器件的长期放置(600 h)稳定性。从图 7a 能够清晰看到，当掺杂量为 2 mg·mL^{-1} 时，器件展现出优异的性能，其开路电压(V_{oc})达到 1.063 V；短路电流密度(J_{sc})为

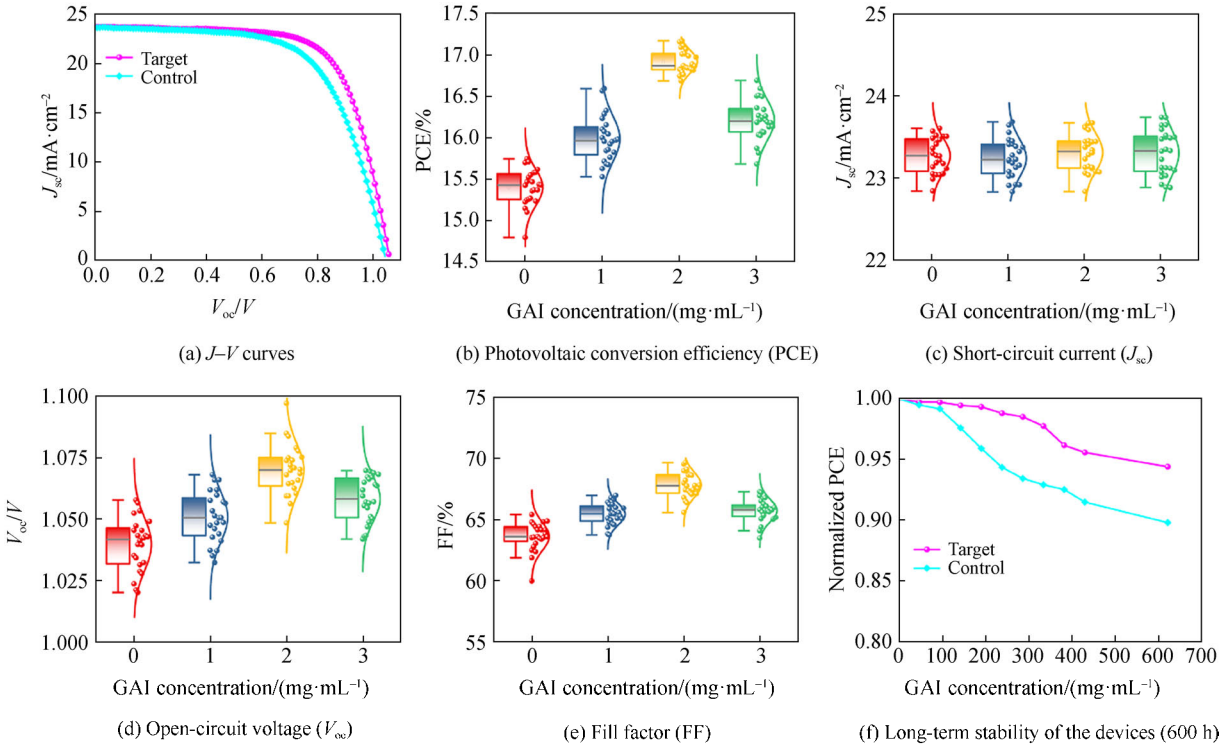
23.42 mA·cm^{-2}；FF 为 0.689；光电转换效率高达 17.33%。与之对比，在相同测试条件下，对照组器件的光电转换效率仅为 14.61%。进一步分析图 7b 至 7e 的数据可知，对照组与各实验组的短路电流密度表现相近，基本处于同一水平区间。然而，掺杂 2 mg·mL^{-1} GAI 的样品在开路电压和 FF 2 项关键指标上显著优于其他组别。由此可以推断，GAI 掺杂提升器件效率的核心机制，在于对 V_{oc} 和 FF 的有效改善。器件性能提升的深层原因，源自 GAI 对钙钛矿薄膜结晶过程的调控(促进晶粒生长和优化薄膜质量)。在器件稳定性测试中(见图 7f)，未封装的实验组器件在空气中储存超过 600 h 后，仍能保持约 95%的初始性能，而对照组器件的性能已下降至 90%以下。这一结果表明，GAI 的引入不仅提升了钙钛矿薄膜的光电性能，更通过增强结构稳定性，为器件的长期可靠性提供了有力保障。



(a) Dark *I*–*V* curve of the control hole-only device　(b) Dark *I*–*V* curve of the hole-only device with GAI doping concentration of 2 mg·mL^{-1}　(c) TRPL

图 6　GAI 掺杂不同浓度(0 mg/mL 和 2 mg/mL)器件的暗态 *I*–*V* 曲线及其 TRPL

Fig. 6　Dark-state *I*–*V* curves and TRPL of devices with different GAI doping concentrations (0 mg/mL and 2 mg/mL)



(a) *J*–*V* curves　(b) Photovoltaic conversion efficiency (PCE)　(c) Short-circuit current (J_{sc})

(d) Open-circuit voltage (V_{oc})　(e) Fill factor (FF)　(f) Long-term stability of the devices (600 h)

图 7　对比组和实验组电池的 *J*–*V* 曲线、GAI 掺杂不同浓度(0、1、2 mg·mL^{-1} 和 3 mg·mL^{-1})下电池参数的统计分布(PCE、J_{sc}、V_{oc}、FF)以及器件的长期放置(600 h)稳定性

Fig. 7　*J*–*V* curves of the solar cells in the comparison group and the experimental group, the statistical distributions (PCE, J_{sc}, V_{oc}, FF) of the parameters under different GAI doping concentrations (0, 1, 2 mg·mL^{-1}, and 3 mg·mL^{-1}), and the long-term (600 h) stability of the devices

3 结论

针对无空穴碳基钙钛矿太阳能电池光吸收层结晶质量差及缺陷态密度较高的问题，本研究提出了一种低浓度 GA 盐掺杂的体相钝化技术，用以改善钙钛矿薄膜的性能。研究表明，适量的 GAI 掺杂能够促进钙钛矿晶粒的生长，显著增大薄膜晶粒的尺寸，使薄膜表面更加平整光滑，这一改变不仅有效减少了体相缺陷和界面缺陷，还显著降低了非辐射复合损失，进而增强了载流子的传输能力。此外，GAI 掺入后，在钙钛矿薄膜中形成了稳定的 N—H...I 氢键结构，这不仅有助于提升钙钛矿晶格的稳定性，还有效提高了器件的效率和长期稳定性。

通过这一技术，成功制备了效率高达 17.33% 的无空穴碳基钙钛矿太阳能电池。进一步测试表明，未封装的器件在空气中放置超过 600 h 后，电池效率仍然保持在初始效率的 95%左右，显示出出色的环境稳定性。证明了低浓度 GA 盐掺杂技术在提升钙钛矿太阳能电池性能方面的有效性，为进一步开发高效、稳定的 C-PSC 提供了理论依据和实践指导。

参考文献:

[1] Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research| NREL[EB/OL]. [2025–05–19]. https://www2. nrel. gov/ pv/ cell-efficiency.

[2] BERHE T A, SU W N, CHEN C H, et al. Organometal halide perovskite solar cells: Degradation and stability[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(2): 323–356.

[3] ZHANG C Y, LIANG S X, LIU W, et al. Ti1–graphene single-atom material for improved energy level alignment in perovskite solar cells[J]. Nat Energy, 2021, 6(12): 1154–1163.

[4] WANG Y D, LI W R, YIN Y F, et al. Defective MWCNT enabled dual interface coupling for carbon-based perovskite solar cells with efficiency exceeding 22%[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(31): 2204831.

[5] XIANG J W, HAN C Z, QI J H, et al. A polymer defect passivator for efficient hole-conductor-free printable mesoscopic perovskite solar cells[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(25): 2300473.

[6] ZHANG J, CHENG N, ZONG P G, et al. Additive engineering with RbCl for efficient carbon based perovskite solar cells[J]. J Mater Chem C, 2024, 12(26): 9814–9823.

[7] LIN Y, TANG J W, YAN H C, et al. Ultra-large dipole moment organic cations derived 3D/2D p–n heterojunction for high-efficiency carbon-based perovskite solar cells[J]. Energy Environ Sci, 2024, 17(13): 4692–4702.

[8] WU Z F, LIU Z H, HU Z H, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells *via* modification of energy levels at the perovskite/carbon electrode interface[J]. Adv Mater, 2019, 31(11): e1804284.

[9] GUO Q Y, DUAN J L, ZHANG J S, et al. Universal dynamic liquid interface for healing perovskite solar cells[J]. Adv Mater, 2022, 34(26): e2202301.

[10] SHEN S M, ZHAO W Y, LIU Y M, et al. Carbon-based hole transport layer-free perovskite solar cells with an efficiency beyond 18% boosted by a methylammonium chloride additive[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2025, 17(8): 12189–12198.

[11] FANG W L, SHEN L L, LI H Y, et al. Effect of film formation processes of NiO_x mesoporous layer on performance of perovskite solar cells with carbon electrodes[J]. J Inorg Mater, 2023, 38(9): 1103.

[12] ZOUHAIR S, YOO S M, BOGACHUK D, et al. Employing 2D-perovskite as an electron blocking layer in highly efficient (18.5%) perovskite solar cells with printable low temperature carbon electrode[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(21): 2200837.

[13] NAZIR G, LEE S Y, LEE J H, et al. Stabilization of perovskite solar cells: Recent developments and future perspectives[J]. Adv Mater, 2022, 34(50): e2204380.

[14] WANG K, YANG D, WU C C, et al. Recent progress in fundamental understanding of halide perovskite semiconductors[J]. Prog Mater Sci, 2019, 106: 100580.

[15] ZHU H W, TEALE S, LINTANGPRADIPTO M N, et al. Long-term operating stability in perovskite photovoltaics[J]. Nat Rev Mater, 2023, 8: 569–586.

[16] ZHOU Y, XUE H B, JIA Y H, et al. Enhanced incorporation of guanidinium in formamidinium-based perovskites for efficient and stable photovoltaics: The role of Cs and Br[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(48): 1905739.

[17] PELLET N, GAO P, GREGORI G, et al. Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(12): 3151–3157.

[18] BINEK A, HANUSCH F C, DOCAMPO P, et al. Stabilization of the trigonal high-temperature phase of formamidinium lead iodide[J]. J Phys Chem Lett, 2015, 6(7): 1249–1253.

[19] SALIBA M, MATSUI T, SEO J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(6): 1989–1997.

[20] DE MARCO N, ZHOU H P, CHEN Q, et al. Guanidinium: A route to enhanced carrier lifetime and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells[J]. Nano Lett, 2016, 16(2): 1009–1016.

[21] KUBICKI D J, PROCHOWICZ D, HOFSTETTER A, et al. Formation of stable mixed guanidinium-methylammonium phases with exceptionally long carrier lifetimes for high-efficiency lead iodide-based perovskite photovoltaics[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(9): 3345–3351.

[22] LEE K M, CHAN S H, HOU M Y, et al. Enhanced efficiency and stability of quasi-2D/3D perovskite solar cells by thermal assisted blade coating method[J]. Chem Eng J, 2021, 405: 126992.

[23] RAMOS-TERRÓN S, ILLANES J F, BOHOYO-GIL D, et al. Insight into the role of guanidinium and cesium in triple cation lead halide perovskites[J]. Sol RRL, 2021, 5(12): 2100586.

[24] XU H F, LIANG Z, YE J J, et al. Guanidinium-assisted crystallization modulation and reduction of open-circuit voltage deficit for efficient planar $FAPbBr_3$ perovskite solar cells[J]. Chem Eng J, 2022, 437: 135181.

[25] LIU X P, WU J H, YANG Y Q, et al. Additive engineering by

bifunctional guanidine sulfamate for highly efficient and stable perovskites solar cells[J]. Small, 2020, 16(47): e2004877.

[26] SU J, HU T, CHEN X, et al. Multi-functional interface passivation *via* guanidinium iodide enables efficient perovskite solar cells[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(45): 2406324.

[27] ZHONG S D, LI Z X, ZHENG C Q, et al. Guanidine thiocyanate-induced high-quality perovskite film for efficient tin-based perovskite solar cells[J]. Sol RRL, 2022, 6(7): 2200088.

Guanidine Iodide Bulk Doping Engineering for Carbon-Based Perovskite Photovoltaics with Hole Transport Layer-Free Architecture

ZHU Liangping[1], *ZHAO Wenyan*[1,2], *FU Shaojian*[3], *TIAN Chuanjin*[1,2], *ZHANG Cailong*[1], *HAN Xixi*[1], *LIU Yumin*[1], *WANG Changan*[4], *XIE Zhipeng*[4]

(1. Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi,China; 2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 3. Huai-an Jietai New Energy Technology Co., Ltd, Huai-an 223001, Jiangsu, China. 4.State Key Laboratory of New Ceramics Materials, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing100084, China)

Extended Abstract

Introduction Perovskite solar cells (PSCs) as a representative of third-generation photovoltaic technology have achieved remarkable progress. Their power conversion efficiency (PCE) is significantly enhanced from the initial 3.8% reported in 2009 to the 27% in 2025. Compared to conventional designs that employ expensive hole transport layer (HTL) materials and noble metal electrodes, carbon is considered as an ideal substitute for noble metal electrodes due to its unique structural diversity, chemical stability, and rich surface chemistry. Also, a similarity between the Fermi level of carbon materials and that of metals gives carbon electrodes an advantageous edge in practical applications. HTL-Free carbon-based perovskite solar cells (C-PSCs) typically adopt an HTL-free structure, which simplifies the fabrication process and positions them as promising candidates for single-junction solar cells. However, a direct contact between carbon electrodes and perovskite surfaces inevitably exacerbates a non-radiative recombination that may occur during thin-film preparation. This study was thus to introduce guanidinium iodide (GAI) into perovskite films based on the FAMACsPbI$_3$ system. GAI could effectively passivate iodine defects and promotes crystal growth and enhance crystal stability through a robust hydrogen-bond network, thereby significantly improving the efficiency and stability of C-PSCs.

Methods Perovskite precursor solutions were prepared *via* dissolving lead iodide (PbI_2), formamidinium iodide (FAI), methylammonium chloride (MACl), cesium iodide (CsI), and methylammonium iodide (MAI) in a mixed solvent of N, N-dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO), with different concentrations of guanidinium iodide (GAI) (*i.e.*, 0, 1, 2 mg·mL^{-1} and 3 mg·mL^{-1}) as dopants. The perovskite layer was then deposited on a substrate pre-coated with a TiO_2 layer by a one-step spin-coating method, followed by annealing on a hotplate at 150 ℃ for 13 min. A conductive carbon paste was uniformly blade-coated onto the surface of the perovskite active layer and annealed at 100 ℃ for 10 min to complete the fabrication of the perovskite solar cell.

The crystal phase and morphology of the films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM). The surface composition, chemical states, and elemental information of the perovskite films were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The optical absorption properties and energy band variations were analyzed by ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy and steady-state/time-resolved photoluminescence (PL) measurements. The carrier separation/transport dynamics and defect state density in the devices were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Mott-Schottky (M-S) analysis, space-charge-limited current (SCLC) measurements, and dark current-voltage (*I–V*) curves. The performance enhancement of GAI-doped perovskite devices was further investigated *via* measuring current density-voltage (*J–V*) characteristics under simulated sunlight.

Results and discussion The XRD patterns of samples doped with varying concentrations of GAI (*i.e.*, 0, 1, 2 mg·mL^{-1} and 3 mg·mL^{-1}) reveal that the perovskite lattice expands with increasing GAI concentration, as evidenced by a gradual shift of diffraction peaks toward lower angles. At a doping concentration of 2 mg·mL^{-1}, the perovskite exhibits an optimal crystallinity. The AFM and SEM characterization further demonstrates a reduced surface roughness, an enlarged grain size, and an improved film smoothness. The PL measurements show a significantly enhanced peak intensity at the GAI doping level of 2 mg·mL^{-1}, corroborating a positive role of GAI in promoting perovskite crystallization. The XPS and FTIR analysis elucidates the impact of GAI doping on the internal lattice structure, confirming the presence of hydrogen bonding (N—H…I) and clarifying the mechanistic role of GAI during perovskite crystallization. The effect of GAI doping on the carrier separation and transport is systematically investigated through EIS, Mott-Schottky (MS), SCLC, and dark current measurements. The results indicate that GAI incorporation increases a recombination resistance, suppresses a non-radiative recombination, facilitates a photogenerated carrier separation, and reduces a defect state

density from 1.58×10^{16} cm^{-3} to 1.17×10^{16} cm^{-3}. Consequently, the GAI-doped device achieves a champion power conversion efficiency (PCE) of 17.33%, outperforming the control device (15.7%). In addition, the results of stability tests demonstrate a remarkable improvement (*i.e.*, unencapsulated devices retain approximately 95% of their initial efficiency after 600 h of ambient storage, whereas the control group degrades to below 90%).

Conclusions This study proposed a low-concentration GAI-doped bulk passivation technique for perovskite films. The research demonstrated that moderate GAI doping could promote a perovskite crystal growth and significantly mitigate both bulk and interfacial defects. Consequently, GAI-doped perovskite films could effectively suppress a non-radiative recombination, enhance carrier transport, and substantially improve the efficiency and stability of HTL-free carbon-based perovskite solar cells (C-PSCs). A high power conversion efficiency of 17.33% was achieved through this strategy. The unencapsulated devices retained approximately 95% of their initial efficiency after 600 hours of exposure to ambient air, exceeding the performance of the control group. These findings could provide a novel research direction for developing highly efficient and stable C-PSCs.

Key words carbon-based perovskite solar cells; hole transport layer-free; additive engineering; guanidine iodide; hydrogen bond network