

# 季铵盐优化的 CsPbI<sub>3</sub> 量子点太阳能电池性能研究

朱志博<sup>1</sup>, 吕梅<sup>2</sup>, 朱俊<sup>1\*</sup>

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009;

2. 合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 钙钛矿量子点在太阳能电池等领域具有良好的应用前景。但钙钛矿量子点在成核生长时其表面会吸附作为配体的油酸和油胺, 阻碍了载流子的传输, 且表面存在大量的卤素空位, 限制了太阳能电池能量转换效率的提升。使用季铵盐苄基三甲基碘化铵 (BTAI) 分别对无机钙钛矿量子点 CsPbI<sub>3</sub> 溶液和薄膜进行处理, 使之取代量子点表面的油酸和油胺, 制备的量子点太阳能电池的能量转换效率达到 5.18% 和 9.54%; 经处理的量子点溶液和薄膜的荧光峰位都发生了红移, 经处理的薄膜空气稳定性得到提升且薄膜的荧光寿命从 3.26 ns 提升至 7.06 ns, 经处理的量子点器件在 N<sub>2</sub> 气氛下放置 28 天后依旧保持初始效率的 90% 以上。

**关键词:** 量子点太阳能电池; 无机钙钛矿; CsPbI<sub>3</sub>; 苄基三甲基碘化铵; 稳定性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)03-0180-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.03.029

## Quaternary ammonium salt optimized performance of CsPbI<sub>3</sub> quantum dot solar cells

ZHU Zhi-bo<sup>1</sup>, LV Mei<sup>2</sup>, ZHU Jun<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Instrument Science and Opto-electronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Perovskite quantum dots have great application prospects in the field of photovoltaics. However, perovskite quantum dots usually adsorb oleic acid and oleylamine ligands on their surface during the nucleation growth. The ligands impede the carrier transport and lead to abundant halide vacancies on the surface, thus hindering the power conversion efficiency of the solar cells. The quaternary benzyltrimethylammonium iodide (BTAI) was used to treat the CsPbI<sub>3</sub> quantum dot solution and the film respectively, replacing the oleic acid and oleylamine on the surface of the quantum dots, filling the vacancies, and the energy conversion efficiencies of the quantum dot solar cells prepared reached 5.18% and 9.54%; the fluorescence peaks of the treated quantum dots solution and the treated thin film were red-shifted, the air stability of the treated thin film was improved and the fluorescence lifetime of the thin film was increased from 3.26 ns to 7.06 ns, and the treated quantum dots solar cells maintained more than 90% of the initial efficiency after 28 days of storage under N<sub>2</sub> atmosphere.

**Key words:** quantum dot solar cells; inorganic perovskite; CsPbI<sub>3</sub>; benzyltrimethylammonium iodide; stability

钙钛矿量子点是近年来涌现出的一种新型半导体光电材料, 具有载流子寿命长、激子结合能低、制备技术简单和材料成本低等突出优点, 被广泛应用于太阳能电池、发光二极管和光电探测器等领域<sup>[1-3]</sup>。其中, 无机钙钛矿 CsPbI<sub>3</sub> 量子点的带隙约为 1.7 eV, 适宜做叠层电池的顶电池, 自 2016 年 Swarnkar 等<sup>[4]</sup>首次将 CsPbI<sub>3</sub> 量子点作为光吸收层制备太阳能电池以来, 近十年间该领域发展迅速, CsPbI<sub>3</sub> 量子点太阳能电池能量转换效率不断提升<sup>[5-13]</sup>。

钙钛矿量子点在合成过程中添加的长链绝缘配体会严重影响量子点固体薄膜内的量子点间耦合和载流子传输。因此亟需使用低空间位阻的分子用于配体交换, 以降低载流子传输的能垒, 改善量子点薄膜中的载流子迁移<sup>[5]</sup>。此外, 量子点表面总是存在大量的缺陷, 它们作为光诱导载流子的非辐射复合中心, 显著影响太阳能电池的电荷提取。在使用反溶剂纯化量子点的过程中, 量子点的表面会产生更多的表面缺陷<sup>[14]</sup>, 因此在去除长链配体的同时, 使用

收稿日期: 2025-05-26; 修回日期: 2025-12-30

基金项目: 基于表面等离子激元的钙钛矿量子点太阳能电池 (JZ2023AKZR0576)

作者简介: 朱志博 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为钙钛矿量子点光电材料与器件, 625936340@qq.com; 朱俊 (1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向为钙钛矿/量子点光电材料与器件, 通讯联系人, jzhu@hfut.edu.cn。

短链且不绝缘的配体加以替代,可以减少量子点表面的缺陷,从而降低量子点固体薄膜中的非辐射复合<sup>[12,15]</sup>。在这些研究中,季铵盐很少被提及。因此,本研究选定一种具有疏水基团苯环且较短链的苄基三甲基碘化铵以不同的方式对量子点进行修饰。在量子点粗溶液清洗时将苄基三甲基碘化铵的乙腈和2-戊醇的混合溶液加入到反溶剂乙酸甲酯中,对量子点表面进行液相配体交换;量子点旋涂成膜后进一步使用苄基三甲基碘化铵的2-戊醇溶液对薄膜进行后处理,制备出了能量转换效率为9.54%的量子点太阳能电池。

## 1 实验

### 1.1 试剂药品

油酸(OA,90%)、十八烯(ODE,90%)购自西格玛奥德里奇公司。油胺(OAm,90%)、2-戊醇(2-pentanol,99%)、乙酸甲酯(MeOAc,99%)等购自阿法埃莎公司。碳酸铯(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,99.9%)、碘化铅(PbI<sub>2</sub>,99.99%)购自百灵威公司。苄基三甲基碘化铵(BTAI,99%)购自阿拉丁公司。

### 1.2 量子点的制备和优化

将25 mL的ODE、2.5 mL的OA、2.5 mL的OAm、0.5 g的PbI<sub>2</sub>加到三颈烧瓶中,真空条件下梯度升温至120℃,保持30 min。在N<sub>2</sub>气氛下升温至165℃,然后将预热至120℃的4 mL油酸铯前体注入到烧瓶中,5 s内冰浴猝灭反应。优化方式一是在量子点的离心纯化过程中引入1 mg/mL的BTAI,优化方式二是使用0.5 mg/mL的BTAI对量子点薄膜进行后处理。

### 1.3 器件的制备

在洁净的氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃上通过水浴沉积的方式沉积一层电子传输层TiO<sub>2</sub>,然后旋涂量子点溶液(85 mg/mL),旋干成膜后再旋涂一层空穴传输层(Spiro-OMeTD),最后蒸镀金电极。

### 1.4 测试与表征

使用透射电子显微镜(JEM-2100F)拍摄量子点的尺寸及晶格条纹。使用紫外-可见分光光度计(岛津,UV2550)和荧光光谱仪(HORIBA,FLuoroMax-4)测试量子点溶液和薄膜的吸收及荧光光谱。使用时间分辨荧光光谱仪(Edinburgh,FLS1000)测试量子点薄膜的荧光寿命。使用X射线衍射仪(PANalytical,X-Pert PRO MPD)分析薄膜的结晶状况。使用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo,Fisher Nicolet iS50)以及X射线光电子能谱仪(Thermo Scientific,Escalab

250Xi)探究薄膜表面的化学性质变化。使用太阳光模拟器(Newport,Oriel Sol3A)、单色光电量子转换效率(IPCE)测试仪(Newport, QE kit)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BTAI对量子点溶液及器件性能影响

为了确定合成的产物种类,对量子点溶液(1 mg/mL)进行TEM测试。结果如图1所示,量子点的尺寸在10 nm左右,尺寸分布相对均一;如图2所示,量子点的晶格条纹为0.62 nm,这与CsPbI<sub>3</sub>量子点的(100)晶面相对应<sup>[4]</sup>。

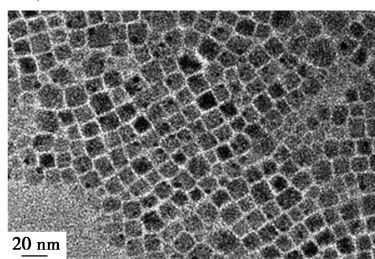


图1 量子点的透射电镜图

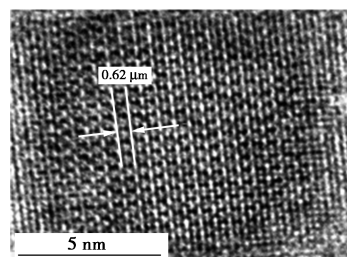
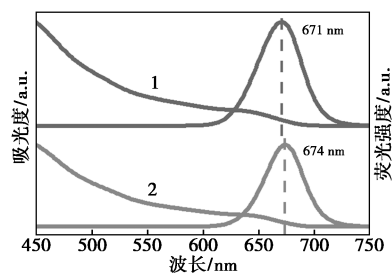


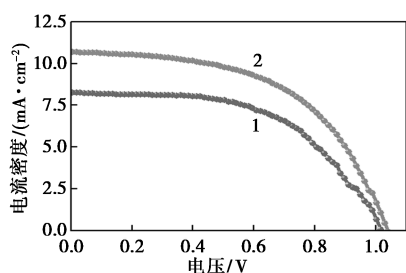
图2 量子点的高分辨透射电镜图

使用乙腈(ACN)与2-pentanol体积比为1:3的混合溶剂溶解BTAI,浓度为1 mg/mL。然后将BTAI溶液加到反溶剂MeOAc中充分震荡混合,然后进行离心纯化。随即对量子点溶液进行了紫外吸收光谱以及荧光光谱的测试。如图3所示,荧光峰位发生了3 nm的红移,可能是量子点的带隙发生了变化,也可能是量子点表面配体脱落改变了量子点表面的化学环境<sup>[12]</sup>。随后制备了量子点器件并测试了电流密度-电压曲线。如图4所示,经BTAI优化的器



1—未优化;2—优化后

图3 优化前后溶液的荧光及吸收光谱



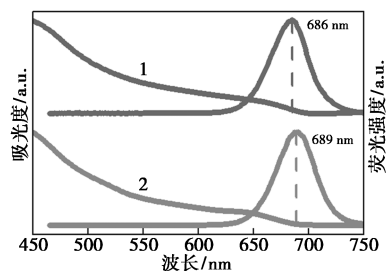
1—未优化;2—优化后

图 4 优化前后器件的电流密度-电压曲线

件拥有更高的能量转换效率,但效率只有 5.18%。这可能是 BTAI 过多的引入,其上的甲基一定程度上阻碍了量子点间的耦合,限制了量子点电池的性能提升,这种方式很容易因反溶剂的极性过大而破坏量子点溶液,因此本研究选择了对薄膜进行后处理的优化工艺进行再次尝试。

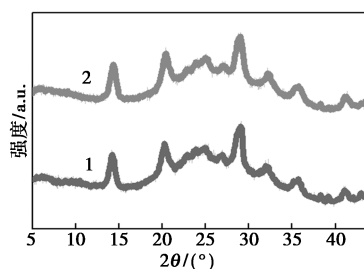
### 2.2 BTAI 对量子点薄膜和器件性能的影响

使用 BTAI 的 2-pentol 溶液对旋涂了 5 层的量子点薄膜进行后处理,首先测试了薄膜的紫外吸收及荧光光谱,如图 5 所示,其中荧光峰位的轻微红移说明 BTAI 可能减少了量子点表面的缺陷。对处理前后的量子点薄膜进行了 X 射线衍射测试,如图 6 所示在 (100)、(110)、(200) 晶面出现了 CsPbI<sub>3</sub> 量子点的特征峰<sup>[12]</sup>,处理前后的薄膜在 X 射线衍射图中没有明显的不同之处,这与量子点的结晶特性有关,在量子点合成反应猝灭时,量子点已经成功结晶,后处理一般不会对其结晶度产生影响。随后将其放置在相对湿度 15%~25% 条件下,放置 14 天后对薄膜进行了重新测试如图 7 所示,经优化的薄膜的 X 射线衍射图没有发生明显变化,而未经处理的薄膜在 10° 左右出现了 δ 相的峰,在 12.8° 出现了 PbI<sub>2</sub> 的峰,还出现了一些杂峰,说明量子点薄膜发生了分解和相变,证明 BTAI 可以有效的提升量子点薄膜的湿度及空气稳定性,并一定程度上提升了量子点的相稳定性。



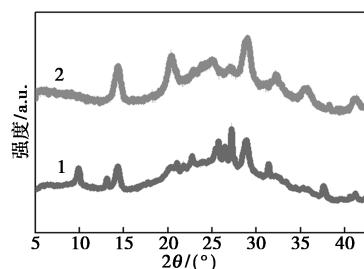
1—未优化;2—优化后

图 5 薄膜优化前后的荧光及吸收光谱



1—未优化;2—优化后

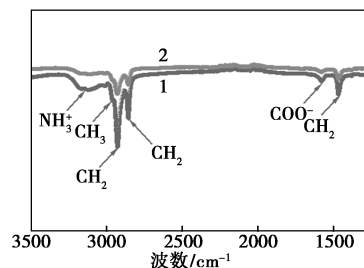
图 6 薄膜优化前后的 X 射线衍射图



1—未优化;2—优化后

图 7 薄膜优化前后并老化 14 天的 X 射线衍射图

为了探究 BTAI 对 CsPbI<sub>3</sub> 量子点表面配体的影响,对量子点薄膜进行了傅里叶变换红外光谱测试,如图 8 所示,没有经过优化的量子点薄膜在 2 850~2 950 cm<sup>-1</sup> 处显现出了油胺和油酸配体中 CH<sub>x</sub> 的伸缩振动峰。1 560 cm<sup>-1</sup> 处对应了 COO<sup>-</sup> 基团的对称和不对称的伸缩振动峰,且峰值较强,这说明了 CsPbI<sub>3</sub> 量子点表面吸附了大量的油酸、油胺配体。经过 BTAI 处理后,油酸和油胺的特征峰虽然依然存在,但它们特征峰的强度都得到了不同程度的降低,尤其是 2 750~3 000 cm<sup>-1</sup> 处的亚甲基的 C—H 振动峰以及 3 100 cm<sup>-1</sup> 处的 NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 的 N—H 的伸缩振动峰明显被削弱。说明 BTAI 处理薄膜后,有效的去除了量子点表面的油酸、油胺配体。



1—未优化;2—优化后

图 8 薄膜优化前后的傅里叶变换红外光谱

为了进一步探究 BTAI 对薄膜表面化学性质的变化,使用了 X 射线光电子能谱仪对薄膜进行测

试,如图9所示,首先Cs 3d的核心能级光谱向低结合能方向移动,这可能是BTAA<sup>+</sup>吸附在了A位,钝化了缺陷,使得铯周围的电子密度升高;Pb 4f的核心能级光谱向低结合能位置移动,可能是BTAA<sup>+</sup>在占据油酸,油胺脱附产生的空位时与未配位的Pb发生配位,增强了其周围的电子密度;I 3d的核心能级光谱向低结合能方向移动可能是BTAA<sup>+</sup>中游离的I<sup>-</sup>填补了量子点表面的碘缺陷,减少了缺陷对电子密度的消耗;而N 1s的核心能级光谱峰强度发生了微弱的变化,这可能是BTAA<sup>+</sup>中核心氮原子引起的,这说明本研究使用BTAA<sup>+</sup>对薄膜进行处理不仅改善了薄膜的湿度稳定性,还改变了量子点表面的化学性质。

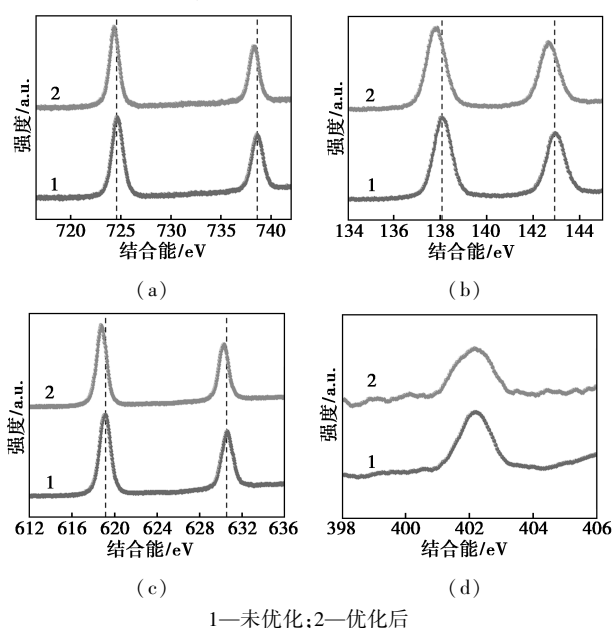


图9 薄膜优化前后的X射线光电子能谱

为了探究薄膜的荧光寿命,对旋涂在玻璃基底上的量子点薄膜进行了时间分辨荧光光谱(TRPL)测试。结果如图10所示,经过BTAA<sup>+</sup>处理后的薄膜荧光衰减的更加缓慢,且平均荧光寿命从3.26 ns增长至7.06 ns,说明BTAA<sup>+</sup>有效的钝化了量子点表面的缺陷,减少了非辐射复合中心,它们的存在缩短了量子点的载流子寿命<sup>[16]</sup>。

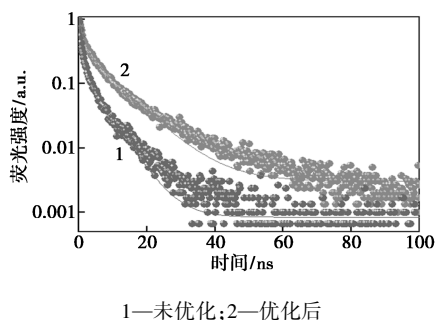


图10 薄膜优化前后的荧光寿命

后续制备了量子点太阳能电池,并对其截面进行了SEM测试,如图11所示。致密TiO<sub>2</sub>层介于钙钛矿吸光层和FTO之间,只有薄薄的一层,在图中没有得到清晰的展示,量子点的厚度约介于350~400 nm之间,可以看到量子点紧密的堆积成膜,并且较为平坦,为良好的器件性能提供了支持。空穴传输层Spiro-OMeTAD的厚度约为150 nm且成膜完好,蒸镀的Au电极的厚度约为80 nm,与预估的厚度相当。

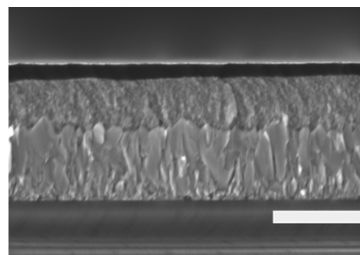


图11 器件结构示意图和器件截面扫描电镜图

本研究验证了BTAA<sup>+</sup>对量子点太阳能电池产生了正向影响,如图12所示,与基础器件相比,优化后的器件在短路电流( $J_{sc}$ ),填充因子(FF),开路电压( $V_{oc}$ )等方面都有不同程度的提升,并获得了9.54%的能量转换效率,而基础器件仅为6.69%。

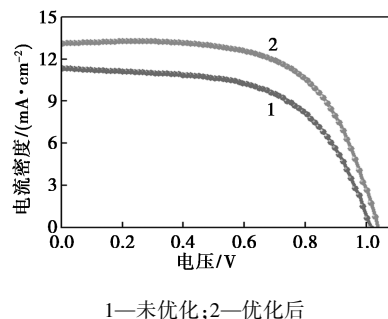


图12 优化前后器件的电流密度-电压曲线

图13中的积分电流与测试电流相对应,说明测试电流的真实有效性。将量子点器件在N<sub>2</sub>气氛和25℃下存储近1个月,如图14所示,经优化的电池

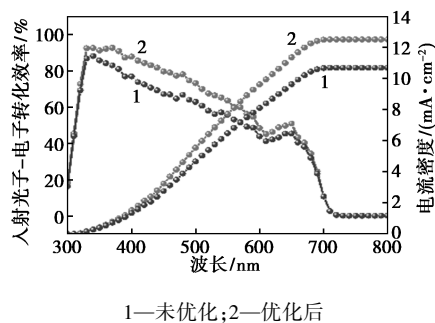
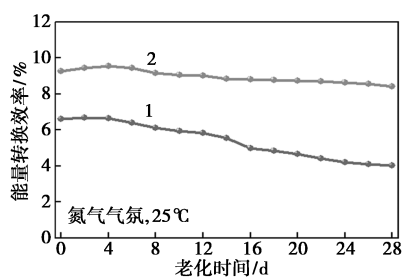


图13 优化前后器件的入射光子-电子转化效率图



1—未优化;2—优化后

图 14 优化前后器件的稳定性

在放置 28 天后,器件的能量转换效率依旧保持初始效率的 90% 以上,而基础器件仅为初始效率的 60%,说明 BTAI 增强了量子点器件的稳定性。

### 3 结论

本研究使用一种短链配体苜基三甲基碘化铵,用 2 种优化方式对量子点进行修饰。在量子点粗溶液清洗的过程中将其加入到反溶剂乙酸甲酯中,然后用于清洗量子点,初步说明苜基三甲基碘化铵的引入是有效的。在量子点旋涂成膜结束后,立即使用苜基三甲基碘化铵的 2-戊醇溶液对薄膜进行后处理。结果表明苜基三甲基碘化铵提高了量子点的相稳定性,薄膜的湿度稳定性,提升了量子点太阳能电池的能量转换效率,在  $N_2$  气氛下,量子点电池放置 28 天后保持了初始效率的 90% 以上。

### 参考文献

- [1] Kojima A, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050–6051.
- [2] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687–692.
- [3] Dou L, Yang Y, You J, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5404.
- [4] Swarnkar A, Marshall A R, Sanhira E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. *Science*, 2016, 354(6308): 92–95.
- [5] Sanhira E M, Marshall A R, Christians J A, et al. Enhanced mobility CsPbI<sub>3</sub> quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): eaao4204.
- [6] Yuan J Y, Ling X F, Yang D, et al. Band-aligned polymeric hole transport materials for extremely low energy loss  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystal solar cells[J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2450–2463.
- [7] Ling X F, Zhou S J, Yuan J Y, et al. 14.1% CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dot solar cells via cesium cation passivation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(28): 1900721.
- [8] Ling X F, Yuan J Y, Zhang X L, et al. Guanidinium-assisted surface matrix engineering for highly efficient perovskite quantum dot photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(26): 2001906.
- [9] Jia D L, Chen J X, Mei X Y, et al. Surface matrix curing of inorganic CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots for solar cells with efficiency over 16% [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(8): 4599–4609.
- [10] Jia D L, Chen J X, Zhuang R S, et al. Inhibiting lattice distortion of CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots for solar cells with efficiency over 16.6% [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(10): 4201–4212.
- [11] Shi J W, Cohen K B, Zhang X L, et al. In situ iodide passivation toward efficient CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dot solar cells[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 163.
- [12] Chen J X, Ye L H, Wu T, et al. Band engineering of perovskite quantum dot solids for high-performance solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(36): 2404495.
- [13] Li H F, Huang H H, Li D, et al. Buried interface engineering enables efficient and refurbished CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dot solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(2): 972–981.
- [14] Wetzelaer G J, Scheepers M, Sempere A M, et al. Trap-assisted non-radiative recombination in organic-inorganic perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1837–1841.
- [15] Jia D L, Chen J X, Yu M, et al. Dual passivation of CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with amino acid ligands for efficient quantum dot solar cells[J]. *Small*, 2020, 16(24): 2001772.
- [16] Yang S Z, Wang L, Gao L G, et al. Excellent moisture stability and efficiency of inverted all-inorganic CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells through molecule interface engineering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 13931–13940. ■
- [9] Shang X, Lei Y, Ouyang D, et al. Enhanced removal of 1,2,4-trichlorobenzene by modified biochar supported nanoscale zero-valent iron and palladium[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126518.
- [10] Zhang J, Shao J H, Zhang X, et al. Molecular simulation of different VOCs adsorption on nitrogen-doped biochar[J]. *Fuel*, 2024, 372: 132127.
- [11] Sadegh F, Sadegh N, Wongjamaikul W. Adsorption of volatile organic compounds on biochar: A review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 182: 559–578.
- [12] Wen C, Liu T Y, Wang D P, et al. Biochar as the effective adsorbent to combustion gaseous pollutants: Preparation, activation, functionalization and the adsorption mechanisms[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2023, (99): 101098.
- [13] Jin Z H, Wang B D, Ma L, et al. Air pre-oxidation induced high yield N-doped porous biochar for improving toluene adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, (385): 123843.
- [14] Khan A, Samaddar P, Kim K, et al. The potential of biochar as sorptive media for removal of hazardous benzene in air[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, (361): 1576–1585.
- [15] Cheng T Y, Bian Y, Li J J, et al. Nitrogen-doped porous biochar for selective adsorption of toluene under humid conditions[J]. *Fuel*, 2023, 334(1): 126452.
- [16] Xiang W, Zhang X Y, Cao C C, et al. Microwave-assisted pyrolysis derived biochar for volatile organic compounds treatment: Characteristics and adsorption performance[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 355: 1272742. ■

(上接第 179 页)