硼酸提升钙钛矿太阳能电池前驱体溶液的稳定性

刘大昌^{1,2†}, 范颖平^{3†}, 王啸¹, 赵强强^{1,3}, 李志鹏^{1,2}, 王莉³, 邵志鹏¹, 张秉乾¹,
崔光磊^{1,2*}, 逢淑平^{1,2*}

1. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101

2. 中国科学院大学材料科学与光电中心, 北京 100049

3. 青岛科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266042

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn; pangsp@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2021-09-06; 接受日期: 2021-09-29; 网络版发表日期: 2021-11-29

国家优秀青年科学基金(编号: 51822209)、中国科学院青年创新促进会优秀会员(编号: Y201944)、山东省自然科学基金重点项目(编号: ZR2020KB001)和山东省自然科学基金重大基础研究项目(编号: ZR2018ZB0315)资助项目

摘要 钙钛矿前驱体溶液的稳定性是一个长期被忽视的问题, 其对器件效率、稳定性和一致性至关重要. 在甲胺甲脒复合钙钛矿体系中, 溶液的不稳定性主要是由碘化甲胺的去质子化及其衍生的转亚胺基副反应造成的. 在本文中, 我们系统研究了不同的酸添加剂对去质子化和转亚胺基反应平衡的影响规律, 发现不易于升华的硼酸具有更好的稳定效果. 硼酸作为一种路易斯酸, 具有 sp^2 杂化的硼原子, 硼原子中未杂化的p轨道易接受一对孤对电子, 从而形成配位键. 在混合有机阳离子钙钛矿溶液中, B原子与 I^- 离子之间存在强的配位相互作用, 可以有效抑制碘化甲胺的去质子化反应以及甲胺与碘化甲脒的转亚胺基反应, 使生成副产物的含量降低了97.9%. 加入硼酸稳定剂的钙钛矿前驱体溶液在老化不同时间后制备的钙钛矿薄膜和器件具有良好的重复性和一致性, 这对推动钙钛矿电池的商业化进程具有重要意义.

关键词 钙钛矿太阳能电池, 溶液化学, 硼酸, 转亚胺基反应, 去质子化

1 引言

自从有机-无机卤化物钙钛矿太阳能电池(PSCs)被首次报道以来, 其最佳光电转换效率(PCE)已经从3.8%提升到25.5%^[1,2]. 与其他类型的太阳能电池相比, 钙钛矿太阳能电池具有成本低、效率高、制备工艺简单等优点^[3-7]. 钙钛矿溶液由碘化铅和甲胺或甲脒卤化物, 以及适量的添加剂等组成. 对于小面积器件, 通常

使用新配制的溶液, 溶液稳定性对器件性能的影响甚微. 当扩展到大面积制备、连续化生产时, 溶液的使用时间不可避免地被延长, 这必然对溶液稳定性提出更高的要求^[8,9]. 溶液的不稳定性主要是由其内部潜在的副反应引起的, 不恰当的存放条件或引入不当的添加剂也会加速这类副反应^[10-13].

对钙钛矿各成分稳定性的研究最初是从其粉体的性质开始的, 随后逐渐转移到溶液方面^[14]. 溶液的组

引用格式: Liu D, Fan Y, Wang X, Zhao Q, Li Z, Wang L, Shao Z, Zhang B, Cui G, Pang S. Boric acid improves the stability of perovskite solar cell precursor solution. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 355–361, doi: 10.1360/SSC-2021-0206

成、存放条件、溶剂选择等都是决定其副反应类型和反应速率的关键因素, 目前认为在溶液中可能存在的副反应主要有三类^[14~20]。第一类是去质子化反应(图1a), 这是最容易发生且报道也最多的^[21~23]。这类反应包括碘化甲胺(MAI)和碘化甲脒(FAI)去质子化后分别生成甲胺(MA)和甲脒(FA), 此外钙钛矿溶液常用的极性溶剂体系(如二甲基亚砜)也会促进去质子化反应的发生^[24]。第二类是碘化物去质子化后引起的溶质之间的反应(图1b)。这类反应主要包括甲脒基钙钛矿溶液中生成副产物三嗪的自缩合反应, 甲胺基钙钛矿溶液中生成二甲胺(DMA)的转甲基化反应, 以及甲胺-甲脒复合钙钛矿溶液中甲胺与碘化甲脒之间生成*N*-甲基碘化甲脒(MFAI)的转亚胺基反应等^[21,24~26]。第三类反应是碘化物去质子化后与溶剂间发生的副反应(图1c), 如MA分子与溶剂*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)之间发生转甲基化反应生成DMA, 或者去质子化生成的氢碘酸(HI)引起DMF溶剂的酸性水解, 生成碘化二甲胺

(DMAI)和甲酸^[27,28]。以上副反应的发生不仅会改变钙钛矿前驱体溶液中各成分间的化学计量比, 还会生成较大尺寸的有机离子, 明显增加了钙钛矿薄膜中的缺陷态密度, 这对器件的效率、寿命和一致性必然带来致命影响。从反应动力学上来看, 在甲胺-甲脒复合阳离子钙钛矿溶液体系中, 甲脒的自缩合反应和甲胺的转甲基化反应基本被完全抑制, 主要反应为甲胺与甲脒之间发生的转亚胺基反应^[21,25]。考虑到高效率的钙钛矿成分通常是多元复合体系, 故而解决甲胺和甲脒间的副反应尤为重要。从反应历程上来看, 碘化物的去质子化反应是各种副反应发生的根源。因此, 抑制去质子化反应是限制上述一系列副反应的基础。

我们之前的研究发现, 甲胺-甲脒复合钙钛矿溶液中可以发生碘化甲胺的去质子化和甲胺与碘化甲脒之间的转亚胺基副反应, 并且这些副反应的发生基本不受钙钛矿溶液中卤素离子种类和溶剂体系的影响。硼酸三乙酯(TEB)可有效抑制这些副反应的发生, 然而TEB自身的沸点较低, 长时间存放会带来不可控的挥发, 从而限制了其对钙钛矿前驱体溶液的长期有效性^[21]。在此, 我们希望引入一种不易升华的稳定剂以抑制溶液中副反应的发生。首先, 我们系统研究了氢碘酸(HI)、盐酸(HCl)、乙酸(HOAc)等质子酸和硼酸(BA)、TEB、*S*₈等路易斯酸对于混合阳离子钙钛矿溶液的稳定效果。其中, BA添加剂的效果最佳, 加入5 mol% BA的甲胺-甲脒复合钙钛矿溶液中副产物含量比对照组降低了98%。随后, 我们使用硼酸稳定后的溶液制备了相应的薄膜与器件。加入硼酸的前驱体溶液在高温老化不同时间后所制备的薄膜和器件的光电性能呈现出较高的重复性与一致性, 显著提升了钙钛矿溶液的稳定性。

2 实验部分

2.1 药品与试剂

丙酮(分析纯)、异丙醇(分析纯)、乙醚(99.7%, 分析纯)、甲胺醇溶液(30~33 wt%无水乙醇)购买自上海国药集团化学试剂有限公司(中国)。SnO₂-Cl根据文献中的方法制备^[29]。硼酸购自Alfa Aesar公司。碘化铅(PbI₂)购自TCI公司。二甲基亚砜(DMSO)、氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)、氘代*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF-*d*₇)购自Sigma Aldrich公司。碘化甲脒(FAI)和碘化甲胺

A. Deprotonation of iodide

1. Deprotonation of MAI

2. Deprotonation of FAI

3. Promotion of deprotonation by polar solvents

B. The reaction between solute molecules after deprotonation

1. Self-condensation of FA

2. Transmethylation between MA and MAI

3. Transimination reaction between MA and FAI

C. The reaction between solute and solvent molecules after deprotonation

1. Transmethylation between MA and DMF

2. Hydrolysis of DMF under acid condition

图1 钙钛矿前驱体溶液中发生的副反应

Figure 1 Side reactions that occur in perovskite precursor solutions.

(MAI)购自西安宝莱特光电科技有限公司. 硼酸三乙酯(TEB)购自百灵威化学有限公司. 其中乙醚经脱水处理, 其他药品不作任何处理.

2.2 器件制备

FTO导电玻璃(方块电阻 $7\ \Omega/\text{sq}$, 武汉晶格)先用饱和KOH异丙醇溶液超声清洗, 再依次用去离子水、丙酮和乙醇超声清洗, 每次超声15 min. 致密 TiO_2 层通过原子层沉积(ALD)制备, 并在 500°C 下退火30 min. 然后在 TiO_2 层上旋涂 $\text{SnO}_2\text{-Cl}$ 层, 空气中 180°C 退火30 min, 然后将基底转移到 N_2 手套箱中.

钙钛矿前驱体溶液由86.0 mg FAI、79.5 mg MAI、461.0 mg PbI_2 溶于750 μL DMSO中配制成. 对于加入酸添加剂的钙钛矿前驱体溶液, 在原来的配比上加入5 mol% (相对于 PbI_2)的酸添加剂. 两种前驱体溶液均在 50°C 下搅拌不同时间. 将钙钛矿溶液以两步旋转(1000 r/min, 10 s; 4000 r/min, 30 s)涂覆在基底上, 在第二步结束前10 s快速滴加400 μL 乙醚. 将制备好的薄膜在 150°C 下退火10 min. 然后旋涂30 μL Spiro-OMeTAD溶液(3000 r/min, 30 s)作为空穴传输层. 最后, 在真空下热蒸发沉积100 nm Au电极, 完成器件制备.

2.3 材料与器件表征

溶液的核磁共振氢谱(^1H NMR)测量采用Bruker AVANCE III 600仪器(德国), 工作条件为600 MHz, 298 K. 化学位移 δ (ppm)参照内标溶剂信号. 薄膜的晶体结构采用Bruker-AXS X射线衍射仪(D8 ADVANCE, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=1.5406\ \text{\AA}$)测试. 薄膜的吸收光谱用紫外-可见/近红外分光光度计(U-4100, 日立, 日本)测定. 薄膜的表面形貌采用扫描电子显微镜(S-4800, 日立)探测. 稳态光致发光光谱(PL)用Perkin LS-55荧光光谱仪测试(美国), 激发光波长为460 nm. 电池光电性能用太阳模拟系统测试(Oriel Sol3A AAA级, Newport, 美国). 电池的有效面积为 $0.09\ \text{cm}^2$.

3 结果与讨论

根据甲胺甲脒间转亚胺基副反应的机理, 提高溶液稳定性应该首先抑制MAI的去质子化反应. 由于MAI的去质子化反应是可逆的, 促使反应平衡向左移

动, 可以有效抑制这些副反应的发生. 根据反应平衡理论, 提高溶液中 H^+ 的浓度是抑制去质子化反应的有效解决方案. 基于这种思路, 本文系统研究了不同的质子酸和路易斯酸作为添加剂时对钙钛矿溶液稳定性的影响. 为了方便分析甲胺甲脒复合钙钛矿的副反应产物, 选用MAI:FAI为1:1的材料体系, 且直接用 $\text{DMSO-}d_6$ 为溶剂以方便后续的成分分析. 重点通过 ^1H NMR核磁分析了引入不同添加剂的钙钛矿溶液在老化不同时间后生成的副产物情况. 添加剂的量为5 mol%, 且溶液在 50°C 加热老化1 d和5 d, 其核磁结果如图2所示(^1H NMR谱图参见图S1~S14). 对照组溶液加热老化1 d后生成了2.0 mol% MFAI, 加热老化5 d后生成9.4 mol% MFAI, 副产物含量的升高表明溶液中的成分组成发生了明显的变化, 这一方面带来前驱体成分比例的变化, 另一方面带来了大量的杂质.

添加HCl和HI的溶液老化5 d后, MFAI的含量分别约为0.5 mol%和2.2 mol%, 可见MFAI的生成受到了明显的抑制. 但在强酸条件下, 大量的 I^- 被DMSO溶剂氧化成 I_2 , 溶液的颜色变成了红褐色(图S15). 本文又尝试在前驱体溶液中加入弱酸——乙酸(HOAc), 但是 HOAc 不仅没有抑制副反应, 甚至加速了副反应的发生. 溶液老化5 d后, MFAI的比例竟然高达12.7 mol%. 分析其原因是在DMSO溶液中, HOAc 和 MA^+ 的 $\text{p}K_a$ 值分别为12.6和11.1, 这表明在DMSO作为溶剂时, HOAc 的酸性弱于 MA^+ , 较弱的酸性反而促进了去质

图2 加入不同稳定剂的钙钛矿溶液老化1 d和5 d后产生的副产物MFAI含量(根据 ^1H NMR谱计算)(网络版彩图)

Figure 2 The calculated content of by-product MFAI from the ^1H NMR results in the perovskite solution with different stabilizers aging for 1 d and 5 d, respectively (color online).

子化反应平衡向右移动, 加速副反应的发生。

添加酸性较强的质子酸会使 I^- 氧化为 I_2 , 而酸性较弱的质子酸则会加速去质子化反应, 因此这些质子酸不适合用于稳定钙钛矿溶液。随后本文尝试了将非质子性的路易斯酸作为稳定剂引入钙钛矿前驱体溶液中。具有接受电子对能力(有空轨道)的路易斯酸可以与 I^- 相互作用, 降低 I^- 上的电子云密度, 稳定 I^- 的存在, 可以促使去质子化反应平衡向左移动, 从而抑制反应发生。本文考察了 S_8 、硼酸三乙酯(TEB)、硼酸(BA)的稳定性效果, 结果表明这三种路易斯酸都能明显抑制溶液中副反应的发生。以 S_8 为添加剂时, 溶液老化5 d后的MFAI占比仅为1.1 mol%, 远低于对照组样品(9.4% mol%)。当TEB作为稳定剂时, 副产物的含量进一步降低到0.9 mol% (老化5 d)。而当以较强的路易斯酸BA为稳定剂, 溶液老化5 d后的MFAI比例仅有0.2 mol%, 与相同老化条件下的对照组相比, 副产物含量降低了97.9%。这一结果表明, 硼酸能显著抑制去质子化反应的发生, 显著提高了钙钛矿前驱体溶液长期储存的稳定性。

由于BA分子是不挥发的, 经热退火处理仍会残留在钙钛矿薄膜中。本文进一步研究了残留的BA对钙钛矿薄膜的影响, 首先, 通过扫描电子显微镜(SEM)研究BA加入前后薄膜的表面形貌, 如图3a, b所示。可以看出, 对照组薄膜(记为 MAFAPbI_3)的晶粒尺寸较小, 且表面有较多 PbI_2 残留(白色区域)。而加入BA后制备的薄膜(记为 $\text{MAFAPbI}_3\text{-BA}$), 其尺寸明显增大, 表面 PbI_2 较少, 这表明残留在薄膜中的BA不仅没有起到副作用, 反而有利于促进钙钛矿薄膜的结晶。

随后, 采用X射线光电子能谱(XPS)对薄膜和硼酸粉末进行表征。对照钙钛矿膜中 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 轨道信号的结合能为138.03 eV, 而在添加BA稳定剂的钙钛矿膜中为138.17 eV, 相应的 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 轨道信号从142.89 eV移动到143.03 eV (图3c), 这表明加入BA后, $\text{Pb } 4f$ 轨道的结合能变大。薄膜中 $\text{B } 1s$ 轨道的结合能则由原始BA粉末中的193.60 eV减小为190.78 eV (图3d)。研究表明, 当添加剂与 I^- 发生作用时, 会导致 $\text{Pb } 4f$ 轨道电子云密度减小, 结合能变大^[30-32]。结合薄膜中 $\text{B } 1s$ 轨道的结合能降低, 证明硼酸中的B与I发生了配位作用, 改善了溶液稳定性。

本文进一步研究了BA稳定剂对溶液老化后所制备的钙钛矿薄膜晶体结构和光学性能的影响, 采用X

图3 MAFAPbI₃钙钛矿薄膜(a)和MAFAPbI₃-BA薄膜(b)的正面SEM图, 图中标尺是1 μm。加入BA前后的钙钛矿薄膜及BA粉末的XPS测试结果。(c) Pb 4f; (d) B 1s (网络版彩图)

Figure 3 Surface SEM images of the perovskite films. (a) MAFAPbI_3 ; (b) $\text{MAFAPbI}_3\text{-BA}$, the scale bar is 1 μm. XPS results of BA powder and perovskite films before and after adding BA. (c) Pb 4f; (d) B 1s (color online).

射线衍射(XRD)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)和稳态光致发光光谱(PL)对制备的钙钛矿薄膜进行了表征。制备薄膜所用的溶液分别是对照组溶液和加入BA稳定剂的溶液在50℃下加热老化不同时间(0 d、1 d、2 d、5 d)得到的。图4a, b是所制备薄膜的XRD谱图, 对照组溶液随着老化时间的增加, 所制备薄膜中 PbI_2 的含量也随之增加, 这主要是由于溶液中发生的副反应消耗了有机组分(MAI、FAI), 导致溶液中的组分不再符合化学计量比, 从而在薄膜制备过程中产生 PbI_2 。溶液老化时间越长, 所制备薄膜中的 PbI_2 含量越高。在 MAFAPbI_3 放大的XRD图谱(图S16)中, 我们还发现了在11.47°位置的杂相, 这主要是因为生成副产物MFAI与 PbI_2 形成的一维钙钛矿结构。加入BA稳定剂的溶液所制备的薄膜中, 没有出现明显的 PbI_2 的衍射峰, 也没有随着溶液老化时间的增加发生变化。尽管加入BA稳定剂的溶液在长时间老化后也会发生副反应, 理论上也会有 PbI_2 出现, 但是由于其含量很低和测试仪器的限制, 在XRD谱图上很难反映出来。这也是图4a, b中薄膜表面有 PbI_2 存在, 而初始(0 d)的薄膜XRD谱图上没有对应的衍射峰的原因。

图4c是相应薄膜紫外可见吸收光谱在650 nm处的吸光度变化, 可以看出对照组溶液随着储存时间的延

图4 老化不同时间的溶液制备的薄膜性质. MAFAPbI₃薄膜(a)和MAFAPbI₃-BA薄膜(b)的XRD; (c) 薄膜在650 nm处吸光度随溶液老化时间的变化; (d) 薄膜的PL光谱(网络版彩图)

Figure 4 Properties of films prepared by solution aging for different time. XRD patterns of MAFAPbI₃ film (a) and MAFAPbI₃-BA film (b). (c) Change of absorbance of films at 650 nm with solution aging time; (d) PL spectra of films (color online).

长而严重降解, 导致对应的薄膜吸收强度降低. 此外, 由于溶液中的副反应消耗了甲胺阳离子和甲脒阳离子, A位阳离子的缺失使得钙钛矿的晶格发生收缩, 薄膜的带隙增大, 光谱吸收范围变窄(图S17). 而加入BA的钙钛矿溶液因为副反应被抑制, 老化不同时间后制备的薄膜吸收光谱几乎没有变化. 薄膜的归一化PL谱图(图4d)表明, 薄膜带隙的变化导致对照组薄膜的PL峰位发生蓝移, 而实验组薄膜的峰位基本不发生移动. 在荧光强度上, 实验组薄膜同样表现出更低的衰减. 溶液老化5 d后, 对照组薄膜降低到初始值的10%以下, 而实验组薄膜仅降低到原来的70% (图S18).

改善溶液稳定性的目的是为了制备高效稳定的钙钛矿器件, 提高器件制备的重复性. 为了研究溶液的稳定性效果, 本文以SnO₂为电子传输层, Spiro-OMeTAD为空穴传输层, 使用老化不同时间的钙钛矿溶液制备了相应的器件, 并对其光电性能进行了表征. 器件结构为FTO/c-TiO₂/SnO₂/钙钛矿吸收层/Spiro-OMeTAD/金电极, 相应的测试结果如图5所示. 对照组器件的光电转换效率(PCE)从初始的20.56%逐渐下降到18.54% (1 d)、17.63% (2 d)、15.38% (5 d), 溶液老化5 d后制备的器件效率降低了25%以上. 实验组(含BA)器件的

图5 老化不同时间的溶液制备的器件光电性能. (a) MAFAPbI₃器件和(b) MAFAPbI₃-BA器件J-V曲线; (c) 器件各项参数的箱形图分布(15个器件) (网络版彩图)

Figure 5 Performance of the devices prepared by solution aging for different time. J-V curve of MAFAPbI₃ device (a), MAFAPbI₃-BA device (b). (c) Box diagram distribution of device parameters (15 devices) (color online).

效率分别为21.09% (0 d)、21.62% (1 d)、21.72% (2 d)、21.29% (5 d), 溶液老化时间对器件效率基本没有影响, 器件的重现性也得到了极大的提高.

初始(0 d)的对照组和实验组器件外量子效率曲线如图S19所示, 硼酸的加入对薄膜带隙并没有影响, 这一点与吸收光谱和PL谱图的结果相一致, 且硼酸的加入改善了器件外量子效率与光电转换效率. 依据每个条件15个相同器件的光电参数绘制了图5c, 从图中可以看出, 对照组器件效率下降的主要原因是电流密度和填充因子的降低. 这归因于溶液老化形成大量副产物MFAI, 所制备的钙钛矿薄膜中生成了PbI₂和MFAPbI₃等杂相, 这在降低了钙钛矿相含量的同时, 增加了钙钛矿膜中的缺陷密度, 加剧了载流子的复合, 从而导致光电性能的下降. 从器件的稳态输出曲线可以看出, 随着老化时间增加, 钙钛矿膜中缺陷密度增大, 对照组器件稳定性下降, 而加入稳定剂的器件仍保持较好的稳定性(图S20).

4 结论

本文引入了一种无机稳定剂BA作为钙钛矿前驱

体溶液的稳定剂, 带有2p空轨道的非质子路易斯酸硼酸可以与I⁻相互作用, 降低其电子云密度, 从而抑制甲胺-甲脒混合钙钛矿溶液中的去质子化和转亚胺基反应. 经计算, 副产物MFAI的形成比同时间老化的对照

样品减少了97.9%, 添加稳定剂的溶液在老化不同时间后制备的器件具有良好的重复性与一致性. 我们认为, 改善溶液稳定性将是未来制备高效、稳定的PSCs重要前提之一.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 NREL. Best research-cell efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed: September 2021)
- 2 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 3 Pang S, Hu H, Zhang J, Lv S, Yu Y, Wei F, Qin T, Xu H, Liu Z, Cui G. *Chem Mater*, 2014, 26: 1485–1491
- 4 Rao Y, Li Z, Liu D, Chen C, Wang X, Cui G, Pang S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 20043–20050
- 5 Burschka J, Pellet N, Moon SJ, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin MK, Grätzel M. *Nature*, 2013, 499: 316–319
- 6 Lei Y, Chen Y, Zhang R, Li Y, Yan Q, Lee S, Yu Y, Tsai H, Choi W, Wang K, Luo Y, Gu Y, Zheng X, Wang C, Wang C, Hu H, Li Y, Qi B, Lin M, Zhang Z, Dayeh SA, Pharr M, Fenning DP, Lo YH, Luo J, Yang K, Yoo J, Nie W, Xu S. *Nature*, 2020, 583: 790–795
- 7 Zhang W, Eperon GE, Snaith HJ. *Nat Energy*, 2016, 1: 16048
- 8 Chen S, Dai X, Xu S, Jiao H, Zhao L, Huang J. *Science*, 2021, 373: 902–907
- 9 Du M, Zhu X, Wang L, Wang H, Feng J, Jiang X, Cao Y, Sun Y, Duan L, Jiao Y, Wang K, Ren X, Yan Z, Pang S, Liu SF. *Adv Mater*, 2020, 32: 2004979
- 10 Shin GS, Zhang Y, Park NG. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 15167–15174
- 11 Jung M, Ji SG, Kim G, Seok SI. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2011–2038
- 12 Ahn N, Son DY, Jang IH, Kang SM, Choi M, Park NG. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8696–8699
- 13 Yan K, Long M, Zhang T, Wei Z, Chen H, Yang S, Xu J. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4460–4468
- 14 Li B, Binks D, Cao G, Tian J. *Small*, 2019, 15: 1903613
- 15 Hamill Jr. JC, Schwartz J, Loo YL. *ACS Energy Lett*, 2017, 3: 92–97
- 16 Kerner RA, Schloemer TH, Schulz P, Berry JJ, Schwartz J, Sellinger A, Rand BP. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 5251–5259
- 17 Kerner RA, Schloemer TH, Schulz P, Berry JJ, Schwartz J, Sellinger A, Rand BP. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 5244–5250
- 18 Zhao Y, Zhu K. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 4175–4186
- 19 Wang D, Chang Y, Pang S, Cui G. *J Semicond*, 2017, 38: 014002
- 20 Wang D, Zhu H M, Zhou Z-M, Wang ZW, Lv SL, Pang SP, Cui GL. *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 038403 (in Chinese) [王栋, 朱慧敏, 周忠敏, 王在伟, 吕思刘, 逢淑平, 崔光磊. 物理学报, 2015, 64: 038403]
- 21 Wang X, Fan Y, Wang L, Chen C, Li Z, Liu R, Meng H, Shao Z, Du X, Zhang H, Cui G, Pang S. *Chem*, 2020, 6: 1369–1378
- 22 Juarez-Perez EJ, Hawash Z, Raga SR, Ono LK, Qi Y. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3406–3410
- 23 Nayak PK, Moore DT, Wenger B, Nayak S, Haghighirad AA, Fineberg A, Noel NK, Reid OG, Rumbles G, Kukura P, Vincent KA, Snaith HJ. *Nat Commun*, 2016, 7: 13303
- 24 Hamill Jr. JC, Sorli JC, Pelczar I, Schwartz J, Loo YL. *Chem Mater*, 2019, 31: 2114–2120
- 25 Chen C, Rao Y, Li Z, Wang X, Cui G, Wang W, Pang S. *Sol RRL*, 2021, 5: 2000715
- 26 Juarez-Perez EJ, Ono LK, Qi Y. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 16912–16919
- 27 Lee MV, Raga SR, Kato Y, Leyden MR, Ono LK, Wang S, Qi Y. *J Mater Res*, 2016, 32: 45–55
- 28 Dou B, Wheeler LM, Christians JA, Moore DT, Harvey SP, Berry JJ, Barnes FS, Shaheen SE, van Hest MFAM. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 979–985
- 29 Li Z, Wang L, Liu R, Fan Y, Meng H, Shao Z, Cui G, Pang S. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1902142

- 30 Zhao Y, Zhu P, Huang S, Tan S, Wang M, Wang R, Xue J, Han TH, Lee SJ, Zhang A, Huang T, Cheng P, Meng D, Lee JW, Marian J, Zhu J, Yang Y. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 20071–20079
- 31 Ma Z, Zhou W, Huang D, Liu Q, Xiao Z, Jiang H, Yang Z, Zhang W, Huang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 52500–52508
- 32 Yao Q, Xue Q, Li Z, Zhang K, Zhang T, Li N, Yang S, Brabec CJ, Yip HL, Cao Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000571

Boric acid improves the stability of perovskite solar cell precursor solution

Dachang Liu^{1,2†}, Yingping Fan^{3†}, Xiao Wang¹, Qiangqiang Zhao^{1,3}, Zhipeng Li^{1,2}, Li Wang³, Zhipeng Shao¹, Bingqian Zhang¹, Guanglei Cui^{1,2*}, Shuping Pang^{1,2*}

¹ Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

² Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors (email: cuiogl@qibebt.ac.cn; pangsp@qibebt.ac.cn)

Abstract: The stability of perovskite precursor solution which is very important for device efficiency, stability and consistency has been neglected for a long time. In methylamine-formamidinium complex perovskite solution, the instability of solution is mainly caused by the deprotonation of methylammonium iodide and its derived side reaction. In order to improve the stability of the solution, we systematically studied the influence of different acid additives on the balance of deprotonation and trans-methylimine reaction, and found that boric acid was the best additive. As a Lewis acid, boric acid has sp^2 hybrid boron atoms which could accept a lone pair of electrons, thus forming coordination bonds. In the mixed organic cationic perovskite solution, there is a strong coordination interaction between B and I^- , which can effectively inhibit the deprotonation of methylamine iodide and the transimine reaction of methylamine and formamidinium iodide, resulting in a 97.9% reduction in the generated by-products. Perovskite films and devices prepared by the solution with boric acid stabilizer after aging for different times have good repeatability and consistency, which is particularly important for the commercialization of perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cells, solution chemistry, boric acid, transimine reaction, deprotonation

doi: [10.1360/SSC-2021-0206](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0206)