



基于生物聚合物内部封装策略的高效稳定钙钛矿太阳能电池

邢家赫[†], 曾凡聪[†], 刘赛云, 柴美娜, 董彪, 徐琳^{*}

吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子全国重点实验室, 长春 130012

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: linxu@jlu.edu.cn

2025-04-16 收稿, 2025-08-08 修回, 2025-08-11 接受, 2025-08-12 网络版发表

国家自然科学基金(62474078)、吉林省自然科学基金(20220201093GX)、中国博士后科学基金(2024T170324)和山东省自然科学基金(ZR2024MF026)资助

摘要 钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)因其高功率转换效率(power conversion efficiency, PCE)被视为下一代光伏技术的研究热点。然而, PSCs在实际应用中仍然面临着重大挑战, 环境降解和铅泄漏仍是限制其商业化应用的关键瓶颈, 这些问题不仅影响器件稳定性, 还对环境与健康构成潜在威胁。本研究采用聚多巴胺(polydopamine, PDA)和壳聚糖(Chitosan)两种生物聚合物作为钙钛矿层的内部封装材料, 用于缓解铅泄漏问题。得益于优异的生物相容性和丰富的功能基团, PDA和Chitosan不仅提升了钙钛矿晶体质量, 还通过化学钝化降低了载流子缺陷态密度, 抑制了非辐射复合, 提高了器件稳定性。此外, 这些生物聚合物能够防止铅泄漏, 从而大幅度降低铅泄漏所带来的环境风险。经过优化后的PDA封装器件实现了24.09%的PCE, 较对照组的21.11%有显著提升。并且在模拟酸性降雨条件下, 铅泄漏量从13.2 mg/L降低至7.2 mg/L; 在85%相对湿度下运行500小时后仍保持87.6%的初始效率。同时, 细胞活力测试显示封装后的材料具有良好的生物安全性。更重要的是, 该封装方法来源可持续、工艺简单, 具备良好的大规模生产可行性。研究结果为PSCs的绿色制造与产业化提供了新的策略, 展示了其在高效、稳定与环保光伏器件开发中的应用潜力。

关键词 钙钛矿太阳能电池, 光电转换效率, 缺陷钝化, 环境稳定性, 绿色封装材料

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)因其高光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)^[1~3]而受到广泛关注, 甚至能够与传统的硅基太阳能电池相媲美, 甚至超越其效率。尽管其表现出色, 但PSCs在面对环境因素(如湿气、热量、氧气和光照)时的固有脆弱性仍然是一个主要挑战, 这严重影响了其长期稳定性和生态兼容性。通常, 钙钛矿薄膜的降解从薄膜表面和晶粒边界的缺陷位点开始^[4~6]。这种由缺陷引起的薄膜降解可能导致有害物质泄漏, 特别是铅卤化物(PbX_2)^[7,8], 其中X代表卤素阴离子, 如氯

(Cl^-)、溴(Br^-)或碘(I^-)。这些铅卤化物具有相对较高的溶解度常数($K_{\text{sp}} \approx 10^{-8}$)^[9], 使得铅离子这种高度有毒的物质容易泄漏到周围环境中, 造成严重的环境风险, 并破坏PSCs的生态可持续性。这个问题不仅阻碍了PSCs的长期操作稳定性, 还妨碍了其广泛的商业化应用^[10,11]。因此, 解决材料降解和环境影响问题对于PSCs在清洁能源应用中的未来发展至关重要。

使用封装技术有效隔离钙钛矿薄膜, 防止有害物质如 PbX_2 释放到环境中, 是一种有效的解决方案^[12]。Bush等人^[13]设计了一种无缝的PSCs物理封装结构, 采

引用格式: 邢家赫, 曾凡聪, 刘赛云, 等. 基于生物聚合物内部封装策略的高效稳定钙钛矿太阳能电池. 科学通报

Xing J, Zeng F, Liu S, et al. Efficient and stable perovskite solar cells based on a biopolymer internal encapsulation strategy (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: 10.1360/CSB-2025-0530

用乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)作为封装材料,成功地隔离了PSCs内部材料与外部环境的直接接触。这显著提高了器件的环境稳定性,使得PSCs能够经受85℃和85%相对湿度下1000小时的热湿测试。Koiry等人^[14]则在器件由空穴传输层组成的区域使用石蜡作为封装材料,以改善PSCs的防水性能。这种封装不会影响器件的光伏性能,且在连续暴露于70%~85%相对湿度下2160小时后,仍能保持其原始PCE。然而,在PSCs的实际运行中,物理封装虽然确保了PSCs的性能,但仍面临来自极端环境条件的挑战。例如,在冰雹、强风和洪水等极端天气条件下,封装层可能会受到破坏,从而削弱其保护功能,导致封装失效。因此,通过化学封装来改进PSCs的稳定性并减少铅泄漏的功能性材料已开始受到广泛关注。Liang等人^[15]设计并合成了一种多功能富勒烯FPD结构,包含C₆₀、卟啉环和三个五氟苯基团。通过与钙钛矿晶格的化学相互作用,它有效防止了钙钛矿在辐照下的降解。最优的PSCs达到了23%的PCE,并且T₈₀稳定性超过1500小时。化学封装中的功能化材料与钙钛矿形成强烈的相互作用,如共价键或氢键,将钙钛矿材料固定在封装层内。这阻止了器件内部离子的迁移,并减少了如悬挂键和空位等在钙钛矿薄膜表面广泛分布的缺陷位点。在提高器件PCE的同时,它还可以有效防止在极端天气条件下PSCs的不可逆降解或损坏,从而防止水中高度溶解的有毒PbX₂泄漏到周围环境,造成严重的环境污染。Bi等人^[16]开发了一种有效的顶部界面接触工程,使用了一种新型多活性位点路易斯碱——恩曲他滨(FTC),证实了FTC与Pb²⁺之间的强化学相互作用。在FTC处理后,FTC的缺陷钝化效应和界面能级的调制使得PSCs的PCE从20.83%提高至22.24%。最重要的是,封装了FTC的PSCs与未封装的器件相比,表现出更低的铅泄漏。尽管封装技术是增强器件稳定性和防止铅泄漏的有前景的解决方案,但有效的封装材料必须在钙钛矿表面形成致密且均匀的层,阻挡外部的湿气和氧气,从而减少分解^[17,18]。此外,它们还应该能够防止有毒Pb²⁺离子的释放。最重要的是,封装材料本身必须具备环境安全性^[19]。同时,封装层应具备丰富的功能基团,能够与Pb²⁺强烈结合,促进Pb²⁺螯合并最小化铅的渗漏^[20]。因此,结合耐久性、环保封装材料和减少铅渗漏的综合策略,对于推动PSCs走向实际应用至关重要。

本研究提出了一种简便、经济且环保的内部封装策略,采用源自天然资源的多巴胺(polydopamine,

PDA)与壳聚糖(Chitosan)作为PSCs的功能性内封材料(图1)。PDA和Chitosan均具有良好的生物相容性、优异的成膜性和机械柔韧性^[21],特别适用于大面积柔性器件的封装需求。同时,它们在分子结构中富含氨基(-NH₂)等路易斯碱性官能团,能够与钙钛矿材料中的Pb²⁺离子形成稳定配位,从而实现对铅泄漏的有效捕获与封装^[22]。与其他类型的配位基团(如羧基、羟基或膦酸基)相比,氨基不仅与Pb²⁺的路易斯酸碱相互作用更强^[23],而且在PDA和Chitosan的分子骨架中呈多位点分布,有助于形成协同配位网络,在较温和条件下构筑稳定的键合结构。这不仅避免了对钙钛矿晶体结构的破坏,同时对表面缺陷具有钝化作用,从而进一步提升器件的光电转换效率和运行稳定性。此外,PDA独特的仿贻贝结构赋予其在多种基底表面自聚合形成致密包覆层的能力,显著增强封装层的均匀性与致密性;而Chitosan作为一种天然多糖,其氨基与多糖主链协同作用,在增强对Pb²⁺吸附能力的同时,也赋予材料良好的机械缓冲性能,有助于抵御外部机械应力对器件结构的损伤。相比之下,传统的封装材料如乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)和石蜡虽然具备一定的防水防潮能力,但其不可再生性、生物降解性差以及较长的环境滞留周期,带来了潜在的塑料污染风险。并且这类材料的制备和应用过程中通常伴随较高的能耗与碳排放,难以满足当前对绿色可持续材料的需求。在环境友好性与经济性方面,PDA和Chitosan作为生物可降解聚合物,其降解产物无毒、来源广泛,制备过程绿色可控,具备良好的资源可循环性。在低成本、可持续发展的整体策略下,使用PDA或Chitosan不仅有望有效抑制Pb泄漏所带来的环境风险,同时通过界面工程还可提升PSCs的稳定性与性能,为构建绿色、高效且可规模化制造的新一代太阳能电池提供了切实可行的解决方案。

1 结果与讨论

钙钛矿薄膜的表面形貌对PSCs的性能与稳定性具有关键影响。薄膜的平整度、晶粒尺寸及其分布直接关系到光吸收效率与载流子的传输能力。其中,晶体质量在很大程度上决定了载流子的提取效率、传输行为及扩散寿命。一个表面平滑且致密均匀的钙钛矿薄膜不仅有利于增强光吸收,还能有效抑制载流子在传输过程中的非辐射复合损失。为探究封装层对钙钛矿薄膜形貌与结晶质量的影响,我们使用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对不同处理方式

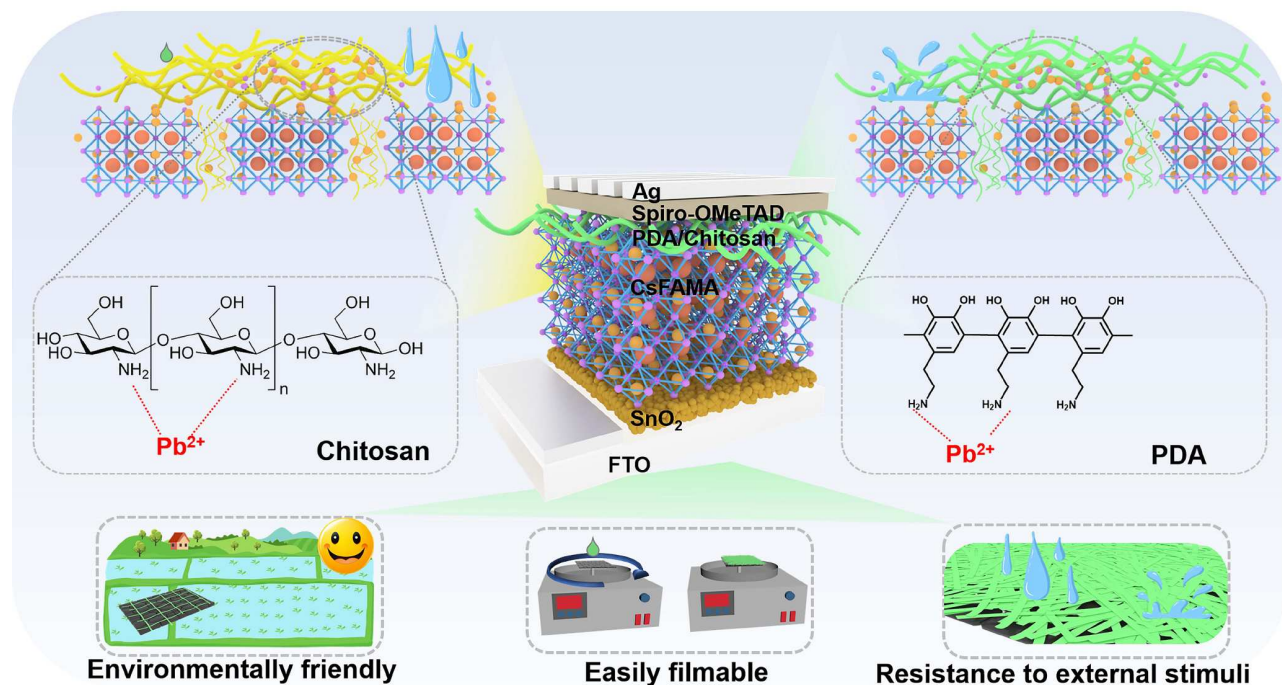


图1 PDA或Chitosan封装策略示意图

Figure 1 Schematic of PDA or Chitosan encapsulated strategy

下的薄膜进行了表征。图2(a)~(c)分别展示了未处理钙钛矿薄膜、引入PDA的薄膜和引入Chitosan的薄膜。结果表明,生物聚合物封装层的引入对钙钛矿的结晶过程具有一定的积极影响。与对照组中晶粒平均尺寸为288.5 nm的薄膜相比,添加PDA/Chitosan后,晶粒尺寸分别增大至356.3和323.8 nm。晶粒尺寸变化主要归因于后处理过程中溶剂效应与功能分子成核诱导作用的协同作用^[5]。在该过程中,添加剂溶剂与钙钛矿表面短暂接触,引发局部的微溶解-重结晶过程,有助于去除表面缺陷,并为晶粒的进一步生长与有序重排提供条件。与此同时,PDA和Chitosan分子富含-NH₂等具有路易斯碱性特性的官能团,能够与前驱体中的Pb²⁺离子形成配位,从而在晶体表面重构过程中充当成核诱导中心,促进晶粒的有序生长。尤其是PDA,由于其良好的表面活性与强黏附性,更易富集于薄膜表面,进一步增强了成核诱导效应。因此,该后处理策略不仅改善了钙钛矿薄膜的结晶质量与表面钝化效果,同时也调控了晶粒的尺寸分布。晶粒尺寸的增大有助于减少晶界的数量,从而降低非辐射复合的发生概率。晶界作为晶格结构不完美的区域,往往富含悬挂键与离子空位,是非辐射复合的重要来源。晶界减少后,载流子的传输效率与稳定性显著提升,进而使PSCs表现出更高的效率和更优异

的运行稳定性。此外,晶粒边界的不规则晶体结构和载流子不平衡也可能成为离子迁移的主要通道。这会显著降低PSCs的PCE和操作稳定性。如图2(a)所示,对照的钙钛矿薄膜的SEM图像清晰显示了晶粒边界处存在大量孔洞。在这些区域,晶格排列发生变化,导致晶体结构不连续。这种不连续性导致了这些区域大量载流子缺陷,成为非辐射复合和钙钛矿薄膜降解的中心,沿着载流子运输路径^[3],这严重限制了PSCs的PCE和操作稳定性。然而,在引入PDA/Chitosan改性后,孔洞数量减少,薄膜致密性提升。这一结果表明,封装材料的引入“缝合”了晶粒边界,并改善了晶粒边界的晶体质量。为了进一步分析PDA/Chitosan封装后钙钛矿的晶体性和相变,我们进行了X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试。图2(d)显示了14.2°和28.3°的特征衍射峰,分别对应CsFAMA钙钛矿的(110)和(220)晶面^[9]。此外,12.8°的峰值表明存在残余PbI₂, PbI₂作为催化位点,加速了PSCs长期操作过程中钙钛矿的降解^[24]。以(110)钙钛矿相与PbI₂衍射峰的强度比作为晶体质量的定量指标,结果显示,PDA/Chitosan封装后,强度比从2.28分别增加到2.35和3.81,表明晶体结晶性显著改善。这个结果与SEM表征中的形态观察一致。这一改善归因于封装材料中广泛分布的-NH₂基团,作为路易斯碱与钙钛矿中常见的

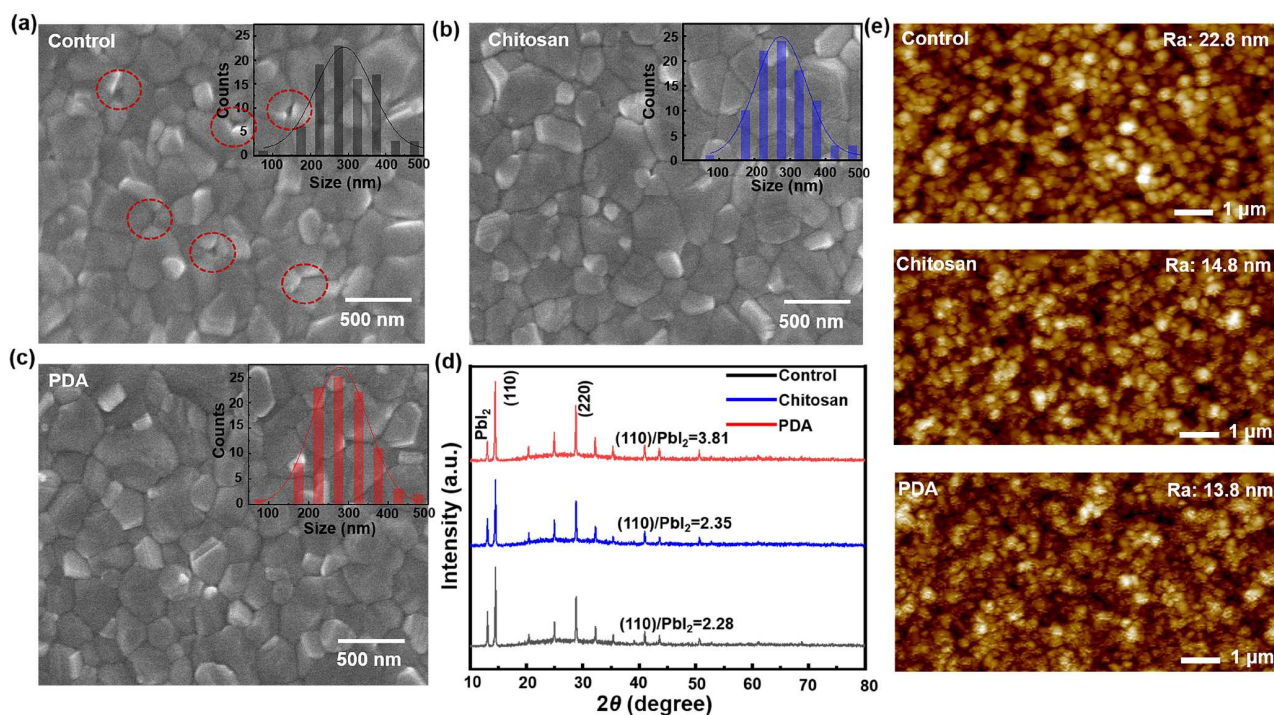


图2 三种类型CsFAMA的SEM图像和XRD图谱。(a) 对照样品；(b) Chitosan改性样品；(c) PDA改性样品；(d) 封装前后钙钛矿薄膜的XRD图谱；(e) 基于对照、PDA/Chitosan封装层的CsFAMA AFM图像

Figure 2 SEM images and XRD patterns of three types of CsFAMA. (a) Control one; (b) Chitosan modified one; (c) PDA modified one; (d) XRD patterns of perovskite films before and after encapsulation; (e) AFM images of CsFAMA based on control, PDA, and Chitosan-encapsulated layers

缺陷相互作用, 减少了晶粒边界缺陷的密度, 并显著增强了材料的整体晶体结晶性^[25]。我们还进行了原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)测试, 结果表明, PDA/Chitosan表面封装的引入对钙钛矿薄膜表面的形态没有负面影响, 如图2(e)所示。特别地, 表面封装显著降低了钙钛矿薄膜的表面粗糙度。对照的钙钛矿薄膜的表面粗糙度较大, 为22.8 nm, 而经过PDA/Chitosan封装后, 钙钛矿薄膜的表面粗糙度显著减少, 分别降至14.8和13.8 nm。这表明, 表面封装处理可以有效降低表面不均匀性, 提高薄膜的平整度, 从而增强PSCs的性能稳定性和PCE。封装后表面平整度的改善有助于减少表面缺陷, 从而优化电子和空穴的运输, AFM分析结果与SEM结果一致。

为了研究表面封装对钙钛矿薄膜光学性能的影响, 我们对对照、PDA/Chitosan封装的钙钛矿薄膜进行了紫外可见光吸收(UV-Vis)测试, 如图3(a)所示。UV-Vis吸收光谱显示所有样品之间没有显著差异。然而, 放大的图片显示, PDA/Chitosan封装的钙钛矿薄膜在可见光吸收方面有轻微增强。该现象主要归因于通过PDA/Chito-

san封装显著优化了钙钛矿薄膜的质量, 增强了薄膜的结晶质量, 并有效钝化了晶粒边界的载流子缺陷。这些结果与之前的SEM分析一致, 表明封装处理不仅改善了薄膜的表面结构, 还帮助增强了它们的光学吸收性能。此外, 我们进行了光致发光(photoluminescence, PL)测试, 以评估PDA/Chitosan封装后钙钛矿薄膜的质量。如图3(b)所示, 测试的钙钛矿薄膜是制备在玻璃基底上的。PDA/Chitosan封装的薄膜PL强度明显高于对照薄膜, 且PDA处理的薄膜显示出最高的PL强度。这表明, 在引入PDA/Chitosan后, 陷阱辅助的非辐射复合损失得到了显著缓解。

为了阐明PDA/Chitosan对陷阱态和载流子转移特性的影响, 我们进行了空间电荷限制电流(space-charge-limited current, SCLC)测试。图3(c)展示了FTO/SnO₂/CsFAMA(PDA/Chitosan)/PCBM/Ag器件的SCLC曲线。在低偏压下, SCLC曲线呈现线性欧姆行为。随着施加偏压的增加, 载流子开始填充内部和界面处的陷阱, 因此转折点电压被定义为陷阱填充电压(V_{TFL}), 该电压与陷阱态密度(N_t)相关, 并可以通过下

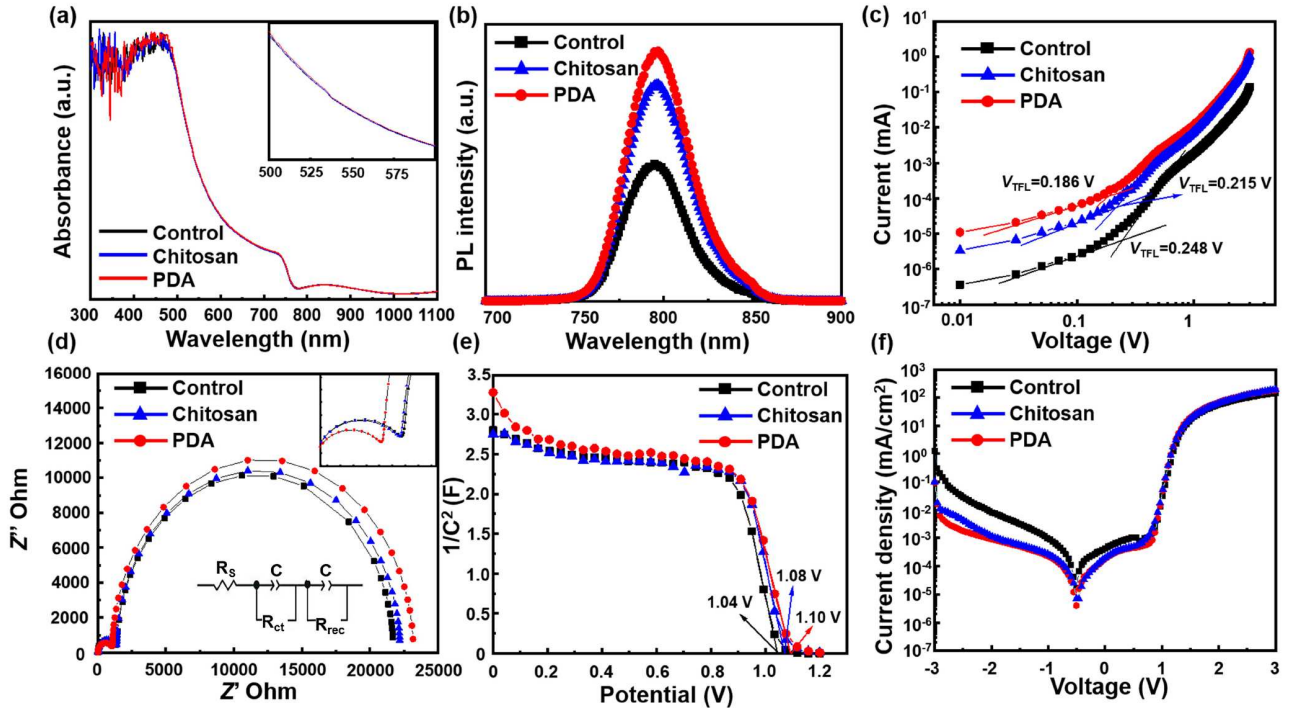


图 3 (a) 基于对照、PDA/Chitosan封装层的钙钛矿太阳能电池的UV-Vis吸收光谱; (b) 基于对照、PDA/Chitosan封装层沉积在玻璃基板上的CsFAMA的稳态PL测量; (c) 电子器件的对数 $J-V$ 特性曲线; (d) Nyquist图和等效电路; (e) 基于对照、PDA/Chitosan封装层的钙钛矿太阳能电池的Mott-Schottky曲线; (f) 基于对照、PDA/Chitosan封装层的钙钛矿太阳能电池的半对数暗 $J-V$ 曲线

Figure 3 (a) UV-Vis absorption spectra of PSCs based on control, PDA, and Chitosan-encapsulated layers; (b) steady-state PL measurements of CsFAMA based on control, PDA, and Chitosan-encapsulated layers deposited on glass substrates; (c) logarithmic $J-V$ characteristic curves of electronic devices; (d) Nyquist plots and equivalent circuit; (e) Mott-Schottky curves of PSCs based on control, PDA, and Chitosan-encapsulated layers; (f) semi-logarithmic dark $J-V$ curves of PSCs based on control, PDA, and Chitosan-encapsulated layers

式进行估算^[26]:

$$V_{TFL} = \frac{eN_t L^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (1)$$

其中, ϵ 和 ϵ_0 分别是介电常数和真空介电常数, e 和 L 分别是基本电荷和薄膜厚度. 经过计算可知, 对照器件的 V_{TFL} 值为0.248 V. 经过PDA/Chitosan封装后, V_{TFL} 值分别降至0.186和0.215 V. 其中, PDA封装的器件表现出最低的载流子缺陷态密度, N_t 值为 $1.76 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 而Chitosan封装的器件 N_t 值为 $2.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 与对照器件($2.34 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)相比, 这些结果表明缺陷态密度有所降低, 证明了PDA/Chitosan封装在减少缺陷态方面的有效性.

随后, 我们进行了黑暗环境下的电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试, 以评估器件的载流子动力学和电荷传输特性, 如图3(d)所示, 插图中提供了等效电路图. 拟合的阻抗数据表明, PDA封装的器件表现出1.0 k Ω 的传输阻抗(R_{ct}), 低于对

照器件的1.3 k Ω . 这表明PDA封装的器件具有更好的电荷传输效率. 相反, 复合阻抗(R_{rec})从对照器件的21.7 k Ω 增加到封装后的23.2 k Ω , 表明电荷复合的电阻略有增加, 这可能有助于更高效的载流子提取和传输. Chitosan封装的器件也表现出类似的趋势, 进一步支持了封装增强载流子整体传输和提取的假设, 并减少了复合损失^[22].

此外, 表面封装提高开路电压(V_{oc})值的效果通过电容-电压(Mott-Schottky)分析得到了验证. 如图3(e)所示, 优化后的器件显示出比对照器件更高的内建电势(V_{bi}), 其中PDA封装器件的最大 V_{bi} 为1.10 V, 而对照器件为1.04 V. V_{bi} 的增加表明更强的驱动力, 有助于加速光生载流子向电极的传输. 更高的驱动力不仅促进了载流子的高效收集, 还有效减少了传输过程中的复合损失, 从而提高了器件的 V_{oc} 和短路电流密度(J_{sc}). 此外, 增强的 V_{bi} 表明, 表面封装优化了器件的电荷传输路径, 提升了PCE. 通过增加 V_{bi} , 光生载流子可以更顺畅

地通过电荷传输层, 进一步减少电荷复合损失, 增强器件的稳定性和长期性能。

进一步的验证通过图3(f)所示的暗电流测量提供, 展示了封装层对载流子非辐射复合的影响。在暗电流测试中, 施加反向偏压, 产生电场, 驱动电子和空穴在半导体中的运动。如果材料具有较高的缺陷态密度, 载流子可能会在这些缺陷位点发生非辐射复合, 导致暗电流的增加^[27]。与对照器件相比, PDA/Chitosan封装的器件表现出明显较低的泄漏电流, 表明封装过程有效降低了材料内部缺陷态的密度。缺陷态的减少不仅减少了非辐射复合, 还通过最小化光生载流子的损失提高了器件的稳定性和效率。这些结果清晰地表明, 引入PDA/Chitosan层可以有效钝化器件内部的缺陷, 从而改善PSCs的性能和长期稳定性。

图4(a)显示了PDA/Chitosan封装前后PSCs的 J - V 曲线。所采用的器件结构为FTO/SnO₂/PDA/Chitosan封装的CsFAMA/Spir-OMeTAD/Ag。器件在标准阳光强度(AM 1.5G, 100 mW cm⁻²)下进行测试。相较之下, 引入PDA/Chitosan封装层显著提高了PSCs的PCE。具体而言, PDA封装器件的 V_{OC} 为1.21 V, J_{SC} 为24.35 mA cm⁻², 填充因子(FF)为81.41, PCE为24.09%。这一PCE比对照组(21.11%)和Chitosan封装组(23.07%)分别提高了2.98%和1.02%。图4(b)展示了在最大功率点(M_{PP})下测得的三种器件的稳态电流密度和PCE。PDA/Chitosan封装的PSCs表现出稳态PCE的明显提升。具体而言, PDA封装的器件稳态PCE达到23.73%, 而Chitosan封装和对照组的PCE分别为22.13%和20.27%。这一结果表明, 引

入PDA/Chitosan封装层通过改善薄膜的结晶性、减少表面缺陷以及增强电荷传输, 显著提高了器件性能, 从而优化了PCE。进一步分析表明PCE的提升主要源于多重协同机制。首先, PDA/Chitosan封装有效提高了钙钛矿薄膜的结晶质量, 降低了晶界缺陷密度, 确保了薄膜更好的结构完整性和电子连续性。其次, 封装层的引入有效钝化了钙钛矿薄膜表面及晶界处的缺陷态, 这些缺陷通常会导致非辐射复合损失, 从而降低器件效率^[28]。其中, PDA中的固有伪共轭结构赋予其较高的电导率和电荷传输能力^[29]。这种特性不仅有助于电子在器件内部的快速传输, 还可在钙钛矿层与空穴传输层(hole transport layer, HTL)之间充当“电子桥梁”, 显著提升界面载流子的提取与输运效率^[30]。值得注意的是, 除了薄膜质量和界面电荷传输的优化, PDA中丰富的氨基基团通过与钙钛矿内部未配位Pb²⁺形成稳定配位结构, 实现了对有害Pb²⁺的有效捕获与固定。这种Pb固定效应进一步降低了因Pb²⁺迁移引起的内部缺陷演化和界面不稳定性, 从而间接延长了器件的运行寿命与稳定性。

为了评估PDA封装在防止铅泄漏方面的有效性, 钙钛矿薄膜被浸泡在pH 5.5的去离子水中, 以模拟酸性降雨条件^[31], 已知这些条件会加速钙钛矿材料的降解, 并增加铅释放到环境中的风险。采用图5(a)所示的电感耦合等离子体光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)跟踪钙钛矿薄膜在浸泡过程中的铅(Pb)溶出量^[32]。经过3小时的浸泡后, 对照组钙钛矿薄膜显示出显著降解, 去离子水中的铅含量

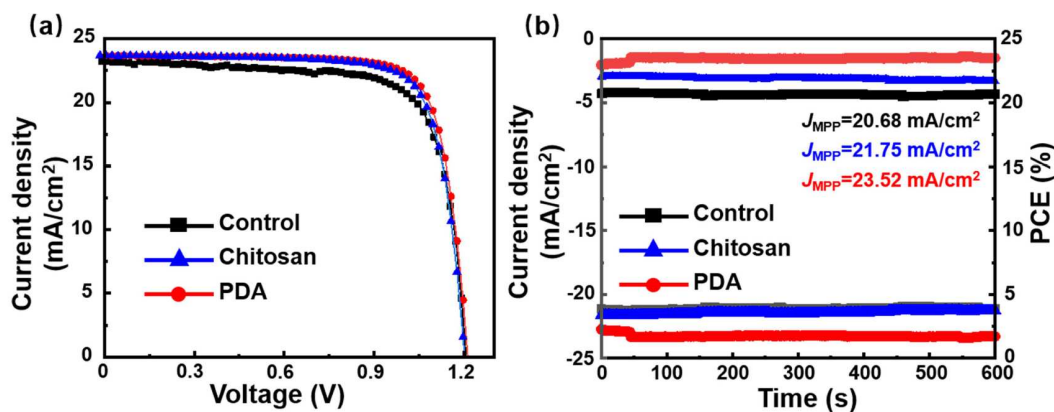


图4 (a) 基于对照组、PDA/Chitosan封装层的PSCs的 J - V 曲线; (b) 在环境气氛中跟踪的基于对照组、PDA/Chitosan封装层的PSCs稳态功率输出

Figure 4 (a) J - V curves of PSCs based on control, PDA- and Chitosan-encapsulated layers; (b) steady-state power output of PSCs based on control, PDA-, and Chitosan-encapsulated layers tracked in ambient atmosphere

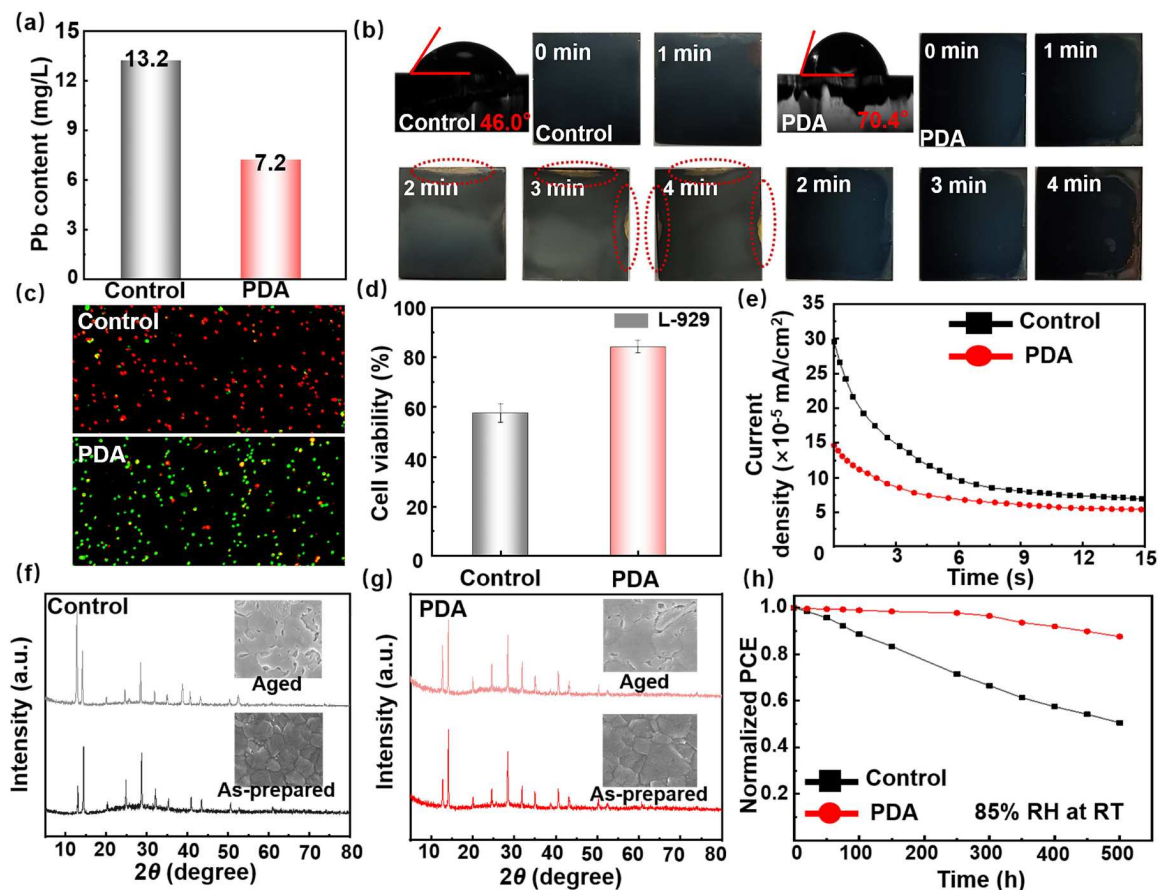


图 5 (a) ICP-OES; (b) 水蒸气加速老化测试; (c) 降解后的细胞染色共聚焦荧光光谱: 对照组和PDA封装器件; (d) 降解后的细胞存活率: 对照组和PDA封装器件; (e) 离子迁移曲线; (f, g) 对照组和PDA封装器件水蒸气加速老化测试前后的XRD图谱和SEM图像; (h) 不同器件的长期稳定性曲线

Figure 5 (a) ICP-OES analysis; (b) accelerated aging test under water vapor; (c) confocal fluorescence images of stained cells after degradation: control group and PDA-encapsulated devices; (d) cell viability after degradation: control group and PDA-encapsulated devices; (e) ion migration curves; (f, g) XRD patterns and SEM images of control and PDA-encapsulated devices before and after accelerated aging under water vapor; (h) long-term stability curves of different devices

为13.2 mg/L. 这一大量的铅释放表明, 钙钛矿材料在酸雨等环境因素的作用下容易降解, 从而促进了有毒 Pb^{2+} 离子的泄漏. 然而, PDA封装层显著降低了水中的铅含量, 仅为7.2 mg/L, 表明封装不仅增强了薄膜的疏水性, 还在减缓钙钛矿降解和铅泄漏方面发挥了重要作用. 如图5(b)所示, 通过接触角测量进一步支持了Pb泄漏减少的结果, 测得裸钙钛矿薄膜的接触角为 46° . 而PDA封装后, 接触角增至 70.4° , 表明表面疏水性显著提高. 较高的接触角通常与较低的表面润湿性和较少的水吸收相关, 这反过来减少了材料表面的腐蚀. 这样有助于降低材料对湿度的敏感性, 减缓其降解, 特别是在钙钛矿薄膜容易在潮湿环境中快速分解的情况下. 此外, 还进行了加速老化测试, 如图5(b)所示, 通过将

PSCs置于沸水上方模拟严重的蒸汽腐蚀. 结果清楚地表明, 对照组钙钛矿薄膜在仅2分钟内就开始降解, 由于形成 δ 相钙钛矿, 边缘出现明显的发黄现象^[33]. 这一相变是钙钛矿降解的标志, 可能降低PSCs的整体性能和稳定性. 与之形成鲜明对比的是, PDA封装薄膜在4 min的监测期间保持其黑色钙钛矿相, 展示了PDA封装所提供的卓越稳定性和耐久性. 这种增强的稳定性对PSCs的长期性能至关重要, 特别是在现实环境中, PSCs不可避免地会暴露于湿气、热量和其他环境因素中.

为了进一步评估PDA封装后的PSCs的长期稳定性和环境影响, 我们首先进行了细胞活力测试, 以评估器件的生物相容性, 并跟踪由Pb泄漏引起的潜在毒性. 在

此过程中, 选择小鼠成纤维细胞L-929作为细胞模型. L-929细胞采用MEM培养基(含10%胎牛血清FBS和1%青链霉素P/S)在37℃、5% CO₂的恒温培养箱中培养. 之后将其接种于96孔板中(每孔~8×10³个细胞), 培养24小时以实现贴壁. 随后, 每孔加入PDA/Chitosan封装钙钛矿薄膜浸泡所得的培养基, 以不含钙钛矿降解产物的培养基为对照组, 继续培养24小时. 细胞活力检测采用CCK-8试剂盒法进行. 在培养结束后向每孔加入10 μL CCK-8试剂, 继续孵育2小时, 随后使用酶标仪在450 nm波长处测量吸光度值(OD₄₅₀)^[34], 通过吸光度变化计算不同封装钙钛矿薄膜浸提液对细胞的毒性影响. 经过5小时浸泡后, PDA封装器件表现出显著降低的细胞毒性, 如图5(c)所示, 荧光图像中大部分L-929细胞呈绿色, 保持良好活力. 与之形成鲜明对比的是, 缺少封装层的对照器件导致大量细胞死亡, 红色荧光显著增加. 具体数据如图5(d)所示, PDA封装有效降低铅毒性, 使细胞存活率显著提升至84.3%. 相较而言, 未封装的对照器件由于较强的铅毒性, 导致细胞存活率仅为57.6%. 这个观察结果清楚地表明, PDA封装在降低铅毒性及增强PSCs环境安全性方面发挥了关键作用. 随后, 进行了离子迁移测试, 以进一步评估PDA封装在减少离子迁移方面的有效性, 而离子迁移是PSCs长期稳定性的关键因素. 在测试过程中, 施加了1.20 V的外部正偏压, 器件处于暗态条件下, 如图5(e)所示. 对照器件显示出较高的初始电流密度(29.56×10⁻⁵ mA cm⁻²), 表明该器件存在较高的缺陷密度, 从而导致显著的离子迁移. 相比之下, PDA封装器件的电流密度显著下降, 仅为15×10⁻⁵ mA cm⁻², 表明封装过程有效钝化了载流子缺陷. 电流密度的降低突显了PDA封装在抑制离子迁移和提高PSCs整体稳定性方面的作用. 通过减缓离子迁移, PDA封装有助于保持器件的结构完整性和性能, 避免因内部结构失稳引起的性能劣化. 为了评估器件在极端环境下的稳定性, 图5(f)和(g)展示了沉积在玻璃基底上的钙钛矿薄膜在加速老化测试前后的XRD图谱及SEM图像. 结果显示, 对照薄膜在经历水蒸气加速老化后, PbI₂衍射峰强度显著增强, 表明钙钛矿相发生了严重分解. 对应的SEM图像也清楚显示薄膜表面产生大量孔洞和断裂, 进一步佐证了薄膜结构的劣化. 相比之下, PDA封装薄膜的XRD图谱中PbI₂衍射峰仅有轻微增强, 且其SEM图像证明了薄膜表面仍保持较好的致密性和完整性. 稳定性的提升可归因于PDA封装后

在钙钛矿薄膜表面形成的保护层, 不仅有效钝化了缺陷位点, 而且还降低了薄膜内部易与水分和氧气反应的活性区域; 同时由于PDA的良好疏水性, 也提升了薄膜抵御外界湿气侵蚀的能力, 测试结果与图5(b)保持一致. 为了进一步评估PDA封装对钙钛矿薄膜长期稳定性的影响, 器件还被置于相对湿度为85%、温度在20~30℃之间的暗环境中, 模拟器件在实际应用中可能遇到的条件. 如图5(h)所示, PDA封装器件在500小时测试后保持了87.6%的初始PCE, 明显优于对照器件, 后者仅保持了50.5%的初始PCE. 这一长期稳定性的显著提高证明了PDA封装在保护钙钛矿材料免受湿气引起的降解方面的关键作用. 增强的稳定性不仅延长了器件的使用寿命, 还确保了它们在各种环境条件下的可靠性, 这对于它们的商业成功至关重要.

2 总结

本研究介绍了PDA/Chitosan作为PSCs中钙钛矿薄膜的表面添加剂, 通过钝化钙钛矿薄膜内的缺陷并显著抑制离子迁移, 从而实现内部封装, 防止在PSCs制造过程中铅泄漏. 结果表明, PDA/Chitosan添加剂可以调节钙钛矿的结晶过程, 增加钙钛矿的晶粒尺寸, 从而减少晶粒之间的晶界. 因此, 这些改进显著降低了钙钛矿薄膜内的缺陷状态密度, 抑制了电荷传输过程中非辐射复合的发生, 并实现了24.09%的PCE. 此外, 本研究采用PDA/Chitosan作为内部封装层处理钙钛矿薄膜表面. PDA/Chitosan聚合物链中的丰富功能基团如-NH₂不仅钝化了钙钛矿薄膜表面和内部的载流子缺陷, 还作为Pb捕捉中心, 安全地捕捉到器件内泄漏的Pb²⁺, 从而实现了化学封装. 进一步地, PDA封装在降低缺陷密度和减少非辐射复合方面表现出更高效能, 在模拟条件下, 铅泄漏量从13.2 mg/L显著减少至7.2 mg/L. 生物相容性测试表明, PDA封装器件在浸泡5小时后仍保持较高的细胞活力. 这确保了PSCs即使在可能造成不可逆损害的极端环境条件下, 仍能有效防止有毒铅泄漏到周围环境中, 最大限度地减少环境危害. 此外, 在85%相对湿度(RH)的环境中, PDA封装器件在500小时后仍保持87.6%的初始PCE. 总之, 本研究为高性能、稳定的PSCs提供了一种便捷、有效、低成本且可扩展的优化设计策略, 为其大规模商业化提供了有前景的途径, 解决了PSC技术中的关键挑战, 特别是与稳定性、环境安全性和铅泄漏相关的问题.

参考文献

- Teale S, Degani M, Chen B, et al. Molecular cation and low-dimensional perovskite surface passivation in perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2024, 9: 779–792
- Luo X, Lin X, Gao F, et al. Recent progress in perovskite solar cells: from device to commercialization. *Sci China Chem*, 2022, 65: 2369–2416
- Yang Y, Chen Y, Zhou R, et al. Enhancing the performance of inverted perovskite solar cells by optimizing PEDOT: PSS with lysine additive (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 3466–3478 [杨元林, 陈玉梅, 周睿, 等. 利用赖氨酸掺杂优化PEDOT:PSS以提升倒置钙钛矿太阳能电池的性能. 科学通报, 2024, 69: 3466–3478]
- Li H, Xie G, Wang X, et al. Buried interface dielectric layer engineering for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells and modules. *Adv Sci*, 2023, 10: 2300586
- Wang Y, Lu C, Liu M, et al. Solvent-assisted reaction for spontaneous defect passivation in perovskite solar cells. *Nat Photon*, 2025, 19: 985–991
- Wang S, Tian W, Cheng Z, et al. Fluorinated isopropanol for improved defect passivation and reproducibility in perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2025, doi: 10.1038/s41560-025-01791-z
- Li Q, Zheng Y, Yang S, et al. Halide diffusion equilibrium in perovskite solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 3–5 [李庆, 郑伟初, 杨双, 等. 钙钛矿太阳能电池中的卤素扩散平衡. 科学通报, 2023, 68: 3–5]
- Wu W Y, Chen C. Suppression and recovery of lead leakage in perovskite solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 3283–3298 [吴伟瑜, 陈聪. 钙钛矿太阳能电池中铅泄漏的抑制和回收. 科学通报, 2024, 69: 3283–3298]
- Zhang Y, Xu L, Sun J, et al. 24.11% High performance perovskite solar cells by dual interfacial carrier mobility enhancement and charge-carrier transport balance. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2201269
- Zou Y, Yu W, Guo H, et al. Reproducible fabrication of photoactive perovskite films under high humidity conditions (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 4939–4942 [邹瑜, 俞文锦, 郭浩清, 等. 高湿度环境下光活性钙钛矿薄膜的可重复制备. 科学通报, 2024, 69: 4939–4942]
- Zhuang Q, Xu Z, Li H, et al. Molecular polymerization strategy for stable perovskite solar cells with low lead leakage. *Sci Adv*, 2025, 11: eado7318
- Dai Y, Ge X, Shi B, et al. Enhancing ultraviolet stability and performance of wide bandgap perovskite solar cells through ultraviolet light-absorbing passivator. *Small Methods*, 2025, 9: 2301793
- Bush K A, Palmstrom A F, Yu Z J, et al. 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability. *Nat Energy*, 2017, 2: 1–7
- Koiry S P, Jha P, Sridevi C, et al. Improved water repellency and environmental stability of perovskite solar cells by encapsulating with paraffin wax. *Mater Chem Phys*, 2022, 282: 125954
- Liang Y, Song P, Tian H, et al. Lead leakage preventable fullerene-porphyrin dyad for efficient and stable perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2110139
- Bi H, Han G, Guo M, et al. Top-contacts-interface engineering for high-performance perovskite solar cell with reducing lead leakage. *Sol RRL*, 2022, 6: 2200352
- Raman R K, Gurusamy Thangavelu S A, Venkataraj S, et al. Materials, methods and strategies for encapsulation of perovskite solar cells: from past to present. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 151: 111608
- Kang B C, Lee S, Kang D W, et al. Improved stability in perovskite solar cells by solution-processed fluorocarbon passivation. *IEEE Electron Device Lett*, 2018, 39: 843–846
- Yin Y, Yang L, Zhang X, et al. Pernicious effects and management of lead leakage from perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 25825–25848
- Tian B, Zhang P, Liu T, et al. Interfacial coordination utilizing chelating ligands for operationally stable perovskite solar modules. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 9601–9610
- Wu W, Hu D, Liu G, et al. Multifunctional interface passivation by benzothiophene amine for stable perovskite solar cells with suppressed charge recombination. *Appl Phys Lett*, 2023, 122: 202106
- Zhao W, Xu J, He K, et al. A special additive enables all cations and anions passivation for stable perovskite solar cells with efficiency over 23%. *Nano-Micro Lett*, 2021, 13: 169
- Deng C, Yang Y, Wu J, et al. Defect passivation via dual-interface synergistic modulation in perovskite solar cells. *ACS Energy Lett*, 2025, 10: 3132–3142
- Zhu B, Li B, Ding G, et al. Eliminating voids and residual PbI₂ beneath a perovskite film via buried interface modification for efficient solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 28560–28569
- Shang Y, Wang P, Jia L, et al. Synchronous defect passivation of all-inorganic perovskite solar cells enabled by fullerene interlayer. *Nano Res Energy*, 2023, 2: e9120073
- Zhang Y, Xu L, Wu Y, et al. Double-layer synergistic optimization by functional black phosphorus quantum dots for high-efficiency and stable

- planar perovskite solar cells. [Nano Energy](#), 2021, 90: 106610
- 27 Luo D, Su R, Zhang W, et al. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. [Nat Rev Mater](#), 2020, 5: 44–60
- 28 Zhang S, Zhang X, Yang S, et al. Progress on strategies to control the built-in electric field of perovskite solar cells (in Chinese). [Chin Sci Bull](#), 2023, 68: 39–52 [张世宁, 张贤, 杨爽, 等. 钙钛矿太阳能电池的内建电场调控策略研究进展. 科学通报, 2023, 68: 39–52]
- 29 Prabhu A, Crapnell R D, Eersels K, et al. Reviewing the use of chitosan and polydopamine for electrochemical sensing. [Curr Opin Electrochem](#), 2022, 32: 100885
- 30 Liu S R, Cai L F, Wang L Y, et al. Polydopamine coating on individual cells for enhanced extracellular electron transfer. [Chem Commun](#), 2019, 55: 10535–10538
- 31 Guo N, Zhou Z, Ni J, et al. Thin film transistor based on two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite. [Acta Phys Sin](#), 2020, 69: 198102
- 32 Zhang S, Shen L, Huang M, et al. Cyclic utilization of lead in carbon-based perovskite solar cells. [ACS Sustain Chem Eng](#), 2018, 6: 7558–7564
- 33 Kim M, Kim G H, Lee T K, et al. Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells. [Joule](#), 2019, 3: 2179–2192
- 34 Zhou B, Dong B, Hu S, et al. NIR-triggered multifunctional NO nanoplatfrom for conquering thermal resistance in biofilms. [Small](#), 2024, 20: 2310706

Summary for “基于生物聚合物内部封装策略的高效稳定钙钛矿太阳能电池”

Efficient and stable perovskite solar cells based on a biopolymer internal encapsulation strategy

Jiahe Xing[†], Fancong Zeng[†], Saiyun Liu, Meina Chai, Biao Dong & Lin Xu^{*}

State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China

[†] Equally contributed to this work

^{*} Corresponding author, E-mail: linxu@jlu.edu.cn

Perovskite solar cells (PSCs) have emerged as strong contenders in next-generation photovoltaic technologies, owing to their exceptional power conversion efficiency (PCE), low-cost fabrication processes, and tunable optoelectronic properties. In recent years, PSCs have achieved impressive laboratory-scale efficiencies, rivaling or even surpassing traditional silicon-based solar cells. However, despite these promising advances, the practical deployment and commercialization of PSCs remain significantly limited by critical challenges—chief among them are environmental instability and lead leakage. Perovskite materials are inherently sensitive to moisture, oxygen, heat, and UV light, which can lead to rapid degradation of device performance. Additionally, the presence of toxic lead in the perovskite layer raises serious concerns about potential environmental contamination and human health risks, particularly if the device is damaged or disposed of improperly. To address these pressing issues, this study proposes an internal encapsulation strategy using two bio-based polymers—polydopamine (PDA) and Chitosan—as protective interfacial layers within the PSC device architecture. These materials are selected for their excellent biocompatibility, chemical versatility, and environmental sustainability. When introduced into the device structure, both PDA and Chitosan contribute to improved perovskite film quality by promoting better crystallinity, passivating trap states, and reducing non-radiative recombination losses. They also function as physical and chemical barriers, significantly suppressing the diffusion of lead ions under harsh environmental conditions. Among the two candidates, PDA demonstrated clearly superior encapsulation performance. This advantage is attributed to PDA's unique molecular characteristics, including a multi-site distributed molecular framework that facilitates the formation of a synergistic coordination network. This network promotes the formation of stable bonds under mild, non-destructive processing conditions, effectively passivating surface defects without compromising the integrity of the perovskite lattice. Furthermore, PDA's mussel-inspired molecular structure allows it to undergo spontaneous self-polymerization on a wide range of surfaces, forming highly uniform, dense, and conformal coating layers. This enhances both the mechanical robustness and moisture resistance of the encapsulation layer, outperforming traditional materials such as Chitosan in long-term stability tests. Performance evaluations revealed that PSCs encapsulated with PDA exhibited outstanding environmental resilience and device stability. Under simulated acid rain conditions, PDA encapsulation reduced lead leaching from 13.2 mg/L (in unencapsulated samples) to just 7.2 mg/L. Under 85% relative humidity, PDA-encapsulated devices retained 87.6% of their initial PCE after 500 hours of continuous operation. Additionally, the optimized PDA-encapsulated devices achieved a PCE of 24.09%, significantly higher than the 21.11% observed in the unprotected control group. Moreover, cytotoxicity assays confirmed the biological safety of PDA, further supporting its suitability for environmentally responsible and human-safe photovoltaic applications. Importantly, the encapsulation process is simple, cost-effective, and scalable, demonstrating compatibility with large-area fabrication techniques. In conclusion, this work presents a feasible, scalable, and eco-friendly internal encapsulation approach for enhancing the stability and safety of PSCs. By leveraging the unique chemical and structural features of PDA, the strategy provides a promising pathway toward the commercialization of high-efficiency, stable, and sustainable perovskite-based solar energy technologies.

perovskite solar cells, photoelectric conversion efficiency, defect passivation, environmental stability, green encapsulation materials

doi: [10.1360/CSB-2025-0530](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0530)