



钙钛矿型太阳能电池制备工艺及稳定性研究进展

郭文明 钟 敏*

(中国计量大学材料科学与工程学院, 纳米材料化学制备室, 杭州 310018)

摘要: 有机-无机杂化钙钛矿型太阳能电池因其简单的制备工艺, 低廉的制造成本, 优异的光电转换效率, 成为光伏领域的研究热点。钙钛矿光吸收材料具有消光系数高、载流子迁移率高、载流子寿命长、带隙可调控等优点。短短几年内, 钙钛矿型太阳能电池的效率从最初的 3.8% 提高到 22.1%。目前, 为了获得稳定高效的钙钛矿型太阳能电池, 主要有以下几个研究思路: 新型器件结构设计; 结构功能层的材料形貌设计; 结构各功能层间的界面修饰; 空穴传输材料的选择; 对电极的选择。本文通过文献综述, 在回顾了国内外研究者对钙钛矿型太阳能电池的研究历程的基础上, 介绍了钙钛矿型太阳能电池的结构和工作原理, 重点总结了电子传输层和钙钛矿层的制备工艺及优化, 并讨论了钙钛矿型太阳能电池的稳定性以及展望了其商业化的前景。

关键词: 钙钛矿型太阳能电池; 器件效率; 制备工艺; 工艺优化; 稳定性

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1097-22

DOI: 10.11862/CJIC.2017.152

Research Progress on Preparation Technology and Stability of Perovskite Solar Cells

GUO Wen-Ming ZHONG Min*

(Institute of Chemical Preparation of Nanomaterials, School of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Due to the simple preparation process, low cost and excellent photoelectric conversion efficiency, organic-inorganic hybrid perovskite solar cell has become a research hotspot in the field of photovoltaic technology. The perovskite optical absorption material has the advantages of high extinction coefficient, high carrier mobility, long carrier diffusion distance, long carrier lifetime, adjustable band gap, and a variety of preparation methods. In recent years, the efficiency of perovskite solar cells increased from the initial 3.8% in 2009 to the current 22.1%. In order to obtain long-term stable and high efficient perovskite solar cell at present, main research ideas have the following aspects including new structure design for solar cell, morphology design for functional layer, interface modification between each functional layer, selection of hole transport material and selection of counter electrode. Based on the review of the research progress of the perovskite solar cell, we first introduced the structure and working principle of the perovskite solar cell in this paper. Besides, the preparation process and various modification methods of electron transport layer were emphatically summarized. The electron transport layer plays a role in the transport of electrons and blocking holes in the structure of the perovskite solar cell. The energy level of electron transport layer can be controlled by doping technology to obtain better photoelectric conversion efficiency. The introduction of modification material on the electron transport layer can improve the morphology of the perovskite optical absorption layer, which can enhance the transmission and

收稿日期: 2017-02-16。收修改稿日期: 2017-05-08。

国家自然科学基金(No.21471140, 21101143)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhongmin@cjlu.edu.cn

collection efficiency of the charge to improve the photoelectric conversion efficiency of the device. Afterwards, the synthesis optimization methods of the perovskite films were also discussed. The morphology and crystallinity of perovskite films can directly affect the optical trapping efficiency and short circuit current density. Therefore, high quality perovskite thin films were obtained by means of synthesis optimization, solvent engineering and annealing engineering. Moreover, we analyzed the reasons for the poor stability of perovskite solar cells, and then put forward the strategy to improve the stability of the solar cell. Finally, the commercial prospects of perovskite solar cells are forecasted.

Keywords: perovskite solar cell; device efficiency; preparation technology; process optimization; stability

0 引言

钙钛矿型太阳能电池因兼具低成本溶液加工和优异的光电转换性能成为光伏领域的一颗冉冉升起的新星。在短短几年内,钙钛矿型太阳能电池效率从 3.8% 提高到 22.1%^[1]。2009 年, Miyasaka 等^[2]首次把钙钛矿材料甲氨基碘化铅($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)引进染料敏化太阳能电池(DSSCs)中作为钙钛矿敏化剂。电池结构为 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Pt}$ 。LiI 和 I_2 溶解在甲氧基乙腈中作为液态电解质, 填充在两电极间作为氧化还原电对, 电池效率达到 3.8%。2011 年, Park 等^[3]用 2~3 nm 的甲氨基碘化铅($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)作为量子点敏化剂。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点敏化的 TiO_2 吸光层薄膜在 530 nm 处的外量子效率达到 78.6%, 在 AM 1.5G ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 光照下的光电转换效率达到 6.54%。但是由于钙钛矿材料在液体电解质中容易分解, 故电池的长期稳定性不好。因此, Park 等^[4]用空穴传输材料(Spiro-OMeTAD)作为固态电解质, 替代液态电解质, 提高了器件的长期稳定性。在 AM 1.5G ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 光照下, 电池效率达到 9.7%。2013 年, Grätzel 等^[5]采用连续沉积法在介孔金属氧化物薄膜上成功制备出 MAPbI_3 , 电池效率得到提升, 可达 15% 左右。2014 年, Seok 等^[6]采用混合溶剂(γ -丁内酯和二甲基亚砜) 制备出均一密集的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 薄膜, 以 PTAA 作为空穴传输层, 电池效率达 16.2%。Seok 等^[7]通过优化渗透 TiO_2 支架层的 MAPbI_3 厚度与 MAPbI_3 覆盖层的厚度, 电池效率提高到 17.9%。2015 年, Seok 等^[8]利用一种新的分子内交换法获得了均匀、致密的甲脒碘基钙钛矿(FAPbI_3)薄膜, 比甲氨基碘化铅(MAPbI_3)的光谱吸收范围更宽, 因此钙钛矿电池效率提升到 20.1%。2016 年, Grätzel 等^[9]首次利用铯离子(Cs^+)、甲氨基(CH_3NH_3^+)和甲脒基($\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2^+$)作为钙钛矿结构(ABX_3)中的 A^+ 离

子, 电池的光电转换效率达到 21.1% 且热稳定性得到提高。在室温环境下放置 250 h 后, 仍有 18% 的光电转换效率。最近, 优化钙钛矿薄膜的制备工艺来改善钙钛矿薄膜的结晶度和表面覆盖率已经成为研究热点。Grätzel 等^[10]利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为模板剂精确控制钙钛矿晶体的成核和生长, 制备了致密均一、光电性能优异的钙钛矿薄膜, 电池的光电转换效率高达 21.6%, 认证效率也达到 21.02%。

本文通过文献综述, 回顾了国内外研究者对钙钛矿型太阳能电池的研究历程, 介绍了钙钛矿型太阳能电池的结构和工作原理, 重点总结了电子传输层和钙钛矿层的制备工艺及优化方法, 并讨论了钙钛矿型太阳能电池的稳定性以及展望了钙钛矿型太阳能电池商业化的前景。

1 钙钛矿型太阳能电池的结构和工作原理

钙钛矿型太阳能电池基本结构由透明导电玻璃(FTO 或 ITO)、电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层、对电极五部分组成。最近几年, 研究者从新型电池结构设计方面出发, 获得了高效稳定的新型钙钛矿型太阳能电池。图 1 为钙钛矿型太阳能电池结构图。从图 1 可见, 钙钛矿型太阳能电池结构包括介观结构和平面结构。图 1(a)是介观结构的钙钛矿型太阳能电池。图 1(a)左图中的电池结构为 FTO/致密层/介孔层+钙钛矿层/空穴传输层/对电极。介孔层材料有 TiO_2 ^[11], Al_2O_3 ^[12-13], ZrO_2 ^[14]等。图 1(a)右图中的电池结构为 FTO/致密层/纳米棒阵列+钙钛矿层/空穴传输层/对电极。一维纳米棒阵列结构作为电子传输层提高了电子的传输速率, 增加了电子传输层与钙钛矿层的界面接触, 因此这种电池结构被广泛研究。这种钙钛矿型太阳能电池中电子传输层常见的有 ZnO 纳米棒阵列^[15], TiO_2 纳米棒阵列^[16-17], TiO_2 纳米

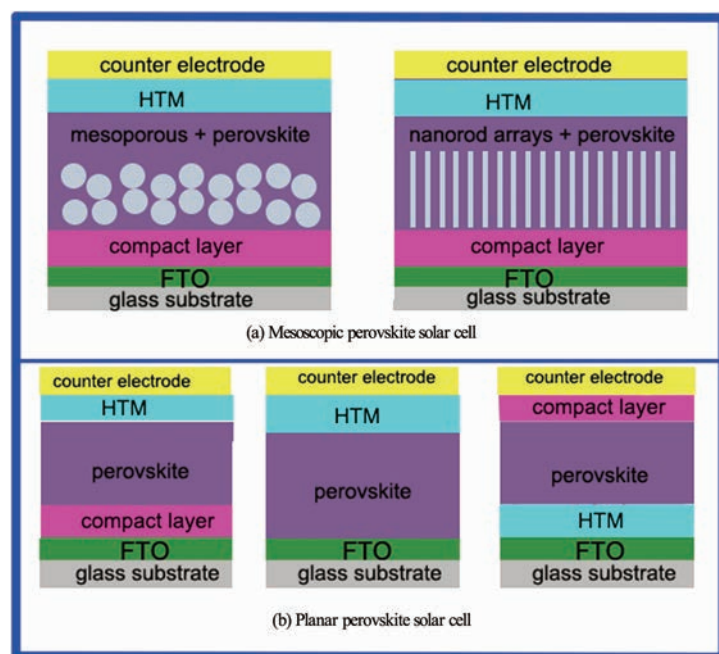


图 1 钙钛矿型太阳能电池结构图。(a)介观结构:介孔钙钛矿型太阳能电池(左图);纳米棒阵列基钙钛矿型太阳能电池(右图)。(b)平面结构:传统平面钙钛矿型太阳能电池(左图);无致密层钙钛矿型太阳能电池(中图);反型平面钙钛矿型太阳能电池(右图)

Fig.1 Structure diagram of perovskite solar cells (a) mesoscopic structure: mesoscopic perovskite solar cell (left); mesoscopic perovskite solar cell based on nanorod arrays (right); (b) planar structure: conventional planar perovskite solar cell (left); compact layer-free perovskite solar cell (middle); inverted planar perovskite solar cell (right)

管阵列^[18]等。因为平面结构钙钛矿型太阳能电池的制备工艺简单,制备温度低,故在柔性钙钛矿型太阳能电池中一般采用平面结构。平面结构的钙钛矿型太阳能电池可用卷对卷工艺大面积生产。图 1 (b)是平面结构的钙钛矿型太阳能电池。图 1 (b)中的左图是常规的有致密层的平面结构钙钛矿型太阳能电池,电池结构为 FTO/致密层/钙钛矿层/空穴传输层/对电极。图 1(b)中的中图是无致密层的平面结构钙钛矿型太阳能电池,电池结构为 FTO/钙钛矿层/空穴传输层/对电极。由于钙钛矿层具有产生电子空穴对和传输电子的双极性作用,因此无电子传输层的钙钛矿型太阳能电池的光电转换效率也能获得 14% 以上^[19]。图 1(b)中的右图是反型平面钙钛矿型太阳能电池,电池结构为 FTO/空穴传输层/钙钛矿层/电子传输层/对电极。其中常用的空穴传输层材料有 PEDOT:PSS^[20],无机 NiO^[21-22]。

图 2 是钙钛矿型太阳能电池的能级和电荷传输示意图。钙钛矿型太阳能电池的工作原理如图 2 所示:在光照下,钙钛矿(MAPbI₃)活性层吸收具有一定能量的光子,最高占据分子轨道能级(HOMO)上的电

子跃迁到最低未占据分子轨道能级(LUMO)上(图 2 (1))。电子在 MAPbI₃/ETL 界面的能级势垒作用下注入到电子传输层(图 2(2)),形成自由移动的电子,然后经过电子传输层(ETL)传输到 FTO 导电玻璃被收集。空穴在 MAPbI₃/HTM 界面的能级势垒作用下注入到空穴传输层(图 2(3)),形成自由移动的空穴,然后经过空穴传输层(HTL)传输到对电极被收集。负载 R 在外电路接通下产生回路电流,带动负载 R 开始工作。

2 钙钛矿型太阳能电池的制备

2.1 电子传输层的制备

在钙钛矿型太阳能电池结构中,电子传输层的主要作用:从钙钛矿光活性层中提取电子并传输电子,并且阻挡钙钛矿光活性层中的光生空穴的注入。选取电子传输材料的条件必须满足以下几点:(1)与钙钛矿层能级匹配,它影响着电荷的注入和复合;(2)有足够小的缺陷态,它影响电荷的复合和传输;(3)有较高的电子迁移率,它影响电荷的传输和收集;(4)有较好的光透过率;(5)有较光滑的表面形

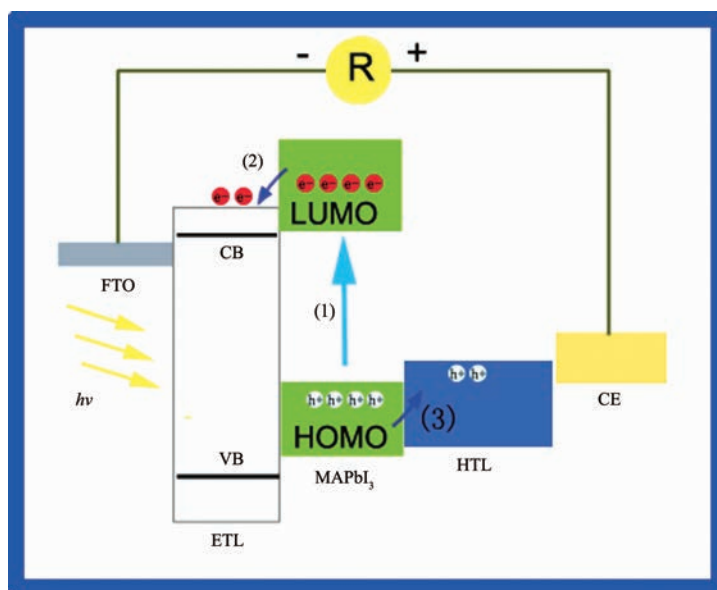


图 2 钙钛矿太阳能电池的能级和电荷传输示意图,(1)钙钛矿层(MAPbI₃)吸收光子产生电子(e⁻)和空穴(h⁺),(2)激发态电子传输到电子传输层(ETL)的导带,(3)空穴传输到空穴传输层(HTL)的 HOMO 能级

Fig.2 Schematic diagram of energy level and charge transport in perovskite solar cells,an perovskite (1) generating electrons and hole carriers that rapidly relax (2) to the conduction band (CB) of ETL and (3) to HOMO of HTL, respectively

貌,它影响钙钛矿薄膜质量和界面接触。在介孔钙钛矿型太阳能电池中,电子传输层一般由致密层和骨架层两部分组成。

2.1.1 致密层的制备

在钙钛矿型太阳能电池中,致密层有两个作用:一是传输钙钛矿层的光生电子到透明导电基板(如 FTO、ITO 和柔性基板等);二是阻隔空穴传输层与导电基板的直接接触,起到阻挡空穴与导电基板中的电子复合的作用。致密层的半导体材料主要有 TiO₂^[23]、ZnO^[24]、SnO₂^[25-26]、CdS^[27]等。致密层的化学制备方法有溶胶凝胶法^[28]、浸渍提拉法^[29]、电化学沉积法^[30]。致密层的物理制备方法有喷雾热解法^[31]、磁控溅射法^[32]、电子束蒸发沉积法^[23]、原子层沉积法^[33]。由于致密层的结构和形貌(例如均一性、致密度和厚度等)影响着钙钛矿型太阳能电池的光电性能(开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF),故研究者们通过优化致密层的制备工艺来改善钙钛矿型太阳能电池中致密层的结构和形貌,以此获得高效稳定的钙钛矿型太阳能电池。TiO₂ 与钙钛矿层材料的能级相匹配,且具有较高的光透性和电子寿命长等优点,因此 TiO₂ 致密层常被应用于钙钛矿型太阳能电池中。Park 等^[34]分别用旋涂法和溅射-氧化法制备了 TiO₂ 致密层,并进行了性能比较。图 3(a)是旋涂法制备的 TiO₂ 致密层

示意图和扫描电镜图。如图 3(a)所示,在 FTO 导电玻璃上旋涂 TiO₂ 前驱体溶液,然后退火制备了 TiO₂ 薄膜(S-TiO₂)。从扫描电镜图可见,TiO₂ 薄膜与 FTO 导电玻璃之间有孔洞,这将导致电子无法被 FTO 导电玻璃收集。图 3(b)是溅射-阳极氧化法制备的 TiO₂ 致密层示意图和扫描电镜图。如图 3(b)所示,先采用射频磁控溅射法在 FTO 导电玻璃上制备 Ti 薄膜层,然后采用恒电位阳极氧化法把 Ti 薄膜层转变为 TiO₂ 薄膜(A-TiO₂)。由扫描电镜图可知,溅射-阳极氧化法制备的 TiO₂ 层与 FTO 玻璃接触情况比旋涂法制备的 TiO₂ 层与 FTO 导电玻璃接触更紧密,更利于电子的收集。相比 S-TiO₂ 致密层,A-TiO₂ 致密层作为钙钛矿电池的电子传输层,电池光电转换效率从 12.5%提高到 15.2%。钙钛矿型太阳能电池中的 TiO₂ 致密层一般需要 500 °C 的高温烧结过程,限制了其在柔性钙钛矿型太阳能电池中的应用。因此,Snaith 等^[35]在低温条件下制备了 TiO₂ 致密层。先用直径约为 5 nm 的锐钛矿 TiO₂ 纳米颗粒分散在乙醇中,并添加导电黏合剂(二异丙氧基双乙酰丙酮钛(TiAcAc))制备锐钛矿 TiO₂ 纳米颗粒的胶体分散剂,然后旋涂在 FTO 导电玻璃基板上,最后在 150 °C 下干燥 30 min,获得 TiO₂ 致密层薄膜(lt-TiO₂)。钙钛矿型太阳能电池结构为 FTO/lt-TiO₂/Al₂O₃/CH₃NH₃PbI₃/

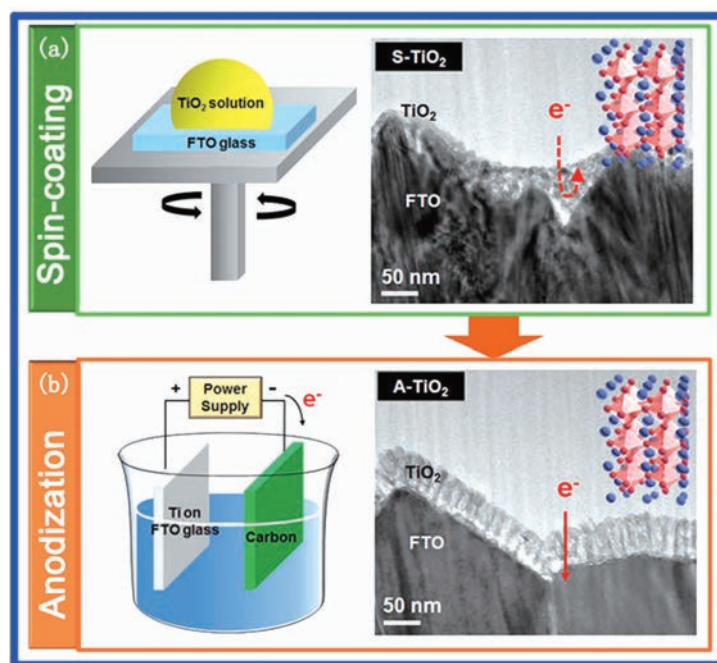


图 3 (a)旋涂法制备的 TiO_2 致密层示意图和 TEM 图;(b)溅射-阳极氧化法制备 TiO_2 致密层示意图和 TEM 图^[34]

Fig.3 (a) Schematic diagram and TEM image of TiO_2 compact layer prepared by spin-coating method; (b) Schematic diagram and TEM image of TiO_2 compact layer prepared by sputtering-anodic oxidation method^[34]

Spiro-OMeTAD/Ag, 光电转换效率可达 15.9%。Ke 等^[36]利用热氧化法溅射 Ti 靶制备了 TiO_2 致密层薄膜。与溶胶凝胶法制备 TiO_2 致密层薄膜相比,热氧化法制备的 TiO_2 致密层薄膜形貌更致密均一,有效抑制电荷的界面复合。基于热氧化法制备的钙钛矿型电池有更好的光电性能。利用一步烧结法同时获得 TiO_2 致密层和 TiO_2 介孔层,不仅简化了钙钛矿型太

阳能电池的制备工艺,而且电池的光电效率可达 15.07%。Su 等^[37]采用电化学沉积法制备超薄的 TiO_2 致密层。与溶胶凝胶法相比,采用电化学沉积制备的 TiO_2 致密层薄膜,薄膜的形貌更均一致密,其光电性能更优。Neyde 等^[38]采用一种基于溶液的层层沉积低温技术制备了 TiO_2 致密层。图 4 是层层沉积制备 TiO_2 致密层的示意图。如图 4 所示,用偏

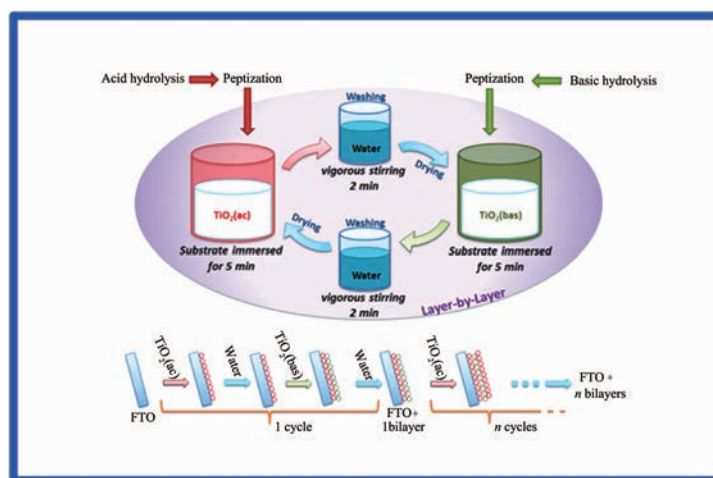


图 4 用带相反电荷的 TiO_2 纳米颗粒,通过层层沉积技术自组装制备 TiO_2 致密层的示意图^[38]

Fig.4 Schematic diagram of TiO_2 compact films self-assembled by the layer-by-layer deposition of oppositely charged TiO_2 nanoparticle^[38]

酸性的 TiO_2 溶胶和偏碱性的 TiO_2 溶胶分别提供反应的阳离子和反应的阴离子。首先把导电基板 FTO 浸入酸性 TiO_2 溶胶中 5 min, 再浸入水中 2 min, 剧烈搅拌, 取出基板干燥; 然后浸入碱性 TiO_2 溶胶中 5 min, 再浸入水中 2 min, 剧烈搅拌, 取出基板干燥。简单地重复浸渍、冲洗、干燥 3 个过程, 制备出致密均一的 TiO_2 薄膜。使其作为太阳能电池的电子传输层, 获得高效稳定的性能。韩礼元课题组^[39]通过旋涂法、喷雾热解法和原子层沉积 3 种方法制备了 TiO_2 致密层。结果表明用原子层沉积法制备的 TiO_2 薄膜要比旋涂法和喷雾热解法制备的 TiO_2 薄膜更致密, 纳米孔洞更少, 进而有效减少了电池中界面间电荷的复合, 大大提高了电池的光电转换效率。钙钛矿型太阳能电池中的致密层一般为锐钛矿相的 TiO_2 纳米晶薄膜, 而金红石相 TiO_2 纳米晶很少应用于钙钛矿型太阳能电池中。Yella 等^[40]采用低温化学水浴沉积法在 FTO 导电玻璃上制备了金红石相 TiO_2 纳米晶薄膜。在 70 °C 的恒温水浴锅中, 一定浓度的 TiCl_4 水解产生金红石相 TiO_2 纳米晶。通过改变 TiCl_4 的浓度控制 TiO_2 纳米晶薄膜的厚度。结果发现, 相比锐钛矿相 TiO_2 , 金红石相 TiO_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜

有更有效的接触, 能更快地提取电荷。浓度为 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 溶液化学水浴沉积制备了厚度为 25~30 nm 的 TiO_2 薄膜, 制备的钙钛矿型太阳能电池光电转换效率高达 13.7%。一般而言, 由于 FTO 导电玻璃表面粗糙度一般为 20~30 nm, 通过旋涂法或喷雾热解法在导电玻璃 FTO 上制备 TiO_2 薄膜 (TNP), 一般需要沉积 50 nm 厚度以上才能获得均一的薄膜。但是 TiO_2 薄膜厚度的增加不仅导致钙钛矿活性层的光子吸收减少, 而且增加了电池的串联电阻。研究者研究了二维材料的 TiO_2 纳米片 (TNS) 在钙钛矿型太阳能电池中得到发展。Wei 等^[30]通过电泳沉积法制备了 TiO_2 纳米片。如图 5(a) 所示, 用带正电的四丁基氢氧化铵 (TBA^+) 和带负电的纳米片 (TNS^-) 制备胶体溶液, 然后在电解槽中, TNS^- 迁移到工作电极上, TBA^+ 迁移到对电极。一段时间后在 FTO 导电玻璃上沉积一层致密的 TiO_2 纳米片薄膜, 如图 5(b) 所示。通过控制电泳沉积时间, 可以优化致密层厚度。结果表明钙钛矿型太阳能电池中, 8 nm 厚的 TiO_2 纳米片薄膜具有更高的光电转换效率为 10.7%, 而且具有较小的迟滞效应。

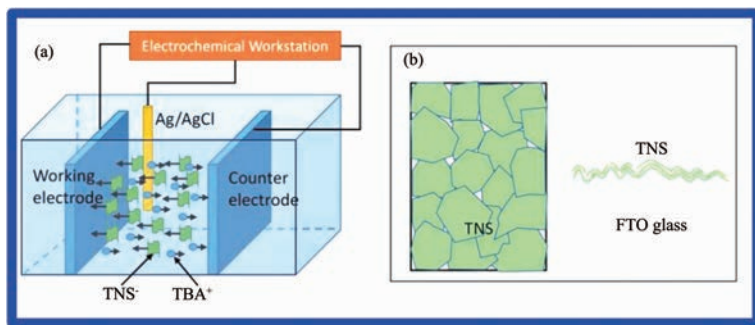


图 5 (a)电泳沉积法制备 TiO_2 纳米片的示意图;(b)FTO 玻璃上制备的 TiO_2 纳米片^[30]

Fig.5 (a) Schematic diagram of TNS prepared by the EPD method;(b) Schematic diagram of TNS depositing on the FTO glass^[30]

相比 TiO_2 , ZnO 具有更高的电子迁移率 ($205 \sim 300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[41]。 ZnO 制备工艺简单, 无需 500 °C 以上的烧结, 可用于柔性钙钛矿型太阳能电池中。因此 ZnO 被视为 TiO_2 的可替换的材料之一。Timothy 等^[42]采用低温溶液法制备了平面钙钛矿型太阳能电池。电池结构为 $\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 。通过优化 ZnO 致密层的厚度, 刚性基板钙钛矿型太阳能电池效率高达 15.7%, 柔性基板钙钛矿型太阳能电池也能达到 10% 的效率。

ZnO 种子层制备方法有原子层沉积法^[43]、磁控溅射法^[44]、脉冲激光沉积法^[45]、喷雾热解法^[46]、化学气

相沉积法^[47]、电化学沉积法^[48]和溶胶凝胶法^[29]。在这些制备方法中, 溶胶凝胶法具有制备工艺简单, 成本低的优点。

因此, 我们课题组采用溶胶凝胶法制备 ZnO 种子层^[49], 系统探索了溶胶凝胶-旋涂工艺制备 ZnO 种子层的一些工艺参数。例如种子层液中前驱体的浓度、 ZnO 种子层的退火温度和退火时间、旋涂工艺参数 (第一转速和时间、第二转速和时间、旋涂次数) 对 ZnO 纳米棒阵列形貌和光学性能的影响。图 6 为不同旋涂次数制备的 ZnO 种子层和 ZnO 纳米棒阵列的扫描电子显微镜图。从图 6 可见, 种子液的旋涂

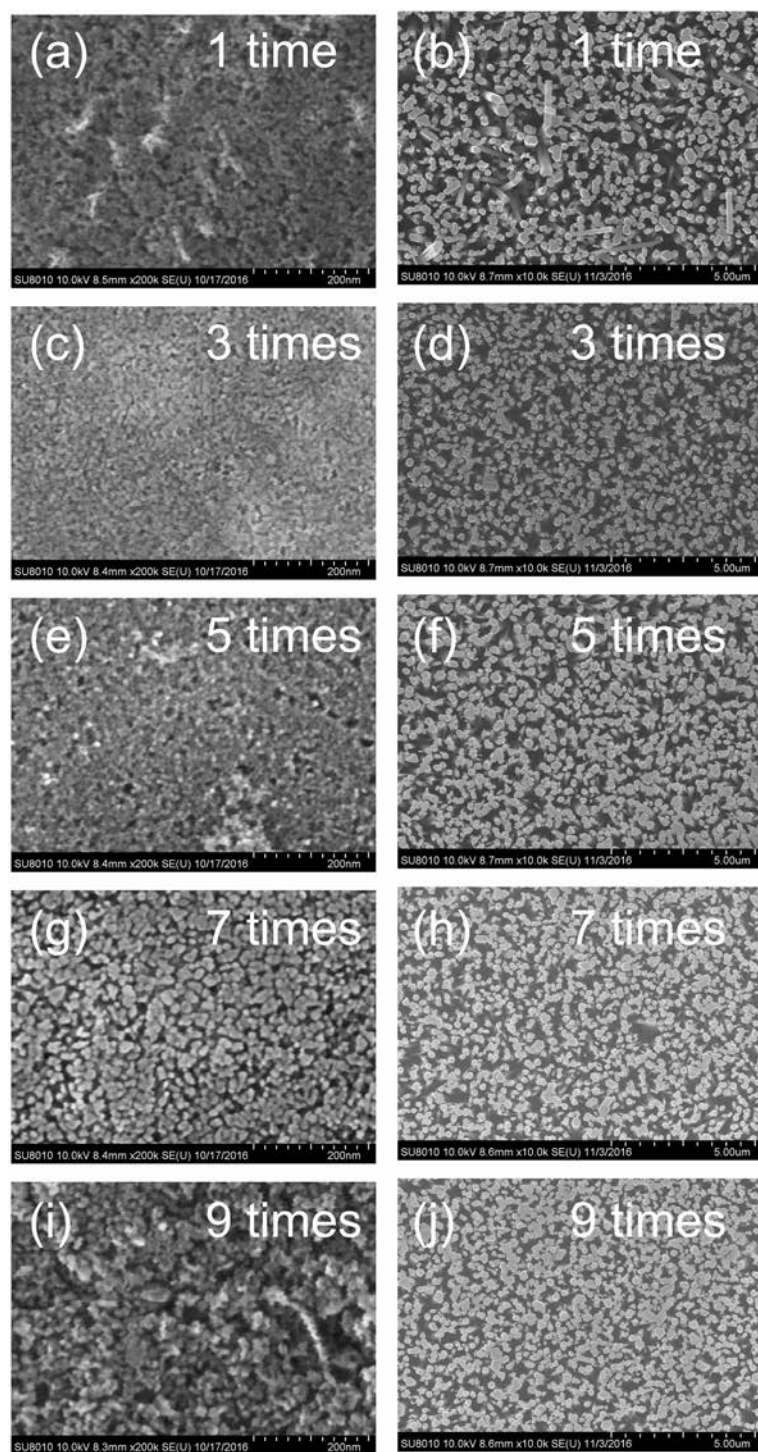


图 6 不同旋涂次数制备 ZnO 种子层和 ZnO 纳米棒阵列的场发射扫描电镜图

Fig.6 FESEM image of the ZnO seed layer and ZnO nanorod arrays prepared for different spin coating times

次数对 ZnO 种子层的形貌影响很大,进而 ZnO 纳米棒阵列形貌有显著差异。旋涂 3 次的种子层薄膜更光滑,晶粒大小约为 10 nm,尺寸分布均匀,为生长 ZnO 纳米棒阵列提供了大量形核点,因此获得较好

的 ZnO 纳米棒阵列薄膜。

2.1.2 骨架层的制备

图 1(a)所示的是介观结构的钙钛矿型太阳能电池结构图。从图 1(a)中可见,介观结构的钙钛矿型太

阳能电池是致密层和骨架层作为电子传输层。其中骨架层有两个作用。第一个作用是作为钙钛矿光吸收层的支架层;另一个作用是传输钙钛矿层的光生电子。骨架层材料主要包括 TiO_2 ^[50]、 Al_2O_3 ^[51]、 ZrO_2 ^[14]、 SnO_2 ^[26]和 ZnO ^[52]等。除了纳米颗粒状的介孔结构可作为钙钛矿电子传输层中的骨架材料外,一维结构的纳米棒也常被用于钙钛矿电子传输层中的骨架材料^[53-54]。这些材料的制备工艺和微观结构形貌对钙钛矿型太阳能电池的光电性能有很大影响。Imahori 等^[26]采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMAA)聚合物辅助制备介孔 TiO_2 层。把聚甲基丙烯酸甲酯作为模板剂,加入 TiO_2 溶胶凝胶中,旋涂在 FTO 导电玻璃上。通过改变 PMMA 的量可控制 TiO_2 薄膜的孔隙,形成无裂纹的介孔 TiO_2 薄膜。首次用这种方法制备的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达 14%,要比没有聚合物 PMMA 辅助制备 TiO_2 薄膜的电池效率(5.28%)要

高两倍多。因此这种简易的聚合物辅助的溶胶凝胶技术具有广阔的应用前景。Seok 等^[55]采用诱导自组装法和膨胀剂 (TMB) 的扩孔效应制备有序的介孔 TiO_2 薄膜。图 7 是采用诱导自组装法和膨胀剂(TMB)的扩孔效应制备介孔 TiO_2 薄膜的示意图。如图所示,把嵌段共聚物(F127)加入钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OBU})_4$)的前驱体溶液中,再加入非极性溶剂三甲苯(TMB)作为溶胀剂。然后将前驱体溶液旋涂到导电玻璃上,再煅烧形成介孔尺寸为 10~15 nm 的有序 TiO_2 薄膜。把该 TiO_2 薄膜用作钙钛矿型太阳能电池的电子传输层,电池光电转换效率可达 12.8%。Rachel 等^[56]比较了基于 ZnO 和 TiO_2 两种电子传输层的钙钛矿型太阳能电池, ZnO 比 TiO_2 制备温度更低,因此 ZnO 可适用于低温印刷技术和大规模卷对卷制备工艺,可开拓柔性钙钛矿型太阳能电池市场。

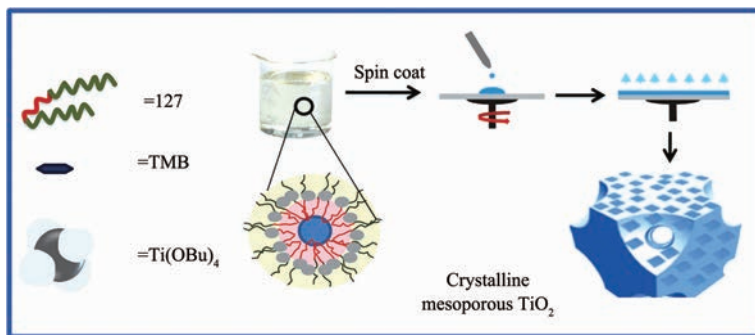


图 7 采用诱导自组装法和膨胀剂(TMB)的扩孔效应制备介孔 TiO_2 薄膜的示意图^[55]

Fig.7 Schematic diagram of the preparation of mesoporous TiO_2 film by the induced self-assembly method combining with the pore-enlarging effect of swelling agent, 1,3,5-trimethyl benzene (TMB)^[55]

最近几年,研究者们把 ZnO 纳米棒阵列作为钙钛矿型太阳能电池中的电子传输层来研究,也获得高效稳定的钙钛矿型太阳能电池。图 8(a)为 $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ 阵列基钙钛矿型太阳能电池的结构示意图;图 8(b)为 ZnO 纳米棒阵列的主要制备方法;图 8(c)为纳米 TiO_2 包覆 ZnO 纳米棒阵列的主要制备方法。如图 8(b)所示, ZnO 纳米棒阵列可用热蒸发沉积,化学水浴沉积,化学气相沉积,分子束外延,溅射法等方法来制备。毕冬勤等^[57]首次制备了 ZnO 纳米棒阵列(ZnO NRA)作为电子传输层的钙钛矿型太阳能电池。电池结构为 $\text{FTO}/\text{ZnO NRA}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Ag}$ 。通过优化 ZnO 纳米棒阵列的长度,电池光电转换效率可达 5%。Park 等^[41]采用化学水浴法制备 ZnO 纳米棒阵列。通过调节前驱体浓度和生长时间来控制 ZnO 纳米棒的直径和长度。当 ZnO 纳米

棒的长度和直径分别为 1 μm 和 80 nm 时,钙钛矿型太阳能电池效率可达 11%。Amassian 等^[58]制备了氮掺杂的 ZnO 纳米棒阵列(N:ZnO)。采用共轭聚电解质聚乙烯亚胺(PEI)辅助制备了高比表面积的 N:ZnO 纳米棒阵列。N:ZnO 纳米棒阵列基钙钛矿型太阳能电池效率最高达到了 16.1%。

我们课题组在一维纳米氧化锌的制备、表面改性及在太阳能电池中的应用进行了大量的探索工作。我们通过低温水热法^[59-63]成功制备了 ZnO 纳米棒,对其进行表面改性^[64-65],将钌系染料 Z907 敏化的 ZnO 纳米棒与共轭聚合物 P3HT 共混制备出 P3HT/ ZnO 异质结太阳能电池^[66-67]中。然后我们又采用高分子软模板辅助化学水浴沉积法^[49,68]成功制备了 ZnO 纳米棒阵列。 ZnO 纳米棒阵列制备过程是以二水醋酸锌作为生长液中的 Zn 源,氨水作为碱源的,PVP

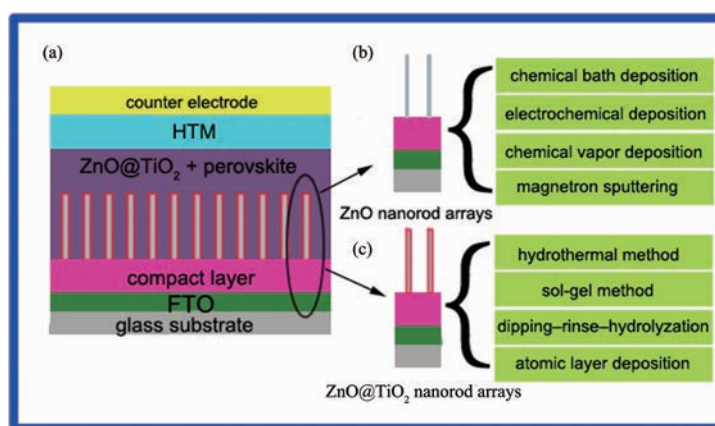


图8 (a)基于 ZnO@TiO_2 核壳结构纳米棒阵列的钙钛矿型太阳能电池的结构示意图;(b) ZnO 纳米棒阵列的主要制备方法;(c) ZnO@TiO_2 核壳结构的主要制备方法

Fig.8 Schematic diagram of (a) perovskite solar cell based on ZnO@TiO_2 core-shell structure nanorods arrays; (b) preparation methods of ZnO nanorods arrays (c) preparation methods of ZnO@TiO_2 core-shell structure nanorods arrays

作为高分子软模板。系统研究了 PVP- Zn^{2+} 溶液的 pH 值、乙酸锌浓度、PVP 与醋酸锌的物质的量之比、生长时间等参数对 ZnO 纳米棒阵列的形貌、结构和光学性能的影响规律。图 9(a)和(b)分别为优化制备工艺制得的 ZnO 纳米棒阵列的场发射扫描电镜图(FESEM)的俯视图和断面图。从图中可见,水浴法生长的 ZnO 纳米棒阵列端面为六方红锌矿结构,垂直

度高。纳米棒的长度和直径分别为 $4.8 \mu\text{m}$ 和 160 nm 。图 9(c)为 ZnO 纳米棒阵列的 XRD 图。从图中可知 ZnO 纳米棒为六方红锌矿结构,对应于 PDF 标准卡片号为 PDF#36-1451。沿着(002)晶面的衍射峰的强度异常强表明 ZnO 纳米棒沿 C 轴择优取向生长。图 9(d)为 ZnO 纳米棒阵列的光致发光光谱图。从图中可见有 2 个发射峰。其中位于 380 nm 处的本征

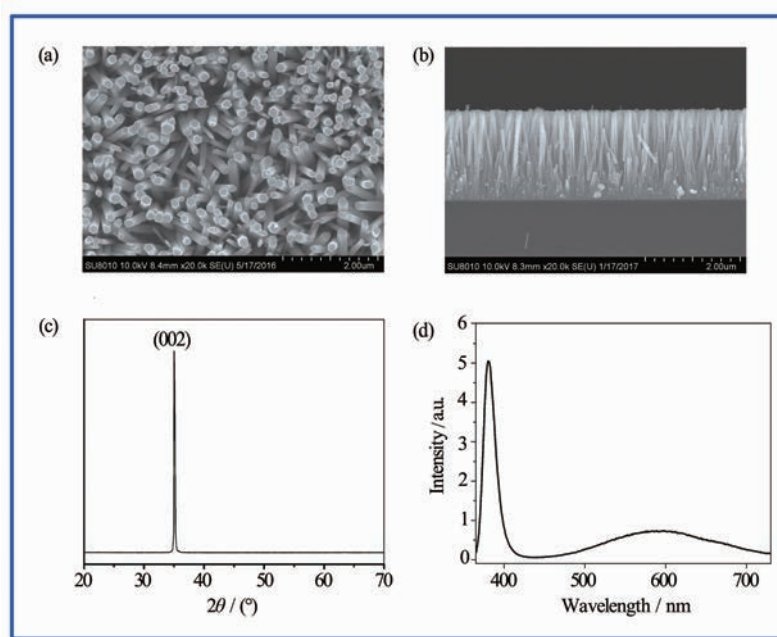


图9 ZnO 纳米棒阵列的(a)扫描电子显微镜(SEM)的俯视图,(b)扫描电子显微镜(SEM)的断面图,(c)XRD 图,(d)光致发光光谱

Fig.9 (a) Top view SEM image, (b) Cross-sectional SEM image, (c) XRD pattern, (d) Photoluminescence spectrum(PL) of ZnO nanorods arrays film

发射峰的强度较强且峰较尖锐,而位于 600 nm 处的缺陷发射峰的强度较弱且峰较宽。这说明高分子软模板辅助化学水浴沉积法制备的 ZnO 纳米棒阵列的缺陷较少且结晶度较高。

2.1.3 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列材料的制备

由于 ZnO 会和钙钛矿材料发生反应,加速钙钛矿层的分解,所以 ZnO 基的钙钛矿型太阳能电池稳定性不好,因此在一定程度上限制了它的发展。为了解决 ZnO 基的钙钛矿型太阳能电池稳定性不好的问题,研究者开始研究 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列光阳极材料^[69-72]在太阳能电池中的应用。ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列光阳极材料有两个特性:一是提高了 ZnO 在钙钛矿型太阳能电池中的化学稳定性;二是 TiO₂ 包覆层在 ZnO 和钙钛矿光吸收层之间引入能级势垒,增加了电子传输层的电子注入效率,提高了钙钛矿活性层中电子和空穴的有效分离,抑制了 ZnO 与钙钛矿界面的电子复合,因而一定程度上可提高钙钛矿型太阳能电池的转换效率。图 8(c)为 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列光阳极材料的主要制备方法,主要包括原子层沉积法^[73]、射频磁控溅射法^[74]、脉冲激光沉积法^[75]、水热法^[76]、化学气相沉积法^[77]、液相沉积法^[78]、湿化学法^[79]、溶胶凝胶法^[80]、浸渍提拉法^[81]等。Sun 等^[69]采用水热法制备了 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列。图 10 是采用水热法制备 ZnO@TiO₂ 核壳结构中 TiO₂ 壳层的示意图。如图 10 所示,首先在 FTO 导电玻璃上通过旋涂法制备 ZnO 种子层;然后把 ZnO 种子层放入生长液中

在 70 °C 下水浴反应 4 h 后,经热处理得到 ZnO 纳米棒阵列;最后把制备好的 ZnO 纳米棒阵列放入 TiO₂ 前驱体液中在 180 °C 下水热反应 12 h,即可制备出 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列材料。ZnO 纳米棒阵列外面的 TiO₂ 纳米片经过煅烧后,大部分 TiO₂ 的 (001) 晶面朝外,提高了 ZnO@TiO₂ 核壳结构的光透性。这种核壳结构具有优异的抗反射效应,使得其在光伏电池领域具有更好的应用前景。溶胶凝胶法制备 TiO₂ 壳层具有工艺简单,成本低,可大面积生产的优点。Candido 等^[82]采用溶胶凝胶法制备了 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列。首先通过化学水浴沉积法制备 ZnO 纳米棒阵列,然后把 ZnO 纳米棒阵列浸入到非酸性的 TiO₂ 前驱体溶液中,经退火处理,即可制备出 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列材料。Maciej 等^[83]采用简单的溶胶凝胶法制备了 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列。第一种方式是把 ZnO 纳米棒阵列基板浸渍于 TiO₂ 溶胶中较长时间,然后在 450 °C 下退火,一次性合成 ZnO@TiO₂ 核壳结构;第二种方式是把 ZnO 纳米棒阵列基板浸渍于 TiO₂ 溶胶中较短时间,然后在 450 °C 下退火,上述过程循环 3 次,合成 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列。Mahmood 等^[76]首次把 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列引入钙钛矿型太阳能电池中。

图 11 为 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列制备示意图。首先,采用电喷雾法制备 ZnO 种子层。然后采用聚乙烯亚胺(PEI)辅助低温水热法制备高比表面积的 ZnO 纳米棒阵列。最后,再采用水热法在高

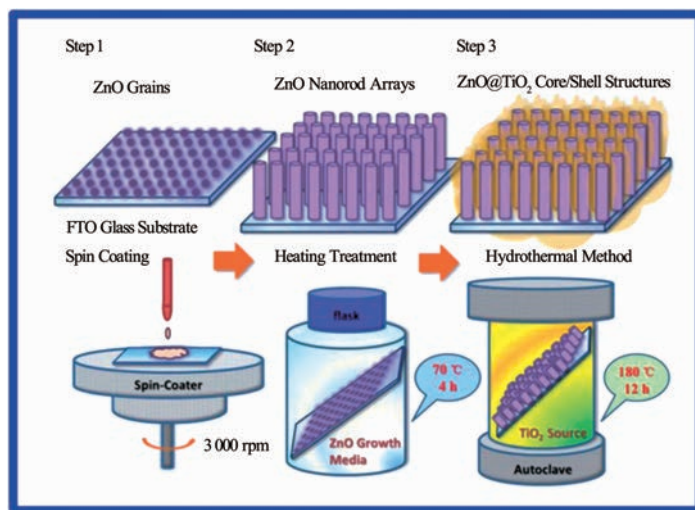


图 10 采用水热法在 FTO 导电玻璃基板上制备 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列薄膜的示意图^[69]

Fig.10 Schematic diagram of the preparation procedure for the ZnO@TiO₂ core/shell nanorod array films on FTO glass substrate by using a hydrothermal method^[69]

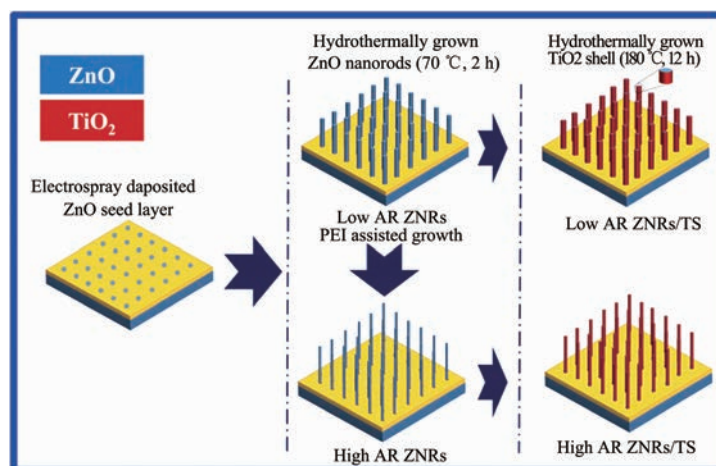


图 11 一维 ZnO 纳米棒阵列和 ZnO/TiO₂ 的异质杂化结构阵列的合成示意图, PEI 是获得高比表面积 of ZnO 纳米棒阵列的添加剂^[76]

Fig.11 Schematic illustration showing the step-by-step synthesis scheme to grow the 1D ZNRs and coreshell ZnO/TiO₂ heterostructured hybrid arrays. PEI is assisting the growth of high AR ZNRs^[76]

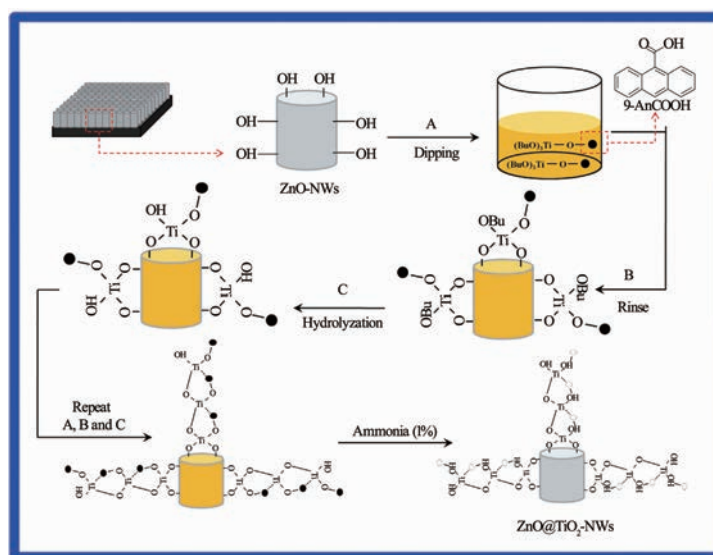


图 12 采用浸渍-冲洗-水解法在 ZnO 纳米线阵列上制备 TiO₂ 的示意图^[84]

Fig.12 A scheme for the formation of the TiO₂ layer on the ZnO-NWs, through the dipping-rinse-hydrolyzation (DRH) process^[84]

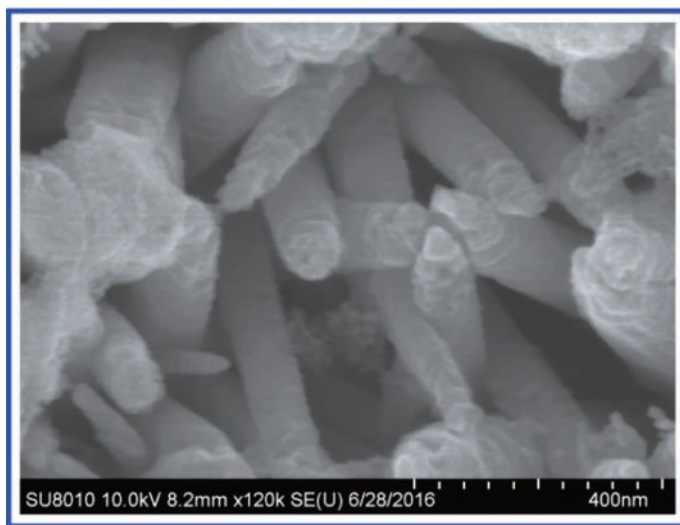
比表面积的 ZnO 纳米棒阵列上包覆 TiO₂。电池器件的最高效率可达 15.3%,而且无磁滞效应。Ho 等^[84]采用浸渍-冲洗-水解方法制备了 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列。

图 12 是浸渍-冲洗-水解法制备 ZnO@TiO₂ 核壳结构纳米棒阵列示意图。如图 12 所示,首先,通过化学水浴沉积法制备出 ZnO 纳米棒阵列。然后把 ZnO 纳米棒阵列浸渍到 TiO₂ 前驱体溶液中,5 min 后取出,再用甲苯冲洗除去 ZnO 薄膜上物理吸附的配合物,再放入水中水解,完成一次浸渍-冲洗-水解过程。最后,用氨水除去 ZnO 纳米棒阵列表面的

9-蒽甲酸。制备的 ZnO@TiO₂ 核壳结构再经过 500 °C 下退火 3 h,即可制备 ZnO@TiO₂ 核壳结构材料。

我们课题组在利用改进的溶胶凝胶法低温制备 TiO₂ 纳米晶方面也进行了很多探索工作^[85-89]。通过改进的溶胶凝胶法制备了 TiO₂ 溶胶,然后采用旋涂法在 ZnO 纳米棒阵列上包覆一层 TiO₂。通过优化 TiO₂ 包覆工艺参数,如 TiO₂ 溶胶浓度,ZnO 纳米棒阵列浸入 TiO₂ 溶胶中的浸渍时间,TiO₂ 溶胶旋涂速度和时间等,获得了较好的 ZnO@TiO₂ 核壳结构的形貌。

图 13 是我们课题组的制备的 ZnO@TiO₂ 核壳结构薄膜的扫描电镜图。如图 13 所示,可知在

图 13 ZnO@TiO₂ 核壳结构薄膜的场发射扫描电镜图Fig.13 FESEM image of ZnO@TiO₂ core-shell heterostructures

ZnO 纳米棒阵列上面完全均匀包覆了一层 TiO₂ 纳米颗粒。

2.1.4 电子传输层的掺杂和修饰

2.1.4.1 电子传输层的掺杂

在钙钛矿型太阳能电池中,通过掺杂技术可调控电子传输层的能级,获得更好的光电转换效率。例如在 TiO₂ 电子传输层中掺杂金属离子可调控其光电性能,提高钙钛矿型太阳能电池的光电转换效率。由于 TiO₂ 表面的氧缺陷浓度很高,不仅会降低电子传输速率,而且在紫外光照下电池稳定性也很差。Pathak 等^[90]通过用 Al 来掺杂 TiO₂ 降低了 TiO₂ 的氧缺陷密度,进而提高了电池的效率和稳定性。另外, Mg 掺杂 TiO₂ 作为太阳能电池的电子传输层也被研究^[91-92]。Mg 的引入提高了电子传输层的光透过率和电子传输速率,调控了 TiO₂ 的能级结构,获得了更高的开路电压,起到了有效阻挡空穴的作用。孟庆波等^[92]采用 Mg 掺杂 TiO₂ 作为平面钙钛矿型太阳能电池的致密层。提高了电子传输速率和收集效率,获得更高的填充因子和超过 19% 的电池效率。Zhang 等^[93]采用 Sn 掺杂 TiO₂ 纳米棒作为钙钛矿型太阳能电池的电子传输层,改变了 TiO₂ 带隙结构,提高了电子迁移率和光捕获能力。杨阳课题组^[94]采用钇掺杂的 TiO₂(Y-TiO₂)作为电子传输层,提高了电子的传输和收集效率。为了使 Y-TiO₂ 电子传输层的能级与 ITO 导电玻璃更好地匹配,用聚乙氧基乙烯亚胺(PEIE)来降低 ITO 导电玻璃的功函数。平面钙钛矿型太阳能电池结构为 ITO/PEIE/Y-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-

OMeTAD/Au。电池最高效率可达 19.3%。2016 年,Grätzel 等^[31]采用 Li 掺杂 TiO₂ 作为介孔骨架层,展现了超好的电学特性,减少了电子缺陷态密度,提高了电子传输速率。电池效率可达 19%,而且无明显的迟滞效应。

2.1.4.2 电子传输层的修饰

通过电子传输层与钙钛矿光吸收层界面间的优化,可以提高钙钛矿型太阳能电池效率和稳定性。引入界面修饰材料可改善钙钛矿光吸收层的形貌,能够增强电荷的传输和收集效率,同时能提高器件的稳定性。目前,分子自组装技术可有效调控钙钛矿太阳能电池材料的能级,进而可提高电池的光电转换效率和稳定性。Snaith 等^[95]通过自组装技术用高电导率的石墨烯修饰 TiO₂,增加了电子传输层的导电性,提高了电池的光电性能。电池效率可达 15.6%。随后,Snaith 等^[96]又通过分子自组装技术(SAM)在 TiO₂ 上合成富勒烯单分子层(C₆₀-SAM),提高了电子传输速率,有效解决了电池的迟滞效应。电池的效率最高可达 17.3%。陈红征等^[97]通过自组合法用 β-丙氨酸(C₃-SAM)修饰 ZnO,使 ZnO 功函数从 4.17 eV 降到 3.52 eV,因此与钙钛矿获得更好的能级匹配,同时提高了钙钛矿薄膜在 ZnO 上的结晶质量。宽带隙半导体材料作为电子传输层的界面修饰材料,可以抑制电子传输层与钙钛矿层界面的电荷复合,提高电池效率。例如,通过溶胶凝胶法在 TiO₂ 上包覆一层 MgO,增加了电池的开路电压和填充因子。电池的效率从 11.4% 增加到 12.7%^[98]。一些有机物界面

修饰材料,如 $\text{HOCO-R-NH}_3^+\text{T}$ 单分子层^[99],甘氨酸^[100],对氨基苯甲酸(PABA)^[101],聚氧乙烯(PEO)^[102],烷基膦酸 ω -氯化铵^[103]和巯基化合物(HOOCPhSH)单分子层^[104]等,应用在钙钛矿型太阳能电池中,可优化电池的光电性能。例如,李灿等^[105]采用 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体($[\text{BMIM}]\text{BF}_4$)修饰 TiO_2 电子传输层,结果平面钙钛矿型太阳能电池效率高达 19.62%,认证效率为 19.42%,这也达到了平面钙钛矿型太阳能电池最高效率,而且钙钛矿型太阳能电池完全没有了 J - V 迟滞现象。阴离子基团 $[\text{BF}_4]^-$ 与 TiO_2 键合提高了电子的迁移率,使电池具有更好的能级匹配。阳离子基团 $[\text{BMIM}]^+$ 与相邻钙钛矿晶粒的界面为电子传输提供了有效通道。制备的钙钛矿薄膜具有更低的缺陷密度。用这种离子液体优化 TiO_2 电子传输层,适用于大规模卷对卷低温制备工艺。另外,杨阳课题组^[106]采用 TiCl_4 处理 TiO_2 电子传输层,改善了 TiO_2 与钙钛矿层的界面接触,促进了电荷收集,抑制了界面的电荷复合。 TiCl_4 处理后,电池表现出更好的光电性能,开路电压从 1.01 V 增加到 1.08 V,转换效率提高到 16.4%。Cojocar 等^[107]通过 TiCl_4 和紫外臭氧($\text{UV}(\text{O}_3)$)处理 TiO_2 电子传输层薄膜。结果表明 TiCl_4 和 $\text{UV}(\text{O}_3)$ 处理 TiO_2 致密层后,减小了 TiO_2 薄膜的接触角,增加了 TiO_2 薄膜的亲水性,提高了 TiO_2 薄膜与钙钛矿层之间的结合力,因此减少了 TiO_2 薄膜与钙钛矿层界面间微观缺陷,从而使得设备的光电性能从 13% 增加到 16% 左右。

2.2 钙钛矿吸光层的制备

目前,为了获得长期高效稳定的钙钛矿型太阳能电池,制备工艺方面有以下要求:成本低廉、工艺简单、可大面积制备和低温处理。钙钛矿材料的形貌设计是获得高效钙钛矿型太阳能电池的重要条件。钙钛矿薄膜的形貌和结晶度直接影响光捕获效率和短路电流密度。因此研究者通过改进制备工艺,溶剂工程和退火工程等方法来获得高质量钙钛矿薄膜。

2.2.1 制备工艺的优化

如果钙钛矿薄膜有针孔和表面覆盖率低,则会导致光吸收性能降低。钙钛矿薄膜结晶度较低,则会减少电荷载流子的产生和增加其缺陷态密度。因此,通过优化钙钛矿薄膜的制备工艺,可制备出大晶粒、无针孔、均一的钙钛矿薄膜,进而获得高效稳定的钙钛矿型太阳能电池。图 14 为钙钛矿薄膜的制备方法示意图^[108]。从图中可见钙钛矿薄膜的制备方法大概可分为 4 种,分别为一步旋涂法(OSM)、双源气相蒸

发沉积法(DSVD)、两步连续沉积法(SDM)和溶液-蒸汽辅助沉积法(VASP)。图 14(a)为一步旋涂沉积法示意图。一步旋涂沉积法是将有机卤化物和金属卤化物溶解在非质子极性溶剂中,如二甲基亚砜(DMSO),二甲基甲酰胺(DMF), γ -丁内酯(GBL),制备钙钛矿前驱体溶液。然后通过旋涂^[109]、超声喷涂^[110]和刮涂^[111]等方法在基板上覆盖一层钙钛矿前驱体液,再经过退火处理形成钙钛矿薄膜。例如,Snaith 等^[112]通过一步溶液法把 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 的 DMF 前驱体溶液旋涂在介孔 TiO_2 或 Al_2O_3 上,在 100 °C 下退火处理制备了钙钛矿薄膜。电池的光电转换效率达到 10.9%。图 14(b)为双源气相蒸发沉积法。例如,Snaith 等^[112]利用双源气相蒸发沉积法制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿薄膜。电池光电转换效率达到 15%。

两步连续沉积法制备钙钛矿薄膜是先通过旋涂法在基板上制备 PbI_2 薄膜,然后在 PbI_2 薄膜上旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的异丙醇溶液。图 14(c)为两步连续沉积法示意图。例如,Grätzel 等^[113]首次报道了两步连续沉积法制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜。在介孔 TiO_2 薄膜上旋涂 PbI_2 溶液(溶剂为 DMF),在 70 °C 下加热处理后,再把 PbI_2 薄膜浸渍在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的异丙醇溶液中,退火处理形成钙钛矿薄膜。电池效率达到 15% 以上。图 14(d)为溶液-蒸汽沉积法。例如,Grätzel 课题组^[114]研究了溶液-蒸汽辅助沉积法(VASP)制备钙钛矿薄膜。在溶液法合成钙钛矿薄膜过程中采用真空闪蒸处理,获得光滑致密,高结晶度,优良电学特性的钙钛矿薄膜。钙钛矿电池设备有效面积 1 cm^2 ,电池最大效率为 20.5%,认证效率也高达 19.6%。据报道,混合阳离子钙钛矿(例如 $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$)能有效提高钙钛矿型太阳能电池的电池性能。但是采用一步旋涂法和两步旋涂沉积法难以制备高质量的纯相的混合有机阳离子钙钛矿。因此,刘建等^[115]采用分步引入阳离子的新方法制备了纯相的混合有机阳离子钙钛矿 $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ 。首先,把 PbI_2 和 FAI 的 DMF 前驱体溶液旋涂在 PEDOT:PSS 薄膜上,退火处理形成纯相的 $(\text{FAI})_{1-x}\text{PbI}_2$ 中间产物薄膜。然后,在 $(\text{FAI})_{1-x}\text{PbI}_2$ 中间产物薄膜上旋涂 MAI 的异丙醇溶液,在 100 °C 下退火 2 h 得到纯相的 $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ 薄膜。随后,刘建课题组^[116]又采用分步引入阳离子的方法首次制备了纯相的混合阳离子钙钛矿 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 。首先把 PbI_2 和 CsI 溶解在 DMF 和 DMSO 的混合溶剂中,旋涂在 NiO 薄膜上,退火处理

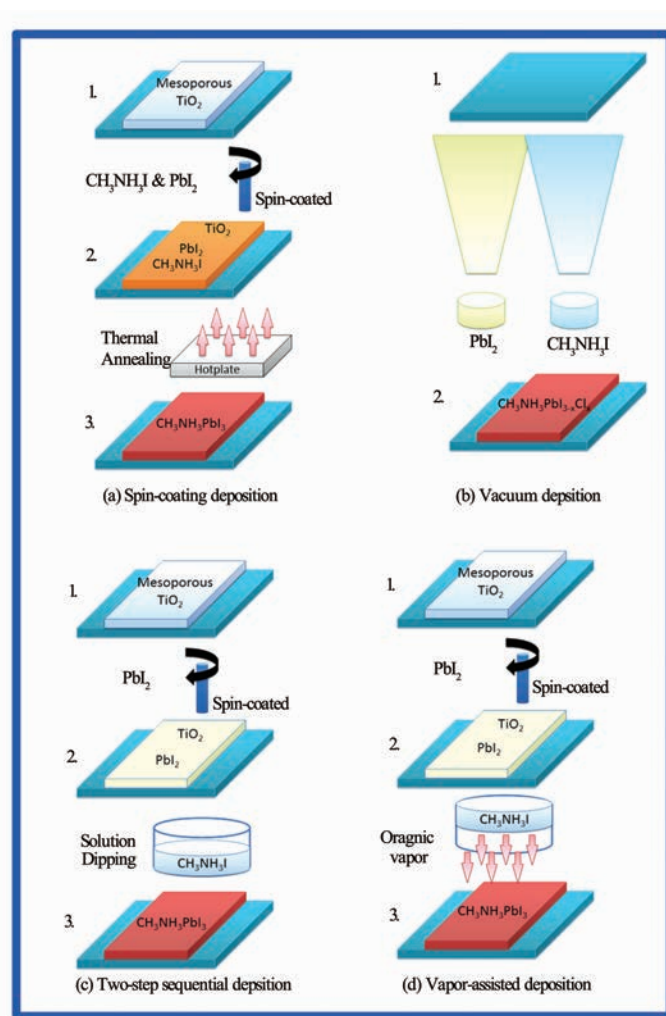


图 14 钙钛矿薄膜的制备方法(a)一步旋涂法;(b)真空沉积法;(c)两步连续沉积法;(d)气相辅助沉积法^[108]

Fig.14 Fabrication methods of perovskite films by (a) one-step spin-coating; (b) vacuum deposition; (c) two-step sequential deposition; and (d) vapour-assisted deposition^[108]

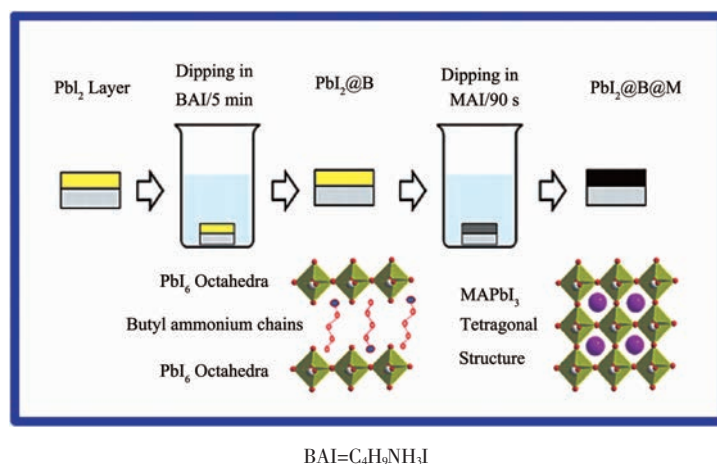
形成 $(\text{CsI})_x\text{-PbI}_2$ 薄膜。然后,把FAI溶解在异丙醇中,并加入*N*-甲基咪唑(NMI)添加剂,滴涂在 $(\text{CsI})_x\text{-PbI}_2$ 薄膜上,进行退火处理形成 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 薄膜,其平面结构钙钛矿型太阳能电池的效率高达16%。

图15是三步法制备钙钛矿薄膜的示意图。Grätzel等^[117]采用三步法制备了高结晶度的钙钛矿层薄膜。如图15所示,第一步在介孔 TiO_2 薄膜上旋涂沉积 PbI_2 薄膜;第二步把 PbI_2 薄膜浸渍到丁基碘化胺 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2\text{I}$ (BAI)的异丙醇溶液中,形成中间产物 $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ 薄膜;第三步把 $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ 薄膜浸入到甲基碘化胺 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中,甲基阳离子取代丁基阳离子,最终不稳定的 $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ 薄膜转变为更稳定的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜。上述三步法制备的钙钛矿薄膜相比两步法,薄膜具有更好的结晶度,更好的光学性能。

我们课题组采用经典的两步法合成甲氨基碘化

铅 $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$ 钙钛矿层。系统探索研究了 PbI_2 的浓度, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的浓度,旋涂参数,甲氨基碘化铅的退火温度和退火时间等对钙钛矿形貌和全固态钙钛矿敏化 ZnO-TiO_2 核壳结构纳米棒阵列光电池性能的影响。

最近,利用碘化铅(PbI_2)对钙钛矿薄膜的界面进行钝化^[118],提高钙钛矿型太阳能电池效率成为研究者关注的热点。晶界处少量的碘化铅可以显著提高其光电性能,而过多的碘化铅聚集在电池界面处会降低电池性能。目前,碘化铅钝化钙钛矿薄膜的方法一般主要有2种:一是持续长时间加热钙钛矿薄膜,使其部分分解得到碘化铅;另外一种是通过对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I/PbI}_2$ 前驱体比例得到碘化铅钝化的钙钛矿薄膜。但是这两种方法都难以精确控制碘化铅的量和碘化铅钝化层位置。最近,赵一新研究组^[119]采用

图 15 三步法制备钙钛矿薄膜的示意图^[117]Fig.15 Schematic illustration of the deposition of PbI₂@B@M perovskite film by a three-step method^[117]

气/固相反应制备钙钛矿的方法实现了碘化铅含量以及位置的精确调控。通过将氢碘酸直接加入到碘化铅溶液中,然后在甲胺气氛下旋涂样品得到了高质量的碘化铅钝化钙钛矿薄膜。通过调整氢碘酸与碘化铅的比例即可调控碘化铅的含量,并且这些碘化铅都可位于钙钛矿晶粒的界面处,实现有效钝化进而有效提高了钙钛矿薄膜的电子传输性能。钙钛矿型太阳能电池最高效率提高到了 17.74%,相比于不含碘化铅钝化层的样品效率明显提高。

基于重金属铅的钙钛矿型太阳能电池对环境污染严重且对人体有害。金属铋和锑替代铅的电池效率极低,而锡(Sn)作为一种与铅有相似离子半径的材料,也被大力探究用于钙钛矿型太阳能电池。北京大学的卞祖强及刘志伟等^[120]成功制备了一种锡含量 50%的钙钛矿型太阳能电池。由两步旋涂法制备的 CH₃NH₃Sn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ 钙钛矿薄膜展现出了致密、均匀的形貌。通过优化钙钛矿层的厚度和退火温度,可以实现最高的转化效率达 13.6%,这是目前锡基钙钛矿型太阳能电池的最高纪录。这一研究为之后的铅替代的钙钛矿型太阳能电池的研究打下了一定基础。

2.2.2 溶剂工程

由于无法精确控制钙钛矿薄膜结晶化过程,因此不可避免地会产生一些缺陷,例如针孔和晶界。优化液相法制备钙钛矿薄膜过程中的成核效果,提高钙钛矿薄膜的光滑度和电池性能成为一大热点。最近,研究者通过溶剂工程改善了钙钛矿薄膜的结晶质量和形貌。这些前驱体溶剂包括二甲基亚砜(DMSO),二甲基甲酰胺(DMF), γ -丁内酯(GBL),1-甲

基-2-吡咯烷酮(NMP)^[121]等。例如,2014 年,Seok 课题组^[6]通过溶剂工程形成了一种新的钙钛矿沉积技术。采用 γ -丁内酯和二甲基亚砜(DMSO)作为混合溶剂,随后再用甲苯处理,获得高度均一和致密的钙钛矿层。二甲基亚砜(DMSO)能延缓 PbI₂ 和 CH₃NH₃I 之间的快速反应。通过滴加反溶剂甲苯能快速除去钙钛矿薄膜中过量的 DMSO 溶剂,可以制备比较平滑的薄膜。最后在 100 °C 退火获得了均一光滑的钙钛矿层。其电池效率达到 16.2%。随后,Seok 等^[122]又采用溶剂工程制备了 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ 薄膜。引入 Br 离子提高了电池在空气中的稳定性。采用 γ -丁内酯(GBL)和二甲基亚砜(DMSO)作为混合溶剂,然后在旋涂过程中滴加甲苯溶剂,制备了钙钛矿薄膜。空穴传输层为聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)。电池结构为 FTO/致密 TiO₂/介孔 TiO₂/MAPb(I_{1-x}Br_x)₃/PTAA/Au。光电转换效率为 16.2%且很稳定。Cheng 等^[123]采用一步法制备了光滑均一的钙钛矿薄膜层,通过氯苯处理诱导钙钛矿层的快速晶化。氯苯迅速减小了钙钛矿材料在混合 DMF 溶剂中的溶解度,因此促进了钙钛矿晶体的形核和生长。这种技术制备的高效钙钛矿薄膜,其重现性好。Lee 等^[124]采用在制备过程中滴加氯苯和少量的二碘辛烷混合助剂(CB/DIO)的方法制备了高效的平面异质结钙钛矿型太阳能电池。在一步法旋涂 MAPbI₃ 的二甲基甲酰胺前驱体溶液的过程中,滴加混合助剂(CB/DIO)可帮助钙钛矿成膜。生成的钙钛矿晶粒很大,结晶度好,可形成均一光滑的钙钛矿薄膜。Yang 等^[125]通过两步法在 CH₃NH₃I 溶液中加入少量的无卤盐添加剂(醋酸氨和醋酸钠),通过优化醋酸氨添加剂的浓度,明显改

善了钙钛矿薄膜的形貌。电池效率达到 17.02%, 明显高于未加入醋酸氨的钙钛矿电池效率。醋酸钠添加剂也改善了钙钛矿薄膜的形貌。最近, 韩礼元研究组^[126]利用毛细原理结合溶剂工程开发了一种制备大面积、高结晶度钙钛矿薄膜的新方法。这种制备方法提高了原材料的利用率, 使制备的钙钛矿薄膜具有更大的晶粒尺寸和更少的结构缺陷, 且有效地调控了薄膜厚度。基于该方法制备的钙钛矿型太阳能电池的光电转化效率达到了 17.6%, 且重复性好。该法为大规模生产高效率钙钛矿型太阳电池提供了新途径, 极具商业应用前景。同时, 韩礼元等^[127]采用乙酸乙酯溶剂诱导钙钛矿薄膜快速结晶, 有效增大了钙钛矿晶粒的尺寸, 同时提高了载流子寿命。该法制备的钙钛矿薄膜无需热退火工艺。电池的光电转换效率达到 15.58%。相比需要退火处理的钙钛矿薄膜制备工艺, 此方法更有利于大面积高质量钙钛矿薄膜的制备, 具有更好的商业前景。周欢萍等^[128]首次采用乙腈作为添加剂, 把乙腈加入 PbI_2 的 DMF 溶液中, 通过调节乙腈和 PbI_2 的比例, 可改善两步法制备的钙钛矿薄膜的结晶度和光滑度。电池最高效率可达 19.7%, 平均效率达到 17.5%。

2.2.3 退火工程

钙钛矿薄膜制备通常需要热退火工艺促使钙钛矿结晶, 因此通过优化热退火工艺可获得光电性能优异的钙钛矿薄膜, 进而提高电池效率。因此目前热退火工艺的研究也成为一大热点。孟庆波课题组^[129]通过热压法退火钙钛矿薄膜, 研究了钙钛矿薄膜退火过程中压力的影响。热压法退火使薄膜更光滑致密, 针孔变少, 提高了电荷传输速率, 减少了界面电荷复合。Spiro-OMeTAD 为空穴传输层的电池效率达到 16.07%。Liu 课题组^[130]报道了一种改善钙钛矿薄膜质量的两步溶剂热辅助热退火的新方法。这种方法包括一步沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜和两步热退火处理过程。第一步退火用二甲基甲酰胺为溶剂进行热退火, 可促进溶剂辅助的前驱体离子和分子的迁移和扩散, 以此获得大晶粒钙钛矿。第二步退火为热诱导过程, 可进一步改善钙钛矿薄膜的形貌和结晶度。这种方法制备的钙钛矿型太阳能电池的效率达到了 14%。Wang 课题组^[131]研究了两种不同的退火方式对两步旋涂法制备的钙钛矿薄膜形貌和光学性能的影响。一种是将钙钛矿薄膜正置放到加热板上热退火, 另一种是将钙钛矿薄膜倒置放到加热板上加热。倒置热退火方式制备的钙钛矿薄膜针孔更少,

结晶度更高。倒置方式热退火的电池效率为 13.49%, 而正置方式热退火的电池效率只有 11.37%。

2.3 空穴传输层

在钙钛矿型太阳能电池中, 空穴传输层起到提取钙钛矿层的光生空穴并将其传输到对电极的作用。空穴传输层材料的能级需要与钙钛矿层的能级相匹配^[132]。通常采用有机小分子材料 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层, 由于 Spiro-OMeTAD 的空穴迁移率较低, 需用功能添加剂(例如, LiTFSI 、 Co(III) 、TBP 和吡啶基衍生物)对其进行修饰^[133-137]。Spiro-OMeTAD 的成本很高, 因此限制了它的进一步发展。另外, 其它一些小分子或者聚合物基空穴传输材料也被应用于钙钛矿型太阳能电池中。例如聚二氧乙基噻吩: 聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)及其衍生物^[138]、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)^[139]、聚苝类共聚合物^[140]、还原氧化石墨烯(RGO)^[141]、四硫富瓦烯衍生物(TTF-1)^[142]等。近几年来, 研究低成本、高性能空穴传输材料的新型简单制备方法成为热点。虽然基于无机空穴传输材料的钙钛矿型太阳能电池不如有机空穴传输层的电池效率高, 但是由于无机材料比有机材料具有更好的化学稳定性且制造成本更低, 因此研究者把钙钛矿型太阳能电池中的有机空穴传输材料替换为无机材料(如 CuSCN ^[143]、 Cu_2O ^[144]、 CuO_x ^[145]、 NiO_x ^[146]、 WO_3 ^[147]等)。Rao 等^[148]采用溶液法制备 CuO_x 作为反型平面钙钛矿型太阳能电池的空穴传输层。电池结构为 $\text{ITO/CuO}_x/\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCBM/C}_{60}/\text{BCP/Ag}$ 。在基于无机空穴传输材料的钙钛矿型太阳能电池中, 其电池效率目前最高, 高达 19%。北京大学化学与分子工程学院的刘志伟等^[143]首次把低成本的无机空穴传输材料 CuSCN 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿前驱体溶液混合, 通过共沉积法旋涂混合前驱体溶液, 制备出空穴传输层和钙钛矿层混合层。通过优化工艺参数, 最终获得最大光电转换效率为 18.1%, 并且电池没有滞后的 $J-V$ 曲线。由于钙钛矿薄膜具有双极性传输特性, 因此无空穴传输材料的钙钛矿型太阳能电池也能获得一定效率。刘志伟等^[149]成功制备了无空穴传输层的反型平面钙钛矿型太阳能电池。电池器件结构为 $\text{ITO}/\text{MAPbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Ag}$ 。电池具有很好的稳定性, 最高效率达到 16%。这比 NiO_x 作为空穴传输层的钙钛矿型太阳能电池效率还要高。

2.4 对电极材料

在钙钛矿型太阳能电池中, 为了获得更大的开

路电压(V_{oc}),常用具有低化学势和高功函数的金(Au)作为对电极材料。金作为对电极材料的钙钛矿型太阳能电池表现出很高的效率^[9]。但是Au的价格昂贵,增加了钙钛矿型太阳能电池的成本,不利于大规模商业应用。因此,银(Ag)^[150]、镍(Ni)^[151]、铝(Al)^[152]和铜(Cu)^[153]可替代金作为钙钛矿型太阳能电池的对电极材料。这些对电极材料不仅降低了电池制造成本而且获得了较好的光电转换效率。但是由于Ag和Cu电极在钙钛矿型太阳能电池中易被腐蚀,因此会降低电池的稳定性。另外,由于C电极的功函数与Au电极的功函数相似,因此低成本的C电极^[154-160]可替代这些金属电极作为钙钛矿型太阳能电池中的对电极。采用全印刷工艺制备基于C电极的钙钛矿型太阳能电池,不仅提高了电池的稳定性,而且适用于大规模商业生产。韩宏伟课题组^[159]成功制备了C作为对电极的钙钛矿型太阳能电池。电池结构为FTO/致密TiO₂/介孔TiO₂/介孔ZrO₂/(5-AVA)_x(MA)_{1-x}PbI₃/C。采用逐层印刷的方法在导电玻璃上涂覆介孔TiO₂纳米晶膜、介孔ZrO₂绝缘层、碳对电极层,然后再填充钙钛矿材料。

这种介观太阳能电池的制备技术不但低成本而且可采用连续生产工艺应用于商业。其电池的光电转换效率可达12.8%,而且在大气环境下光照,电池寿命长达1 000 h。马廷丽等^[160]制备了基于C作对电极的平面结构钙钛矿型太阳能电池。电池结构为FTO/ZnO/CH₃NH₃PbI₃/C。电池效率达到8%。把FTO刚性基板替换为柔性基板聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),也获得4%的效率。经过1 000次的弯曲实验后,柔性电池的效率仍可达初始值的80%。王鸣魁等^[14]制备了C作对电极的P-i-N异质结钙钛矿型太阳能电池。电池结构为FTO/TiO₂/ZrO₂/MAPbI₃/NiO/C。电池光电转换效率达到14.9%。

我们课题组把C电极材料作为ZnO@TiO₂核壳结构纳米棒阵列基钙钛矿型太阳能电池的对电极材料。并系统探索研究了C电极材料制备方法(如刮涂法和喷涂法)和C材料的厚度等对全固态钙钛矿敏化ZnO-TiO₂核壳结构纳米棒阵列光电池性能的影响。

3 钙钛矿太阳能电池的稳定性

虽然钙钛矿型太阳能电池的认证效率已经高达22.1%,但是电池稳定性依然很差。钙钛矿型太阳能电池的长期稳定性是商业化的必备条件^[161-162]。导致

钙钛矿型太阳能电池不稳定的原因主要有以下几种:① 高温退火会导致钙钛矿材料的分解;② 大气湿度环境下引起钙钛矿材料的分解;③ 紫外光照下降低了钙钛矿电池的稳定性;④ 电子传输层/CH₃NH₃PbI₃界面间发生反应;⑤ 空穴传输层Spiro-OMeTAD中的添加剂双(三氟甲基)磺酰亚胺锂(Li-TFSI)极易吸水潮解,导致钙钛矿与水分子反应,因此降低了电池的稳定性。另外,乙腈作为Li-TFSI的溶剂也容易腐蚀钙钛矿材料。

为了解决钙钛矿型太阳能电池的稳定性问题,研究人员提出了许多改善电池稳定性的策略。牛广达等^[163]首次采用Al₂O₃作为钙钛矿层的修饰材料。电池结构为FTO/TiO₂致密层/TiO₂介孔层/CH₃NH₃PbI₃/Al₂O₃/Spiro-MeOTAD/Au。引入Al₂O₃可以避免湿气对钙钛矿薄膜的降解,也避免了介孔TiO₂与空穴传输层Spiro-MeOTAD的界面接触和电荷复合。因此钙钛矿层和空穴传输层之间的Al₂O₃提高了钙钛矿型太阳能电池的稳定性。赵青等^[164]首次采用绝缘聚合物聚乙二醇(PEG)作为支架层。介孔钙钛矿型太阳能电池的结构为FTO/TiO₂致密层/介孔PEG/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。电池器件在相对湿度为70%的大气环境下放置300 h后,电池仍有较高的光电转换效率,表现出很强的抗湿性和自修复功能。因此,在潮湿的环境下,提高了钙钛矿型太阳能电池的稳定性能,电池效率可达16%左右。Chu等^[20]通过在ITO导电玻璃和空穴传输层PEDOT:PSS之间引入缓冲层氧化钼(MoO₃),提高了电池的稳定性。MoO₃有效阻止了PEDOT:PSS腐蚀ITO导电玻璃。钙钛矿型太阳能电池结构为反型平面结构(ITO/MoO₃/PEDOT:PSS/MAPbI₃/C₆₀/Bphen/Ag)。在大气环境下放置10 d后,加了MoO₃层的电池性能仅仅降低了7%,而没加入MoO₃层的电池中的ITO则完全被腐蚀。Kim等^[144]采用还原氧化石墨烯纳米片(rGO)作为空穴传输层,提高了电池的稳定性。还原氧化石墨烯纳米片(rGO)表现为中性,不会腐蚀ITO导电玻璃。rGO表面具有少量的含氧官能团,对外界水分子和氧气具有钝化能力。钙钛矿型太阳能电池结构为反型平面结构(ITO/rGO/MAPbI₃/PC₆₁BM/BCP/Ag)。这种电池稳定性更好,寿命更长。与PEDOT:PSS相比,rGO的电导率更高且与钙钛矿层的能级更匹配。

因此,rGO基电池效率(10.8%)比PEDOT:PSS基电池效率(9.14%)更高。空穴传输层Spiro-OMeTAD中的P型掺杂剂易腐蚀钙钛矿材料,导致

电池稳定性不足。刘建等^[142]首次采用无掺杂剂的四硫富瓦烯衍生物(TTF-1)作为钙钛矿型太阳能电池的空穴传输材料。与 P 型掺杂剂掺杂的 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料相比, TTF-1 基钙钛矿型太阳能电池的稳定性得到很大的提高, 而且电池效率可与之媲美。韩礼元课题组^[137]采用无腐蚀性的吡啶衍生物添加剂添加到 Spiro-OMeTAD 中作为钙钛矿型太阳能电池的空穴传输材料, 其钙钛矿型太阳能电池的稳定性也明显提高。

用化学稳定性好的金属氧化物材料替代聚合物材料作为钙钛矿型太阳能电池中的空穴传输层可提高电池的稳定性。杨阳课题组^[21]采用 p 型 NiO_x 和 n 型 ZnO 分别作为钙钛矿型太阳能电池的空穴传输层和电子传输层。不仅提高了钙钛矿型电池的稳定性, 而且整个电池制备过程基于全溶液的方法, 可用于大规模卷对卷工艺制备。这种基于全金属氧化物的电荷传输层的钙钛矿型太阳能电池(ITO/ NiO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ZnO}/\text{Al}$)的效率可达 16.1%。

通过对钙钛矿型太阳能电池器件的封装, 可一定程度上阻碍湿气进入电池中降解钙钛矿材料, 进而提高了钙钛矿型太阳能电池的稳定性。最近, Bella 等^[165]通过在室温条件下快速光诱导自由基聚合反应的方法在钙钛矿型太阳能电池器件表面包覆了一层氟化光敏聚合物。这层超疏水聚合物材料赋予了钙钛矿型太阳能电池正面部分具有自清洁的功能且背面部分具有超疏水特性, 可免受大气环境中水汽的干扰。这种钙钛矿型太阳能电池在标准光照下效率高达 19%。在大气环境条件下, 长达 6 个月的系列老化测试表明, 钙钛矿型太阳能电池的各种性能都很稳定。Grätzel 课题组 Saliba 等^[166]将稳定的氧化态铷离子(Rb^+)引入钙钛矿晶格中, 小面积钙钛矿型太阳能电池效率达到 21.6%的稳定效率, 平均效率为 20.02%。研究人员对这种钙钛矿型太阳能电池上进行器件封装。在 85 °C, 全太阳光下辐照 500 h, 电池效率仍可达到初始效率的 95%。

为获得更高稳定性的钙钛矿型太阳能电池, 我们课题组系统研究了不同的空气湿度, 封装方法(多层膜封装或盂式封装)等对全固态钙钛矿敏化 ZnO-TiO_2 核壳结构纳米棒阵列光电池性能的影响。

4 总结与展望

近年来, 由于钙钛矿材料具有高的吸光系数和高的电荷载流子迁移率, 因此钙钛矿型太阳能电池

受到国内外学者的青睐。目前, 钙钛矿型太阳能电池的最高效率达到 22.1%, 效率已经超过了非晶硅电池效率, 可与多晶硅电池效率相媲美。通过设计新型器件结构; 选择合适的电子传输层材料, 并进行掺杂和界面修饰; 改善钙钛矿光吸收层薄膜形貌和结构; 选择与钙钛矿层能级相匹配的空穴传输材料; 选择低成本的对电极材料等策略, 提高钙钛矿型太阳能电池的光电性能。但是, 钙钛矿型太阳能电池走向商业化还有一定的距离。电池中的钙钛矿材料易遭受大气环境下的水分, 氧气及紫外光照的影响, 导致其分解, 引起电池效率下降。钙钛矿型太阳能电池的稳定性差, 阻碍了其商业化的进程。虽然电池的封装工艺可以提高电池的稳定性问题, 但是这也增加了钙钛矿型太阳能电池的制作成本。

因此, 从本质上解决电池的稳定性问题, 需要从以下几个方面着手, 例如选择合适的对电极材料, 空穴传输材料和电子传输材料等; 通过制备工艺的优化, 包括溶剂工程和退火工程等来改善钙钛矿材料的形貌和结构, 提高钙钛矿材料的光学性能和化学稳定性, 从而获得高稳定性高效的太阳能电池。在钙钛矿型太阳能电池中, 丝网印刷法, 旋涂法, 卷对卷印刷工艺制备技术可低温制备, 而且制造成本低廉, 为钙钛矿型太阳能电池的产业化和应用打下良好的基础。采用基于低温技术的卷对卷工艺大规模生产高效稳定的钙钛矿太阳能电池, 是将来的一大发展趋势。

参考文献:

- [1] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(17): 6050-6051
- [3] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. *Nanoscale*, **2011**, *3*(10): 4088-4093
- [4] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. *Sci. Rep.*, **2012**, *2*:591-598
- [5] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. *Nature*, **2013**, *499*(7458): 316-319
- [6] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. *Nat. Mater.*, **2014**, *13*(9): 897-903
- [7] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. *Nat. Photonics*, **2014**, *8*(7):506-514
- [8] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. *Science*, **2015**, *348*(6240):1234-1237
- [9] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*(6):1989-1997

- [10]Bi D, Yi C, Luo J, et al. *Nat. Energy*, **2016**,**1**:16142-16147
- [11]Chung I, Lee B, He J, et al. *Nature*, **2012**,**485**(7399):486-489
- [12]Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. *Science*, **2012**,**338**(6107):643-647
- [13]Cao K, Zuo Z, Cui J, et al. *Nano Energy*, **2015**,**17**:171-179
- [14]Xu X, Liu Z, Zuo Z, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**(4):2402-2408
- [15]Son D Y, Bae K H, Kim H S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**(19):10321-10328
- [16]Kim H S, Lee J W, Yantara N, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**(6):2412-2417
- [17]Qiu J, Qiu Y, Yan K, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(8):3245-3248
- [18]Gao X, Li J, Baker J, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(48):6368-6371
- [19]Zhu Q, Bao X, Yu J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(4):2652-2657
- [20]Hou F, Su Z, Jin F, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**(21):9427-9432
- [21]You J, Meng L, Song T B, et al. *Nat. Nanotech.*, **2016**,**11**(1):75-81
- [22]Chen W, Wu Y, Yue Y, et al. *Science*, **2015**,**350**(6263):944-948
- [23]Meng T, Liu C, Wang K, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(3):1876-1883
- [24]Zhang J, Pauporte T. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(27):14919-14928
- [25]Dong Q, Shi Y, Wang K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(19):10212-10217
- [26]Ke W, Fang G, Liu Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(21):6730-6733
- [27]Hwang I, Yong K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(6):4226-4232
- [28]Yue Y, Umeyama T, Kohara Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**(40):22847-22854
- [29]Guillemin S, Appert E, Roussel H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(37):21694-21703
- [30]Li C, Li Y, Xing Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(28):15117-15122
- [31]Giordano F, Abate A, Baena J P C, et al. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**:10379-10385
- [32]Chen C, Cheng Y, Dai Q, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:17684-17696
- [33]Kim I S, Haasch R T, Cao D H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(37):24310-24314
- [34]Choi J M, Song S, Hörantner M T, et al. *ACS nano*, **2016**, **10**(6):6029-6036
- [35]Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(3):1142-1147
- [36]Ke W, Fang G, Wang J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(18):15959-15965
- [37]Su T S, Hsieh T Y, Hong C Y, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:16098-16106
- [38]Zanoni K P S, Amaral R C, Murakami Iha N Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(13):10421-10428
- [39]Bera A, Wu K, Sheikh A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(49):28494-28501
- [40]Yella A, Heiniger L P, Gao P, et al. *Nano Lett.*, **2014**,**14**(5):2591-2596
- [41]Son D Y, Im J H, Kim H S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(30):16567-16573
- [42]Liu D, Kelly T L. *Nat. Photonics*, **2014**,**8**(2):133-138
- [43]Li Y, Wang J, Kong Y, et al. *Sci. Rep.*, **2016**,**6**:19187-19196
- [44]Sun J, Bian J, Chen L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**276**:782-786
- [45]Li C, Fang G, Li J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(4):990-995
- [46]Devaraj R, Venkatachalam K, Razad P M. *J. Mater. Sci-Mater. Electron.*, **2016**,**27**(4):4011-4018
- [47]Lockett A M, Thomas P J, O'Brien P. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(14):8089-8094
- [48]Liu Z, Lei E, Ya J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**(12):6415-6420
- [49]Zhong M, Guo W M, Li C L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**, doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.154
- [50]ZHU Qing(朱清), TU Luo(涂洛), ZHOU Xing-Fu(周幸福). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(8):1319-1326
- [51]Guarnera S, Abate A, Zhang W, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**,**6**(3):432-437
- [52]REN Xin(任鑫), CAO Jiao(曹娇), YUAN Shuai(袁帅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(8):1863-1874
- [53]Kumar S, Dhar A. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(28):18309-18320
- [54]Li X, Dai S M, Zhu P, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(33):21358-21365
- [55]Sarkar A, Jeon N J, Noh J H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(30):16688-16693
- [56]Dkhissi Y, Meyer S, Chen D, et al. *ChemSusChem*, **2016**,**9**(7):687-695
- [57]Bi D, Boschloo G, Schwarzmüller S, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(23):11686-11691
- [58]Mahmood K, Swain B S, Amassian A. *Adv. Energy Mater.*, **2015**,**5**(17):1500568-1500579

- [59]ZHONG Min(钟敏), GE Hong-Liang(葛洪良), WANG Han(王翰), et al. *China Patent*, 200710071294.7, 2010-02-24.
- [60]SHENG Dan(盛丹), ZHONG Min(钟敏), LIU Si-Min(刘思敏), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀土金属材料与工程), **2012**,**41**:110-113
- [61]GE Hong-Liang(葛洪良), ZHONG Min(钟敏), WANG Han(王翰), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀土金属材料与工程), **2010**,**39**:107-110
- [62]HE Wei-Qiao(何为桥), ZHONG Min(钟敏), WANG Han(王翰), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀土金属材料与工程), **2010**,**39**:320-323
- [63]REN Liu-Feng(任柳峰), ZHONG Min(钟敏), WANG Han(王翰), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2008**,**36**(3):97-100
- [64]Zhang L, Zhong M, Ge H L. *Appl. Surf. Science*, **2011**,**258**(4):1551-1554
- [65]Zhang L, Ge H L, Zhong M. *Adv. Mater. Res.*, **2012**,**562-564**:250-254
- [66]Zhong M, Sheng D, Li C L, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**,**121**:22-27
- [67]ZHONG Min(钟敏), GUO Wen-Ming(郭文明), SHENG Dan(盛丹). *China Patent*, 201310296210.5, 2016-04-13.
- [68]ZHONG Min(钟敏), LI Chan-Lun(李禅轮). *China Patent*, 201310306421. 2.2014-12-25.
- [69]Wang R, Tan H, Zhao Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(20):7313-7318
- [70]Yang Z, Ren J, Zhang Z, et al. *Chem. Rev.*, **2015**,**115**(11):5159-5223
- [71]Wang Y, Zheng Y Z, Lu S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(11):6093-6101
- [72]Wang R, Xu X, Zhang Y, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**(25):11082-11092
- [73]Mali S S, Shim C S, Park H K, et al. *Chem. Mater.*, **2015**,**27**(5):1541-1551
- [74]Wang M, Huang C, Cao Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**94**(26):263506-263509
- [75]Li S Z, Gan C L, Cai H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**90**(26):263106-263109
- [76]Mahmood K, Swain B S, Amassian A. *Nanoscale*, **2015**,**7**(30):12812-12819
- [77]Súenz-Trevizo A, Amézaga-Madrid P, Pizá-Ruiz P, et al. *Mater. Charact.*, **2015**,**105**:64-70
- [78]Lei J, Liu S, Du K, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**171**:66-71
- [79]Kwiatkowski M, Bezverkhyy I, Skompska M. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(24):12748-12760
- [80]Hernández S, Cauda V, Hidalgo D, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**,**615**:S530-S537
- [81]Ji X, Liu W, Leng Y, et al. *J. Nanomater.* **2015**:647089-647094
- [82]Hernández S, Cauda V, Chiodoni A, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(15):12153-12167
- [83]Kwiatkowski M, Bezverkhyy I, Skompska M. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(24):12748-12760
- [84]Yeh M H, Lin L Y, Chou C Y, et al. *Nano Energy*, **2013**,**2**(5):609-621
- [85]ZHONG Min(钟敏), LI Hong(李红), WEI Zhi-Hao(韦之豪), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀土金属材料与工程), **2012**,**41**(S3):623-626
- [86]WEI Zhi-Hao(韦之豪), ZHONG Min(钟敏), DAI Pei-Pei(代佩佩), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀土金属材料与工程), **2012**,**41**(6):599-603
- [87]ZHONG Min(钟敏), WEI Zhi-Hao(韦之豪), SI Pin-Zhan(司平占), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2010**,**38**(1):68-73
- [88]Zhong M, Yu J J, Wei Z H, et al. *Adv. Mater. Res.*, **2012**,**562-564**:260-264
- [89]Wei Z H, Zhong M, Deng Y. *Adv. Mater. Res.*, **2012**,**562-564**:255-259
- [90]Pathak S K, Abate A, Ruckdeschel P, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**(38):6046-6055
- [91]Wang J, Qin M, Tao H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2015**,**106**(12):121104-121109
- [92]Zhang H, Shi J, Xu X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(40):15383-15389
- [93]Zhang X, Bao Z, Tao X, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(109):64001-6400
- [94]Zhou H, Chen Q, Li G, et al. *Science*, **2014**,**345**(6196):542-546
- [95]Wang J T W, Ball J M, Barea E M, et al. *Nano Lett.*, **2014**,**14**(2):724-730
- [96]Wojciechowski K, Stranks S D, Abate A, et al. *ACS Nano*, **2014**,**8**(12):12701-12709
- [97]Zuo L, Gu Z, Ye T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(7):2674-2679
- [98]Han G S, Chung H S, Kim B J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(17):9160-9164
- [99]Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**(30):16651-16659
- [100]Shih Y C, Wang L Y, Hsieh H C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(17):9133-9136
- [101]Li B, Chen Y, Liang Z, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(114):94290-94295
- [102]Dong H P, Li Y, Wang S F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(18):9999-10004
- [103]Li X, Dar M I, Yi C, et al. *Nat. Chem.*, **2015**,**7**(9):703-711

- [104]Cao J, Yin J, Yuan S, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**(21):9443-9447
- [105]Yang D, Zhou X, Yang R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**,**9**(10):3071-3078
- [106]Liu Z, Chen Q, Hong Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(17):11076-11083
- [107]Cojocaru L, Uchida S, Sanehira Y, et al. *Chem. Lett.*, **2015**,**44**(5):674-676
- [108]Ma Y, Wang S, Zheng L, et al. *Chin. J. Chem.*, **2014**,**32**(10):957-963
- [109]Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. *Sci. Rep.*, **2012**,**2**:591-598
- [110]Barrows A T, Pearson A J, Kwak C K, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(9):2944-2950
- [111]Deng Y, Peng E, Shao Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**(5):1544-1550
- [112]Liu M, Johnston M B, Snaith H J. *Nature*, **2013**,**501**(7467):395-398
- [113]Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. *Nature*, **2013**,**499**(7458):316-319
- [114]Kwon Y S, Lim J, Yun H J, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(4):1454-1460
- [115]Liu J, Shirai Y, Yang X, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**:4918-4923
- [116]Huang J, Xu P, Liu J, et al. *Small*, **2017**,**13**:1603225-1603234
- [117]Dualet A, Gao P, Seok S I, et al. *Chem. Mater.*, **2014**,**26**(21):6160-6164
- [118]Chen Q, Zhou H, Song T B, et al. *Nano Lett.*, **2014**,**14**(7):4158-4163
- [119]Zhang T, Guo N, Li G, et al. *Nano Energy*, **2016**,**26**:50-56
- [120]Li Y, Sun W, Yan W, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**6**(24):1601353-1601360
- [121]Chen J, Xiong Y, Rong Y, et al. *Nano Energy*, **2016**,**27**:130-137
- [122]Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. *Nature Mater.*, **2014**,**13**(9):897-903
- [123]Xiao M, Huang F, Huang W, et al. *Angew. Chem.*, **2014**,**126**(37):10056-10061
- [124]Kim H, Jeong H, Lee J K. *Chem. Asian J.*, **2016**,**11**(17):2399-2405
- [125]Wu Q, Zhou P, Zhou W, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(24):15333-15340
- [126]Ye F, Chen H, Xie F, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**,**9**(7):2295-2301
- [127]Yin M, Xie F, Chen H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(22):8548-8553
- [128]Li L, Chen Y, Liu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(44):9862-9868
- [129]Xiao J, Yang Y, Xu X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(10):5289-5293
- [130]Li Y, Cooper J K, Buonsanti R, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**,**6**(3):493-499
- [131]Dong G, Yang Y, Sheng L, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(50):44034-44040
- [132]CHAI Lei(柴磊), ZHONG Min(钟敏). *Chin. J. Phys.*(物理学报), **2016**,**65**(23):12-26
- [133]Chen L, Tang F, Wang Y, et al. *Nano Res.*, **2015**,**8**(1):263-270
- [134]Nguyen W H, Bailie C D, Unger E L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(31):10996-11001
- [135]Burschka J, Dualet A, Kessler F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(45):18042-18045
- [136]Zhang H, Shi Y, Yan F, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(39):5020-5022
- [137]Yue Y, Salim N, Wu Y, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**:10738-10743
- [138]YANG Zhi-Sheng(杨志胜), YANG Li-Gong(杨立功), WU Gang(吴刚) et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**(06):627-632
- [139]Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. *Science*, **2015**,**348**(6240):1234-1237
- [140]Zhu Z, Bai Y, Lee H K H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**(46):7357-7365
- [141]Yeo J S, Kang R, Lee S, et al. *Nano Energy*, **2015**,**12**:96-104
- [142]Liu J, Wu Y, Qin C, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**:2963-2967
- [143]Ye S, Sun W, Li Y, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**(6):3723-3728
- [144]Chatterjee S, Pal A J. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**(3):1428-1437
- [145]Zuo C, Ding L. *Small*, **2015**,**11**(41):5528-5532
- [146]Zhang H, Cheng J, Lin F, et al. *ACS Nano*, **2015**,**10**(1):1503-1511
- [147]Li Z. *Chem. Lett.*, **2015**,**44**:1140-1141.
- [148]Rao H, Ye S, Sun W, et al. *Nano Energy*, **2016**,**27**:51-57
- [149]Li Y, Ye S, Sun W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(36):18389-18394
- [150]Liu X, Tsai K W, Zhu Z, et al. *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**,**3**(13):10600122(9 pages)
- [151]Jiang Q, Sheng X, Shi B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**(45):25878-25883
- [152]Chiang C H, Wu C G. *Nat. Photonics*, **2016**,**10**(3):196-200
- [153]Deng Y, Dong Q, Bi C, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**6**:1600372(6 pages)

- [154] Xu X, Liu Z, Zuo Z, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**(4):2402-2408
- [155] Cao K, Zuo Z, Cui J, et al. *Nano Energy*, **2015**,**17**:171-179
- [156] Zhang L, Liu T, Liu L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(17):9165-9170
- [157] Liu L, Mei A, Liu T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(5):1790-1793
- [158] Ku Z, Rong Y, Xu M, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**(11):3132-3137
- [159] Mei A, Li X, Liu L, et al. *Science*, **2014**,**345**(6194):295-298
- [160] Zhou H, Shi Y, Wang K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(9):4600-4605
- [161] JIANG Wen-Long(姜文龙), ZHOU Wei(周伟), YING Ji-Fei(应纪飞), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2017**,**32**(1):96-100
- [162] GUO Xu(郭旭东), NIN Guang-Da(牛广达), WANG Li-Duo(王立铎). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2014**,**73**(3):211-218
- [163] Niu G, Li W, Meng F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(3):705-710
- [164] Zhao Y, Wei J, Li H, et al. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**:10228-10237
- [165] Bella F, Griffini G, Correa-Baena J P, et al. *Science*, **2016**,**354**(6309):203-213
- [166] Saliba M, Matsui T, Domanski K, et al. *Science*, **2016**,**354**(6309):206-209