

新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

宋志浩 王世荣 肖殷 李祥高

Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells

Song Zhi-Hao Wang Shi-Rong Xiao Yin Li Xiang-Gao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 033301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.033301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.033301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效率钙钛矿太阳电池发展中的关键问题

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials for application at perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

钙钛矿太阳电池综述

A review of the perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

Pre-synthesized quantum dots deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究

Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

专题: 新型太阳能电池

编者按 太阳能光伏发电是解决目前日益严重的能源与环境问题的一种有效手段. 经过数十年的发展, 电池的种类从传统的晶硅电池发展到各类新型太阳能电池, 包括半导体薄膜电池、有机薄膜电池、敏化电池以及钙钛矿电池等. 特别是钙钛矿太阳能电池, 在短短几年内实现了光电转换效率的飙升, 被 Science 评为“2013 年十大科学突破”之一, 成为目前新型太阳能电池的研究热点之一. 新型太阳能电池的快速发展不仅有效促进了材料和器件设计, 加深了对复杂体系的电荷产生、运输过程的研究, 增强了不同光电领域的交叉发展, 也成为一门新兴的材料和光电交叉学科.

本刊特组织“新型太阳能电池”专题, 这些论文对各类新型电池的工作机理、关键材料和器件设计等方面进行了创新研究和发展现状介绍. 我们希望, 通过对传统和各类新型太阳能电池的深入研究, 能够加速实现低成本、高效率地利用太阳能.

最后, 感谢所有作者、评审专家和本期责任编辑对专题的支持和所付出的辛勤劳动.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 孟庆波)

新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展*

宋志浩 王世荣 肖殷 李祥高†

(天津大学化工学院, 天津 300072)

(天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

(2014 年 10 月 20 日收到; 2014 年 11 月 27 日收到修改稿)

钙钛矿太阳能电池是一种全新的全固态薄膜电池. 报道的能量转换效率已提高到 19.3%, 成为可再生能源领域的热点研究方向. 空穴传输材料是构成高效钙钛矿太阳能电池的重要组成部分之一. 本文介绍了钙钛矿太阳能电池的基本结构, 对空穴传输材料的分子结构、能级水平和迁移率等对电池性能的影响进行了详细的总结和评述.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 空穴传输材料, spiro-OMeTAD, 能量转换效率

PACS: 33.15.-e, 88.40.H-, 61.82.Fk

DOI: 10.7498/aps.64.033301

1 引言

近年来, 甲基胺与卤化铅合成的钙钛矿型结晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, X 为卤素) 作为光吸收剂的固态薄膜太阳能电池获得了突破性进展. 2009 年, Miyasaka 小组首次将钙钛矿型的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 作为光吸收剂引入到染料敏化

太阳能电池中, 电池的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 最高达到了 3.8%^[1]. 由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 在电解液中稳定性差, 2012 年, Kim 等在固态介观敏化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池中使用 2, 2', 7, 7'-四 [*N*, *N*-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二芴 (2, 2', 7, 7'-tetrakis (*N*, *N*-p-dimethoxy-phenylamino)-9, 9'-spirobifluorene, spiro-OMeTAD) 代替液态电解

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2012AA030307) 和天津市科技支撑计划重点资助项目 (批准号: 13ZCZDGX00900) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lixianggao@tju.edu.cn

质, 电池PCE达到了9.7%^[2]. 目前, 基于spiro-OMeTAD作为空穴传输层的钙钛矿电池的PCE已经提高到19.3%^[3], 显示极具潜力的应用前景. 在钙钛矿电池中, 空穴传输层具有优化界面、调节能级匹配性等作用, 有助于获得更高的能量转化效率已得到了普遍认同. 本文重点对空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进行分析总结, 按照分子结构对其进行了分类, 基于开路电压、短路电流、填充因子及效率等重要参数评价其结构对电池性能的影响.

2 钙钛矿太阳能电池的基本结构

2.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的晶体结构及性质

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的晶体结构属于钙钛矿型. 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的晶胞中, 体积较大的8个 CH_3NH_3^+ 在三维空间内形成一个立方体, Pb^{2+} 占据立方体体心的位置, 6个卤素负离子位于立方体的面心.

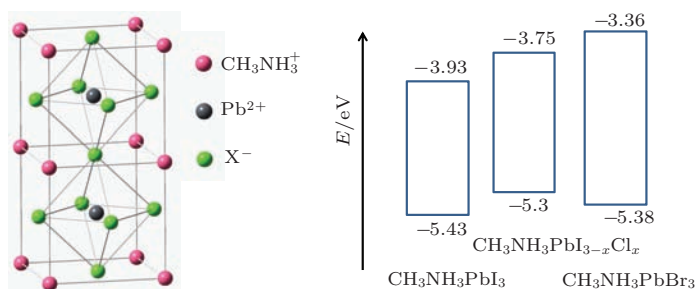


图1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的晶体结构^[4] 和能级^[3,5]

2.2 钙钛矿太阳能电池的基本结构

目前, 钙钛矿太阳能电池有介观敏化结构、介观-超结构 (meso-superstructured solar cell, MSSC)、平面异质结结构和反型结构.

介观敏化结构的钙钛矿电池具有和固态染料敏化太阳能电池 (dye sensitized solar cells, DSSCs) 相似的结构^[2]: 钙钛矿吸收材料填充到介孔 TiO_2 的空隙内, 之后空穴传输材料涂布在钙钛矿层之上, 最后蒸镀上金属电极完成电池结构的构建. 在这种结构中, TiO_2 起到支撑和传输电子的作用. Snaith 小组^[10] 使用纳米孔 Al_2O_3 代替介观敏化钙钛矿电池中的介孔 TiO_2 , 发现电池也能很好地实现光电转换, 他们将其命名介观-超结构 (MSSC)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的价带能级都很相近, 都在 -5.4 eV 左右. 卤素离子的不同主要影响其导带能级, 因此导致其带隙 E_g 存在一定差异. 文献报道 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的带隙一般在 1.5 — 1.55 eV 之间. Br 的引入则对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的带隙影响很大^[6], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 的带隙 E_g (eV) 与 x 的关系为

$$E_g(x) = 1.57 + 0.39x + 0.33x^2. \quad (1)$$

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在 280 — 820 nm 的可见区和近红外区域具有强烈的吸收^[7-9], 是优秀的光吸收剂; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 具有双极性传输特性, 其本身既可以传输电子^[10], 又可以传输空穴^[11], 这使得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 可以应用于多种不同结构的太阳能电池. 此外, 相比于一般有机太阳能电池中激子扩散长度只有数十纳米而言, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的电子和空穴扩散长度都超过了 100nm ^[12], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中的激子扩散长度可超过 $1\ \mu\text{m}$ ^[13]. 正是由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 具有以上特点, 才使它成为一种高效的太阳能电池光吸收剂.

钙钛矿电池. 平面异质结结构的钙钛矿电池不使用介孔层, 通过真空蒸镀^[14] 或旋涂^[15] 的方法, 使钙钛矿层和致密 TiO_2 直接接触, 之后再沉积空穴传输层和金属电极. 平面异质结钙钛矿电池还可以以反型形式^[16] 制备. 在这种结构中, 钙钛矿在光照后产生的空穴通过空穴传输材料传输到 ITO, 而电子则通过富勒烯衍生物传输到金属电极. 这种结构的优势在于有机电子传输材料替代 TiO_2 可以避免高温退火工艺^[17,18], 同时更有利于柔性器件的制备.

在这些电池中, 钙钛矿层都是作为活性层吸收太阳光, 通过两种可能的方式产生自由电荷^[19]: 1) 光照下热力学能直接将束缚在一起的电子和空穴分离; 2) 受束缚的电子/空穴对分别在电子传输材

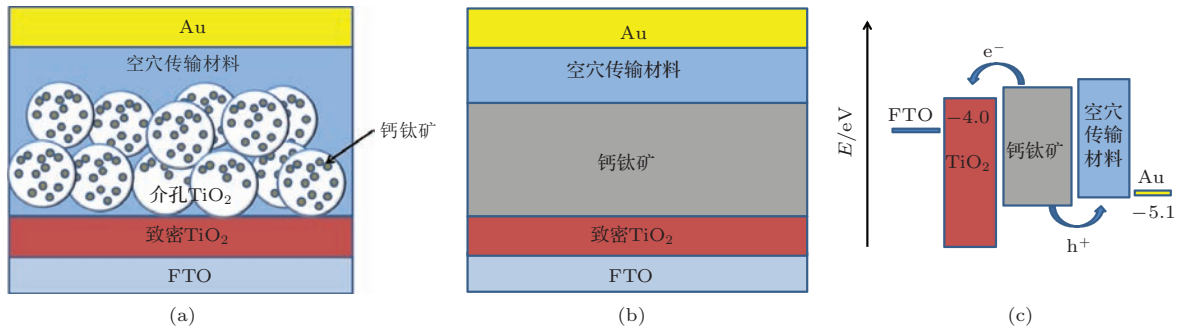


图2 介观敏化和平面异质结钙钛矿电池结构和各功能层能级图 (a) 介观敏化钙钛矿电池结构; (b) 平面异质结钙钛矿电池结构; (c) 介观敏化和平面钙钛矿电池中各功能层的能级图

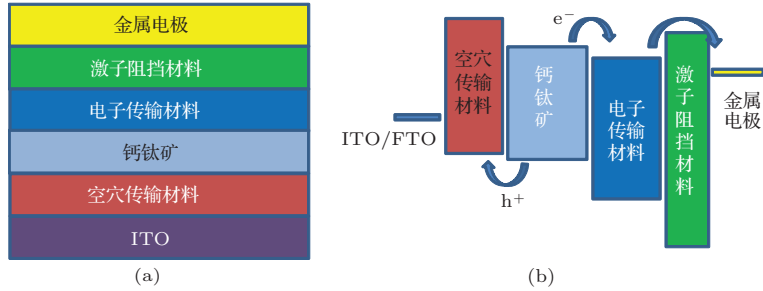


图3 反型钙钛矿太阳能电池结构和各功能层能级图 (a) 反型钙钛矿电池结构; (b) 反型钙钛矿电池中各功能层能级图

料/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ /空穴传输材料界面分离成自由电荷. 之后自由电子和空穴分别传输到对应电极, 通过外电路形成电流. 由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 本身可以传输空穴, Etgar 等^[20] 首次制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 异质结太阳能电池, 其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 起着光吸收和空穴传输的双重作用, 这种简单结构的电池得到了 5.5% 的 PCE. 孟庆波等通过使用两步顺序沉积的方法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 将这种结构的电池效率提高到 10.49%^[11].

3 空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

选择合适的空穴传输材料插入钙钛矿和金属电极之间, 可以改善肖特基 (Schottky) 接触^[21], 促使电子和空穴在功能层界面分离, 减少电荷复合, 同时有利于空穴传输, 提高电池性能.

钙钛矿太阳能电池的 PCE 通常在 AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 模拟阳光下测得, 它和电池的短路电流 (short circuit current, J_{SC})、开路电压 (open circuit voltage, V_{OC}) 和填充因子 (fill factor, FF) 等关系为

$$\text{PCE} = (V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}} \times \text{FF})/P_{\text{in}}, \quad (2)$$

其中 P_{in} 代表入射光的能量. J_{SC} , V_{OC} 和 FF 都和空穴传输材料的性质密切相关. 理想的空穴传输材料应该有高空穴迁移率^[22]; 最高占有轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级应该在 -5.1 — -5.3 eV 之间, 这是因为空穴传输材料的 HOMO 能级要在钙钛矿的价带能级之上才有利于空穴由钙钛矿层向空穴传输层转移, Polander 等^[23] 的研究表明空穴传输材料的 HOMO 能级低于 -5.3 eV 会严重影响电池的 PCE, 而 HOMO 能级过高也会使 V_{OC} 降低. 此外, 空穴传输材料具有稳定的热力学和光学性质会有助于提高电池的稳定性. 对于介观敏化结构的钙钛矿电池, 空穴传输材料还应该能够有效填充到介孔相以提高器件效率.

3.1 spiro-OMeTAD 在钙钛矿电池中的应用

spiro-OMeTAD 是最早应用于钙钛矿电池中的小分子空穴传输材料^[2], 经常被用作参比同新开发的空穴传输材料作比较. 未掺杂的 spiro-OMeTAD 的空穴迁移率和电导率都比较低, 数量级分别在 $10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ ^[24] 和 $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[25]. spiro-OMeTAD 最初用在固态染料敏化太阳能电池中时, 电池效率并不理想,

后来通过掺杂 4-叔丁基吡啶 (4-tert-butylpyridine, TBP) 和二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, Li-TFSI), 使得电池效率有所提高^[26]. TBP 可以有效抑制电荷复合, Li-TFSI 的引入会使空穴传输层载流子密度增加, 形成 p 掺杂, 极大地提高空穴传输层的空穴迁移率和电导率^[24,27]. 三(2-(1H 吡唑-1-基)吡啶)合钴 (tris(2-(1Hpyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III), FK102) 也可以将空穴传输层的电导率提高一个数量级, 减小电池的串联电阻, 从而实现电池效率的提高^[25]. 目前, 已见报道的高效率钙钛矿电池多延续固态 DSSCs 的做法, 采用 TBP 和 Li-TFSI 进行 p 掺杂的 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料^[3,14,28].

2012 年, Kim 等^[2]首次将 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料应用于介观敏化钙钛矿电池中, 将制备好的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 旋涂到介孔 TiO_2 上作为光吸收层, 得到器件的 PCE 达到 9.7%, 他们发现器件的 V_{OC} 和 FF 受介孔 TiO_2 层膜厚影响较大, 最终选定的 TiO_2 膜厚为 0.6 μm . 稳定性测试表明, 虽然 J_{SC} 会有所下降, 但是 FF 的增加使得电池在空气中放置 200 h 后, 初始 PCE 增长约 14%, 达到约 8%, 直到测试时间达到 500 h, J_{SC} , V_{OC} , FF 和 PCE 仍基本保持稳定.

Snaith 小组使用约 150 nm 厚的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 作为光吸收层, 将介观敏化结构电池中的介孔 TiO_2 换成 Al_2O_3 , 制备了结构为 FTO/致密 TiO_2 /纳米孔 Al_2O_3 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ /spiro-OMeTAD/Ag 的钙钛矿电池, 电池的 PCE 达到 10.9%^[10], 后来通过优化 Al_2O_3 层的厚度, PCE 进一步提高到 12.3%^[29]. 这种电池结构与介观敏化电池很类似, 但是其中的 Al_2O_3 并不能起到电子传输的作用, 而是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 起到了光吸收和电子传输的双重作用.

2013 年, Grätzel 小组改进了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的制备方法: 先将 PbI_2 旋涂到介孔 TiO_2 薄膜上, 之后将该薄膜浸入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 使钙钛矿层的形貌更加可控, 制备的结构为 FTO/致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /spiro-OMeTAD/Au 的介观敏化钙钛矿电池的 PCE 达到 15%^[28].

随后 Snaith 小组没有使用纳米支架结构, 通过真空蒸镀的方法得到钙钛矿光吸收层, 制备了 FTO/致密 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ /spiro-OMeTAD/Ag 结构的平面异质结电池, 电池的最高 PCE 达到 15.4%^[14]. 这项工作表明, 钙钛矿即使应用在简单的平面异质结电池结构中, 也可以得到很高的效率.

2014 年, Yang 小组^[3]采用聚乙氧基乙烯亚胺 (polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 对 ITO 进行了表面修饰, 通过钇掺杂 TiO_2 增强其电子提取和传输能力, 使用锂和钴共掺杂的 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料, 同时在相对湿度 $30\% \pm 5\%$ 的条件下使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 沉积到 TiO_2 上, 制备了 ITO/致密 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD/Au 结构的平面异质结钙钛矿电池, 得到 19.3% 的 PCE. 部分以 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的高效钙钛矿电池的光电性能见表 1.

由于 spiro-OMeTAD 在钙钛矿电池中得到很好的应用, 人们仍对其衍生物也进行了研究, 以期得到更好的效果. Jeon 等^[30]合成表征了三种 spiro-OMeTAD 的衍生物, 通过改变 spiro-OMeTAD 中四个三芳胺基团上两个取代甲氧基的相对位置来调节材料的光电性质. 甲氧基位置的变化对 spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级和最低空轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级产生了影响. 间位取代的 pm-spiro-OMeTAD

表 1 部分以 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的高效钙钛矿电池的性能参数

光吸收剂	电池类型	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	年份	文献
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	17.6	0.888	0.62	9.7	2012	[2]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	介观-超	17.8	0.98	0.63	10.9	2012	[10]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	20.0	0.993	0.73	15.0	2013	[28]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	平面	21.5	1.07	0.67	15.4	2013	[14]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	平面	22.75	1.13	0.75	19.3	2014	[3]

由于不能形成稳定的共振结构, 相比常用的 pp-spiro-OMeTAD, 其 HOMO 能级下降了 0.09 eV; 邻位取代的 po-spiro-OMeTAD 由于甲氧基与苄环的二面角增加, 减少了分子的共轭效应, 使其相对于 pp-spiro-OMeTAD, LUMO 能级升高了 0.10 eV. 三种 spiro-OMeTAD 制备的太阳能电池 J_{SC} 和 V_{OC} 差别很小, 主要区别在于 FF. FF 受电池的串联电阻 (series resistance, R_s) 和并联电阻 (shunt resistance, R_{sh}) 影响. po-spiro-OMeTAD 具有较高的 LUMO 能级, 使其能更好地起到阻挡电子的作用, 从而使制备的电池 R_{sh} 更大, 同时 po-spiro-

OMeTAD 制备电池的 R_s 最小, 因而其对应电池的 FF 较高. 因此三种空穴传输材料制备的太阳能电池中, po-spiro-OMeTAD 制备的电池 PCE 最高, 为 16.7%, 相同条件下超过了 pp-spiro-OMeTAD. 三种 spiro-OMeTAD 的分子结构和能级及制备的电池的性能分别见图 4 和表 2.

虽然 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料应用在钙钛矿电池中能取得很高的效率, 但是由于其合成复杂, 价格约为黄金的 10 倍 [31], 因此不利于钙钛矿电池的商业化推广, 有必要寻求其他廉价高效的空穴传输材料来代替 spiro-OMeTAD.

表 2 三种 spiro-OMeTAD 的能级及其制备的电池性能参数 [30]

spiro-OMeTAD	HOMO 能级/eV	LUMO 能级/eV	$J_{SC}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%
po	-5.22	-2.18	21.2	1.02	0.776	16.7
pm	-5.31	-2.31	21.1	1.01	0.652	13.9
pp	-5.22	-2.28	20.7	1.00	0.711	14.9

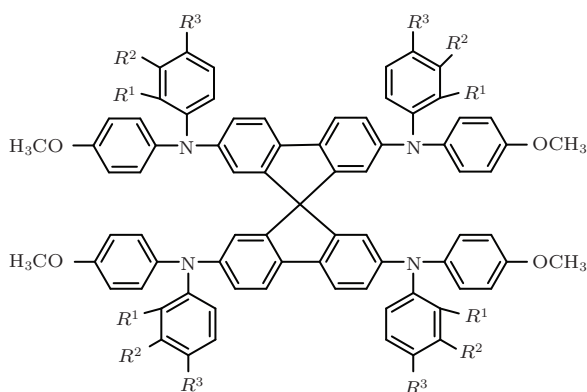
pp-spiro-OMeTAD: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OCH}_3$ pm-spiro-OMeTAD: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{H}$ po-spiro-OMeTAD: $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$

图 4 spiro-OMeTAD 衍生物的分子结构

3.2 其他三苯胺类小分子空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

三苯胺及其衍生物是一类重要的空穴传输材料, 一般具有较低的 HOMO 能级和较高的空穴迁移率, 广泛应用于有机光导体、有机发光二极管、有机太阳能电池等诸多领域. spiro-OMeTAD 就是一种三苯胺衍生物, 它应用在钙钛矿电池中能取得高效率. 因此, 三苯胺类空穴传输材料成为该领域的研究热点.

该类空穴传输材料设计的一个有效原则是以

三苯胺作为核心结构单元, 通过适当扩大共轭体系来调控其能级使之与钙钛矿相匹配, 同时设计不同维度的分子结构来改善其成膜性能及分子的聚集方式使之具有较高的空穴迁移率.

李祥高和孟庆波等将三种三苯胺类空穴传输材料 2TPA-2-DP [32], HTM₁ 和 HTM₂ [33] 在未掺杂的情况下分别应用于钙钛矿电池中, 这三种材料的共同特点是结构简单、合成简便、成本低廉.

使用循环伏安法测得 2TPA-2-DP 的 HOMO 能级 (-4.96 eV) 非常接近 spiro-OMeTAD (-4.95 eV), 能够与钙钛矿的能级相匹配. 其分解温度大于 350 °C, 玻璃化温度 (glass transition temperature, T_g) 为 102 °C, 具有良好的热稳定性. 此外, 2TPA-2-DP 的空穴迁移率为 $1.09 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 与 spiro-OMeTAD 的 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 接近. 在未经过结构优化的情况下, 以 2TPA-2-DP 为空穴传输材料的电池的 PCE 达到了 9.1%, 初步的稳定性测试表明, 电池 7 天后仍能保持初始效率的 91%. 该研究表明 spiro-OMeTAD 的螺茛扭曲结构并非是其适合应用于钙钛矿电池的主要原因, 具有线型 π 结构的三苯胺类空穴传输材料同样在该类电池中有很好的表现, 这为新型高效材料的设计开辟了新的方向.

HTM₁ 和 HTM₂ 具有较高的空穴迁移率, 分别为 2.98×10^{-3} 和 $1.27 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, HOMO 能级分别为 -5.35 和 -5.23 eV, 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和

Au 电极的能级匹配很好, 制备的电池分别得到了 11.34% 和 11.63% 的电池效率, 相同条件下制备的以 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的电池效率为 12.08%. HTM₂ 批量制备的 10 个器件的平均 PCE 达到 11.30%. 对 HTM₁ 和 HTM₂ 制备的电池放置 7 d 后, 电池效率仅下降 0.2%—0.9%, 表明其稳定性良好.

将三苯胺与其他具有电荷传输特性的基团进行结合是设计新型空穴传输材料的另一重要途径. 噻吩是一种重要的空穴传输材料, 具有较高空穴迁移率. 以噻吩或其衍生物与三苯胺基团连接得到的新型空穴传输材料在钙钛矿电池中也表现出较好的性能.

Krishnamoorthy 等^[34]通过联噻吩将四个三苯胺单元相连合成了 KTM3. KTM3 经过钴(III)化合物掺杂应用于钙钛矿电池中, 得到了 11.0% 的 PCE, J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 13.0 mA/cm², 1.08 V 和 78.3%. 相同条件下制备的以 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的电池效率为 11.4%, 对应器件的 J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 17.2 mA/cm², 1.06 V 和 62.5%. KTM3 的 HOMO 能级为 -5.29 eV, 比 spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级 -5.22 eV 要低, 因此对应器件有更高的 V_{OC} . 两种器件的传输电阻相近, FF 的差异主要归因于激子复合的不同, KTM3 制备的器件电荷复合更少, 因而其 FF 较高.

Li 等采用简单的一锅法合成了一种以 3, 4-乙烯二氧噻吩为核的三苯胺衍生物(H101), 产率高达 82%. H101 的 HOMO 能级为 -5.16 eV, 高于 spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级, 因此在使用两种材料制备敏化介观 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿电池时, 前者的 V_{OC} 小于后者, 导致前者的 PCE 也偏小, 只有 10.6%, 后者为 13.7%^[35]. 通过掺杂钴(III)化合物 FK102, 降低了 H101 空穴传输层的 HOMO 能级, 同时提高了电导率, 制备的钙钛矿电池 PCE 最高达到 13.8%. 两种材料制备的电池在 70 °C 放置 7 d 后, 效率都比初始的 PCE 降低了 15% 左右.

由于三蝶烯具有和螺二苄相似的扭曲蓬松的分子结构, Krishna 等^[36]将三种以三蝶烯为核的三苯胺空穴传输材料, T101, T102 和 T103 应用到钙钛矿电池中. 通过苯基和噻吩基的桥联作用来调节材料的光学性能和电化学性能, 三种材料的 HOMO 能级分别为 -5.29, -5.35 和 -5.33 eV, 适于应用于钙钛矿电池中. 三种材料的 T_g 分别为 120, 140 和 108 °C. 以 T101, T102, T103 和 spiro-

OMeTAD 为空穴传输材料分别制备了钙钛矿电池, 分别得到了 8.42%, 12.24%, 12.38% 和 12.87% 的 PCE.

1, 3, 5-三嗪基团是缺电子基团, 将其与三苯胺基团结合, 可以在分子内形成 D-A 结构体系. Do 等^[37]设计合成了两种分别以噻吩和苯环为 π 桥, 以 1, 3, 5-三嗪为核的三苯胺类星形空穴传输材料, Triazine-Th-OMeTPA 和 Triazine-Ph-OMeTPA, 并将其应用于钙钛矿电池中. 它们和 spiro-OMeTAD 的空穴迁移率也在同一数量级. 将这两种材料和 spiro-OMeTAD 分别进行 p 型掺杂后制备了 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿电池, 其中以 spiro-OMeTAD, Triazine-Th-OMeTPA 和 Triazine-Ph-OMeTPA 为空穴传输材料钙钛矿的介观敏化结构的电池效率分别为 13.45%, 12.51% 和 10.90%.

OMeTPA-FA 和 OMeTPA-TPA 分别是以平面胺基和三苯胺为核心的两种三苯胺衍生物. Choi 等将两种材料作为空穴传输材料应用于钙钛矿电池中, 分别得到了 13.63% 和 12.31% 的 PCE, 而使用 spiro-OMeTAD 在相同条件下得到的电池效率为 14.68%, 不使用空穴传输材料制备的电池效率仅为 6.85%^[38]. OMeTPA-FA, OMeTPA-TPA 和 spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级分别为 -5.15, -5.13 和 -5.22 eV, 适于和钙钛矿层以及 Au 电极能级匹配. HOMO 能级的不同导致了三种材料制备器件的 V_{OC} 不同. 通过理论估算, OMeTPA-FA, OMeTPA-TPA 和 spiro-OMeTAD 的空穴迁移率在同一数量级, 分别为 3.67×10^{-4} , 1.08×10^{-4} 和 4.53×10^{-4} cm²·V⁻¹·S⁻¹. 空穴迁移率的差异致使三种材料制备的器件串联电阻不同, 导致了 FF 的差异, 进而影响了最后的 PCE. 测试表明 OMeTPA-FA 制备的电池在放置 500 h 后, 仍能保持初始 PCE 的 88%, 与 spiro-OMeTAD 的 89.18% 接近, 高于 OMeTPA-TPA 的 77.69%.

上述研究的各种三苯胺类小分子的末端都是非平面螺旋桨式结构的三苯胺基团, 这种结构可以有效防止空穴传输材料与钙钛矿之间的紧密接触从而减少电荷复合. 使用这些三苯胺衍生物作为空穴传输材料, 在相同条件下都可得到与 spiro-OMeTAD 制备的电池性能相当的器件, 表明三苯胺基团是适用于高效钙钛矿电池的空穴传输材料的重要构筑单元. 以上几种三苯胺类小分子的分子结构如图 5, 其制备的电池性能见表 3.

表3 基于三苯胺类小分子空穴传输材料制备的电池的性能参数

空穴传输材料	$J_{SC}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
2TPA-2-DP	16.3	0.94	0.597	9.1	[32]
HTM ₁	18.1	0.921	0.68	11.34	[33]
HTM ₂	17.9	0.942	0.69	11.63	[33]
KTM3	13.0	1.08	0.783	11.0	[34]
H101	20.5	1.04	0.65	13.8	[35]
T101	13.5	0.996	0.626	8.42	[36]
T102	17.2	1.03	0.691	12.24	[36]
T103	20.3	0.985	0.619	12.38	[36]
Triazine-Th-OMeTPA	20.74	0.92	0.66	12.51	[37]
Triazine-Ph-OMeTPA	19.14	0.93	0.61	10.90	[37]
OMeTPA-FA	20.98	0.972	0.67	13.63	[38]
OMeTPA-TPA	20.88	0.946	0.62	12.31	[38]

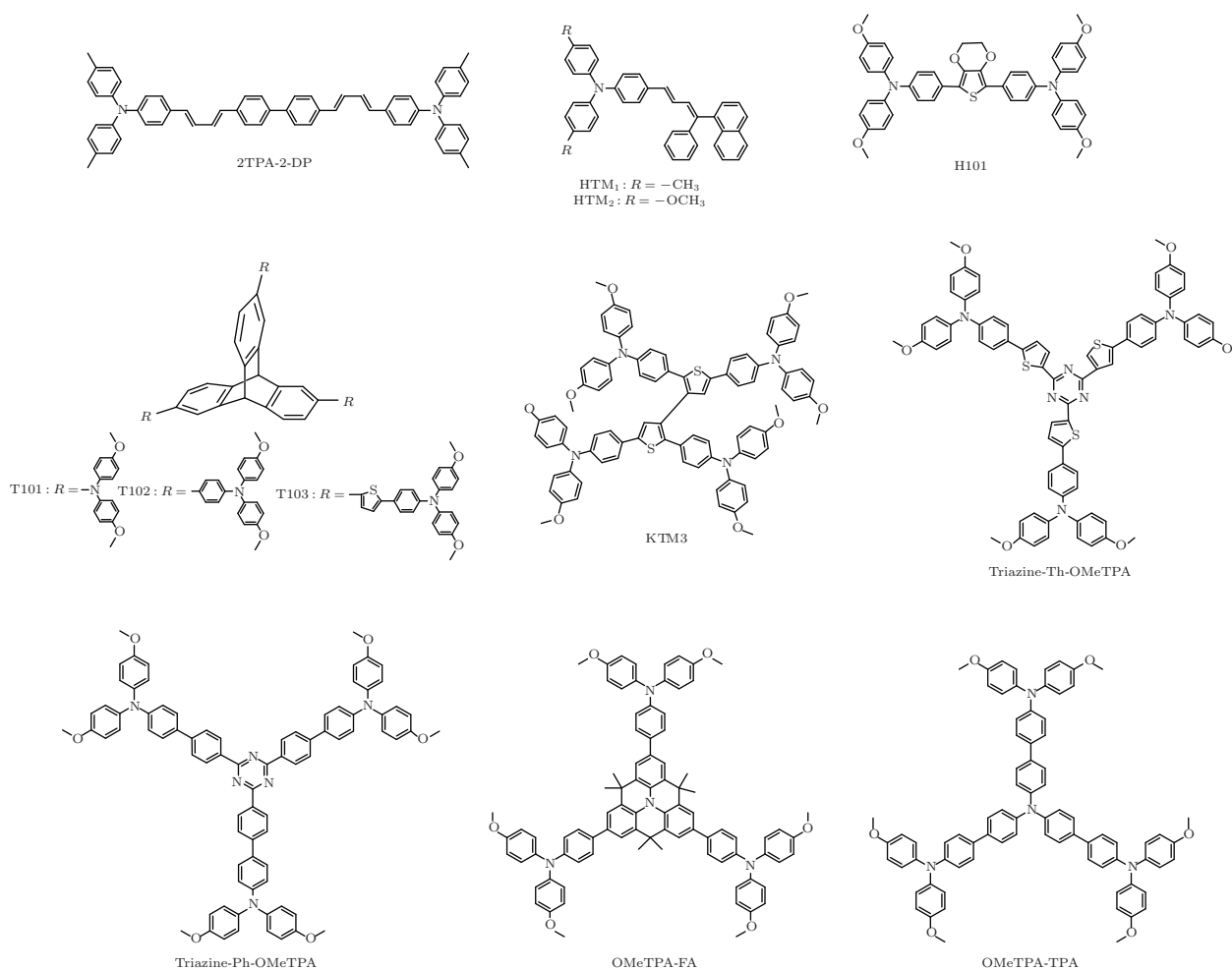


图5 一些三苯胺衍生物小分子空穴传输材料的分子结构

3.3 非三苯胺类含氮小分子空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

除了三苯胺类空穴传输材料, 其他含氮原子的空穴传输材料也是一个重要的研究方向。

李祥高和孟庆波等首次将一种非三苯胺类空穴传输材料PNBA应用于介观敏化结构的CH₃NH₃PbI₃钙钛矿太阳能电池中[39]。PNBA的HOMO能级为-5.42 eV, 空穴迁移率为4.92 × 10⁻⁴ cm²·V⁻¹·S⁻¹。通过优化旋涂溶液的浓度, 使

PNBA 在 TiO_2 中充分填充又不至于使串联电阻过大, 最终在未掺杂的情况下得到了 PCE 为 11.4% 的电池, 而掺杂的 spiro-OMeTAD 制备的电池 PCE 为 13.0%. 稳定性测试表明, PNBA 制备的电池 10 d 后仍能保持最初效率的 90%.

Bi 等^[40] 分别用 spiro-OMeTAD 和 4-(二乙氨基)苯甲醛二苯腙 (4-(diethylamino)-benzaldehyde diphenylhydrazone, DEH) 作为空穴传输材料制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收剂的介观敏化结构钙钛矿电池. 相比 DEH 更为接近平面的分子结构, spiro-OMeTAD 的扭曲蓬松的分子结构更能减少其与钙钛矿的电子耦合, 从而降低电荷复合速率. 这和实验观测到的 spiro-OMeTAD 制备的器件电子寿命更长的结果相一致. 正是由于这个原因, spiro-OMeTAD 制备电池的 PCE 为 8.5%, 远远高于 DEH 制备电池得到的 1.6% 的 PCE.

Jeon 等^[41] 合成了三种以 N, N-二对甲氧基苯基胺取代的茚衍生物 (Py-A, Py-B, Py-C), 通过控制 N, N-二对甲氧基苯基胺和茚的比例来调节产物的光电性质, 并将三种产物作为空穴传输材料应用到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收剂的介观敏化钙钛矿电池中. 相比于 Spiro-OMeTAD 繁琐的合成过程和昂贵的价格, 茚可以从煤焦油中提取, 获取也更简便. 所得 Py-A, Py-B, Py-C 的 HOMO 能级分别为 -5.41 , -5.25 和 -5.11 eV. 由于 Py-A 的 HOMO 能级和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的价带能级太过接近, 致使空穴提取的动力不足, Py-A 制备的电池 PCE 仅为 3.3%. 基于 Py-B, Py-C 和 spiro-OMeTAD 制备的电池的最高 J_{SC} 分别为 20.2, 20.4 和 21.0 mA/cm^2 , 说明这三种材料收集电荷的能力相差不多. 由于 Py-B 比 Py-C 有着更低的 HOMO 能级, 因此其制备电池的 V_{OC} (0.95 V) 稍大于 Py-C 制备的电池 (0.89 V). Py-B 和 Py-C 制备的电池的 PCE 可与 spiro-OMeTAD 制备的电池的 PCE (12.7%) 相比, 分别达到了 12.3% 和 12.4%. 该工作说明茚芳基胺衍生物可作为高效钙钛矿电池中的空穴传输材料.

以上几种小分子均为非三苯胺类含氮小分子, 但在钙钛矿电池中应用时的表现差异明显. 可能是因为 DEH 和 Py-A 分子较小, 主要基团又位于同一平面, 它们作为空穴传输材料时, 不能有效地防止钙钛矿和空穴传输层的紧密接触, 使电荷复合增加, 降低了电池 PCE; 而 PNBA, Py-B 和 Py-C 的分子结构较大, 分子的非平面性增强, 作为空穴传输

材料时, 可以减少电荷复合, 从而获得较高的 PCE. 以上几种非三苯胺类含氮小分子的结构见图 6, 其制备的器件性能见表 4.

表 4 基于非三苯胺类含氮小分子空穴传输材料制备的电池的性能参数

空穴传输材料	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
PNBA	17.5	0.945	0.689	11.4	[39]
DET	—	—	—	1.6	[40]
Py-A	10.8	0.89	0.346	3.3	[41]
Py-B	20.4	0.95	0.637	12.3	[41]
Py-C	20.2	0.89	0.694	12.4	[41]

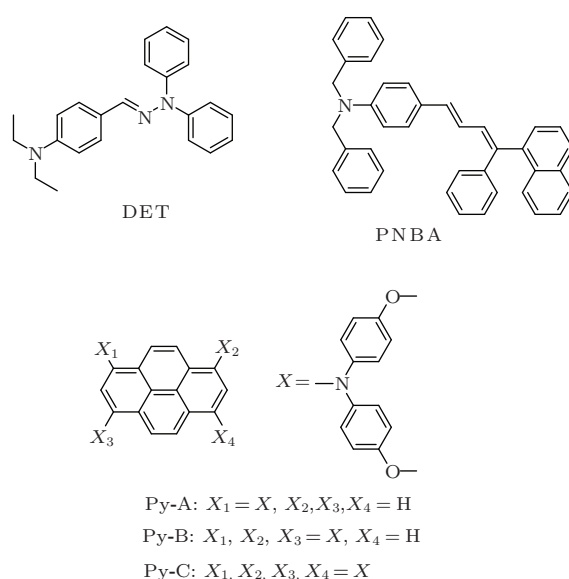


图 6 非三苯胺类含氮小分子空穴传输材料的分子结构

3.4 含硫基团小分子空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

以上提及的钙钛矿太阳能电池中使用的空穴传输材料多为含氮小分子, 由于 N 原子的 sp^3 杂化, 固有的三角锥型结构导致这类分子都具有较大的分子间距, 致使它们的空穴迁移率或者电导率较低^[24–25]. 因此许多含氮空穴传输材料在使用时都会掺杂 Li-TFSI 等添加剂来提高器件性能^[34–38], 但是它们的加入也会给电池的稳定性带来不利影响^[42], 同时还会不可避免地增加成本. 含硫基团小分子的空穴传输材料可能避免添加剂的加入等问题, 进而成为潜在的合适的钙钛矿电池用空穴传输材料^[43].

TTF-1是一种四硫富瓦烯衍生物,其HOMO能级为 -5.05 eV ,薄膜器件最高空穴迁移率为 $0.1\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ [43]. Liu 等使用TTF-1作为空穴传输材料,制备了结构为FTO/致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /TTF-1/Ag的介观敏化钙钛矿太阳能电池. 在无掺杂条件下,电池PCE

达到11.03%,在相同条件下掺杂了Li-TFSI和TBP的spiro-OMeTAD制备的钙钛矿电池效率为11.4%. 若以电池的PCE降低到初始PCE的80%作为电池稳定性标准,TTF-1制备的电池可稳定360 h, spiro-OMeTAD制备的电池可稳定120 h [43].

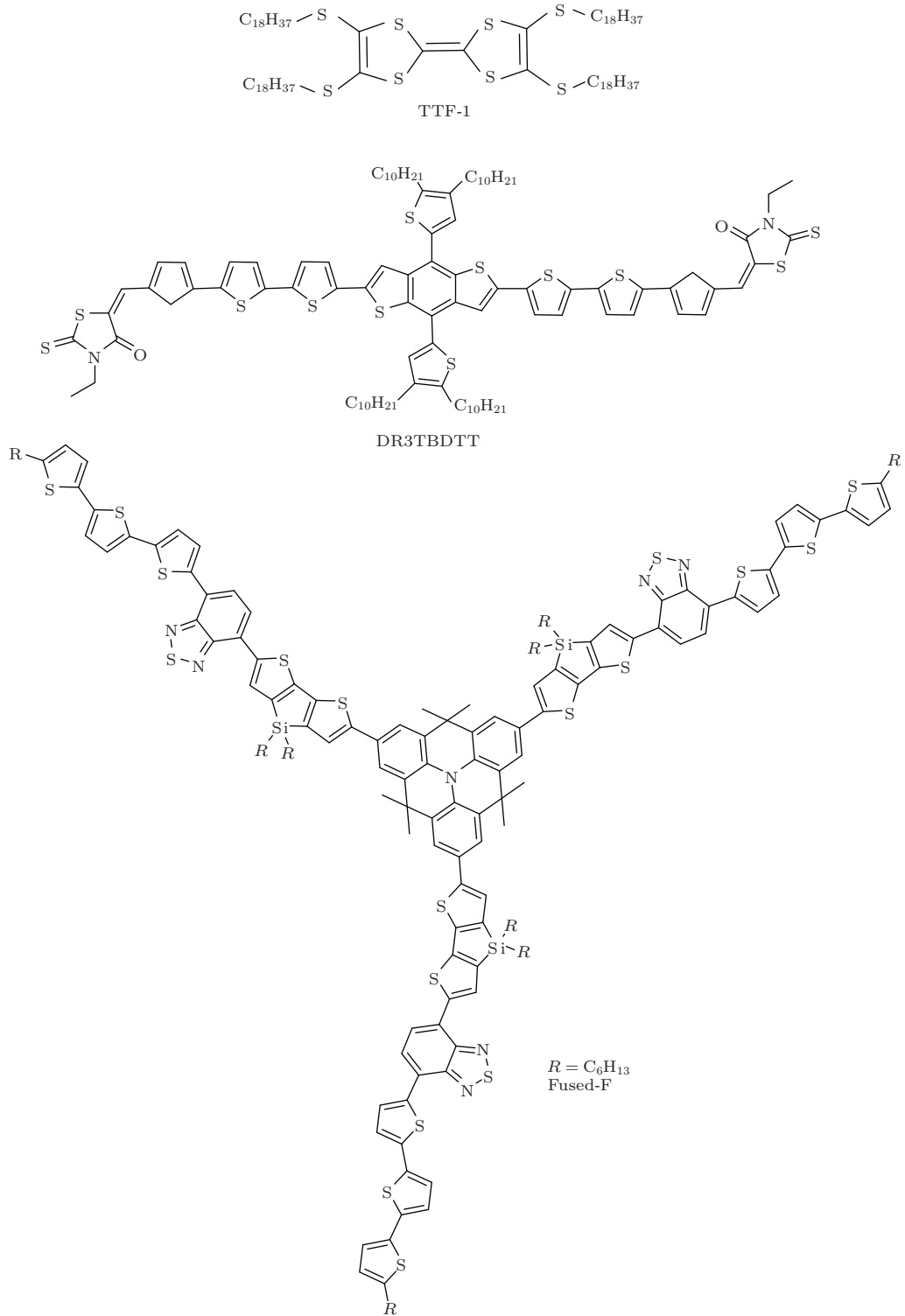


图7 三种含硫基团小分子空穴传输材料的分子结构

DR3TBDTT是一种以苯并二噻吩为核的噻吩衍生物,其HOMO能级为 -5.39 eV,和钙钛矿的价带能级 -5.43 eV匹配良好^[44]. DR3TBDTT的类似物在体异质结太阳能电池中表现出了 $10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 的空穴迁移率,因此DR3TBDTT被认为在钙钛矿电池中可能也会有较好的表现^[45]. 在没有离子添加剂的情况下,将加入了少量聚二甲基硅氧烷(PDMS)的DR3TBDTT作为空穴传输材料,Zheng等制备了FTO/致密 TiO_2 /介孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{DR3TBDTT}/\text{Au}$ 结构的介观敏化钙钛矿太阳能电池,制备的器件达到了8.8%的PCE,相同条件下以添加了Li-TFSI和TBP的spiro-OMeTAD作为空穴传输材料得到的钙钛矿电池PCE为8.9%^[44]. 不使用离子添加剂可以降低对钙钛矿的腐蚀和电池的吸水性,而DR3TBDTT本身就有很强的疏水性,与水的接触角达到 107.4° ,这使得DR3TBDTT为空穴传输材料制备的电池具有很好的稳定性. 在相对湿度大于50%的环境储存3 d,DR3TBDTT制备的电池效率从8.8%下降至8%,而spiro-OMeTAD制备的电池效率则从8.9%降至3.7%.

Fused-F是一种以平面胺基为核的噻吩类衍生物,其热力学性质稳定, 410°C 以上才开始分解. Qin等^[46]将其应用于钙钛矿电池,使用未经掺杂的Fused-F作为空穴传输材料制备的FTO/致密 TiO_2 /介孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Fused-F}/\text{Au}$ 结构的介观敏化钙钛矿电池,在 $99.8\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的光照下,得到了12.8%的PCE,而经过掺杂的spiro-OMeTAD在相同条件制备的电池效率仅为11.7%.

以含硫基团为主的空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用研究表明此类空穴传输材料有利于提高电池器件的稳定性. 一方面,使用该类材料可以避免离子添加剂的掺杂;另一方面,含硫小分子中长链烷基的引入可以增强了材料疏水性. 以上三种含硫基团的小分子结构见图7,其制备的器件性能见表5.

表5 基于含硫基团小分子空穴传输材料制备的电池的性能参数

空穴传输材料	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
TTF-1	19.9	0.86	0.644	11.03	[43]
DR3TBDTT	15.3	0.95	0.60	8.8	[44]
Fused-F	17.9	1.036	0.68	12.8	[46]

3.5 含硫聚合物空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

除了小分子空穴传输材料,聚合物空穴传输材料最近也被证实可以适用于钙钛矿太阳能电池.

聚(3-己基噻吩)(poly-3-hexylthiophene, P3HT)是一种典型的常用于太阳能电池的聚合物空穴传输材料. 然而,和spiro-OMeTAD一样,P3HT的电导率对于得到高效的介观敏化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池来说仍然太低,只有 $1.56 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 为了克服这个缺点,Chen等^[47]使用多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)和P3HT混合,结果得到了互穿复合材料,由于P3HT和MWNTs的 π - π 相互作用,材料中P3HT可以牢固地吸附在MWNTs的侧壁上. MWNTs的另一个作用是增加MWNTs周围的P3HT的结晶性,以提高P3HT自身的电荷传导性. 由此,P3HT/MWNTs体系比P3HT电导率提高了一个数量级,达到 $1.79 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. P3HT/MWNTs组分作为空穴传输材料制备的太阳能电池的性能得到显著提高,FF为0.57,PCE达到6.45%. Guo等^[48]使用掺杂离子型Li-TFSI和中性的D-TBP的P3HT作为空穴传输材料,制备了ITO/ $\text{TiO}_x/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /掺杂P3HT/Ag结构的平面异质结型钙钛矿电池. Li-TFSI增加了载流子密度,D-TBP增强了P3HT聚合物长链的有序性,最终基于这种三组分空穴传输层结构的电池得到了12.4%的PCE,对应器件的 J_{SC} , V_{OC} 和FF分别为 $19.1\text{ mA}/\text{cm}^2$,0.98 V和66.3%. Habisreutinger等^[49]使用单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)和P3HT混合,得到的复合材料主要显示出p型性质,适于作为钙钛矿电池中的空穴传输材料. 由于透过P3HT/SWNTs层的空隙钙钛矿层和金属电极可以直接接触,容易导致电荷复合,得到较低的FF和 V_{OC} ,以P3HT/SWNTs体系作为空穴传输材料制备的MSSC结构的钙钛矿电池PCE仅为7.4%. 通过在空穴传输层上沉积聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)或聚碳酸酯(polycarbonate, PC)作为保护性基质,既有效地阻止了水汽对钙钛矿层的侵蚀,大幅提高了电池稳定性,又填充了P3HT/SWNTs纳米网络中的空隙,阻止了钙钛矿和金属电极的直接接触,使电池的PCE得到显著提高. 其中以PMMA为保护性

基质, P3HT/SWNTs 复合材料作为空穴传输材料的钙钛矿电池 PCE 最高达到 15.3%。这是目前基于 P3HT 为空穴传输材料的钙钛矿电池所达到的最高效率。

Lee 等^[50]使用聚合物 PTB-BO 和二氯苯修饰的聚合物 PTBDCB-DCB21 作为空穴传输材料制备了介观敏化结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池, 分别得到了 7.4% 和 8.7% 的 PCE。PTB-BO 和 PTBDCB-DCB21 的 HOMO 能级分别为 -5.25 和 -5.22 eV, 都能和钙钛矿层能级匹配, 两者的空穴迁移率也相差不大, 分别为 5.30×10^{-5} 和 $5.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。作者认为二氯苯基团的引入使得 PTBDCB-DCB21 分子极性增加, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 PTBDCB-DCB21 分子之间有更好的相互作用, 促进了电荷传输, 减少了电荷复合, 最终实现了电池性能的提高。

PDPPDBTE 是一种 HOMO 能级为 -5.4 eV 的空穴传输材料, 它在场效应晶体管中的应用取得了很高的器件迁移率。Kwon 等^[27]使用 PDPPDBTE 作为空穴传输材料, 制备了介观敏化结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池, 并将其与 spiro-OMeTAD 和 P3HT 为空穴传输材料在相同条件下制备的器件作比较。得益于较高的 V_{OC} 和 FF, PDPPDBTE 制备的电池效率为 9.2%, 高于对应的 spiro-OMeTAD 和 P3HT 制备的器件的 7.6% 和 6.3%。PDPPDBTE 制备的电池的 V_{OC} , J_{SC} 和 FF 分别为 855.3 mV, 14.4 mA/cm^2 和 74.9%。PDPPDBTE 作为空穴传输材料的优异表现可能与其较高的空穴迁移率 ($10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) 有关。此外, 由于 PDPPDBTE 具有疏水性, 可以有效阻挡水渗入到钙钛矿层, 使得其作为空穴传输材料制备的钙钛矿电池在经过 1000 h 的稳定性测试后, PCE 仍能保持在 7.6%。

反型钙钛矿电池基本结构是 ITO/空穴传输层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ /电子传输层/金属电极。目前,

这种结构中的电子传输材料一般是 C_{60} 衍生物, 而 PEDOT:PSS 则是最常用的空穴传输材料。You 等^[51]使用 PEDOT:PSS 作为空穴传输材料, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/Al 的反型钙钛矿电池, 所有功能层都采用小于 120°C 的低温处理工艺, 在玻璃/ITO 的刚性基底上得到的钙钛矿电池 PCE 为 11.2%, 在聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/ITO 柔性基底上得到的钙钛矿电池 PCE 为 9.2%。Seo 等^[52]采用类似的 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/(LiF/Al) 结构, 活性面积为 0.09 cm^2 时, 得到了 14.1% 的 PCE, 使用相同工艺制备的活性面积为 6 cm^2 的大面积器件, PCE 达到了 8.7%。Chiang 等^[53]采用室温下两步法处理钙钛矿层得到结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PC₇₁BM/Ca/Al 的反型钙钛矿电池, PCE 为 16.31%, J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 19.98 mA/cm^2 , 1.05 V 和 0.78。

Yan 等^[54]使用电聚合的方法得到聚噻吩, 将其作为空穴传输材料应用于结构为 ITO/聚噻吩/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / C_{60} /BCP/Ag 的反型钙钛矿电池中。聚噻吩薄膜的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.20 和 -3.12 eV, 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料的能级匹配良好。室温下聚噻吩薄膜的电导率为 $500\text{--}1200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此外, 聚噻吩薄膜的润湿性良好, 能使 PbI_2 的 DMF 溶液在上面很好地展开, 使聚噻吩和制备的钙钛矿层接触良好。以聚噻吩为空穴传输材料制备的钙钛矿电池最高效率为 11.8%, 对应的 FF, V_{OC} 和 J_{SC} 分别为 0.707, 1.03 V 和 16.2 mA/cm^2 。

以上几种含硫基团聚合物中, 以噻吩为基本单元的聚噻吩、P3HT 和 PEDOT:PSS 在钙钛矿太阳能电池中的应用都得到了 10% 以上的 PCE, 这说明噻吩类含硫基团聚合物将是研究的重要方向。以上几种含硫基团聚合物的结构见图 8, 部分聚合物制备的器件性能见表 6。

表 6 基于含硫聚合物制备的电池的性能参数

空穴传输材料	光吸收剂	电池类型	$J_{\text{SC}}/(\text{mA/cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
P3HT	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	介观-超	22.71	1.02	0.66	15.3	[49]
PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	反型	19.98	1.05	0.78	16.31	[53]
PTB-BO	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	14.35	0.872	0.62	7.4	[50]
PTBDCB-DCB21	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	15.35	0.888	0.64	8.7	[50]
PDPPDBTE	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	14.4	0.855	0.749	9.2	[27]
聚噻吩	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	反型	16.2	1.03	0.77	11.8	[54]

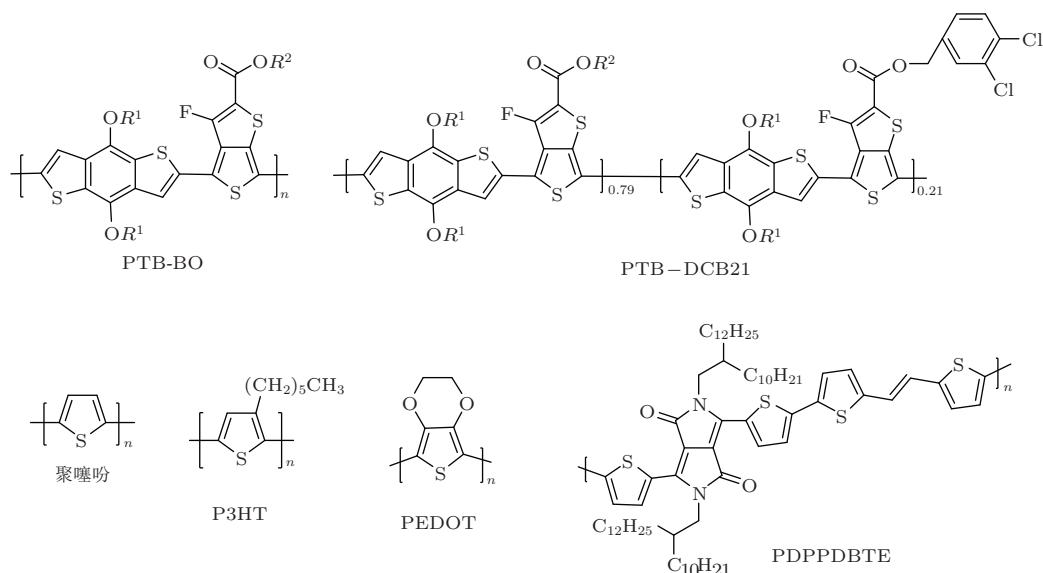


图8 一些含硫聚合物空穴传输材料的分子结构

3.6 含氮聚合物空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

Xiao等^[55]用电聚合得到聚苯胺(polyaniline, PANI), 将其作为空穴传输材料应用到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池中, 得到了7.34%的PCE. 对所得器件进行稳定性分析, 1000 h后电池效率为6.71%, 保持了初始效率的91.42%, PANI在用作钙钛矿电池的廉价空穴传输材料方面具有巨大潜力.

Heo等^[56]比较了三种含噻吩基的聚合物(P3HT, PCPDTBT及PCDTBT)和PTAA作为空穴传输材料的介观敏化钙钛矿电池的性能. 相比含噻吩基的聚合物, PTAA制备的电池的PCE更高, 达到9.0%. PTAA的优异表现可能是由于相较于其他三种噻吩基化合物, PTAA和钙钛矿之间有着更为强烈的相互作用. 然而, 需要进一步研究来确定这种特殊的化学作用和量化这种作用对不同聚合物的影响. 较高的空穴迁移率也是PTAA作为空穴传输材料表现优异的原因之一, PTAA的空穴迁移率约为 10^{-2} — $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 其他三种噻吩基空穴传输材料的迁移率仅约为 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.

Ryu等^[57]分别使用三种HOMO能级不同的三苯胺聚合物(PTAA, PF8-TAA和PIF8-TAA)作为空穴传输材料, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为钙钛矿层材料, 考察了不同空穴传输材料和钙钛矿的不同能级对于钙钛矿电池输出电压的影响. 研究表明电池输出电压受钙钛矿层导带能级和空

穴传输材料HOMO能级的影响. PTAA, PF8-TAA和PIF8-TAA的HOMO能级分别为 -5.14 , -5.44 , 和 -5.51 eV , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为钙钛矿层材料时, 三种空穴传输材料制备的电池的 V_{OC} 分别为1.29, 1.36和1.40 V; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为钙钛矿层材料时, 三种空穴传输材料制备的电池的 V_{OC} 分别为1.04, 0.92和1.04 V. 尽管PF8-TAA和PIF8-TAA的空穴迁移率分别达到 $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 和 $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 而PTAA的空穴迁移率仅为 $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 但是HOMO能级的差异使得PTAA制备的电池得到了更高的 J_{SC} 和FF. 制备的6种器件中, PTAA为空穴传输材料, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为钙钛矿层材料得到的器件PCE率最高, 为16.2%, 对应的FF和 J_{SC} 为0.73和 $21.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

以上几种含氮聚合物的结构见图9, 部分聚合物制备的器件性能见表7.

表7 PANI和PTAA制备的电池的性能参数

空穴传输材料	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
PANI	14.48	0.78	0.65	7.34	[55]
PTAA	21.3	1.04	0.73	16.2	[57]

3.7 无机空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

相比于有机空穴传输材料, CuI , CuSCN 和 NiO 等无机p型半导体材料因为具有可溶剂处理、空穴迁移率高和带隙宽等特点, 显示出了作为廉价、高效的空穴传输材料的应用前景.

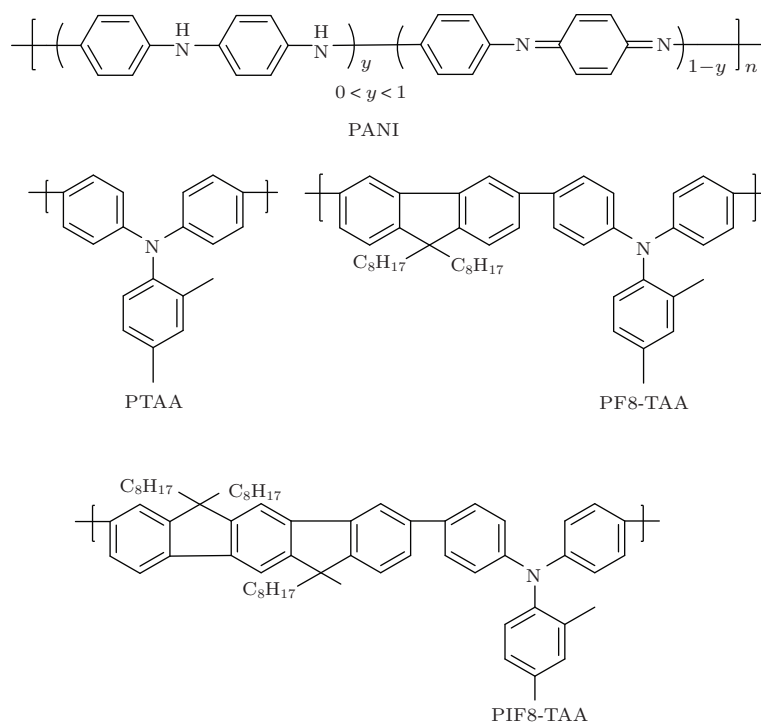


图9 PANI, PTAA, PF8-TAA 和 PIF8-TAA 的分子结构

Christians 等^[31]首次将 CuI 作为空穴传输材料应用于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池中, 就得到了高达 6% 的 PCE, 对应器件的 J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 17.8 mA/cm^2 , 0.55 V 和 0.62. 对应条件制备的 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的电池的 PCE, J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 7.9%, 16.1 mA/cm^2 , 0.79 V 和 0.61. 阻抗谱测试表明 CuI 制备的电池与 spiro-OMeTAD 制备的电池相比, 具有较低的复合电阻, 器件内的电荷复合较多, 致使开路电压 V_{OC} 较低. CuI 的电导率比 spiro-OMeTAD 的电导率高 2 个数量级, 因而 CuI 制备的器件有着较高的 FF. 降低 CuI 制备的器件的复合可以使 CuI 成为 spiro-OMeTAD 在钙钛矿电池中作为空穴传输材料的有力竞争者.

CuSCN 在可见和近红外光区有较弱的吸收, 同时具有 $0.01\text{--}0.1 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ 的高空穴迁移率. Ito 等^[58]将 CuSCN 作为空穴传输材料应用到介观敏化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池中. 制备的电池为结构为 FTO/致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /CuSCN/Au, 最高取得了 4.86% 的 PCE. 通过对照实验发现, 在不加空穴传输层的情况下, 未封装的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层在 AM 1.5 G (100 mW/cm^2) 光照下很容易变为黄色的 PbI_2 , 而 CuSCN 的覆盖可以减缓 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

的分解. 通过在 TiO_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层之间插入一层 Sb_2S_3 ^[59], 使得电池的 PCE 达到了 5.24%, 同时电池在光照下的稳定性得到了大幅提高: 在 AM 1.5G 光照下 12 h 后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层的 XRD 没有变化, 说明 Sb_2S_3 有效阻止了 TiO_2 的催化作用, 延长了光照下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的寿命. 随后 CuSCN 被用作空穴传输材料应用到结构为平面异质结的钙钛矿电池中^[60], 所用电池结构为 FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /CuSCN/Au, 通过优化制备工艺, 得到了 6.4% 的 PCE. Qin 等^[61]使用两步法沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 以 CuSCN 作为空穴传输材料制备的介观敏化结构的钙钛矿电池的 PCE 最高达到了 12.4%.

Subbiah 等^[62]分别使用 NiO 和 CuSCN 作为空穴传输材料, 制备了反型结构钙钛矿电池. 电池结构为 FTO/NiO(CuSCN)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/Ag, 制备电池时, NiO 和 CuSCN 用电沉积方法沉积到 FTO 基底上, 钙钛矿层、电子传输层和 Ag 电极均用蒸镀方式得到. 其中 NiO 制备的电池最高效率为 7.3%, 对应的 J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 14.2 mA/cm^2 , 0.786 V 和 0.65, 而 CuSCN 制备的电池最高效率仅为 3.8%, 这可能和其对 CuSCN 制备电池工艺不成熟有关. 他们的工作进一步扩展了钙钛矿电池中可用空穴传输材料的范围.

研究人员使用不同工艺处理NiO, 将其应用到不同结构钙钛矿电池中, 得到电池的PCE差别很大. Jeng等^[63]使用紫外-臭氧处理过的NiO_x代替PEDOT:PSS作为空穴传输材料, 应用到反型钙钛矿太阳能电池中(ITO/NiO_x/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Al). 通过紫外-臭氧处理, 调节了NiO_x的功函, 使之达到与钙钛矿能级匹配的-5.4 eV; 通过调节涂布NiO_x层时的转速, 使钙钛矿层的覆盖率增加, 减少了钙钛矿层与ITO之间的直接接触, 所得电池的最高效率达到7.8%. Zhu等^[64]使用溶胶-凝胶工艺制得了NiO的纳米晶层, 作为反型钙钛矿电池的空穴传输层, 电池结构为FTO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Au. NiO纳米薄

膜具有波纹状表面, 确保使用两步溶液工艺能在NiO膜上形成连续致密、结晶性良好的CH₃NH₃PbI₃. NiO纳米膜和CH₃NH₃PbI₃膜之间的空穴提取和传输能力比PEDOT:PSS有机层强. NiO纳米结晶膜在30—40 nm时, 器件性能最好, 此时NiO纳米晶膜的功函数为-5.36 eV, 电池的PCE达到9.11%, 对应的J_{SC}, V_{OC}和FF分别为16.27 mA/cm², 0.882 V和0.635. Wang等^[65]同样使用NiO作为钙钛矿电池的空穴传输材料, 制备了结构为FTO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Al的反型电池, 器件效率达到9.51%, 对应器件的J_{SC}, V_{OC}和FF分别为13.24 mA/cm², 1.04 V和0.69.

表8 几种无机空穴传输材料制备的电池的性能参数

空穴传输材料	光吸收剂	电池类型	J _{SC} /(mA/cm ²)	V _{OC} /V	FF	PCE/%	文献
CuI	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	介观敏化	17.8	0.55	0.62	6.0	[31]
CuSCN	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	介观敏化	19.7	1.016	0.62	12.4	[61]
NiO	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	反型	13.24	1.040	0.69	9.51	[65]
GO	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	反型	17.46	1.00	0.71	12.4	[66]

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)已经作为无机空穴传输材料应用在有机发光二极管和有机太阳能电池中. Wu等^[66]首次使用GO作为反型钙钛矿电池的空穴传输材料, 制备的电池结构为ITO/GO/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/PCBM/ZnO/Al, 电池效率最高为12.4%, 对应的J_{SC}, V_{OC}和FF分别为17.46 mA/cm², 1.00 V和0.71. XRD测试表明GO膜上制备的钙钛矿膜结晶性得到显著增强, 且有明显的(110)面取向, GO膜的存在还增加了钙钛矿膜的覆盖率, 同时更有利于空穴的提取.

以上无机空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用, 为钙钛矿电池的商业化途径提供了新的选择. 部分无机空穴传输材料制备的电池性能见表8.

4 结论与展望

虽然钙钛矿太阳能电池的PCE提高很快, 但是, 存在稳定性差的致命缺点; 作为空穴传输材料的spiro-OMeTAD的合成工艺复杂, 价格昂贵, 不利于这种电池的商业化应用, 但它却是制备高效钙钛矿电池不可缺少的组成部分. 人们已经在寻求廉

价、高效、替代spiro-OMeTAD的空穴传输材料方面做了很多工作, 但目前制备的电池的效率仍然存在差距. 因此, 设计合成性能能与spiro-OMeTAD相媲美、甚至更优秀的新型空穴传输材料是钙钛矿太阳能电池的重要研究方向之一. 研究重点可能会集中在以下几个方面: 1) 将空穴传输材料设计与量子化学计算结合, 设计合成具有合适的HOMO能级、高空穴迁移率以及热力学性质和紫外光下稳定的有机空穴传输材料, 这些空穴传输材料最好具有蓬松的分子结构, 合成简单以便大规模生产, 降低造价, 同时具有疏水性, 以便更好地保护钙钛矿层, 提高电池的稳定性. 2) 目前应用在钙钛矿电池中的有机空穴传输材料尤其是小分子空穴传输材料主要应用在介观敏化钙钛矿电池中, 以后可多在平面异质结钙钛矿电池中尝试使用. 3) 继续加强钙钛矿电池工作机理的研究, 提出更多适合钙钛矿电池的空穴传输材料应该具备的性质, 以更好地指导空穴传输材料的设计和选择. 4) 继续寻求廉价的适合应用在钙钛矿电池中的无机或有机/无机掺杂体系的空穴传输材料.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [3] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [4] Singh S P, Nagarjuna P 2014 *Dalton Trans.* **43** 5247
- [5] Cai B, Xing Y D, Yang Z, Zhang W H, Qiu J S 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1480
- [6] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [7] Park N G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2423
- [8] Shen Q, Ogomi Y, Chang J, Tsukamoto S, Kukihara K, Oshima T, Osada N, Yoshino K, Katayama K, Toyoda T, Hayase S 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19984
- [9] Yang Z, Zhang W H 2014 *Chin. J. Catal.* **35** 983
- [10] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [11] Shi J J, Dong J, Lv S T, Xu Y Z, Zhu L F, Xiao J Y, Xu X, Wu H J, Li D M, Luo Y H, Meng Q B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063901
- [12] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [13] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [14] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [15] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [16] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, Peng S R, Guo T F, Chen P, Wen T C 2013 *Adv. Mater.* **25** 3727
- [17] Sun S Y, Salim T, Mathews N, Duchamp M, Boothroyd C, Xing G C, Sum T C, Lam Y M 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 399
- [18] Kim H B, Choi H, Jeong J, Kim S, Walker B, Song S, Kim J Y 2014 *Nanoscale* **6** 6679
- [19] Wang B H, Xiao X D, Chen T 2014 *Nanoscale* **6** 12287
- [20] Etgar L, Gao P, Xue Z S, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [21] Xu Y Z, Shi J J, Lv S T, Zhu L F, Dong J, Wu H J, Xiao Y, Luo Y H, Wang S R, Li D M, Li X G, Meng Q B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 5651
- [22] Kazim S, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Ahmad S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 2812
- [23] Polander L E, Pahner P, Schwarze M, Saalfrank M, Koenner C, Leo K 2014 *APL Materials* **2** 081503
- [24] Leijtens T, Lim J, Teuscher J, Park T, Snaith H J 2013 *Adv. Mater.* **25** 3227
- [25] Burschka J, Dualeh A, Kessler F, Baranoff E, Cevey-Ha N, Yi C Y, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18042
- [26] Krüger J, Plass R, Cevey L, Piccirelli M, Grätzel M, Bach U 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2085
- [27] Kwon Y S, Lim J, Yun H J, Kim Y H, Park T 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1454
- [28] Burschka J, Pellet N, Moon S-J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [29] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [30] Jeon N J, Lee H G, Kim Y C, Seo J, Noh J H, Lee J, Seok S I 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7837
- [31] Christians J A, Fung R C, Kamat P V 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [32] Wang J J, Wang S R, Li X G, Zhu L F, Meng Q B, Xiao Y, Li D M 2014 *Chem. Commun.* **50** 5829
- [33] Lv S T, Han L Y, Xiao J Y, Zhu L F, Shi J J, Wei H Y, Xu Y Z, Dong J, Xu X, Li D M, Wang S R, Luo Y H, Meng Q B, Li X G 2014 *Chem. Commun.* **50** 6931
- [34] Krishnamoorthy T, Kunwu F, Boix P P, Li H, Koh T M, Leong W L, Powar S, Grimsdale A, Grätzel M, Mathews N, Mhaisalkar S G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 6305
- [35] Li H R, Fu K, Hagfeldt A, Grätzel M, Mhaisalkar S G, Grimsdale A C 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 4085
- [36] Krishna A, Sabba D, Li H R, Yin J, Boix P P, Soci C, Mhaisalkar S G, Grimsdale A C 2014 *Chem. Sci.* **5** 2702
- [37] Do K, Choi H, Lim K, Jo H, Cho J W, Nazeeruddin M K, Ko J 2014 *Chem. Commun.* **50** 10971
- [38] Choi H, Paek S, Lim N, Lee Y, Nazeeruddin M K, Ko J 2014 *Chem. Eur. J.* **20** 10894
- [39] Xiao J Y, Han L Y, Zhu L F, Lv S T, Shi J J, Wei H Y, Xu Y Z, Dong J, Xu X, Xiao Y, Li D M, Wang S R, Luo Y H, Li X G, Meng Q B 2014 *RSC Adv.* **4** 32918
- [40] Bi D Q, Yang L, Boschloo G, Hagfeldt A, Johansson E M 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1532
- [41] Jeon N J, Lee J, Noh J H, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S I 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 19087
- [42] Li W Z, Dong H P, Wang L D, Li N, Guo X D, Li J W, Qiu Y 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13587
- [43] Liu J, Wu Y Z, Qin C J, Yang X D, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W Q, Chen W, Han L Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2963
- [44] Zheng L L, Chung Y H, Ma Y Z, Zhang L P, Xiao L X, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Gong Q H 2014 *Chem. Commun.* **50** 11196
- [45] Zhou J Y, Wan X J, Liu Y S, Zuo Y, Li Z, He G R, Long G K, Ni W, Li C X, Su X C, Chen Y S 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 16345
- [46] Qin P, Paek S, Dar M I, Pellet N, Ko J, Grätzel M, Nazeeruddin M K 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8516
- [47] Chen H W, Pan X, Liu W Q, Cai M, Kou D X, Huo Z P, Fang X Q, Dai S Y 2013 *Chem. Commun.* **49** 7277
- [48] Guo Y L, Liu C, Inoue K, Harano K, Tanaka H, Nakamura E 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13827
- [49] Habisreutinger S N, Leijtens T, Eperon G E, Stranks S D, Nicholas R J, Snaith H J 2014 *Nano Lett.* **14** 5561
- [50] Lee J W, Park S, Ko M J, Son H J, Park N G 2014 *ChemPhysChem* **15** 2595

- [51] You J B, Hong Z R, Yang Y M, Chen Q, Cai M, Song T B, Chen C C, Lu S R, Liu Y S, Zhou H P, Yang Y 2014 *ACS Nano* **8** 1674
- [52] Seo J, Park S, Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [53] Chiang C H, Tseng Z L, Wu C G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 15897
- [54] Yan W B, Li Y L, Sun W H, Peng H T, Ye S Y, Liu Z W, Bian Z Q, Huang C H 2014 *RSC Adv.* **4** 33039
- [55] Xiao Y M, Han G Y, Chang Y Z, Zhou H H, Li M Y, Li Y P 2014 *J. Power Sources* **267** 1
- [56] Heo J H, Im S H, Noh J H, Mandal T N, Lim C S, Chang J A, Lee Y H, Kim H J, Sarkar A, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S I 2013 *Nat. Photonics* **7** 486
- [57] Ryu S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Yang W S, Seo J W, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2614
- [58] Ito S, Tanaka S, Vahlman H, Nishino H, Manabe K, Lund P 2014 *ChemPhysChem* **15** 1194
- [59] Ito S, Tanaka S, Manabe K, Nishino H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16995
- [60] Chavhan S D, Miguel O, Grande H J, Gonzalez-Pedro V, Sánchez R S, Barea E M, Mora-Seró I, Ramon T Z 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12754
- [61] Qin P, Tanaka S, Ito S, Tetreault N, Manabe K, Nishino H, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Nat. Commun.* **5** 3834
- [62] Subbiah A S, Halder A, Ghosh S, Mahuli N, Hodes G, Sarkar S K 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1748
- [63] Jeng J Y, Chen K C, Chiang T Y, Lin P Y, Tsai T D, Chang Y C, Guo T F, Chen P, Wen T C, Hsu Y J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4107
- [64] Zhu Z L, Bai Y, Zhang T, Liu Z K, Long X, Wei Z H, Wang Z L, Zhang L X, Wang J N, Yan F, Yang S H 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 12571
- [65] Wang K C, Jeng J Y, Shen P S, Chang Y C, Diao E W, Tsai C H, Chao T Y, Hsu H C, Lin P Y, Chen P, Guo T F, Wen T C 2014 *Sci. Rep.* **4** 4756
- [66] Wu Z W, Bai S, Xiang J, Yuan Z C, Yang Y G, Cui W, Gao X Y, Liu Z, Jin Y Z, Sun B Q 2014 *Nanoscale* **6** 10505

SPECIAL ISSUE — New generation solar cell

Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells*

Song Zhi-Hao Wang Shi-Rong Xiao Yin Li Xiang-Gao[†]

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 27 November 2014)

Abstract

Perovskite solar cells with a solid-state thin film structure have attracted great attention in recent years due to their simple structure, low production cost and superb photovoltaic performance. Because of the boost in power conversion efficiency (PCE) in short intervals from 3.8% to 19.3% at present, this hybrid cells have been considered as the next generation photovoltaic devices. It is expected that the efficiencies of individual devices could ultimately achieve 25%, which is comparable to the single-crystal silicon solar cell.

In this article, the perovskite absorber, its basic device structure, and operating principles are briefly introduced. Since most of the high efficiency perovskite solar cells employ hole transporting materials (HTM), they could benefit the hole transport and improve the metal-semiconductor interface in the cells. This perspective gives analyses of some effective hole transporting materials for perovskite solar cell application. The hole transporting materials used in perovskite solar cell are classified into six categories according to their structures, including triphenylamine-based small molecule HTM, small molecule HTM containing N atom, sulfur-based small molecule HTM, sulfur-based polymer HTM, polymer HTM containing N atom and inorganic HTM. Emphasis is placed on the interplay of molecular structures, energy levels, and charge carrier mobility as well as device parameters. A critical look at various approaches applied to achieve desired materials and device performance is provided to assist in the identification of new directions and further advances.

Keywords: perovskite solar cells, hole transporting materials, spiro-OMeTAD, power conversion efficiency

PACS: 33.15.-e, 88.40.H-, 61.82.Fk

DOI: 10.7498/aps.64.033301

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2012AA030307), and the Key Projects in the Science & Technology Pillar Program of Tianjin, China (Grant No. 13ZCZDGX00900).

[†] Corresponding author. E-mail: lixianggao@tju.edu.cn