

碳纳米材料作为电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展

郑天^{1,2}, 李虹禹¹, 张国键¹, 唐贤锋¹, 兰运春¹,
王帅^{1*}, 袁蓓蕾¹, 焦伟^{1*}

(1. 四川轻化工大学 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 乐山西部硅材料光伏新能源产业技术研究院, 四川 乐山 614000)

摘要: 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 具有可溶液化加工、成本低、理论效率高等优点, 已成为下一代太阳能电池的重点发展方向。长期稳定性和大规模生产是钙钛矿太阳能电池商业化的最大阻碍。碳纳米材料因其高的电子迁移率、可调费米能级和优异的稳定性等优势已成为提高器件效率和稳定性的理想材料。该文总结了包括富勒烯、碳纳米管和石墨烯 3 种典型碳纳米材料作为电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展; 分析了几种碳纳米材料对提升钙钛矿太阳能电池器件效率和稳定性所涉及的机理; 最后, 对碳纳米材料在钙钛矿太阳能电池领域的发展前景进行了展望, 认为未来对于碳纳米材料的应用可聚焦于对其进行合理的结构修饰, 以获得低成本、可溶剂化加工和具有丰富光电特性的新型碳纳米材料。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 碳纳米材料; 电子传输材料; 研究进展; 机理

中图分类号: TQ630; TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-1857-14

Research progress on the application of carbon nanomaterials as electron transport materials in perovskite solar cells

ZHENG Tian^{1,2}, LI Hongyu¹, ZHANG Guojian¹, TANG Xianfeng¹, LAN Yunchun¹,
WANG Shuai^{1*}, YUAN Beilei¹, JIAO Wei^{1*}

(1. *Materials Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China*; 2. *Leshan West Silicon Materials Photovoltaic New Energy Industry Technology Research Institute, Leshan 614000, Sichuan, China*)

Abstract: Perovskite solar cells have become a key development direction for the next generation of solar cell due to their advantages of solution-processing, low cost and high theoretical efficiency. Long-term stability and large-scale production are the bottleneck to commercialization of perovskite solar cells. Carbon nanomaterials are ideal for improvement in device efficiency and stability because of their high electron mobility, tunable Fermi energy levels, and excellent stability. Herein, the research progress of three typical carbon nanomaterials, including graphene, carbon nanotubes and fullerenes, as electron transport materials in the application of perovskite solar cells was summarized. The mechanisms involved in several carbon nanomaterials for enhancing the efficiency and stability of perovskite solar cell devices were analyzed. Finally, the development prospect of carbon nanomaterials in the field of perovskite solar cells was discussed, and it was pointed out that the future application of carbon nanomaterials could focus on rational structural modification to develop new carbon nanomaterials with low-cost, solution-processing and rich

收稿日期: 2024-09-19; 定用日期: 2024-10-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240715

基金项目: 乐山西部硅材料光伏新能源产业技术研究院开放课题项目 (2023GY9、2023GY10); 四川省自然科学基金青年基金项目 (2024NSFSC1000); 四川轻化工大学科研创新团队计划项目 (SUSE652A015); 四川轻化工大学大学生创新创业训练计划项目 (202410622002)

作者简介: 郑天 (1993—), 男, 讲师, E-mail: zhengtian0820@aliyun.com. 联系人: 王帅 (1992—), 女, 讲师, E-mail: 704619536@qq.com; 焦伟 (1982—), 男, 副教授, E-mail: wjiao@alum.imr.ac.cn.

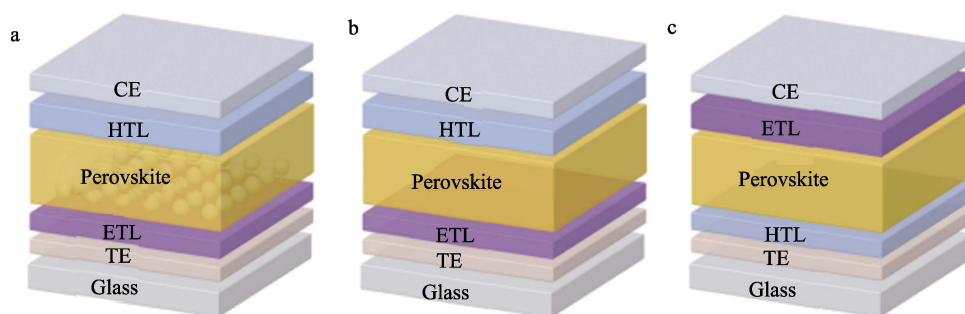
photoelectric properties.

Key words: perovskite solar cells; carbon nanomaterials; electron transport materials; research progress; mechanisms

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 由于具有可溶液化制备、成本低、可制造成柔性等优势, 成为当前光伏领域研究的重要方向, 其光电转换效率 (PCE) 在短短十几年间从 3.8% 迅速升至 26.9%^[1], 已达到可与晶硅太阳能电池相竞争的水平, 成为下一代光伏技术发展的主要方向。

PSCs 是由多层材料叠加构成的, 主要包括电极

层、电子/空穴传输层和钙钛矿活性层。常规的器件分为介孔和平面异质结结构两大类, 而根据载流子传递方向的不同, 平面异质结结构分为平面正置结构 (*n-i-p*) 和平面倒置结构 (*p-i-n*) 太阳能电池。具体器件结构如图 1 所示^[2]。目前, 高效稳定的 PSCs 技术主要是基于平面异质结结构的器件。



CE 为对电极; HTL 为空穴传输层; ETL 为电子传输层; TE 为透明电极

图 1 PSCs 电池器件结构: 介孔正置结构 (a); 平面正置结构 (b); 平面倒置结构 (c)^[2]

Fig. 1 Device structure of PSCs: Mesoporous planar structure (a); Planar structure (b); Inverted planar structure (c)^[2]

虽然 PSCs 已经实现了很高的 PCE, 但距离其实际商业化应用仍然存在亟需解决的问题, 例如: 电流密度-电压 ($J-V$) 的迟滞效应、工作条件下的稳定性以及材料本身的毒性等^[3-5]。其中, 稳定性是评价器件性能的最重要参数之一, 也是目前 PSCs 商业化应用的最大阻碍。钙钛矿薄膜的多晶性质导致其存在大量晶界, 这些晶界不仅会使钙钛矿与相邻功能层之间的接触变差, 还会成为离子和水分迁移的通道, 加速钙钛矿的分解, 使器件稳定性快速降低^[6-9]。除此之外, 晶界处还容易产生各种缺陷, 如表面缺陷或间隙, 导致载流子复合, 使器件效率降低^[10-11]。影响器件稳定性的另一关键因素是相邻传输层的性质, 性能优异的传输层可以促进载流子的分离提取、钝化钙钛矿表面电荷的缺陷、减少载流子的复合。同时, ETL 还可以抑制离子迁移, 抵御水分对钙钛矿的侵蚀。

目前, 常用的电子传输材料主要分为有机和无机两类, 它们具有各自的优势。有机电子传输材料由于原料来源丰富和制备工艺要求较低, 其使用成本低; 而无机电子传输材料具有更高的热稳定性和长期稳定性。由于钙钛矿难以经受无机电子传输材料的高温退火过程, 在倒置结构的器件中通常使用有机电子传输材料作为 ETL, 如富勒烯 (C_{60}) 及其

衍生物, 但有机电子传输材料对湿度敏感且成膜性较差, 通常需要使用界面缓冲层来减少不良接触。而在正置结构 PSCs (包括平面和介孔) 中, 无机电子传输材料使用较多, 如 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 等。除了具有更高的热稳定性和长期稳定性外, 这类材料的合成和成膜工艺更加多样化, 如溶胶-凝胶法、预聚胶体分散体和原子沉积技术等, 但 ETL 成膜过程通常退火温度较高, 难以满足产业化的工艺需求。因此, 发展具有本征稳定性和优异光电特性的传输材料, 有助于获得高效稳定的 PSCs。在众多传输材料中, 碳纳米材料因其具有优异的结构可修饰性, 可根据实际需要进行结构调整, 以达到调控费米能级以及引入功能基团的目的。因此, 碳纳米材料通常能起到促进载流子提取和分离、钝化钙钛矿晶界缺陷和提高器件稳定性等多重功效, 成为 PSCs 领域广泛应用的一类材料^[12-14]。

碳纳米材料在 PSCs 中的应用最早可追溯到 2013 年, JENG 等^[15]通过在甲胺铅碘 ($CH_3NH_3PbI_3$, MAPI) 钙钛矿中引入富勒烯 (C_{60}), 获得了 3.9% 的光电转换效率。随后, WOJCIECHOWSKI 等^[16]使用富勒烯衍生物 C_{60} -自组装单分子 (C_{60} -SAM) 修饰 TiO_2 的 ETL, 获得了高达 17.3% 的 PCE, 并降低了迟滞效应。MOHAMED 等^[17]将泡沫状的 3D 石

墨烯作为氧化锌电子传输材料改性添加剂, 显著提升了 PSCs 的光电转换效率和稳定性。在 TiO_2 上负载单壁碳纳米管 (SWCNTs), 能更好地诱导钙钛矿结晶, 促进电荷转移, 提高器件的短路电路^[18]。之后, 碳纳米材料开始被广泛应用于 PSCs 器件的制备过程中, 如富勒烯、碳纳米管 (CNTs)、石墨烯等, 这些材料不仅可作为载流子传输材料^[17-19], 还可作为钙钛矿添加剂^[20-21]、电极^[22-23]等。目前, 平面异质结构 PSCs 的 PCE 最高值为 26.9%^[2], 其中, 富勒烯起着关键的电子传输作用。碳纳米材料因其独特的结构, 具有很多优良的特性。例如: 富勒烯分子具有独特的电子结构和良好的电子迁移率, 其分子结构非常稳定, 化学和热的稳定性好, 并且由于富勒烯分子的可修饰性强, 能够通过化学修饰得到多种功能化的衍生物, 可用于优化器件中各层之间的兼容性和电荷转移效率^[24]; CNTs 可表现出金属性或半导体性, 其电导率可达 108 S/m, 远高于常见的金属材料^[25]。特别是 CNTs 具有高载流子迁移

率, 在电子传输方面表现出色; CNTs 还具有高达 $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ 的理论比表面积^[26], 这一特性使得 CNTs 能够提供更多的界面接触, 有利于电荷的分离和传输^[27]。在化学稳定性方面, CNTs 在常温下对大多数化学试剂具有较强的抗腐蚀能力^[28]; 特殊的排列结构使石墨烯及其衍生物普遍具有高导热系数、高电子迁移率、高机械强度、高比表面积和低密度等特点^[29]。这些独特的性质使碳纳米材料在 PSCs 中展现出巨大的应用潜力, 成为国内外研究的热点(图 2a)。

近 10 年来, 碳纳米材料在 PSCs 中的应用研究论文发表数量显著增长(图 2b), 但相关的发展现状与未来趋势的综述较少。本文将总结近年来常见碳纳米材料作为电子传输材料在 PSCs 中的应用研究, 如富勒烯及其衍生物、CNTs、石墨烯及其衍生物等, 展望未来碳纳米材料在 PSCs 中的应用趋势。以期为碳纳米材料的设计与应用提供有益的参考, 更好地推动发展高效稳定的 PSCs 技术。

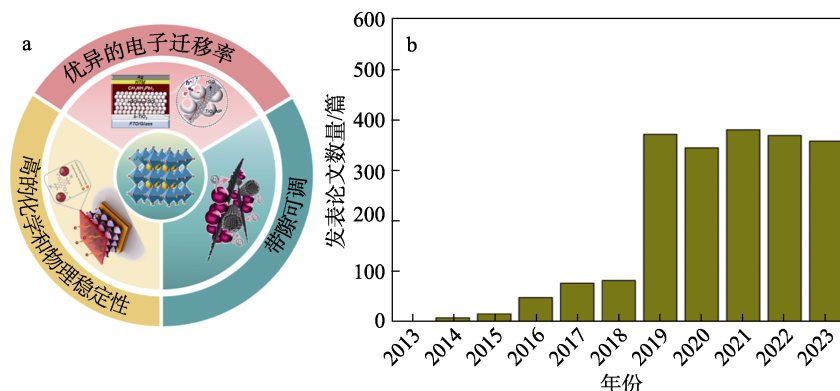


图 2 碳纳米材料在 PSCs 中的应用概括: 石墨烯、CNTs、富勒烯作为电子传输材料应用于 PSCs 中的性能优势 (a); 近年来发表的论文数 (数据来源于 Web of Science) (b)

Fig. 2 Application of carbon nanomaterials in PSCs: Advantages of graphene, CNTs, and fullerenes as electron transport materials in PSCs (a); Number of published papers (data from Web of Science) (b)

1 理想电子传输材料的性能指标

PSCs 的光电转换效率与开路电流 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc}) 以及填充因子 (FF) 等参数正相关。 V_{oc} 是整个器件中电子和空穴在准费米能级处分裂的结果, 因此, 其主要与钙钛矿薄膜和电荷传输层的能级匹配度相关^[30]; J_{sc} 反映了光吸收层的光谱响应范围和器件中的载流子复合情况; FF 与电荷的提取和传输直接相关, 因此, 可以通过器件中的载流子迁移率、膜形态以及界面和体电荷复合率来衡量^[31]。除了光电转换效率外, 稳定性是 PSCs 被光伏市场接受的主要障碍之一。因此, 理想的电子传输材料应具备以下性能:

(1) 良好的电学特性: 性能优异的电子传输材料应首先具有与钙钛矿活性层相当或略低的最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级, 具备较强的电子接受能力以促进电子传递。此外, ETL 成膜后的缺陷应尽可能少, 防止载流子复合。此外, 还需要 ETL 的电子迁移率高于钙钛矿活性层的电导率, 以抑制空间电荷限制效应, 这是因为, 在界面处的任何电荷积累都会导致性能的加速衰减。

(2) 薄膜形貌: 由于钙钛矿材料的双极传输特性, 薄膜中的针孔会导致电流泄漏和电极界面处的电荷复合, 因此, 无针孔、致密的 ETL 薄膜有助于实现高效、稳定的 PSCs。同时, 结构有序且缺陷少的高质量薄膜也是获得具有高 V_{oc} 和 FF 值的 PSCs

所必需的条件。

(3) 化学稳定性和疏水性: 良好的化学稳定性能够避免电子传输材料与钙钛矿层和金属电极发生化学反应。此外, 良好的疏水性能够阻挡水分侵蚀钙钛矿材料, 增强器件的稳定性。

碳纳米材料具有不同的键型结构和不同的同素异形体, 其易于调节的费米能级构型、显著的稳定性、丰富的地球资源、优异的电荷传输迁移率和特殊的化学和物理稳定性等诸多特性, 引起了极大的关注^[32-34]。除此之外, 不同于无机金属氧化物电子传输材料需要高温退火或者原子沉积等复杂的成膜工艺, 碳纳米材料制备方法环境友好、成本低, 且只需要通过简单的旋涂工艺即可获得高质量的薄膜, 已在 PSCs 中获得大量的应用。

2 富勒烯及其衍生物

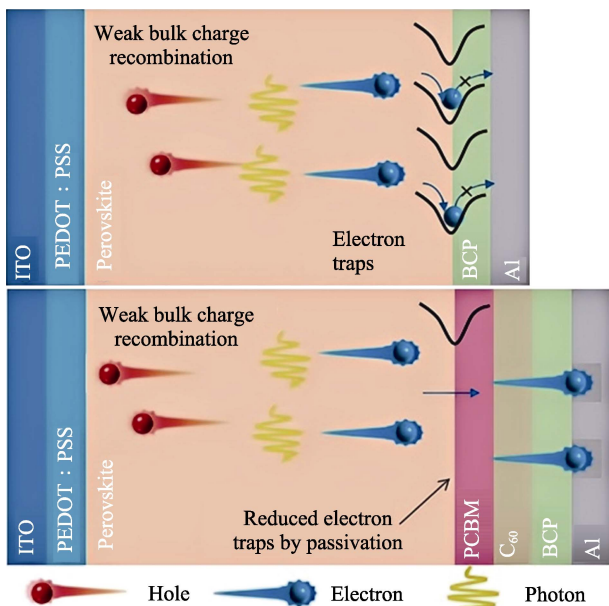
富勒烯是一类完全由碳组成的中空分子, 呈球形、椭球形、柱形等。根据碳原子总数的不同, 富勒烯可分为 C₂₀、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₈₀ 等。C₆₀ 高度对称的笼状结构使其具有较高的稳定性, 因此在富勒烯家族中研究最为广泛。富勒烯及其衍生物作为 ETL 材料, 已在倒置 PSCs 中得到了广泛的应用。富勒烯具有高的电子亲和力和优异的电子迁移率, 使其能够有效地传输电子, 减少电子-空穴对的复合^[35]。研究表明, 使用富勒烯及其衍生物作为 ETL, 可显著提升 PSCs 的短路电流和填充因子, 从而提高整体的光电转换效率。表 1 总结了各种富勒烯基电子传输材料的电子迁移率、能级以及所制备的器件效率。

表 1 富勒烯基电子传输材料的基本性质及器件性能
Table 1 Fundamental properties and device properties of fullerene-based electron transport materials

电子传输材料 ^①	钙钛矿成分 ^②	电子迁移率/ [cm ² /(V·s)]	HOMO/LUMO 能级 /eV	光电转换 效率/%	参考文献
C ₆₀	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	—	-5.7/-3.9	8.82	[36]
C ₇₀	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	—	-5.9/-4.2	8.53	
PC ₆₁ BM	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	1.3×10 ⁻³	-5.9/-3.8	12.4	[37]
PC ₇₁ BM	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	1.0×10 ⁻³	-6.1/-4.0	13.0	
C ₆₀ -DPM-OE	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	5.0×10 ⁻⁴	-5.93/-3.88	15.5	
C ₆₀ -(DPM-OE) ₂	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	1.8×10 ⁻⁵	-5.86/-3.99	13.8	
C ₇₀ -DPM-OE	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	3.3×10 ⁻⁴	-5.88/-3.86	16.0	
C ₇₀ -(DPM-OE) ₂	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	1.7×10 ⁻⁵	-5.80/-4.01	14.0	
C ₆₀ -DPM-OC ₁₀ H ₂₁	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	1.1×10 ⁻⁴	-6.23/-3.81	10.8	
PC ₆₁ BBz	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	3.70×10 ⁻⁴	-5.6/-3.8	16.57	[38]
PC ₆₁ BTh	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	3.65×10 ⁻⁴	-5.5/-3.7	15.74	
PC ₆₁ BPy	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	3.66×10 ⁻⁴	-5.4/-3.7	17.46	
C ₆₀ -PDI-I	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	4.3×10 ⁻²	-5.8/-4.2	18.29	[39]
C ₆₀ -TAME	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	4.8×10 ⁻²	-5.7/-3.9	17.38	[40]
C ₆₀ -BAME	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	2.2×10 ⁻²	-5.9/-4.0	14.48	
C ₆₀ -PMME	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	6.2×10 ⁻²	-5.9/-3.9	18.38	
F1	CsFAMAPbIBr	—	-/-3.85	—	[41]
F2	CsFAMAPbIBr	—	-/-3.88	—	
F3	CsFAMAPbIBr	—	-/-3.89	—	
F4	CsFAMAPbIBr	6.0×10 ⁻⁴	-/-3.87	20.36	
F5	CsFAMAPbIBr	4.3×10 ⁻⁴	-/-3.89	18.28	
F6	CsFAMAPbIBr	3.7×10 ⁻⁴	-/-3.90	16.65	
F7	CsFAMAPbIBr	4.7×10 ⁻⁴	-/-3.87	18.52	
FP-C4	Cs _{0.05} FA _{0.90} MA _{0.05} PbI _{2.85} Br _{0.15}	3.4×10 ⁻⁴	-/-4.08	15.70	[42]
FP-C8	Cs _{0.05} FA _{0.90} MA _{0.05} PbI _{2.85} Br _{0.15}	4.9×10 ⁻³	-/-4.15	20.82	
FP-C12	Cs _{0.05} FA _{0.90} MA _{0.05} PbI _{2.85} Br _{0.15}	2.6×10 ⁻³	-/-4.17	20.08	
C ₆₀ -TMA	Cs _{0.05} FA _{0.90} MA _{0.05} PbI _{2.85} Br _{0.15}	—	-5.89/-4.15	24.89	[20]

①PC₆₁BM 为 [6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯, PC₇₁BM 为 [6,6]-苯基-C₇₁-丁酸甲酯, C₆₀-DPM-OE 为 C₆₀-二甲苯基-聚寡醚, C₆₀-(DPM-OE)₂ 为双加成 C₆₀-二甲苯基-聚寡醚, C₇₀-DPM-OE 为 C₇₀-二甲苯基-聚寡醚, C₇₀-(DPM-OE)₂ 为双加成 C₇₀-二甲苯基-聚寡醚, C₆₀-DPM-OC₁₀H₂₁ 为 C₆₀-二甲苯基-癸醚, PC₆₁BBz 为苯基-C₆₁-丁酸(2-苄基)甲酯, PC₆₁BTh 为苯基-C₆₁-丁酸(2-噻吩基)甲酯, PC₆₁BPy 为苯基-C₆₁-丁酸(2-吡啶基)甲酯, C₆₀-PDI-I 为 C₆₀-蒽酰亚胺-碘化季铵盐, F1 为 C₆₀-2-(噻吩-2-甲基)吡咯烷, F2 为 C₆₀-2-(噻吩-2-甲基)吡咯烷, F3 为 C₆₀-2-(三噻吩-2-甲基)吡咯烷, F4 为 C₆₀-2-(噻吩-2-乙氧基)吡咯烷, F5 为 C₆₀-2-(噻吩-2-乙氧基)吡咯烷, F6 为 C₆₀-2-(三噻吩-2-乙氧基)吡咯烷, F7 为 C₆₀-2-(甲苯-2-乙氧基)吡咯烷, FP-C4 为 C₆₀-4-{4-[(2,2':6',2''-三联吡啶)-4'-基]苯基}异丁酸乙酯, FP-C8 为 C₆₀-4-{4-[(2,2':6',2''-三联吡啶)-4'-基]苯基}异庚酸乙酯, FP-C12 为 C₆₀-4-{4-[(2,2':6',2''-三联吡啶)-4'-基]苯基}异十二酸乙酯, C₆₀-TMA 为 [6,6]-苯基-C₇₁-丁酸季戊四醇三丙烯酸酯; ②MA 为甲胺基团, FA 为甲咪基团; “—”表示未给出相应数据, 下同。

JENG 等^[15]采用真空蒸镀的方式在钙钛矿表面引入富勒烯薄膜, 构筑了富勒烯-钙钛矿的异质结结构, 但由于器件的制备工艺尚不成熟, 仅获得了 3.9% 的光电转换效率, 该研究验证了富勒烯在钙钛矿中应用的可能性。随后, KIM 等^[43]进一步优化器件的制备工艺, 利用 γ -丁内酯和 *N,N*-二甲基甲酰胺作为混合溶剂, 以提高钙钛矿的成膜性和晶粒尺寸, 减少了载流子在 PC₆₁BM 和钙钛矿之间的界面损失, 将器件效率提升到 6%。之后, 富勒烯及其衍生物 PC₆₁BM 被用作电子传输材料, 广泛应用于倒置 PSCs 中。SHAO 等^[36]研究发现, 富勒烯衍生物 PC₆₁BM 不仅可以提高器件的光电转换效率, 还能降低迟滞效应, 但其中涉及的机理未见详细探索。利用热导纳光谱、荧光光谱、电化学阻抗谱等证明, 钙钛矿表面和晶界上的缺陷态是造成光电流滞后的原因, 而沉积在钙钛矿表面的富勒烯层可以有效地钝化电荷缺陷态, 消除光电流滞后 (图 3)。沉积在钙钛矿表面的富勒烯能将陷阱密度降低 2 个数量级, 并将 CH₃NH₃PbI₃ 太阳能电池的功率转换效率提高 1 倍。



ITO 为氧化铟锡; PEDOT:PSS 为聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐; BCP 为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉

图 3 PC₆₁BM 缺陷钝化抑制界面复合机理示意图^[36]

Fig. 3 Schematic diagram of mechanism of surface recombination by PC₆₁BM defect passivating^[36]

同样的, ZHANG 等^[44]采用真空蒸发法制备了 C₆₀ 和 C₇₀ 薄膜、溶液法制备了 PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 薄膜, 并测试了基于 4 种不同富勒烯电子传输材料的 PSCs 性能, 深入探索并验证了 PC₆₁BM、PC₇₁BM 对钙钛矿薄膜缺陷的钝化作用。交流阻抗频谱 (ACIS) 和荧光光谱 (PL) 结果表明, PC₆₁BM 和

PC₇₁BM 显示出良好的电荷提取和传输能力, 且其结构中具有良好的路易斯酸碱特性的基团, 能够钝化在钙钛矿晶体生长过程中形成的缺陷, 抑制离子迁移。因此, 基于 PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 器件性能要优于 C₆₀ 和 C₇₀。以上研究表明, 电子传输材料的缺陷钝化能力对于器件的性能和迟滞效应具有重要的影响, 也为富勒烯基电子传输材料的结构修饰改性提供了参考。

虽然 PCBM 被广泛用作 *p-i-n* 结构 PSCs 的电子传输材料, 但其结构中缺少富电子基团, 钝化正电荷缺陷的能力有限。同时, PCBM 在溶剂中的溶解度有限, 成膜后易发生自聚集, 形成空洞, 导致不良接触。XING 等^[37]将富电子官能团 (聚寡醚) 与富勒烯 (C₆₀、C₇₀) 相结合, 合成了一系列亲水性富勒烯衍生物, 并用作电子传输材料以取代 PCBM (图 4)。结果表明, 富电子聚寡醚链既可钝化钙钛矿缺陷态, 又可降低金属阴极的功函数。调节寡聚醚链的数目, 可对界面性质, 如能级、电荷载流子迁移率、表面能和偶极层等进行调控。与具有 PCBM ETL 的器件相比, 具有聚寡醚基团的富勒烯 ETL 的器件光电转换效率明显提升。其中, 单加成富勒烯衍生物 C₇₀-DPM-OE 作为 ETL 的器件, 实现了 16% 的光电转换效率。

由于钙钛矿材料的多晶属性, 在热退火快速结晶过程中不可避免地产生大量缺陷。缺陷分为深能级 (未配位的 Pb²⁺、Pb 团簇) 和浅能级缺陷 (空位), 其中, 深能级缺陷是主要的载流子复合中心, 在载流子扩散过程中捕获电子/空穴, 导致器件效率降低^[45-46]。为进一步提高富勒烯基电子传输材料的缺陷钝化能力, 将 N、S 等具有更强路易斯碱特性的基团引入富勒烯结构中。通过化学修饰引入路易斯碱基团 (噻吩、吡啶), 可以利用 N、S 元素上的孤对电子与 Pb²⁺ 的静电作用, 增强电子传输材料与钙钛矿的相互作用, 从而钝化钙钛矿表面电荷缺陷。FERNANDEZ-DELGADO 等^[38]通过改变 PCBM 结构中酯基末端基团种类, 设计合成了 3 种分别含有苯甲基、噻吩基、吡啶基的 PCBM 类似物 (PC₆₁BBz、PC₆₁BTh、PC₆₁BPy), 并对比研究了 3 种衍生物作为电子传输材料对器件性能的影响。XPS、稳态荧光光谱 (SSPL) 和时间分辨荧光光谱 (TRPL) 结果表明, PC₆₁BPy 中的吡啶基可以增强材料与钙钛矿表面上未配位铅离子的相互作用, 从而钝化表面电荷缺陷, 减少电子空穴对复合, 而噻吩基团与钙钛矿的相互作用较弱。因此, 以 PC₆₁BPy 作为电子传输材料的器件获得了 17.84% 的光电转化效率, 并且稳定性明显增强。

研究表明, 钙钛矿分解产生的易挥发组分会穿

过 PCBM 扩散迁移至金属电极侧，腐蚀金属电极。而非富勒烯小分子电子传输材料具有更好的成膜性，可以起到很好的阻挡作用，提高器件稳定性。相较于 PCBM，非富勒烯小分子材料电子迁移率和电导率低，器件效率远低于基于富勒烯电子传输材

料的器件。为综合非富勒烯小分子和富勒烯各自的优势，ZHENG 等^[39]将茚酰亚胺分子与富勒烯通过化学修饰连接，合成了一种富勒烯-茚酰亚胺二聚体衍生物 (C₆₀-PDI-I)，并将其作为电子传输材料，成功应用于 MAPI 的 PSCs 中 (图 5)。

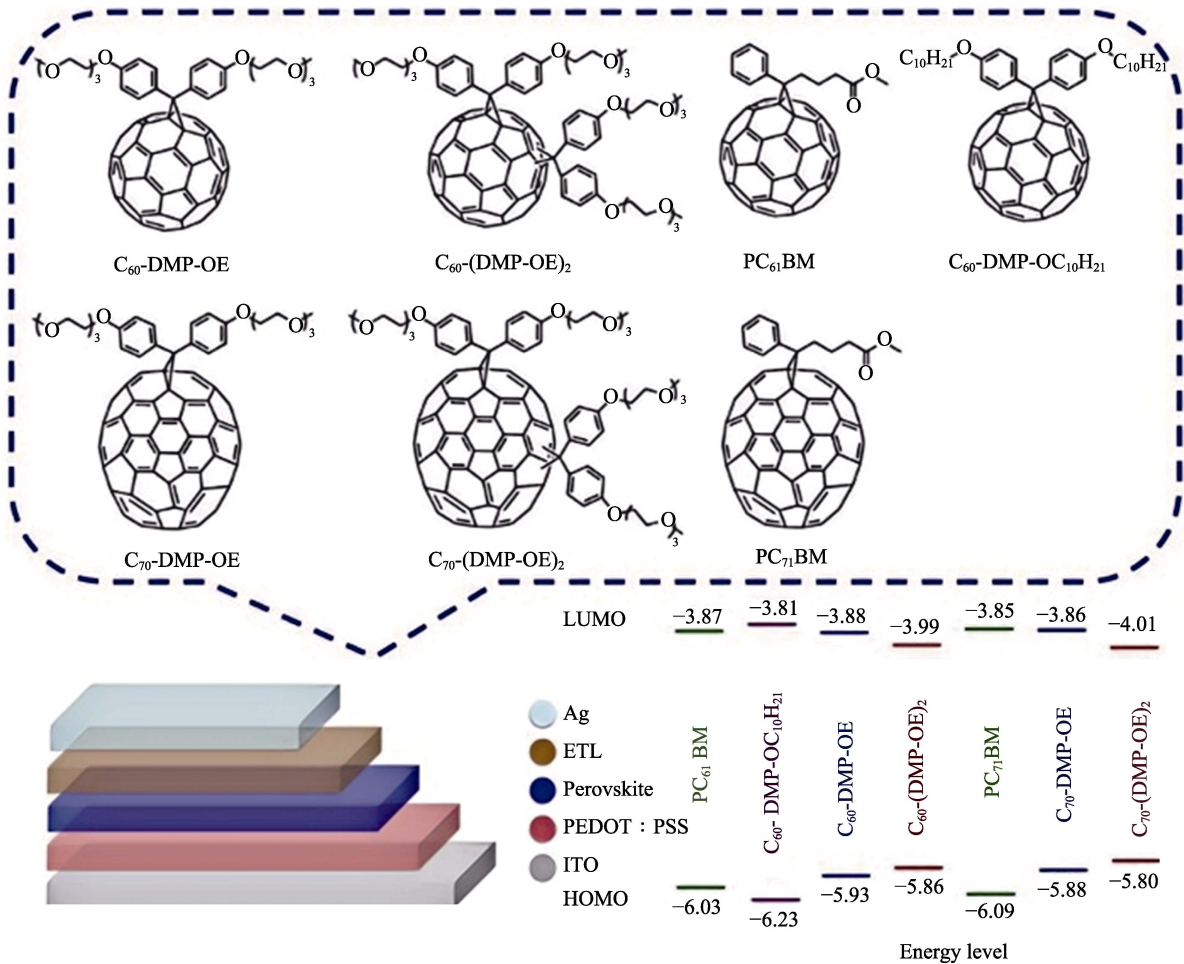
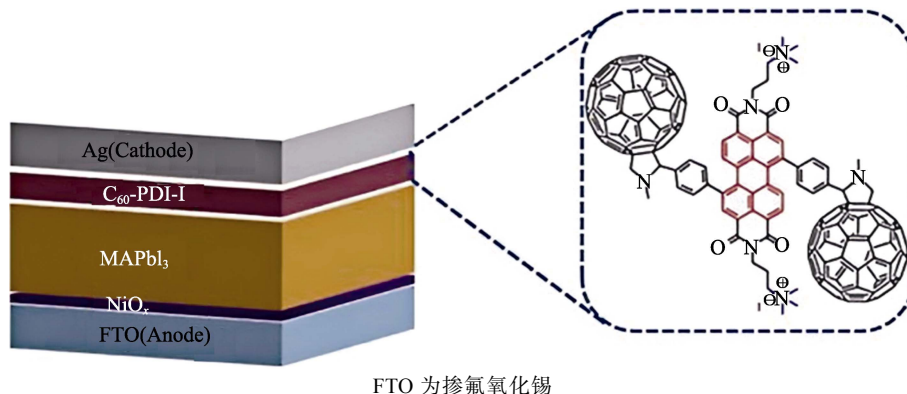


图 4 C₆₀-DMP-OE、C₆₀-(DMP-OE)₂、C₆₀-DMP-OC₁₀H₂₁、C₇₀-DMP-OE、C₇₀-(DMP-OE)₂、PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 的化学结构、能级以及对应的器件结构^[37]

Fig. 4 Chemical structures and energy levels of C₆₀-DMP-OE, C₆₀-(DMP-OE)₂, C₆₀-DMP-OC₁₀H₂₁, C₇₀-DMP-OE, C₇₀-(DMP-OE)₂, PC₆₁BM and PC₇₁BM^[37]



FTO 为掺氟氧化锡

图 5 C₆₀-PDI-I 作为电子传输材料的倒置器件结构^[39]

Fig. 5 Inverted device structure of C₆₀-PDI-I as electronic transport material^[39]

由于引入富勒烯分子以及分子内自掺杂效应, 该杂化分子具有极高的电子迁移率和优异的缺陷钝化能力。基于 C_{60} -PDI-I 电子传输材料的器件光电转换效率达到 18.29%, 远高于基于传统富勒烯基电子传输材料 PCBM 的对照组器件 (15.60%) 和纯茚胺亚胺碘化物 (PDI) 组器件 (14.38%) 的光电转换效率。这主要归因于, C_{60} -PDI-I 对于器件电子提取的改善、非辐射复合的减少以及优异的缺陷钝化效果。此外, 由于 C_{60} -PDI-I 较强的疏水性能, 基于 C_{60} -PDI-I 的器件长期稳定性也显著增强。该工作为设计新颖的 PDI 母体结构的电子传输材料提供了新的思路。

除了追求极致的性能以外, 合成成本也是材料实际应用必须考虑的因素。PCBM 复杂的合成路线以及高昂的合成成本是限制其商业化应用的另一因素。因此, 对简洁、高效地合成低成本、高性能富勒烯电子传输材料也进行了大量有益的探索。ZHENG 等^[40]首先通过简单的两步反应, 以极高的产率合成了 3 种富勒烯丙二酸酯衍生物, 然后将其用作空气条件下制备反式 PSCs 中的电子传输材料。结果表明, 在富勒烯基电子传输材料分子的结构中, N、S 原子上的孤对电子能通过静电作用与未配位的 Pb^{2+} 相结合, 从而钝化钙钛矿表面的正电荷缺陷。因此, 基于新型富勒烯基电子传输材料 C_{60} -双(吡啶-2-甲基)丙二酸酯 (C_{60} -PMME) 的未封装器件可

以获得 18.38% 的光电转换效率, 明显优于基于 PCBM 的器件 (16.64%)。此外, 由于这些新型富勒烯基电子传输材料具有很强的疏水性, 基于 C_{60} -PMME 的器件比基于 PCBM 的器件表现出更出色的长期稳定性。表明这些新型低成本富勒烯衍生物作为电子传输材料取代 PCBM 的巨大潜力。

同样, 为解决 PCBM 合成路线复杂、成本高的问题, XING 等^[41]采用一步法合成了 7 种富勒烯吡咯烷衍生物 (F1~F7), 其中, R_1 基团可改善材料的溶解性, R_2 基团增加分子间的 π - π 堆叠性, 以更好地促进分子间的电荷转移 (图 6)。基于 F4 为电子传输材料的器件能获得超过 20% 的光电转换效率, 优于基于 PCBM 的器件 (19.05%)。随后, 根据晶体学分析、密度泛函理论计算和光电特性分析, 得出材料的溶解度、悬垂基团的分子间相互作用、碳笼的堆积结构和电荷转移能力等因素是提高光电参数 (主要是 FF) 的最主要机制。由于氰乙基具有柔韧性和极性的特点, 在不过度破坏富勒烯笼紧密堆积的条件下, 作为增溶基团, 发挥了重要作用; 另一方面, F4 中噻吩基团的大小可确保相邻分子之间的 π - π 堆积相互作用, 从而调节碳笼的取向。此外, 噻吩基团与 C_{60} 之间的 D-A 相互作用增强了分子内的电荷转移特性, 从而优化了器件的光电性能。该研究为开发简单而高性能的富勒烯基电子传输材料开辟了一条新途径, 并有望实现可商业化的 PSCs。

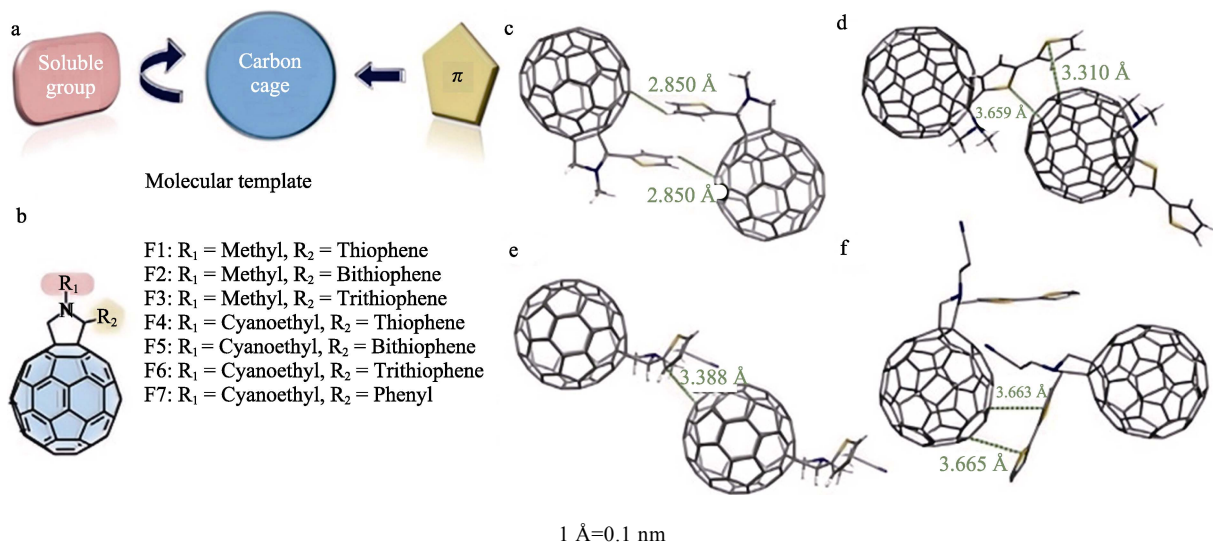


图 6 分子结构设计模板 (a); 富勒烯吡咯烷衍生物 F1~F7 的分子结构 (b); 晶体堆积方式: F1 (c)、F2 (d)、F4 (e)、F5 (f)^[41]

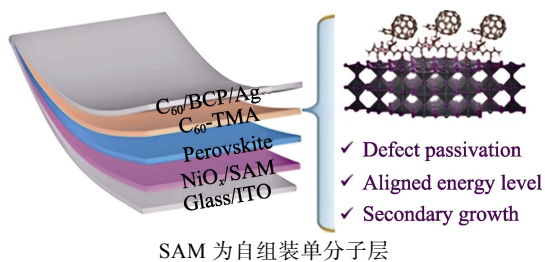
Fig. 6 Molecular structure design template (a); Molecular structure of fullerene pyrrolidine derivatives F1~F7 (b); Crystal stacking mode: F1 (c), F2 (d), F4 (e), F5 (f)^[41]

对富勒烯进行结构修饰赋予其更好的光电特性, 推动了倒置 PSCs 光电转换效率和稳定性的不断提升。JIANG 等^[42]设计了一系列不同链长结构的

富勒烯三联吡啶衍生物 FP- C_n ($n=4, 8, 12$) 来代替 PCBM 作为 ETL, 其中, 富勒烯通过不同长度的柔性烷基链作为间隔物与三联吡啶螯合基团连接。

由于三联吡啶的强螯合作用和富勒烯的自组装特性,FP-C₈ 显示出最佳的分子有序性和与钙钛矿表面的强结合性,使钙钛矿界面具有较低的能量无序性和较高的形态稳定性。得益于电子提取和传输能力的增强以及电荷复合损失的降低,基于 FP-C₈/C₆₀ 的器件光电转换效率能达到 21.69%,高于对照组 PC₆₁BM/C₆₀ 的光电转换(20.09%)。当采用 FAPbI₃ 作为光活性层时,基于 FP-C₈/C₆₀ 的器件表现出 23.08% 的光电转换效率。此外,基于 FP-C₈/C₆₀ 的器件表现出比 PC₆₁BM/C₆₀ 更好的湿、热稳定性,在运行 1200 h 后,器件光电转换效率仍然能保持初始光电转换效率的 96%,而对照组 PC₆₁BM/C₆₀ 在运行 670 h 后器件的光电转换效率仅为初始值的 60%。

钙钛矿/ETL 界面的电子提取对倒置 PSCs 的光伏性能起着至关重要的作用。2024 年,JIANG 等^[20] 采用带有丙烯酸三甲酯基团的富勒烯衍生物(C₆₀-TMA)作为多功能界面层来优化钙钛矿/C₆₀ 界面的电子提取。研究发现,C₆₀-TMA 不仅能够通过 C=O 基团和未配位的 Pb²⁺ 相互作用来钝化钙钛矿表面缺陷,还能够桥接钙钛矿和 C₆₀ 之间的电子转移,并且通过强键合效应有效地诱导钙钛矿薄膜的二次晶粒生长(图 7)。上述 3 种作用协同,可提高钙钛矿薄膜的质量、增大晶粒尺寸,并增强结晶度。经过 C₆₀-TMA 处理的 PSCs 器件表现出比未经 C₆₀-TMA 处理的器件(23.66%)更优异的光电转换效率,达到 24.89%。此外,由于界面相互作用的增强和钙钛矿薄膜质量的提高,C₆₀-TMA 还有助于提高 PSCs 器件的热稳定性,在 85 °C 老化 1200 h 后,器件仍能保持 90% 以上的初始光电转换效率。



SAM 为自组装单分子层

图 7 基于 C₆₀-TMA 的器件结构(左)和作用机理示意图(右)^[20]

Fig. 7 Device structure (left) and schematic diagram of action mechanism (right) based on C₆₀-TMA^[20]

富勒烯及其衍生物已成为倒置 PSCs 中最常用的电子传输材料,其光电性质对于器件性能有着重要影响。富勒烯具有丰富的反应活性位点,通过化学手段对其进行结构修饰可以赋予其更多的特性,这也是富勒烯材料改性广泛使用的方法。对于富勒烯材料的研发未来可以聚焦于利用理论计算进行合

理的分子结构设计,使材料兼具多种功能特性以满足更高性能器件的需求;另外,可以通过物理混合的方式将富勒烯与二维材料、金属氧化物等结合,进一步提升 PSCs 的性能和稳定性。

3 碳纳米管

在 PSCs 中,ETL 的主要作用是收集和传输光生电子,同时阻挡空穴,防止电荷复合。在 *n-i-p* 结构的 PSCs 中,电子传输材料位于导电基底和钙钛矿之间,要求电子传输材料具有较好的透光率。应用于 *n-i-p* 结构器件的电子传输材料通常为无机氧化物纳米材料,如 TiO₂、ZnO、SnO₂ 等,但无机氧化物纳米材料的无序性会导致电子传输的随机性增大,使载流子更容易在界面复合^[47],因此需对纳米氧化物电子传输材料进行改性。与碳纳米材料相结合是提高电子传输材料/钙钛矿界面电子提取和传输性能的一种可靠方法^[48-49]。CNTs 具有极好的电子迁移率和电导率,将其与纳米氧化物材料复合可为载流子的提取与分离提供传输通道,在纳米氧化物电子传输材料的改性研究中已得到大量的应用。

BATMUNKH 等^[50] 通过简单的溶液分散法将 TiO₂ 纳米粒子(NPs)与 SWCNTs 复合,制备了纳米复合材料 TiO₂-SWCNTs,并将其作为电子材料应用于正置 PSCs 中(图 8a)。质量分数 0.1% 的 SWCNTs 即可很大程度地增加电子传输,减少载流子复合,从而使 J_{sc} 从 19.0 mA/cm² 提高到 21.6 mA/cm²(图 8b)。此外,质量分数 0.1% 的 SWCNTs 可以调整 TiO₂ 导带最小值,使其与钙钛矿之间的能级更加匹配,从而将 V_{oc} 从 0.986 V 提高到 1.002 V,获得 16.11% 的 PCE。重要的是,TiO₂-SWCNTs 的使用还可减少迟滞效应,同时改善器件在光照以及长时间存储下的稳定性。

MACDONALD 等^[51] 利用飞秒瞬态吸收光谱,研究了 TiO₂/MAPbI₃ 层间电荷载流子动力学,发现在 TiO₂ 中加入 SWCNTs 并不能增强钙钛矿与 CNT-TiO₂ 电荷传输层之间的电子传输,光伏性能的改善得益于 CNTs 对于 TiO₂ 表面缺陷的钝化作用,使得基于介孔 TiO₂ 的传统器件具有更高的复合电阻和更低的化学电容(图 9)。使用 CNT-TiO₂ 复合 ETL 制造的 *n-i-p* 器件的 PCE 为 20.4%,超过了不使用 CNT 的对照器件(18.4%),这不同于碳纳米材料对电荷传输起最大作用的传统观点,并为理解钙钛矿器件的性能提升机理提供了新的见解。SWCNTs 的组成包含金属性 SWCNTs (*m*-SWCNTs) 和半导体性 SWCNTs (*s*-SWCNTs),其作为电子传输材料,对器件性能的提升机理尚不明确。

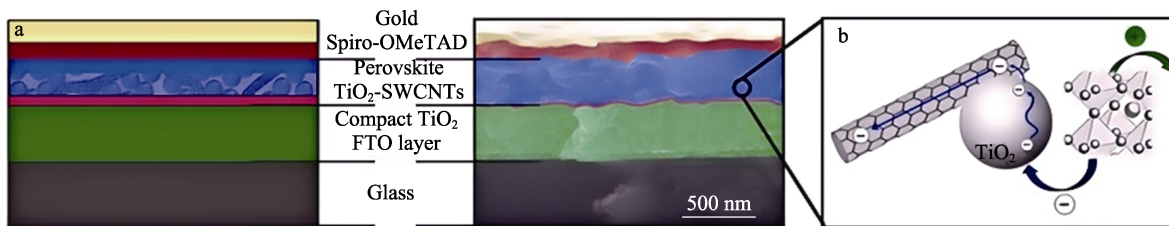
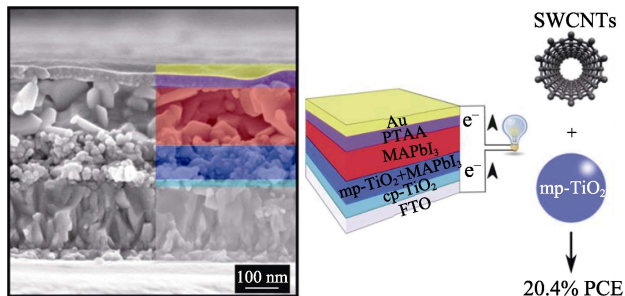


图 8 基于 TiO₂ NPs-SWCNTs 修饰的器件横断面的示意图 (左) 和 SEM 图 (右) (a); TiO₂ NPs-SWCNTs 促进电荷传递的示意图 (b) [50]

Fig.8 Schematic diagram (left) and SEM image (right) of cross section of device based on TiO₂ NPs-SWCNTs modifications (a); Schematic illustration of TiO₂ NPs-SWCNTs improving charge transport process (b)[50]



PTAA 为聚(三芳胺); mp-TiO₂ 为介孔二氧化硅; cp-TiO₂ 为致密二氧化钛

图 9 基于 CNTs 的器件横断面 SEM 图[51]

Fig. 9 Cross-section SEM image of device based on CNTs[51]

为探究 SWCNTs 的电子类型与器件性能的关系, BATI 等[52]分别制备了单一组分的 *m*-SWCNTs 和 *s*-SWCNTs 作为钙钛矿的电子传输材料。如图 10 所示, 将 *s*-SWCNTs 和 *m*-SWCNTs 按质量比 2 : 1 混合制备了电子传输材料 (TiO₂/2 : 1 *s*- : *m*-SWCNTs), 获得了 19.40% 的最佳器件光电转换效率, 而未加 SWCNTs (Bare TiO₂)、仅添加 *s*-SWCNTs (TiO₂/*s*-SWCNTs)、仅添加 *m*-SWCNTs (TiO₂/*m*-SWCNTs) 或者将 *s*-SWCNTs 与 *m*-SWCNTs 按质量比 1 : 2 (TiO₂/1 : 2 *s*- : *m*-SWCNTs) 和 1 : 1 (TiO₂/1 : 1 *s*- : *m*-SWCNTs) 混合, 得到的器件光电转换效率分别为 17.04%、18.10%、17.77%、17.21% 和 18.09%, 表明 SWCNTs 的加入能够有效地提高器件的效率。然而, 仅添加 *m*-SWCNTs 的器件短路电流呈现下降的趋势, 这归因于 *m*-SWCNTs/TiO₂ 之间的内建电场不足, 导致载流子在 *m*-SWCNTs 的费米能级附近发生了复合。使用时间分辨荧光光谱仪进一步测试了 SWCNTs 导电类型对电荷转移动力学和界面载流子萃取的影响。结果表明, 基于 TiO₂/2 : 1 *s*- : *m*-SWCNTs 复合 ETL 的器件具有最短的寿命衰减时间, 这与在电流-电压曲线测试中观测到的结果相吻合。密度泛函理论计算证实, *s*-SWCNTs 中的激发电子可以转移到二氧化钛表面, 而混合 SWCNTs 中的 *m*-SWCNTs 可以进一步加速电子的传递, 从而促进 ETL/钙钛矿界面载流子的转移, 提高器件的短路电流。除此之外, 金属性的 *m*-SWCNTs 对环境的灵敏度较低, 可有效地抑制

ETL 的降解, 提高器件稳定性。以上结果表明, 混合 SWCNTs 可以实现高效稳定的 PSCs。

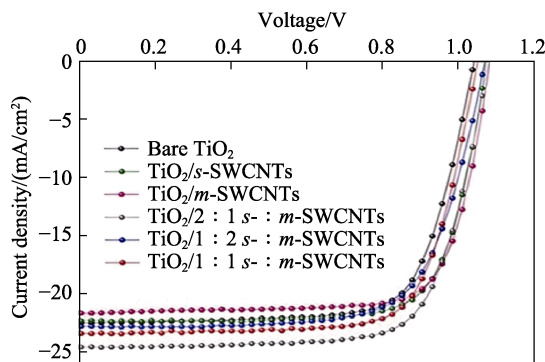


图 10 基于 TiO₂/SWCNTs 复合光电极的器件电流-电压曲线[53]

Fig. 10 Current-voltage curves of device based on TiO₂/SWCNTs composite photoelectrode[53]

除了 SWCNTs, 多壁碳纳米管 (MWCNT) 也被用于 TiO₂ 复合电子传输材料中。MUSTAFA[18]研究发现, 将 MWCNT 加入到 TiO₂ 中, 可将 TiO₂ 的费米能级从 -4.27 eV 调至 -4.03 eV, 使得 MWCNT-TiO₂/钙钛矿界面间的能级更加匹配, 实现开路电压的提升; 此外, MWCNT 还能促进钙钛矿晶粒生长, 使其具有更大的晶粒和更高的结晶度, 从而提高光吸收率。AMINI 等[53]在 *n-i-p* 结构的器件中构建了 MWCNT-石墨烯-TiO₂ 复合 ETL, 实现了器件短路电流和效率的提升 (图 11)。

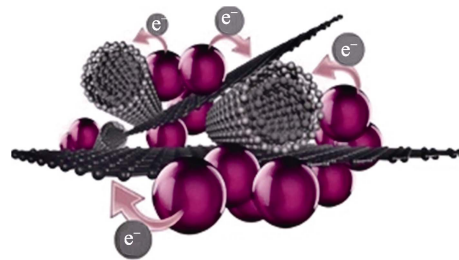


图 11 MWCNT-石墨烯-TiO₂ 薄膜的电子转移过程示意图[54]

Fig. 11 Schematic diagram of charge-transfer processes of multi-wall carbon nanotube-graphene-TiO₂ film[54]

荧光光谱和光电压衰减测试结果表明，器件性能的提升得益于 MWCNT 优异的电子提取能力和石墨烯大的比表面积。因此，基于 MWCNT-石墨烯-TiO₂ 复合的 ETL 器件性能远高于单一组分 MWCNT-TiO₂ 和石墨烯-TiO₂ 的 ETL 器件。

在 *n-i-p* 结构的器件中，ZnO 以及 SnO₂ 也是常用的电子传输材料，但是由于 2 种材料在成膜过程中容易产生大量体缺陷，导致器件稳定性降低和明显的迟滞效应^[54-56]。为解决这些问题，MOHAMMED 等^[57]在 ZnO 的 ETL 中引入 CNTs，制备了 *n-i-p* 结构的器件。发现钙钛矿的分解主要源于 ZnO 表面羟基（—OH）基团对正离子的吸附，而 CNTs 的引入可以修饰 ZnO 表面，保护钙钛矿不受—OH 的影响，从而提升器件的稳定性，降低迟滞效应。此外，CNTs 还能促进钙钛矿晶体成核，增强载流子的提取，从而实现了 18.79% 的光电转换效率。为克服 SnO₂ 电子传输材料带来的迟滞效应，TANG 等^[58]在强酸条件下对 CNTs 进行氧化预处理，然后与 SnCl₄·5H₂O 在无水乙醇中分散混合、回流下反应，制备了不同 CNT 掺杂量（质量分数）的 SnO₂ 前驱体溶液，经旋涂法制备了 SnO₂-CNT 杂化 ETL，其中 CNT 掺杂量为 0.4% 的 SnO₂-CNT (SnO₂-0.4% CNT) 杂化 ETL 实现了最高光电转换效率（20.33%），且迟滞可忽略的 *n-i-p* 结构 PSCs。荧光光谱和光化学阻抗谱测试结果表明，CNT 可降低 SnO₂ 的阻值和缺陷，使其具有更好的电子提取能力（图 12）。

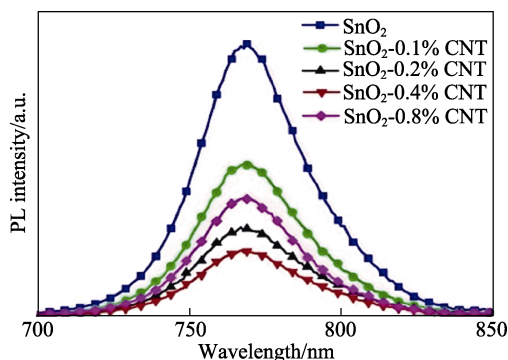


图 12 基于不同电子传输材料的器件稳态荧光光谱^[58]
Fig. 12 Steady-state fluorescence spectra of devices based on different electron transport materials^[58]

综上所述，CNTs 可作为金属氧化物 ETL 的有效添加剂，可以增强电子传输并降低缺陷密度。然而，很少有研究直接将 CNTs 薄膜（或改性 CNTs 薄膜）作为 PSCs 中的 ETL，可能是因为，制备的 CNTs 薄膜在空气环境中吸附了氧分子而显示出 *p* 型特性。因此，发展具有良好光电特性，且稳定的 *n* 型 CNTs 薄膜，有望实现基于 CNTs 薄膜的高效稳定的 PSCs。

4 石墨烯

目前，*n-i-p* 结构的 PSCs 中常用的电子传输材料有 TiO₂、ZnO、SnO₂，但这些材料在实际应用中都存在问题。TiO₂ 作为电荷传输层时存在以下问题：TiO₂ 在紫外光照下会使光吸收材料分解，导致电池性能大幅降低；TiO₂ 的电子迁移率远低于钙钛矿材料，光电子注入到 TiO₂ 骨架后传输效率不如在钙钛矿材料内直接迁移，TiO₂ 表面纳米结构会阻碍电子的注入和破坏器件的稳定性^[59]；材料制备温度较高，很大程度上限制了在柔性 PSCs 器件的应用。基于 *sp*² 杂化碳骨架良好的电学特性和二维材料较大的比表面积，石墨烯及其衍生物被广泛应用于 PSCs 的电荷传输材料，以提高电荷传输和提取。

为解决 TiO₂ 电子传输材料使用过程需要高温退火的问题，WANG 等^[60]将预制备得到的石墨烯纳米片和 TiO₂ 纳米颗粒混合，通过旋涂低温退火的方式制备了可用于介孔结构 PSCs 中的 ETL。旋涂制备的复合 ETL 以石墨烯作为连续的二维导电框架，纳米 TiO₂ 粒子附着于石墨烯纳米片上。得益于石墨烯纳米薄片优异的电学提取能力，降低了器件的串联电阻和界面电荷的复合损失，且由于石墨烯的功函数位于 FTO 和 TiO₂ 之间，降低了材料界面处的能垒，促进了界面间的电荷传递与转移（图 13）。此外，石墨烯的高电荷迁移率可以提升石墨烯复合电子传输材料的导电性，采用该法制备出的电池光电转换效率达 15.6%。

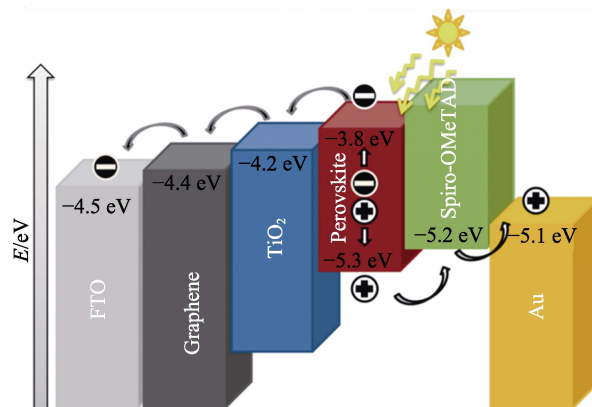


图 13 基于石墨烯和 TiO₂ 复合电子传输材料的器件所用所有材料的能级排列图^[60]

Fig. 13 Energy level arrangement of all materials used in device based on graphene and TiO₂ composite electron transport material^[60]

为进一步提高 TiO₂ 的电子迁移率，HAN 等^[61]在介孔 TiO₂ 中加入体积分数（掺杂量）为 0.4% 还原氧化石墨烯（rGO），制备了复合电子传输材料（0.4% rGO/mp-TiO₂）。由于 rGO 具有良好的导电性，使介

孔 TiO_2 的电阻率从 $3.03 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $2.58 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 器件光电转换效率从 11.5% 提升至 13.5%。值得注意的是, 由于 rGO 对于波长范围为 200~800 nm 的光具有一定的吸收作用, 当 rGO 体积分数

提升至 1% 时, 器件 (1.0% rGO/mp- TiO_2) 的短路电流密度从 21.0 mA/cm^2 衰减至 19.3 mA/cm^2 , 效率衰减至 11.7% (图 14)。该工作对石墨烯改性金属氧化物电子传输材料的具体应用具有一定的指导意义。

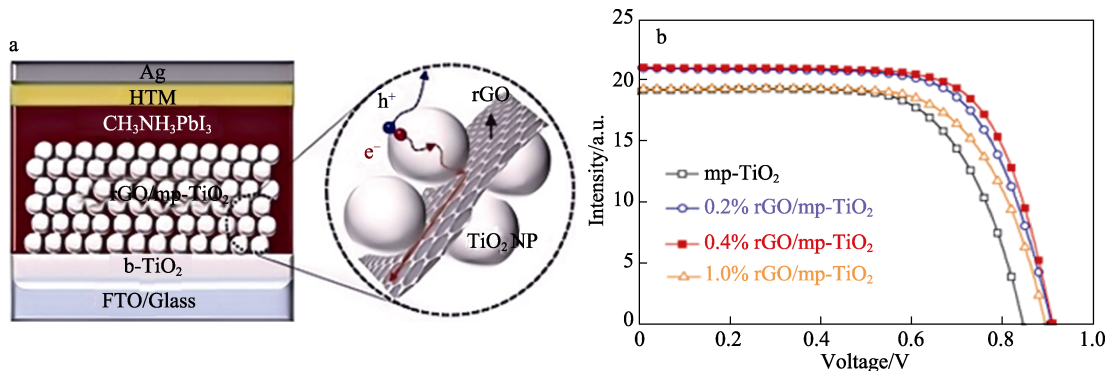


图 14 基于不同 rGO 掺杂量的 rGO/mp- TiO_2 纳米复合材料的器件结构 (a) 以及电流-电压曲线 (b) [61]

Fig. 14 Structure (a) and current-voltage curves (b) of devices based on rGO/mp- TiO_2 nanocomposites with different rGO doping amount [61]

为进一步调整石墨烯的功函数, 使其能够与 TiO_2 导带更加匹配, AGRESTI 等 [62] 提出了一种基于介孔 TiO_2 (m- TiO_2) 衬底上生长锂中和的氧化石墨烯 (GO-Li) 作为 ETL 的 PSCs 结构。结果表明, Li 原子可取代 GO 表面—OH 上的氢原子, 与 GO 相连接, 从而使 GO 的功函数从 4.9 eV 降低至 4.3 eV。由于电负性和功函数较低, Li 原子的价电子会流转到 GO 平面, 从而产生带正电的 Li^+ , 导致界面偶极矩的生成。这种从金属到 GO 的电荷转移过程导致费米能级向真空移动, 从而降低了 GO 的功函数。经过 Li 中和的石墨烯的功函数与 TiO_2 导带能级匹配度更好, 增加了从钙钛矿到 m- TiO_2 的电子注入率, 器件的短路电流和填充因子都得到了提升, 且迟滞效应也相应的降低。此外, GO-Li ETL 还可以部分钝化 m- TiO_2 的氧空位缺陷, 使器件在长时间光照下的稳定性增强。

随后, 为了更加深入地研究石墨烯掺杂对于 TiO_2 电子传输材料性能的影响, BICCARI 等 [63] 系统地研究了石墨烯掺杂 m- TiO_2 的 ETL 对 MAPI 太阳能电池性能的影响规律, 利用石墨烯掺杂的介孔 TiO_2 (G+m- TiO_2) 和通过添加锂中和的氧化石墨烯 (GO-Li) 中间层作为双层 ETL 进行改性。结果表明, 与单一的 m- TiO_2 相比, 石墨烯修饰后的双层 ETL 载流子收集效率提高了约 2 倍。除此之外, 基于 G+m- TiO_2 和 GO-Li 组成的 ETL 的钙钛矿薄膜具有更好的结晶性, 缺陷密度比基于单纯 m- TiO_2 的 ETL 钙钛矿低约 1 个数量级, 实现了器件光电转换效率和稳定性的同时提升。

除了改性 TiO_2 电子传输材料, 石墨烯也被用来

对 ZnO 和 SnO_2 进行改性处理。姜文龙等 [64] 通过电化学法制备了 ZnO/GO 纳米粒子, 并将其应用于 PSCs 的 ETL, 使 PSCs 在高温退火后依旧保持稳定。通过掠入射 X 射线衍射 (GIXRD)、XRD、SEM 等方法, 对沉积在单纯 ZnO 和 ZnO/GO 的 ETL 上的 MAPI 的结构、形貌进行检测分析, 结果表明, ZnO/GO 能增强 MAPI 钙钛矿抵御水分侵蚀的能力, 在光电转换效率达到 9.31% 的同时也有较高的稳定性。ZHU 等 [65] 研究发现, 将 SnO_2 与石墨烯混合作为 *n-i-p* 结构器件的 ETL, 能够显著提高钙钛矿/ SnO_2 界面间的电荷提取效率, 抑制载流子复合, 能将器件的 PCE 从 17.01% 提升至 18.11%, 且器件在相对湿度为 $40\% \pm 5\%$ 的环境条件下储存 300 h 后, 仍能保持 90% 的初始 PCE (图 15)。

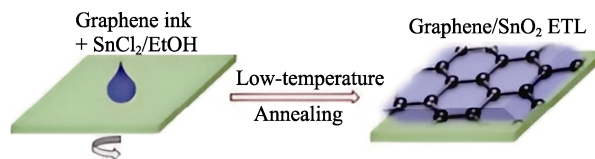


图 15 旋涂法制备 SnO_2 -石墨烯 ETL 的示意图 [65]

Fig. 15 Schematic diagram of SnO_2 -graphene electron transfer layer by spin-coating method [65]

CuInS_2 量子点 (QDs) 具有独特的性能, 如较窄的直接带隙、高吸收系数 ($\alpha = 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)、低毒性等, 被认为是可用于 PSCs 的优异光收集材料。但由于分子间范德华力的存在, 这些纳米粒子不稳定, 易形成聚集体, 导致成膜性差。GAO 等 [66] 将 3D 石墨烯 (G) 与 CuInS_2 进行复合, 制备了 3D G- CuInS_2 复合电子传输材料, 用于改善 CuInS_2 /钙钛

矿间的界面接触和钝化缺陷(图 16)。结果表明,石墨烯与 MAPI 钙钛矿的晶格匹配性抑制了钙钛矿生长过程中产生的集中应力,从而获得具有大晶粒尺寸的钙钛矿晶体薄膜。3D G-CuInS₂ 复合材料较高的载流子提取能力和低的缺陷密度有利于电子从钙

钛矿薄膜到 CuInS₂ 量子点的传输,减少了载流子提取时间,基于该材料的 PSCs 光电转换效率达到 22.4%。此外,基于 3D G-CuInS₂ 复合材料的未封装器件显示出更好的长期稳定性,在空气中存储 30 d 仍能保持其原始光电转换效率的 85%。

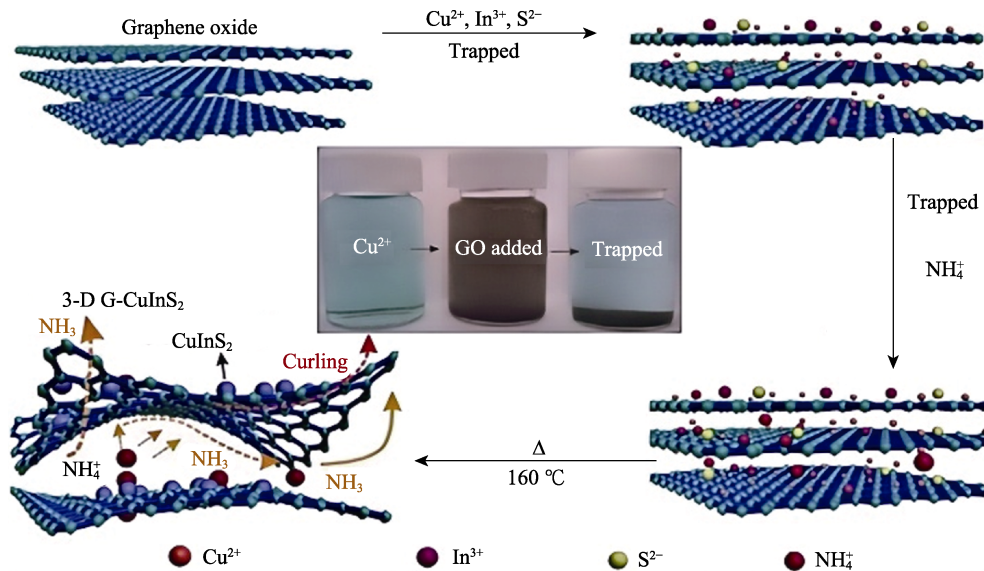


图 16 3D G-CuInS₂ 复合材料的制备示意图^[66]

Fig. 16 Schematic diagram of preparation process of 3D G-CuInS₂ composites^[66]

综上所述,石墨烯及其衍生物具有高度的结构可设计性和可调的导电性,是钝化钙钛矿表面缺陷的理想材料,可以有效地降低 PSCs 的能量损失,增加 V_{OC} 。此外,石墨烯材料由于固有的化学稳定性和致密性而成为阻挡离子迁移的理想材料,这对于提高 PSC 的操作稳定性具有重要的意义。石墨烯及其衍生物具有特定的钝化效应和能级,通过合理的分子设计,有望成为高质量的电荷传输层和离子阻挡层。未来的应用阻碍在于如何在更大规模上制造更薄和更均匀的石墨烯膜,以满足其在大面积钙钛矿器件上的应用要求。

5 结束语与展望

PSCs 技术的高速发展推动其逐渐向产业化迈进,成为继晶硅之后最有希望商业化应用的下一代薄膜太阳能电池技术。目前,成本和稳定性成为 PSCs 商业化应用的最大阻碍。碳纳米材料凭借其来源丰富、化学稳定性好、强疏水性、优异的电导率、高的透光性以及可溶液化制备等优势,在 PSCs 领域得到了很好的应用,成为解决上述问题的关键材料。本文总结了近年来几种典型的碳纳米材料作为电子传输材料在 PSCs 领域的应用研究进展。碳纳米材料作为电子传输材料在 PSCs 中的作用是:钝化缺陷,促进电子-空穴对的提取以及分离;促进钙

钛矿晶体生长,减少晶界;抵御水分侵蚀;降低迟滞效应。除此之外,碳纳米材料易于结构修饰,可以通过化学修饰的方式来调整材料的溶解性以及费米能级,使之满足 PSCs 器件的溶液化制备、具有与相邻功能层相匹配的能级,这是碳纳米材料能够在 PSCs 中得到广泛应用的主要原因。

虽然碳纳米材料在钙钛矿结构中的应用因其独特的性质而越来越广泛,但仍需进一步深入研究。

(1) 碳基材料对于钙钛矿性能的关键影响因素还需深入研究。如利用具有高电荷迁移率的碳基纳米材料改善电荷提取和传输,是提高光伏性能的原因;具体机制应尽可能深入地表征和研究。因此,发展更多的原位表征技术,以深入分析碳纳米材料在 PSCs 中的作用机制,是未来重要的研究方向。

(2) 碳纳米材料丰富的结构修饰位点使其能够通过化学修饰方法精细优化碳功能化层的费米能级位置,从而与各种功能层能级更好地适配。但在溶液中,碳基分子表现为独立的物种,可能具有随机的方向,因此,对其能级的测量通常是不准确的,这点在富勒烯及其衍生物上表现更为突出。未来,对碳纳米材料能级结构的表征应尽可能利用各种直接表征测量仪器原位测试其性质,如紫外光电子能谱、开尔文探针、X 射线光电子能谱等。

(3) 碳纳米材料的溶液加工性和成膜性较差,

尤其是石墨烯和 CNTs, 通常被用作电子传输材料的添加剂, 几乎未见单独作为 ETL 使用。因此, 未来对于碳纳米材料的应用可聚焦于发展可低温溶剂化使用的碳纳米材料, 以更好地满足 PSCs 器件加工的需要。

如何对碳纳米材料进行结构修饰, 以获得具有更好耐腐蚀性、更高载流子迁移率和强缺陷钝化能力的新型碳纳米材料, 是碳纳米材料未来的重要研究方向。发展低成本、高性能的碳纳米材料, 对高效、稳定、低迟滞效应的 PSCs 技术具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] The National Renewable Energy Laboratory. Best research cell efficiency chart[DB/OL]. https://www.nrel.gov/pv/cell_efficiency.html [2024-09-05].
- [2] HU X G, LIN Z, DING L, *et al.* Recent advances of carbon nanotubes in perovskite solar cells[J]. *Susmat*, 2023, 3(5): 639-670.
- [3] YANG C, HU W J, LIU J L, *et al.* Achievements, challenges, and future prospects for industrialization of perovskite solar cells[J]. *Light: Science & Applications*, 2024, 13(1): 227.
- [4] CHEN P, XIAO Y, LI S D, *et al.* The promise and challenges of inverted perovskite solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(19): 10623-10700.
- [5] LIU F W, BIESOLD G, ZHANG M, *et al.* Recycling and recovery of perovskite solar cells[J]. *Materials Today*, 2021, 43: 185-197.
- [6] LIU C, HUANG Z Q, HU X T, *et al.* Grain boundary modification via F4TCNQ to reduce defects of perovskite solar cells with excellent device performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(2): 1909-1916.
- [7] GAO F, ZHAO Y, ZHANG X W, *et al.* Recent progresses on defect passivation toward efficient perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(13): 1902650.
- [8] CHEN Y, LIN P A, CAI B, *et al.* Research progress of inorganic hole transport materials in perovskite solar cells[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(9): 991-1004.
- [9] ZHANG H, XU Z P, ZHU C T, *et al.* Progress on large-area organic-inorganic hybrid perovskite films and its photovoltaic application[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, 39(5): 457-466.
- [10] JIA P C, QIN L, ZHAO D, *et al.* The trapped charges at grain boundaries in perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(49): 2107125.
- [11] MEHDIZADEH-RAD H, MEHDIZADEH-RAD F, ZHU F, *et al.* Heat mitigation in perovskite solar cells: The role of grain boundaries [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 220: 110837.
- [12] HABISREUTINGER S N, NICHOLAS R J, SNAITH H J. Carbon nanotubes in perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(10): 1601839.
- [13] PANYATHIP R, SUCHARITAKUL S, HONGSITH K, *et al.* Surface modification of SnO₂ electron transporting layer by graphene quantum dots for performance and stability improvement of perovskite solar cells[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(19A): 34840-34848.
- [14] SHEN X Q, LIN X S, PENG Y, *et al.* Two-dimensional materials for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 201.
- [15] JENG J Y, CHIANG Y F, LEE M H, *et al.* CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27): 3727-3732.
- [16] WOJCIECHOWSKI K, STRANKS S D, ABATE A, *et al.* Heterojunction modification for highly efficient organic-inorganic perovskite solar cells[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12701-12709.
- [17] MOHAMED S M S, MOHAMED N M, MAHINDER S B S, *et al.* Foam-like 3D graphene as a charge transport modifier in zinc oxide electron transport material in perovskite solar cells[J]. *Photochem*, 2021, 1(3): 523-536.
- [18] MUSTAFA K A. 21.4% efficiency of perovskite solar cells using BMIIm additive in the lead iodide precursor based on carbon nanotubes/TiO₂ electron transfer layer[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(17): 27647-27654.
- [19] LIU H, HUSSAIN S, ALI SHEIKH Z, *et al.* Enhancement of electron transport characteristics using MXene-MnFeO₃ nanocomposite integration with fullerene derivatives for the perovskite-based solar cells and detectors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(39): 52739-52752.
- [20] JIANG X F, JIA L B, ZHANG S T, *et al.* One-stone-for-three-birds strategy using a fullerene modifier for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(51): e202412409.
- [21] ZHAO J B, SU Z H, PASCUAL J, *et al.* Suppressed defects by functional thermally cross-linked fullerene for high-efficiency tin-lead perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(36): 2406246.
- [22] YOU J, HONG Z, YANG Y M, *et al.* Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1674-1680.
- [23] LIN X S, SU H Z, HE S F, *et al.* *In situ* growth of graphene on both sides of a Cu-Ni alloy electrode for perovskite solar cells with improved stability[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(6): 520-527.
- [24] JIA L B, CHEN M Q, YANG S F. Functionalization of fullerene materials toward applications in perovskite solar cells[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(8): 2256-2282.
- [25] WISNIEWSKA M, LAPTEV A M, MARCZEWSKI M, *et al.* Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(10): 15442-15450.
- [26] DAI W Q, WANG D Z. Cutting methods and perspectives of carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(18): 9593-9617.
- [27] AGRETI A, PESCELELLI S, TAHERI B, *et al.* Graphene-perovskite solar cells exceed 18% efficiency: A stability study[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(18): 2609-2619.
- [28] GAO L, LIU Y Q. Dispersion and surface modification of carbon nanotubes[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 24(5): 114-119.
- [29] ZHONG Y J (钟雨嘉), ZHU H W (朱宏伟). Structure, properties and potential applications of graphene[J]. *Physics (物理)*, 2018, 47(11): 704-714.
- [30] WANG X, LI J, GUO R J, *et al.* Regulating phase homogeneity by self-assembled molecules for enhanced efficiency and stability of inverted perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2024, 18(12): 1269-1275.
- [31] SCALON L, NOGUEIRA C A, FONSECA A F V, *et al.* 2D phase formation on 3D perovskite: Insights from molecular stiffness[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(38): 51727-51737.
- [32] HU J, XIONG X, GUAN W, *et al.* Recent advances in carbon nanomaterial-optimized perovskite solar cells[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21: 100769.
- [33] ASGHAR U, QAMAR M A, HAKAMI O, *et al.* Recent advances in carbon nanotube utilization in perovskite solar cells: A review[J]. *Micromachines*, 2024, 15(4): 529.
- [34] WANG H, ZHANG Z Y, ZHANG C Y, *et al.* Structural modification of fullerene derivatives for high-performance inverted perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(34): 22442-22457.
- [35] AI M, CHEN M Q, YANG S F. Recent advances in functionalized

- fullerenes in perovskite solar cells[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2023, 41(18): 2337-2353.
- [36] SHAO Y C, XIAO Z G, BI C, *et al.* Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells[J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 5784.
- [37] XING Y, SUN C, YIP H L, *et al.* New fullerene design enables efficient passivation of surface traps in high performance pin heterojunction perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2016, 26: 7-15.
- [38] FERNANDEZ-DELGADO O, CASTRO E, GANIVET C R, *et al.* Variation of interfacial interactions in PC_{61}BM -like electron-transporting compounds for perovskite solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(37): 34408-34415.
- [39] ZHENG T, FAN B, ZHAO Y, *et al.* Rational design of anion-doped perylene diimide-fullerene dimer as effective electron transporting material in inverted perovskite solar cells[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420(1): 129730.
- [40] ZHENG T, FAN L S, JIN B, *et al.* Concise synthesis of low-cost fullerene derivatives as electron transport materials for efficient air-processed invert perovskite solar cells[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 642: 497-504.
- [41] XING Z, LIU F, LI S H, *et al.* Multifunctional molecular design of a new fulleropyrrolidine electron transport material family engenders high performance of perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(51): 2107695.
- [42] JIANG Y T, WANG J B, ZAI H C, *et al.* Reducing energy disorder in perovskite solar cells by chelation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(12): 5400.
- [43] KIM H B, CHIO H, JEONG J, *et al.* Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells[J]. Nanoscale, 2014, 6(12): 6679-6683.
- [44] ZHANG K C, YU H, LIU X D, *et al.* Fullerenes and derivatives as electron transport materials in perovskite solar cells[J]. Science China Chemistry, 2017, 60: 144-150.
- [45] CHEN B, RUDD P N, YANG S, *et al.* Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(14): 3842-3867.
- [46] LIU X X, YU Z G, WANG T, *et al.* Full defects passivation enables 21% efficiency perovskite solar cells operating in air[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(38): 2001958.
- [47] BATMUNKH M, BIGGS M J, SHAPTER J G. Carbonaceous dye-sensitized solar cell photoelectrodes[J]. Advanced Science, 2015, 2(3): 1400025.
- [48] NAGARAJ G, MOHAMMED M K A, SHEKARGOFTAR M, *et al.* High-performance perovskite solar cells using the graphene quantum dot-modified SnO_2/ZnO photoelectrode[J]. Materials Today Energy, 2021, 22: 100853.
- [49] NOURI E, MOHAMMADI M R, LIANOS P. Improving the stability of inverted perovskite solar cells under ambient conditions with graphene-based inorganic charge transporting layers[J]. Carbon, 2018, 126: 208-214.
- [50] BATMUNKH M, SHEARER C J, BAT-ERDENE M, *et al.* Single-walled carbon nanotubes enhance the efficiency and stability of mesoscopic perovskite solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(23): 19945-19954.
- [51] MACDONALD T J, BATMUNKH M, LIN C T, *et al.* Origin of performance enhancement in TiO_2 -carbon nanotube composite perovskite solar cells[J]. Small Methods, 2019, 3(10): 1900164.
- [52] BATI A, YU L, TAWFIK S, *et al.* Electrically sorted single-walled carbon nanotubes-based electron transporting layers for perovskite solar cells[J]. iScience, 2019, 14: 100-112.
- [53] AMINI A, ABDIZADEH H, GOLOBOSTANFARD M R. Hybrid 1D/2D carbon nanostructure incorporated titania photoanodes for perovskite solar cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(7): 6195-6204.
- [54] QIU L, MEI D, CHEN W H, *et al.* Organic-inorganic hybrid electron transport layer of PVP-doped SnO_2 for high-efficiency stable perovskite solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 248: 112032.
- [55] LIN L, JONES T W, YANG T C J, *et al.* Inorganic electron transport materials in perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(5): 2008300.
- [56] DUAN H, WANG L X, LIU M H, *et al.* Tin oxides@stannous pyrophosphate colloidal quantum dots as multifunctional electron transporting layer for efficient and stable perovskite solar cells[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155745.
- [57] MOHAMMED M K A, SHEKARGOFTAR M. Surface treatment of ZnO films with carbon nanotubes for efficient and stable perovskite solar cells[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(2): 540-548.
- [58] TANG H J, CAO Q, HE Z W, *et al.* SnO_2 -carbon nanotubes hybrid electron transport layer for efficient and hysteresis-free planar perovskite solar cells[J]. Solar RRL, 2020, 4(1): 1900415.
- [59] ZHANG F R (张发荣), CAO Y J (曹雅静), LIU Y L (刘怡琳), *et al.* Advances in the application of graphene in the charge transport layer of perovskite solar cells[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry (盐科学与化工), 2024, 53(2): 4-9.
- [60] WANG J T W, BALL J M, BAREA E M, *et al.* Low-temperature processed electron collection layers of graphene/ TiO_2 nanocomposites in thin film perovskite solar cells[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 724.
- [61] HAN G S, SONG Y H, JIN Y U, *et al.* Reduced graphene oxide/mesoporous TiO_2 nanocomposite-based perovskite solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(42): 23521-23526.
- [62] AGRETI A, PESCELELLI S, CINA L, *et al.* Efficiency and stability enhancement in perovskite solar cells by inserting lithium-neutralized graphene oxide as electron transporting layer[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(16): 2686.
- [63] BICCARI F, GABELLONI F, BURZI E, *et al.* Graphene-based electron transport layers in perovskite solar cells: A step-up for an efficient carrier collection[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(22): 1701349.
- [64] JIANG W L (姜文龙), ZHOU W (周伟), YING J F (应纪飞), *et al.* Thermal stable perovskite solar cells improved by ZnO /Graphene oxide as electron transfer layers[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 2017, 32(1): 96-100.
- [65] ZHU M, LIU W, KE W, *et al.* Graphene-modified tin dioxide for efficient planar perovskite solar cells with enhanced electron extraction and reduced hysteresis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 11(1): 666-673.
- [66] GAO F, HONG W H, ZHAO Z Y, *et al.* New insights into interfacial passivation on 3D graphene- CuInS_2 composites-based perovskite solar cells[J]. Solar RRL, 2023, 7(13): 2300166.