



## 柔性钙钛矿太阳能电池中电极材料和电荷传输材料的研究进展

杨立群, 马晓辉, 郑士建, 陈聪, 戴其林, 宋宏伟

引用本文:

杨立群, 马晓辉, 郑士建, 等. 柔性钙钛矿太阳能电池中电极材料和电荷传输材料的研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1175–1194.

YANG Li-qun, MA Xiao-hui, ZHENG Shi-jian, et al. Research Progress on Electrode Materials and Charge Transport Materials in Flexible Perovskite Solar Cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(10): 1175–1194.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200192>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 表面等离子激元与F-P共振耦合平衡钙钛矿太阳能电池有源层内载流子产生速率

Surface Plasmon Polaritons and F-P Resonance Coupled Modes Balance The Generation Rate of Charge Carriers of Perovskite Solar Cells

发光学报. 2018, 39(12): 1749–1756 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183912.1749>

### 利用PNA添加剂来调控钙钛矿薄膜结晶和覆盖率实现高效太阳能电池

Tuning The Crystal-growth and Coverage of Perovskite Thin-films for Highly Efficient Solar Cells by Using Polyacrylonitrile Additive

发光学报. 2017, 38(7): 897–904 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173807.0897>

### 利用吡啶添加剂提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能

Improvement of The Performance of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Using Pyridine as Additive

发光学报. 2017, 38(11): 1503–1509 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173811.1503>

### 利用PVP添加剂提高钙钛矿太阳能电池光伏性能

Enhancement of The Photovoltaic Performance of CH<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells by Using Polyvinylpyrrolidone Additive

发光学报. 2016, 37(1): 56–62 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163701.0056>

### 纳米ZnO墨水的溶剂及浓度优化及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Solvent and Concentration Optimization of Nano-ZnO Inks and Their Application in Perovskite Solar Cells

发光学报. 2016, 37(3): 265–273 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163703.0265>

文章编号: 1000-7032(2020)10-1175-20

## 柔性钙钛矿太阳能电池中电极材料和 电荷传输材料的研究进展

杨立群<sup>1</sup>, 马晓辉<sup>1</sup>, 郑士建<sup>1</sup>, 陈 聪<sup>1\*</sup>, 戴其林<sup>2</sup>, 宋宏伟<sup>3\*</sup>

(1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130;

2. Department of Chemistry, Physics and Atmospheric Sciences, Jackson State University, Jackson, Mississippi, MS 39217, USA;

3. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 近年来,钙钛矿材料因具有良好的光电性能和电荷传输特性,被认为是太阳能电池的后起之秀。可通过低成本印刷制备的柔性钙钛矿太阳能电池(F-PSCs)具有轻便、可弯曲的优点,在便携式可穿戴电子和光伏建筑等领域应用前景广阔。通过对钙钛矿光吸收层、电荷传输层、基底和电极材料的优化,F-PSCs的效率已经超过20%。制备工艺的快速发展为F-PSCs的应用打下了坚实的基础。本文着重介绍F-PSCs中的透明导电底电极材料、电子传输材料、空穴传输材料和对电极材料的最新研究进展及其对F-PSCs光电性能和稳定性的影响,并对超薄钙钛矿光吸收层的优化进行了综述和总结。最后,对F-PSCs的大规模生产和封装技术进行了介绍。

**关键词:** 柔性; 钙钛矿太阳能电池; 电荷传输层; 电极

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200192

## Research Progress on Electrode Materials and Charge Transport Materials in Flexible Perovskite Solar Cells

YANG Li-qun<sup>1</sup>, MA Xiao-hui<sup>1</sup>, ZHENG Shi-jian<sup>1</sup>, CHEN Cong<sup>1\*</sup>,

DAI Qi-lin<sup>2</sup>, SONG Hong-wei<sup>3\*</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Department of Chemistry, Physics and Atmospheric Sciences, Jackson State University, Jackson, Mississippi 39217, USA;

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

\* Corresponding Authors, E-mail: chencong@hebut.edu.cn; songhw@jlu.edu.cn

**Abstract:** In recent years, perovskite materials are considered to be the rising star of solar cells due to their good photoelectric performance and charge transport characteristics. Flexible perovskite solar cells(F-PSCs) that can be prepared by low-cost printing have the advantages of being light and flexible, and have broad application prospects in portable wearable electronics and photovoltaic buildings. By optimizing the perovskite light absorption layer, charge transport layer, substrate and electrode materials, the efficiency of F-PSCs has exceeded 20%. The rapid development of the preparation process has laid a solid foundation for the application of F-PSCs. This article focuses on the latest research progress of transparent conductive bottom electrode materials, electron transport materials, hole transport materials and counter electrode materials in F-PSCs. In addition, the influence of materials on the photoelectric performance and stability of F-PSCs and the optimization of ultra-thin

收稿日期: 2020-07-05; 修订日期: 2020-07-24

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0207101); 国家自然科学基金(51771201)资助项目

Supported by National Key Research and Development Program(2016YFC0207101); National Natural Science Foundation of China(51771201)

perovskite light absorption layer were reviewed and summarized. Finally, we introduced the mass production and encapsulation technology of F-PSCs.

**Key words:** flexible; perovskite solar cell; charge transport layer; electrode

## 1 背景介绍

面对当前能源危机及环境污染的日益加重,更加清洁的新型能源逐渐取代石油、煤炭等传统能源得到了人们的重视和发展。其中,太阳能作为新型能源之一,具有无害性、长久性、大储量等优点,为全球日益增长的能源需求问题提供了良好的解决手段<sup>[1]</sup>。基于钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X$ 代表卤族元素)材料的太阳能电池(PSCs)是第三代新型太阳能电池的典型代表。相比于第一代(单晶硅)和第二代(薄膜)太阳能电池,PSCs是具有高效率、低成本、易制备的理想化光伏电池<sup>[2]</sup>。自2009年制备出第一块电池至今,PSCs的认证光电转换效率(PCE)已超过25%<sup>[3]</sup>。

近年来,基于柔性基底的钙钛矿太阳能电池(F-PSCs)受到更多的关注,效率已经从2.62%<sup>[4]</sup>提高到20.01%<sup>[5]</sup>。研究人员致力于新型电极材

料、电荷传输材料和钙钛矿材料的开发和优化,期望为柔性光伏的产业化应用奠定基础。通过卷对卷以及新型低温技术的引入,在柔性基底上制备高性能光伏器件可以显著降低成本。图1展示了近年来F-PSCs效率的发展趋势。与刚性太阳能

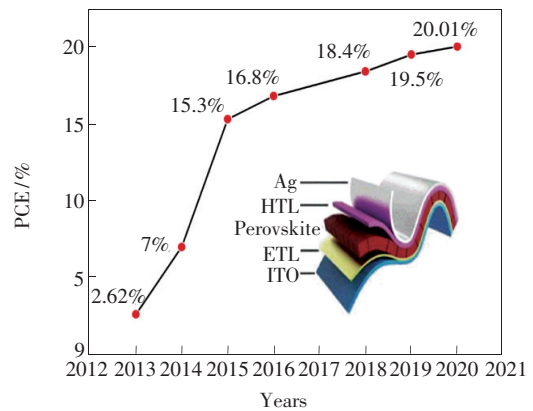


图1 柔性钙钛矿太阳能电池的效率发展

Fig. 1 Development of flexible perovskite solar cell

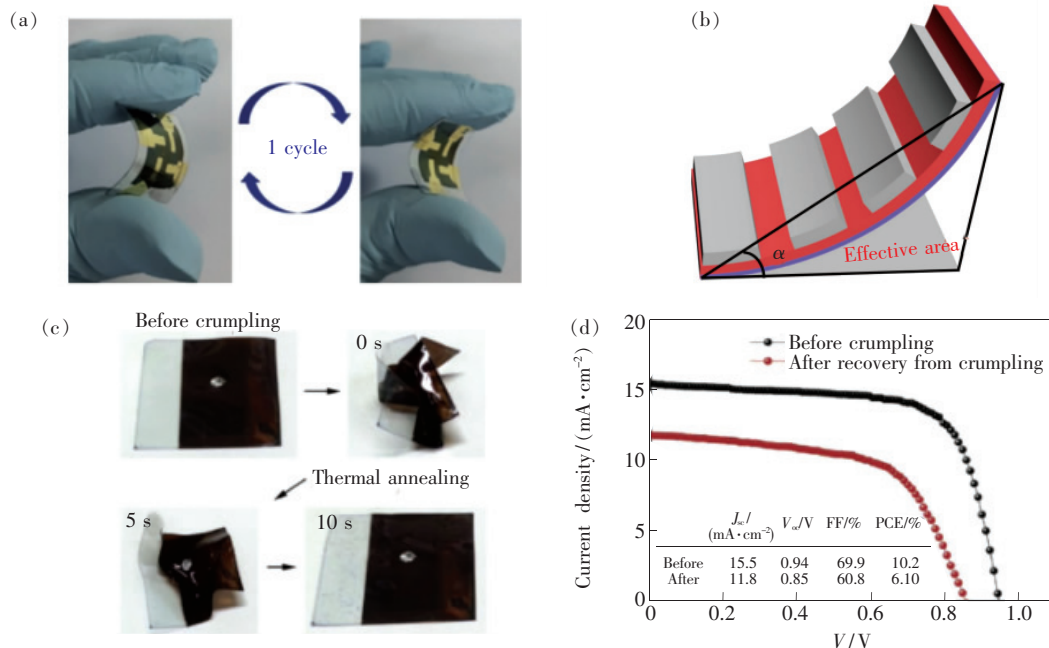


图2 (a)对F-PSCs进行一次弯曲循环的实物图<sup>[11]</sup>; (b)不同弯曲角度的器件有效面积校正示意图<sup>[12]</sup>; (c)随机压皱并热处理后,可恢复形状的F-PSCs; (d)压皱测试前后的光伏性能<sup>[8]</sup>。

Fig. 2 (a) Physical picture of a bending cycle of F-PSCs<sup>[11]</sup>. (b) Schematic diagram of effective area correction with different bending angles<sup>[12]</sup>. (c) Shape recoverable F-PSCs after random crumpling followed by thermal treatment. (d) Photovoltaic performance before and after crumpling test<sup>[8]</sup>.

电池相比, F-PSCs 重量轻, 可弯曲, 便于运输和安装。因此, 它们可以应用于光伏领域以及可穿戴电子器件领域。目前对 F-PSCs 柔性的测试方法有很多, 如图 2(a)、(b) 所示为一次弯曲循环以及不同弯曲角度的弯曲性能测试, 通过不同弯曲半径和弯曲次数下光伏性能的变化来表征器件的柔性和弯曲稳定性<sup>[6]</sup>。2015 年, Kim 等利用等离子体原子层沉积法制备了 PCE 为 12.2% 的 F-PSCs, 并首次对 F-PSCs 进行了柔性性能测试。在 10 mm 弯曲半径下, 经 1 000 次弯曲循环后, 器件能够保持 95% 的初始效率<sup>[7]</sup>。Park 等也证明了 F-PSCs 的超柔韧性, 图 2(c)、(d) 展示了该器件在反复弯曲和没有明显机械损伤的情况下, 完全恢复了形状。即使经过 50 次完整的压皱过程, PCE 仍能保持初始值的 60%<sup>[8]</sup>。截至目前, F-PSCs 的弯曲稳定性已经取得了显著的进展。根据相关标准, F-PSCs 的 PCE 应该在 4 mm 弯曲半径下弯曲 1 000 次后保持初始值的 90% 以上, 以确保在更严酷的条件下维持稳定的输出功率<sup>[9]</sup>。除了满足柔性的应用外, F-PSCs 还可以通过卷对卷工艺进行制备, 从而在降低成本的同时实现大规模生产。但 F-PSCs 也存在技术瓶颈, 原因是其采用的柔性基底难以承受较高的退火温度 (> 150 °C), 在低温下难以发挥半导体薄膜电荷迁移特性的优势。另外, 相对于玻璃基底而言, F-PSCs 采用的塑料基底具有更高的水蒸气透过率, 致使器件稳定性下降<sup>[10]</sup>。

本文首先对 F-PSCs 的柔性、结构、工作原理进行概述, 然后着重介绍电极材料和电荷传输材料的研究进展, 并总结了目前存在的问题和相应的优化策略。同时对电极、钙钛矿光吸收层、大规模生产和封装技术进行了介绍。最后, 我们对 F-PSCs 的未来研究方向进行了展望。

### 1.1 ABX<sub>3</sub> 光吸收材料特性

钙钛矿光吸收材料是指具有与 CaTiO<sub>3</sub> 相同晶体结构的一类有机-无机杂化半导体材料, 具有吸收能力强、电子迁移率高、电荷寿命长、带隙可调控以及可采用多种方式加工等优点<sup>[13]</sup>。其化学通式是 ABX<sub>3</sub>, 一般为八面体或立方体结构<sup>[14]</sup>。如图 3 所示, 在 ABX<sub>3</sub> 结构的钙钛矿光吸收材料中, A、B 和 X 分别代表一价的有机阳离子 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)、二价金属阳离子 (Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>) 和卤素阴离子 (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 和 Br<sup>-</sup>)。A

位阳离子的配位数为 12, 被 12 个 X 离子包围在晶胞的中心形成立方八面体结构, B 位阳离子位于晶胞的角顶, 与 6 个 X 阴离子形成正八面体结构。钙钛矿光吸收材料能够同时完成光生电荷的激发、运输、分离等重要过程, 其主要原因是钙钛矿光吸收材料与电荷传输材料有着良好的能级匹配, 使得光照后钙钛矿层产生的电子、空穴能够有效地进行分离和快速转移, 这对实现高效的 F-PSCs 具有决定性的作用。

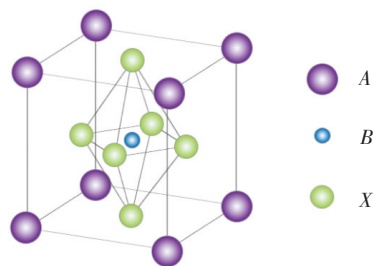


图 3 有机-无机杂化钙钛矿晶体结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of crystal structure of organometallic halide perovskite

### 1.2 器件的结构和工作原理

PSCs 的器件结构主要包括介孔结构、平面 n-i-p 正型结构和平面 p-i-n 反型结构, 其中, F-PSCs 通常采用平面 n-i-p 正型结构和平面 p-i-n 反型结构, 如图 4(a)、(b) 所示。其中 n-i-p 是指电子传输层/钙钛矿层/空穴传输层的结构, p-i-n 结构是指空穴传输层/钙钛矿层/电子传输层的结构。n-i-p 结构是最为典型的 PSCs 结构, 其优点是结构简单、效率高。但其主要的问题在于半导体氧化物 (如 TiO<sub>2</sub>) 电子传输层的制备, 因为 F-PSCs 所采用的基底的最高耐温为 150 °C, 使得 TiO<sub>2</sub> 电子传输层的制备要在低温下实现。p-i-n 结构的 F-PSCs 是在有机太阳能电池的结构中演变而来, 其优点是各功能层均可以在低温条件下制备, 其最为典型的结构为: ITO/PEDOT: PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Al, 也是目前应用最为广泛的结构。p-i-n 型 F-PSCs 由于具有迟滞效应低、加工温度低、制造工艺简单等方面的优势, 近年来对其研究极其广泛, 主要集中在进一步提升其效率和获得优异的透明导电底电极材料。

PSCs 的工作原理遵循光生伏特效应。如图 4(c)、(d) 所示, 因为钙钛矿材料吸收系数高且吸收窗口宽, PSCs 在持续的太阳光辐射下可以充分吸收太阳光<sup>[15]</sup>。钙钛矿层在吸收太阳光后激发



出电子-空穴对(光生电荷),电子-空穴对因半导体中 p-n 结产生的静电场而分离,受电性相反的影响,分别向两级扩散。然后,这些未复合的电子和空穴在扩散过程中分别被电子传输层和空穴传

输层收集。以正型器件为例,电子从钙钛矿层传输到电子传输层,最后被底电极收集;空穴从钙钛矿层传输到空穴传输层,被背电极收集,最后通过连接底电极和对电极的电路而产生光电流。

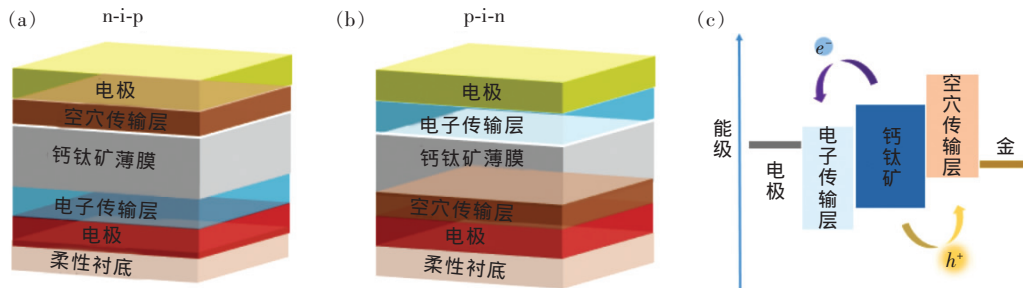


图 4 (a)n-i-p 结构的 F-PSCs; (b)p-i-n 结构的 F-PSCs; (c) F-PSCs 的能级示意图。

Fig. 4 (a) F-PSCs with n-i-p structure. (b) F-PSCs with p-i-n structure. (c) Schematic diagram of basic working principle.

## 2 透明导电底电极

F-PSCs 的柔性主要取决于基底材料。良好的基底材料能够同时改善器件的光电性能和弯曲稳定性。到目前为止,柔性基底材料通常分为塑料和金属。塑料基底材料主要是聚合物材料 PEN 或 PET,而金属基底材料主要是钛、铜箔和不锈钢箔<sup>[16]</sup>。塑料基底材料具有低成本、高柔性、高光学透明性等优点,但耐高温性较差。金属基底材料具有良好的热稳定性、高电导率和高耐腐蚀性。但其缺点是透光性较低,影响器件的光吸收特性。综合来看,金属基底材料仅在高温制备工艺中占优势,所以塑料基底材料比金属基底材料引起了更多的关注<sup>[17]</sup>。在基底表面制备一层透明导电氧化物(TCO)作为导电层,可提高电导率和电子迁移率。银纳米线(Ag-NWs)、铝掺杂氧化锌(AZO)、氧化铟锡(ITO)、碳纳米管(CNT)、石墨烯、有机分子等材料已被用作 F-PSCs 的导电底电极<sup>[18]</sup>。不同的基底会影响到透明导电电极的选择。比如有机塑料基底不耐高温,很难与高温下制备的 TCO 材料兼容;金属基底不透明,需要高透明性的 TCO 材料等。在基底和透明电极的选取过程中,需要注意基底材料和导电材料之间的化学反应以及制备工艺是否兼容等问题。自 F-PSCs 首次被报道以来,ITO 一直是典型电极材料的代表。但是,ITO 的内在脆弱性在弯曲后容易引起器件开裂(如图 5),影响柔性器件的稳定性<sup>[9]</sup>。研究人员开展了大量的工作来寻找 ITO 的替换材料。

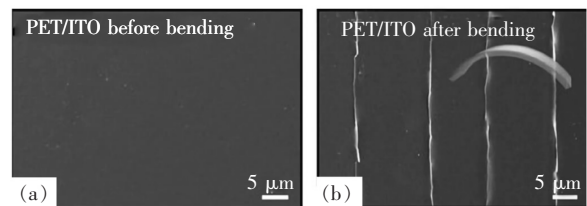


图 5 PET/ITO 基底材料在弯曲之前(a)和弯曲之后(b)的形貌图<sup>[9]</sup>

Fig. 5 PET/ITO substrate before (a) and after (b) bending<sup>[9]</sup>

### 2.1 碳纳米材料

碳纳米材料(石墨烯、碳纳米管等)具有来源丰富、柔韧性好、透明性高、导电性高等优点,成为 F-PSCs 电极和电荷传输材料的候选者之一<sup>[19]</sup>。

作为碳纳米材料中的代表,石墨烯于 2004 年被诺沃肖洛夫及其同事用微机械去叶法从石墨中分离<sup>[20]</sup>。其本征室温电子迁移率高达  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,导电性高达  $10^4 \text{ S/cm}$ <sup>[21]</sup>。在 F-PSCs 领域,高导电性和高电子迁移率的石墨烯被认为是替代 ITO 的理想材料。2019 年, Kim 等首次将 n 型(掺 Ag-NWs)石墨烯透明电极用于 n-i-p 型 F-PSCs。如图 6(a)、(b)所示,由于石墨烯和 Ag-NWs 的存在,钙钛矿层的稳态发光光谱(PL)强度和分辨光致发光谱(TRPL)衰减时间与 F-PSCs 的光电性能变化一致,表明在钙钛矿层中光生电荷产生了有效提取和快速转移。另外,如图 6(d)所示, n 型石墨烯优异的弯曲稳定性使其非常适合作为 F-PSCs 的导电基底材料<sup>[22]</sup>。2019 年, Shin 等采用有机小分子修饰后的石墨烯作为

透明导电电极。图 6(c) 展示了石墨烯在 PET 上的化学相互作用, 该电极能够显著抑制钙钛矿界面处的复合以及提高电荷的有效提取率<sup>[23]</sup>。尽管石墨烯电极的导电性低于传统的 ITO 电极, 但石墨烯的高透明度和较低的表面粗糙度能够弥补这一缺陷, 使得石墨烯基 F-PSCs 相比 ITO 基 F-PSCs 具有更好的光电性能。

碳纳米管是典型的一维碳纳米材料。自从 1991 年 Iijima<sup>[24]</sup> 发现之后, 碳纳米管得到了学术界和工业界的广泛研究。碳纳米管可以看作是向不同矢量方向缠绕单层或多层石墨烯而形成的空心圆柱体<sup>[25]</sup>, 根据层数( $n$ ) 的不同(图 6(e)), 碳

纳米管可分为单壁、双壁和多壁<sup>[26]</sup>。在 F-PSCs 中, 碳纳米管通常可以作为透明导电电极和空穴传输层。Wang 等在钙钛矿吸收层表面沉积了透明导电网络, 同时作为空穴传输层和透明电极, 使得 F-PSCs 的 PCE 达到 8.31%。经过 100 次弯曲循环后, 器件的 PCE 从 6.01% 下降到 5.06%, 性能几乎没有下降, 显示出良好的柔性<sup>[27]</sup>。碳纳米管的电导率和导热率要优于石墨烯, 其杨氏模量、拉伸强度、断裂伸长率分别达到 1~2 TPa、10~100 GPa 和 6%~12%。优异的力学性能为碳纳米管在柔性光伏器件中的应用奠定了坚实的基础。

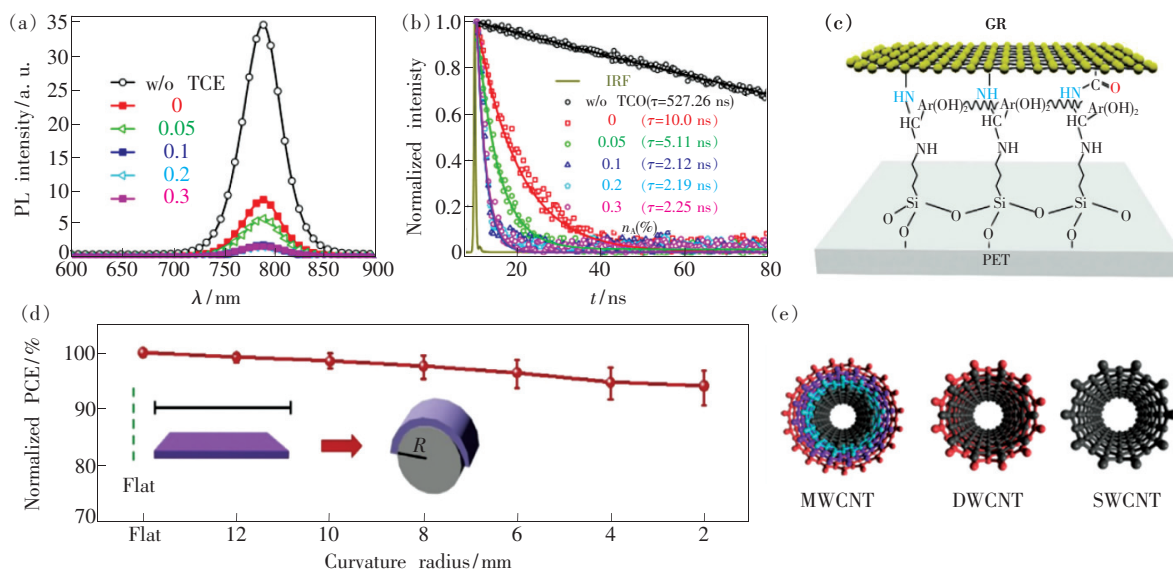


图 6 基于不同 Ag-NWs 浓度的钙钛矿薄膜的稳态 PL 光谱(a)和 TRPL 光谱(b);(c)通过 APTES 夹层的 PET 基底材料和石墨烯之间的化学相互作用示意图<sup>[23]</sup>; (d) F-PSCs 的弯曲稳定性<sup>[22]</sup>; (e) 多壁 CNT、双壁 CNT 和单壁 CNT 示意图<sup>[25]</sup>。

Fig. 6 Based on the steady-state PL spectra(a) and TRPL spectra(b) of perovskite films with different Ag-NWs concentrations<sup>[23]</sup>. (c) Schematic diagram of the chemical interaction between the PET substrate material and graphene through the APTES interlayer. (d) Bending stability of F-PSCs<sup>[22]</sup>. (e) Schematic diagram of multi-wall CNT, double-wall CNT and single-wall CNT<sup>[25]</sup>.

## 2.2 银纳米线和金属箔

Ag-NWs 因其优异的光电性能和低廉的成本在 F-PSCs 电极中得到了广泛的应用。在近红外波段, Ag-NWs 电极的透光率比 ITO 高两倍, 这一特性有利于提高光伏器件的性能<sup>[28]</sup>。2018 年, Lee 等报道了一种通过溶液处理的 Ag-NWs 复合电极——a-AZO/Ag-NWs/AZO。a-AZO/Ag-NWs/AZO 底电极具有良好的导电性、光学透明性和稳定性。a-AZO 作为 Ag-NWs 的保护膜, 能够在很大程度上保护 Ag-NWs 薄膜的完整性和化学稳定

性。如图 7(a) 所示, 基于该复合电极制备的 F-PSCs 可反复弯曲, 在 12.5 mm 的弯曲半径下经过 400 次弯曲循环后, 依旧能够维持其初始效率的 94%, 与对应的 ITO 电极相比弯曲稳定性明显提高<sup>[29]</sup>。2019 年, Kang 等在 PEN 薄膜上制备了正交结构的 Ag-NWs 作为 F-PSCs 的透明电极。图 7(d) 展示了超薄正交 Ag-NWs 透明电极在 PEN 上的制备过程。Ag-NWs 透明电极的正交取向和光滑的表面形貌有利于防止制备过程中卤化银的形成, 从而提高器件的稳定性<sup>[30]</sup>。Xie 等报道了

在 17  $\mu\text{m}$  厚的 PET 基底上通过喷墨打印 Ag-NWs 制备的超薄透明电极,其透射率和薄膜电阻分别为 85% 和  $51.92 \Omega \cdot \square^{-1}$ 。通过喷墨打印 Ag-NWs 底电极的 F-PSCs 获得了 13.32% 的效率<sup>[31]</sup>。

金属箔是替代聚合物薄膜作为透明导电底电极的有效材料<sup>[32]</sup>。2015 年, Troughton 等在金属钛基底(图 7(b))上制备了首个溶液处理的 F-PSCs, 而且制备过程中省去了层沉积步骤使其更有可能适用于柔性大面积生产<sup>[33]</sup>。2017 年, Nejad 等选择铜箔作为柔性导电基底。选择铜箔的主要原因是铜箔具有与 ITO 相似的功函数, 能够提高器件的导电性和透光率。便宜且轻量的铜箔基底 F-PSCs 最终能够表现出 12.8% 的效率<sup>[34]</sup>。

### 2.3 新型柔性底电极

在 F-PSCs 中, 研究人员还探索了一些新型柔性底电极。例如, 将高导电性、高透光率、高覆盖率的 PEDOT:PSS 作为 F-PSCs 底电极材料。Ou 等在 F-PSCs 中引入了形状记忆型诺兰德光学胶

63 (NOA63), 这种形状可恢复的聚合物作为电极可以有效地防止钙钛矿层降解和提高器件的弯曲稳定性<sup>[8]</sup>。Tavakoli 等利用高透光率、高耐水性以及超薄(50  $\mu\text{m}$ ) 的柳木玻璃和 ITO 为基底制备超薄透明的 F-PSCs, 获得了 12.06% 的效率。对该 F-PSCs 进行 90° 的弯曲、200 次循环后, 仍能保持初始效率的 96% 以上<sup>[35]</sup>。2019 年, Zhu 等以竹子为原料, 制造出一种绿色且具有生物相容性的柔性透明导电电极(图 7(c))。该生物电极(b-CNF) 获得了生物质电极基 F-PSCs 的最高 PCE 记录, 并保持了绿色和生物相容性<sup>[36]</sup>。2019 年, Sun 等报道了一种基于 Ag 周期网格的独特电极结构, 该电极具有六角密排纳米孔, 在整个可见光区域具有约  $19.0 \Omega \cdot \square^{-1}$  的方形电阻和 66.0% 的光学透过率, 可大幅提高通过电极的光电流。在弯曲半径为 3.0 mm 的情况下, 经过 1 500 次弯曲循环, F-PSCs 仍保持其初始效率的 90%, 基于该周期电极的 F-PSCs 能够表现出极佳的弯曲稳定性<sup>[37]</sup>。表 1 总

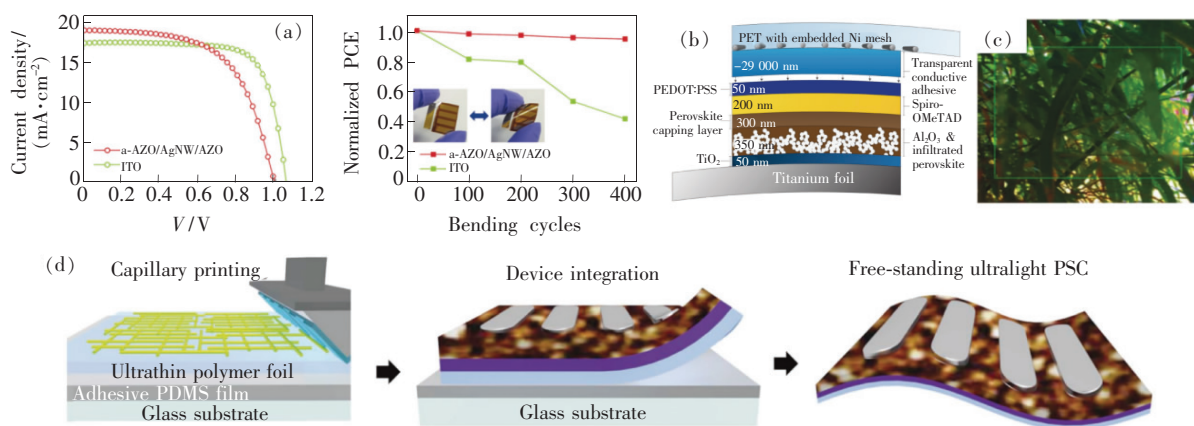


图 7 (a) F-PSCs 在 ITO/PEN 和 a-AZO/Ag-NWs/AZO 电极上的电流密度-电压特性和弯曲试验结果<sup>[29]</sup>; (b) 金属基底 F-PSCs 及功能层厚度的示意图<sup>[33]</sup>; (c) 高度透明的 b-CNF 电极的照片<sup>[36]</sup>; (d) 在 1.3 mm 厚的 PEN 箔上沉积超薄正交 Ag-NWs 透明电极的制备过程<sup>[30]</sup>。

Fig. 7 (a) Current density-voltage characteristics and bending test results of F-PSCs on ITO/PEN and a-AZO/Ag-NWs/AZO electrodes<sup>[29]</sup>. (b) Schematic diagram of metal substrate F-PSCs and the thickness of every functional layer<sup>[33]</sup>. (c) Photograph of highly transparent b-CNF electrode<sup>[36]</sup>. (d) Manufacturing process of ultra-thin orthogonal Ag-NWs transparent electrode produced on 1.3 mm thick PEN foil<sup>[30]</sup>.

表 1 典型透明导电底电极材料在 F-PSCs 中的应用

Tab. 1 Application of typical transparent conductive bottom electrode materials in F-PSCs

器件结构	关键调控技术	$V_{oc}/$ V	$J_{sc}/$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	FF/ %	PCE/ %	参考 文献
NOA63/PEDOT:PSS/MAPbI <sub>3</sub> /PCBM/EGaln	NOA63 电极	0.941	16.61	70.1	10.9	[8]
Au/PTAA/MAPbI <sub>3</sub> /PCBM:GQDs/GR/APTES/Substrate	APRES-GR 电极	1.06	19.66	72.11	15.03	[23]



表 1(续)

器件结构	关键调控技术	$V_{oc}/$ V	$J_{sc}/$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$FF/$ %	PCE/ %	参考文献
CNTs/Spiro-OMeTAD/MAPbI <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> NTs/Ti	透明导电 CNT	0.99	14.36	68	8.31	[27]
AZO/Ag-NWs/AZO/ZnO/MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	Ag-NWs 复合电极	0.99	18.9	59.7	11.23	[29]
Cu/CuI/MAPbI <sub>3</sub> /ZnO/Ag	Cu 电极	0.958	22.5	59.4	12.8	[34]
PDMS/willow glass/ITO/ZnO/MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	柳树玻璃	0.97	18.3	65	12.06	[35]
CNF/IZO/PEDOT: PSS/MAPbI <sub>3</sub> /PCBM/Ag	竹-基底电极	0.94	16.92	73.86	11.68	[36]
Glass/APM/ZnO/perovskite/Spiro-OMeTAD/MoO <sub>3</sub> /Ag	Ag 网格电极	1.11	20.61	74.58	17.06	[37]
Ag-NWs/Spiro-OMeTAD/MAPbI <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti	Ag-NWs 电极	0.918	16.48	49	7.45	[38]
Al: ZnO/ZnO/C <sub>60</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/MoO <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H	ZnO: Al(偶氮) 电极	1.08	34.8	77.2	18.2	[39]

结了透明导电电极材料在不同结构 F-PSCs 中的关键调控技术以及光电性能等指标。

### 3 正型器件中的电子传输层

在 F-PSCs 中,电子传输层对器件内部电荷的提取、运输和器件的稳定性起到关键性作用。因此,电子传输材料需要满足:良好的能级匹配、高电子迁移率和高透光率。现阶段,电子传输材料主要包括金属氧化物和有机材料两种类型。

#### 3.1 金属氧化物

近年来,研究人员研究了许多基于金属氧化物作为电子传输层的材料,如 TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等<sup>[40]</sup>。目前,研究最为广泛的主要包括 TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 和 ZnO,研究方向主要是从掺杂、界面、制备工艺等角度对金属氧化物材料进行优化和改性。

##### 3.1.1 TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> 的带隙为 3.2 eV,是 F-PSCs 中最常用的电子传输材料<sup>[41]</sup>。在钙钛矿光伏器件的制备过程中,研究者通常需要对前驱体进行 500 °C 以上的高温退火才能获得结晶度好、致密性高的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。而在柔性基底上,如何通过低温制备 TiO<sub>2</sub> 电子传输材料是目前科研领域的主攻方向。2015 年, Giacomo 等首先利用原子层沉积法在 PET/ITO 柔性基底上制备 TiO<sub>2</sub> 电子传输层,并通过紫外线辐射的方法来消除表面添加剂并促进 TiO<sub>2</sub> 颗粒间的成键<sup>[42]</sup>。磁控溅射法制备薄膜的优点在于沉积速度快、均匀性好以及厚度精准等。2015 年,笔者课题组利用磁控溅射法在低温条件

制备 TiO<sub>2</sub> 电子传输层,使得大面积(40 mm × 40 mm)器件和 F-PSCs 的 PCE 分别达到 4.8% 和 8.9%<sup>[43]</sup>。2015 年, Heremans 等采用电子束蒸发工艺制备了 TiO<sub>2</sub> 电子传输层。电子束蒸发能够精确控制基底温度和 TiO<sub>2</sub> 厚度。通过对 TiO<sub>2</sub> 厚度与钙钛矿形貌的关系进行对比,说明 60 nm 厚度的 TiO<sub>2</sub> 能够制备出无针孔、高覆盖率的钙钛矿,使得器件获得 13.5% 的效率<sup>[44]</sup>。2018 年,我们通过低温电子束蒸发的方法制备了 Gd<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub>,并将其作为 F-PSCs 的电子传输层。Gd<sup>3+</sup> 可以显著优化带隙并提高电子传输层的电荷传输能力。利用小分子 DRCN5T 作为添加剂可以获得高质量的钙钛矿薄膜,这种双界面修饰机制为实现高性能 F-PSCs 提供了一种全新的思路。图 8(a)、(b) 展示了器件的结构、J-V 曲线和主要的光电参数<sup>[45]</sup>。2019 年,我们课题组利用低温脉冲激光沉积技术制备了 Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 电子传输层。图 8(c)、(d) 展示了器件的结构和各功能层能级示意图。共掺杂优势在于能够同时提高电荷提取能力和抑制紫外光引起的钙钛矿分解。基于该方法,我们制备的大面积(225 mm<sup>2</sup>)器件和 F-PSCs 的 PCE 分别为 12.6% 和 15.48%<sup>[46]</sup>。截止到目前,研究人员通过优化低温制备的工艺,使其能够适用于不同类型的基底,低温制备的 TiO<sub>2</sub> 电子传输层已经能够获得优异的稳定性。但是,基于低温制备的 TiO<sub>2</sub> 电子传输材料的 F-PSCs 的 PCE 仍低于 17%。因此,如何替代 TiO<sub>2</sub> 的电子传输材料来提升器件的效率是未来的重要研究方向。



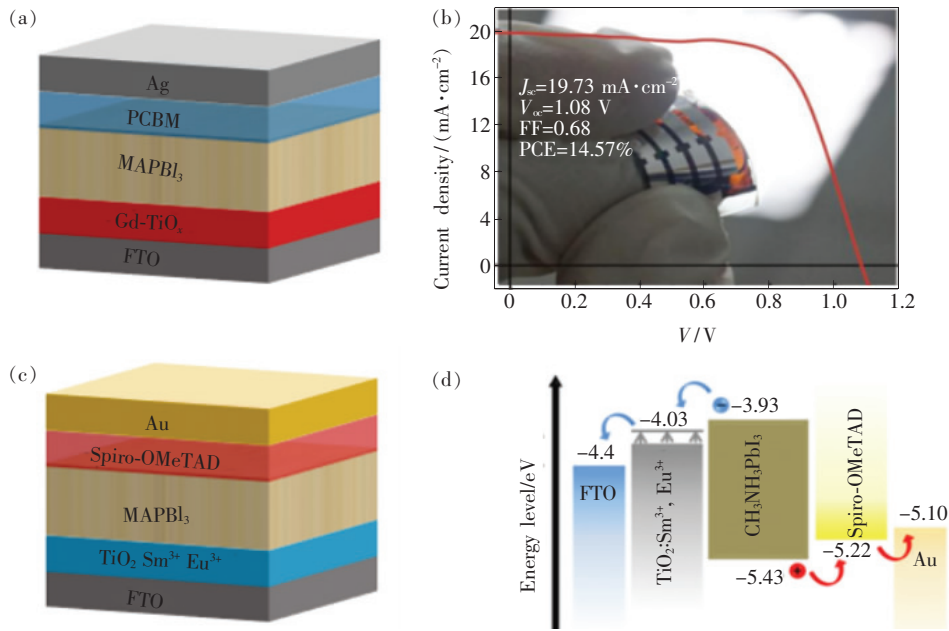


图 8 (a)基于  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{TiO}_x$  的 F-PSCs 的结构图;(b)  $\text{Gd-TiO}_x$  基柔性器件的  $J$ - $V$  曲线<sup>[45]</sup>; (c) 掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的 F-PSCs 的结构图;(d) F-PSCs 中各功能层的能级图<sup>[46]</sup>。

Fig. 8 (a) Structure of  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{TiO}_x$  based F-PSCs. (b)  $J$ - $V$  curve of  $\text{Gd-TiO}_x$  based flexible device<sup>[45]</sup>. (c) Structure of F-PSCs doped with  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ . (d) Energy level diagrams of functional layers in F-PSCs<sup>[46]</sup>.

### 3.1.2 ZnO

ZnO 具有可低温制备和大面积成膜的优点,可广泛用于 F-PSCs 的电子传输层。但是,研究发现 ZnO 和钙钛矿界面化学稳定性差<sup>[47]</sup>,如何实现高效稳定的 ZnO 基 F-PSCs 仍是现阶段面临的重要挑战之一。2018 年,Chu 等利用离子液体 (IL-BF<sub>4</sub>) 改性 ZnO 并将其作为 F-PSCs 的电子传输层。如图 9(a)、(b) 所示,与原始基底上的钙钛矿薄膜相比,改性后 ZnO 电子传输层上的钙钛矿薄膜具有更大的晶粒和更好的结晶性。其主要原因是高亲水性的 IL-BF<sub>4</sub> 可以改善 ZnO 层与 PbI<sub>2</sub> 之间的润湿性,有助于 PbI<sub>2</sub> 溶液的完全铺展,从而有利于高质量钙钛矿膜的形成<sup>[48]</sup>。2019 年,Lim 等报道使用有机材料 (PEIE) 作为 ZnO 电子传输层的中间层。如图 9(c)、(d) 所示,ZnO/PEIE 基 F-PSCs 的钙钛矿薄膜致密性更高,均匀性更好。基于 ZnO/PEIE 基 F-PSCs 的效率达到了 11.9%<sup>[11]</sup>。目前,ZnO 作为电子传输层在 F-PSCs 中的应用依然存在界面化学稳定性差的问题,未来的研究还需要集中于界面修饰、改进工艺来优化 ZnO/钙钛矿之间的界面,进而实现高效、低成本、柔性的 ZnO

基 F-PSCs<sup>[11]</sup>。

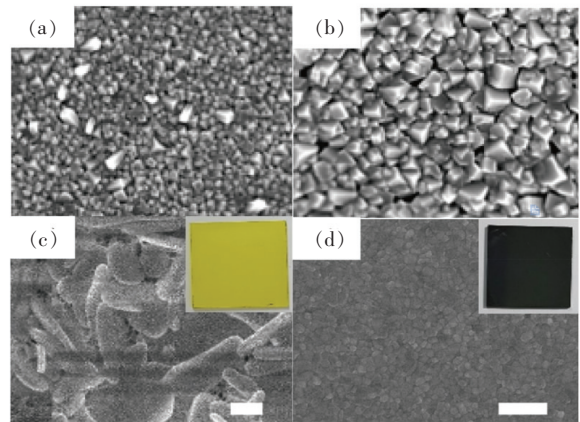


图 9 原始(a)和改性后(b)的 ZnO 电子传输层上钙钛矿的 SEM 图像<sup>[48]</sup>;ZnO 基(c)和 ZnO/PEIE 基(d)钙钛矿薄膜的 SEM 图像(比例尺:1  $\mu\text{m}$ )<sup>[11]</sup>。

Fig. 9 SEM image of perovskite film on the original(a) and the modified (b) ZnO electron transport layer<sup>[48]</sup>. SEM images of ZnO-based(c) and ZnO/PEIE-based (d) perovskite films (Scale bar: 1  $\mu\text{m}$ )<sup>[11]</sup>.

### 3.1.3 SnO<sub>2</sub>

$\text{SnO}_2$  具有禁带宽、透光性好、电子迁移率高、化学稳定性好等特点。与  $\text{TiO}_2$  相比, $\text{SnO}_2$  透光

性更好、对紫外光吸收较少、化学稳定性更高。 $\text{SnO}_2$  表面没有羟基和醋酸酯配体等官能团,使得在其表面沉积的钙钛矿层能够稳定存在<sup>[49]</sup>。2019 年, Dong 等利用紫外臭氧预处理制备的  $\text{SnO}_2$  纳米晶作为 F-PSCs 的电子传输层。图 10(a) 展示了紫外臭氧预处理以及导电玻璃 (FTO) 上的水吸附过程。FTO 表面吸附水分子的最佳数量有利于  $\text{SnO}_2$  纳米晶再生长的水解-缩合反应。与未经过 UVO 预处理的  $\text{SnO}_2$  相比,具有更好的表面形貌。在柔性基底上,采用紫外臭氧处理过的  $\text{SnO}_2$  电子传输层可以获得 17.5% 的 PCE<sup>[50]</sup>。2019 年, Huang 等通过精确控制  $\text{SnO}_2$  的厚度和形貌不仅减低了 ITO 在 PEN 基底上的反射率,同

时抑制了光生电荷的复合。如图 10(b), 器件能够获得 19.51% 的 PCE 和优异的抗弯性能。在经过弯曲循环 6 000 次后(弯曲半径为 8 mm), 器件依旧能够维持初始效率的 95%。同时, 器件在干燥空气条件下贮存 1 000 h 后, 可以维持初始效率的 90% 以上<sup>[51]</sup>。最近, 笔者课题组利用电子束蒸发制备了  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂的  $\text{SnO}_x$  电子传输层。图 10(c) 展示了器件的  $J-V$  曲线和实物图。我们发现  $\text{Zn}^{2+}$  的掺杂能有效提高  $\text{SnO}_2$  的电导率进而抑制电荷复合, 同时优化  $\text{SnO}_x$  与钙钛矿层的能级结构<sup>[52]</sup>。研究人员正在通过优化低温制备工艺、掺杂离子、界面工程等方法来进一步实现高性能的  $\text{SnO}_2$  基 F-PSCs。

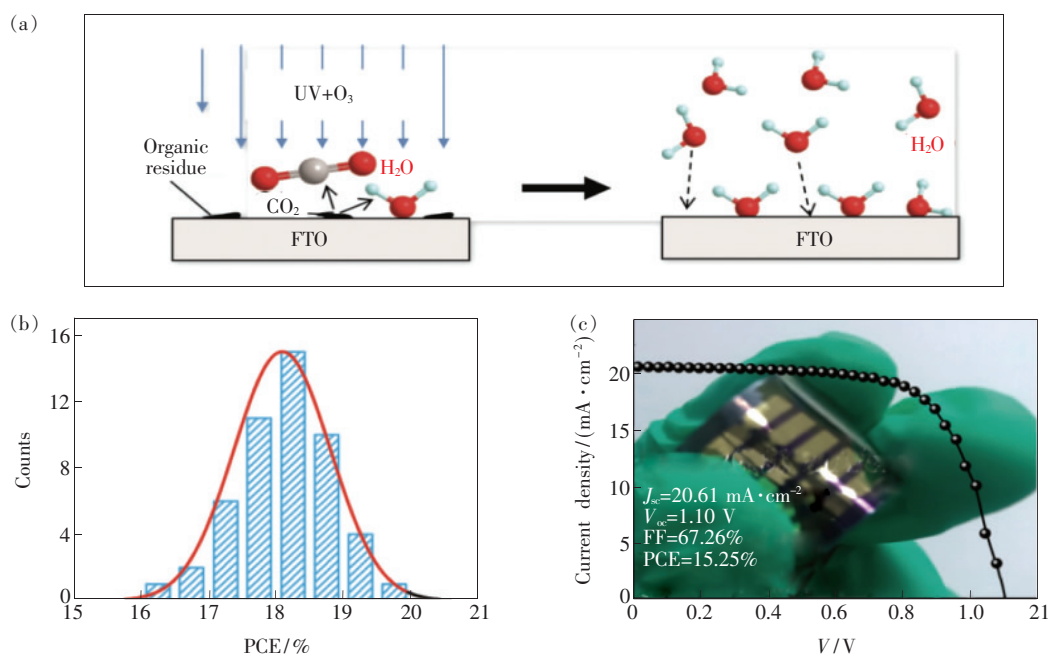


图 10 (a) 紫外臭氧预处理以及 FTO 基底上的吸附过程<sup>[50]</sup>; (b) 50 个 F-PSCs 器件的 PCE 分布<sup>[51]</sup>; (c) 以  $\text{Zn-SnO}_x$  为电子传输层的柔性器件的  $J-V$  曲线, 背景是 F-PSCs 的实物图<sup>[52]</sup>。

Fig. 10 (a) UVO pretreatment and water adsorption on the FTO substrate<sup>[50]</sup>. (b) PCE distribution of 50 F-PSCs devices<sup>[51]</sup>. (c)  $J-V$  curve of the flexible device with  $\text{Zn-SnO}_x$  as the electron transport layer. The background is the physical picture of F-PSCs<sup>[52]</sup>.

### 3.1.4 其他金属氧化物

除上述几种典型的氧化物材料外,一些新型的金属氧化物也被研究人员所关注。例如, Shin 等采用  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  纳米颗粒(平均尺寸 19.2 nm)和  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  量子点(平均尺寸 5.7 nm)作为 F-PSCs 中的双电子传输层,显著抑制了 F-PSCs 中光生电荷的复合并获得了 16% 的 PCE<sup>[53]</sup>。进一步分析发现双电子传输层能有效优化器件内部的能级结构并促进电子传输能力的提升。2019 年, Subbiah

等报道了采用 PCBM 界面层以及原子层沉积法制备的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  作为 F-PSCs 的电子传输层。研究发现 PCBM 界面层能够防止界面处的电荷积累并显著降低器件的迟滞效应<sup>[54]</sup>。

### 3.2 有机物

近年来,有机物作为 F-PSCs 的电子传输层也受到了广泛关注,具体包括 PCBM、 $\text{C}_{60}$ <sup>[55]</sup>、CDIN<sup>[56]</sup>、ss-IL<sup>[57]</sup> 以及一些合成的有机小分子等。

2015 年, Konrad 等首次在柔性基底上采用

$C_{60}$  作为电子传输层, 制备了一种无迟滞效应的 F-PSCs。通过 X 射线光电子能谱等表征手段证明了  $C_{60}$  相比于  $TiO_2$  所具有的电荷提取能力, 减少电荷复合的同时降低迟滞效应。同时, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、500 h 全日照条件下,  $C_{60}$  基 F-PSCs 比  $TiO_2$  基 F-PSCs 具有更为优异的稳定性<sup>[55]</sup>。2018 年, Liu 等在室温下真空沉积  $C_{60}$  作为 F-PSCs 的电子传输层, 该工作主要集中于  $C_{60}$  电子传输层的厚度优化来进一步提高 F-PSCs 的性能。深入研究发现, 18

nm 厚度的  $C_{60}$  可以改善钙钛矿层的晶界和表面, 进而加快电荷的有效提取和传输以及提高器件的稳定性。通过光电参数(图 11(a)、(b))、光致发光光谱(图 11(c))、时间分辨光致发光光谱(图 11(d))等表征手段, 进一步证明  $C_{60}$  在电子传输、钝化缺陷和抑制复合方面的能力要优于 PCBM<sup>[58]</sup>。但是, 有机电子传输材料也存在一些缺点, 例如  $C_{60}$  在有机溶剂中的低溶解度导致难以制备全覆盖的  $C_{60}$  薄膜。

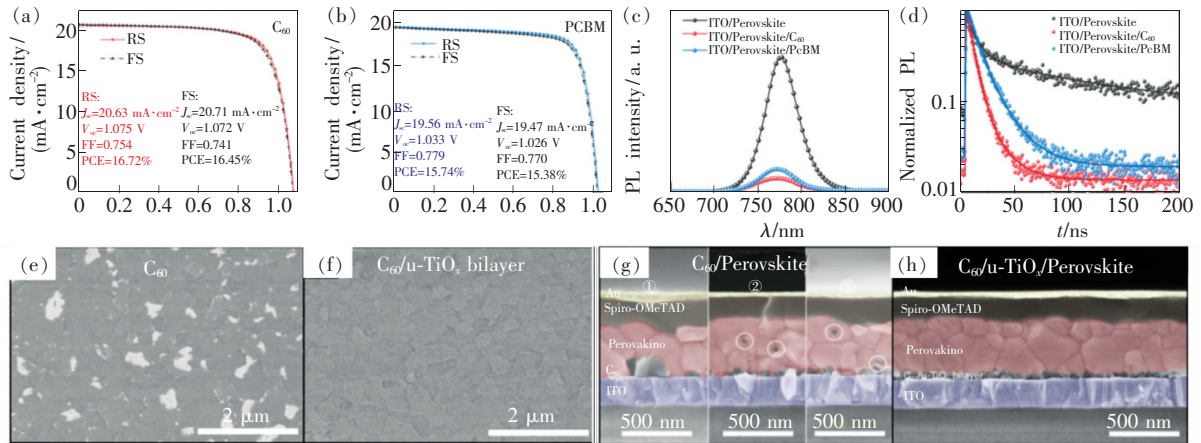


图 11  $C_{60}$  基 F-PSCs (a) 和 PCBM 基 F-PSCs (b) 在反向扫描和正向扫描下的  $J$ - $V$  特性; 沉积在  $C_{60}$  和 PCBM 层上的钙钛矿的 PL 光谱 (c) 和 TRPL 光谱 (d)<sup>[58]</sup>; (e)  $C_{60}$  层的 SEM 图像; (f)  $C_{60}/u\text{-TiO}_x$  双分子层的 SEM 图像; (g) 基于  $C_{60}$  的钙钛矿器件的截面 SEM 图; (h) 基于  $C_{60}/u\text{-TiO}_x$  双分子层的截面 SEM 图像<sup>[59]</sup>。

Fig. 11  $J$ - $V$  characteristics of  $C_{60}$ -based F-PSCs (a) and PCBM-based F-PSCs (b) under reverse scanning and forward scanning. PL spectrum (c) and TRPL spectrum (d) of perovskite deposited on  $C_{60}$  and PCBM layer<sup>[58]</sup>. (e) SEM image of  $C_{60}$  layer. (f) SEM image of  $C_{60}/u\text{-TiO}_x$  bilayer. (g) Cross-sectional SEM image based on  $C_{60}$ . (h) Cross-sectional SEM image based on  $C_{60}/u\text{-TiO}_x$  bilayer<sup>[59]</sup>.

综上, 金属氧化物和有机物都有着各自的优点和缺点, 如何将两种材料结合并发挥其各自的优势是科研人员着重探索的领域。基于此, 2019 年, Liu 等设计了  $C_{60}/u\text{-TiO}_x$  双分子层并将其作为电子传输层。如图 11(e) 所示, 传统  $C_{60}$  的表面覆盖率比较低, 而  $C_{60}/u\text{-TiO}_x$  双分子层能够充分填补  $C_{60}$  薄膜上的针孔(图 11(f)), 达到全覆盖的效果。如图 11(g)、(h) 所示, 基于单一  $C_{60}$  和  $C_{60}/u\text{-TiO}_x$  双层膜的器件的截面 SEM 图, 表明基于  $C_{60}/u\text{-TiO}_x$  双层膜的钙钛矿薄膜具有结晶度高、均匀、无针孔的特点, 有利于减少界面缺陷并抑制电荷复合<sup>[59]</sup>。

与金属氧化物电子传输层相比, 有机电子传输材料的半导体光电特性可以通过改变其分子结

构进行可控的调整, 且能够展现出较高的耐湿性和柔性。但是, 大多数有机电子传输层的电导率相对较差, 需要通过优化制备工艺控制其厚度, 以确保有效的电子传输。对于未来电子传输材料的研究需要考虑以下几个方面: (1) 有机和金属氧化物结合起来是制备高性能、低成本 F-PSCs 的有效方法。(2) 有机电子传输材料的低电子迁移率会导致电荷的积累, 进而影响器件效率和稳定性。因此, 需要在电子传输层和钙钛矿之间引入中间层或者离子添加剂来促进电荷的有效传输。(3) 对于富勒烯及其衍生物, 可通过改进其沉积方法来提高性能。表 2 总结了电子传输材料在 F-PSCs 中的器件结构、关键调控技术、光电性能等指标。



表 2 典型电子传输材料在 F-PSCs 中的应用

Tab. 2 Application of typical electron transport materials in F-PSCs

器件结构	关键调控技术	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	参考文献
ITO/e-beamTiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /PTAA/Au	电子束蒸发 TiO <sub>2</sub>	0.91	23.1	69	13.5	[44]
FTO/Gd-TiO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /PCBM/Ag	掺杂 Gd <sup>3+</sup>	1.08	19.73	68	14.57	[45]
FTO/TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	脉冲激光沉积 TiO <sub>2</sub>	1.02	21.66	71.4	15.48	[46]
ITO/ZnO/IL-BF4/MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	IL-BF4 改性 ZnO	0.945	22.9	55	12.1	[48]
FTO/ZnO/PEIE/MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	有机层修饰 ZnO	1.02	22.93	68.0	15.8	[11]
FTO/SnO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	UVO 预处理	1.15	20.3	75	17.5	[50]
PEN/ITO/SnO <sub>2</sub> /FA <sub>0.945</sub> MA <sub>0.025</sub> Cs <sub>0.03</sub> Pb(I <sub>0.975</sub> Br <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Ag	精确控制 SnO <sub>2</sub>	1.11	23.06	76.02	19.51	[51]
FTO/Zn-SnO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	Zn <sup>2+</sup> 掺杂	1.10	20.61	67.26	15.25	[52]
FTO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PCBM/MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	原子层沉积 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.013	21.7	70	15.4	[54]
PET/ITO/ss-IL/MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	ss-IL 离子液体	1.00	20.55	73.2	15.04	[57]
Glass/ITO/CuPc/PEL/Cs <sub>0.05</sub> (MA <sub>0.17</sub> FA <sub>0.83</sub> ) <sub>0.95</sub> Pb(I <sub>0.83</sub> Br <sub>0.17</sub> ) <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /BCP/Ag	BCP/C <sub>60</sub>	1.017	18.96	67.2	12.96	[58]
ITO/C <sub>60</sub> /u-TiO <sub>x</sub> /perovskite/Spiro-OMeTAD/Au	C <sub>60</sub> /u-TiO <sub>x</sub>	1.039	19.62	72.3	14.74	[59]

#### 4 反型器件中的空穴传输层

在 PSCs 中,空穴传输层的作用是从钙钛矿层中提取空穴并将空穴传输至阴极。在反型器件中,PEDOT:PSS、PTAA 是被广泛应用的空穴传输材料。2014 年,杨杨课题组首先使用 PEDOT:PSS 作为反型器件中的空穴传输层,在 PET/ITO 柔性基板上获得了 9.2% 的效率<sup>[60]</sup>。2020 年,Ma 等将有机三苯胺分子(NPB)作为缓冲层应用在 F-PSCs 中。这种有机缓冲层可以改善 PEDOT:PSS 与钙钛矿层之间的界面,减少钙钛矿的针孔和缺陷,并优化其内部功能层之间的能级匹配。图 12(a)是器件结构,图 12(b)是器件的  $J-V$  曲线以及柔性器件的主要光电性能参数和可忽略的迟滞效应。最重要的是,有机三苯胺分子具有更为优异的抗潮性和抗紫外线的的能力。因此,F-PSCs 在空气和紫外线环境下均具有优异的长期稳定性<sup>[61]</sup>。

近年来,PTAA 作为一种新型空穴传输材料在 F-PSCs 中引起了广泛的关注。然而,PTAA 仍然存在导电率低的问题,需要引入 p 型添加剂来获得高效的空穴迁移特性。2019 年,Ye 等利用三硼烷作为 p 型掺杂剂以提高 PTAA 的导电性,

使其电导率提高了两个数量级。图 12(c)显示了几种不同处理方式的空穴传输材料的 PL 光谱。说明经添加剂处理后,器件的 PL 荧光强度有所降低。基于 8% 三硼烷的 PTAA 空穴传输层能够使 F-PSCs 显现出 17.12% 的 PCE<sup>[62]</sup>。2017 年,笔者课题组在 F-PSCs 中引入了疏水的空穴修饰层酞菁锌(ZnPc),改善器件性能的同时防止水分对器件的侵蚀。图 12(d)展示了 PET/ITO 柔性基底上的 F-PSCs,图 12(e)显示了 FF 和 PCE 与柔性大面积器件之间的关系<sup>[63]</sup>。2020 年,Hu 等展示了一种聚合物界面层(PEDOT:EVA)作为 F-PSCs 的空穴传输层。EVA 作为粘合剂能够促进钙钛矿在柔性基底上的垂直结晶,使得 ITO 和钙钛矿紧密结合并提高器件的柔韧性。最后,研究人员获得了稳定效率达到 19.87% 的大面积(1.01 cm<sup>2</sup>)F-PSCs<sup>[12]</sup>。此外,P3HT<sup>[64]</sup>、PhNa-1T<sup>[65]</sup>等有机材料也可以作为 F-PSCs 中的空穴传输材料。

为了提高 F-PSCs 的稳定性并降低生产成本,NiO<sub>x</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CuSCN 等无机 p 型半导体也可用作空穴传输材料<sup>[66]</sup>。与有机空穴传输层相比,无机空穴传输层具有带隙宽、迁移率高、化学稳定性好、成本低等优点,但同时也存在成膜性差的缺点。Chandrasekhar 等报道了 Fe-NiO<sub>x</sub> 纳米粒子作



为F-PSCs的空穴传输层。该工作制备的Fe-NiO<sub>x</sub>薄膜具有高电导率和良好的表面形貌。在抑制电荷复合的同时,提高空穴提取和收集的能力<sup>[67]</sup>。在此之后,该课题组又利用石墨烯量子点作为NiO<sub>x</sub>薄膜的修饰剂,使得F-PSCs的PCE提高到18.10%<sup>[68]</sup>。2020年,上海交大陈汉教授等采用F2HCNQ有机小分子来修饰NiO<sub>x</sub>薄膜。如图12(f)所示,器件的暗电流曲线说明F2HCNQ/NiO<sub>x</sub>基F-PSCs的具有更低的电荷复合和内部缺陷。深入表征发现,F2HCNQ修饰后的NiO<sub>x</sub>的电导率和电子提取能力得到了明显提高,使得器件的PCE达到20.01%,是目前F-PSCs的最高效率<sup>[5]</sup>。同时,在

未来的研究中,F2HCNQ还可以与PTAA、PEDOT:PSS和CuSCN等传统空穴传输材料相结合以实现更高效的F-PSCs。

综上所述,反型F-PSCs中空穴传输材料已经获得了广泛的研究。未来研究中,在F-PSCs中选用合适的空穴传输材料需要考虑几个方面:(1)与F-PSCs中各功能层具有良好的能级匹配;(2)传输空穴的同时,阻止电子的反向流动;(3)改进制备工艺并优化界面,降低空穴传输层/钙钛矿层和透明导电层/空穴传输层界面处的复合率。表3总结了空穴传输材料在F-PSCs中的器件结构、关键调控技术、光电性能等指标。

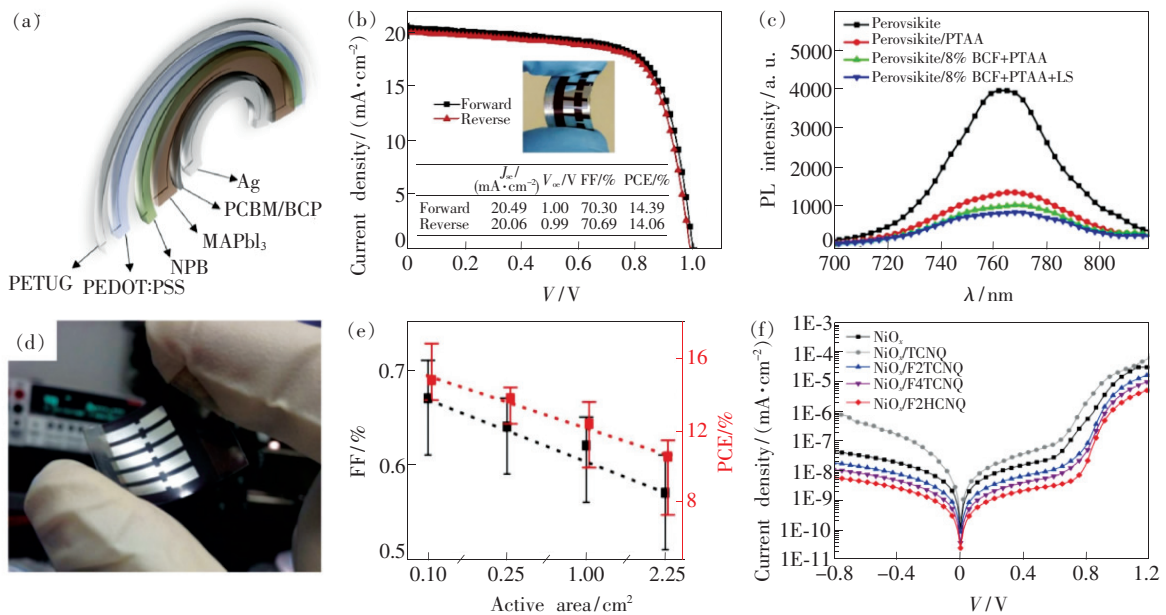


图 12 (a) 柔性器件的结构图; (b) 柔性器件的  $J$ - $V$  特性<sup>[61]</sup>; (c) 基于不同空穴传输材料的钙钛矿薄膜的 PL 光谱<sup>[62]</sup>; (d) 有效面积为  $10 \text{ mm}^2$  的柔性器件的实物图; (e) PCE 和 FF 随有效面积 ( $2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 、 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  和  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ ) 的变化曲线<sup>[63]</sup>; (f) 基于  $\text{NiO}_x$ 、 $\text{NiO}_x/\text{TCNQ}$ 、 $\text{NiO}_x/\text{F2TCNQ}$ 、 $\text{NiO}_x/\text{F4TCNQ}$ 、 $\text{NiO}_x/\text{F2HCNQ}$  器件的暗  $J$ - $V$  曲线<sup>[5]</sup>。

Fig. 12 (a) Structural diagram of the flexible device. (b)  $J$ - $V$  characteristics of flexible devices<sup>[61]</sup>. (c) PL spectra of perovskite on different hole transport materials<sup>[62]</sup>. (d) Physical map of a flexible device with an effective area of  $10 \text{ mm}^2$ . (e) PCE and FF with effective area ( $2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ,  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ,  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  和  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ )<sup>[63]</sup>. (f) Dark  $J$ - $V$  curves based on  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{NiO}_x/\text{TCNQ}$ ,  $\text{NiO}_x/\text{F2TCNQ}$ ,  $\text{NiO}_x/\text{F4TCNQ}$ ,  $\text{NiO}_x/\text{F2HCNQ}$  devices<sup>[5]</sup>.

表 3 典型空穴传输材料在 F-PSCs 中的应用

Tab. 3 Application of typical hole transport materials in F-PSCs

器件结构	关键调控技术	$V_{oc}/\text{V}$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	参考文献
ITO/PEDOT:PSS/EVA/perovskite/PCBM/Ag	EVA	1.18	21.26	79	19.87	[12]
ITO/LS-PTAA/perovskite/PCBM/Bphen + $\text{C}_2\text{S}_2\text{CO}_3$ /Ag	PTAA	1.04	20.73	79.4	17.12	[62]
ITO/F2HCNQ-NiO <sub>x</sub> /perovskite/PCBM/BCP/Ag	F2HCNQ 修饰 NiO <sub>x</sub>	1.12	22.18	80.56	20.01	[5]

表 3(续)

器件结构	关键调控技术	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	参考文献
ITO-PEIE/PCBM/perovskite/Co-P3HT/Au	P3HT	1.011	19.75	59.3	11.84	[64]
ITO/Cu: NiO <sub>x</sub> /PhNa-1T/perovskite/PC61BM/Ag	PhNa-1T	1.03	21.4	77.1	17.0	[65]
PET/Ag/PEDOT/ZnO/P3HT: PCBM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ag	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.54	5.58	54.8	1.59	[66]
Glass/ITO/Fe-NiO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /PCBM/BCP/Ag	Fe-NiO <sub>x</sub>	1.095	18.16	72.44	14.41	[67]
ITO/NiO <sub>x</sub> : AGQDs/perovskite/PCBM/BCP/Ag	NiO <sub>x</sub> : AGQDs	1.074	21.6	77.8	18.10	[68]
Glass/ITO/TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /CUSCN/Au	CuSCN	0.93	19.42	56	10.04	[69]

## 5 对电极和光吸收层

近些年来,随着 F-PSCs 的快速发展,器件各方面性能都得到了优化。然而,目前高效的 F-PSCs 的对电极材料仍是 Au 或 Ag 等贵金属,且这些贵金属大多是在真空条件下通过热蒸发或磁控溅射方法制备而成的,导致器件的成本增高<sup>[70]</sup>。2019 年, Han 等报道了多层 MoO<sub>x</sub>/Ag/MoO<sub>x</sub> 薄膜

作为 F-PSCs 的对电极。图 13(a) 是基于该对电极的器件示意图, MoO<sub>x</sub>/Ag/MoO<sub>x</sub> 基空穴传输层能够吸收太阳光谱中的 UV 紫外线,进而抑制钙钛矿层的光催化分解。其次, MoO<sub>x</sub>/Ag/MoO<sub>x</sub> 电极还能够作为封装层来保护钙钛矿层不受环境影响。更为重要的是, MoO<sub>x</sub> 层的存在还能够减缓 Ag 与钙钛矿中卤化物离子的腐蚀反应以及 Ag 在空气环境中的氧化<sup>[71]</sup>。

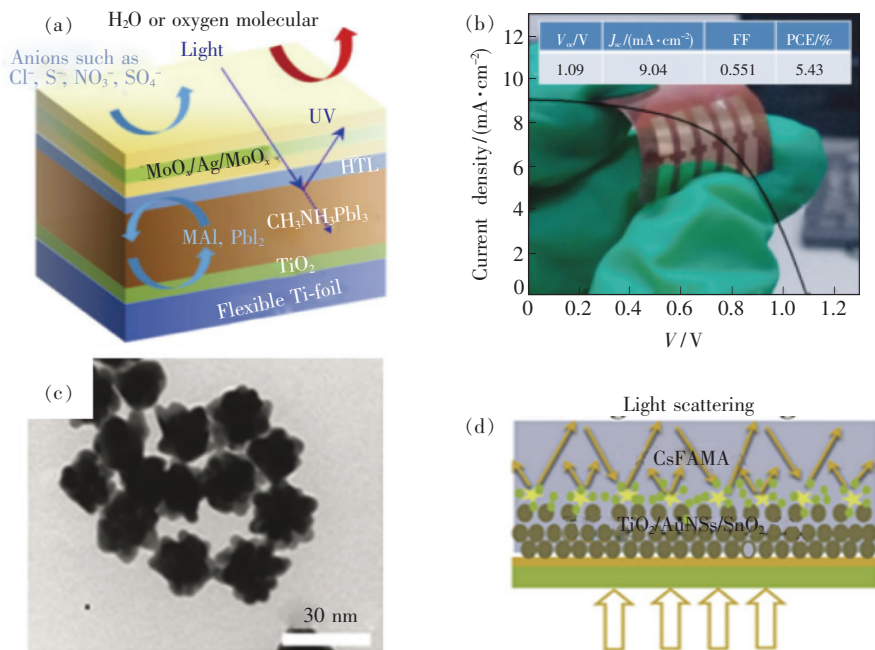


图 13 (a) 基于 MoO<sub>x</sub>/Ag/MoO<sub>x</sub> 的 F-PSCs 的结构示意图<sup>[62]</sup>; (b) F-PSCs 的  $J$ - $V$  曲线, 背景是柔性器件的实物图, 并列出了相应的光电参数值<sup>[74]</sup>; (c) 40 nm Au NSs 的 TEM 图像; (d) F-PSCs 中的等离激元效应示意图<sup>[75]</sup>。

Fig. 13 (a) Description of the multi-functional effects of MoO<sub>x</sub>/Ag/MoO<sub>x</sub> on F-PSCs<sup>[62]</sup>. (b)  $J$ - $V$  curve of F-PSCs. The background is the corresponding photo and the diagram lists the corresponding photoelectric parameters<sup>[74]</sup>. (c) TEM image of 40 nm Au NSs. (d) Schematic diagram of plasmon effect in F-PSCs<sup>[75]</sup>.

钙钛矿光吸收层是 F-PSCs 中最基本也是最为重要的组成部分。在 F-PSCs 中, 钙钛矿光吸收层不仅需要充分吸收光子来产生光电流, 而且还具有一定的厚度要求, 进而维持 F-PSCs 的机械柔

韧性。通过优化钙钛矿层的厚度还可以降低器件的生产成本<sup>[72]</sup>。2019 年, 笔者课题组将金纳米星(Au NSs)引入到超薄 F-PSCs 中来提高钙钛矿薄膜的光吸收效率。如图 13(c) 所示, 40 nm 的

Au NSs 能够使器件的光电性能达到最优。图 13(d) 为 F-PSCs 中的等离激元效应示意图。Au NSs 能够充当有效的光学散射元素,提高光散射能力的同时使穿过活性层的光路增加。基于 40 nm Au NSs、400 nm 钙钛矿的器件效率能达到 20.06%<sup>[73]</sup>。2019 年,我们利用乙醚作为反溶剂并引入有机离子来精确控制 CsPbIBr<sub>2</sub> 晶体的生长,进而制备了高质量的全无机钙钛矿薄膜。反溶剂和有机离子的表面钝化效应有利于控制 CsPbIBr<sub>2</sub> 晶体的生长,提高薄膜结晶度并抑制针孔的形成。图 13(b) 的 *J-V* 曲线表明,基于最佳性能的 CsPbIBr<sub>2</sub> 薄膜,获得了 PCE 为 5.43% 的 F-PSCs<sup>[74]</sup>。

## 6 柔性器件的大规模生产和封装技术

F-PSCs 的目标是实现商业化的大规模生产。迄今为止,大多数关于 F-PSCs 的报道都是针对小面积的<sup>[76]</sup>。当器件的有效面积增大到一定程度时,薄膜会不可避免地产生缺陷,进而降低器件的 PCE。因此,薄膜的制备工艺直接决定了大面积 F-PSCs 的性能。目前,旋涂是 F-PSCs 采用的最为广泛的技术。在旋涂之后,一般还需要进行额外的热处理过程以确保钙钛矿晶体的形成<sup>[77]</sup>。由于钙钛矿材料具有良好的韧性,而且考虑到 F-PSCs 中钙钛矿活性层、电荷传输层以及对电极需要低温进行加工制备,目前可实现 F-PSCs 大规模生产的有效方法是基于刮涂、狭缝涂布、喷涂等连续的卷对卷生产工艺。下面将对以上几种 F-PSCs 大规模生产的涂布方法进行介绍。

刮涂是一种新型大面积生产技术(图 14(a)),具有可规模化生产、减少原料浪费等优点<sup>[78]</sup>。2019 年,黄劲松团队发现了一种在室温下制备大面积钙钛矿薄膜的快速刮刀涂层方法,这种方法可利用快速的刮刀在室温空气环境下制备出结晶度高、均匀度好的钙钛矿薄膜,并获得了稳定 PCE 为 16.4% 的钙钛矿模块<sup>[79]</sup>。2020 年,暨南大学郭飞报道了一种基于刮涂印刷工艺制备的高效 F-PSCs,使得小面积(0.09 cm<sup>2</sup>)器件的 PCE 达到 19.41%,FF 达到 81%,这是已有报道的 F-PSCs 中能够获得最高 FF 值。而大面积(1 cm<sup>2</sup>)的 F-PSCs 的 PCE 也能够达到 16.61%,显示出刮涂工艺在制备大面积器件时的巨大优势<sup>[80]</sup>。

狭缝涂布由移动的基板、狭缝模头、泵或压力系统组成(见图 14(b))。狭缝涂布同样具有适用于规模化生产、均匀度高、厚度调节范围广等优点。缺点是流程复杂、成本较高。2018 年,武汉理工大学黄福志课题组利用狭缝涂布制备了高效 F-PSCs 的 SnO<sub>2</sub> 膜。研究人员使用钾阳离子界面钝化来抑制 SnO<sub>2</sub> 引起的迟滞效应,利用狭缝涂布工艺制备了效率超过 15% 的大面积(5 cm × 6 cm)柔性模块<sup>[81]</sup>。

喷涂技术具有均匀度高、原料利用率高、厚度薄、成本低等优点。2019 年, Park 等报道了利用 1.7 MHz 的超声波雾化器来制备大面积、高效的钙钛矿薄膜。与现有的超声喷涂方法相比,该喷涂方法制备的钙钛矿薄膜颗粒更大、均匀度更好。通过控制前驱体溶液的体积流量和反应温度,大面积 F-PSCs(1 cm<sup>2</sup>)的 PCE 能够达到 14.2%,这是目前连续喷涂大面积器件的最高效率<sup>[82]</sup>。

实际应用中,器件稳定性和寿命是评价太阳能电池的关键标准。研究表明,将 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 基 F-PSCs 暴露在湿度为 55% 的大气中,仅 1 d 后器件的 PCE 就会降低 50% 以上。在大气湿度为 95% 时,仅 1 h 即可观察到明显的降解<sup>[83]</sup>。所以封装技术是 F-PSCs 与腐蚀性环境隔离的必要手段。通过封装技术来隔绝环境中的 H<sub>2</sub>O 气等也是 F-PSCs 未来研究的重点。对于传统刚性 PSCs 的封装,通常采用玻璃覆盖层来密封活性层。玻璃的边缘环氧树脂与基底材料密封,并在玻璃与基底材料之间的间隙中加入一定的干燥剂以进一步吸湿<sup>[84]</sup>。然而,许多用于刚性 PSCs 的封装技术不能用于 F-PSCs。因此,有必要开发可用于柔性基底的薄膜封装技术。F-PSCs 中的聚合物材料会表现出较高的 H<sub>2</sub>O 透过率,而且还表现出严重的 O<sub>2</sub> 渗入<sup>[85]</sup>。因此,F-PSCs 的前后两侧都需要封装。前侧可采用低 H<sub>2</sub>O 透过率、低渗氧的柔性密封膜覆盖表面,背面需要采用透光率高、H<sub>2</sub>O 透过率低、渗氧量小的柔性材料封装<sup>[86]</sup>。

2015 年, Hasitha 等研究了暴露在湿度为 30% ~ 80% 环境 500 h 下器件的效率变化。图 14(c) 展示了器件封装的示意图。图 14(d) 展示了封装器件在 500 h 后依旧能够维持初始 PCE,而未进行封装的 F-PSCs 仅在 100 h 内 PCE 就发生了失效。这些结果表明有效的封装对 F-PSCs 的大规模生产至关重要<sup>[87]</sup>。



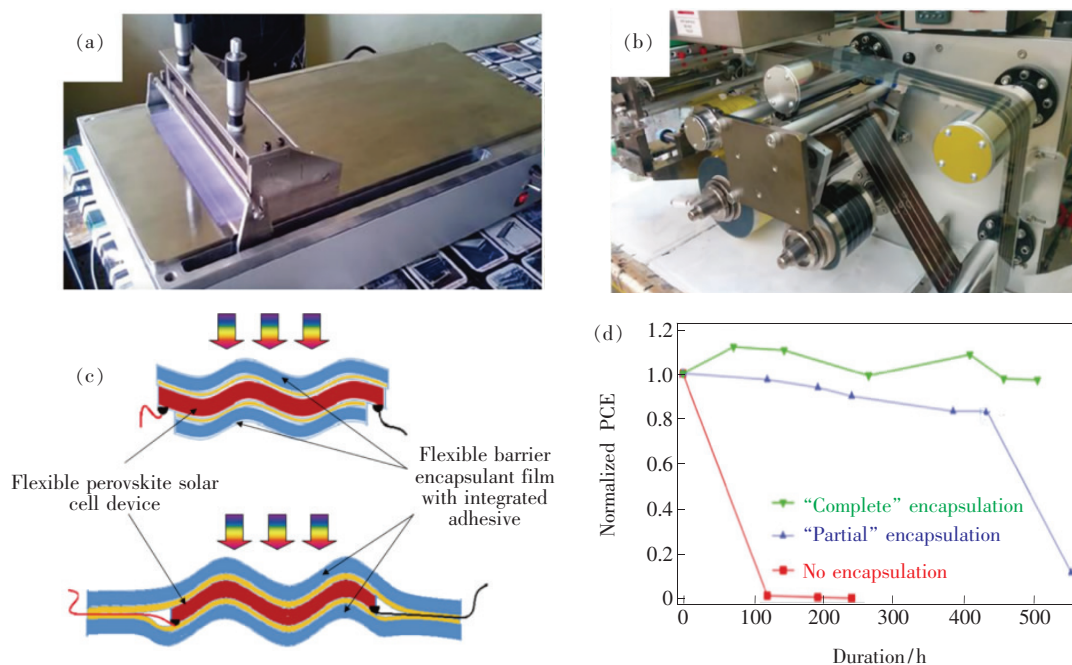


图 14 大规模生产技术。(a)刮涂;(b)狭缝涂布<sup>[88]</sup>;(c)F-PSCs 的封装示意图;(d)标准环境下,器件在不同存储时间后的 PCE 变化图<sup>[87]</sup>。

Fig. 14 Large-scale perovskite fabrication techniques. (a) Blade coating. (b) Slot-die coating<sup>[88]</sup>. (c) Schematic diagram of F-PSCs encapsulation. (d) Under the standard environment, the device's PCE changes after different storage time<sup>[87]</sup>.

## 7 总结和展望

PSCs 作为光伏领域的一颗新星,受到了学术界和工业界的广泛关注,相信在不久的将来就会实现大规模商业化应用。由于柔性器件与传统刚性硅基太阳能电池有着本质的区别,所以 F-PSCs 在便携式可穿戴电子等领域有着独特的应用潜力。虽然 F-PSCs 的发展十分迅速,但其 PCE、稳定性、大面积生产技术和封装等方面较刚性 PSCs 还有着一定的差距。本文对近年来 F-PSCs 的研究进展进行了系统的总结和分析,期望能够为钙钛矿基光伏器件以及柔性电子领域的研究人员提供借鉴。在未来的研究中,我们提出以下几方面研究展望:

在透明导电底电极方面,塑料和金属箔材料在 F-PSCs 的制备方面有着不同的特点和技术要求。金属箔的透光性较低,需要引入新型透明材料来提高透光性。ITO 材料的脆性较高,并不适合高强度的柔性应用,这使得导电高分子薄膜、金属网格、碳纳米管、石墨烯材料的研究十分迫切。

在电子传输材料方面,金属氧化物和有机材料的结合预示着电子传输材料在未来有着广阔的发展空间。

在空穴传输材料方面,无机 p 型半导体如  $\text{NiO}_x$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等具有带隙宽、化学稳定性好、成本低等优点,若能与 PTAA 等有机材料相结合并解决其成膜性较差的问题,无机材料将会成为 F-PSCs 中的主流材料。

高导电性的半透明对电极材料是未来对电极材料的发展趋势,结合  $\text{NiO}/\text{Ag}/\text{NiO}$  等半透明电极,并结合真空相沉积和印刷等技术,是目前对电极材料发展的大方向。

在钙钛矿光吸收层方面,优化钙钛矿层的厚度可以改善器件的柔性和稳定性,通过引入具有光散射效应的金属纳米离子能够有效提高钙钛矿层对光的利用率。

关于 F-PSCs 的封装稳定性问题,应充分考虑采用超低  $\text{H}_2\text{O}$  透过率的有机薄膜封装技术。

如果能够从以上几方面进行进一步优化和改进,F-PSCs 的光电性能和弯曲稳定性一定能够得到有效提升,进而加快其未来实用化进程。



## 参 考 文 献:

- [ 1 ] HEO J H, IM S H, NOH J H, *et al.*. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors [J]. *Nat. Photonics*, 2013, 7(6):486-491.
- [ 2 ] GRAETZEL M, JANSSEN R A J, MITZI D B, *et al.*. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics [J]. *Nature*, 2012, 488(7411):304-312.
- [ 3 ] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.*. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17):6050-6051.
- [ 4 ] KUMAR M H, YANTARA N, DHARANI S, *et al.*. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(94):11089-11091.
- [ 5 ] RU P B, BI E B, ZHANG Y, *et al.*. High electron affinity enables fast hole extraction for efficient flexible inverted perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(12):1903487.
- [ 6 ] ZHAO Z Q, YOU S, HUANG J, *et al.*. Molecular modulator for stable inverted planar perovskite solar cells with efficiency enhanced by interface engineering [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(31):9735-9742.
- [ 7 ] KIM B J, KIM D H, LEE Y Y, *et al.*. Highly efficient and bending durable perovskite solar cells: toward a wearable power source [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8(3):916-921.
- [ 8 ] PARK M, KIM H J, JEONG I, *et al.*. Mechanically recoverable and highly efficient perovskite solar cells: investigation of intrinsic flexibility of organic-inorganic perovskite [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(22):1501406.
- [ 9 ] PARK S H, LEE S M, KO E H, *et al.*. Roll-to-roll sputtered ITO/Cu/ITO multilayer electrode for flexible, transparent thin film heaters and electrochromic applications [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6:33868-1-12.
- [ 10 ] LEWIS J S, WEAVER M S. Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2004, 10(1):45-57.
- [ 11 ] LIM J W, WANG H, CHOI C H, *et al.*. Polyethylenimine ethoxylated interlayer-mediated ZnO interfacial engineering for high-performance and low-temperature processed flexible perovskite solar cells: a simple and viable route for one-step processed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [J]. *J. Power Sources*, 2019, 438:226956.
- [ 12 ] MENG X C, CAI Z R, ZHANG Y Y, *et al.*. Bio-inspired vertebral design for scalable and flexible perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):3016-1-10.
- [ 13 ] ZHOU H P, CHEN Q, LI G, *et al.*. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196):542-546.
- [ 14 ] KIM H S, IM S H, PARK N G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(11):5615-5625.
- [ 15 ] 杨旭东, 陈汉, 毕恩兵, 等. 高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题 [J]. *物理学报*, 2015, 64(3):038404-1-10.  
YANG X D, CHEN H, BI E B, *et al.*. Key issues in highly efficient perovskite solar cells [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2015, 64(3):038404-1-10. (in Chinese)
- [ 16 ] FUAD A, FIBRIYANTI A A, MUFTI N, *et al.*. Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite on stainless steel substrate layered by ZnO nanoparticles using one-step spin coating route [J]. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, 1011:012011-1-5.
- [ 17 ] ZARDETTO V, BROWN T M, REALE A, *et al.*. Substrates for flexible electronics: a practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties [J]. *Polym. Phys.*, 2011, 49(9):638-648.
- [ 18 ] JUNG H S, HAN G S, PARK N G, *et al.*. Flexible perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(8):1850-1880.
- [ 19 ] YE T, LIM S L, LI X Q, *et al.*. Pinhole-free mixed perovskite film for bending durable mixed perovskite solar cells [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2018, 175:111-117.
- [ 20 ] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696):666-669.
- [ 21 ] CHEN J H, JANG C, XIAO S D, *et al.*. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on  $\text{SiO}_2$  [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3(4):206-209.
- [ 22 ] KIM S, SHIN S H, CHOI S H. N-i-p-type perovskite solar cells employing n-type graphene transparent conductive

- electrodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019,786:614-620.
- [23] SHIN D H, KIM J M, SHIN S H, *et al.*. Highly-flexible graphene transparent conductive electrode/perovskite solar cells with graphene quantum dots-doped PCBM electron transport layer [J]. *Dyes Pigm.*, 2019,170:107630.
- [24] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991,354(6348):56-58.
- [25] YU L P, SHEARER C, SHAPTER J. Recent development of carbon nanotube transparent conductive films [J]. *Chem. Rev.*, 2016,116(22):13413-13453.
- [26] SHAO Y C, YUAN Y B, HUANG J S. Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells [J]. *Nat. Energy*, 2016,1(1):15001-1-9.
- [27] WANG X Y, LI Z, XU W J, *et al.*. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays based flexible perovskite solar cells with transparent carbon nanotube electrode [J]. *Nano Energy*, 2015,11:728-735.
- [28] HU L B, KIM H S, LEE J Y, *et al.*. Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes [J]. *ACS Nano*, 2010,4(5):2955-2963.
- [29] LEE E, AHN J, KWON H C, *et al.*. All-solution-processed silver nanowire window electrode-based flexible perovskite solar cells enabled with amorphous metal oxide protection [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018,8(9):1702182-1-11.
- [30] KANG S, JEONG J, CHO S, *et al.*. Ultrathin, lightweight and flexible perovskite solar cells with an excellent power-per-weight performance [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019,7(3):1107-1114.
- [31] XIE M L, WANG J, KANG J C, *et al.*. Super-flexible perovskite solar cells with high power-per-weight on 17  $\mu\text{m}$  thick PET substrate utilizing printed Ag nanowires bottom and top electrodes [J]. *Flexible Printed Electron.*, 2019,4(3):034002.
- [32] DI GIACOMO F, FAKHARUDDIN A, JOSE R, *et al.*. Progress, challenges and perspectives in flexible perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016,9(10):3007-3035.
- [33] TROUGHTON J, BRYANT D, WOJCIECHOWSKI K, *et al.*. Highly efficient, flexible, indium-free perovskite solar cells employing metallic substrates [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015,3(17):9141-9145.
- [34] NEJAND B A, NAZARI P, GHARIBZADEH S, *et al.*. All-inorganic large-area low-cost and durable flexible perovskite solar cells using copper foil as a substrate [J]. *Chem. Commun.*, 2017,53(4):747-750.
- [35] TAVAKOLI M M, TSUI K H, ZHANG Q P, *et al.*. Highly efficient flexible perovskite solar cells with antireflection and self-cleaning nanostructures [J]. *ACS Nano*, 2015,9(10):10287-10295.
- [36] ZHU K P, LU Z, CONG S, *et al.*. Ultraflexible and lightweight bamboo-derived transparent electrodes for perovskite solar cells [J]. *Small*, 2019,15(33):1902878.
- [37] SUN Q, CHEN J D, ZHENG J W, *et al.*. Surface plasmon-assisted transparent conductive electrode for flexible perovskite solar cells [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019,7(20):1900847.
- [38] KIEE M, KO, Y, MIN B K, *et al.*. Silver nanowire top electrodes in flexible perovskite solar cells using titanium metal as substrate [J]. *ChemSusChem*, 2016,9:31-35
- [39] PISONI S, FU F, FEURER T, *et al.*. Flexible NIR-transparent perovskite solar cells for all-thin-film tandem photovoltaic devices [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017,5(26):13639-13647.
- [40] LI L B, ZHANG S S, YANG Z C, *et al.*. Recent advances of flexible perovskite solar cells [J]. *J. Energy Chem.*, 2018,27(3):673-689.
- [41] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L C, *et al.*. Dye-sensitized solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010,110(11):6595-6663.
- [42] DI GIACOMO F, ZARDETTO V, DEPIFANIO A, *et al.*. Flexible perovskite photovoltaic modules and solar cells based on atomic layer deposited compact layers and UV-irradiated TiO<sub>2</sub> scaffolds on plastic substrates [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015,5(8):1401808-1-9.
- [43] CHEN C, CHENG Y, DAI Q L, *et al.*. Radio frequency magnetron sputtering deposition of TiO<sub>2</sub> thin films and their perovskite solar cell applications [J]. *Sci. Rep.*, 2015,5:17684-1-12.
- [44] QIU W M, PAETZOLD U W, GEHLHAAR R, *et al.*. An electron beam evaporated TiO<sub>2</sub> layer for high efficiency planar perovskite solar cells on flexible polyethylene terephthalate substrates [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015,3(45):

22824-22829.

- [45] CHEN C, LIU D L, WU Y J, *et al.*. Dual interfacial modifications by conjugated small-molecules and lanthanides doping for full functional perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2018, 53:849-862.
- [46] ZHANG B X, SONG Z L, JIN J J, *et al.*. Efficient rare earth co-doped TiO<sub>2</sub> electron transport layer for high-performance perovskite solar cells [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 553:14-21.
- [47] TSENG Z L, CHEN L C. Low-temperature ZnO films as electron transporting layers for perovskite-based solar cells [C]. *Proceedings of The 2018 7th International Symposium on Next Generation Electronics, Taipei, China*, 2018:369-372.
- [48] CHU W J, YANG J Y, JIANG Q H, *et al.*. Enhancement of photovoltaic performance of flexible perovskite solar cells by means of ionic liquid interface modification in a low temperature all solution process [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 440:1116-1122.
- [49] 朱立华, 商雪妮, 雷凯翔, 等. 应用于钙钛矿太阳能电池中金属氧化物电子传输材料的研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(5):481-497.
- ZHU L H, SHANG X N, LEI K X, *et al.*. Research progress of metal oxide electron transporting materials applied in perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(5):481-497. (in Chinese)
- [50] WANG M H, FENG Y L, DONG Q S, *et al.*. Degradation mechanism of flexible perovskite solar cells: investigated by tracking of the heterojunction property [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 123:110696.
- [51] PANG A Y, LI J L, WEI X F, *et al.*. UV-O<sub>3</sub> treated annealing-free cerium oxide as electron transport layers in flexible planar perovskite solar cells [J]. *Nanoscale Adv.*, 2020, doi:10.1039/D0NA00367K.
- [52] SONG Z I, BI W b, ZHUANG X m, *et al.*. Low-temperature electron beam deposition of Zn-SnO<sub>x</sub> for stable and flexible perovskite solar cells [J]. *Solar RRL.*, 2020, 4(2):1900266.
- [53] SHIN S S, YANG W S, YEOM E J, *et al.*. Tailoring of electron-collecting oxide nanoparticulate layer for flexible perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(10):1845-1851.
- [54] SUBBIAH A S, DHARA A K, MAHULI N, *et al.*. Ultra-thin atomic layer deposited-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as electron transport layer for co-evaporated MAPbI<sub>3</sub> planar perovskite solar cells [J]. *Energy Technol.*, 2019, 8(4):1900878.
- [55] WOJCIECHOWSKI K, LEIJTENS T, SIPROVA S, *et al.*. C<sub>60</sub> as an efficient n-type compact layer in perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(12):2399-2405.
- [56] LIAN J R, LU B, NIU F F, *et al.*. Electron-transport materials in perovskite solar cells [J]. *Small Methods*, 2018, 2(10):1800082-1-27.
- [57] YANG D, YANG R X, REN X D, *et al.*. Hysteresis-suppressed high-efficiency flexible perovskite solar cells using solid-state ionic-liquids for effective electron transport [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(26):5206-5213.
- [58] LIU X Y, LIU Z Y, YE H B, *et al.*. Novel efficient C<sub>60</sub>-based inverted perovskite solar cells with negligible hysteresis [J]. *Electrochim. Acta*, 2018, 288:115-125.
- [59] LIU C, CAI M L, YANG Y, *et al.*. A C<sub>60</sub>/TiO<sub>x</sub> bilayer for conformal growth of perovskite films for UV stable perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(18):11086-11094.
- [60] YOU J B, HONG Z R, YANG Y, *et al.*. Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2):1674-1680.
- [61] MA S, LIU X P, WU Y Z, *et al.*. Efficient and flexible solar cells with improved stability through incorporation of a multifunctional small molecule at PEDOT: PSS/perovskite interface [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2020, 208:110379.
- [62] YE T L, CHEN W B, JIN S, *et al.*. Enhanced efficiency of planar heterojunction perovskite solar cells by a light soaking treatment on tris(pentafluorophenyl)borane-doped poly(triarylamine) solution [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(15):14004-14010.
- [63] CHEN C, LI H, JIN J J, *et al.*. Highly enhanced long time stability of perovskite solar cells by involving a hydrophobic hole modification layer [J]. *Nano Energy*, 2017, 32:165-173.
- [64] JUNG J W, PARK J S, HAN I K, *et al.*. Flexible and highly efficient perovskite solar cells with a large active area incorporating cobalt-doped poly(3-hexylthiophene) for enhanced open-circuit voltage [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(24):12158-12167.

- [65] JO J W, SEO M S, JUNG J W, *et al.*. Development of organic-inorganic double hole-transporting material for high performance perovskite solar cells [J]. *J. Power Sources*, 2018, 378:98-104.
- [66] LIMA F A S, BELIATIS M J, ROTH B, *et al.*. Flexible ITO-free organic solar cells applying aqueous solution-processed  $V_2O_5$  hole transport layer; an outdoor stability study [J]. *APL Mater.*, 2016, 4(2):026104-1-7.
- [67] CHANDRASEKHAR P S, SEO Y H, NOH Y J, *et al.*. Room temperature solution-processed Fe doped  $NiO_x$  as a novel hole transport layer for high efficient perovskite solar cells [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 481:588-596.
- [68] WANG Z Y, RONG X, WANG L Y, *et al.*. Dual role of amino-functionalized graphene quantum dots in  $NiO_x$  films for efficient inverted flexible perovskite solar cell [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(7):8342-8350.
- [69] MURUGADOSS G, THANGAMUTHU R, SENTHIL KUMAR S M. Fabrication of  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite-based solar cells; developing various new solvents for CuSCN hole transport material [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2017, 164:56-62.
- [70] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, *et al.*. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458):316-319.
- [71] HAN G S, LEE S, DUFF M L, *et al.*. Multi-functional transparent electrode for reliable flexible perovskite solar cells [J]. *J. Power Sources*, 2019, 435:226768.
- [72] MENDES M J, HAQUE S, SANCHEZ-SOBRADO O, *et al.*. Optimal-enhanced solar cell ultra-thinning with broadband nanophotonic light capture [J]. *iScience*, 2018, 3:238-254.
- [73] WU Y J, CHEN C, WANG H, *et al.*. Toward ultra-thin and full functional perovskite solar cells by broadband light scattering management and efficient interfacial modification [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2020, 206:110297.
- [74] ZHANG B X, BI W B, WU Y J, *et al.*. High-performance  $CsPbI_2Br_2$  perovskite solar cells; effectively promoted crystal growth by antisolvent and organic ion strategies [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(37):33868-33878.
- [75] WU Y J, CHEN C, WANG H, *et al.*. Toward ultra-thin and full functional perovskite solar cells by broadband light scattering management and efficient interfacial modification [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2019, 206:110297.
- [76] ONO L K, PARK N G, ZHU K, *et al.*. Perovskite solar cells-towards commercialization [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(8):1749-1751.
- [77] SHEIKH A D, MUNIR R, HAQUE A, *et al.*. Effects of high temperature and thermal cycling on the performance of perovskite solar cells; acceleration of charge recombination and deterioration of charge extraction [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(40):35018-35029.
- [78] YANG Z C, AHMAD W, CHU L, *et al.*. Three-dimensional nanocomposite formed by hydrophobic multiwalled carbon nanotubes threading titanium dioxide as the counter electrode of enhanced performance dye-sensitized solar cells [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(60):55071-55078.
- [79] DENG Y H, VAN BRACKLE C H, DAI X Z, *et al.*. Tailoring solvent coordination for high-speed, room-temperature blading of perovskite photovoltaic films [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(12):eaax7537-1-8.
- [80] WANG Z, ZENG L X, ZHANG C L, *et al.*. Rational interface design and morphology control for blade-coating efficient flexible perovskite solar cells with a record fill factor of 81% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(32):2001240.
- [81] BU T L, LI J, ZHENG F, *et al.*. Universal passivation strategy to slot-die printed  $SnO_2$  for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1):4609.
- [82] PARK M, CHO W, LEE G, *et al.*. Highly reproducible large-area perovskite solar cell fabrication *via* continuous megasonic spray coating of  $CH_3NH_3PbI_3$  [J]. *Small*, 2019, 15(1):1804005.
- [83] JIANG Q L, REBOLLAR D, GONG J, *et al.*. Pseudohalide-induced moisture tolerance in perovskite  $CH_3NH_3Pb(SCN)_2I$  thin films [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(26):7617-7620.
- [84] HAN Y, MEYER S, DKHISSI Y, *et al.*. Degradation observations of encapsulated planar  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite solar cells at high temperatures and humidity [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(15):8139-8147.
- [85] KIM I S, CAO D H, BUCHHOLZ D B, *et al.*. Liquid water- and heat-resistant hybrid perovskite photovoltaics *via* an inverted ALD oxide electron extraction layer design [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(12):7786-7790.
- [86] THEJO KALYANI N, DHOBLE S J. Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs [J]. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, 44:319-347.



- [87] WEERASINGHE H C,DKHISSI Y,SCULLY A D,*et al.*. Encapsulation for improving the lifetime of flexible perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2015,18:118-125.
- [88] ZHANG J,ZHANG W,CHENG H M,*et al.*. Critical review of recent progress of flexible perovskite solar cells [J]. *Material. Today*, 2020,doi:10.1016/j.mattod.2020.05.002.



杨立群(1997-),男,河南商丘人,硕士研究生,2019年于大连工业大学获得学士学位,主要从事半导体光伏器件中柔性钙钛矿太阳能电池的开发与研究。

E-mail: liqunyang\_1997@163.com



宋宏伟(1967-),男,黑龙江阿城人,博士,教授,博士研究生导师,1996年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料物理、光电子及生物应用的研究。

E-mail: songhw@jlu.edu.cn



陈聪(1990-),男,吉林长春人,博士,副教授,2019年于吉林大学获得博士学位,主要从事高效与长时稳定的钙钛矿太阳能电池的研究。

E-mail: chencong@hebut.edu.cn