

综述

石墨炔及其衍生物在钙钛矿太阳能电池中的应用

冯亚青^{1,2}, 崔宏¹, 严桂俊¹, 张宝^{1,2*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2. 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心, 广东 揭阳 522000)

摘要: 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 因具有效率高、可溶液加工和成本低等优点受到了人们的广泛关注。然而, 在 PSCs 的各个功能层及界面之间存在缺陷非辐射复合、界面接触不良和薄膜质量较差等问题, 阻碍了 PSCs 光电转换效率和稳定性的提高。相较于石墨烯, 同时含有 sp^1 与 sp^2 杂化碳原子的石墨炔具有独特的三角形孔、天然的带隙、超高的载流子迁移率以及优异的光电和机械性能, 成为光电能源领域重要的候选材料。该文综述了石墨炔及其衍生物在 PSCs 的电子传输层、空穴传输层以及光吸收层中的应用, 重点探讨了石墨炔及其衍生物在钝化缺陷、改善薄膜形貌和界面接触、提高载流子传输等方面的作用。最后, 对石墨炔及其衍生物在 PSCs 领域中的发展提出了展望。

关键词: 石墨炔; 钙钛矿太阳能电池; 稳定性; 电子与空穴传输

中图分类号: TM914.4; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 09-1739-08

Application of graphdiyne and its derivatives in perovskite solar cells

FENG Yaqing^{1,2}, CUI Hong¹, YAN Guijun¹, ZHANG Bao^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Guangdong Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Industry Jieyang Center, Jieyang 522000, Guangdong, China)

Abstract: Perovskite solar cells (PSCs) have attracted extensive attention due to their high efficiency, excellent solution processability and low manufacturing cost. However, problems like non-radiation recombination, poor interface contact and inferior film quality existing in various functional layers and interfaces of PSCs hinder the improvement of their photoelectric conversion efficiency and stability. Compared with graphene, graphdiyne possessing both sp^1 - and sp^2 -hybridized carbons is featured with unique triangular pores, natural band gap, ultra-high carrier mobility and excellent photoelectric and mechanical properties, which makes it an important candidate as photoelectric materials for use in the photovoltaic devices. In this review, the application of graphdiyne and its derivatives in the layers of electron transport, hole transport and light absorption in PSCs were discussed, especially their influence in defect passivation, film morphology and interface contact improvement, and carrier transport enhancement. Finally, the future outlook on graphdiyne and its derivatives in the field of PSCs was presented.

Key words: graphdiyne; perovskite solar cells; stability; electrons and holes transfer

钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 因载流子迁移率高、吸光系数高、光电转换效率高和成本低等优点而获得了广泛关注^[1-5]。2009 年, KOJIMA 等^[6]首次制备了有机金属卤化物钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 太阳能电池, 光电转化效率 (PCE) 为 3.8%。在随后的十年里, PSCs 受到了广泛的研究^[7-9]。目前, PCE 已经飞速增长到 25.5%^[10], 达到可以商业化的水平。然

而, PSCs 长期暴露在高温、高湿、紫外光照和含氧等环境下, 钙钛矿会被降解, 导致电池性能严重衰减^[11-12]。同时钙钛矿层和传输层中存在大量缺陷, 导致非辐射复合, 降低了载流子迁移率和电池效率^[13-15]。为了加快 PSCs 的商业化进程, 如何进一步提升 PSCs 的效率和稳定性成为亟待解决的问题。

石墨炔是由 1,3-二炔键将苯环共轭连接形成的

收稿日期: 2021-11-22; 定用日期: 2022-04-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211212

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFB0408002)

作者简介: 冯亚青 (1957—), 女, 教授, E-mail: yqfeng@tju.edu.cn。联系人: 张宝 (1976—), 男, 副教授, E-mail: baozhang@tju.edu.cn。

刚性二维平面网络结构的全碳分子。石墨炔具有载流子迁移率高、 π -共轭结构、吸收系数高等优异的光电性质^[16-17]，通过修饰 PSCs 的不同功能层，可以改善薄膜质量和提高载流子迁移率。石墨炔及其衍生物具有均匀的孔径、丰富的官能团和可调的带隙，可以钝化 PSCs 中的缺陷，减少电荷复合^[18-20]。

本文简单介绍了石墨炔及其衍生物的结构特性，重点综述了石墨炔及其衍生物在 PSCs 不同功能层中的应用，总结了石墨炔及其衍生物在功能层及其界面中钝化缺陷，改善薄膜形貌和界面接触，提高载流子传输等方面的作用，对石墨炔及其衍生物在 PSCs 中的应用提出展望。

1 PSCs 简介

PSCs 主要由导电玻璃基底 (TCO)、钙钛矿光吸收层 (Perovskite)、载流子传输层 [电子传输层 (ETL) 与空穴传输层 (HTL)] 和金属对电极 (Au、Ag 或 Al) 等组成。其中，光吸收层的材料便是钙钛矿，通式为 ABX_3 。其中，A 是较大的阳离子，如甲胺阳离子 (MA^+)，甲脒阳离子 (FA^+)，铯离子 (Cs^+)；B 为较小的 +2 价金属离子，如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ；X 为卤素离子，如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。典型的三维钙钛矿晶体中，A 位于立方晶胞中心，被 12 个 X 包围成配位立方八面体，如图 1a 所示。B 与六个 X 形成八面体配位，为立方晶胞的角顶，如图 1b 所示，理想情况下形成完美的立方晶格^[21-23]。

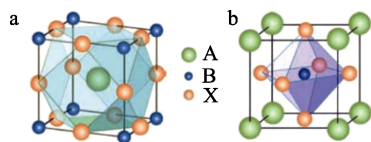


图 1 钙钛矿的晶体结构图^[24]

Fig. 1 Crystal structure diagram of perovskites^[24]

2 石墨炔及其衍生物的结构性质

石墨炔 (γ -石墨二炔, GD) 是由 1,3-二炔键将苯环共轭连接形成的刚性二维平面网络结构的全碳分子，通过范德华力和 π - π 相互作用堆积，形成了由 18 个碳原子组成的三维孔道结构^[24]，如图 2 所示。

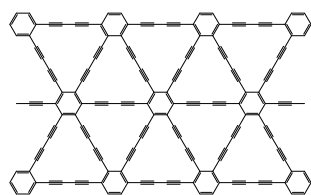


图 2 GD 的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of structure of GD

GD 是一种同时含有 sp^1 和 sp^2 杂化碳原子的碳材料，也是目前唯一可以大量合成的石墨炔^[25]。GD 具有高活性的炔键单元，为引入杂原子 (如氟、氧) 和其他官能团提供了丰富的位点，便于制备功能性的 GD 衍生物，例如氧化石墨炔，氯化石墨炔等。

GD 具有丰富的碳化学键、大共轭体系、可调的电子性质、均匀分布的三角形孔、优良的化学稳定性和半导体性能，在光电和催化领域有着广泛的应用^[26-28]。GD 高度 π -共轭结构使得本征电子迁移率在室温下能达到 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，空穴迁移率比其低一个数量级，有利于实现电子-空穴对的分离，抑制电子-空穴的复合，提高载流子迁移率^[29-31]。此外，官能团化得到石墨炔衍生物还能进一步拓展其在光电领域的应用。例如，氧化石墨炔^[32]的含氧基团改善了其在水溶液中的分散性，可以实现更广泛的应用；甲基取代石墨炔^[33]通过引入强疏水性甲基官能团构建了超疏水的界面，在光电应用中展现了显著的优势。

3 GD 及其衍生物在光吸收层的应用

在 PSCs 众多功能层中，能产生光生伏特效应的吸收层 (即钙钛矿层) 无疑是最核心的部分，因此通过修饰光吸收层来提升器件性能一直是领域内的研究热点。理论计算表明，GD 及其衍生物和钙钛矿可通过范德华相互作用形成不同的界面结构，当两者形成内建电场时，会加速光生电子和空穴的分离与转移，使得电子-空穴复合减少，也会钝化界面和晶界的缺陷，从而提高电池效率和稳定性^[34]。

LI 等^[35]首次将 GD 掺杂到 $MAPbI_3$ 中，发现其可以影响光吸收层结晶、薄膜形貌和一系列光电特性。对比了 GD 不同掺杂量的钙钛矿薄膜的 XRD 谱图，如图 3a 所示 [P3CT-K 为 GD 掺杂聚[3-(4-羧基丁基)噻吩-钾离子]]。 $2\theta=14.2^\circ$ 和 28.5° 处分别对应钙钛矿 (110) 和 (220) 晶面。随着 GD 掺杂量的增加，钙钛矿的结晶度先增强后降低。当 $MAPbI_3/GD$ 物质的量比为 1 : 0.25 时，钙钛矿的平均晶粒尺寸最大。同时，与原始光吸收层相比，GD 掺杂的钙钛矿薄膜具有更高的光吸收系数，规律与 XRD 结果一致 (如图 3b 所示)，这有利于提高 PSCs 的短路电流 (J_{sc})。X 射线光电子能谱研究了 GD 与 PbI_2 以及 GD 与 $MAPbI_3$ 钙钛矿之间的相互作用。在 GD/PbI_2 中，GD 掺杂后的 Pb 4f 峰位于 138.4 和 143.3 eV 之间，结合能明显低于未修饰的 PbI_2 (138.6 和 143.5 eV)，如图 3c 所示。同样，GD 掺杂后的 I 3d 峰位于 619.2 和 630.7 eV，相对于 PbI_2 的 619.5 和

630.9 eV, 结合能也明显向较低的方向移动, 如图 3d 所示。这表明 Pb 与 GD 形成的配位键使得 Pb 原子可以接收更多的电子, 有利于形成 C—Pb 键。而在 MAPbI₃:GD 中, Pb 4f 和 I 3d 峰也向低结合能方向移动, 如图 3e 和 f 所示。说明 GD-PbI₂ 中间加成物抑制了碘空位的形成, 有助于提高晶体质量和和电池

的稳定性。GD 改善活性层形貌和晶体质量的具体机理如图 3g 所示。GD 掺杂后形成的 PbI₂(GD) 中间加成物可以抑制成核密度, 增加晶体生长空间。同时, 中间加成物抑制碘空位的形成, 有利于提高晶体质量和钙钛矿的稳定性。在 PbI₂/MAI/GD 物质的量比为 1:1:0.25 时, 可以获得最优电池, PCE 为 21.01%。

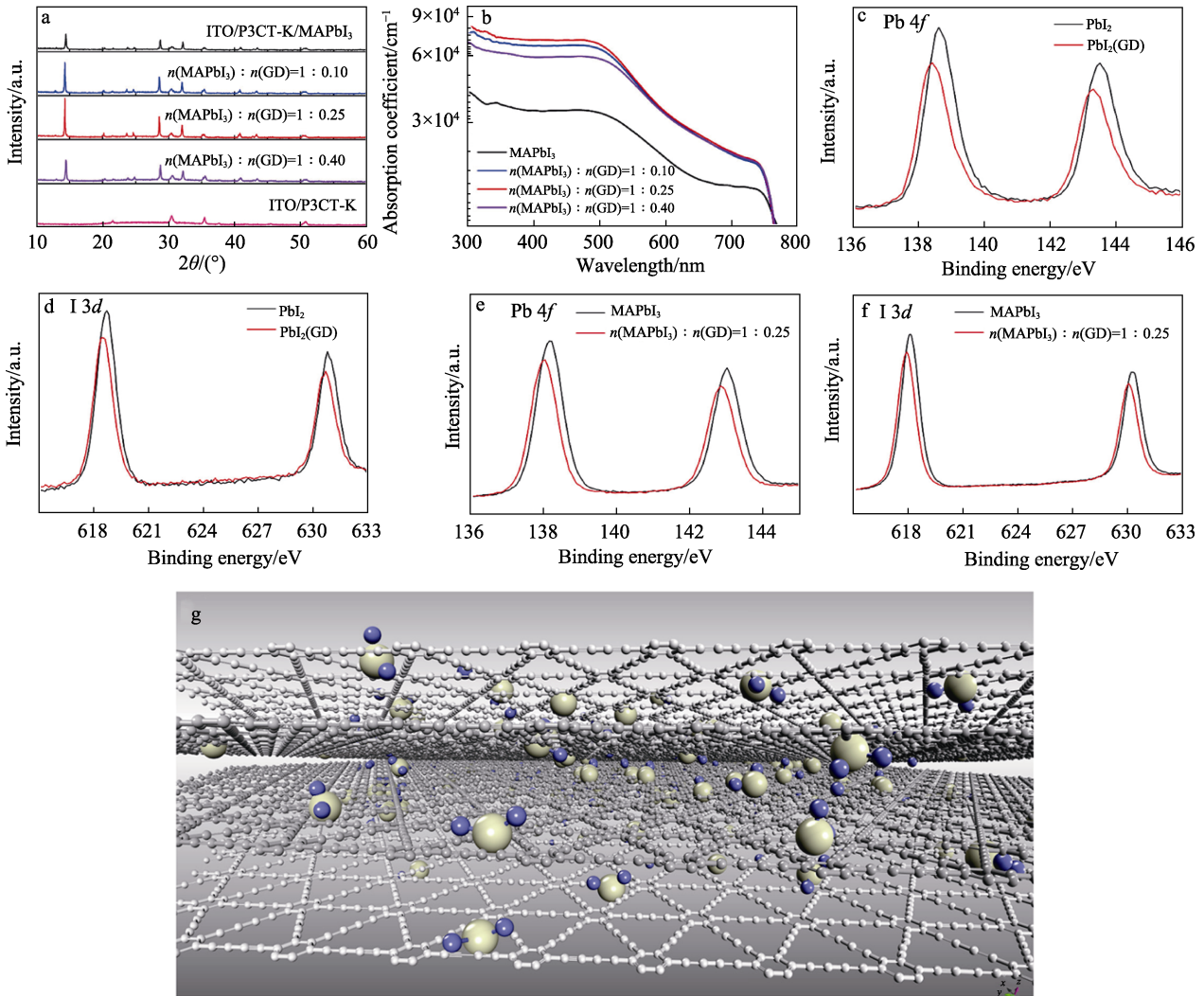


图 3 不同 GD 与钙钛矿活性层(MAPbI₃)的物质的量比下钙钛矿活性层的 XRD 谱图 (a) 和 UV-Vis 吸收光谱 (b); PbI₂ 和 PbI₂(GD) 中 Pb 4f (c) 和 I 3d (d) 的 XPS 谱; 不同 GD 与钙钛矿活性层(MAPbI₃)的物质的量比下钙钛矿中 Pb 4f (e) 和 I 3d (f) 的 XPS 谱; GD 与 PbI₂ 中间加合物示意图 (g) [35]

Fig. 3 XRD patterns (a) and UV-Vis absorption spectra (b) of perovskite active layers with different molar ratios of GD; XPS spectra of Pb 4f (c) and I 3d (d) in PbI₂ and PbI₂(GD); XPS spectra of Pb 4f (e) and I 3d (f) in perovskite with different molar ratios of GD; Schematic illustration of the adduct between GD and PbI₂ (g) [35]

LI 等^[36]又将 GD 掺入 FA_{0.85}MA_{0.15}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 基钙钛矿薄膜中构建了体相异质结, 如图 4 所示。异质结形成了一条额外的通道, 通过漂移和扩散力加速了载流子的分离和电子的迁移, 解决了钙钛矿中电子和空穴扩散长度不平衡的问题, 提高了 J_{SC}。同时, 适量的 GD 可以有效地钝化晶界和界面, 抑制光生载流子的复合, 提高填充因子 (FF), 最高 PCE 为 20.54%, 且具有更高的湿度稳定性。

GD 掺杂到钙钛矿中可以改善薄膜的形貌, 提高薄膜的导电性和电子迁移率, 而将 GD 引入到钙钛矿的上层, 则会对空穴的堆积和运输产生重要的影响。2020 年, ZHANG 等^[37]发现, 将 GD 的氯苯分散液作为反溶剂旋涂到钙钛矿薄膜的上表面后, GD 中的含氧官能团 (暴露在空气中的 GD 会吸收氧, 从而形成含氧官能团) 能够通过 Pb 原子配位而与钙钛矿紧密地结合在一起。

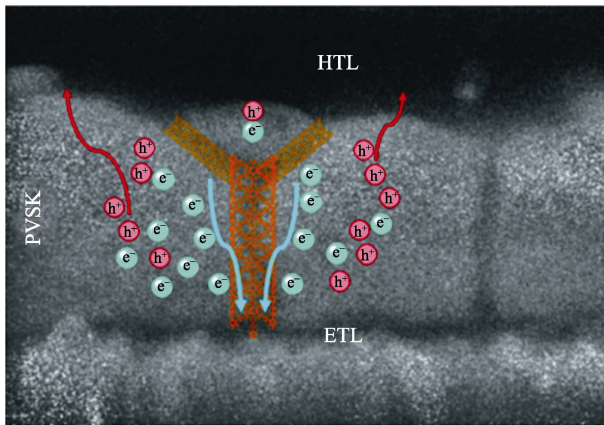


图 4 具有 GD/钙钛矿 (PVSK) 体异质结的钙钛矿层中光生载流子运输过程^[36]

Fig. 4 Photogenerated carrier transportation process in the perovskite layer with a GD/PVSK bulk heterojunction^[36]

如图 5 所示, GD 的费米能级 (E_f) 比钙钛矿高, 能够实现钙钛矿薄膜内光生载流子的自动分离。同时, GD 和钙钛矿层间形成的肖特基势垒能够确保空穴从钙钛矿向 GD 之间的单向转移。开尔文力探针显微镜检测显示, 不论在黑暗还是光照下, 相比于未修饰的钙钛矿, GD 修饰的钙钛矿表面电动势 (E) 增大, 表明钙钛矿表面具有更多的空穴积累, 有利于促进电子和空穴的分离。所以, GD 修饰的 PSCs 拥有高达 24.21 mA/cm^2 的 J_{SC} 和 19.6% 的 PCE。且在潮湿环境下放置 35 d 后, 依旧能够保持初始效率的 90% 以上, 展现出了优秀的湿度稳定性。

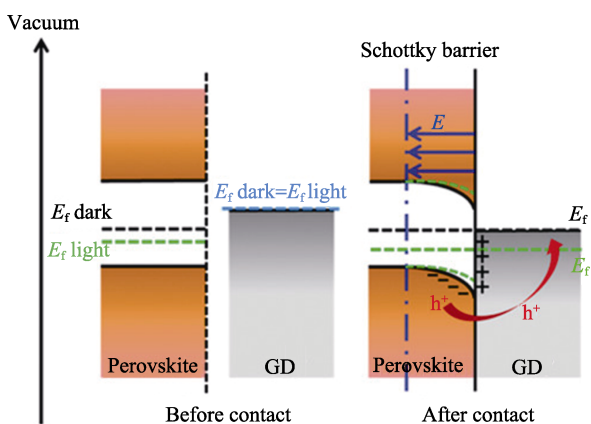


图 5 单个钙钛矿或 GD 的费米能级示意图以及钙钛矿和 GD 在暗或 461 nm 光照下的组合示意图^[37]

Fig. 5 Schematic diagrams for the Fermi level of individual perovskite or GD and combination of perovskite and GD under dark or 461 nm light illumination^[37]

除直接掺杂外, 还可将 GD 进一步制成石墨炔量子点 (GDQDs) 再用于光吸收层的修饰。ZHANG 等^[38]使用 3 种不同的方法将 GDQDs 应用到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 活性吸收层上并获得了不同的修饰效

果。第一种方法是将 GDQDs 旋涂到钙钛矿表面。钙钛矿薄膜表面与水的接触角增大, 说明疏水性增强。同时价带能级降低, 电子和空穴准费米能级的分裂增强, 开路电压 (V_{oc}) 损耗降低, 电池 PCE 达到 18.20%。第二种方法是将 GDQDs 直接掺杂到钙钛矿前驱体溶液中, XRD 谱图表明, 随着 GDQDs 掺杂浓度的增加, 衍射峰向高角度方向移动, 表明 GDQDs 掺杂到了晶格中。此外, GDQDs 可能和甲胺阳离子的氢原子产生了某种作用, 抑制了成核, 减缓了结晶过程, 使钙钛矿晶粒尺寸增大, 电池效率从 17.17% 提升到 18.26%。第三种方法是用 GDQDs 的氯苯溶液作为反溶剂后处理钙钛矿层, GDQDs 溶液主要沉积在钙钛矿晶界上, 钝化了晶界缺陷, 使晶粒变大。测试表明, 随着 GDQDs 质量浓度从 0.002 g/mL 增加至 0.1 g/mL, 水接触角从 76.8° 提升到 99.7° , 电池稳定性得到提高, 转化效率达到 17.89%。这说明 GDQDs 能够有效钝化钙钛矿层的缺陷, 提升薄膜的湿度稳定性。不同修饰方法均能有效提升 PSCs 的光电性能与稳定性。说明 GDQDs 是十分有效的修饰物质。

GD 衍生物同样被用来修饰钙钛矿。CHEN 等^[39]使用富氮二维材料—三嗪石墨炔 (Tra-GD) 对钙钛矿进行修饰。发现 Tra-GD 能均匀分布在钙钛矿晶体表面, 并与晶体边界未配位的 Pb^{2+} 产生强相互作用, 这能有效钝化晶格缺陷, 降低非辐射复合和防止离子迁移。此外, 位于晶界处的 Tra-GD 能促进电荷的提取和传输。基于 Tra-GD/FAPbI₃ 的 PSCs 具有可忽略的迟滞和 20.33% 的效率, 基于 Tra-GD/MAPbI₃ 的 PSCs 的 PCE 更是高达 21.16%。HUANG 等^[40]将氟掺杂石墨炔 (F-GD) 和氮掺杂石墨炔 (N-GD) 分别掺杂到 MAPbI₃ 中, 杂原子的引入分别将原始 PCE (13.63%) 提高了 32.8% 和 33.0%。研究发现, F-GD 的引入形成了 Pb—F 键, 使得钙钛矿薄膜晶粒变大, 无序度降低, 晶体对称性增加, 电池的填充因子 (FF) 得到大幅度提高。而 N-GD 的引入提供了大量的亚胺 N, 改变了 Pb^{2+} 环境, 改善了电子密度和导电性, 显著提升了 PSCs 的 J_{SC} 。

GD 及其衍生物应用在 PSCs 光吸收层中显示出诸多优点。首先, GD 及其衍生物可以通过形成异质结、内建电场和额外的传输通道来提高钙钛矿薄膜的导电率和电子迁移率; 其次, GD 及其衍生物可以通过配位键来钝化钙钛矿薄膜中的缺陷, 并改善薄膜的结晶过程, 增大钙钛矿晶粒尺寸, 减少晶界和非辐射复合; 最后, GD 引入到钙钛矿表面, 不仅可以加快空穴的收集和光生载流子的分离, 也可以改善 GD 和空穴传输层的界面接触, 从而提高电池的性能。

4 GD 及其衍生物在载流子传输层中的应用

除光吸收层外, 高性能的载流子(电子与空穴)传输层也是高效 PSCs 不可缺少的组成部分。但目前常见的载流子传输层材料都存在着一一定的问题, 如常见 ETL 材料 TiO₂ 制备条件苛刻、SnO₂ 高缺陷率^[41-43]以及常见 HTL 材料 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)与聚(3-己基噻吩)(P3HT)的空穴迁移率低且价格昂贵^[44-46], 这都限制了高效 PSCs 的继续发展, 需要进一步修饰来提高相应的性能。

4.1 修饰电子传输层

2015 年, KUANG 等^[18]首次将 GD 掺杂到反式结构 MAPbI₃ 基 PSCs 的[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)层中, 制得在钙钛矿上层更好铺展且具有更高电导率和电子迁移率, 更有效电荷提取的 PCBM:GD。如图 6 所示, 优化后的电池 PCE 从 10.8%提升为 14.8%。2018 年, LI 等^[47]又在 PCBM 掺杂 GD 的基础上, 进一步在 ZnO 薄膜中掺杂 GD 制备了双掺杂的反式 PSCs, 如图 7a 所示。GD 与 PCBM 或 ZnO 之间较强的 $\pi-\pi$ 堆积有利于电子从钙钛矿层到 PCBM 层的快速转移, 减少了层间的电子堆积, 使迟滞减小。

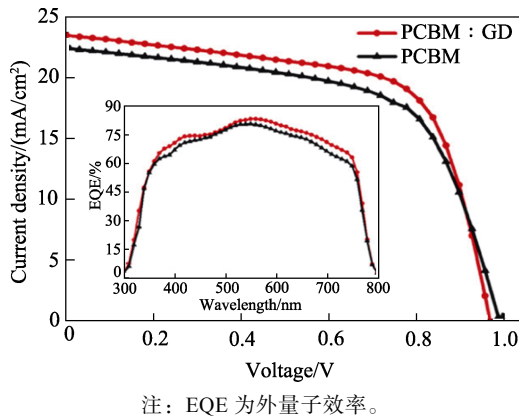


图 6 纯 PCBM 和 PCBM:GD 基 PSCs 在标准模拟太阳光下 (AM 1.5 G 100 mW/cm²) 的 J-V 特性曲线^[18]

Fig. 6 J-V characteristic curves of pure PCBM and PCBM:GD based PSCs under standard simulated solar light (AM 1.5G 100 mW/cm²)^[18]

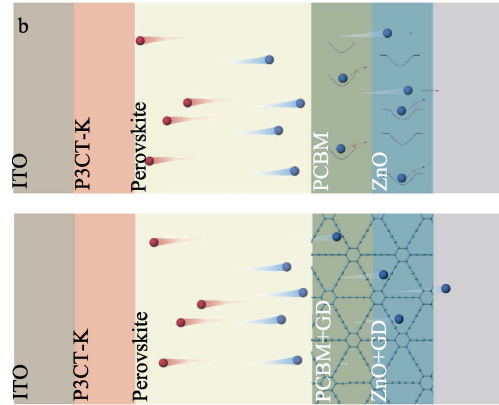
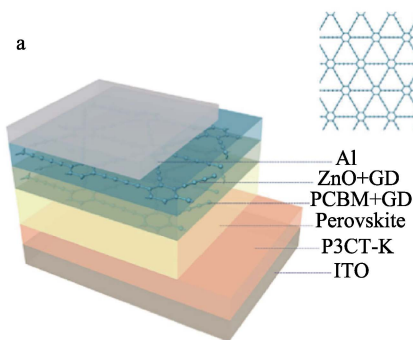


图 7 GD 双掺杂 ETL (a) 及 GD 双掺杂效应 (b) 示意图^[47]

Fig. 7 Schematic diagrams of GD double doped ETL (a) and effect of GD dual doping (b)^[47]

图 7b 提出了双重掺杂 GD 的作用机理。在原始 PCBM 和 ZnO 表面存在多种缺陷, 而 GD 的双重掺杂能够显著钝化这些缺陷, 抑制电荷复合并加快电子传输, 从而提升了 J_{sc} 和 FF。双掺杂后电池的 PCE 从 16.6%增至 20.0%。

另外, 在正式结构的电池中, 电子传输层还会影响钙钛矿薄膜的形貌和结晶度, 降低钙钛矿的缺陷密度, 减少非辐射复合, 提升电池效率^[48-49]。ZHANG 等^[50]首次将 GD 掺杂到 SnO₂ 中以修饰电子传输层。GD/SnO₂ 的导带与钙钛矿能级匹配性更好, 这更有利于促进载流子分离和提高电子迁移率, 进而平衡了电子和空穴迁移率, 提高了 J_{sc} 和开路电压 (V_{oc})。同时, SnO₂ 薄膜疏水性的增强有利于钙钛矿均相成核, 减少了钙钛矿薄膜的晶界和缺陷, 制备得到了光电转化效率高达 21.11% 的 PSCs。

但 GD 较差的溶解性限制了其进一步应用, 化学修饰为解决这个问题提供了有效方案。CHEN 等^[51]利用 CH₃(CH₂)₁₆CH₂N₃(十八烷基叠氮)、CH₃(CH₂)₁₀CH₂N₃(十六烷基叠氮)、CH₃(CH₂)₄CH₂N₃(己基叠氮)修饰 GD 的乙炔基制备了 GD 衍生物, 提高了其在有机溶剂中的溶解性, 并应用到电子传输层中提升了电池效率。另外, GDQDs 也被掺杂到电子传输层用以提升 PSCs 的性能^[38]。如 GDQDs 在 TiO₂ 表面的存在增加了钙钛矿的晶粒尺寸, 从而提高了 J_{sc} 和 FF。同时, GDQDs 对界面的修饰能够通过减少导带偏移, 钝化表面缺陷和抑制载流子复合使 PSCs 获得更高的 V_{oc} 。

GD 及其衍生物修饰电子传输层, 可以提高电子分离、提取和传输的能力, 钝化缺陷, 改善薄膜质量和电子传输机制, 使 ETL 与钙钛矿层能带更加匹配, 从而显著提高 V_{oc} 。若 ETL 作为钙钛矿薄膜生长的基底, GD 修饰还会影响钙钛矿薄膜的形貌和晶粒大

小,从而能够在整体上改善电池的效率 and 稳定性。

4.2 修饰空穴传输层

常用的空穴传输材料如聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)、2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)普遍存在空穴迁移率低且稳定性差的问题。GD 及其衍生物具有透光率高、功函数适宜和易于加工等特点,将其对 HTL 进行修饰,可以提升薄膜的空穴迁移率和稳定性,从而提升 PSCs 性能。

2015 年, XIAO 等^[52]首次将 GD 作为 P3HT 的掺杂剂。研究发现, GD 与 P3HT 之间存在较强的 π - π 堆积相互作用(图 8), 这有利于提高空穴迁移率。同时, 部分 GD 聚集体具有散射性质, 提高了 PSCs 在长波长范围内的光吸收, 从而提升了 PSCs 的 J_{SC} 。GD 修饰的 PSCs 的 PCE 达到 14.58%, 且具有良好的稳定性和重现性。

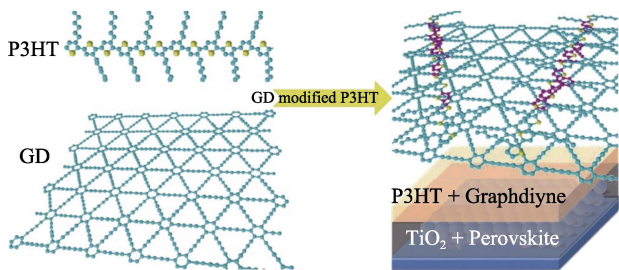


图 8 用 GD 改性的 P3HT 空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池的原理图^[52]

Fig. 8 Schematic diagram of the perovskite solar cells with GD modified P3HT hole-transporting material^[52]

2018 年, LI 等^[53]将 GD 掺杂到聚[3-(4-羧基丁基)噻吩-钾离子](P3CT-K)中, 并作为 MAPbI₃ 基 PSCs 的空穴传输层。如图 9a 和 b 所示, 原子力显微镜(AFM)测得掺杂前后的薄膜均方根粗糙度分别为 1.82 和 1.04 nm, 证明掺杂后的 P3CT-K 薄膜的表面更光滑。良好的形貌能够改善空穴传输层和钙钛矿层的接触, 减少漏电流, 降低非辐射复合, 提高空穴输运效率。GD 对 P3CT-K 的修饰使 PSCs 的 PCE 从 16.8% 提高到 19.5%, 并且迟滞可以忽略不计。2021 年, LUAN 等^[54]将 GD 作为钙钛矿层 [(FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr_{3-y}Cl_y)_x] 和空穴传输层(Spiro-OMeTAD)之间的界面连接剂, 证明了 GD 与 Pb 原子能够通过配位作用显著抑制金属 Pb 的形成, 减少载流子复合。GD 连接剂与空穴传输层之间的 π - π 堆积相互作用能够促进光生空穴的收集与传输, 提升器件性能。结果表明, 该电池的 PCE 由 19.94% 提高到 22.17%, 同时其湿度、热稳定性和空气稳定性均有较大提高。

2021 年, TANG 等^[55]制备了氧化石墨炔

(GDYO), 并将其掺杂到 NiO_x 中作为无机空穴传输材料。通过时间分辨光致发光和电化学阻抗谱分析发现, GDYO 加入后, HTL/钙钛矿间的载流子平均寿命从 29.2 ns 下降到 5.4 ns, 复合电阻显著增加。这说明 GDYO 掺杂能够有效促进电荷提取与运输, 抑制电荷复合。因此, GDYO 优化的 NiO_x 基电池表现出更高的 FF (81.99%) 和更优的稳定性。

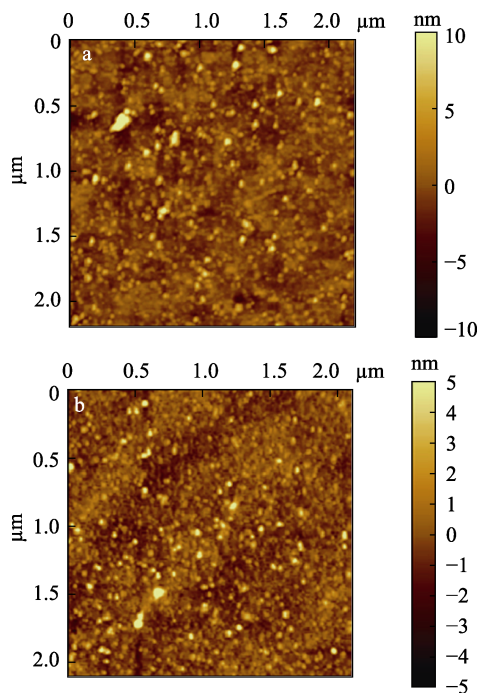


图 9 ITO/P3CT-K (a) 和 ITO/P3CT-K (GD) (b) 薄膜的 AFM 图^[53]

Fig. 9 AFM images of ITO/P3CT-K (a) and ITO/P3CT-K(GD) (b) films^[53]

5 结束语与展望

GD 及其衍生物天然的带隙、独特的结构和光电特性, 使其在钝化缺陷, 改善薄膜形貌和界面接触, 提高载流子传输等方面展现出独特的作用。但是目前 GD 及其衍生物在 PSCs 领域的应用仍然较少, 存在一定的问题。首先, GD 在合成过程中会难以避免地产生缺陷, 这些缺陷作为非辐射复合位点会直接影响光生载流子的传输。其次, GD 的修饰位置及功能化基团的种类较为单一且大多数研究都是针对其溶解性的改善。另外, 目前 GD 及其衍生物修饰的 PSCs 得到的光电转化效率普遍未能达到较高水平, 在材料自身特性及修饰工艺方面仍需进一步探索。

因此, 通过进一步研究 GD 材料特性及其与钙钛矿间的相互作用机理, 在此基础上通过化学修饰杂原子或其他更具配位能力的官能团得到更富功能性的 GD 衍生物, 并将其通过更新颖的电池制备工

艺应用到 PSCs 中将是未来重要的研究方向。

整体而言, 作为一种新颖的碳纳米材料, GD 及其衍生物具有优异的导电性和空穴迁移率, 可以直接作为空穴传输层或者电极, 这将有效简化电池制备过程和降低电池制备成本, 表明 GD 及其衍生物在 PSCs 领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] WANG B, IOCOZZIA J, ZHANG M, *et al.* The charge carrier dynamics, efficiency and stability of two-dimensional material-based perovskite solar cells[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(18): 4854-4891.
- [2] HE R, HUANG X Z, CHEE M, *et al.* Carbon-based perovskite solar cells: From single-junction to modules[J]. *Carbon Energy*, 2019, 1(1): 109-123.
- [3] PARK N G. Research direction toward scalable, stable, and high efficiency perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(13): 1903106.
- [4] GREEN M A, DUNLOP E D, LEVI D H, *et al.* Solar cell efficiency tables[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2019, 27(7): 565-575.
- [5] PARK S M, ABTAHI A, BOEHM A M, *et al.* Surface ligands for methylammonium lead iodide films: Surface coverage, energetics, and photovoltaic performance[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(3): 799-806.
- [6] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 6050-6051.
- [7] BAI S, DA P M, LI C, *et al.* Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives[J]. *Nature*, 2019, 571(7764): 245-250.
- [8] LIU M Z, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [9] KHENKIN M V, KATZ E A, ABATE A, *et al.* Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(1): 35-49.
- [10] MIN H, LEE D Y, KIM J, *et al.* Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes[J]. *Nature*, 2021, 598(7881): 444-450.
- [11] ZHANG Y (张钰), ZHOU H P (周欢萍). Intrinsic stability of organic-inorganic hybrid perovskite[J]. *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 2019, 68(15): 158804.
- [12] BAI Y, MENG X Y, YANG S. Interface engineering for highly efficient and stable planar *p-i-n* perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5): 1701883.
- [13] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X W, *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(7): 460-466.
- [14] YANG X Y, FU Y Q, SU R, *et al.* Superior carrier lifetimes exceeding 6 micros in polycrystalline halide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(39): 2002585.
- [15] CHEN Y H, TAN S Q, LI N X, *et al.* Self-elimination of intrinsic defects improves the low-temperature performance of perovskite photovoltaics[J]. *Joule*, 2020, 4(9): 1961-1976.
- [16] LI L, ZUO Z C, WANG F, *et al.* *In situ* coating graphdiyne for high-energy-density and stable organic cathodes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(14): 2000140.
- [17] SAKAMOTO R, FUKUI N, MAEDA H, *et al.* The accelerating world of graphdienes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 1804211.
- [18] KUANG C, TANG G, JIU T G, *et al.* Highly efficient electron transport obtained by doping PCBM with graphdiyne in planar-heterojunction perovskite solar cells[J]. *Nano Letter*, 2015, 15(4): 2756-2762.
- [19] LI M, WANG Z K, KANG T, *et al.* Graphdiyne-modified cross-linkable fullerene as an efficient electron-transporting layer in organometal halide perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 47-54.
- [20] BI F, YAM C Y, ZHAO C, *et al.* Enhanced photocurrent in heterostructures formed between CH₃NH₃PbI₃ perovskite films and graphdiyne[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(11): 6239-6246.
- [21] HADADIAN M, SMÁTT J H, CORREA-BAENA J P. The role of carbon-based materials in enhancing the stability of perovskite solar cells[J]. *Energy Environmental Science*, 2020, 13(5): 1377-1407.
- [22] CHEN S, SHI G Q. Two-dimensional materials for halide perovskite-based optoelectronic devices[J]. *Advantage Materials*, 2017, 29(24): 1605448.
- [23] WANG J X (王军霞), BI Z N (毕卓能), LIANG Z R (梁柱荣), *et al.* Progress of new carbon material research in perovskite solar cells[J]. *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 2016, 65(5): 058801.
- [24] ENYASHIN A N, IVANOVSKII A L. Graphene allotropes[J]. *Physica Status Solidi*, 2011, 248(8): 1879-1883.
- [25] LU X L, HAN Y Y, LU T B. Structure characterization and application of graphdiyne in photocatalytic and electrocatalytic reactions[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2018, 34(9): 1014-1028.
- [26] WU L M, DONG Y Z, ZHAO J L, *et al.* Kerr nonlinearity in 2D graphdiyne for passive photonic diodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(14): 1807981.
- [27] ZHAO Y S, YANG N L, YAO H Y, *et al.* Stereodefined codoping of *sp*-N and S atoms in few-layer graphdiyne for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(18): 7240-7244.
- [28] YAN H L, GUO S Y, WU F, *et al.* Carbon atom hybridization matters: Ultrafast humidity response of graphdiyne oxides[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(15): 3922-3926.
- [29] LIN T, WANG J Z. Applications of graphdiyne on optoelectronic devices[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(3): 2638-2646.
- [30] ZHANG J B (张嘉宾), XU J L (徐加良), ZHANG B (张宝), *et al.* Application of graphyne and modified graphyne in the optoelectronic field[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2017, 50(12): 1239-1252.
- [31] KIM B G, CHOI H J. Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile Dirac cones[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(11): 115435.
- [32] QI H T, YU P, WANG Y X, *et al.* Graphdiyne oxides as excellent substrate for electroless deposition of Pd clusters with high catalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(16): 5260-5263.
- [33] LI X D, WANG N, HE J J, *et al.* One-step preparation of highly durable superhydrophobic carbon nanothorn arrays[J]. *Small*, 2020, 16(26): 1907013.
- [34] GUO Y, XUE Y B, LI C B, *et al.* Electronic properties of the graphdiyne/CH₃NH₃PbI₃ interface: A first-principles study[J]. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2019, 14(1): 1900544.
- [35] LI J S, JIU T G, CHEN S Q, *et al.* Graphdiyne as a host active material for perovskite solar cell application[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(11): 6941-6947.
- [36] LI H S, ZHANG R, LI Y S, *et al.* Graphdiyne-based bulk heterojunction for efficient and moisture-stable planar perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(30): 1802012.
- [37] ZHANG J J, TIAN J W, FAN J J, *et al.* Graphdiyne: A brilliant hole accumulator for stable and efficient planar perovskite solar cells[J]. *Small*, 2020, 16(13): 1907290.
- [38] ZHANG X S, WANG Q, JIN Z W, *et al.* Graphdiyne quantum dots for much improved stability and efficiency of perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(2): 1701117.

- [39] CHEN S Q, PAN Q Y, LI J S, *et al.* Grain boundary passivation with triazine-graphdiyne to improve perovskite solar cell performance[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(12): 2465-2476.
- [40] HUANG H, LIU B, WANG D, *et al.* Different mechanisms of improving $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells brought by fluorinated or nitrogen doped graphdiyne[J]. *Nano Research*, 2021, 15(1): 573-580.
- [41] ZHANG W H, XIONG J, JIANG L, *et al.* Thermal stability-enhanced and high-efficiency planar perovskite solar cells with interface passivation[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(44): 38467-38476.
- [42] JUNG E H, CHEN B, BERTENS K, *et al.* Bifunctional surface engineering on SnO_2 reduces energy loss in perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(9): 2796-2801.
- [43] WANG H, LI F B, WANG P, *et al.* Chlorinated fullerene dimers for interfacial engineering toward stable planar perovskite solar cells with 22.3% efficiency[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(21): 2000615.
- [44] ZHAO P (赵芃), JIE J R (接鲸瑞), GUAN S (关硕), *et al.* Black porphyrin doped-free hole transport material for perovskite solar cells[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1375-1379.
- [45] LI C L (厉成龙), JIANG Y F (蒋艺斐), ZHANG B (张宝), *et al.* Self-assembly and photoelectric properties of an triarylamine-1,3,5-benzenetricarboxamide derivative[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 36(4): 731-735.
- [46] LIU Y, HU Y C, ZHANG X Y, *et al.* Inhibited aggregation of lithium salt in spiro-OMeTAD toward highly efficient perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104483.
- [47] LI J S, JIU T G, DUAN C H, *et al.* Improved electron transport in MAPbI_3 perovskite solar cells based on dual doping graphdiyne[J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 331-337.
- [48] LIU C Y, ZHANG D Z, LI Z W, *et al.* Incorporating a polar molecule to passivate defects for perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(3): 1900489.
- [49] ACIK M, DARLING S B. Graphene in perovskite solar cells: Device design, characterization and implementation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(17): 6185-6235.
- [50] ZHANG S C, SI H N, FAN W Q, *et al.* Graphdiyne: Bridging SnO_2 and perovskite in planar solar cells[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(28): 11573-11582.
- [51] CHEN Y H, LI J F, WANG F H, *et al.* Chemical modification: Toward solubility and processability of graphdiyne[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103932.
- [52] XIAO J Y, SHI J J, LIU H B, *et al.* Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells based on graphdiyne (GD)-modified P3HT hole-transporting material[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(8): 1401943.
- [53] LI J S, ZHAO M, ZHAO C J, *et al.* Graphdiyne-doped P3CT-K as an efficient hole-transport layer for MAPbI_3 perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 11(3): 2626-2631.
- [54] LUAN Y G, WANG F H, ZHUANG J, *et al.* Dual-function interface engineering for efficient perovskite solar cells[J]. *EcoMat*, 2021, 3(2): 12092.
- [55] TANG J, ZHAO M, CAI X, *et al.* Graphdiyne oxide modified niox for enhanced charge extraction in inverted planar MAPbI_3 perovskite solar cells[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2021, 37: 1309-1316.

(上接第 1738 页)

- [37] MOLLER M W, KUNZ D A, LUNKENBEIN T. UV-cured, flexible, and transparent nanocomposite coating with remarkable oxygen barrier[J]. *Advance Materials*, 2012, 24: 2142-2147.
- [38] HOLDER K M, SMITH R J, GRUNLAN J C. A review of flame retardant nanocoatings prepared using layer-by-layer assembly of polyelectrolytes[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(22): 12923-12959.
- [39] SONG Y X, GERRINGER J, QIN S, *et al.* High oxygen barrier thin film from aqueous polymer/clay slurry[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(20): 6904-6909.
- [40] HUANG H D, REN P G, CHEN J, *et al.* High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409/410: 156-163.
- [41] CHEN J T, FU Y J, AN Q F, *et al.* Enhancing polymer/graphene oxide gas barrier film properties by introducing new crystals[J]. *Carbon*, 2014, 75: 443-451.
- [42] MENG X W, QI P, SUN J, *et al.* Fabrication of transparent clay-polymer hybrid coatings on PET film to enhance flame retardancy and oxygen barrier properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105788.
- [43] PODSIADLO P, KAUSHIK A K, ARRUDA E M, *et al.* Ultra strong and stiff layered polymer nanocomposites[J]. *Science*, 2007, 318: 80-83.
- [44] LUCKHAM P F, ROSSI S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 82: 43-92.
- [45] GREENLAND D J. Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite[J]. *Journal of Colloid Science*, 1963, 18: 647-664.
- [46] SUN L, DING F C. Multi-functional high performance nanocoatings from a facile co-assembly process: US0315404A1[P]. 2015-11-05.
- [47] NYFLFLÖTT Å, MOONS E, BONNERUP C, *et al.* The influence of clay orientation and crystallinity on oxygen permeation in dispersion barrier coatings[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 126: 7-24.
- [48] NYFLFLÖTT Å, AXRUP L, CARLSSON G, *et al.* Influence of kaolin addition on the dynamics of oxygen mass transport in polyvinyl alcohol dispersion coatings[J]. *Coating*, 2015, 30(3): 385-392.
- [49] ECKERT A, RUDOLPH T, GUO J Q, *et al.* Exceptionally ductile and tough biomimetic artificial nacre with gas barrier function[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1802477.
- [50] YOON M, SHIN H J, YOON H W, *et al.* Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(1): 39628.
- [51] SELLAM C, ZHAI Z, ZAHABI H, *et al.* High mechanical reinforcing efficiency of layered poly(vinyl alcohol)-graphene oxide nanocomposites[J]. *Nanocomposites*, 2015, 1: 89-95.
- [52] LIANG J J, HUANG Y, ZHANG L, *et al.* Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(14): 1-6.
- [53] KUILA T, BOSE S, MISHRA A K, *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. *Progress Material Science*, 2012, 57: 1061-1105.
- [54] SALAVAGIONE H J, MARTINEZ G, ELLIS G. Recent advances in the covalent modification of graphene with polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, 32: 1771-1789.
- [55] CHENG H K, SAHOO N G, TAN Y P, *et al.* Poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 2387-2394.
- [56] CANO M, KHAN U, SAIUSBURY T, *et al.* Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains[J]. *Carbon*, 2013, 52: 363-371.
- [57] HWANG S H, KANG D, RUOFFERS, SHIN H S, *et al.* Poly(vinyl alcohol) reinforced and toughened with poly(dopamine)-treated graphene oxide, and its use for humidity sensing[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 6739-6747.
- [58] SHAO L S, LI J J, GUANG Y, *et al.* PVA/polyethyleneimine-functionalized graphene composites with optimized properties[J]. *Materials & Design*, 2016, 99: 235-242.