N,N-二甲基碘化铵: 染料敏化太阳能电池钙钛矿前驱体电解质的 高效添加剂

武文俊* 信成浩 逢智涵 徐梁 李晨

(华东理工大学化学与分子工程学院 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室 上海 200237)

摘要 钙钛矿前驱体(PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)分散体系, 作为一种新型染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSCs)电解质, 光电流和光电压的继续提升是其发展过程中亟待解决的问题。在本工作中, 研究发现, 通过引入二甲基碘化铵(DMAI)作为钙钛矿前驱体电解质的高效添加剂, 可将光电流密度从 $12.85 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 急剧提升至 $19.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。借助阻抗和塔菲尔曲线分析, 发现其光电流的增加与 TiO_2 半导体导带的向上移动对不平衡载流子复合的抑制作用具有一定的相关性。进一步通过叔丁基吡啶的调节作用, 可将光电转换效率提高到 8.46%, 超过了传统的碘电解质。也为染料敏化太阳能电池的研究开辟了新的途径。

关键词 钙钛矿前驱体; *N,N*-二甲基碘化铵; 光电流; 添加剂

Dimethylammonium Iodide: Boosting Photocurrent for Dye-sensitized Solar Cells with Perovskite Precursors Electrolyte

Wu, Wenjun* Xin, Chenghao Pang, Zhihan Xu, Liang Li, Chen

(Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract As a typical representative of the third-generation solar cell, the dye-sensitized solar cells (DSSCs) with iodine electrolyte have attracted much attention due to its low fabrication cost, simple assembly process and relatively high photoelectric conversion efficiency (PCE). However, all studies about electrolytes are essentially related to redox couples of iodine, cobalt and copper with different chemical valences by far. Based on above systems, it is difficult to continually enhance the photocurrent of DSSCs due to the energy level tunability limitation between the redox potential and the dye regeneration. However, the study of perovskite precursor (PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) as dye-sensitized solar cell electrolyte has just started, and its specific mechanism is still unclear. As the newly-presented electrolyte of dye-sensitized solar cells, its development bottleneck of photocurrent and photovoltage is an urgent issue to be solved. Herein, dimethylammonium iodide (DMAI) was introduced as a high-efficiency additive for the perovskite precursors electrolyte and the photocurrent is sharply increased from $12.85 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $19.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. The electron transfer process was preliminary studied in this system via chemical capacitance, electron lifetime, charge transfer impedance, and Tafel curve. The Tafel curve test is based on the dummy cell with Pt|electrolyte|Pt device structure, and the others on the completed cells. In particular, the results of chemical capacitance show that the addition of DMAI obviously leads to the upward shift of the TiO_2 conduction band. It is found that the increase in photocurrent is attributed to the inhibition of the electron recombination caused by unbalanced carriers due to the upward shift of the TiO_2 semiconductor conduction band. By the modulation action of *tert*-butylpyridine (TBP), the photoelectric conversion efficiency was increased to 8.46% over the iodine system. It lays a solid foundation for the expansion of the dye-sensitized solar cell electrolyte system, the sustainable improvement of its performance and future application.

Keywords perovskite precursors; dimethylammonium iodide; photocurrent; dispersions

1 引言

最近, 王鹏教授课题组^[1]在染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)的研究中又取得了新的研究进展, 也为其继续深入研究带来新的希望。DSSC作为第三代太阳能电池的典型代表, 具有稳定性好、再

现性强和相对高的光电转换效率(PCE)等优势, 其基本结构主要包括光阳极、光阴极(对电极)和电解质。对于光阳极^[2~7]和对电极^[8~13], 研究人员已经做了大量工作, 光伏性能得到了相对全面的发展。然而, 对于电解质的研究, 几乎都与碘^[14~17], 钴^[18~20]和铜^[21~23]的氧化还原对相关。由于能级在染料敏化太阳能电池电子传输体系

* E-mail: wjwu@ecust.edu.cn; Tel.: 021-64250940

Received February 3, 2019; published May 9, 2019.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21676087) and the Scientific Committee of Shanghai (No. 18160723400).

项目受国家自然科学基金面上项目(No. 21676087)和上海市国际合作交流项目(No. 18160723400)资助。

内起着决定性作用,因而,对于电解质的研究,继续解决电荷传输和染料再生速率之间的匹配性问题,是提高 DSSC 光电流的有效途径之一. 为了从根本上解决这一问题并进一步抑制激发态电子的复合,有必要对新的电解质体系展开系统研究.

而对于钙钛矿,最被人熟知的还是其非凡的光电特性、简单的制造工艺和低廉的成本. 对于钙钛矿光伏电池目前被认为是可与晶体硅太阳能电池竞争的最有前景的光伏技术之一^[24~36]. 众所周知,钙钛矿太阳能电池的初步研究始于染料敏化太阳能电池. 2009 年, Kojima 等^[37]以介孔 TiO_2 为光阳极,以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) 为光吸收材料,制备了钙钛矿敏化太阳能电池,光电转换效率为 3.81% ($\text{X}=\text{I}$) 和 3.13% ($\text{X}=\text{Br}$). 随后,使用粒径为 2~3 nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 制备的染料敏化太阳能电池的 PCE 达到 6.54%^[38]. 然而,由于电解质对钙钛矿材料的腐蚀作用,该器件的稳定性极差,无法在染料敏化太阳能电池的器件结构上继续展开钙钛矿光伏性能的研究. 最近,钙钛矿前驱体,也就是用于制备钙钛矿太阳能电池的碘化铅和碘甲胺,溶于有机溶剂中形成的八面体碘铅酸阴离子 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 和甲胺基阳离子 CH_3NH_3^+ , 可用于染料敏化太阳能电池的电解质^[39], 不仅改善了 DSSC 太阳能电池的光电转换效率 (Power Conversion Efficiency, PCE), 而且为 DSSC 电解质的发展提供了新的思路和途径. 针对该电解质体系在 DSSC 光伏系统的应用, 如何继续提升其光电流和光电电压水平, 是当下面临的亟待解决的问题.

而在本工作中,借助二甲基碘化铵 (Dimethyl-

ammonium Iodide, DMAI) 与 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 形成的复合物或溶剂化作用,将基于钙钛矿前驱体电解质的 DSSC 光伏器件的光电流密度从 $12.85 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 急剧提升到 $19.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图式 1), 然后利用叔丁基吡啶 (*tert*-Butylpyridine, TBP) 对光电流密度、开路电压及填充因子进行调整,使光电转换效率 (PCE) 增加至 8.46%, 超过了常规碘电解质的 8.27%.

图式 1 DMAI 作为钙钛矿前驱体电解质高效助剂示意图

Scheme 1 Illustration of the DMAI as effective additive for the improvement of current based on perovskite precursor

2 结果与讨论

到目前为止, DMAI 在该钙钛矿前驱体电解质分散体系中的作用机理还不是非常明确. 为了寻求其最佳浓度, 我们将不同质量的 DMAI 添加到该体系中, 相应的光伏参数如图 1 所示. 具体测试数据见图 S1 和表 S1. 随着添加量从 0 g 增加到 0.08 g, 光电性能参数的转折点

图 1 光伏参数 PCE (a), 光电流密度 (b), 开路电压 (c) 和填充因子 (d) 随 DMAI 质量 (在 1 mL 乙腈中) 的变化曲线

Figure 1 Photovoltaic parameters (a) PCE, (b) photocurrent, (c) voltage and (d) fill factor change with quantity of DMAI in 1 mL acetonitrile

均出现在 0.06 g 处。另外, 在 0.06 g 的拐点处, 电压和填充因子出现的是下降的趋势, 分别降低到 604 mV 和 57%, 但光电流密度却从 $12.85 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 急剧增加到 $19.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 因此使 PCE 从 6.30% 上升到 6.78%。可见, DMAI 对该分散体系具有至关重要的作用, 特别是对于光电流密度的提升。根据参考文献[39], 光伏性能的产生与 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体和敏化剂间的相互作用有关, 而光电流密度的改善, 我们初步将其可归因于 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 与 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 的离子键合作用(图式 2), 并深入探究了其对该光伏体系的扰动作用。

图式 2 DMA 阳离子 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 与 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 的相互作用

Scheme 2 The interaction between DMA cation $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ and $[\text{PbI}_6]^{4-}$

将未加 DMAI 的钙钛矿前驱体电解质编号为 PP, 而加入 DMAI 后得到的电解质则编号为 PP&DMAI。为了进一步揭示 DMAI 的加入对半导体 TiO_2 的电荷扩散特性和导带偏移的影响, 我们对 DSSC 器件表征了不同偏压下系统的电荷转移阻抗(R_{ct}), 电化学电容(C_{chem})和电子寿命(Lifetime)(图 2a~2c)。而 Tafel 极化曲线则是基于对称的虚拟电池(在两个 Pt 电极之间注入电解质组成的光伏器件)测试的(图 2d)。如图 2a 所示, DMAI 的加入,

使 R_{ct} 在开路电压附近得到较明显的改善, 因而可获得更高的电荷复合的抑制能力。对于表观电子寿命(τ_n)= $R_{\text{ct}} \times C_{\text{chem}}$, 因而 R_{ct} 和 C_{chem} 也是 τ_n 的两个先决参数[40]。

DSSC 光伏器件的电化学电容 C_{chem} , 可很好地体现光阳极导带的相对迁移。这是由于在正向偏压下, 占有态密度(Density of Occupied States, DOS)所决定的陷阱态分布引起的能级取代。而 C_{chem} 与 DOS 成正比: $C_{\text{chem}} = q(e)\text{DOS}$, 其中 $q(e)$ 是电子电荷[41,42]。如图 2b 所示, DMAI 的使用导致光阳极的导带显著升高, 这是由于 TiO_2 导带的向上移动(即陷阱态分布函数向更高能量的位移)导致占有态(DOS)降低。结合 R_{ct} 和 C_{chem} (图 2c), 在给定的偏压下, 基于电解质(PP 和 PP&DMAI)的光伏器件的电子寿命(τ_n)几乎相同, 因而其开路电压变化并不明显。

在塔菲尔(Tafel)极化曲线(图 2d)中, Tafel 区域的斜率可用于评估交换电流密度(J_0), 在 Tafel 测试过程中, 从 Zahner 电化学工作站的控制系統可直接读取该斜率, 对于 PP 和 PP&DMAI 分别为 0.241 和 0.319。这表明加入 DMAI 的钙钛矿前驱体电解质具有更强的参与电解质/电极界面反应的能力。而限制电流密度(J_{lim})可以从曲线延伸线和由电解质中离子载体的扩散所确定的垂直轴的交点获得, 可用于评估电解质中离子的扩散速率。从 Tafel 曲线所获得的 J_{lim} 与氧化还原对的扩散系数(D_n)成正比($J_{\text{lim}} = 2nFCD_n/L$, 其中 D_n 是扩散系数, L 是扩

图 2 基于钙钛矿前驱体电解质(PP 和 PP&DMAI)电荷转移特性: (a) 电荷转移阻抗(R_{ct}), (b) 化学电容(C_{chem}), (c) 电子寿命和(d) Tafel 极化曲线, 其中 Tafel 的测试基于 Pt|电解质|Pt 的虚拟电池结构, 其他均使用完整的 DSSC 器件测试

Figure 2 Charge transfer characteristic processes including (a) charge transfer resistance (R_{ct}), (b) chemical capacitance (C_{chem}), (c) lifetime of the device and (d) Tafel polarization curves of symmetric dummy cells with two platinum electrode at room temperature based on perovskite precursor (PP) and perovskite precursor + DMAI (PP&DMAI)

散距离, n 是氧化还原对所涉及电子数量, F 是法拉第常数, C 是电解质浓度^[43-46]. 显然, 在图 2d 的扩散区中, 对于 J_{lim} 值, PP&DMAI 大于 PP, 表明 DMAI 在钙钛矿前驱体的电荷转移和扩散方面同样具有一定的优势.

研究发现, 在染料敏化太阳能电池的氧化还原电解质中加入 TBP, 由于可引起 TiO_2 的带边位移和电子寿命的增加而引起开路电位的显著提升. 而 TBP 主要通过两个方面发挥作用, 包括减少吸附质子的量对 TiO_2 表面电荷的影响, 以及阻止三碘化物进入 TiO_2 表面而防止 TiO_2 导带电子与三碘化物间的复合, 和/或与碘进行络合^[47]. 那么在钙钛矿前驱体分散体系中, TBP 又是如何发挥作用的呢? 在 PbI_2 , MAI 和 DMAI 存在下, TBP 浓度从 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 开路电压、短路电流密度和填充因子分别从 0.69 V , $18.20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 65% 提高到 0.72 V , $18.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 67% (图 3). 由于在我们的体系中没有使用单质碘, TBP 和碘之间不可能发生络合, 并且与基于 I^-/I_3^- 的液态电解质相比, TBP 对光伏性能的调节作用并不非常显著.

图 3 钙钛矿前驱体分散体系的光电性质参数随 TBP 浓度的变化
Figure 3 Modulation on photoelectric properties parameters of dispersion system based on perovskite precursor with TBP concentration

在染料敏化太阳能电池中, 电解质的氧化还原电位直接决定氧化态染料的还原速率进而影响光伏器件的光电性能. 我们分别扫描了碘电解质和 PP&DMAI 电解质的循环伏安曲线(见图 S3), 以甘汞电极为参比电极, 测试了其相对氧化还原电位. 结果表明, 相对于甘汞电极, 碘电解质和 PP&DMAI 电解质的氧化还原电位分别为 0.57 和 0.58 V . 表明钙钛矿前驱体电解质的氧化还原电位几乎与碘相同, 略有提高, 对氧化态染料敏化剂的还原速率影响不大.

另外, 我们就 PP&DMAI 电解质与常规碘电解质的稳定性进行了初步对比(图 4). 10 天后, 光电转换效率分别可维持初始效率的 86% 和 88% , 证明该电解质与碘电解质表现出几乎同样高的稳定性. 而且有望通过改善封装条件进一步提高.

如上所述, 借助 DMAI 大幅提升光电流密度, 并利用 TBP 进一步改善其光伏效果(比如, 抑制电流、提升电压, 并改善其填充因子)的情况下, 使基于钙钛矿前

图 4 基于 PP&DMAI 和碘电解质的 DSSC 器件室温常规光照下光电转换效率稳定性曲线

Figure 4 Stability test showing the variation in the PCE under room temperature and conventional solar light

驱体电解质的 PCE 超过了碘电解质(如图 5 所示). 基于钙钛矿前驱体(PP&DMAI)和碘氧化还原对, 我们获得的光电转换效率分别为 8.46% ($J_{\text{sc}} = 17.54 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 716 \text{ mV}$, $FF = 0.67$) 和 8.27% ($J_{\text{sc}} = 16.70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 712 \text{ mV}$, $FF = 0.70$). 因此, 作为碘氧化还原对的替代物, 钙钛矿前驱体必将成为液体电子传输系统新的研究对象. 此外, 如图 S2 所示, IPCE 光谱的扩展和 400 nm 附近的响应缺陷的补偿作用也在一定程度上提升了 PP&DMAI 电解质的光电流密度.

图 5 基于钙钛矿前驱体(PP&DMAI+TBP)和碘电解质的 DSSC 器件在 AM 1.5G 照射下的 J - V 特性曲线(温度: 298 K , 光强: $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Figure 5 J - V characteristics of devices based on perovskite precursor (PP&DMAI) with TBP and iodine redox under AM 1.5G illumination ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 298 K)

3 结论

总之, 为钙钛矿前驱体分散体系引入新的添加剂 DMAI, 可有效地将光伏器件的光电流密度从 $12.85 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高至 $19.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 初步研究表明, 光电流密度的提升与 TiO_2 半导体导带的向上移动, 对不平衡载流子所引起的电子复合的抑制作用有关. 随着利用 TBP 对器件的短路电流密度、开路电压和填充因子的调

节作用,使PCE增加到8.46%,超过碘系统的8.27%。它为钙钛矿及其前驱体在染料敏化太阳能电池的应用开辟了一条新的研究途径。

4 实验部分

4.1 电解质的制备

PP 电解质: 0.159 g MAI, 0.286 g PbI₂, 一定量的DMAI 和 0.4 mol·L⁻¹ TBP 配制的 1 mL 乙腈溶液, 搅拌过夜。

碘电解质: 0.5 mol·L⁻¹ TBP, 0.05 mol·L⁻¹ 碘, 0.1 mol·L⁻¹ 碘化锂, 0.1 mol·L⁻¹ 1,3-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPH), 0.6 mol·L⁻¹ 1-丁基-3-甲基咪唑碘(BMII), 0.1 mol·L⁻¹ 硫氰酸胍(GuSCN), 溶于乙腈和戊腈(体积比: 85:15)的混合溶剂形成的溶液。

4.2 光伏器件组装

将二氧化钛浆料 18NR-T 和 18NR-AO(Dyesol)分别印刷到清洁的氟掺杂的氧化锡导电玻璃(FTO, 厚度: 3 mm, 方阻: 8 Ω/□, AGC)上, 形成厚度约为 12 μm 的 TiO₂ 薄膜(8 μm 18NR-T 吸附层和 4 μm 18NR-AO 散射层)。将 TiO₂ 电极(面积=0.25 cm²)放入马弗炉中程序升温: 升至 325 °C 保持 5 min, 375 °C 保持 5 min, 450 °C 15 min, 500 °C 15 min, 然后自然冷却至室温, 打开炉门, 将其置入 40 mmol/L 的 TiCl₄ 水溶液中, 75 °C 下处理 30 min, 然后分别用二次水和乙醇冲洗, 吹干。再放入马弗炉, 500 °C 下烧结 30 min。当电极再冷却至 80~100 °C 时, 将其浸入 N719(3×10⁻⁴ mol/L)的乙醇溶液中, 过夜。第二天取出, 用乙醇冲洗, 吹干, 作为光阳极。而对电极则利用旋涂仪, 在 2000 r/min 的速度下, 滴加 0.02 mol·L⁻¹ 的氯铂酸的异丙醇溶液, 在 FTO 导电面上成膜, 然后放入马弗炉, 400 °C 下煅烧 15 min, 制成铂电极。

而组装器件, 则在光阳极和铂对电极中间夹一层热封膜(Surlyn, 25 μm, 杜邦公司), 并加热至 120 °C, 施加均匀的压力, Surlyn 膜均匀熔化后, 可实现电池的封装。而电解质则是通过预留在对电极的小孔(内径 0.8 mm), 通过真空填充到电池内部, 并将小孔用 Surlyn 膜和盖玻片进行密封。

References

- [1] Wang, P.; Yang, L.; Wu, H.; Cao, Y. M.; Zhang, J.; Xu, N. S.; Chen, S.; Decoppet, J. D.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Joule* **2018**, 2, 1.
- [2] Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, K.; Grätzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, 6, 242.
- [3] Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.; Hanaya, M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15894.
- [4] Yao, Z. Y.; Zhang, M.; Wu, H.; Yang, L.; Li, R. Z.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3799.
- [5] Yella, A.; Mai, C. L.; Zakeeruddin, S. M.; Chang, S. N.; Hsieh, C. H.; Yeh, C. Y.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 2973.
- [6] Chandiran, A. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Sauvage, F. *ChemPhysChem* **2017**, 18, 2724.
- [7] Liu, Y. H.; Cao, Y. M.; Zhang, W. W.; Stojanovic, M.; Dar, M. I.; Pèchy, P.; Saygili, Y.; Hagfeldt, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 14125.
- [8] Cui, X. J.; Xiao, J. P.; Wu, Y. H.; Du, P. P.; Si, R.; Yang, H. X.; Tian, H. F.; Li, J. Q.; Zhang, W. H.; Deng, D. H.; Bao, X. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 6708.
- [9] Zheng, X. J.; Deng, J.; Wang, N.; Deng, D. H.; Zhang, W. H.; Bao, X. H.; Li, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 7023.
- [10] Liu, T.; Yu, K.; Gao, L. N.; Chen, H.; Wang, N.; Hao, L. H.; Li, T. X.; He, H. C.; Guo, Z. H. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 17848.
- [11] Yun, S.; Hagfeldt, A.; Ma, T. L. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6210.
- [12] Tang, Q. W.; Zhang, H. H.; Meng, Y. Y.; He, B. L.; Yu, L. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 11448.
- [13] Ren, H.; Shao, H.; Zhang, L. J.; Guo, D.; Jin, Q.; Yu, R. B.; Wang, L.; Li, Y. L.; Wang, Y.; Zhao, H. J.; Wang, D. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500296-1.
- [14] Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Lett.* **2007**, 7, 69.
- [15] Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2474.
- [16] Xie, Y. S.; Tang, Y. Y.; Wu, W. J.; Wang, Y. Q.; Liu, J. C.; Li, X.; Tian, H.; Zhu, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14055.
- [17] Wang, H. X.; Li, H.; Xue, B. F.; Wang, Z. X.; Meng, Q. B.; Chen, L. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6394.
- [18] Yella, A.; Mathew, S.; Aghazada, S.; Comte, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 2833.
- [19] Higashino, T.; Kurumisawa, Y.; Cai, N.; Fujimori, Y.; Tsuji, Y.; Nishimura, S.; Packwood, D. M.; Park, J.; Imahori, H. *ChemSusChem* **2017**, 10, 3347.
- [20] Gu, A.; Xiang, W. C.; Wang, T. S.; Gu, S. X.; Zhao, X. J. *Solar Energy* **2017**, 147, 126.
- [21] Freitag, M.; Teuscher, J.; Saygili, Y.; Zhang, X. Y.; Giordano, F.; Liska, P.; Hua, J. L.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. *Nat. Photonics* **2017**, 11, 372.
- [22] Cao, Y. M.; Saygili, Y.; Ummadisindu, A.; Teuscher, J.; Luo, J. S.; Pellet, N.; Giordano, F.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Freitag, M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15390-1.
- [23] Zhang, W. W.; Wu, Y. Z.; Bahng, H. W.; Cao, Y. M.; Yi, C. Y.; Saygili, Y.; Luo, J. S.; Liu, Y. H.; Kavan, L.; Moser, J. E.; Hagfeldt, A.; Tian, H.; Zakeeruddin, S. M.; Zhu, W. H.; Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 1779.
- [24] Chen, S.; Hou, Y.; Chen, H.; Richter, M.; Guo, F.; Kahmann, S.; Tang, X.; Stubhan, T.; Zhang, H.; Li, N.; Gasparini, N.; Quiroz, C. O. R.; Khazada, L. S.; Matt, G. J.; Osvet, A.; Brabec, C. J. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1600132-1.
- [25] Jiang, L. L.; Wang, Z. K.; Li, M.; Li, C. H.; Fang, P. F.; Liao, L. S. *Solar RRL* **2018**, 1800149-1.
- [26] Luo, D.; Yang, W. Q.; Wang, Z. P.; Sadhanala, A.; Hu, Q.; Su, R.; Shivanna, R.; Trindade, G. F.; Watts, J. F.; Xu, Z. J.; Liu, T. H.; Chen, K.; Ye, F. J.; Wu, P.; Zhao, L. C.; Wu, J.; Tu, Y. G.; Zhang, Y. F.; Yang, X. Y.; Zhang, W.; Friend, R. H.; Gong, Q. H.; Snaith, H. J.; Zhu, R. *Science* **2018**, 360, 1442.
- [27] Ryu, U.; Jee, S.; Park, J. S.; Han, I. K.; Lee, J. H.; Park, M.; Choi, K. M. *ACS Nano* **2018**, 12, 4968.
- [28] Deng, Y.; Zheng, X.; Bai, Y.; Wang, Q.; Zhao, J.; Huang, J. *Nat. Energy* **2018**, 3, 560.
- [29] Li, C. P.; Lv, X. D.; Cao, J.; Tang, Y. *Chin. J. Chem.* **2019**, 37, 30.
- [30] Yan, K. R.; Liu, Z. X.; Li, X.; Chen, J. H.; Chen, H. Z.; Li, C. Z. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 2845.
- [31] Yang, Y.; Chen, T.; Pan, D. Q.; Zhang, Z.; Guo, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 681 (in Chinese). (杨英, 陈甜, 潘德群, 张政, 郭学益, 化学学报, **2018**, 76, 681.)
- [32] Wu, M. M.; Liu, S. Q.; Chen, H.; Wei, X. H.; Li, M. Y.; Yang, Z. B.; Ma, X. D. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 49 (in Chinese). (吴苗苗, 刘世强, 陈浩, 魏雪虎, 李洛阳, 杨志宾, 马向东, 化学学报, **2018**, 76, 49.)
- [33] Sun, W. H.; Li, Y. L.; Yan, W. B.; Peng, H. T.; Ye, S. Y.; Rao, H. X.; Zhao, Z. R.; Liu, Z. W.; Bian, Z. Q.; Huang, C. H. *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 687.
- [34] Li, C. P.; Lv, X. D.; Cao, J.; Tang, Y. *Chin. J. Chem.* **2019**, 37, 30.
- [35] Yan, K. R.; Liu, Z. X.; Li, X.; Chen, J. H.; Chen, H. Z.; Li, C. Z. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 2845.
- [36] Zhang, D.; Cui, B. B.; Zhou, C.; Li, L.; Chen, Y.; Zhou, N.; Xu, Z.; Li, Y.; Zhou, H.; Chen, Q. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 10548.

- [37] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- [38] Im, J. H.; Lee, C. R.; Lee, J. W.; Park, S. W.; Park, N. G. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088.
- [39] Wang, Q.; Yun, J. H.; Zhang, M.; Chen, H. J.; Chen, Z. G.; Wang, L. *Z. J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10355.
- [40] Yang, J. B.; Ganesan, P.; Teuscher, J.; Moehl, T.; Kim, Y. J.; Yi, C. Y.; Comte, P.; Pei, K.; Holcombe, T. W.; Nazeeruddin, M. K.; Hua, J. L.; Zakeeruddin, S. M.; Tian, H.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5722.
- [41] Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C. Y.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, K.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- [42] Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, K.; Grätzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242.
- [43] Li, X. M.; Bai, J. W.; Zhou, B.; Yuan, X. F.; Zhang, X.; Liu, L. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11444.
- [44] Jin, B. B.; Zhang, G. Q.; Kong, S. Y.; Quan, X.; Huang, H. S.; Liu, Y.; Zeng, J. H.; Wang, Y. F. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 6823.
- [45] Duan, Y.; Tang, Q.; Chen, Y.; Zhao, Z.; Lv, Y.; Hou, M.; Yang, P.; He, B.; Yu, L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5368.
- [46] Xing, P.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D.; Mikhailenko, S. D.; Wang, K.; Kaliaguine, S. *J. Membr. Sci.* **2004**, *229*, 95.
- [47] Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144.

(Cheng, B.)