

金属-有机框架材料在太阳能电池中的应用与挑战

欧金花¹, 胡波年¹, 何赛玉¹, 王 薇¹, 刘进轩²

(1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南 衡阳 421002)

(2. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 化石能源枯竭、温室效应以及环境恶化是人类生存发展面临的巨大挑战, 发展可再生能源对当代社会至关重要。第三代太阳能电池包括染料敏化太阳能电池、钙钛矿太阳能电池、有机聚合物太阳能电池等具有转化效率高、加工成本低、环境友好等特点, 吸引了科研工作者的广泛关注。提高太阳能器件的效率和稳定性, 对推动其工业化进程具有重要意义。金属-有机框架材料(metal organic framework materials, MOFs)是由金属团簇和有机单体有序排列形成的一类新型化合物, 在气体储存和分离领域得到了广泛研究。近年来, MOFs 因其高结晶性、高比表面积和多孔性等特点成为光伏技术领域研究热点, 用以提高器件的光电转化效率和长期稳定性。主要总结了近年来 MOFs 及衍生材料在染料敏化太阳能电池、钙钛矿太阳能电池、有机聚合物太阳能电池中的应用和突破性进展, 并展望 MOFs 在光伏技术领域的应用前景。

关键词: 太阳能电池; 金属-有机框架材料; 光伏技术; 效率; 稳定性

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)08-0618-08

Application and Challenges of Solar Cells Using Metal Organic Framework Materials

OU Jinhua¹, HU Bonian¹, HE Saiyu¹, WANG Wei¹, LIU Jinxuan²

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

(2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The development of renewable energy is vital to modern life due to the challenges from the depletion of fossil energy, the greenhouse effect and the deterioration of the environment. The third generation of solar cells including dye-sensitized solar cells, perovskite solar cells and organic polymer solar cells, are characterized by high conversion efficiency, low processing cost and environmental friendliness, they have attracted tremendous scientific and industrial attention in the past two decades. It is greatly significant to improve the efficiency and stability of solar energy devices for promoting their industrialization. Metal organic framework materials (MOFs) is a new kind of compound arranged with metal clusters and organic monomers, which is widely studied in the field of gas storage and separation. In recent years, MOFs is also used in photovoltaic technology to improve the incident photon-to-electron conversion efficiency and stability of device due to its high crystallinity, huge specific surface area and porosity. The review focuses on the summary of the applications and breakthroughs of MOFs and their derivatives in dye-sensitized solar cells, perovskite solar cells and organic polymer solar cells in recent years, aiming to provide references for the prospect of photovoltaic technology in the future.

Key words: solar cells; metal organic framework materials; photovoltaic technology; efficiency; stability

1 前 言

金属-有机框架材料(metal organic framework materi-

als, MOFs)是由金属团簇和有机单体有序排列组成的一类新型化合物, 具有高结晶性、高比表面积和多孔性等特点^[1, 2]。MOFs 拥有二级构筑单元、多核结构和稳定的刚性网络, 近 20 年来引起了科研工作者的广泛关注^[3]。

通过设计不同的金属离子和有机单体获得的不同功能的 MOFs, 可满足特殊的合成要求和应用需求, 如选择合适的金属离子和有机单体, 增强配位键强度, 可以制得热稳定性优异的 MOFs^[4]。近年来 MOFs 因其多功能性, 在气体储存^[5]、传感^[6]、催化^[7]、分离和提纯^[8]等领域得到了广泛研究。随着光伏技术的快速发展, MOFs

收稿日期: 2020-04-30 修回日期: 2020-06-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51974115); 湖南省教育厅优秀青年项目(19B143)

第一作者: 欧金花, 女, 1987 年生, 讲师

通讯作者: 刘进轩, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: jinxuan.liu@dlut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202004024

在能源领域的应用也呈现出持续增加的趋势。

太阳能电池是将光学信号转换为电能的一种装置,一般由电荷收集电极、电荷传输层(ETL)和光活性材料组成。光伏器件的光电转化效率(PCE)与3个参数有关:开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})和填充因子(FF),这3个参数的相互关系为: $PCE = V_{oc} \times J_{sc} \times FF / P_{input}$, 其中 P_{input} 为入射光的光密度^[9]。

MOFs 在太阳能器件中最基本的应用是充当光活性材料。光活性材料一般以三明治形式夹在电极和 ETL 中间^[10], 通过吸收太阳光产生光子, 光子进一步在内建电压下解离成自由载离子而被对电极收集。而照射到地球表面的太阳光光波大部分在可见光至近红外光区, 因此需要 MOFs 对此频段的光波具有强吸收能力。MOFs 的电子结构由金属离子和有机单体共同决定, 其带隙(E_g)和半导体性质可通过设计其组成进行调节。目前, 通过3种策略可获得具有合适 E_g 的 MOFs, 从而使其尽可能地吸收太阳光: ① 选择富含电子的金属团簇和具有共轭结构的有机单体^[11]; ② 增加有机单体和金属团簇的连接性^[12]; ③ 向有机单体中加入供电子基团(如羟基、氨基、硝基等), 使有机单体功能化^[12]。

除此之外, MOFs 还可作为功能性添加剂或活性层材料应用于太阳能电池中。本文系统地总结了近年来 MOFs 在染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)、钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PVSCs)、有机聚合物太阳能电池(organic polymer solar cells, OSCs)中的应用和突破性进展, 并对 MOFs 在光伏技术领域的应用前景进行了展望。

2 MOFs 在 DSSCs 中的应用

DSSCs 因成本低、制备简单、 PCE 高, 在近20年来受到了全世界科研工作者的广泛关注^[13]。其一般由光阳极、对电极和电解质组成(如图1所示)^[14]。光阳极由一层经染料敏化的多孔金属氧化物沉积于导电基材上制备而成, 其中 TiO_2 是最常用的金属氧化物。染料分子在太阳光辐射下吸收光子, 产生激发态染料分子, 同时将电子注入到金属氧化物半导体中, 在外接回路的作用下, 电子流动到对电极。对电极由一层电催化剂沉积于导电基材上制备而成, 其中 Pt 是最常用的电催化剂材料。光阳极和光阴极之间用氧化还原电子对组成的电解质填充, 其中 I^-/I_3^- 是最常用的氧化还原电解质, 氧化态的 I_3^- 被对电极表面的催化剂还原为 I^- , 同时激发态的染料分子接受电解质溶液中 I^- 的电子, 回到基态。

MOFs 因比表面积大、拥有相互串联的孔隙以及有序排列的框架结构而成为极具吸引力的电极材料。通过设

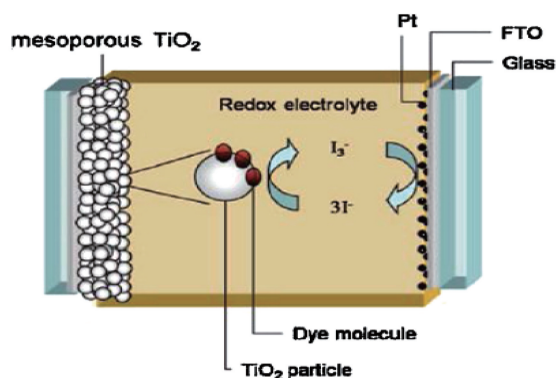


图1 染料敏化太阳能电池的工作原理图^[14]

Fig. 1 Schematic diagram of dye-sensitized solar cells^[14]

计功能化的 MOFs 薄膜改善 DSSCs 的综合性能具有极大潜力。大量研究表明, 由光敏性单体配位而成的 MOFs 可作为一种替代金属氧化物的光活性材料, 用作 DSSCs 的光阳极; 而可催化 I_3^- 的 MOFs 也可替代贵金属 Pt, 成为有潜力的对电极材料^[15]。2011 年首次出现了将 MOFs 应用到 DSSCs 中的相关报道^[16], 近年来将 MOFs 和 MOFs 衍生材料应用于 DSSCs 中已成为一个新兴趋势。

2.1 MOFs 作光阳极

Wei 等^[16]最先提出将 MOFs 作为光阳极应用于 DSSCs 中, 将沸石咪唑类材料 ZIF-8 沉积于 TiO_2 表面(如图2a)作光阳极的阻挡层, 获得了高的 V_{oc} 。研究表明, ZIF-8 厚度可控, 可以抑制 TiO_2 表面的电荷复合, 从而使电池效率从 5.11% 提高至 5.34%。此外, 基于光敏性有机单体构建的 MOFs 可作为光敏剂用于 DSSCs 中, Garcia 等^[17]将利用 $Al_2(bdc)_3$ (bdc: p-苯二甲酸二甲酯)制备的 MOFs 薄膜用于 DSSCs。但实验结果显示, 该电池效率不高, 光电流在微安级别。目前已发展了一系列 MOFs 薄膜材料, 并将其充当光敏剂或共敏剂用于 DSSCs 中, 如 Maza 等^[18]制备了一种 Ru-Zr-卟啉 MOFs 材料用作 DSSCs 的光敏剂, 该电池 PCE 为 0.125%。作者课题组^[19]利用液相外延法制备了高度有序的 Zn-卟啉 MOFs 薄膜(如图2b), 并将其用作 DSSCs 光敏性活性材料, 获得了较高的光电流响应, 同时探索了其作用机理, 并通过模拟计算发现卟啉分子的有序排列形成了窄的间接 E_g , 使电池获得了较高的 PCE 。

目前所发展的 MOFs 尽管提供了高密度的光敏性单元, 但由于其框架结构导电性不佳, 导致 DSSCs 的 PCE 并不理想^[20]。如何进一步提高 MOFs 的导电性和电荷迁移速率是未来将其应用于光伏技术领域面临的主要挑战。

2.2 MOFs 作对电极

对电极是 DSSCs 重要的组成部分, 对 DSSCs 的性能有关键性作用^[21]。研究表明, 对 I_3^- 具有优异催化活性

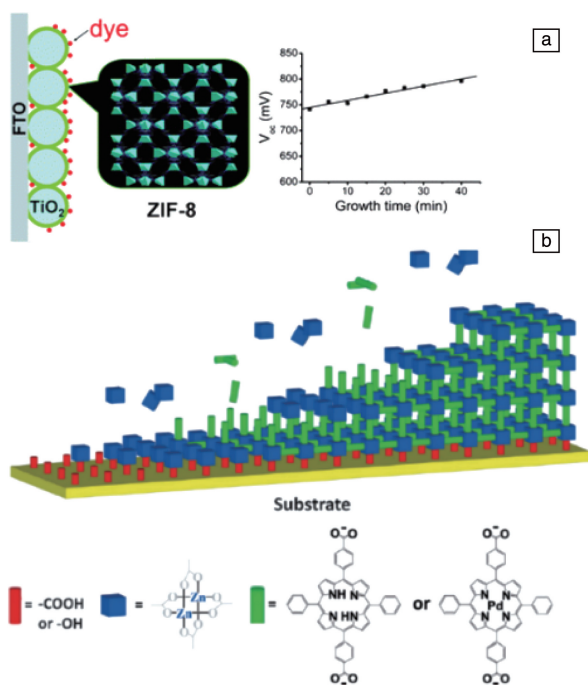


图 2 MOFs 作为光电阳极用于染料敏化太阳能电池: (a) 阻挡层^[16], (b) 光敏剂^[19]

Fig. 2 MOFs as a photoanode for dye-sensitized solar cells: (a) blocking layer^[16], (b) photosensitizer^[19]

的对电极材料可提高 DSSCs 的性能。Pt 膜是最常用的对电极材料,但其价格昂贵、资源稀少。探寻价廉、催化活性高的对电极材料具有重要的现实意义^[9]。

目前,多种对电极材料如金属硫化物、金属硒化物、金属碳化物、金属氮化物、碳材料和导电聚合物等已被应用于 DSSCs 中^[22]。MOFs 结构有序、活性位点密集且分散度高,作为对电极催化材料,具有很大的发展潜力。但因 MOFs 导电性不佳,目前直接将 MOFs 用作对电极将 I_3^- 还原的报道还很少,一般多采用含 MOFs 的复合材料作为对电极,以提高电池的电子迁移速率。例如, Ho 等^[23]制备了一种由 MOF-525 和磺化的聚(噻吩-3-(2-(2-甲氧基乙氧基)) (S-PT) 复合的纳米材料(如图 3),研究表明,MOF-525 和 S-PT 都对 I_3^- 具有催化活性,二者复合的材料的催化活性远高于其单一组分,将该复合材料作为对电极应用于 DSSCs,该 DSSCs 的 *PCE* 值高达 8.91%,高于分别以 MOF-525 (4.78%) 和 S-PT (6.94%) 为对电极材料制备的 DSSCs 的 *PCE* 值。Zhao 等^[24]也采用了相似的设计方案制备了由 ZIF-8 和聚磺苯乙烯掺杂聚乙撑二氧噻吩(PEDOT:PSS)复合的对电极材料,用其组装的电池的 *PCE* 值(7.02%)也远高于以 PEDOT:PSS 为对电极组装的电池的 *PCE* 值(4.00%)。

2.3 MOFs 衍生材料作光阳极

如前文所述,由于 MOFs 的导电性不佳,直接将其

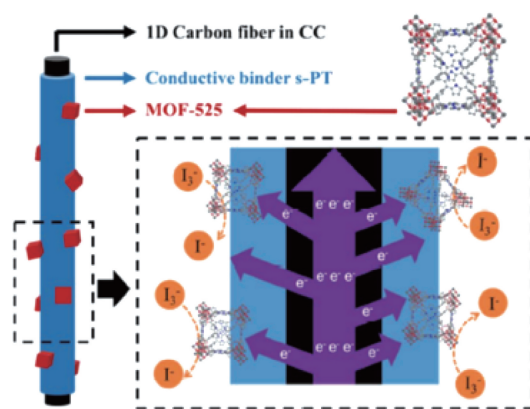


图 3 MOF-525 和 S-PT 复合材料作为对电极用于染料敏化太阳能电池^[23]

Fig. 3 MOF-525 and S-PT blocking layer composite materials as a counter electrode for dye-sensitized solar cells^[23]

作为光阳组装的 DSSCs 的 *PCE* 值较低。近年来,研究人员发展了一系列 MOFs 衍生的金属氧化物,替换传统的金属氧化物用作 DSSCs 的光阳极。由于 TiO_2 和 ZnO 是 DSSCs 中最常用的金属氧化物半导体^[25],因此报道的文献大多选择含 Ti 或 Zn 的 MOFs 作为前驱体^[26, 27]。Banerjee 等^[28]合成了 2 种含 Zn 的 MOFs,在空气中将其碳化制备光阳极,该光阳极所组装的 DSSCs 的 *PCE* 为 0.15%。Wang 等^[27]和 Fujihara 等^[26]分别利用相似的方法制得 2 种 Zn-MOFs,由其衍生得到的光阳组装的 DSSCs 获得了 2.52% 和 3.37% 的 *PCE*。 TiO_2 光阳极比 ZnO 光阳极具有更高的 *PCE*^[29, 30],因此科研工作者们更倾向于采用 Ti-MOFs 来制备 DSSCs 光阳极。2015 年,Wei 等^[31]利用 MIL-125 制备了一种分级结构的 TiO_2 ,以该 TiO_2 为光阳极组装的 DSSCs 的 *PCE* 达到了 7.20%,优于以传统 P25 TiO_2 为光阳极组装的 DSSCs 的 *PCE* (6.37%)。Yin 等^[32, 33]将利用 MIL-125 衍生的 TiO_2 分别与 Cu_2ZnSnS_4 和 MoS_2 复合(如图 4),组装的 DSSCs 分别获得了 8.10% 和 8.96% 的 *PCE*。MOFs 衍生的 TiO_2 和 ZnO 除了可以作为染料吸附剂外,还可以作光阳极的散射层。如 Kim 等^[34]将 MOFs 衍生的分级 TiO_2 沉积于多晶的 TiO_2 表层,用于半固态 DSSCs 中,该半固态 DSSCs 获得了 7.1% 的 *PCE*,远高于没有沉积分级 TiO_2 的 DSSCs 的 *PCE* (4.6%)。Wang 等^[35]将一种多金属氧酸盐 MOFs 碳化,然后与 TiO_2 复合,并将其作为 DSSCs 的光阳极,显著提高了 DSSCs 的性能。

2.4 MOFs 衍生材料作对电极

MOFs 衍生材料也是非 Pt 对电极材料的选择之一。近年来,科研人员发展了众多由 MOFs 衍生的对电极材料,如 Hsu 等^[36]最先报道了以 ZIF-67 衍生的 CoS 制备对

电极(如图 5a), 以该对电极组装的 DSSCs 获得了 8.1% 的 *PCE*, 高于以 Pt 对电极组装的 DSSCs 的 *PCE*(8.0%)。MOFs 衍生的氮掺杂碳用作 DSSCs 对电极催化剂或共催化剂材料, 其性能可与 Pt 媲美。作者课题组^[10]利用液相外延生长法, 以 PIZA-1 为前驱体, 硫化后制得氮掺杂碳 Co-TCPP 薄膜, 并将其直接原位硫化, 获得了 $\text{CoS}_{1.097}$ 氮掺杂碳膜(如图 5b), 由其作对电极组装的 DSSCs 的 *PCE* 达到了 9.1%, 且具有优异的长期稳定性, 这是首次将 MOFs 薄膜衍生材料用于 DSSCs, 研究表明该衍生材料的优异性能可归功于氮掺杂碳膜和 $\text{CoS}_{1.097}$ 的综合效用, 同时采用原位制备法也减小了电池的传输阻抗和粘接阻抗。

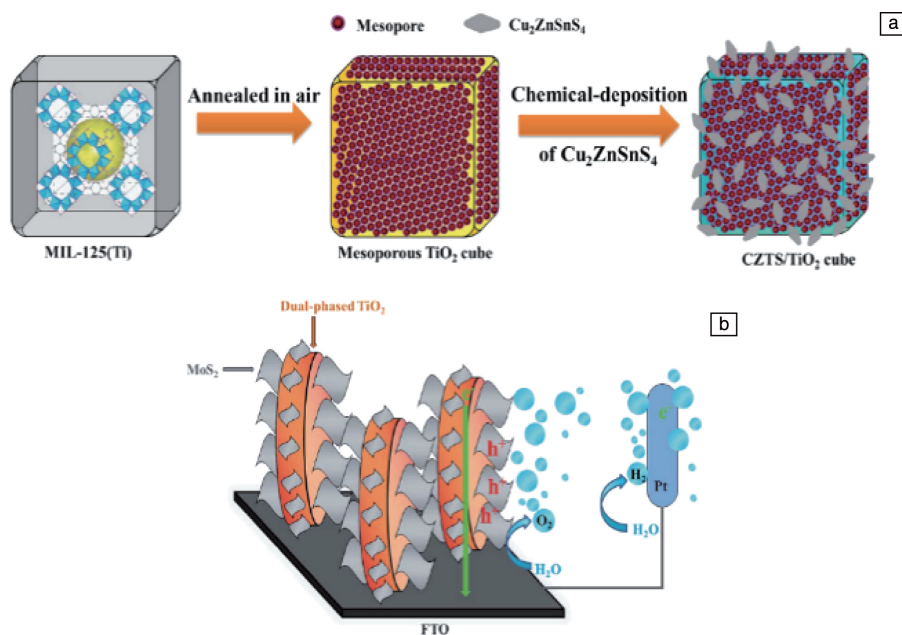


图 4 MOFs 衍生材料结构示意图: (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{TiO}_2$ ^[32], (b) $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ ^[33]

Fig. 4 Structure schematics of MOFs-derived materials: (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{TiO}_2$ ^[32], (b) $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ ^[33]

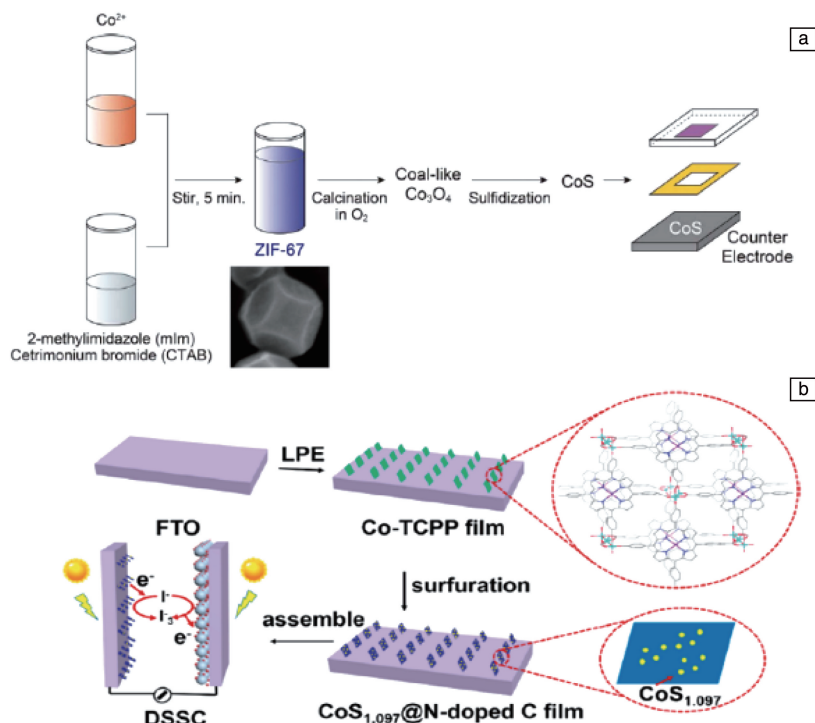


图 5 MOFs 衍生材料作对电极用于染料敏化太阳能电池: (a) CoS ^[36], (b) $\text{CoS}_{1.097}$ @氮掺杂碳膜^[10]

Fig. 5 MOFs-derived materials as a counter electrode for dye-sensitized solar cells: (a) CoS ^[36], (b) $\text{CoS}_{1.097}$ @N-doped C film^[10]

2.5 MOFs 作电解质

MOFs 除了可作为光阳极、对电极外,还可作为电解质中的改性剂。如 Bella 等^[37]提出了一种全新的策略,将 Mg-MOFs 用 UV 辐照法包覆于聚合物中,用作半固态 DSSCs 的电解质,使该 DSSCs 具有优异的长期稳定性且实现了 4.8% 的 *PCE*。

总之,研究者们对 MOFs 和 MOFs 衍生材料在 DSSCs 领域的应用进行了大量探索。在用于光阳极方面,尽管光敏性分子配位的 MOFs 可用作 DSSCs 光阳极,但因其导电性不佳,极大地限制了 DSSCs 的性能,提高其 *PCE* 仍存在巨大挑战。近年来出现的导电 MOFs 可能是解决这一问题的途径之一^[38],而无导电性能的 MOFs 因其多孔结构可提高散射能力,更适合作为光阳极的散射层。在用于对电极方面,众多 MOFs 衍生材料呈现出了巨大潜力,相比于 MOFs,选择和设计合适的 MOFs 前驱体,以其衍生得到高催化活性材料是制备非 Pt 对电极材料的一种可行途径。此外,MOFs 作为改性剂用于 DSSCs 电解质中,可提高 DSSCs 的稳定性,但其作用机理仍有待进一步研究。

3 MOFs 在 PVSCs 中的应用

PVSCs 因其激子扩散长度长、成本低、具有双极性电荷运输能力和强光吸收能力等特点,成为了可与硅电池相媲美光伏器件^[39],仅几年的发展,PVSCs 的 *PCE* 已由 3.8% 提高至 23%^[40]。

目前,除了获得优异的 *PCE* 值外,研究者们还致力于提高 PVSCs 长期稳定性的研究,以满足其商业化需求。溶液法限制了钙钛矿的结晶性,使其存在大量缺陷和晶界面,在潮湿、有氧、有热或光照环境下易降解^[41, 42]。近年来,科研工作者试图用无机离子替换不稳定的有机成分,或加入功能性添加剂来提高钙钛矿的结晶性能,以提升 PVSCs 的长期稳定性^[43, 44]。其中,MOFs 因具有优异的化学稳定性和热稳定性成为了研究者们选择之一。

将 MOFs 引入到 PVSCs 中可以增强 PVSCs 的电荷传输效率、阻碍电荷复合、提高薄膜质量、增强器件的稳定性。目前,MOFs 主要以以下 3 种形式应用于 PVSCs 中(如图 6 所示)^[45]: ① 应用于 ETL 与钙钛矿层界面^[46, 47]; ② 作为 ETL 或嵌入到 ETL^[48, 49]; ③ 应用于钙钛矿层^[50]。

3.1 MOFs 作界面改性剂

2014 年, Vinogradov 等^[51]通过简单的水热合成法在 TiO_2 表面涂覆了一层 Ti-MOFs,最先将其作为 ETL 应用于传统的 n-i-p PVSCs 中。研究表明,其量子隧穿效应和光致变色效应促进了 ETL/钙钛矿界面的电荷传输能力,增加了器件的光电流。此外,也证明了介孔或微孔型的

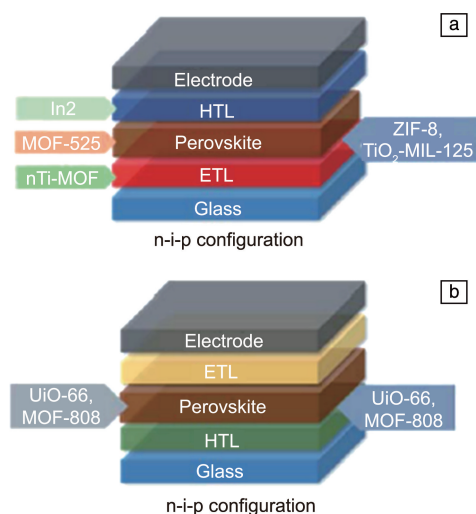


图 6 MOFs 应用于钙钛矿太阳能电池 (PVSCs) 中^[45]: (a) n-i-p PVSCs, (b) p-i-n PVSCs

Fig. 6 The applications of MOFs in perovskite solar cells (PVSCs)^[45]: (a) n-i-p PVSCs, (b) p-i-n PVSCs

MOFs 可提高钙钛矿的结晶性,减小界面的电荷复合,从而增加器件的 *PCE* 和稳定性^[51]。

最近,相关报道称将 MOFs 应用于反式结构的 PVSCs 中同样可提高其性能^[52]。n-i-p 电池是平面结构, Lee 等^[53]将多孔的 Zr-MOFs (UiO-66 和 MOFs-808) 嵌入到 NiO_x /钙钛矿界面(如图 6b 所示),发现其为钙钛矿的增长提供了一个微孔支架,提高了钙钛矿薄膜的结晶性。这是由于 MOFs 可填充 NiO_x /钙钛矿界面的空隙,增加二者的相容性,从而有利于促进钙钛矿晶体成核和提高钙钛矿晶体结晶性。当光照射 MOFs 面时,MOFs/钙钛矿界面的光致发光谱(PL)有轻微的蓝移,这表明靠近 MOFs 的钙钛矿层晶体缺陷减小,二者的连接性增加。另外,该研究还揭示了 MOFs 中氧原子可通过与 Pb^{2+} 配位,调节 PVSCs 的结晶速率,使 NiO_x /钙钛矿界面的电荷提取效率提升,所制备的 PVSCs 获得 17.01% 的 *PCE*。

3.2 MOFs 作电荷传输层

MOFs 除了可作界面改性剂外,还可充当 ETL 材料应用于 PVSCs 中。目前,已有众多 MOFs 作为 ETL 材料被报道^[48, 49],这些 MOFs 一般具有导电性且大多应用于传统的 n-i-p PVSCs 中。如 Ryu 等^[48]通过溶剂法在氧化铟锡玻璃(ITO)上制备了一层纳米晶 Ti 基 MOFs (nTi-MOFs),如图 7a 和 7b 所示。尽管 nTi-MOFs 中 Ti 与 TiO_2 中 Ti 的化学态大体相似,但他们的电子结构不同, nTi-MOFs 具有更高的 E_g ,能级与钙钛矿和 ITO 的能级相匹配,说明其作为 ETL 具有很大的潜力,但因其存在微裂纹现象,导致 nTi-MOF 的电导率($4.46 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)比常规 TiO_2 ($6.38 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 小,以其为 ETL 组装的

PVSCs 的效率不是特别理想, PCE 为 16.41%。为了提高 PVSCs 的性能, 进一步在 nTi-MOF 表面引入一层 6,6-苯基-C61-丁酸(PCBM)(如图 7c), 此设计不仅避免了 ITO 与钙钛矿层的直接接触, 而且使 nTi-MOF 的导电率提高至 $1.09 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 所制备 PVSCs 的 PCE 达到了 18.94%, 这是目前将 MOFs 应用于 PVSCs 后得到的最高 PCE 。

Li 等^[49]将一种 $\text{In-MOF} \cdot [\text{In}_2(\text{phen})_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (In_2) 引入到 Spiro-OMeTAD 空穴传输层(HTL), 提高了器件的光电响应。与上述 MOFs 作为 ETL 不同的是, In_2 被直接加入到 Spiro-OMeTAD 的前驱体中, 而后成型于钙钛矿表面层。 In_2 的 E_g 大, 在紫外光区吸收强烈, 提高了器件在 320~540 nm 的光吸收强度; 另外, In_2 具有立方体结构, 作为光反射中心提高了器件的光散射程度, 使器件吸光范围由 500 拓宽至 700 nm, 所制备的 PVSCs 的 PCE 达到了 15.80%。

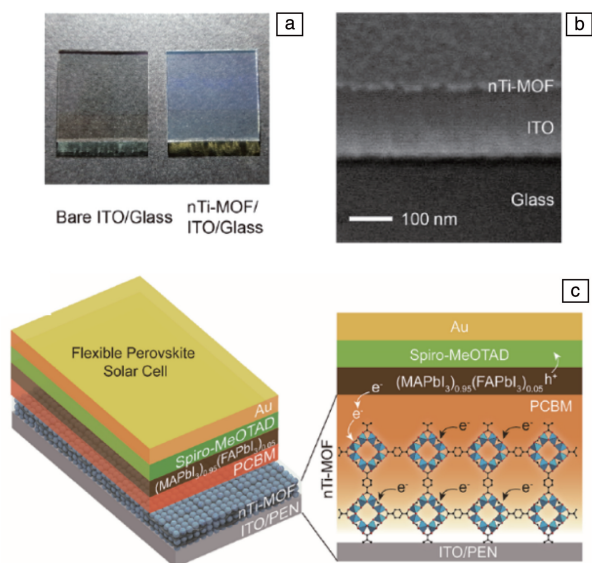


图7 MOFs 应用于 PVSCs 中^[48]: (a) ITO/玻璃(左)和 nTi-MOF/ITO/玻璃(右)实物照片, (b) nTi-MOF/ITO/玻璃截面 SEM 照片, (c) PVSCs 结构示意图

Fig. 7 The applications of MOFs in PVSCs^[48]: (a) images of ITO/glass (left) and nTi-MOF/ITO/glass (right), (b) SEM image of the nTi-MOF/ITO/glass with the cross-section view, (c) device structure of the PVSCs

3.3 MOFs/钙钛矿异质结作光阳极

MOFs 具有结构规整的微孔, Chang 等^[50]将 MOF-525 纳米晶体加入到钙钛矿前驱体中, 以期获得大小均一、有序分布的晶体薄膜。研究表明, MOF-525 纳米晶体大多位于复合薄膜底层, 作用类似于一个微孔型的支架, 使钙钛矿前驱体可以很好地侵入其孔洞, 对钙钛矿薄膜初始阶段的结晶具有促进作用。以此复合膜制备的 PVSCs 获得了 12.0% 的 PCE , 说明 MOFs/钙钛矿异质结

在光伏电池领域具有应用潜力, 遗憾的是, 其耐潮性能并没有得到改善。不同于上述研究, Lee 等^[53]直接将 UiO-66 和 MOFs-808 混合于钙钛矿前驱体中, 并将此复合材料直接沉积于 NiO_x HTL 上, 制备了反式结构的 PVSCs。研究表明, UiO-66 和 MOFs-808 混合于钙钛矿前驱体后, 钙钛矿的晶体尺寸明显减小, 前驱体完全侵入了 MOFs 的洞隙且无分离现象。由于 UiO-66 和 MOFs-808 MOFs 中氧原子上的孤对电子可以与 Pb^{2+} 配位, 使缺陷钝化, 光致发光密度增加; 同时由于 MOFs 的多孔结构被钙钛矿填充, 电荷传输路线可穿梭于 MOFs 的框架结构中, 协同作用使得 UiO-66/钙钛矿所制备的电池获得了 18.01% 的 PCE 。进一步调查了该器件的稳定性能, 发现 MOFs 具有颗粒锁定效应, 可抑制潮湿气体的入侵, 增强薄膜的耐潮性。

MOFs 在 PVSCs 的作用可总结如下: ① 提高钙钛矿薄膜的结晶性能; ② 增加电荷的传输速度, 减小电荷的复合; ③ 改善器件的耐潮性能。

4 MOFs 在 OSCs 中的应用

相比于将 MOFs 应用于 DSSCs 和 PVSCs 的报道, 将 MOFs 应用于 OSCs 的研究还较少。除了上述所提及的将 MOFs 直接用作光敏材料具有一定挑战外, 由于有机材料的半导体特性不如无机材料, 因此 MOFs 在 OSCs 中的应用也具有一定的挑战。Huang 等^[54]通过剥离支化的聚乙烯胺-乙基氧化物(PEIE)制备了一种具有新颖的纳米片结构的二维碲吩 MOFs, 将其用作 OSCs 的电子提取层(EEL), 使器件的 PCE 提高了 15%。分析认为, 这是由于 PEIE 提高了 EEL 的导电率, 同时调节了 ETL 的逸出功, 减小了电荷复合所致。这项研究结果表明 MOFs 具有充当层间改性剂的可能性, 促进了将 MOFs 应用于 OSCs 的发展。

5 MOFs 与传统材料的综合性能对比

综上所述, 不同的 MOFs 分别在 DSSCs、PVSCs、OSCs 中得到了应用。根据太阳能器件组成部分的不同性能需求, 表 2 分别将 MOFs 与用于 DSSCs、PVSCs、OSCs 中不同组成部分的传统材料进行了综合性对比。

6 结 语

将 MOFs 或 MOFs 衍生材料应用于光伏领域已成为一个新兴研究领域。通过设计 MOFs 的结构, 使 MOFs 获得理想的 E_g 和半导体性能, 以期满足所需光伏特性, 一直是研究者们探索的重点。同时, 将 MOFs 合理地应用于染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)、钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PVSCs)、有机

表 1 MOFs 与传统材料在太阳能电池中的综合对比
Table 1 Comprehensive comparison between MOFs and traditional materials in solar cells

Situation	Materials	PCE	Economy	Process	Ref.
DSSC-scattering layer	ZIF-8	5.34%	Expensive	Simple	[16]
	TiO ₂	5.11%	Cheap	Complicated	
DSSC-sensitizer	Ru-Zr-MOF	0.125%	Cheap	Simple	[18]
	N719	8.2%	Expensive	Complicated	[21]
DSSC-photoanode	MIL-125 derivative	7.2%	Expensive	Complicated	[31]
	P25 TiO ₂	6.37%	Cheap	Simple	
DSSC-CE	PIZA-1 Derivative	9.1%	Cheap	Complicated	[10]
	Pt	8.04%	Expensive	Simple	
PVSCs-HTL	In-MOF	15.8%	Expensive	Complicated	[49]
	Spiro-OMeTAD	12.8%	Cheap	Simple	
PVSCs-ETL	nTi-MOF	18.94%	Cheap	Simple	[48]
	TiO ₂	12%	Expensive	Complicated	
PVSCs-Perovskite layer	UiO-66	18%	Cheap	Complicated	[53]
	PVSC	15.8%	Expensive	Simple	
OSCs-EEL	Tellurophene-MOFs	10.39%	Expensive	Complicated	[54]
	PEIE	9.91%	Cheap	Simple	

太阳能电池 (organic polymer solar cells, OSCs) 中, 以期提高器件的效率和长期稳定性是科研工作的核心目标。该研究在以下 3 方面仍有待进一步探索:

(1) MOFs 的远程电荷传输性能

尽管可通过设计连接体的结构, 调节和减小 MOFs 的 E_g , 但是实现远程电荷传输对于多数三维结构的 MOFs 仍存在巨大困难。因此, 将 MOFs 直接用作光活性材料对于光伏电池的实际生产仍是巨大挑战。设计含有合适光活性单元的导电 MOFs, 提高其远程电荷传输性能是科研工作者们急需解决的难题。

(2) 功能性 MOFs 的精准调控

MOFs 高度有序和相互连接的结构, 可改变离子的吸附和解吸功能, 调节光活性材料的光吸收性能, 提高光活性材料的结晶性能。MOFs 晶体作界面改性剂可提高太阳能电池的光电转化效率和长期稳定性。因此, 精准调控功能性 MOFs, 了解其作用机理, 对于将其合理地应用于太阳能电池的不同组成部分具有重大意义。

(3) 发展 MOFs 衍生材料

尽管 MOFs 衍生材料不具备原始 MOFs 的远程有序结构和规律的多孔结构, 但是其可解决原始 MOFs 的电荷传输问题, 同时保留一定的孔隙率。大量研究表明, MOFs 衍生的对电极材料具有与 Pt 电极相媲美的催化活性, 将其应用于 DSSCs 中, 可获得较高的 PCE。因此设

计和合成 MOFs 衍生材料, 为 MOFs 在太阳能电池中的实际应用提供了更多可能性。

参考文献 References

[1] FÉREY G. Chemical Society Reviews[J], 2008, 37(1): 191–214.
[2] FURUKAWA H, CORDOVA K E, OKEEFFE M, *et al.* Science[J], 2013, 341(6149): 1230444.
[3] FARHA O K, ERYAZICI I, JEONG N C, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2012, 134(36): 15016–15021.
[4] HOWARTH A J, LIU Y, LI P, *et al.* Nature Reviews Materials[J], 2016, 1(3): 15018.
[5] HE Y B, ZHOU W, QIAN G D, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2014, 43(16): 5657–5678.
[6] CAMPBELL M G, DINCĂ M. Sensors[J], 2017, 17(5): 1108–1119.
[7] LEE J, FARHA O K, ROBERTS J, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2009, 38(5): 1450–1459.
[8] LI J R, SCULLEY J L, ZHOU H C. Chemical Reviews[J], 2011, 112(2): 869–932.
[9] OU J H, LIANG J, XIANG J, *et al.* Solar Energy[J], 2019, 193: 766–773.
[10] OU J H, XIANG J, LIU J X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(16): 14862–14870.
[11] YANG J, ZHENG C, XIONG P X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(44): 19005–19010.
[12] SARKAR A, CHAKRABORTY A K, BERA S. Solar Energy Materials

- and Solar Cells[J], 2018, 182: 314–320.
- [13] KUMAR D K, KRIZ J, BENNETT N, *et al.* Materials Science for Energy Technologies[J], 2020, 3: 472–481.
- [14] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L, *et al.* Chemical Reviews[J], 2010, 110(11): 6595–6663.
- [15] MOROZAN A, JAOUEN F. Energy & Environmental Science[J], 2012, 5(11): 9269–9290.
- [16] LI Y F, PANG A Y, WANG C J, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2011, 21(43): 17259–17264.
- [17] LOPEZ H A, DHAKSHINAMOORTHY A, FERRER B, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2011, 115(45): 22200–22206.
- [18] MAZA W A, HARING A J, AHRENHOLTZ S R, *et al.* Chemical Science[J], 2016, 7(1): 719–727.
- [19] LIU J X, ZHOU W C, LIU J X, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 54(25): 7441–7445.
- [20] ZHU J, MAZA W A, MORRIS A J. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J], 2017, 344: 64–77.
- [21] OU J H, GONG C H, XIANG J, *et al.* Solar Energy[J], 2018, 174: 225–230.
- [22] WU J H, LAN Z, LIN J M, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2017, 46(19): 5975–6023.
- [23] CHEN T Y, HUANG Y J, LI C T, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 32: 19–27.
- [24] AHMED A S, XIANG W, AMIINU I S, *et al.* New Journal of Chemistry[J], 2018, 42(21): 17303–17310.
- [25] CONCINA I, VOMIERO A. Small[J], 2015, 11(15): 1744–1774.
- [26] ENOMOTO T, UENO S, HOSONO E, *et al.* CrystEngComm[J], 2017, 19(21): 2844–2851.
- [27] LIU Q, LOW Z X, FENG Y, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2014, 194: 1–7.
- [28] KUNDU T, SAHOO S C, BANERJEE R. Crystal Growth & Design[J], 2012, 12(5): 2572–2578.
- [29] YE M D, WEN X R, WANG M Y, *et al.* Materials Today[J], 2015, 18(3): 155–162.
- [30] AHMAD M S, PANDEY A K, RAHIM N A. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2017, 77: 89–108.
- [31] JIE D, LI Y, XIE F, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2015, 16(1): 121–125.
- [32] TANG R, XIE Z R, ZHOU S J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(34): 22201–22212.
- [33] TANG R, YIN R, ZHOU S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(10): 4962–4971.
- [34] CHI W S, ROH D K, LEE C S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(43): 21599–21608.
- [35] ZHENG X T, CHEN W L, CHEN L, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2017, 23(37): 8871–8878.
- [36] HSU S H, LI C T, CHIEN H T, *et al.* Scientific Reports[J], 2014, 4(1): 1–6.
- [37] BELLA F, BONGIOVANNI R, KUMAR R S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(32): 9033–9036.
- [38] SUN L, CAMPBELL M G, DINČ M. Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(11): 3566–3579.
- [39] ANSARI M I H, QURASHI A, NAZEERUDDIN M K. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews[J], 2018, 35: 1–24.
- [40] JEON N J, NA H, JUNG E H, *et al.* Nature Energy[J], 2018, 3(8): 682–689.
- [41] WANG Z, SHI Z J, LI T T, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(5): 1190–1212.
- [42] DA N G, GUO X D, DUO W L. Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(17): 8970–8980.
- [43] ZHU Z L, ZHAO D B, CHUEH C C, *et al.* Joule[J], 2018, 2(1): 168–183.
- [44] TSAI C H, LI N, LEE C C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(27): 12999–13004.
- [45] CHUEH C C, CHEN C I, SU Y A, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(29): 17079–17095.
- [46] HOU X, PAN L K, HUANG S M, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2017, 236: 351–358.
- [47] SHEN D L, PANG A Y, LI Y F, *et al.* Chemical Communications[J], 2018, 54(10): 1253–1256.
- [48] RYU U, JEE S, PARK J S, *et al.* ACS Nano[J], 2018, 12(5): 4968–4975.
- [49] LI M R, XIA D B, YANG Y L, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(10): 1702052.
- [50] CHANG T H, KUNG C W, CHEN H W, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(44): 7229–7235.
- [51] VINOGRADOV A V, ZAAKE H H, HEY H E, *et al.* Chemical Communications[J], 2014, 50(71): 10210–10213.
- [52] MENG L, YOU J B, GUO T F, *et al.* Accounts of Chemical Research[J], 2015, 49(1): 155–165.
- [53] LEE C C, CHEN C I, LIAO Y T, *et al.* Advanced Science[J], 2019, 6(5): 1801715.
- [54] XING W, YE P, LU J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2018, 401: 13–19.
- [55] JIANG C Y, SUN X W, LO G Q, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2007, 90(26): 263501.

(编辑 费蒙飞)