

新型钙钛矿太阳能电池的研究进展

王晓琳, 冯祖勇, 吴楠, 罗洁, 朱燕娟, 唐新桂

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510006)



冯祖勇

摘要: 太阳能光伏发电是解决目前日益严重的能源与环境问题的一种有效手段, 在最近几年里, 新型钙钛矿太阳能电池得到迅猛发展, 其最高光电转换效率已经达到 20%, 已成为可再生能源领域的研究热点之一。钙钛矿太阳能电池是以具有钙钛矿结构的有机-金属卤化物等作为核心光吸收、光电转换、光生载流子输运材料的太阳能电池, 具有能量转换高和成本低的优点且其核心光电转换材料具有廉价、容易制备的特点, 因此获得了学术界的特别关注。首先总结了钙钛矿太阳能电池的结构与原理, 然后综述了钙钛矿太阳能电池在结构和材料方面的最新研究进展, 特别是无铅钙钛矿太阳能电池的一些研究, 最后分析了钙钛矿太阳能电池的发展趋势及发展中亟需解决的问题。

关键词: 钙钛矿; 太阳能电池; 有机-无机金属卤化物; 光电转换效率; 无铅

中图分类号: TM914 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)12-0960-06

Progress on Novel Perovskite Solar Cells

WANG Xiaoling, FENG Zuyong, WU Nan, LUO Jie, ZHU Yanjuan, TANG Xingui

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In recent years, organic-inorganic hybrid lead-halide perovskite solar cells have got rapid progress and exhibited high photoelectric conversion efficiencies (PCE) of up to 20%. A perovskite solar cell is a type of solar cell which includes a perovskite structured compound, most commonly an organic-inorganic hybrid lead or tin halide-based material, as the light-harvesting active layer. Perovskite materials such as the methylammonium or formamidinium lead halides are cheap to produce and simple to manufacture. Their high efficiencies and low production costs make perovskite solar cells a commercially attractive option. In this paper, the research status and latest development of perovskite solar cells are reviewed including their structures and performances, especially for Pb-free perovskite solar cells. Finally, the key technologies and core scientific problems that are needed to solve for practical application of perovskite solar cells are also elaborated.

Key words: perovskite; solar cells; organic-inorganic hybrid metal halide-based material; conversion efficiency; lead-free

1 前言

太阳能可为人类社会发展提供取之不尽用之不竭的清洁能源, 是人类社会应对能源危机、解决环境问题、寻求可持续发展的重要对策。太阳能光伏电池(简称太阳能电池, Solar Cell)是通过光电效应或者光化学效应直接把光能转化成电能, 是目前太阳能使用的主要方式。传统的硅基太阳能电池存在制作成本高、工艺复杂等不足, 因此寻

求高效率、低成本、易封装的太阳能电池一直是科学家们追求的目标。钙钛矿太阳能电池在 2009 年第一次被提出, 2012 年 8 月以后, 人们对此类新型电池的研究取得了一系列的重大突破^[1-6], 国际学术界对此高度重视。图 1 对比了几种薄膜太阳能电池光电转换效率近 20 年来的提升情况^[7]。相比于有机聚合物(OPV)、染料敏化(DSSC)和非晶硅(α -Si)太阳能电池, 在短短几年内, 钙钛矿太阳能电池的光电转化效率从 2009 年的 3.8% 快速提高到 2014 年的 19.3%, 在国际上掀起了研究的热潮。

钙钛矿太阳能电池的发展如此迅速, 被《Science》杂志评为 2013 年的十大科学突破之一。2009 年日本科学家 Miyasaka 首次报道的该类电池的光电转换效率仅为 3%^[8]; 随后韩国科学家 Park 课题组^[9]在 2011 年将其效率提高到 6.5%; 2013 年英国科学家 Snaith 研究组^[5]成功制备了效率高达 15.9% 的钙钛矿太阳能电池; 2014 年

收稿日期: 2015-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(11304045); 广东省人才引进专项资金(400140095); 广州市科技计划项目(201510010285)

第一作者: 王晓琳, 女, 1989 年生, 硕士研究生

通讯作者: 冯祖勇, 男, 1975 年生, 教授, 硕士生导师, Email: fengzuyong@foxmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.12.12

4 月, Yang Yang^[10] 在 Materials Research Society 会议上报道, 其小组制备的钙钛矿电池的效率已经达到 19.3%; 韩国 Seok 课题组^[11] 在 2015 年 5 月的《Science》上报道, 其团队制得的高质量 FAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池, 效率达

到了 20% 以上。因此, 随着电池工业的进一步发展和成熟, 钙钛矿太阳能电池有望获得更高的光电转换效率, 有着广泛的应用前景。

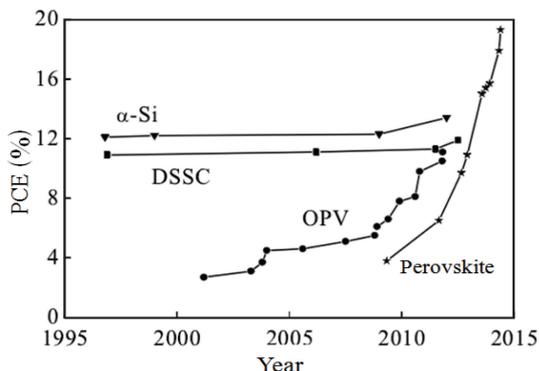


图 1 几种薄膜太阳能电池光电转换效率近 20 年来的提升情况^[7]

Fig. 1 The progress of photoelectric conversion efficiencies of several thin-film solar cells in the past 20 years^[7]

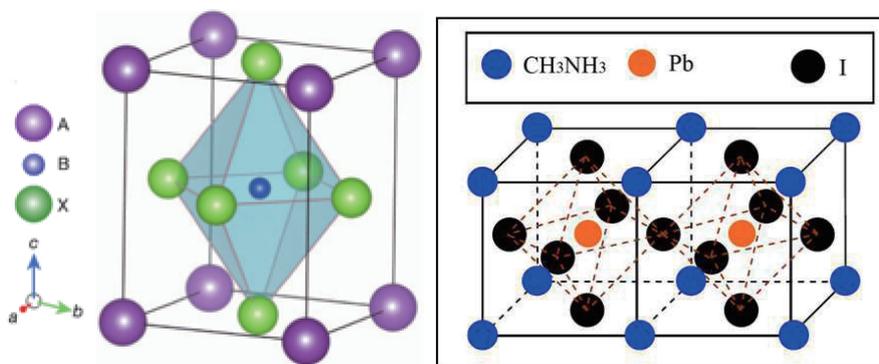


图 2 有机-金属卤化物(CH₃NH₃PbI₃)的钙钛矿晶胞结构^[12]: A: CH₃NH₃⁺; B: Pb²⁺; X: I⁻, Br⁻或 Cl⁻

Fig. 2 Basic crystal structure of CH₃NH₃PbI₃ perovskite^[12]

2.2 电池结构原理

钙钛矿型太阳能电池一般是由透明导电玻璃、电子输运层(包括致密层和多孔层)、钙钛矿吸收层、空穴传

输层以及金属对电极层(背电极)5 部分组成, 其基本结构及工作原理如图 3 所示^[13]。卤铅铵钙钛矿化合物 AMX₃(如图 3b 中 CH₃NH₃PbI₃) 在光照下吸收光子, 其价

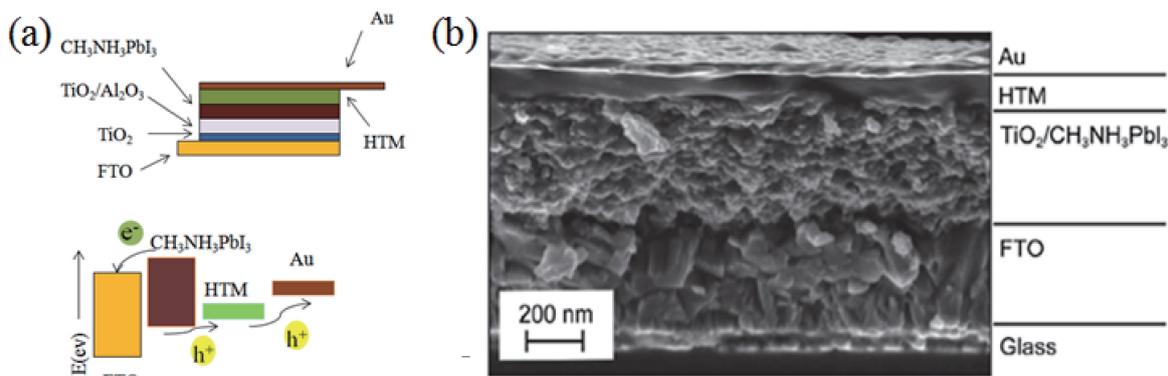


图 3 全固态钙钛矿太阳能电池结构和工作原理示意图(a)和剖面结构 SEM 照片(b)^[13]

Fig. 3 Basic structure and working principle of solid-state perovskite solar cells (a), and cross-sectional SEM image of a perovskite solar cell (b)^[13]

带电子跃迁到导带,接着将导带电子注入到 TiO₂ 的导带,再传输到 FTO,同时,空穴传输至有机空穴传输层 (HTL),从而电子-空穴对分离,当接通外电路时,电子与空穴的移动将产生电流。

3 钙钛矿太阳能电池研究进展

钙钛矿薄膜太阳能电池是基于敏化太阳能电池、有机太阳能电池等在过去 20 年里积累的相关技术,才得以飞速发展。染料敏化太阳能电池 (DSSC) 具有所用染料价格较贵、效率较低等缺点,而钙钛矿材料具有优异的光学特性,制备简单,价格低廉,消光系数高等优点,很快成为传统染料的替代材料。2009 年, Kojima 等^[14]首次把钙钛矿化合物引入到染料敏化太阳能电池中,对于基于液态电解质的钙钛矿 CH₃NH₃PbBr₃ 和 CH₃NH₃PbI₃ 敏化电池分别获得了 3.1% 和 3.8% 的光电转换效率,这被认为是钙钛矿型太阳能电池的开端。2011 年, Yella 等^[15]通过控制 TiO₂ 薄膜层的厚度,并使用 Pb(NO₃)₂ 修饰,将钙钛矿太阳能电池的效率提高到了 12.3%。这些最早开发的染料敏化型钙钛矿电池采用的都是传统液体电解质,由于卤铅铋钙钛矿材料在液体电解质中会迅速溶解,从而导致电池的稳定性差,另外,使用液态电解质时,电荷在传输过程中需要经历一系列氧化还原反应,电荷的传输效率降低,导致光电转换效率太低。

针对液态电解质在钙钛矿太阳能电池使用中存在的问题,2012 年, Kim 等^[16]使用 spiro-MeOTAD 作为固态空穴传输层,采用直接溶液旋涂法制备了一种全固态的钙钛矿太阳能电池,不仅效率达到了 9.7%,电池的稳定性也得到了提高。2013 年,韩国的 Jeon 等^[17]通过在 FTO 衬底上旋涂钛酸二异丙醇二乙酰丙酮酯的醇溶液,在 400 °C 热解,获得 600 nm 的 TiO₂ 致密层,组装的太阳能电池的光电转换效率达到 12.4%。同年, Burschka 等^[18]在优化 TiO₂ 薄膜结构的基础上,采用两步溶液法,制得高质量的 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿吸收层,其光电转换效率达到了 15%。但是此溶液法的旋涂工艺会导致表面覆盖不完全,出现针孔,导致电池中空穴传输层与电子传输层直接接触,降低了开路电压和填充因子。2013 年 9 月, Liu 等^[19]在 *Nature* 报道了使用共蒸发法制备出了高质量的 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿材料,其光电转换效率超过了 15%,但是这种方法需要高真空,对设备的要求较高且能量消耗大。

2014 年 5 月,加州大学洛杉矶分校的 Yang 课题组^[20]报道了利用气相辅助法 (VAP) 制备钙钛矿材料,其光电转换效率达到了 19.3%。他们先用溶液法,将 PbI₂ 沉积在覆盖 TiO₂ 的 FTO 玻璃上,然后在 150 °C 的 CH₃NH₃I 和 N₂

的气氛中,通过原位反应生长出来 CH₃NH₃PbI₃ 吸收层。这种方法制得的吸收层具有完美的表面覆盖率、低的表面粗糙度以及微米级的晶粒尺寸,使载流子在运输时具有低的表面复合率。并且整个过程对真空无特殊的要求,相比于共蒸发法经济环保。

2015 年 Wan 等^[21]实现了直接在氟掺杂的氧化锡包覆的基材生长有效的钙钛矿太阳能电池 (Au/空穴输送材料/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/基底),而无需使用任何的空穴阻挡层,实现了 14% 以上的转换效率和 1.06 V 的开路电压,研究结果表明,二氧化钛未必是实现高性能钙钛矿太阳能电池的最终界面材料。韩国的 Jeon 等^[22]在 2015 年 1 月的 *Nature* 上报道了用带隙窄的甲脒基 (FA) 取代常规钙钛矿材料中的甲氨基 (MA),组成稳定的 (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15} 钙钛矿结构,此电池的效率高达 18% 以上。2015 年 Nie 等^[23]用高温晶体生长的方法制备出了毫米级的有机金属钙钛单晶,制备出的平面太阳能电池的效率接近 18%。这种方法基于溶液的热延技术使晶体成长为连续的、无针孔的有机钙钛矿薄膜结构,显示了无滞后的光伏响应,基本解决了钙钛矿电池稳定运行的瓶颈问题。韩国化学技术研究所 (KRICT) 的 Yang 和 Seok 等^[11]在 2015 年 5 月的 *Science* 上报道,他们团队通过二甲基亚砜 (DMSO) 直接分子内交换 (IEP) 的方法 (PbI₂-DMSO-FAI),制备了高质量、有一定结晶取向的钙钛矿 FAPbI₃ 膜, FAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的效率高达 20% 以上,是目前钙钛矿太阳能电池所取得的最高转换效率。图 4 是此新型钙钛矿太阳能电池的 SEM 照片、*I-V* 和 EQE 曲线。

截止到 2015 年 5 月,研究者对钙钛矿材料做了一系列的研究工作^[24-29],他们从光生载流子的产生机理及钙钛矿的高吸光能力的微观机理出发,研究了外部电场对钙钛矿太阳能的影响和以聚合物作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池,以及对平面异质结构钙钛矿太阳能电池。

4 空穴传输材料的研究

钙钛矿太阳能电池中空穴的产生与收集效率是决定电池效率的一个重要因素,电池中空穴传输层具有传输空穴的作用,分为有机空穴传输材料和无机空穴传输材料。目前最常用的是有机空穴传输材料 spiro-MeOTAD,虽然其效率高,但是难以制备、价格昂贵,因此为了降低电池的成本,研发廉价的 spiro-MeOTAD 替代品成为目前研究的重点。Heo 等^[30]将多种聚合物用作空穴传输材料,其中聚三乙胺制备的电池填充因子和开路电压高于同等条件下 spiro-MeOTAD 作为空穴传输层的电池,效率达到 12%。Jeon 等^[31]同样以聚三乙胺作为空穴传输材料,结合前人的工作经验,同时采用两步旋涂法减

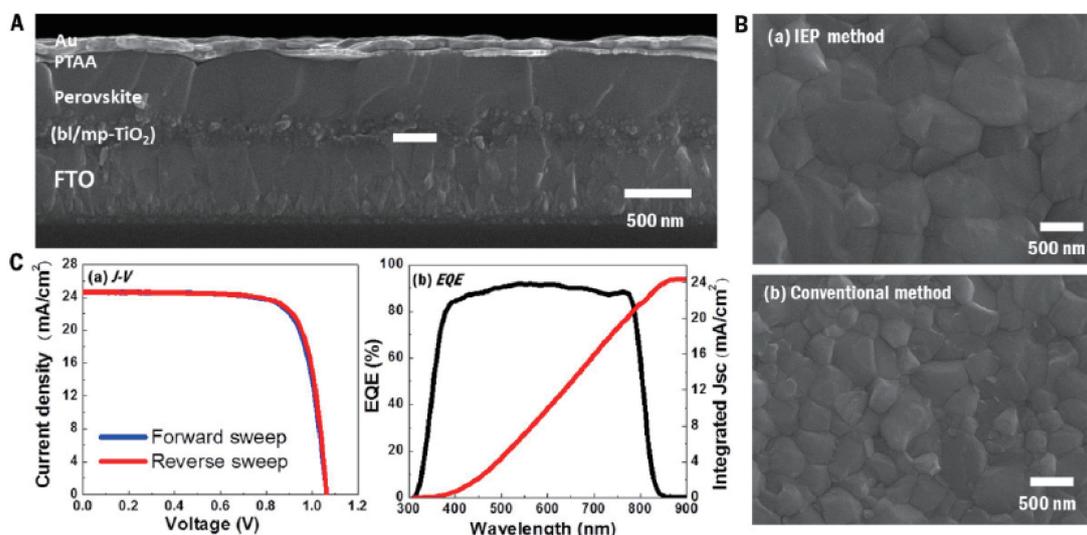


图 4 FAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的横截面 SEM 照片 (A)，制备的 FAPbI₃ 钙钛矿材料的表面 SEM 形貌 (B) 和电池的 *I*-*V*、EQE 曲线 (C) [11]

Fig. 4 Cross-sectional FESEM image of the device (A); The comparison of surface SEM images of FAPbI₃-based layer formed on mp-TiO₂ by IEP and conventional method (B); (a) *I*-*V* curves and (b) EQE spectra of the best device (C) [11]

慢 CH₃NH₃I 和 PbI₂ 的反应速度，使得钙钛矿吸收层表面更加均匀，并在 TiO₂ 多孔层再涂覆一层钙钛矿，避免了电池的滞后作用，采用上述技术最终制得电池的光电转换效率提高到了 16.2%。

不仅有机空穴传输材料方面的研究有所进展，无机空穴传输材料也取得了很大的进展。Christains 等 [32] 采用无机金属化合物 CuI 作为空穴传输材料，传输效率达到 6%，这主要是因为 CuI 阻抗高，导致电子和空穴的复合率高，致使短路电流减小，但是 CuI 导电性比 spiro-MeOTAD 更好，从而增大了电池的填充因子。虽然效率不高，但为研发无机空穴传输层材料提供了很好的思路。Wang 等 [33] 利用 NiO 作为空穴传输层，用 NiO 代替 TiO₂ 得到一种反转结构，即空穴传输到导电玻璃，电子传输到另一极，取得了 9.51% 的转换效率。Qin 等 [34] 用 CuSCN 作为空穴传输材料，这主

要是因为 CuSCN 的空穴传输效率远高于 spiro-MeOTAD，使得短路电流大大增加，转换效率达到 12.4%。

无空穴传输材料钙钛矿太阳能电池也取得很大的进步。2014 年，中科院物理研究所的孟庆波研究团队 [35] 使用两步沉积法制备了钙钛矿薄膜，将无空穴传输材料、具有 TiO₂/CH₃NH₃Pb₃I/Au 异质结结构的太阳能电池的效率提升到 10.49%。2014 年 7 月，华中科技大学的韩宏伟课题组 [36] 在 *Science* 上报了把混合阳离子型钙钛矿材料 (5-AVA)_x(MA)_(1-x)PbI₃ (碘铅甲胺-5-氨基戊酸)，应用于无空穴传输材料可印刷介观太阳能电池中。其特点是在单一导电衬底上通过逐层印刷方式涂覆 TiO₂ 纳米晶膜、ZrO₂ 绝缘层、碳对电极层，之后填充钙钛矿材料，如图 5 所示。这一关键技术实现了介观太阳能电池低成本和连续生产工艺的完美结合，获得了 12.8% 的

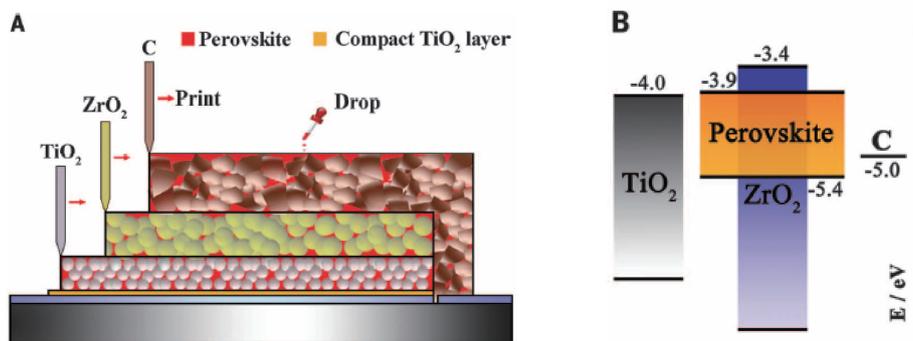


图 5 三层钙钛矿基太阳能电池的结构示意图 (a)；电池中各层的能级图 (b) [36]

Fig. 5 Schematic drawing showing the cross section of the triple-layer perovskite-based fully printable mesoscopic solar cell (a); Energy band diagram of the triple-layer device (b) [36]

光电转换效率,具有良好的重复性和稳定性。这是目前无空穴传输材料钙钛矿太阳能电池取得的最高转换效率,充分说明了无空穴传输材料的可行性,对合成新钙钛矿材料提供了新的思路和途径。

5 无铅钙钛矿电池的研究

虽然钙钛矿型太阳能电池已获得了较高的效率,但目前钙钛矿材料面临的一大问题是 $APbX_3$ 中铅元素毒性大,属非环境友好材料。从环保角度考虑,该类型光吸收材料的大规模应用必然会受到一定的限制,因此我们需要开发无铅的钙钛矿材料。钙钛矿 (ABX_3) 的三维 (3D) 结构稳定性是由容忍因子 (Tolerance Factor, t)^[37] 决定:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

其中, r_A 、 r_B 和 r_X 分别是 A、B 和 X 离子的半径。为了保持钙钛矿的 3D 结构稳定,可选用与 Pb^{2+} 离子半径相近的等价离子 (Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 等) 来替代 Pb^{2+} 。

2014 年, Hayase 课题组^[38] 和 Kanatzidis 课题组^[39] 已对用锡 (Sn) 来替代钙钛矿太阳能电池中 Pb 进行了初步研究。用 Sn 代替 Pb 的环保型钙钛矿太阳能电池不仅绿色、高效,且成本低廉,可以使用简单的化学方法制造,不需要昂贵的设备或危险材料,制成的含 Sn 钙钛矿太阳能电池结构如图 6 所示。尽管这款固态锡太阳能电池的光电转化效率目前仅为 5.73%,但这是一个非常好的开始:一是它可以吸收大部分可见光,二是钙钛矿盐能在不加热的情况下依靠改良溶剂可以进行溶解。同年,英国牛津大学的 Snaith 课题组^[40] 也制备了无铅含锡 $CH_3NH_3SnI_3$ 的钙钛矿太阳能电池,其效率超过了 6%。新加坡南洋理工大学 Mhaisalkar 教授的团队^[41,42] 对带隙较窄的无铅 $CsSnI_{3-x}Br_x$ 钙钛矿材料的研究表明,通过调节卤素元素 I 和 Br 的比例 ($0 \leq x \leq 3$),可以很好地改善其开路电压和获得较高的光电流密度,这可能成为将来有发展潜力的无铅钙钛矿材料。

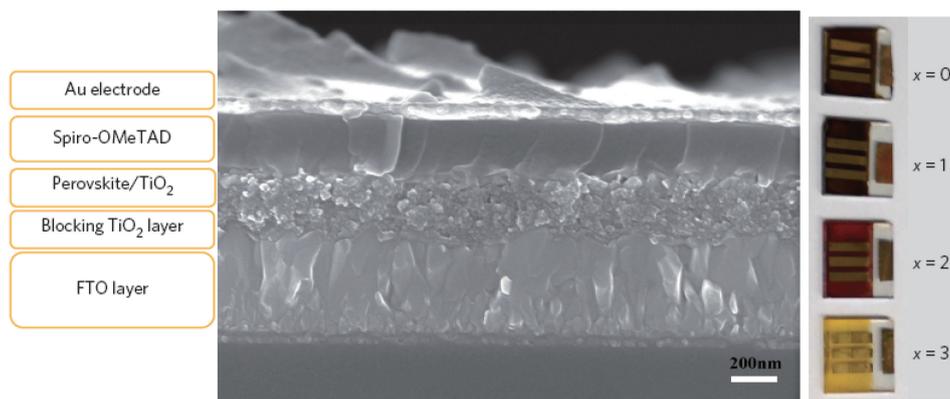


图 6 无铅 $CH_3NH_3SnI_3$ 钙钛矿太阳能电池的横截面 SEM 照片^[39]

Fig. 6 Representative cross-sectional SEM image of a completed photovoltaic device with $CH_3NH_3SnI_3$ perovskite^[39]

总之,目前环境友好(无铅)的钙钛矿太阳能电池的研究还刚刚起步,如何从离子的掺杂、材料的结构和光电转换机制等方面进行深入系统的研究,以提高此类新型钙钛矿太阳能电池的光电转换效率,还需做大量的基础研究工作。

6 结 语

钙钛矿结构的有机金属卤化物半导体由于具有良好的光吸收性能、高的载流子迁移率以及对杂质和缺陷良好的容忍度等优点,使得基于这种钙钛矿材料的太阳能电池自 2009 年被发现以来,受到各国科研工作者的极大关注。在短短 5 年时间内,钙钛矿太阳能电池由液态发展到了固态,由空间三维结构发展到了平面二维结构,并且其光电转换效率由最初的 3% 提高到了目前的 20%,

可见,钙钛矿太阳能电池具有极大的发展空间。在现有技术基础上,进一步降低成本、提高效率 and 稳定性、推进其工业化,是其必然的发展趋势。

尽管钙钛矿太阳能电池研究已经取得了非常大的进展,但是离大规模实用化的目标还有很大的距离,仍然存在一些亟待解决的问题,主要有如下几个方面:

(1) 微观物理机制的研究:目前人们更多把注意力放在改进薄膜的合成方法或者材料性能、以及电池特性等方面,对于钙钛矿太阳能电池的微观物理机制尚缺乏比较深层认识;深入研究和理解材料的基本性质和电池的工作原理,不仅有助于进一步提高钙钛矿太阳能电池的性能,也能为寻找更简单和更高效的新结构提供有益的思路。

(2) 电池的稳定性问题:由于钙钛矿材料在空气中

不太稳定,受紫外光、水和热的影响较大,使得制备的钙钛矿太阳能电池长期稳定性得不到保障。现今钙钛矿太阳能电池的研究还主要集中在如何进一步提高其光电转化效率上,其长期的稳定性应从开发高稳定性的电池组成材料和简单有效的器件封装方法来实现。

(3)环境友好问题:目前高效的钙钛矿太阳能电池都含有有毒金属Pb,开发无铅型钙钛矿光吸收层的环境友好的新型太阳能电池将是未来洁净能源的发展方向,现已有部分研究人员着手这方面的研究,但是其光电转换效率还较低,新型无铅钙钛矿电池的效率提高还需从材料和结构上进一步深入系统的研究。

(4)大面积器件的研究:目前高效率的钙钛矿太阳能电池,其有效工作面积小,在制备大面积器件时,受膜均匀性差等因素影响,所获得的效率小于小面积器件,如何获得高效率的大面积器件也是一个很大的挑战。

参考文献 References

- [1] Jeon N, Noh J, Yang W, et al. *Nanoscale*[J], 2011, 3: 4088–4093.
- [2] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. *Science*[J], 2012, 338: 643–647.
- [3] Liu D, Kelly T. *Nat Photonics*[J], 2013, 8(2): 133–138.
- [4] Zheng L, Chung Y, Ma Y, et al. *Chem Commun*[J], 2014, 50: 11196–11199.
- [5] Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M. *Energ Environ Sci*[J], 2014, 7: 2448–2463.
- [6] Boix P, Agarwala S, Koh T, et al. *J Phys Chem Lett*[J], 2015, 6(5): 898–907.
- [7] Zhang Weihao(张玮皓), Peng Xiaochen(彭晓晨), Feng Xiaodong(冯晓东). *Electronic Components and Materials*(电子元器件与材料)[J], 2014, 33(8): 7–11.
- [8] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2009, 131(17): 6050–6051.
- [9] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. *Nanoscale*[J], 2011, 3: 4088–4093.
- [10] Robert F. *Science*[J], 2014, 344(6183): 458.
- [11] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. *Science*[J], 2015, 348(6240): 1234–1237.
- [12] Stranks S D, Snaith H J. *Nature Nanotechnology*[J], 2015, 10: 391–402.
- [13] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. *Nature*[J], 2013, 499: 316–319.
- [14] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2009, 131: 6050–6051.
- [15] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. *Science*[J], 2011, 334(6056): 629–634.
- [16] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. *Sci Rep*[J], 2012, 2(591): 1–7.
- [17] Jeon N J, Seok S I, Grätzel M, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2013, 135: 19087–19090.
- [18] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. *Nature*[J], 2013, 499(7458): 316–319.
- [19] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. *Nature*[J], 2013, 501(7467): 395–398.
- [20] Zhou H, Chen Q, Li G, et al. *Science*[J], 2014, 345: 542–546.
- [21] Ke W J, Fang G J, Wan J W, et al. *Nature Communications*[J], 2015, 6: 6700.
- [22] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. *Nature*[J], 2015, 517: 476–480.
- [23] Nie W Y, Tsai H S, Asadpou R, et al. *Science*[J], 2015, 347(6221): 522–525.
- [24] Li X D, Wang X Y, Zhang W J, et al. *Organic Electronics*[J], 2015, 18: 107–112.
- [25] Zhao D W, Secton M, Park H Y, et al. *Adv Energy Mater*[J], 2015, 5(6): 1401855.
- [26] Sheikh A D, Bera A, Haque M A, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2015, 137: 6–14.
- [27] Quillettes D W, Vorpahl S M, Stranks S D, et al. *Science*[J], 2015, 348: 683–686.
- [28] Wang K, Liu C, Du P C, et al. *Organic Electronics*[J], 2015, 21: 19–26.
- [29] Yan K Y, Long M Z, Zhang T K, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2015, 137(13): 4460–4468.
- [30] Heo J H, Im S H, J H, et al. *Nat Photonics*[J], 2013, 7(6): 486–491.
- [31] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. *Nature Materials*[J], 2014, 13: 897–903.
- [32] Christians J A, Fung R C, Kamat P V. *J Am Chem Soc*[J], 2014, 136: 758–764.
- [33] Wang K C, Jeng J Y, Shen P S, et al. *Sci Rep*[J], 2014, 4: 4756.
- [34] Qin P, Tanaka S, Ito S, et al. *Nature Commun*[J], 2014, 5: 3834.
- [35] Shi J, Dong J, Lv S, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2014, 104: 063901.
- [36] Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. *Science*[J], 2014, 345(6194): 295–298.
- [37] Bai X G, Wang K, Shi Y T, et al. *Acta Phys -Chim Sin*[J], 2015, 31(2): 285–290.
- [38] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, et al. *J Phys Chem Lett*[J], 2014, 5(6): 1004–1011.
- [39] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, et al. *Nat Photonics*[J], 2014, 8: 489–494.
- [40] Noel N K, Stranks S D, Antonio Abate A, et al. *Energ Environ Sci*[J], 2014, 7: 3061–3068.
- [41] Kumar M, Dharani S, Leong W, et al. *Adv Mater*[J], 2014, 26: 7122–7127.
- [42] Sabba D, Mulmudi H K, Prabhakar R R, et al. *J Phys Chem C*[J], 2015, 119(4): 1763–1767.