

**Perovskiitti-aurinkokennoissa käytettävät orgaaniset
materiaalit**

Antti Nurmesjärvi
Kandidaatin tutkielma
2018
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. AURINKOKENNOJEN TOIMINTAPERIAATE	2
3. PEROVSKIITTI-AURINKOKENNOT	3
3.1. Perovskiitti-aurinkokennojen rakenne	3
3.2. Perovskiitti-aurinkokennojen karakterisointiin käytettävät parametrit	6
3.3. Perovskiitti-aurinkokennoissa käytettäviltä orgaanisilta HTL materiaaleilta vaadittavat ominaisuudet	9
3.4. Orgaaniset HTL-materiaalit spiro-OMeTAD:in korvaajina	10
3.4.1. Tiofeeni- ja diketopyrrolopyrrolipohjaiset konjugoituneet polymeerit.....	10
3.4.1.1. <i>Pen et al:n</i> tutkimat polymeerit	10
3.4.1.2. <i>Kwon et al:n</i> tutkimat polymeerit	14
3.4.2. Aryyliamiineilla substituoidut porfyriinit	15
3.4.3. Silolotiofeeni-sidotut metoksitrifenyliamiinit	18
3.4.4. Karbatsoli-pohjainen enamiini	19
3.4.5. 9-fenyyl-karbatsoliin pohjautuvat yhdisteet.....	20
3.4.6. Triatsatrukseeniin pohjautuvat yhdisteet.....	22
3.4.7. Yhteenvedo tehokkaimmista käsitellyistä aurinkokennoista	26
3.5. Perovskiitti-aurinkokennojen haasteet ja tulevaisuus	26
4. YHTEENVETO	29
5. VIITTEET	30

LYHENNELUETTELO

Lyhenne	Selite
CIGS	Copper-Indium-Gallium-Selenide
c-TiO ₂	Compact titanium dioxide
DPP	Diketopyrrolopyrrole
ETL	Electron transporting layer
FA	Formamidium
FB	Forward bias
FF	Fill factor
FTO	Fluorine-doped tin oxide
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HTL	Hole transporting layer
IPCE	Incident photon to current efficiency
ITO	Indium-doped tin oxide
LCOE	Levelized cost of electricity
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m-TiO ₂	Mesoporous titanium dioxide
MA	Methylammonium
OC	Open circuit
PCE	Power conversion efficiency
PSC	Perovskite solar cell
SC	Short circuit

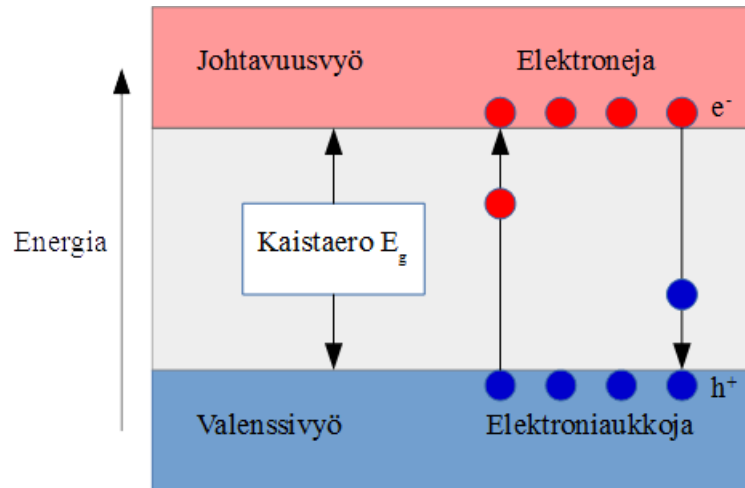
1. JOHDANTO

Aurinkoenergia on yksi mahdollinen ratkaisu maapallon tulevaisuuden energiamuodoksi, sillä auringosta saapuva energia on käytännössä loputonta ja saasteetonta. Vuonna 2017 arvioitiin, että maapallon energiankulutus vuoden aikana oli noin 14 TW, joka on saman verran kuin auringosta saapuu energiaa maapallolle 40 minuutissa.¹ Suurin este aurinkokennojen yleistymiselle tällä hetkellä on hinta. Vuoden 2017 arvion mukaan aurinkoenergia oli noin neljä kertaa kalliimpaa tuottaa kuin esimerkiksi ydinvoimalla tuotettu energia.¹ Mahdolliset tavat madaltaa aurinkoenergian kustannuksia on joko laskea nykyisten aurinkokennoteknologioiden kustannuksia tai kehittää uusia teknologioita. Tässä tutkielmassa perehdytään suhteellisen uuteen, ensimmäisen kerran vuonna 2009 kehitettyyn teknologiaan, jossa aurinkokennon absorboivana materiaalina käytetään perovskiitin kiderakenteen sisältäviä yhdisteitä.

Perovskiitti-aurinkokennot (PSC, engl. Perovskite solar cell) ovat kaikkien aikojen nopeiten kehittynyt aurinkokennoteknologia. PSC-laitteissa voidaan käyttää monia erilaisia yhdisteitä, ja uusia materiaaleja valmistetaan ja tutkitaan paljon. Tässä tutkielmassa keskitytään orgaanisiin materiaaleihin, joita PSC-laitteissa käytetään aukkoja siirtävänä materiaalina.

2. AURINKOKENNOJEN TOIMINTAPERIAATE

Aurinkokennon sisältämä puolijohde absorboi auringon valoa, ja kun säteilyn sisältämä energia ylittää puolijohdemateriaalin kaistaeron, valenssivyön elektronit vastaanottavat valoenergian ja virittyvät johtavuusvyölle. Aukot syntyvät elektronien virittymisestä, ja virta muodostuu näiden liikkua. Tätä voidaan havainnollistaa kuvalla 1. Kun elektroni siirtyy negatiiviselle elektrodille ja aukko siirtyy positiiviselle elektrodille, syntyy sähköenergia.²



Kuva 1. Elektronin ja aukon syntymä puolijohteen virittyessä aurinkokennossa.¹

Aurinkokennot jaotellaan niissä käytettävien puolijohdemateriaalien mukaan. Tällä hetkellä yleisin puolijohde aurinkokennoissa on pii. Piikide-aurinkokennoilla saavutetaan korkea hyötysuhde, mutta niiden valmistaminen on kallista, mikä on yksi syy muiden aurinkokennotekniikoiden kehittämiseen. Muita aurinkokennoja ovat muun muassa orgaaniset aurinkokennot, ohutkalvo-aurinkokennot, väriherkistetyt aurinkokennot ja perovskiitti-aurinkokennot. Tässä tutkielmassa käsitellään perovskiitti-aurinkokennoja, ja erityisesti niissä käytettäviä orgaanisia materiaaleja.

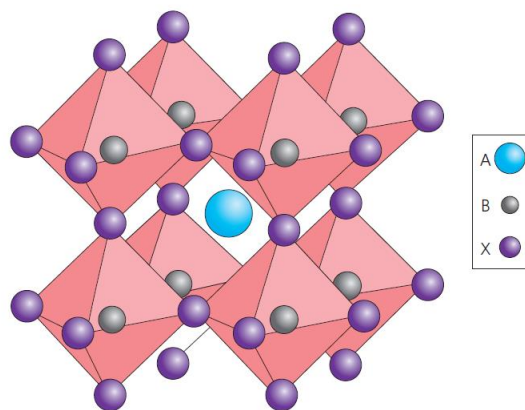
Aurinkoenergian hyviä puolia ovat saasteettomuus, äänettömyys, vähäinen huoltotarve, yksinkertainen ylläpito ja liikkuvien osien vähäinen määrä. Lisäksi niiden käyttämä resurssi, auringon valo, on käytännössä loputonta ja ilmaista.¹ Tällä hetkellä yksi suuri este aurinkoenergian hyödyntämiselle suuremmissa mittakaavassa on hinta.

3. PEROVSKIITTI-AURINKOKENNOT

3.1. Perovskiitti-aurinkokennojen rakenne

Perovskiitti-aurinkokennoilla ei toistaiseksi ole saavutettu yhtä korkeaa hyötysuhdetta kuin esimerkiksi yksikide-piiaurinkokennoilla (25 %), eivätkä ne ole vielä riittävän stabiileja laajamittaiseen kaupallistumiseen. Tästä huolimatta PSC:t ovat tällä hetkellä keskeinen ja suosittu aihe aurinkokennotutkimuksessa, sillä PSC-teknologiassa nähdään suuri potentiaali tulevaisuuden aurinkokennoteknologiana.

Perovskiitti-aurinkokennojen valmistaminen on huomattavasti edullisempaa kuin pii-pohjaisten aurinkokennojen. Perovskiitti-materiaalit voidaan valmistaa edullisesti suoraan liuoksesta, kuten myös orgaaniset aurinkokennot ja väriherkistetyt aurinkokennot. Edellä mainituilla teknologioilla ei olla saavutettu juurikaan yli 10 % hyötysuhteita, toisin kuin PSC-teknologialla, joilla on saavutettu yli 20 % hyötysuhde. PSC-teknologia on kehittynyt lyhyessä ajassa todella nopeasti verrattuna muihin aurinkokennoteknologioihin, sillä orgaanisia aurinkokennoja on kehitetty vuodesta 1986 ja väriherkistettyjä aurinkokennoja vuodesta 1988 alkaen, kun taas ensimmäinen perovskiitti-aurinkokenno valmistettiin vasta vuonna 2009.³

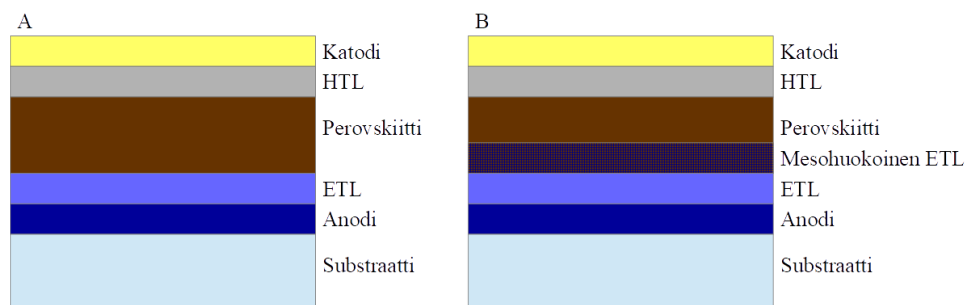


Kuva 2. Perovskiitin kiderakenne.⁶

Perovskiitti on mineraali, joka koostuu kalsiumtitaanaatista (CaTiO_3). Perovskiiteiksi kutsutaan kaikkia sellaisia materiaaleja, joilla on samanlainen kiderakenne ABX_3 kuin kalsiumtitaanaatilla (Kuva 2). Useat yhdisteet muodostavat perovskiitti-kiderakenteen, mutta vain pieni osa niistä absorboi riittävän tehokkaasti valoa ollakseen hyvä materiaali aurinkokennoihin. Perovskiitti-aurinkokennoissa yleisesti käytetty perovskiittimateriaali on orgaaninen-epäorgaaninen hybridi ABX_3 , jossa $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (metyyliammonium, MA) tai $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (formamidinium, FA); $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$ ja $\text{X} = \text{I}^-$, Cl^- tai Br^- . Usein käytetään halogeeneista, jolloin saadaan korkeampi hyötysuhde.^{3, 4} Lyijylle on pyritty löytämään

korvaajia myrkyllisyyden takia. Korvaavia materiaaleja voivat olla esimerkiksi sellaiset, joissa käytetään lyijyn sijasta osittain tai kokonaan tinaa.⁵

Ensimmäiset perovskiiitti-aurinkokennot kehitettiin vuonna 2009, kun metyyliammonium-lyijyhalidia ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) käytettiin puolijohdeena väriherkistetyssä aurinkokennossa.⁷ Ensimmäiset perovskiiitti-aurinkokennot olivat hyvin epästabiileja johtuen väriherkistetyissä aurinkokennoissa käytettävistä elektrolyyttiliuoksista, sillä $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ hajoaa kosteissa olosuhteissa helposti.⁸ Ensimmäisen PSC:n hyötysuhde oli 3,8 %, ja vuoteen 2011 mennessä korkein hyötysuhde oli 6,5 %.⁹ Vuonna 2012 valmistettiin ensimmäiset kokonaan kiinteät perovskiiitti-aurinkokennot, jotka olivat aikaisempaa stabiilimpia, ja niillä saatiin 11 %:n hyötysuhde.¹⁰ Tässä vaiheessa perovskiiitti-aurinkokennot alkoivat kehittyä nopeasti, ja alettiin luoda erilaisia perovskiiitti-aurinkokennoja useilla erilaisilla rakenteilla.¹¹ Tässä tutkielmassa keskitytään kahdenlaisiin aurinkokennoihin. Sellaisiin, joissa on käytetty n-i-p -rakennetta, ja sellaisiin, joissa on lisäksi mesohuokoinen elektroneja siirtävä kerros (engl. electron transporting layer, ETL) (Kuva 3). Mesohuukoisen kerroksen uskotaan parantavan aurinkokennon hyötysuhdetta ja vähentävän hystereesiä. Erään tutkimuksen mukaan hiukkaskoko 36 nm on optimaalinen ja johtaa parhaaseen hyötysuhteeseen.¹²

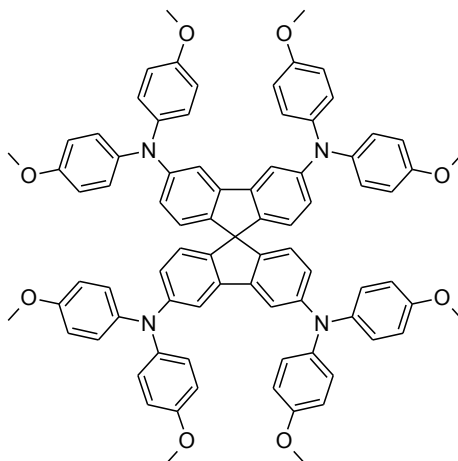


Kuva 3. Tutkielmassa käsiteltävät perovskiiitti-aurinkokennojen rakenteet. A) n-i-p rakenne B) Mesohuukoisen ETL-kerroksen sisältävä rakenne

Aurinkokennon A kerrokset alhaalta ylöspäin ovat 1. substraatti, 2. anodi, 3. tiivis ETL, 4. perovskiiitti, 5. aukkoja siirtävä kerros (engl. hole transporting layer, HTL) ja 6. katodi. Aurinkokennon B rakenne on muuten samalainen, mutta siinä on lisäksi tiiviin ETL:n pinnalla kerros mesohuukoista ETL-materiaalia.

PSC:n alimmainen kerros on substraatti, eli pinta, jonka päälle aurinkokenno on rakennettu. Tyypillisesti substraatti on lasia, mutta myös muita materiaaleja, kuten taipuisaa PET-muovia, on käytetty. Yleisimmät anodimateriaalit ovat fluorilla tai indiumilla käsitelty tinaoksidi (engl. fluorine-doped tin oxide, FTO ja indium-doped tin oxide, ITO). ETL materiaalina käytetään yleensä titaanioksidia (TiO_2) tai sinkkioksidia (ZnO), mutta myös

muita materiaaleja käytetään.^{13, 14} ETL:n tehtävänä on kuljettaa elektroneja, mutta estää elektroniaukkojen siirtyminen.⁴ Perovskiittina käytetään erilaisia epäorgaaninen-orgaaninen hybridejä, joilla on perovskiitin kiderakenne. Yleisimmät PSC-laitteissa käytettävät perovskiitit ovat metyyliammonium-lyijyhalidit ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, jossa $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), mutta myös muita perovskiitteja käytetään. HTL-materiaalina käytetään yleensä jotain konjugoitunutta orgaanista yhdistettä, joka pystyy siirtämään tehokkaasti elektroniaukkoja. Katodina käytetään yleensä kultaa tai alumiinia. Eri kerrosten paksuudet ovat 60–600 nm.



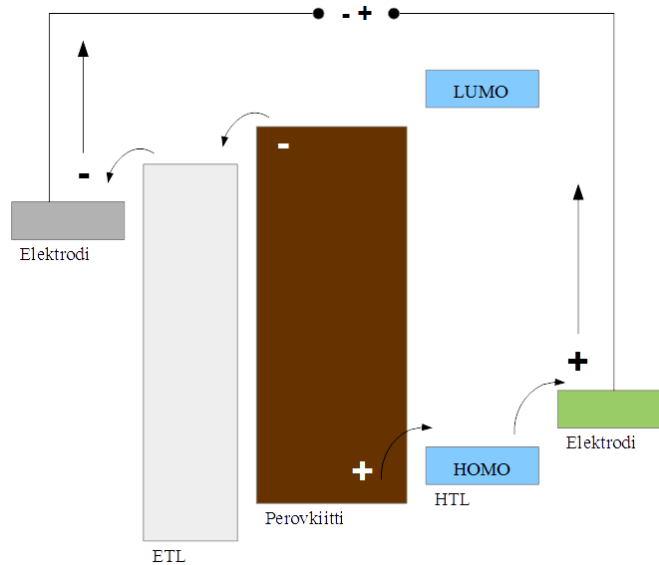
1

Kuva 4. Spiro-OMeTAD:n (1) rakennekaava

Yleisin HTL materiaali on Spiro-OMeTAD (yhdiste 1, kuva 4). Sitä käyttämällä on saavutettu yli 20 % hyötysuhde.¹⁵ Sen valmistaminen on kuitenkin haastavaa ja kallista verraten muihin orgaanisiin yhdisteisiin, mikä nostaa aurinkokennojen kustannuksia.¹⁶ Lisäksi spiro-OMeTAD:iin lisätään lähes aina seostusaineita (doping) ominaisuuksien, kuten sähkönjohtavuuden, parantamiseksi. Seostusaineilla voidaan parantaa aurinkokennojen ominaisuuksia, mutta niiden käyttö nostaa kustannuksia. Lisäksi joidenkin tutkimusten mukaan seostusaineiden käyttö voi heikentää aurinkokennojen pitkäaikaista stabiilisuutta.¹⁷ Muita yhdisteitä kuin spiro-OMeTAD käyttämällä on saatu aikaiseksi stabiilimpia aurinkokennoja. Tässä tutkielmassa keskitytään sellaisiin materiaaleihin, joilla voitaisiin korvata spiro-OMeTAD:n käyttö HTL-materiaalina perovskiitti-aurinkokennoissa. HTL materiaalien ominaisuuksia käsitellään luvussa 3.3 ja HTL-materiaaleja luvussa 3.4.

Perovskiitti-aurinkokennon toimintaperiaate voidaan kuvata seuraavilla vaiheilla: (1) fotonien absorptio perovskiitissa, (2) elektronien ja aukkojen muodostuminen, (3) elektronien ja aukkojen siirtyminen perovskiitista elektroneja ja aukkoja siirtäviin kerrokseen,

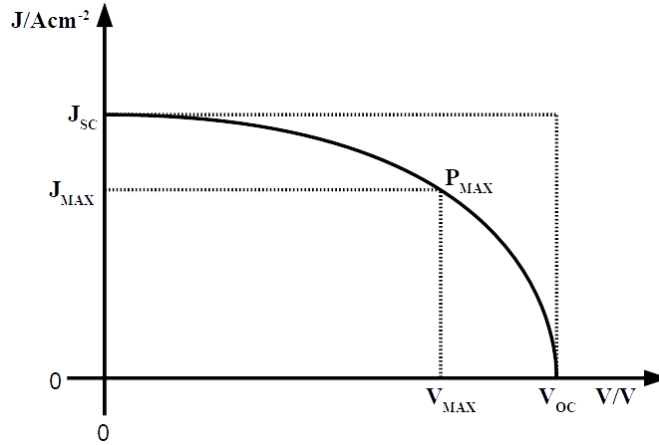
(4) elektronien ja aukkojen siirtyminen ETL:ssa ja HTL:ssa kohti elektrodeja, (5) varauksen keräys elektrodeilla.¹⁸ Kuvassa 5 on esitetty energiatasodiagrammi, joka kuvastaa elektronien ja aukkojen siirtymistä PSC-laitteessa.



Kuva 5. Energiatasodiagrammin yleinen malli perovskiitti-aurinkokennolle

3.2. Perovskiitti-aurinkokennojen karakterisointiin käytettävät parametrit

Yleisin parametri, jota aurinkokennoista käytetään, on hyötysuhde (engl. power conversion efficiency, PCE, η). Hyötysuhde kertoo, kuinka suuren osan auringon säteilystä aurinkokenno pystyy muuttamaan sähköenergiaksi. Aurinkokennojen hyötysuhteet johdetaan yleensä sähkövirta-jännite kuvaajista, jotka mitataan standardi-olosuhteissa, joissa valonlähteen säteilyvoimakkuus on 1000 W m^{-2} ja mittaustemperatuurina on $25 \text{ }^\circ\text{C}$.² Mittausten rajoina ovat suljetun piirin virta (engl. short-circuit current, J_{SC}) ja avoimen piirin jännite (engl. open circuit voltage, V_{OC}). J_{SC} ilmoitetaan yleensä neliösenttimetriä kohden (mA cm^{-2}). Aurinkokennoista mitataan kennon elektrodien välinen jännite-ero ja virran suuruus välillä $0 \text{ V} - V_{OC}$. Tästä saadaan kennon hyötysuhde kaavalla (1), jossa P_0 on tulevan säteilyn voimakkuus ja P_{max} on suurimman J-käyrän sisälle mahtuvan suorakulmion pinta-ala. Lisäksi käytetään termiä täyttymiskerroin (engl. fill factor, FF), joka kuvaa aurinkokennon tehon suhdetta suljetun piirin virran J_{SC} ja avoimen piirin jännitteen V_{OC} tuloon. Täyttöaste lasketaan kaavalla (2). Kuvan 6 kuvaajassa on sähkövirta J jännitteen V funktiona.



Kuva 6. Teoreettinen kuvaaja, jossa on esitetty sähkövirta jännitteen funktiona. Kuvaajaan on merkitty P_{max} , V_{max} , V_{oc} , J_{max} ja J_{sc} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{P_0} \quad (1)$$

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (2)$$

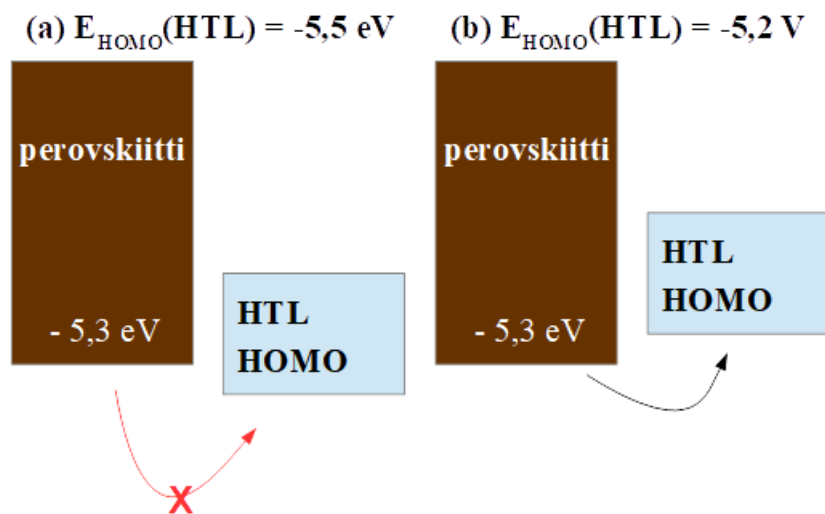
IPCE (engl. incident photon-to-current efficiency) ilmaisee kennon kykyä muuttaa absorboituneet fotonit sähkövirraksi. IPCE siis antaa tietoa kennon kyvystä absorboida valoa, ja kennon kyvystä hyödyntää absorboitu energia sähkövirraksi. IPCE mitataan varausten määrällä aallonpituuden funktiona.¹⁹ Integroimalla IPCE-kuvaaja voidaan arvioida J_{SC} :n arvoa. J_{SC} saadaan IPCE:stä kaavalla (3):

$$J_{SC} = \frac{F \cdot \int (E_{e\lambda} \cdot IPCE) d\lambda}{N_A} \quad (3)$$

jossa F on Faradayn vakio ($C \text{ mol}^{-1}$), N_A on Avogadron vakio (mol^{-1}), $E_{e\lambda}$ on auringon spektrinen säteily ($W \text{ m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$). Mikäli IPCE:n kautta laskettu J_{SC} :n arvo eroaa merkittävästi mitatusta arvosta, voidaan olettaa, että mittauksessa on tapahtunut virhe. Zimmerman ym. pitää kynnyksenä 20 prosentin eroa lasketussa ja mitatussa J_{SC} -arvossa.²⁰

HTL- ja ETL-materiaaleista ja perovskiteista määritetään korkeimman miehitetyn molekyyliorbitaalin (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) ja matalimman miehittämättömän molekyyliorbitaalin (engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) energiatasot. Niiden avulla voidaan arvioida yhdisteiden toimivuutta erilaisissa aurinkokennojen kerroksissa, ja eri materiaalien yhteensopivuutta. HTL:n E_{HOMO} :n tulee olla perovskiittina käytettävän materiaalin E_{HOMO} :a matalampi, ja ETL:n E_{LUMO} :n tulee olla perovskiittina käytettävän materiaalin E_{LUMO} :a korkeampi. Lisäksi HTL materiaalin E_{LUMO} :n tulee olla perovskiitin E_{LUMO} :a matalampi, ja ETL:n E_{HOMO} :n tulee olla perovskiitin E_{HOMO} :a

korkeampi. Tällöin elektronit siirtyvät ETL:n suuntaan, ja aukot siirtyvät HTL:n suuntaan. Kuvassa 7 on esimerkki tilanteesta (a), jossa HTL:n E_{HOMO} on matalampi kuin perovskiiilla, jolloin aukot eivät siirry perovskiiitista HTL:n suuntaan. Tilanteessa (b) HTL:n E_{HOMO} on sopiva, jolloin aukot siirtyvät HTL:n suuntaan. Myös perovskiiittina käytettävien materiaalien energiatasot ovat erilaisia, joten jotkin HTL-materiaalit ovat yhteensopivia energiatasojen osalta vain tiettyjen perovskiiittimateriaalien kanssa. Materiaalien HOMO- ja LUMO-energiatasoja voidaan kontrolloida lisäämällä seostusaineita, jolloin niiden ominaisuuksia ja yhteensopivuutta muiden käytettävien materiaalien kanssa voidaan saada parannettua.



Kuva 7. a) HTL:n E_{HOMO} on liian korkea, jolloin aukot eivät siirry HTL:n suuntaan. b) HTL:n E_{HOMO} on sopivan matala, jolloin aukot siirtyvät HTL:n suuntaan

HTL-materiaaleista mitataan yleensä myös sähkönjohtavuus ja aukkojen liikkuvuus. Sähkönjohtavuuden ja aukkojen liikkuvuuden avulla voidaan tutkia, voiko tutkittu yhdiste toimia HTL-materiaalina. Näistäkään parametreista ei voida vetää suoria johtopäätöksiä: kaikkein korkein sähkönjohtavuus tai aukkojen liikkuvuus ei suoraan tarkoita sitä, että yhdiste olisi kaikkein paras HTL-materiaali. Myös sähkönjohtavuutta ja aukkojen liikkuvuutta voidaan parantaa lisäämällä sopivia seostusaineita.

Useimmissa tutkimuksissa on pyritty mittaamaan aurinkokennojen stabiilisuutta. Stabiilisuuden tutkiminen on tärkeää, jotta saadaan kehitettyä sellaisia aurinkokennoja, joilla on mahdollisimman pitkä käyttöikä. Yksi suurimpia haasteita perovskiiitti-aurinkokennoissa on kennojen stabiilisuus: kaikkia tekijöitä, jotka kuluttavat PSC:n eri kerroksia, ei vielä tunneta. Pitkäaikaista stabiilisuutta voidaan tutkia mittaamalla aurinkokennon parametreja, etenkin hyötysuhdetta, tietyn ajan välein, esimerkiksi päivittäin kuukauden ajan. Mikäli aurinkokennon hyötysuhde laskee merkittävästi, niin sen pitkäaikainen stabiilisuus on huono.

Aurinkokennon stabiilisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi käytettyjen materiaalien hydrofobisuus: hydrofobiset materiaalit suojaavat aurinkokennojen sisältämää perovskiittia vedeltä, mikä vaikuttaisi johtavan parempaan stabiilisuuteen. Tiedetään, että PSC-laitteissa yleisesti käytettävät perovskiitit, kuten MAPbX_3 ($X = \text{Br}^-, \text{I}^-$), hajoavat kosteissa olosuhteissa muodostaen ammoniumsuoloja.⁸

Tutkimusten perusteella mittausmenetelmät vaikuttavat merkittävästi saatuihin tuloksiin.^{19, 21} Esimerkiksi sähkövirta-jännite mittauksissa pieni muutos mittausnopeudessa tai mittauksen suunta voivat vaikuttaa mittaustuloksiin merkittävästi. Tästä syystä on tärkeää, että julkaisuissa ilmoitetaan mittaustulokset ja mittausolosuhteet mahdollisimman tarkasti, jotta voidaan vertailla eri tutkimuksissa valmistettuja aurinkokennoja mahdollisimman tarkasti keskenään.

3.3. Perovskiitti-aurinkokennoissa käytettäviltä orgaanisilta HTL materiaaleilta vaadittavat ominaisuudet

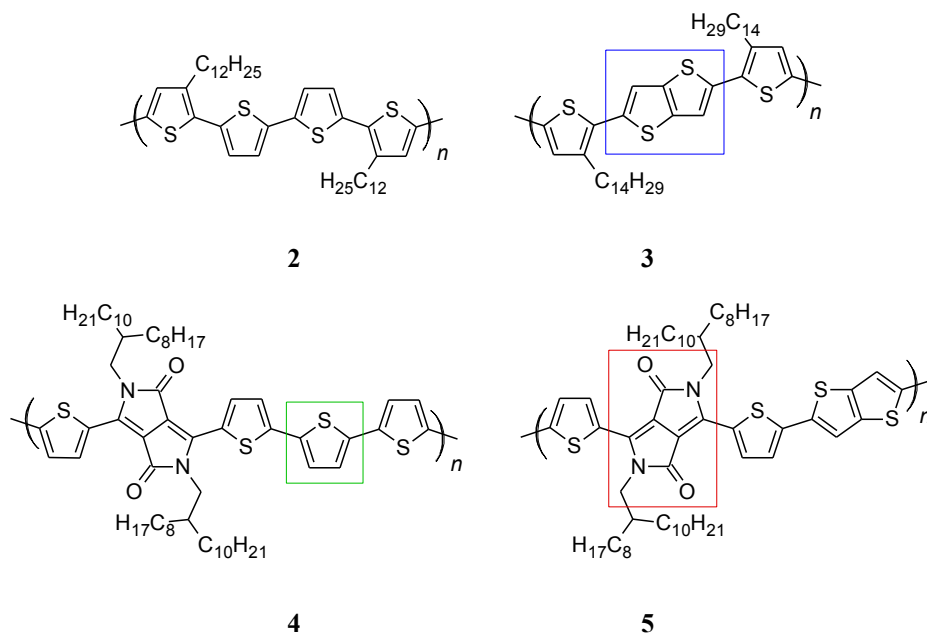
Perovskiitti-aurinkokennoissa käytettävän HTL-materiaalin tehtävänä on siirtää tehokkaasti elektroniaukkoja ja estää elektronien siirtyminen. Tästä syystä sillä on oltava sopivat HOMO- ja LUMO-energiatasot, korkea aukkojen liikkuvuus ja korkea sähkönjohtavuus. HTL:n tulisi toimia hyvin aurinkokennon muiden materiaalien kanssa. Tällä hetkellä suurimmat haasteet PSC-laitteiden kehityksessä ovat aurinkokennojen stabiilisuus ja hinta. Yleinen HTL-materiaali spiro-OMeTAD on kallista valmistaa verrattuna moniin muihin HTL-materiaaleihin, johtuen sen monimutkaisesta synteesistä ja puhdistuksesta.^{14, 16} Spiro-OMeTAD:ia käyttäessä siihen tulee lähes aina lisätä seostusaineita sen ominaisuuksien parantamiseksi. Litium-bis(trifluorometaanisulfonyyli)imidi (Li-TFSI) on yleinen seostusaine, jolla voidaan parantaa HTL-materiaalin sähkönjohtavuutta, aukkojen liikkuvuutta ja muokata E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvoja.¹⁴ Muita HTL-materiaalien seostusaineita ovat muun muassa *tert*-butyyliipyridiini (TBP)²² ja hopea-bis(trifluorometaanisulfonyyli)imidi). (Ag-TFSI)¹⁶ Seostusaineita käytetään myös muiden yhdisteiden kanssa, koska niillä voidaan parantaa HTL:n ominaisuuksia. Seostusaineilla voidaan parantaa HTL-materiaalin ominaisuuksia, mutta ne voivat heikentää aurinkokennon stabiilisuutta pitkällä aikavälillä. Seostusaineiden lisääminen tuo lähes aina lisäkustannuksia, joten useissa tutkimuksissa pyritään valmistamaan sellaisia HTL-materiaaleja, joista saadaan valmistettua tehokkaita PSC-laitteita edullisesti ja ilman seostusaineita.

3.4. Orgaaniset HTL-materiaalit spiro-OMeTAD:in korvaajina

3.4.1. Tiofeeni- ja diketopyrrolopyrrolipohjaiset konjugoituneet polymeerit

3.4.1.1. Pen et al:n tutkimat polymeerit

Shih-Hao Pen *et al.* ovat tutkineet neljän konjugoituneen polymeerin (yhdisteet **2–5**, Kuva 8) käyttöä HTL-materiaalina.¹⁴ Yhdisteistä jokainen sisältää tiofeenin rakenteen, yhdisteet (**4**) ja (**5**) sisältävät lisäksi diketopyrrolopyrrolin (DPP) rakenteen, ja yhdisteet (**3**) ja (**5**) sisältävät lisäksi tienotiofeenin rakenteen.



Kuva 8. Yhdisteiden **2–5** rakennekaavat. Yhdisteeseen (**3**) on merkitty sinisellä tienotiofeenin rakenne, yhdisteeseen (**4**) vihreällä tiofeenin rakenne ja yhdisteeseen (**5**) punaisella DPP:n rakenne.

Tutkimuksessa valmistettujen aurinkokennojen rakenne oli ITO/ZnO/perovskiitti (CH₃NH₃PbI₃)/HTL/Au. Tuloksia on verrattu samoissa olosuhteissa valmistettuihin aurinkokennoihin, joissa HTL materiaalina oli spiro-OMeTAD. Jokaisesta materiaalista valmistettiin aurinkokennoja seostusaineella (Li-TFSI) ja ilman seostusaineita. Lisäksi tutkittiin vaikutuksia, kun kennoon lisättiin C-PCBSD kerros ZnO-kerroksen ja perovskiitin väliin. C-PCBSD kerros estää aukkojen siirtymisen, ja siten parantaa aurinkokennon tehokkuutta. Lisäksi C-PCBSD on hydrofobinen pinta, joka voi parantaa kennon kestävyyttä. C-PCBSD kerroksen vaikutusta tutkittiin vain niillä kolmella aurinkokennorakenteella, joilla saavutettiin korkein hyötysuhde.

Tutkituista yhdisteistä mitattiin sähkönjohtavuus, aukkojen liikkuvuus, E_{HOMO} ja E_{LUMO} . Yhdisteistä valmistetuista aurinkokennoista määritettiin J_{SC} -, V_{OC} - ja FF -arvot sekä hyötysuhde η . Nämä arvot on esitetty taulukoissa 1–3. Lisäksi tutkituista yhdisteistä mitattiin IPCE-spektri, jonka avulla varmistettiin J_{SC} -arvon luotettavuus.

Taulukko 1. Luvussa 3.4.1.1. käsiteltyjen HTL-materiaalien sähkönjohtavuus, aukkojen liikkuvuus, E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvot ilman seostusainetta (2–5) ja seostusaineen kanssa (D2–D5)

HTL	Sähkönjohtavuus / $S\ m^{-1}$	Aukkojen liikkuvuus/ $cm^{-2}\ V^{-1}\ s^{-1}$	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV
2	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	-5,11	-2,97
D2	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	-5,20	-3,06
3	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	-5,26	-3,10
D3	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	-5,38	-3,22
4	2,00	$5,13 \cdot 10^{-1}$	-5,32	-4,00
D4	1,00	$1,68 \cdot 10^{-2}$	-5,31	-3,99
5	6,00	1,11	-5,30	-3,40
D5	2,00	$5,11 \cdot 10^{-2}$	-5,31	-3,41

Seostusaineen lisääminen vaikuttaa aurinkokennon ja HTL-materiaalin ominaisuuksiin. Tiofeenipohjaisissa materiaaleissa (2) ja (3) sähkönjohtavuus ja aukkojen liikkuvuus paranevat huomattavasti. Myös E_{HOMO} ja E_{LUMO} -arvot laskivat molemmilla yhdisteillä noin 0,1 eV:n. DPP:n sisältävillä yhdisteillä (4) ja (5) seostusaineen lisääminen heikensi HTL:n ominaisuuksia. Yhdisteiden sähkönjohtavuus ja aukkojen liikkuvuus laskivat reilusti, mutta olivat silti korkeampia kuin yhdisteillä (2) ja (3). Yhdisteiden (4) ja (5) E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvoissa ei tapahtunut merkittävää muutosta. Näistä yhdisteistä korkeimmat sähkönjohtavuuden ja aukkojen liikkuvuuden arvot ovat yhdisteellä (5). E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvot ovat kaikilla yhdisteillä sopivia toimivalle HTL-materiaalille.

Taulukko 2. Luvussa 3.4.1.1. käsiteltyjen aurinkokennojen parametrit ilman seostusainetta (2–5) ja seostusaineen kanssa (D2–D5 ja D-spiro-OMeTAD)

HTL	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	$FF / \%$	$\eta / \%$
2	8,82	0,93	41,6	3,4
D2	14,23	0,93	51,5	6,8
3	9,16	0,93	51,0	4,4
D3	16,89	0,96	64,6	10,5
4	11,74	0,92	52,7	5,76
D4	8,07	0,93	51,5	3,99
5	14,45	0,96	67,2	9,31
D5	8,24	0,87	60,8	4,36
D-spiro-OMeTAD	18,03	0,97	56,0	9,7

Yhdisteiden (2) ja (3) ominaisuudet paranivat lisäämällä seostusainetta, ja niin paranivat myös niiden aurinkokennojen, joissa niitä käytettiin HTL-materiaaleina. J_{SC} -arvot nousivat reilusti, ja myös FF -arvot ja hyötysuhteet kasvoivat. V_{OC} -arvoissa ei tapahtunut merkittävää muutosta. Yhdisteillä (4) ja (5) seostusaineen vaikutus oli päinvastainen. J_{SC} -arvot laskivat reilusti, ja niin laskivat myös FF -arvot ja hyötysuhde. V_{OC} -arvoissa ei tapahtunut merkittävää muutosta. Valmistetuista aurinkokennoista korkeimmat J_{SC} - ja V_{OC} -arvot saatiin käyttämällä D-spiro-OMeTAD:ia, mutta sillä on matala FF verrattuna muihin tehokkaisiin kennoihin. Valmistetuista aurinkokennoista kolme korkeinta hyötysuhdetta ovat niillä PSC-laitteilla, joissa on käytetty materiaaleja (D3), (5) ja D-spiro-OMeTAD. Näillä kolmella aurinkokennorakenteella tutkittiin C-PCBSD-kerroksen vaikutusta. Yhdisteet (3) ja (5), jotka sisältävät tienotiofeenin rakenteen, ovat parempia HTL-materiaaleja kuin yhdisteet (2) ja (4). Näyttäisi siltä, että tienotiofeeni tutkitun kaltaisten polymeerien rakenteessa parantaa materiaalin toimintaa HTL-materiaalina.

Taulukko 3. Luvussa 3.4.1.1. käsiteltyjen aurinkokennojen parametrit, kun aurinkokennoon on lisätty C-PCBSD kerros.

HTL	Arvo	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	$FF / \%$	$\eta / \%$
D3	Paras	20,07	0,97	65,1	14,1
	Keskiarvo	16,36	1,00	64,3	10,6
5	Paras	19,25	0,92	67,5	12,0
	Keskiarvo	18,10	0,92	66,1	11,0
D-spiro-OMeTAD	Paras	18,0	0,88	64,0	10,2
	Keskiarvo	16,4	0,88	64,0	9,3

Taulukossa 3 on esitetty niiden aurinkokennojen parametrit, joihin on lisätty C-PCBSD kerros. Näistä korkein yksittäisen aurinkokennon hyötysuhde saatiin käyttämällä HTL-materiaalina yhdistettä (**D3**). Paras hyötysuhteen keskiarvo saatiin käyttämällä yhdistettä (**5**). C-PCBSD kerroksen lisääminen paransi tutkittujen aurinkokennojen ominaisuuksia, etenkin yhdisteen (**5**) aurinkokennoilla hyötysuhde nousi huomattavasti (taulukko 2). Ainoastaan D-spiro-OMeTAD:n aurinkokennojen hyötysuhteiden keskiarvo laski verrattuna arvoon ilman C-PCBSD kerrosta.

Taulukko 4. Luvussa 3.4.1.1. käsiteltyjen aurinkokennojen veden kontaktikulmat

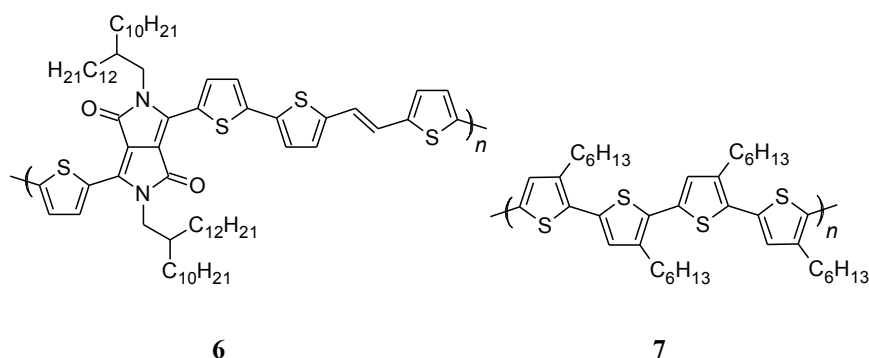
HTL	Veden kontaktikulma $\alpha / ^\circ$
2	101,6
3	100,4
4	90,5
5	102,1
spiro-OMeTAD	66,5

Tässä tutkimuksessa aurinkokennojen pitkäaikaista stabiilisuutta on arvioitu veden kontaktikulmalla, kun HTL:n pinnalle on asetettu pisara deionisoitua vettä (Taulukko 4). Materiaalin hydrofobisuuden kasvaessa myös veden kontaktikulma kasvaa, ja hydrofobisuuden arvioidaan johtavan siihen, että vesi ei pääse yhtä helposti rakenteen sisälle, jolloin HTL suojaa aurinkokennon sisältämää perovskiittia paremmin kosteudelta. Kaikilla neljällä tutkitulla polymeerillä (**2–5**) veden kontaktikulma on huomattavasti suurempi kuin spiro-OMeTAD:lla, eli jokainen tutkituista yhdisteistä on hydrofobisempi kuin spiro-OMeTAD. Tämän voidaan olettaa johtavan parempaan stabiilisuuteen. Veden

kontaktikulman lisäksi kolmelta parhaalta laitteelta on mitattu PCE 24, 48, 72 ja 96 tunnin kuluttua. Spiro-OMeTAD:n hyötysuhde laskee 20 prosenttiin sen alkuperäisestä arvosta, mutta (**D3**):n ja (**5**):n hyötysuhteet pysyvät yli 60 prosentissa alkuperäisistä arvoista. Vaikuttaa siltä, että hydrofobinen HTL-materiaali voi johtaa PSC:n parempaan stabiilisuuteen, mutta 96 tuntia on lyhyt aika tutkia aurinkokennon stabiilisuutta. Mikäli hyötysuhde tippuu näin paljon jo alle 100 tunnin aikana, niin PSC:n stabiilisuus ei ole kovin hyvä.

3.4.1.2. Kwon et al:n tutkimat polymeerit

Young Soo Kwon *et al.* ovat tutkineet tiofeenin ja DPP:n rakenteita sisältäviä HTL materiaaleja.²³ Tässä tutkimuksessa tutkittiin yhdisteitä (**6**) ja (**7**) (Kuva 9) ja niiden soveltuvuutta PSC:n HTL-materiaaliksi. Yhdisteiden toimintaa on verrattu spiro-OMeTAD:n toimintaan.



Kuva 9. Yhdisteiden (**6**) ja (**7**) rakennekaavat

Tutkimuksessa valmistetuissa aurinkokennossa on tiivis titaanioksidikerros (engl. compact TiO₂, c-TiO₂) ja mesohuokoinen titaanioksidikerros (engl. mesoporous TiO₂, m-TiO₂). Aurinkokennojen rakenne on lasi/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskiitti (CH₃NH₃PbI₃)/HTL/Au. Tutkimuksessa valmistetuista aurinkokennoista mitattiin J_{SC} -, V_{OC} - ja FF -arvot sekä hyötysuhde (Taulukko 5). HTL-materiaaleista ei ole ilmoitettu muita arvoja, kuin että yhdisteen (**6**) $E_{HOMO} = -5,4$ V ja yhdisteen (**7**) $E_{HOMO} = -5,1$ V. HOMO-energiatasojen perusteella molemmat yhdisteet soveltuvat HTL-materiaaleiksi.

Taulukko 5. Luvussa 3.4.1.2. käsiteltyjen aurinkokennojen parametreja

HTL	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	$FF / \%$	$\eta / \%$
6	14,4	0,85	74,9	9,2
7	14,0	0,62	72,2	6,3
Spiro-OMeTAD	14,3	0,85	62,5	7,6

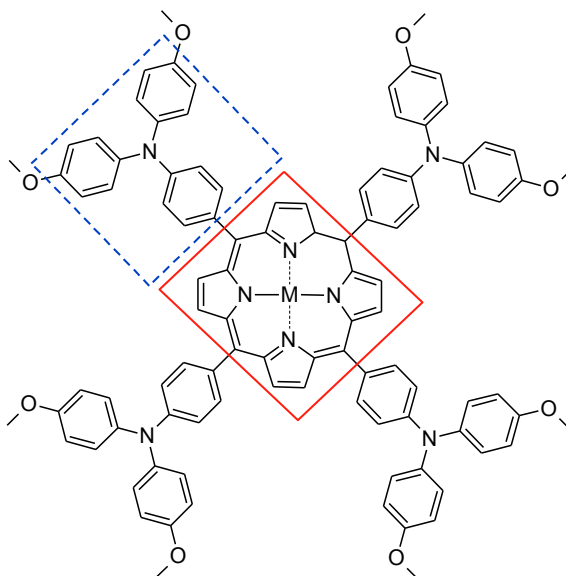
Tutkimuksessa valmistetuista aurinkokennoista korkeimmat J_{SC} -, V_{OC} - ja FF -arvot sekä korkein hyötysuhde saatiin käyttämällä HTL-materiaalina yhdistettä (**6**). Kennojen J_{SC} -arvoissa ei ole merkittävää eroa, mutta yhdisteen (**7**) aurinkokennon V_{OC} -arvo on merkittävästi muita kennoja pienempi, kun taas spiro-OMeTAD:n aurinkokennon FF on merkittävästi muita kennoja alhaisempi.

Aurinkokennojen pitkäaikaista stabiilisuutta on arvioitu veden kontaktikulmilla. Veden kontaktikulma spiro-OMeTAD:n pinnalla vaihtelee kirjallisuudessa välillä 66° – 80° .^{14, 23, 24} Yhdisteiden (**6**) ja (**7**) pinnalla veden kontaktikulma on 105° , joten tutkittavat yhdisteet ovat huomattavasti hydrofobisempia kuin spiro-OMeTAD. Aurinkokennojen stabiilisuutta testattiin pitämällä valmistettuja aurinkokennoja huoneenlämmössä huoneilmassa 1000 h ajan. Spiro-OMeTAD:n sisältävän aurinkokennon hyötysuhde laski 28 prosenttia, mikä johtui pääasiassa J_{SC} -arvon pienenemisestä. Yhdisteistä (**6**) ja (**7**) valmistetut aurinkokennot säilyttivät hyötysuhteensa lähes täysin samoina 1000 tunnin ajan. Näyttäisi siltä, että HTL-materiaalien hydrofobisuus parantaa tässäkin tapauksessa aurinkokennon stabiilisuutta.

3.4.2. Aryyliamiineilla substituoidut porfyriinit

Chen ym. on valmistanut kaksi kompleksiyhdistettä (yhdisteet **8** ja **9**, kuva 10) ja tutkinut niiden käyttöä HTL-materiaalina PSC-laitteissa ilman lisättyjä seostusaineita.²⁵ Yhdisteissä porfiinin rakenteeseen on liittynyt neljä 4,4'-dimetoksitrifenyliamiini-ryhmää, ja lisäksi yhdisteessä (**8**) on keskusionina Cu^{2+} , ja yhdisteessä (**9**) keskusionina Zn^{2+} . Valmistettujen yhdisteiden ominaisuuksia verrattiin spiro-OMeTAD:iin. Tutkimuksessa valmistettujen aurinkokennojen rakenne oli lasi/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskiitti/HTL/Au, ja perovskiittina käytettiin $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$:a. Yhdisteitä (**8**) ja (**9**) voidaan valmistaa kohtuullisen edullisista lähtöaineista verraten yksinkertaisella synteessillä, minkä vuoksi niiden käyttöä HTL-materiaalina on perusteltua tutkia. Vastaavanlaisella rakenteella, jossa porfiiniin on liittynyt erilaisia ryhmiä, on valmistettu HTL-materiaaleja myös Chou ym.

tutkimuksessa, mutta siinä valmistettujen yhdisteiden synteesi ja rakenne on huomattavasti monimutkaisempi.²⁶



8. M = Cu²⁺

9. M = Zn²⁺

Kuva 10. yhdisteiden **8** ja **9** rakennekaava. Kuvassa merkitty sinisellä katkoviivalla trifenyyliamiinin rakenne, ja punaisella viivalla porfiinin rakenne

Taulukko 6. Luvussa 3.4.2. käsiteltävien aurinkokennojen HTL-materiaalien aukkojen liikkuvuus, E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvot

HTL	Aukkojen liikkuvuus / cm ⁻² V ⁻¹ s ⁻¹	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV
8	2,89 · 10 ⁻⁴	-5,37	-3,40
9	3,06 · 10 ⁻⁴	-5,29	-3,35
Spiro-OMeTAD	1,58 · 10 ⁻⁴	-5,22	-2,28

Tutkituista yhdisteistä mitattiin aukkojen liikkuvuus, E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvot (taulukko 6). Sekä (**8**):n että (**9**):n aukkojen liikkuvuus on korkeampi, ja E_{HOMO} ja E_{LUMO} ovat matalampia kuin spiro-OMeTAD:lla. Ero on merkittävä ainoastaan E_{LUMO} -arvoissa, joka on tutkittavilla yhdisteillä huomattavasti matalampi. Näiden arvojen perusteella molemmat tutkittavat yhdisteet vaikuttavat soveltuvan HTL-materiaaleiksi.

Taulukko 7. Luvussa 3.4.2. käsiteltävien aurinkokennojen parametreja

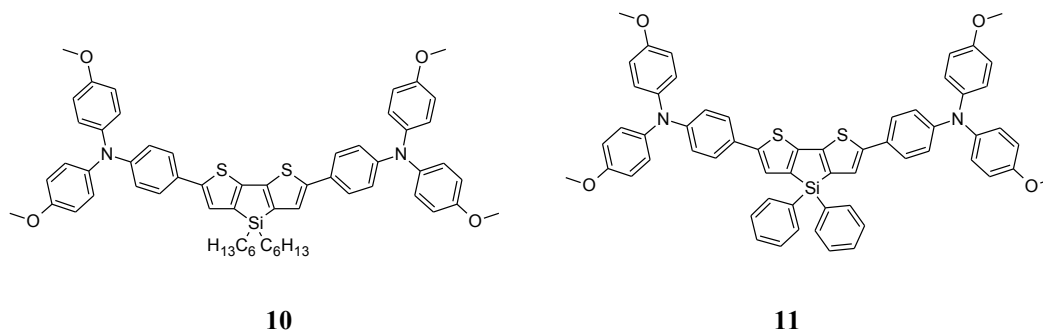
HTL	Mittauksen suunta	J_{SC} / mA cm ⁻²	Integroitu J_{SC} / mA cm ⁻²	V_{OC} / V	FF / %	η / %
8	FB-SC	21,61	20,52	1,07	66,3	15,4
	SC-FB	21,57		1,07	58,8	13,6
	Keskiarvo	21,59		1,07	62,6	14,5
9	FB-SC	22,69	21,75	1,10	71,3	17,8
	SC-FB	22,46		1,08	65,9	16,0
	Keskiarvo	22,58		1,09	68,6	16,9
Spiro-OMeTAD	FB-SC	22,42	21,73	1,11	74,9	18,6
	SC-FB	21,68		1,07	69,3	16,1
	Keskiarvo	22,04		1,09	72,1	17,4

Tässä tutkimuksessa valmistetuilla aurinkokennoilla mittauksen suunta vaikuttaa merkittävästi tuloksiin. Taulukossa 7 on esitetty aurinkokennojen J_{SC} -, V_{OC} - ja FF -arvot sekä hyötysuhde η . Arvot on mitattu suuntiin FB-SC ja SC-FB, ja lisäksi on ilmoitettu mittaustulosten keskiarvot. Kaikilla aurinkokennoilla saatiin korkeampi hyötysuhde mittaamalla suuntaan FB-SC. Lisäksi taulukossa 7 on ilmoitettu IPCE-mittauksista johdettu integroitu J_{SC} -arvo, joka on kaikilla kolmella aurinkokennolla riittävän lähellä mitattua J_{SC} -arvoa. Tuloksia käsiteltäessä tässä tutkielmassa käytetään keskiarvoja. Aurinkokennoista korkein J_{SC} -arvo saatiin käyttämällä yhdistettä (9), ja korkein FF saatiin spiro-OMeTAD:lla. V_{OC} -arvoissa ei ole merkittäviä eroja. Tehokkain aurinkokenno valmistettiin käyttämällä spiro-OMeTAD:ia, ja tutkituista yhdisteistä (9) oli parempi HTL-materiaali kuin yhdiste (8).

HTL-materiaaleihin (9) ja spiro-OMeTAD pohjautuvien aurinkokennojen pitkäaikaisstabiiliutta mitattiin pitämällä niitä 30 päivän (=720 h) ajan olosuhteissa, joissa lämpötila oli 20–25 °C ja ilmankosteus 40–45%. Yhdisteeseen (9) pohjautuvan kennon hyötysuhde pysyi noin 85 prosentissa alkuperäisestä arvosta, kun spiro-OMeTAD-pohjaisten laitteiden PCE laski 45 prosenttiin alkuperäisestä arvosta. Yhdisteestä (9) valmistettu aurinkokenno osoittautui siis huomattavasti stabiilimmaksi.

3.4.3. Silolotiofeeni-sidotut metoksitrifenyyliamiinit

Eräissä tutkimuksissa²⁷ valmistettiin kaksi HTL-materiaalia (Yhdisteet **10** ja **11**, Kuva 11), ja tutkittiin niiden soveltumista perovskiitti-aurinkokennoihin. Yhdisteillä on samanlainen runko, johon on liittyneenä kaksi substituenttia, jotka on yhdisteessä (**10**) heksyyli-ryhmiä, ja yhdisteessä (**11**) fenyyliryhmiä. Tutkittujen aineiden soveltuvuutta HTL-materiaaliksi verrattiin spiro-OMeTAD:iin. Valmistettujen aurinkokennojen rakenne on lasi/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perovskiitti (MAPbI₃)/HTL/Au.



Kuva 11. Yhdisteiden **10** ja **11** rakennekaavat

Taulukko 8. Luvussa 3.4.4. käsiteltävien HTL-materiaalien E_{HOMO} ja E_{LUMO} -arvot

HTL	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV
10	-5,16	-2,73
11	-5,17	-2,80

Tässä tutkimuksessa ei ole ilmoitettu HTL-materiaalien aukkojen liikkuvuutta tai sähkön johtavuutta. Yhdisteiden (**10**) ja (**11**) E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvoissa ei ole merkittävää eroa. Näiden arvojen perusteella molemmat yhdisteet ovat käyttökelpoisia HTL-materiaaleja.

Taulukko 9. Luvussa 3.4.4. käsiteltävien aurinkokennojen parametreja

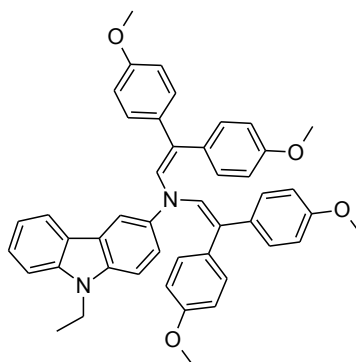
HTL	J_{SC} / mA cm ⁻²	V_{OC} / V	FF / %	η / %	P_0 / mW cm ⁻²
10	16,8	0,96	72	11,7	100,0
11	19,4	0,97	72	13,5	99,9
Spiro-OMeTAD	19,4	1,02	76	15,2	98,0

Taulukossa 9 on esitetty valmistettujen aurinkokennojen J_{SC} -, V_{OC} -, FF -arvot, hyötysuhde, ja lisäksi valon intensiteetti P_0 . Tässä tutkimuksessa korkeimmat J_{SC} -, V_{OC} -, FF -arvot ja hyötysuhde saatiin käyttämällä spiro-OMeTAD:ia HTL-materiaalina. Yhdiste (**11**)

on tutkituista yhdisteistä parempi HTL-materiaali, eli yhdisteen (**11**) sisältämät fenyyliryhmät parantavat materiaalin ominaisuuksia verrattuna yhdisteen (**10**) sisältämiin heksyyli-ryhmiin. Yhdisteestä (**11**) valmistetulla PSC-laitteella saatiin lähes yhtä korkea hyötysuhde kuin spiro-OMeTAD:lla, joten sen kaltaisten yhdisteiden jatkotutkiminen on perusteltua. Valmistettujen aurinkokennojen pitkäaikais-stabiilisuudesta ei mainita tutkimuksessa mitään.

3.4.4. Karbatsoli-pohjainen enamiini

Esäässä tutkimuksessa¹⁶ tutkittiin yhdisteen (**12**) (kuva 12) käyttöä HTL-materiaalina kolmessa erilaisessa PSC-laitteessa, ja yhdisteen ominaisuuksia verrattiin spiro-OMeTAD:iin. Yhdiste (**12**) valmistettiin yksivaiheisella synteesillä edullisista ja hyvin saatavilla olevista raaka-aineista, ilman kalliita katalyyttejä tai monimutkaisia puhdistuksia, joten se on verraten hyvin edullinen HTL-materiaali.



12

Kuva 12. Yhdisteen **12** rakennekaava¹⁶

Taulukko 10. Luvussa 3.4.4 käsiteltävien aurinkokennojen parametreja.

HTL	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	$FF / \%$	$\eta / \%$
A-12	22,5	1,07	74	17,8
A-Spiro-OMeTAD	22,7	1,09	75	18,6
B-12	22,1	1,02	75	16,9
B-Spiro-OMeTAD	22,5	1,05	73	17,3
C-12	18,0	1,15	66	13,7
C-Spiro-OMeTAD	17,8	1,16	68	14,0

Aurinkokennojen A-C rakenteet:

A) lasi/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/FA_{0,85}MA_{0,15}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})₃/HTL/Au

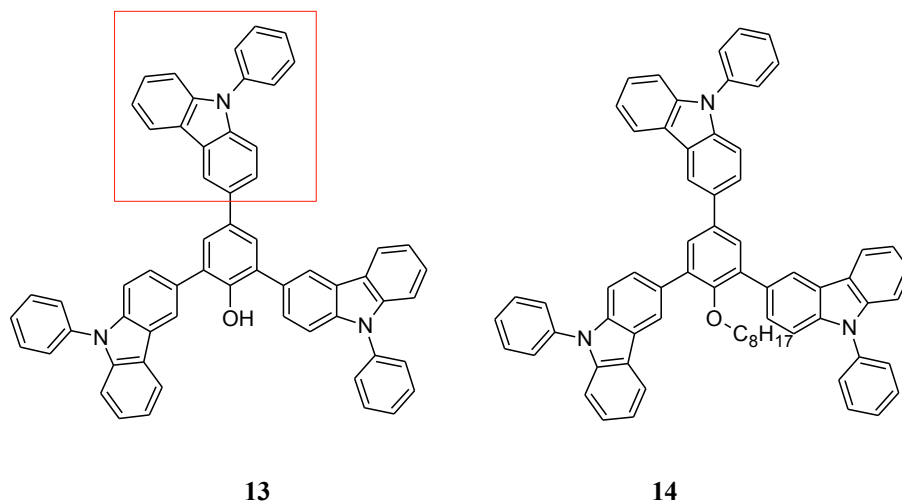
B) lasi/FTO/SnO₂/C₆₀/MAPbI_xCl_{3-x}/HTL/Au

C) lasi/FTO/SnO₂/C₆₀/FA_{0,83}CS_{0,17}Pb(I_{0,6}Br_{0,4})₃/HTL/Au

Tässä tutkimuksessa on verrattu kolmea eri aurinkokennorakennetta (Taulukko 10). Tulosten perusteella rakennetta A käyttämällä saadaan korkeimmat hyötysuhteet sekä yhdisteellä (**12**), että spiro-OMeTAD:illa. **A-12** kennolla saatu hyötysuhde $\eta = 17,8 \%$ on hyvä tulos, ja osoittaa sen, että yhdiste (**12**) on hyvä vaihtoehto HTL-materiaaliksi. Rakenteen A lisäksi myös kennorakenteella B saadaan korkea hyötysuhde. Rakenteella C saatiin kaikkein korkeimmat V_{OC} -arvot, mutta kaikki muut arvot, mukaan lukien hyötysuhde, olivat selkeästi heikompia kuin muilla kennorakenteilla. Tutkimuksessa valmistettujen aurinkokennojen pitkäaikaista stabiilisuutta ei ole tutkittu.

3.4.5. 9-fenyyl-karbatsoliin pohjautuvat yhdisteet

Tutkimuksessa²² valmistettiin kaksi HTL-materiaalia (yhdisteet **13** ja **14**, kuva 13), ja tutkittiin niiden toimintaa PSC:n HTL-materiaalina. Yhdisteissä on samanlainen runko, mutta yhdisteessä (**13**) happeen on liittynyt vety, ja yhdisteessä (**14**) happeen on liittynyt C₈H₁₇-ryhmä. Tutkimuksessa valmistettujen kennojen rakenne on lasi/FTO/TiO₂/perovskiitti/HTL/Au. Valmistetuissa aurinkokennoissa perovskiittina käytettiin yhdistettä (FAI)_{0,81}(PbI₂)_{0,85}(MAPbBr₃)_{0,15}, sillä tutkittavien yhdisteiden E_{HOMO} -arvot sopivat paremmin yhteen sen kanssa kuin esimerkiksi MAPbI₃:n kanssa.



Kuva 13. Yhdisteiden (13) ja (14) rakennekaavat. Yhdisteeseen (13) on merkitty punaisella viivalla 9-fenyyl-karbotsolin rakenne.

Taulukko 11. Luvussa 3.4.5 käsitellyjen HTL-materiaalien parametreja

HTL	Aukkojen liikkuvuus $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV
13	$5,85 \cdot 10^{-6}$	-5,47	-2,02
14	$2,56 \cdot 10^{-7}$	-5,56	-2,11
Spiro-OMeTAD	$8,65 \cdot 10^{-5}$	-5,09	-2,12

Taulukossa 11 on esitetty yhdisteiden (13), (14) ja spiro-OMeTAD:n aukkojen liikkuvuus, E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvot. Tutkittavien yhdisteiden aukkojen liikkuvuus on moniin muihin tässä tutkielmassa käsiteltäviin yhdisteisiin alhainen. Molemmilla tutkittavilla yhdisteillä on huomattavasti matalammat E_{HOMO} -arvot kuin Spiro-OMeTAD:lla. Matalien E_{HOMO} -arvojen vuoksi perovskiitti-materiaalina ei voida käyttää yleisesti käytettyä MAPbI_3 :a, jonka $E_{HOMO} \approx -5,4$ eV. Käytetyn perovskiitin, $(\text{FAI})_{0,81}(\text{PbI}_2)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$, $E_{HOMO} = -5,65$ eV, joka on matalampi kuin tutkituilla yhdisteillä (13) ja (14).

Taulukko 12. Luvussa 3.4.5. tarkasteltavien PSC-laitteiden parametreja.

HTL	Skannauksen suunta	$J_{SC} / \text{mA cm}^2$	V_{OC} / V	$FF / \%$	$\eta / \%$
13	FB-SC	23,15	1,07	66,7	16,97
	SC-FB	23,09	1,06	63,1	15,68
	Keskiarvo	23,12	1,07	64,9	16,33
14	FB-SC	22,38	1,09	61,4	15,28
	SC-FB	22,35	1,09	57,5	14,22
	Keskiarvo	22,37	1,09	59,5	14,75
Spiro-OMeTAD	FB-SC	21,39	0,96	63,1	13,26
	SC-FB	21,40	0,96	56,0	11,87
	Keskiarvo	21,40	0,96	59,6	12,57
D-spiro-OMeTAD	FB-SC	23,10	1,11	72,6	18,85
	SC-FB	23,14	1,09	62,4	15,99
	Keskiarvo	23,12	1,10	67,5	17,42

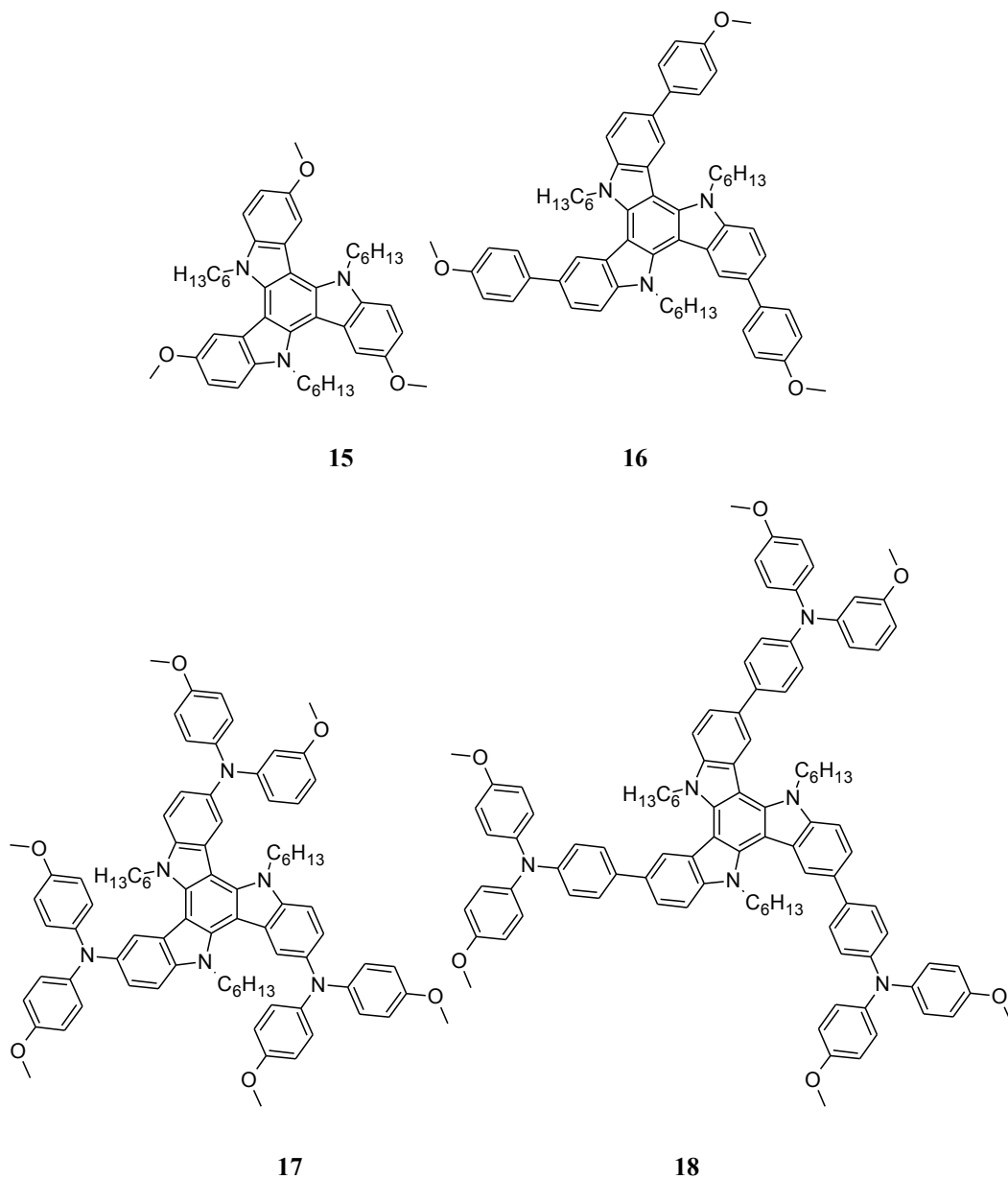
Tutkimuksessa valmistetuista aurinkokennoista korkein hyötysuhde saatiin käyttämällä spiro-OMeTAD:ia, johon oli lisätty seostusainetta (taulukko 12). Tutkittuihin yhdisteisiin ei lisätty seostusaineita, ja niistä valmistetuilla aurinkokennoilla saatiin korkeampi hyötysuhde kuin seostusaineettomalla spiro-OMeTAD:lla. Yhdisteellä (**13**) saatiin korkeampi hyötysuhde ja korkeammat J_{SC} - ja FF -arvot kuin yhdisteellä (**14**), joten se oli tutkittavista aineista parempi HTL-materiaali. Myös tässä tutkimuksessa on saatu korkeammat hyötysuhteiden arvot suorittamalla mittaukset FB-SC-suuntaan kuin SC-FB-suuntaan.

Aurinkokennojen pitkäaikais-stabiilisuutta tutkittiin 720 h ajan. Yhdisteiden (**13**) ja (**14**) aurinkokennojen hyötysuhteet laskivat noin 13 prosenttia alkuperäisestä arvosta, ja seostusaineellisen spiro-OMeTAD:n aurinkokennon hyötysuhde laski 40 prosenttia. Yhdisteistä (**13**) ja (**14**) valmistetut aurinkokennot osoittautuivat huomattavasti stabiilimmiksi kuin D-spiro-OMeTAD:sta valmistetut.

3.4.6. Triatsatrukseeniin pohjautuvat yhdisteet

Eräissä tutkimuksissa²⁸ valmistettiin neljä orgaanista yhdistettä (yhdisteet **15–18**, kuva 14), joiden toimintaa PSC:n HTL-materiaalia tutkittiin, ja yhdisteiden toimintaa verrattiin spiro-OMeTAD:n toimintaan. Yhdisteet on valmistettu samanlaisella synteesillä, mutta eri lähtöaineista, jolloin niihin on saatu liitettyä erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Jokainen

yhdiste sisältää triatsatrukseeni-ytimen, jonka kolmeen typpi-atomiin on liitetty C₆H₁₃-ryhmät. Lisäksi jokaiseen yhdisteeseen on liitetty erilaisia funktionaalisia ryhmiä, esimerkiksi yhdisteeseen (15) on liitetty kolme metoksi-ryhmää. Kaikkiin tutkimuksessa valmistettuihin HTL-materiaaleihin lisättiin Li-TFSI:tä seostusaineeksi. Aurinkokennojen rakenne oli lasi/FTO/TiO₂/perovskiitti/HTL/Au, jossa perovskiittina käytettiin yhdistettä (FAPbI₃)_{0,85}(MAPbBr₃)_{0,15}. Tutkittavien HTL-materiaalien aukkojen liikkuvuus, E_{HOMO} - ja E_{LUMO} -arvot on esitetty taulukossa 13.



Kuva 14. Yhdisteiden 15–18 rakennekaavat

Taulukko 13. Luvussa 3.4.6 käsiteltävien HTL materiaalien parametreja

HTL	Aukkojen liikkuvuus / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{LUMO}} / \text{eV}$
15	$5 \cdot 10^{-4}$	-4,60	-0,46
16	$2,8 \cdot 10^{-5}$	-4,76	-0,61
17	$2 \cdot 10^{-5}$	-4,46	-0,61
18	$6 \cdot 10^{-4}$	-4,31	-0,57

HTL-materiaalien parametreissa ei ole merkittäviä poikkeamia. Yhdisteillä (15) ja (18) on yhdisteitä (16) ja (17) korkeampi aukkojen liikkuvuus, ja lisäksi yhdisteellä (15) on muita selkeästi korkeampi E_{LUMO} -arvo, kun taas yhdisteellä (18) on muita selkeästi korkeampi

E_{HOMO} -arvo. Tutkimuksessa valmistetuissa aurinkokennoissa käytetyn perovskiitin $E_{HOMO} = -5,65$ eV ja $E_{LUMO} = -3,92$ eV, joten jokainen tutkittavista yhdisteistä vaikuttaisi olevan käyttökelpoinen HTL-materiaali.

Taulukko 14. Luvussa 3.4.6 käsiteltävien aurinkokennojen parametrit

HTL	Mittauksen suunta	J_{SC} / mA cm ⁻²	V_{OC} / V	FF / %	η / %	P_0 / mW cm ⁻²
15	FB–SC	16,0	0,99	57	9,0	99,6
	SC–FB	16,0	0,94	58	8,8	
	Keskiarvo	16,0	0,97	58	8,9	
16	FB–SC	20,7	1,15	77	18,3	99,3
	SC–FB	20,6	1,15	72	17,0	
	Keskiarvo	20,7	1,15	75	17,7	
17	FB–SC	20,4	1,13	72	16,8	99,2
	SC–FB	20,4	1,13	64	14,8	
	Keskiarvo	20,4	1,13	68	15,8	
18	FB–SC	18,4	0,96	67	11,9	98,3
	SC–FB	18,4	0,94	64	11,1	
	Keskiarvo	18,4	0,95	66	11,5	
Spiro-OMeTAD	FB–SC	22,3	1,09	74	17,9	97,8
	SC–FB	22,3	1,06	69	16,3	
	Keskiarvo	22,3	1,08	72	17,1	

Taulukossa 14 on esitetty valmistettujen aurinkokennojen J_{SC} -, V_{OC} -, FF -, η ja P_0 -arvot. Mittaukset on suoritettu suuntaan FB–SC ja SC–FB, ja lisäksi on esitetty mittaustulosten keskiarvot. Tässä tutkimuksessa mittaussuunnalla ei ole kovin suurta merkitystä, mutta jokaisesta aurinkokennosta saatiin hieman korkeampi hyötysuhde FB–SC-mittauksella kuin SC–FB-mittauksella. Paras aurinkokenno valmistettiin käyttämällä yhdistettä (16) HTL-materiaalina, ja heikoin aurinkokenno käyttämällä yhdistettä (15). Yhdisteestä (16) valmistetulla aurinkokennolla saatiin korkeampi hyötysuhde kuin spiro-OMeTAD:lla, joten sitä voidaan pitää hyvänä HTL-materiaalina. Tutkijat uskovat, triatsatrukseeni-pohjaiset yhdisteet voivat olla hyvä vaihtoehto spiro-OMeTAD:lle, ja että samankaltaisella ytimellä varustettu, funktionaalisilta ryhmiltä optimoitu yhdiste voi saavuttaa vielä yhdistettä (16)

korkeamman hyötysuhteen, ja lisäksi suojata PSC:tä kosteudelta ja UV-valolta. Tutkimuksessa valmistettujen aurinkokennojen pitkäaikais-stabiilisuudesta ei ole mainintaa.

3.4.7. Yhteenveto tehokkaimmista käsitellyistä aurinkokennoista

Taulukkoon 15 on koottu yhteen niiden aurinkokennojen parametrit, joilla saavutettiin korkeimmat hyötysuhteet. Voidaan todeta, että useampi materiaali voi tulevaisuudessa korvata spiro-OMeTAD:n HTL-materiaalina. Taulukosta 15 on jätetty pois spiro-OMeTAD:ia sisältävät aurinkokennot, koska tutkielman tarkoituksena oli käsitellä sellaisia HTL-materiaaleja, joilla voitaisiin korvata sen käyttö.

Taulukko 15. Yhteenveto tehokkaimpien tässä tutkielmassa käsiteltyjen aurinkokennojen parametreista

HTL	J_{sc} / mA cm⁻²	V_{oc} / V	FF / %	η / %
D3	16,9	0,96	65	10,5
9	22,6	1,09	69	16,9
11	19,4	0,97	72	13,5
A-12	22,5	1,07	74	17,8
13	23,1	1,07	65	16,3
16	20,7	1,15	75	17,7

Yhdisteistä (**12**) ja (**16**) valmistettiin hyötysuhteeltaan parhaat aurinkokennot. Näistä kummankaan aurinkokennon pitkäaikais-stabiilisuudesta ei ole mainittu mitään julkaisuissa. Tutkittujen artikkeleiden pohjalta voidaan sanoa, että perovskiitti-aurinkokennojen HTL-materiaaleina voidaan käyttää hyvin monenlaisia yhdisteitä, ja HTL-materiaalien optimoinnissa riittää vielä kehitettävää.

3.5. Perovskiitti-aurinkokennojen haasteet ja tulevaisuus

Perovskiitti-aurinkokennojen hyötysuhde on kehittynyt huimaa vauhtia verrattuna moniin muihin aurinkokennotekniikoihin. Suurimpina haasteina tällä hetkellä on laitteiden käyttöiän kasvattaminen, kustannusten laskeminen ja myrkyllisten aineiden korvaaminen. Lisäksi suurin osa valmistetuista laitteista on erittäin pieniä (aktiivinen osa $\sim 0,1 \text{ cm}^2$), joten valmistettavien laitteiden kokoa pitää pystyä kasvattamaan ilman, että muut ominaisuudet kärsivät.

PSC-laitteissa käytetyt perovskiidit sisältävät lähes poikkeuksetta lyijyä, joka on myrkyllistä sekä ihmiselle että ympäristölle. Lyijyä sisältävät materiaalit ovat olleet

merkittävässä osassa tekniikan kehittyessä, mutta niille pyritään löytämään korvaajia. Jotta PSC:t voidaan ottaa laajamittaisesti käyttöön, niiden valmistamisen ja käytön tulee olla ympäristölle ja ihmisille turvallista. Joissain tutkimuksissa hiili on korvattu tinalla. Hao *et al.* valmisti vuonna 2014 PSC:n rakenteella FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskiitti (CH₃NH₃SnIBr₂)/spiro-OMeTAD/Au, jonka hyötysuhde oli 5,73 %.²⁹ Hyötysuhde on matala verrattuna korkeimpiin lyijyä sisältävillä rakenteilla saavutettuihin hyötysuhteisiin, mutta osoittaa, että lyijy ei ole korvaamaton materiaali perovskiitti-aurinkokennoissa.

Perovskiitti-aurinkokennojen stabiilisuutta tulee parantaa, sillä monet PSC:t säilyttävät tehokkuutensa vain muutamien kuukausien ajan, jonka jälkeen hyötysuhde laskee reilusti. Useissa tapauksissa hyötysuhde alkaa madaltua heti valmistuksen jälkeen. Vaikka PSC:illä on saavutettu korkeita hyötysuhteita, niin se ei vielä riitä, ellei niiden käyttöikä saada pidennettyä reilusti. PSC:n kulumista, hajoamista ja heikentymistä tutkitaan paljon, ja pitkäaikainen stabiilisuus on jo parantunut reilusti verrattuna varhaisiin PSC-laitteisiin.

Iso tekijä PSC-laitteiden valmistuskustannusten madaltamisessa on edullisten HTL-materiaalien kehittäminen, jota tässä tutkielmassa on käsitelty. Useissa tutkimuksissa pyritään kehittämään sellaisia HTL-materiaaleja, joilla saadaan korkea hyötysuhde ilman seostusaineita, ja HTL-materiaaleja pyritään valmistamaan edullisista, hyvin saatavilla olevista raaka-aineista. Myös muihin kerroksiin pyritään kehittämään edullisia materiaaleja. Kaupallistumisvaiheessa tullaan mitä luultavammin tekemään kompromisseja, kuten muidenkin aurinkokenno-tekniikoiden kohdalla: aurinkokenno, jolla saavutetaan korkein hyötysuhde, ei aina ole taloudellisesti kannattavin. Uusiutuvien energiamuotojen kannattavuutta arvioidaan LCOE:n (engl. levelized cost of electricity) avulla (kaava 4).³⁰ Siinä valmistus- ja käyttökustannukset jaetaan laitteen käyttöiän aikana tuotetun sähkön kokonaismäärällä. Jotta LCOE saataisiin mahdollisimman alhaiseksi, valmistettujen laitteiden kustannukset tulisi olla matalat, laitteilla tulisi olla korkea hyötysuhde ja pitkä käyttöikä.

$$\text{LCOE} = \frac{\text{Arvioidut valmistus – ja käyttökustannukset (US\$)}}{\text{Arvio tuotetun sähkön kokonaismäärästä (kW)}} \quad (4)$$

Läpinäkyviä aurinkokennoja voidaan asettaa päällekkäin. Tätä hyödynnetään tandem-aurinkokennoissa, joissa yksi aurinkokenno sisältää kaksi absorboivaa kerrosta, jotka absorboivat valoa eri aallonpituudella. Tandem-aurinkokennoilla voidaan saavuttaa korkeita hyötysuhteita, ja ne voivat olla yksi yleistävä ratkaisu tulevaisuudessa. Shen *et al.* on tutkinut tandem-aurinkokennoja, joissa on päällekkäin perovskiitti- ja CIGS (copper, indium,

gallium, selenide)-ohutkalvoaurinkokennot. Erillään kennot tuottivat 18,1 % ja 16,5 % hyötysuhteet, ja yhdessä niillä saavutettiin 23,9 % hyötysuhde. Tutkijat arvioivat, että vastaavalla rakenteella voidaan saavuttaa jopa 30 % hyötysuhde.³¹

Taipuisat aurinkokennot ovat kevyempiä, ne on helpompia siirrellä rullattavina, ja lisäksi ne voidaan kiinnittää liimaamalla kalliiden telineiden sijaan, ja niitä voidaan asentaa eri muotoisiin pintoihin. PET-muovin sulamispisteen (250–260 °C) vuoksi taipuisissa aurinkokennoissa ei voida käyttää ETL-materiaalina titaanioksidia (TiO₂), jonka käyttäminen vaatii jopa 500 °C:n lämpötilan. Käytettäessä sinkkioksidia (ZnO) ETL-materiaalina titaanioksidin sijaan, voidaan valmistaa taipuisia aurinkokennoja, sillä ZnO-kerros voidaan lisätä huoneenlämmössä. Liu *et al.* on valmistanut taipuisan aurinkokennon PET-muovin pinnalle, ja sai sillä 10,2 %:n hyötysuhteen.³² Samassa tutkimuksessa valmistettiin aurinkokenno myös lasin pinnalle, jolla saatiin 15,7 %:n hyötysuhde. Aurinkokennojen rakenne oli substraatti/ITO/ZnO/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMeTAD/Ag. PET-muovi ei ole ainoa taipuisa materiaali, jota aurinkokennoissa voidaan hyödyntää. Esimerkiksi PEBF-muovi, joka estää PET-muovia tehokkaammin kaasujen, kosteuden ja UV-säteilyn läpäisyn, voisi olla mahdollinen materiaali aurinkokennojen substraatiksi.³³

4. YHTEENVETO

Perovskiitti-aurinkokennoilla saavutettu hyötysuhde ohitti mm. orgaanisilla aurinkokennoilla ja väriherkistetyillä aurinkokennoilla saavutetun hyötysuhteen nopeasti, ja uusimpien PSC-laitteiden hyötysuhteet ovat jo lähes verrattavissa pii-pohjaisten aurinkokennojen hyötysuhteisiin. PSC-teknologian kehitys näyttäisi jatkuvan edelleen, ja vielä on vaikea sanoa, millaisella rakenteella valmistetut PSC:t tulevat saavuttamaan ensimmäisenä laajamittaisen kaupallistumisen. Etenkin uusia HTL-materiaaleja kehitetään paljon. Vaikuttaisi kuitenkin siltä, että kaupallistuminen tulee tapahtumaan jossain vaiheessa tulevaisuudessa, mikäli kehitys jatkuu samanlaisena kuin tähän saakka.

PSC-laitteiden kehityksessä on kaikesta huolimatta vielä paljon vastaamattomia kysymyksiä. Vaikka laitteiden hyötysuhde on jo melko korkea verrattuna moniin muihin teknologioihin, niin PSC-laitteiden massatuotanto ei ole vielä kannattavaa. Jotta massatuotanto olisi mahdollista, laitteiden käyttöikää pitää kasvattaa huomattavasti, myrkylliset yhdisteet pitää pystyä korvaamaan tai eristämään, ja laitteiden koko on pystyttävä moninkertaistamaan.

5. VIITTEET

1. Oku, T. *Solar Cells and Energy Materials*, De Gruyter, Berlin, **2017**, 19–29.
2. McEvoy, A. J.; Markvart, T.; Castaner, L. *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation*, 2nd ed Academic Press, Amsterdam, **2013**, 3–24.
3. Loi, M. A.; Hummelen, J. C. Hybrid solar cells: Perovskites under the Sun. *Nature Materials* **2013**, *12*, 1087–1089.
4. Zuo, C.; Bolink, H. J.; Han, H.; Huang, J.; Cahen, D.; Ding, L. Advances in Perovskite Solar Cells. *Advanced Science* **2016**, *3*, 1500324.
5. Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 3061–3068.
6. Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J.; Green, M. A. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* **2014**, *8*, 506.
7. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6050–6051.
8. Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters* **2013**, *13*, 1764–1769.
9. Im, J.; Lee, C.; Lee, J.; Park, S.; Park, N. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088–4093.
10. Michael M. Lee; Joël Teuscher; Tsutomu Miyasaka; Takuro N. Murakami; Henry J. Snaith Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338*, 643–647.

11. Schmidt-Mende, L.; Weickert, J. *Organic and Hybrid Solar Cells : An Introduction*, De Gruyter, Berlin, **2016**, 165–191.
12. Abdi-Jalebi, M.; Dar, M. I.; Sadhanala, A.; Senanayak, S. P.; Giordano, F.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Friend, R. H. Impact of a Mesoporous Titania-Perovskite Interface on the Performance of Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 3264–3269.
13. Correa Baena, J. P.; Steier, L.; Tress, W.; Saliba, M.; Neutzner, S.; Matsui, T.; Giordano, F.; Jacobsson, T. J.; Srimath Kandada, A. R.; Zakeeruddin, S. M.; Petrozza, A.; Abate, A.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Hagfeldt, A. Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2928–2934.
14. Peng, S.; Huang, T.; Gollavelli, G.; Hsu, C. Thiophene and diketopyrrolopyrrole based conjugated polymers as efficient alternatives to spiro-OMeTAD in perovskite solar cells as hole transporting layers. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 5193–5198.
15. Green, M. A.; Hishikawa, Y.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Hohl-Ebinger, J.; Ho-Baillie, A. W. Y. Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2018**, *26*, 3–12.
16. Daskeviciene, M.; Paek, S.; Wang, Z.; Malinauskas, T.; Jokubauskaite, G.; Rakstys, K.; Cho, K. T.; Magomedov, A.; Jankauskas, V.; Ahmad, S.; Snaith, H. J.; Getautis, V.; Nazeeruddin, M. K. Carbazole-based enamine: Low-cost and efficient hole transporting material for perovskite solar cells. *Nano Energy* **2017**, *32*, 551–557.
17. Wang, Y.; Yuan, Z.; Shi, G.; Li, Y.; Li, Q.; Hui, F.; Sun, B.; Jiang, Z.; Liao, L. Dopant-Free Spiro-Triphenylamine/Fluorene as Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 1375–1381.
18. Umeyama, T.; Imahori, H. A chemical approach to perovskite solar cells: control of electron-transporting mesoporous TiO₂ and utilization of nanocarbon materials. *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 15615–15627.

19. Christians, J. A.; Manser, J. S.; Kamat, P. V. , Best practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoidin the Error of Making Bad Cells Look Good , *Viewpoint* , **2015**, *6*, 852–857, .
20. Eugen Zimmermann; Philipp Ehrenreich; Thomas Pfadler; James A Dorman; Jonas Weickert; Lukas Schmidt-mende Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research. *Nature Photonics* **2014**, *8*, 669–672.
21. Snaith, H. J.; Abate, A.; Ball, J. M.; Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Wang, J. T.; Wojciechowski, K.; Zhang, W. Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The journal of physical chemistry letters* **2014**, *5*, 1511–1515.
22. Xue, Y.; Wu, Y.; Li, Y. Readily synthesized dopant-free hole transport materials with phenol core for stabilized mixed perovskite solar cells. *Journal of Power Sources* **2017**, *344*, 160–169.
23. Kwon, Y. S.; Lim, J.; Yun, H.; Kim, Y.; Park, T. A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic–inorganic hybrid solar cells based on a perovskite. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 1454–1460.
24. Xu, L.; Deng, L.; Cao, J.; Wang, X.; Chen, W.; Jiang, Z. *Solution-Processed Cu(In, Ga)(S, Se)₂ Nanocrystal as Inorganic Hole-Transporting Material for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells*, **122017**, 159.
25. Chen, S.; Liu, P.; Hua, Y.; Li, Y.; Kloo, L.; Wang, X.; Ong, B.; Wong, W.; Zhu, X. Study of Arylamine-Substituted Porphyrins as Hole-Transporting Materials in High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 13231–13239.
26. Chou, H.; Chiang, Y.; Li, M.; Shen, P.; Wei, H.; Mai, C.; Chen, P.; Yeh, C. *Zinc Porphyrin–Ethynylaniline Conjugates as Novel Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 16.6%*, **12016**, 956–962.
27. Abate, A.; Paek, S.; Giordano, F.; Correa-Baena, J.; Saliba, M.; Gao, P.; Matsui, T.; Ko, J.; Zakeeruddin, S. M.; Dahmen, K. H.; Hagfeldt, A.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Silolothiophene-linked triphenylamines as stable hole transporting materials for high efficiency perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2946–2953.

28. Rakstys, K.; Abate, A.; Dar, M. I.; Gao, P.; Jankauskas, V.; Jacopin, G.; Kamarauskas, E.; Kazim, S.; Ahmad, S.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Triazatruxene-Based Hole Transporting Materials for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 16172–16178.
29. Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics* **2014**, *8*, 489–494.
30. Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N. The path towards sustainable energy. *Nature Materials* **2017**, *16*, 16–22.
31. Shen, H.; Duong, T.; Peng, J.; Jacobs, D.; Wu, N.; Gong, J.; Wu, Y.; Karuturi, S. K.; Fu, X.; Weber, K.; Xiao, X.; White, T. P.; Catchpole, K. Mechanically-stacked perovskite/CIGS tandem solar cells with efficiency of 23.9% and reduced oxygen sensitivity. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 394–406.
32. Liu, D.; Kelly, T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature Photonics* **2013**, *8*, 133–138.
33. Kainulainen, T. P.; Sirviö, J. A.; Sethi, J.; Hukka, T. I.; Heiskanen, J. P. UV-Blocking Synthetic Biopolymer from Biomass-Based Bifuran Diester and Ethylene Glycol. *Macromolecules* **2018**, *51*, 1822–1829.