

碳点在有机太阳能电池界面工程中的应用与展望

王欣^{1,2}, 王宇¹, 穆富茂¹, 闫翎鹏¹, 王振国², 杨永珍³

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123;

3. 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

摘要 有机太阳能电池(OSCs)因具有制备工艺简单、材料来源广泛、柔性及可以卷对卷生产等优势而逐渐成为光伏领域的研究热点. 在进一步商业化推广的道路上, OSCs也面临着提高光电转换效率(PCE)、规模化生产、降低成本及提高稳定性等诸多挑战. 在探索解决这些问题的研究中, 碳点(CDs)因具有成本低、结构多样、绿色环保、来源广泛、导电性高及稳定性好等优点而备受关注. 在OSCs器件中, CDs可以作为电荷传输层和界面修饰层材料使用, 通过界面工程改善电池界面处的能级匹配和电荷传输性能, 提升OSCs器件的整体性能, 为光伏电池的发展提供新的思路, 成为推动OSCs发展的关键材料之一. 本文介绍了CDs的概念、分类和独特的结构特征, 综合评述了其优异的可调光电特性和功能化改性方法, 总结了CDs在OSCs界面工程领域的应用, 指出了应用于OSCs领域的CDs基界面材料存在的问题, 并对其进一步发展进行了展望.

关键词 有机太阳能电池; 碳点; 界面工程; 电荷传输; 光电转换

中图分类号 O649; TM914.4

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240416

Applications and Prospects of Carbon Dots in Interface Engineering of Organic Solar Cells

WANG Xin^{1,2}, WANG Yu¹, MU Fumao¹, YAN Lingpeng^{1*},

WANG Zhenguo², YANG Yongzhen^{3*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Suzhou Institute of Nanotechnology and Nano-bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China;

3. Key Laboratory of Interface Science and Engineering for New Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract Organic solar cells(OSCs) have gradually become a research focus in the photovoltaic field due to their advantages, such as simple fabrication processes, diverse material sources, flexibility, and roll-to-roll production capability. However, as OSCs move toward further commercialization, they face challenges such as improving power conversion efficiency(PCE), scaling up production, reducing costs, and enhancing stability. In addressing these

收稿日期: 2024-09-02. 网络首发日期: 2024-10-14.

联系人简介: 杨永珍, 女, 博士, 教授, 主要从事纳米碳功能材料方面的研究. E-mail: yangyongzhen@tyut.edu.cn

闫翎鹏, 男, 博士, 副研究员, 主要从事有机太阳能电池衰减机理及其稳定性提升方面的研究.

E-mail: yanlingpeng@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 62404239)、山西省基础研究计划项目(批准号: 20210302123164)和山西浙大新材料与化工研究院科技研发项目(批准号: 2022SX-TD012, 2021SX-TD012)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.62404239), the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China(No.20210302123164) and the Research and Development Project of Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, China(Nos.2022SX-TD012, 2021SX-TD012).

issues, carbon dots (CDs) have garnered widespread attention due to their low cost, diverse structures, environmental friendliness, wide availability, high conductivity, and good stability. In OSC devices, CDs can be used as charge transport layers and interface modification materials, improving the energy level matching and charge transport performance at the cell interface through interface engineering, thereby enhancing the overall performance of OSCs and providing new insights for the development of photovoltaic cells. In this review, the concept, classification, and unique structural features of CDs are introduced. Then, the excellent tunable optoelectronic properties and functionalization modification methods of CDs are highlighted. Furthermore, the application of CDs in the field of interface engineering of OSCs is comprehensively summarized, and finally the challenges associated with CDs-based interface materials in OSCs, along with prospects for their further development, are addressed.

Keywords Organic solar cell; Carbon dots; Interface engineering; Charge transfer; Photoelectric conversion

随着现代工业的快速发展,人类对能源的需求与日俱增.目前,人类主要依靠化石燃料(如石油及天然气等)燃烧获取能源,但由于化石燃料不可再生且易造成环境与气候问题,其大量消耗影响着人类社会的可持续发展,因此清洁、可再生能源技术(如风能、太阳能、水能等)成为未来的发展方向和研究热点^[1-4].太阳能是最有前途的绿色能源之一,而且具有可持续性^[5].作为一种变革性的太阳能技术,第三代太阳能电池的发展取得了很大的进步,并显示出出色的光电转换效率(PCE).第三代太阳能电池包括钙钛矿太阳能电池、染料敏化太阳能电池以及有机太阳能电池(OSCs).其中,OSCs由于具有成本低、质量轻、材料来源广泛以及可快速卷对卷印刷等优点,在便携式电源、发电屋顶及现代建筑的颜色可调太阳能墙/窗户等方面展现出广泛的应用潜力^[6-8].此外,有机材料的合成灵活性使其带隙、能级及吸收光谱可调,为实现高效光伏器件提供了更多的可能.作为一种有前途的光伏技术,OSCs已经引起了科学界和工业界的广泛关注^[9].在过去几年中,OSCs的PCE已经迅速提高到20%^[10],该光伏技术被认为是未来能源的潜在选择^[11,12].尽管近年来在OSCs的研究方面取得了一系列重要进展,但由于与其它几代光伏技术相比OSCs的PCE较低,仍然无法在光伏领域中占据主导地位.

开发新型功能材料是提升OSCs性能的有效策略.碳点(CDs)具有成本低、结构可调、光电性能优异和化学稳定性好等优点,为光伏电池的发展提供了新的思路.首先,与其它材料相比,CDs具有小尺寸,在可见光范围内不会对光线造成散射而降低透光性,能够呈现出较高的晶格完整性和长程有序性,因此具有很小的光散射损失^[13,14];其次,由于尺寸和形貌的变化可以使CDs表现出独特的能级结构和量子效应,因此可以通过改变合成方法和合成条件获得不同尺寸和形貌的CDs,从而实现对能级的调控^[15].调节材料的能级结构可改善材料的光学和电学性质,提高材料的稳定性和性能,并同时满足不同的应用需求.另外,CDs的高迁移率和导电性可以为载流子传输提供高导电性通路^[16].因此,CDs在OSCs的电子传输层(ETL)、空穴传输层(HTL)及界面修饰层中具有巨大的应用潜力.CDs作为ETL能够显著减小串联电阻,增加并联电阻,使电子的传输更加平衡.作为HTL,CDs能够有效阻挡电子,减少电子与空穴的复合,有利于空穴从活性层向电极的传输,并且CDs具有更好的环境适应性,可减少因界面腐蚀而导致的性能下降.CDs作为界面修饰层可改善OSCs界面层的形貌和电子结构,有效改善界面层与活性层的接触,增强内建电场,提高电荷抽取性能,抑制电荷复合,最终提升器件PCE.可见,CDs作为一种新型零维碳纳米材料,不仅丰富了OSCs的材料体系,也为其它领域的研究提供了新思路和新方法.本文将从CDs的分类与结构特性、光电性能、功能化及其在OSCs界面中的应用几个方面综合评述CDs的研究进展.

1 碳点

1.1 碳点的分类和结构特性

关于CDs材料的研究开始于20世纪90年代.1991年,Lijima^[17]发现了一维的碳纳米管;2004年,Novoselov等^[18]制备了具有二维结构的石墨烯;同年,Xu等^[19]在纯化电弧放电制备单壁碳纳米管过程中首次观测到发光的碳纳米粒子,即CDs.2006年,Sun等^[20]第一次用激光刻蚀方法合成出CDs.此

后, 研究人员对 CDs 展开了广泛而深入的研究.

近年来, 由于合成 CDs 的原料丰富, 方法多样, 不同类型的 CDs 被大量合成出来, 其概念也出现了一定的拓展. 从广义上讲, 所有主要由碳元素组成的纳米尺寸的材料均可称之为 CDs. 从狭义上讲, CDs 是由碳元素组成的尺寸小于 10 nm 的纳米级颗粒, 形状多为球形或类球形, 但也有棒状和片状等形态^[21,22]. CDs 的化学组成主要是碳, 同时包含少量的氧、氢和氮等元素, 这些元素通过不同的化学键合方式构成 CDs 的碳核和表面结构. CDs 的表面往往富含羟基、羧基和氨基等官能团, 这些官能团不仅影响 CDs 的溶解性和稳定性, 还决定了其与周围环境的相互作用方式^[23-25]. 图 1(A) 为典型 CDs 的碳核和官能团示意图. CDs 的分类是基于其碳核结构和表面官能团和性质, 具体可以分为碳量子点 (CQDs)、石墨烯量子点 (GQDs)、碳纳米点 (CNDs) 和碳化聚合物点 (CPDs) 等 4 大类 [图 1(B)]. 其中 CQDs 具有优异的电子传导性能和高载流子迁移率, 在光电转换领域具有广阔的应用前景. 在太阳能电池中, CQDs 可以作为电荷传输层或界面修饰层来提升器件的光电性能^[26]. CQDs 在光照下能发出明亮的荧光, 且光学稳定性好. CQDs 的高光学吸收性和光致发光性使其在 OSCs 中能够更有效地捕获和转换光能, 从而拓宽太阳能电池对光能的吸收范围, 进一步提高 PCE. 此外, CQDs 易于进行表面钝化和官能化, 以满足不同应用的需求. 重要的是, CQDs 可以通过调整尺寸、结构和表面性质来优化电池的光电性能. CQDs 的原料来源广泛且成本低廉, 这使其在大规模生产和商业化应用中具有优势. 因此, CQDs 在 OSCs 的应用最为广泛. GQDs 的高导电性和电化学性能使其成为电池和超级电容器等储能器件的理想材料^[27]. CNDs 的高荧光产率和稳定性使其成为光电子器件的理想材料. 通过调节 CNDs 的尺寸和表面化学性质, 可以制备出不同性能的 CNDs 材料, 满足不同领域的需求. CNDs 在光电转换领域也具有应用潜力, 可以吸收光能并将其转化为电能或化学能, 为太阳能电池及光催化等领域提供新的解决方案^[28]. 而 CPDs 的光电转换性能使其成为太阳能电池等光电设备的潜在材料. 其高比表面积、优异的导电性和化学稳定性等特性, 为开发新型高效太阳能电池提供了可能^[29]. CDs 的杂化类型有 sp^2 杂化和 sp^3 杂化两种. 具有 sp^2 杂化特性的 CDs 含有大量芳香环结构, 这些芳香环通过共价键连接在一起形成球形. 这种结构使得 sp^2 杂化的 CDs 具有类似于石墨的性质, 即高导电性和高导热性. 而 sp^3 杂化的 CDs 则是由三维碳纳米晶体构成的, 其中每个 C 原子都被 4 个邻近的 C 原子环绕, 这种结构赋予其高机械强度和化学稳定性. CDs 的内部骨架结构上通常含有 N, P 和 S 等杂原子, 可以与 CDs 内部的 C=C 结构进行有效的 N, P 和 S 等掺杂, 增加了其多样性^[30]. CDs 大的共轭碳结构使其具有优异的导电性和载流子迁移率, 能促进电子的快速提取和收集. 与金属氧化物等无机 ETL 材料相比, CDs 与 OSCs 活性层材料表现出更好的相容性, 从而可实现更优的欧姆接触. CDs 边缘的大量活性基团有助于调节能级, 使其能很好地溶解在溶剂中, 从而适用于旋涂加工. 在光伏领域中, CDs 材料可广泛应用于 OSCs 的电荷传输层和界面修饰层, 作为光伏材料极具潜力^[31].

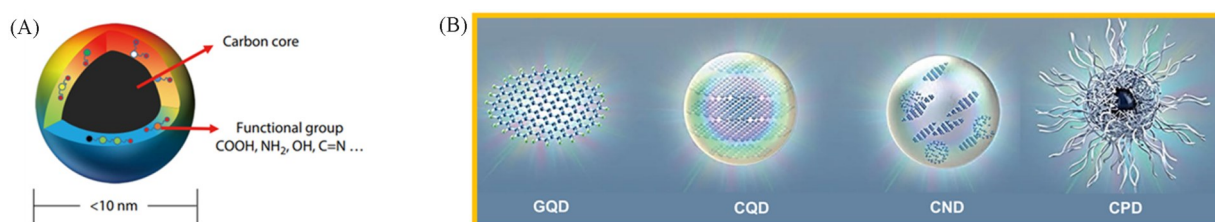


Fig. 1 Schematic diagram of carbon nucleus and functional groups of typical CDs(A)^[16] and structure diagram of GQDs, CQDs, CNDs and CPDs(B)^[23]

(A) Copyright 2022, Chinese Chemical Society and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences;

(B) Copyright 2019, Wiley-VCH.

1.2 碳点的光电性能

通过采用不同合成方法和利用不同前驱体可合成出具有卓越光学和电学性能的 CDs, 使 CDs 在众多领域中展现出广泛的应用潜力. 在光学性能方面, CDs 展现出了显著的 optical absorption 特性, 能够高效地吸收特定波长的光, 并将其转化为可利用的光能或电能. 此外, CDs 还具有上/下转换荧光特性, 即能

够吸收低能量光子并发射高能量光子(上转换),或吸收高能量光子并发射多个低能量光子(下转换),这些特性在光催化及光电器件等领域具有重要应用价值^[32].同时,CDs的光稳定性极佳,能够在长时间的光照下保持光学性能的稳定,不易发生光降解,这为其在需要长时间稳定工作场合的应用提供了有力保障.在电学性能方面,CDs不仅具有优异的电子亲和性,能够吸引并稳定电子,还具有高电子迁移率,使电子在CDs中能够迅速且高效地传输.CDs的强导电性使其在电子器件、储能设备及传感器等器件上具有广泛的应用前景.通过CDs的带隙调控和表面修饰,可以进一步优化其电子传输性能,提高器件的整体效率^[24].

1.2.1 可调节的光学吸收性 CDs具有宽吸收光谱和较大的吸收系数,是一种很有前途的光吸收纳米材料.CDs在紫外-可见(UV-Vis)区域(200~400 nm)有很强的吸收,其光学吸收可以延伸到近红外区域^[33,34].Yang等^[35]以柠檬酸和乙二醇为碳源,采用水热法制备了发蓝色光的CQDs[图2(A)].CQDs在250和340 nm处具有较强的宽吸收峰,分别对应于C=C键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和C=O/C=N键的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁.Tang等^[36]以葡萄糖和氨为原料,采用微波辅助加热法制备了N掺杂的CQDs(N-CQDs),N-CQDs在深紫外至近红外区域(200~900 nm)具有明显的光吸收[图2(B)].通过调节合成原料的种类和反应条件,可以实现具有特定吸收光谱范围的CDs的可控合成.通常,使用富含C=O/C=C基团的碳源合成的CDs在紫外区有较强的吸收^[37],而使用含有芳环结构、S及N等杂原子的碳源合成的CDs具有长波吸收^[38].因此,当将CDs应用于OSCs时,可以通过调节CDs的近红外吸收来扩大OSCs活性层的光吸收范围.此外,CDs作为界面层可以吸收紫外线,避免紫外线对活性层材料的损伤.

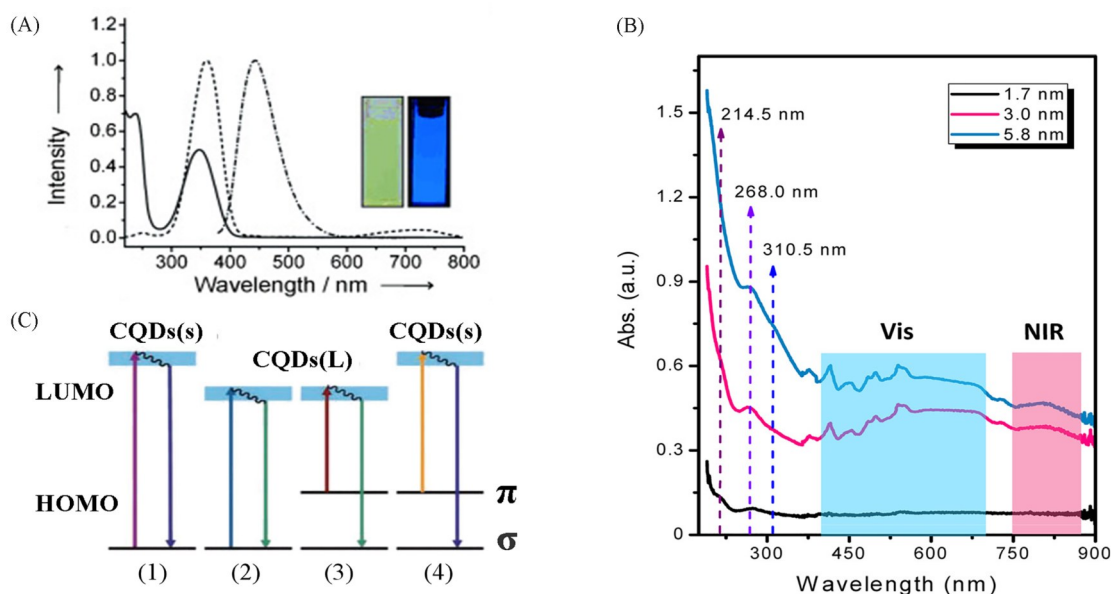


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of typical CQDs(A)^[35], the UV-Vis absorption spectra of CQDs with deep UV to near-infrared light absorption(B)^[36] and schematic diagram of various typical electronic transition processes of CQDs(C)^[47]

(A) Copyright 2013, Wiley-VCH; (B) Copyright 2014, American Chemical Society; (C) Copyright 2011, the Royal Society of Chemistry.

1.2.2 上/下转换荧光特性 CDs的光致发光多为传统的下转换荧光(DCPL),即物质的荧光发射波长比激发波长长,遵循Stokes效应.当激发波长为300~400 nm时,其发射波长在500~600 nm.在OSCs中,Stokes位移越大越好,因为Stokes位移过小会产生内部转换,降低OSCs的PCE,而较大的Stokes位移有利于将太阳光的紫外吸收部分转化为可见光甚至近红外光^[39].CDs在紫外光激发下可以发射出波长更长的光,且Stokes位移显著,表现出荧光激发波长依赖性和独立性,这样可以提高器件在紫外波段的光谱响应能力^[40].大多数研究者认为CDs的荧光激发波长依赖性与碳核的量子尺寸效应、表面态以及大 π 键诱导的分子荧光有关^[41].Lu等^[42]采用水热法在200 °C下由多巴胺和苯二胺合成的CQDs具

有明显的激发波长独立性,在白光激发下其发射中心为710 nm,并且具有近红外发光特性和双光子荧光特性.具有下转换荧光特性的CDs可以将紫外光转换为可见光,并被OSCs的活性层吸收,一方面拓宽了OSCs的光谱吸收,另一方面又防止了紫外光对活性层的破坏,从而提高OSCs的效率和稳定性.

一些CDs展现出上转换荧光特性(UCPL),即物质的荧光发射波长比激发波长短. UCPL的本质是反Stokes效应,其中纳米颗粒依次吸收两个或多个低能光子,随后再发射一个高能光子^[43]. CDs将不可用的低能光子转换为可被OSCs活性层材料吸收的高能光子,可以拓宽OSCs的光吸收范围,最终提高器件PCE. Molaei等^[44]发现,在氩离子激光(458 nm)和飞秒脉冲激光(800 nm)的激发下,CQDs具有较强的可见光发射,且CQDs发光强度与激发光功率呈二次函数关系,证实CQDs的可见发光是由2个近红外光子的激发引起的. He等^[45]以柠檬酸和乙醇胺为原料通过水热法合成了一种CQDs,其在红光激发下发出蓝光,表现出UCPL特性. Jia等^[46]在90 °C下直接加热抗坏血酸制备了一种兼具DCPL和UCPL特性的CQDs. 该CQDs在紫外光激发下发出蓝光,在波长800~1000 nm的近红外光激发下发出波长为540 nm的绿光(这可能是由于CQDs吸收了多个光子). 图2(C)为CQDs的电子跃迁过程示意图. 其中,图2(C)中的(1)和(2)分别示出了无反Stokes位移特性的大尺寸CQDs[CQDs(L)]和小尺寸CQDs[CQDs(S)]的电子跃迁过程. CQDs的带隙(LUMO和HOMO之差)取决于CQDs的尺寸,并且随着CQDs尺寸的增大而减小. 图2(C)中的(3)和(4)示出了具有反Stokes位移特性的CQDs的电子跃迁过程. 当一束低能光子激发 π 轨道上的电子时, π 电子跃迁到高能态(LUMO能级),然后跃迁到低能态. 因此,当电子跳回 σ 轨道时,发射上转换荧光. 虽然 σ 轨道上的电子也可以跃迁,但它只能发射正常的PL,这可以解释激发光和发射光之间存在恒定能量差的现象^[47].

目前,关于CDs的DCPL和UCPL的研究已有大量报道. 这些独特的荧光特性能够显著拓宽OSCs的光吸收范围,进而增强光生电流,最终有效提升器件的整体性能,使CDs在能源转换领域展现出巨大潜力.

1.2.3 高光稳定性 光稳定性是指材料在光照条件下保持性能稳定,不发生显著降解或性能下降的能力. 在OSCs中,光稳定性直接关系到电池的PCE和长期使用寿命. CDs在光照条件下能够表现出较强的抗光降解能力. 这主要得益于CDs独特的分子结构和化学性质,使其能够在光照下保持稳定的结构和性能,不易发生光氧化和光解等反应. 此外,光照会导致OSCs中的活性层和电荷传输层等材料产生光诱导缺陷,造成器件性能大幅衰减. CDs可以通过与这些材料的相互作用减少光诱导缺陷的形成,提高器件的光稳定性^[48]. CDs还可以改善OSCs界面层的能级匹配和电荷传输性能,减少界面复合和能量损失,从而提高电池的光稳定性和PCE. 在实际应用中,CDs已经展现出在OSCs中提高光稳定性的潜力^[49]. 2022年,Tian等^[50]采用一步水热法合成了带有氨基的CDs. CDs作为ETL可以有效降低功函数,改善电荷载流子的萃取和传输,并减少器件中电荷载流子的重组. 因此,当使用PM6:Y6作为活性层时,以CDs为ETL的器件的PCE达到了15.41%. 此外,在连续紫外线照射1 h后,基于CDs的器件仍能保持97.5%的初始PCE,而基于ZnO的器件只能保持80.9%的初始PCE. 这表明CDs是稳定、高效ETL的潜在候选材料,并且可以有效克服ZnO光稳定性差的缺点.

1.2.4 高电子亲和性与电子迁移率 CDs,尤其是CQDs,展现出了卓越的电子亲和性与电子迁移率,这些特性使其能在电子学、光电子学及能源转换等多个领域具有广泛的应用潜力. CQDs表面富集的亲水性官能团,如羧基(—COOH)、羟基(—OH)和氨基(—NH₂)等,不仅增强了其在水溶液中的分散性和稳定性,还通过形成氢键等分子间作用力促进了CQDs与其它极性分子或基团的相互作用,进而提升了其对电子的吸引力与亲和力. 这种特性使得CQDs在构建电子传输通道及增强电荷转移效率方面展现出独特优势. 电子迁移率作为衡量材料在电场作用下电子定向移动速度的关键参数,对于CQDs在电子器件中的应用至关重要^[51]. 高电子迁移率意味着电子能够更快速地穿越材料,减少能量损失,从而提高器件的整体性能. 在OSCs中,CQDs因其优异的电子迁移率特性而可被用作ETL,且由于其高的物化稳定性,CQDs基OSCs表现出更优的器件稳定性. 2016年,Yan等^[52]采用化学气相沉积技术合成了具有石墨结构的荧光碳量子点(C-CQDs),并将其作为ETL制备OSCs. 结果表明,基于C-CQDs

的 OSCs 器件获得了与 LiF 基 OSCs 相当的器件性能, 但热稳定性更高. 2022 年, Dong 等^[53]以聚乙烯亚胺 (PEI) 和 3,4,9,10-萘四羧酸二酐 (PTCDA) 为原料合成了水溶性的 CDs. 该 CDs 具有大的 π 共轭面积, 因而表现出高的电子迁移率和电子亲和性, 基于这类 CDs 构建的倒置 OSCs 实现了 17.35% 的 PCE.

1.2.5 高导电性 CDs 具有优异的导电性能, 可以作为电子的输运通道. 在 OSCs 中, CDs 界面层能够有效地将光活性层中产生的电子传输到阴极, 促进了电子的收集和利用. 这种高效的电子传输机制有助于提高器件的 PCE. 此外, CDs 能够形成纳米尺度的紧密形貌, 有利于改善与活性层的接触, 提供更加优质的界面. 这种优质的界面可减少界面接触电阻, 从而提高器件的导电性能^[54]. 研究表明, 基于 CDs 掺杂的器件在复阻抗测试中表现出更小的半径, 这意味着器件具有更小的串联电阻^[55]. CDs 掺杂的缓冲层能起到提高导电率、降低电阻及改善与活性层界面质量的作用. 2023 年, Li 等^[56]将 10% (质量分数) 的 N-CDs 掺杂到聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 薄膜中, 以提高 OSCs 的性能. N-CDs 具有易于合成、分散性好、共轭主链大及含有可与 PSS 相互作用的胺官能团等优点, 是优选的掺杂剂. PEDOT:PSS+N-CDs HTL 具有较高的电导率和合适的功函数. 与原始的 PEDOT:PSS 器件 (PCE 为 15.4%) 相比, PEDOT:PSS+N-CDs HTL OSC 器件的电荷萃取和传输能力更强, 因此器件平均 PCE 可提高到 16.2%.

综上所述, CDs 具有可调控的光学吸收性, 能够通过控制合成条件精确调控吸收光谱范围, 从而更有效地捕获太阳光中的光子能量. 此外, CDs 展现出的 DCPL 和 UCPL 进一步拓宽了其在能量转换领域的应用范围, 有利于提高 OSCs 在不同光谱区域的响应能力. CDs 的高光稳定性是其在光伏器件应用的另一大优势. 在长时间的太阳光照射下, 材料的光学性能容易因光降解而衰退, 而 CDs 因其稳定的化学结构, 能够保持长时间的光学性能稳定, 确保太阳能电池长期运行的可靠性和高效性. 同时, CDs 具备高的电子亲和性与电荷传输特性, 这对于促进光生载流子的分离、传输和收集至关重要. CDs 良好的导电性有助于降低界面电阻, 提高电荷传输效率, 减少能量损失. 引入 CDs 可以构建出更加高效、稳定的电荷传输通道, 为提升电池的整体性能提供有力支持. 随着研究的不断深入和技术的不断进步, 相信 CDs 将在推动太阳能光伏技术革新、促进可再生能源利用方面发挥更加重要的作用.

1.3 碳点的功能化

CDs 作为一种新型的零维碳纳米材料, 已被广泛应用于各个领域. 为了进一步提升 CDs 的光电性能, 拓宽其应用领域, 需要对其进行功能化. 功能化可以改变 CDs 的电子结构和能级分布, 从而调控其发光性能, 包括发光波长及量子产率 (QY) 等; 可以提高 CDs 的化学稳定性和光稳定性, 使其在各种环境条件下都能保持较好的性能, 延长使用寿命; 可以优化 CDs 的电子结构, 增强其导电性和电子传输能力. 功能化 CDs 不仅可以实现单一性质的改善, 还可以实现多种功能的集成^[57]. 杂原子掺杂和表面修饰是提高 CDs 光电性能和扩大其应用范围的两种功能化策略 (表 1). 杂原子掺杂是将 CDs 表面的一些组成原子替换为能够改变电子态的不同价的取代客体, 以调整 CDs 的内在性质. 该方法由于操作简单而备受关注. 而表面修饰是使用功能分子或纳米颗粒对 CDs 表面不同的活性位点和官能团进行修饰. 该方法可以使荧光 CDs 具有功能配体所具有的独特性质^[58], 并为进一步修饰提供活性位点, 从而扩大 CDs 的应用范围.

1.3.1 掺杂 杂原子掺杂是调整 CDs 结构的有力手段, 包括非金属元素和金属元素的掺杂. 杂原子的引入可以改变 CDs 的表面结构和电子分布, 从而影响其荧光性质和其它物理化学性质. 掺杂可以提高 CDs 的溶解度并使其易于表面功能化, 从而显著影响 CDs 的荧光性能. 通过杂原子中的孤对电子引入更多的活性位点来增强其基本性能是掺杂 CDs 的主要原理^[58]. 其中, 非金属元素掺杂是通过降低碳的 π 轨道和非键轨道之间的能隙来提高 QY, 如氮或硅可以显著改善 CDs 的 QY. 而金属元素掺杂是通过在碳化或脱水过程中, 金属元素与 CDs 前驱体中的官能团螯合来调节能带结构, 如铜和锰可以调节 CDs 的能带结构. 因此, 杂原子掺杂是一种常见的功能化策略, 为开发具有新性能的 CDs 提供了一种有效的方法. 2021 年, Nguyen 等^[59]制备了 N 掺杂 CQDs (N-CQDs) 并将其作为 HTL 引入到 OSCs 中. 结

Table 1 Summary of different functionalization methods for CDs

Functionalization method	Type	Property regulation	Advantage	Problem	Application scope
Doping	Non-metallic atoms doping	Conductivity, energy structure, QY, hydrophilicity/hydrophobicity, chemical stability	Improved fluorescence performance, improved electrical performance, enhanced stability, expansion of application areas, convenient preparation method	Blending uniformity problem, control of blending concentration, defects in blending introduction, expensive price of rare metals, difficult to accurately control the doping amount and doping position of heteroatoms	Optoelectronic devices, photocatalysis, sensing, electrocatalysis, drug delivery
	Metal atoms doping	Conductivity, energy structure, charge transfer capability, QY, active site density			
	Co-doping	Luminescence properties, absorption spectra, conductivity, carrier mobility, stability			
Surface modification	Covalent modification	Luminescence performance, surface property, multi functionality, chemical stability	Improved fluorescence performance, improved stability and solubility, regulation of surface charge and polarity	Uniformity and stability of modification, complexity of modification process, problem of scale preparation	Optoelectronic devices, fluorescent probes and fluorescence imaging, bioimaging and biosensors, drug delivery
	Non covalent modification	Optical/electrical property regulation, stability, solubility and dispersibility			

果表明, N-CQDs 使得空穴传输性能提高, 电荷提取能力增强, 从而有效提升了器件性能. 2019 年, Sun 等^[60]以柠檬酸钠和氯化锰为原料, 采用简单的一步水热法制备了具有蓝色荧光和光稳定性的锰掺杂 CDs (Mn-CDs), QY 高达 7.5%. Mn-CDs 是一种高单分散性的均匀的球形纳米颗粒, 这种均一的形貌特征有利于保证其在各种应用中的稳定性和性能一致性. Mn 原子的有效掺杂引入了新的能级结构, 促进了电子在 Mn-CDs 内部的辐射跃迁; 并且氧化碳基表面的有效钝化减少了表面缺陷, 抑制了非辐射跃迁途径, 从而增强了辐射发光效率. 共掺杂是通过多种元素的引入而起到协同作用的方法. 通过元素与基体材料之间的相互作用可以显著改善材料的导电性、光学性能及热稳定性等, 同时也可以影响材料的晶格结构和缺陷分布等, 从而优化材料的性能. 共掺杂可以克服单一掺杂元素的局限性, 提高掺杂效率. 在某些材料中, 单一掺杂元素可能受到溶解度限制或引发副反应, 而共掺杂可以通过元素间的相互作用来克服这些问题, 实现更高的掺杂浓度和更好的性能. 通过共掺杂可以制备出具有特定性能的新型材料, 从而拓宽材料的应用范围. 共掺杂也可以有效地调节材料的能带结构, 提高载流子浓度和迁移率, 从而提高材料的电导率^[61]. 2017 年, Shen 等^[62]以柚汁为碳源, 通过一种简便的水热方法合成了 N 和 S 共掺杂的 CDs (N,S-CDs). N,S-CDs 在波长为 360 nm 的光激发下发出强烈的蓝色荧光, QY 高达 24.1%. 此外, N,S-CDs 的表面易于进行功能化修饰, 可以引入各种官能团, 从而赋予其更多的特性和功能. 通过表面改性可以调控 N,S-CDs 的粒径、分散性及稳定性等性能, 以满足不同领域的需求. 2023 年, Wu 等^[63]报道了一种一步水热法合成多功能 N,S-CDs 的策略, 研究结果表明, 元素共掺杂不仅实现了 N,S-CDs 荧光发射峰的红移, 而且显著提升了其 QY.

1.3.2 表面修饰 与杂原子掺杂不同, 表面修饰是一种具有目标取向的功能化 CDs 的策略, 不仅涉及引入功能化分子来产生新的荧光位点, 而且为进一步的功能修饰反应提供了潜在的反应位点. 作为纳米尺度的碳基材料, CDs 含有许多适合反应的表面基团, 这使得小分子可以在纳米尺度上修饰 CDs, 赋予其新的反应位点和特定的功能. 由于 CDs 含有大量的表面基团, 各种功能配体(包括离子、有机小分子和大分子等)可以通过特殊的相互作用附着在 CDs 上并改变其特性. 与简单直接的杂原子掺杂相比, 通过使用功能配体进行表面修饰通常是复杂和繁琐的, 但是可以为 CDs 提供其它独特的性能(具体的功能化方法如表 1 所示).

CDs的表面修饰方法多样,主要包括共价偶联修饰和非共价偶联修饰两大类.共价偶联修饰是通过共价键的方式将功能性基团及靶向分子与CDs相连,形成具有发光性能与特殊理化性质的新功能材料.共价键的引入会对CDs表面的电子云结构产生影响,导致CDs的光谱发生一定的变化.同时,表面修饰的分子或官能团为CDs与其它材料之间的相互作用提供了桥梁.而非共价偶联修饰是通过非共价键(如氢键、范德华力和静电作用等)将功能性分子或材料与CDs结合.这种功能化方法操作相对简单,不会破坏CDs的原有结构,且易于实现可逆性修饰.2020年,Sato等^[64]通过表面修饰成功地调节了CDs的荧光溶剂变色.由于荧光溶剂变色,CDs在高极性甲醇中的发射峰比在低极性氯仿中的发射峰红移了55 nm,证实了由于荧光溶剂变色引起的CDs发射峰的偏移可以通过表面改性剂的空间位阻和改性CDs表面的极化来控制.2023年,Hazra等^[54]通过与二肽的共价偶联对CDs进行表面修饰,发现CDs的荧光发射特性发生了显著变化,从原本的绿色荧光转变为红色荧光.这种修饰不仅增强了CDs的稳定性,还通过诱导作用促进了CDs之间的聚集,进而形成了一种由纳米点构成的纳米纤维网络结构.这种独特的纳米纤维网络不仅具有高度的结构稳定性,还表现出优异的电导率特性,拓宽了CDs在材料科学领域的应用范围.

2 碳点在有机太阳能电池界面工程领域的应用

自1958年Kearns等^[65]利用镁钛菁成功制备OSCs后,随着新材料的合成及器件结构与形貌的不断优化^[66],在短短几十年的时间里,OSCs的性能不断提高,其PCE已经突破了20%^[10],展现出广阔的应用前景.CDs作为一种新型的零维碳纳米材料,由于其独特的光学吸收性和荧光特性及高的稳定性、电子亲和性、电荷传输性及导电性,使其成为理想的电荷传输层材料.CDs低的功函数有助于降低电极的功函数,提高电荷的收集效率;高电子迁移率则保证了电子在界面层中的快速传输,减少了电荷在传输过程中的复合和损失^[16].CDs可以有效地保护活性层免受环境因素(如湿度、氧气等)的影响,减少活性层的降解和老化,从而提高器件的稳定性和寿命.通过优化CDs的结构和性能,可以减少电子在界面处的复合和损失,提高电荷的收集效率和器件的PCE.CDs不仅可以作为电荷传输层材料使用,还可以与其它材料的复合或改性实现更多的功能化应用,这使得CDs在OSCs等光伏领域具有广阔的应用前景和重要的研究价值^[47],可以应用于OSCs的ETL,HTL和界面修饰层中.基于CDs的界面工程不但可以提高器件界面处的电荷提取效率,抑制电荷复合,显著提高器件PCE,而且可以显著改善器件的稳定性.

2.1 电子传输层

良好的ETL对于提升光伏器件的性能具有至关重要的作用.ETL不仅能确保阴极与活性层之间形成良好的接触,还能有效减少界面缺陷和能量损失,从而优化光伏器件的整体性能.CDs因其独特的光学吸收性和导电性,为ETL的设计提供了新的可能性,并有望进一步提高OSCs的光电性能.CDs的小尺寸特性使其具有独特的电子行为.在传统材料中,电子的运动往往受到材料尺寸和结构的限制,导致电子传输效率受限.在CDs中,由于其极小的尺寸,电子的运动更加自由,这有助于提升电子的传输效率,进一步减少能量损失.同时,CDs还具有独特的光学和电学性质,使其能够更有效地吸收和传输光生载流子.这一特性对于提高OSCs的PCE至关重要.通过合理利用CDs的这些优势,可推动OSCs技术的进一步发展.

2022年,Dong等^[53]以PEI和PTCDA为原料,充分利用PTCDA的高电子转移特性和PEI的功函数还原能力,通过简单的一步水热反应合成了具有大 π 共轭面积和高电子迁移率的水溶性CDs.基于该CDs的倒置OSCs实现了17.35%的PCE,在超过4000 h的存储时间后,器件性能保持相对稳定[图3(A)~(E)].同年,Tian等^[50]采用水热法合成了带有氨基的CDs.结果表明,将带有氨基的CDs作为ETL可以有效降低功函数,改善电荷载流子的萃取和传输,并减少器件中电荷载流子的重组.因此,当使用PM6:Y6作为活性层时,基于CDs的器件的PCE达到15.41%.此外,在连续紫外线照射1 h后,基于CDs的器件仍能保持97.5%的初始PCE,而基于ZnO的器件只能保持80.9%的初始PCE.这

表明带有氨基的CDs是稳定、高效的ETL候选材料,并且可以有效克服ZnO光稳定性差的固有缺点.2023年,Georgiopoulou等^[67]发现无论是未经修饰的初始CNDs还是经过氮功能化的CNDs,在作为OSC的ETL时,均展现出了显著优势,都能够有效提升电荷传输性能,促进光生电子在ETL与活性层之间的高效转移,减少电荷积累导致的能量损失,显著减少界面复合损失.通过优化ETL与相邻界面之间的接触,降低电荷复合几率,进一步提升了器件的电荷收集效率.与未使用CNDs作为ETL的参比器件相比,基于CNDs(包括原始与氮功能化)的OSC器件的PCE实现了近10%的显著提升[图3(F)~(H)].

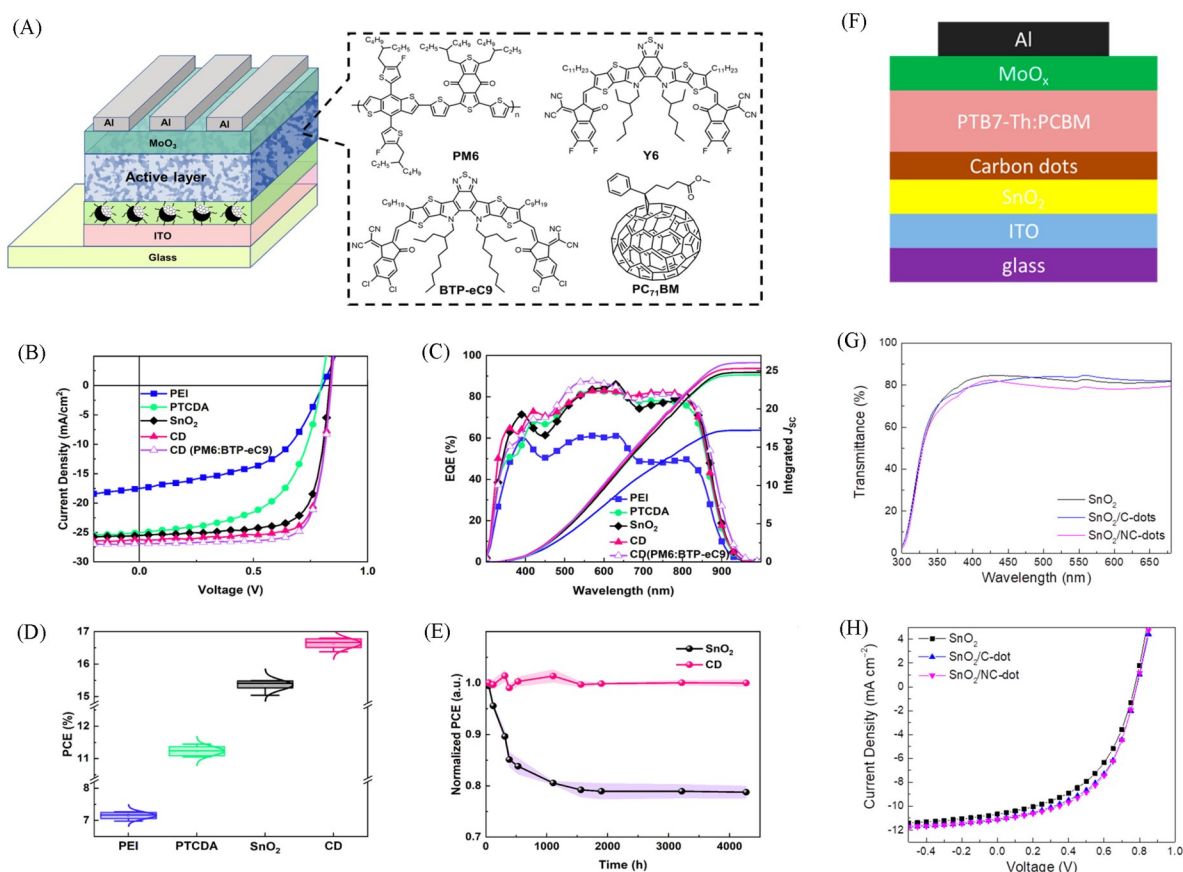


Fig. 3 OSCs structure and active layer used(A), PEI, PTCDA, SnO₂, and CDs as the *J-V* curves of ETL devices(B), corresponding EQE spectrum(C), PCE distribution with PM6: Y6: PC₇₁BM as the active layer(D), the storage stability of devices based on SnO₂ and CDs in N₂ atmosphere(E)^[53], schematic representation of the fabricated inverted OSCs(F), transmittance spectra of the SnO₂ film coated with or without C-dots and N-C-dots(G) and *J-V* curves measured(H)^[67]

(A—E) Copyright 2022, American Chemical Society; (F—H) Copyright 2023, Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

CDs凭借其独特的光电性能,在OSC的ETL中展现出巨大的应用潜力. CDs优异的导电性和载流子迁移率有助于电子的快速提取和传输,其边缘丰富的活性基团不仅有助于调节能级,使其更好地匹配活性层与电极之间的能级差,还能增强CDs与溶剂的相容性,便于溶液加工和旋涂成膜.此外,与传统的金属氧化物等无机ETL相比,CDs表现出更高的相容性,能够获得更好的欧姆接触,进一步促进了电荷的收集和传输.此外,CDs作为ETL还能够有效阻止金属电极与活性层直接接触形成化学键,从而保护了活性层,避免了电荷提取效率和器件稳定性的下降. CDs在OSC ETL中的应用为提高器件性能和稳定性开辟了新的途径,推动了太阳能光伏技术的进一步发展.

2.2 空穴传输层

OSC是一种使用有机半导体作为光活性层材料的太阳能电池.其中HTL对OSC的载流子输运、

能级调节及光活性层形貌优化等起到了显著的提升作用。HTL能够显著优化空穴在OSC_s内部的传输效率,大幅减少复合损失,提升器件性能。此外,HTL还能调节界面能级,确保光活性层与电极之间形成良好的欧姆接触,进一步降低能量势垒,促进电荷的有效分离与收集。鉴于HTL在OSC_s中的关键作用,寻找高性能的HTL材料成为研究热点之一。CDs作为一种新兴的零维碳纳米材料,因其独特的光电性能而备受关注。CDs能够在各种加工条件下保持结构稳定,还展现出良好的化学稳定性,能够抵抗外界环境的侵蚀,确保器件的长期稳定运行。此外,CDs的合成方法多样,这为调整其结构、尺寸和表面性质提供了极大的灵活性,从而可以根据具体需求调控HTL的性能。因此,将CDs用作OSC_s的HTL材料具有巨大的潜力和应用前景。

2013年,Li等^[68]以溶液可加工的GQDs作为HTL,以P3HT:PC₆₁BM和DR3TBDT:PC₇₁BM共混物为活性层制备了OSC_s。结果表明,GQDs基OSC_s器件的PCE分别为3.51%和6.82%,与使用PEDOT:PSS作为HTL的器件性能相当。此外,以GQDs为HTL的器件具有更好的可重复性和更长的寿命。这些结果表明,GQDs具有高稳定性、低成本和易于加工的特点,可以替代PEDOT:PSS生产高性能、稳定的有机光伏电池[图4(A)和(B)]。氧化石墨烯(GO)作为一类新型HTL材料,由于其相对较低的功函数和较差的成膜性能,不适合用于OSC_s的HTL。为了解决这两个问题,2015年,Ding等^[69]开发了粒径约为4 nm的小尺寸GQDs(F-GQDs)。小尺寸的F-GQDs具有极高的比表面积,并保留了GQDs的高导电性和高热稳定性。当以PTB7:PC₇₁BM作为OSC_s器件的活性层时,F-GQDs基OSC_s的性能(PCE为7.91%)优于GO基OSC_s(PCE为6.33%)和PEDOT:PSS基OSC_s(PCE为7.46%),表明F-GQDs作为高效HTL实现高性能OSC_s的巨大潜力。2020年,Hoang等^[70]采用微波辅助水热法制备了GQDs,并将其用作HTL制备P3HT:PCBM为活性层的OSC_s,器件PCE达到1.43%,优于以GO为HTL的OSC_s(PCE为0.99%) [图4(C)和(D)]。

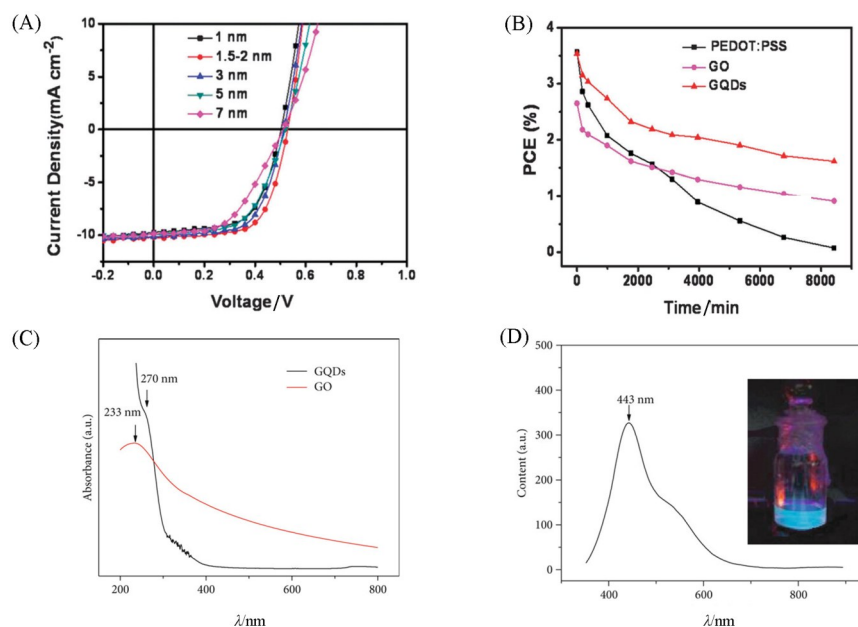


Fig. 4 *J*-*V* curves of OSCs using GQDs of different thicknesses as HTL(A), PCE changes of OSCs with PEDOT:PSS, GO, and GQDs as HTL exposed to air(B)^[68], UV-Vis absorption spectra of GQDs and GO(C) and photoluminescence spectrum of GQDs(D)^[70]

(A, B) Copyright 2013, the Royal Society of Chemistry; (C, D) Copyright 2020, Wiley-VCH.

CDs作为一种新兴的零维碳纳米材料,凭借其独特的光学性质、电学性质及环境友好性,在OSC_s的HTL领域取得了重要进展。在OSC_s中,HTL的主要功能是有效地提取和传输光生空穴,从而提高器件的PCE和稳定性。CDs的引入能够优化界面接触,减少界面复合损失,从而提升电荷的分离和传输效率。此外,CDs本身具有良好的空气稳定性,对环境中的水气和氧气不敏感,这有助于延长OSC_s的

使用寿命^[71]. 与传统的HTL材料相比, CDs不仅性能优越, 而且成本更低, 为OSCs的商业化应用提供了新的可能性. 因此, CDs在OSCs HTL的应用中展现出了广阔的前景和重要的价值. 随着研究的深入和技术的不断进步, CDs有望在未来成为OSCs领域的关键材料之一, 推动太阳能电池的效率和稳定性迈向新的高度. 表2列出了近年来CDs作为ETL/HTL用于OSCs的光伏性能参数^[50,52,53,69,70,72,73].

Table 2 Photovoltaic performance parameters of CDs as ETL or HTL for OSCs

Application	Device structure	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF (%)	PCE (%)	Ref.
ETL	ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC ₇₁ BM/GQDs-TMA/Al	0.91	10.84	71.11	7.01	[72]
	ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/C-QDs/Al	0.79	16.23	64.00	8.23	[52]
	ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC ₇₁ BM/GQDs-NI/Al	0.93	10.98	73.39	7.49	[73]
	ITO/CDs/PM6:Y6/MoO ₃ /Al	0.830	24.52	75.89	15.41	[50]
	ITO/CDs/PM6:BTP-eC9/MoO ₃ /Al	0.841	26.88	76.73	17.35	[53]
HTL	ITO/GQDs/BHJ/LiF/Al	0.52	10.20	66.30	3.51	[69]
	ITO/GQDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/LiF/Al	0.75	15.20	69.00	7.91	[70]
	ITO/GQDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/LiF/Al	0.89	10.65	67.00	6.30	

2.3 界面修饰层

CDs不仅可以用作ETL和HTL, 还可以对界面层(包括ETL/HTL与活性层和阴、阳极之间)进行修饰. 表3总结了近年来以CDs为ETL/HTL界面修饰层的OSCs的光伏性能参数^[56,74-83].

Table 3 Device performance of carbon nanomaterials with ETL/HTL modified by CDs

Application	Device structure	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	F (%)	PCE (%)	Ref.	
ETL	ITO/ZnO/CDs/PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	0.75	17.59	68.27	9.01	[77]	
	ITO/AZO/CDs/PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	0.75	17.65	69.50	9.20		
	ITO/AZO/CDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	0.80	18.12	70.64	10.24		
	ITO/TiO ₂ :CQDs/PCDTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.85	15.02	57.36	7.33	[78]	
	ITO/ZnO:N,S-CQDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	0.80	17.20	68.00	9.36	[79]	
	ITO/ZnO:N-CQDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	0.80	16.91	67.00	9.06		
	ITO/PEI:CQDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/M-PEDOT:PSS/PEI:CQDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	1.58	11.48	66.80	12.13	[80]	
	ITO/ZnO/CNDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.78	16.6	72.1	9.4	[81]	
	ITO/ZnO/CQDs/PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	0.75	19.60	66.4	9.64	[75]	
	ITO/ZnO/CQDs/P3HT:PCBM/MoO ₃ /Al	0.57	13.30	64.2	4.85		
	ITO/CD@ZnO/PM6:IT-4F/MoO ₃ /Al	0.83	20.75	71.01	12.23	[74]	
	ITO/PEI@CQDs/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.78	17.75	68.30	9.47	[82]	
	ITO/ZnO/Ae-GQDs-Os/PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	0.71	16.29	52.00	5.98	[76]	
	HTL	ITO/PEDOT:PSS+CDs-N/PM6:Y6/PDINO/Ag	0.841	27.03	72.7	16.5	[56]
		ITO/ZnO/P3HT:PC ₆₁ BM/EDOT:PSS+CDs/Ag	0.60	12.00	53.25	3.90	[83]

基于其可调的表面结构和能级结构特性, CDs可以调节界面层功函数, 从而提高OSCs的器件性能. 界面修饰层能够改善有机半导体与界面传输层之间的接触, 降低能级势垒, 进而显著提高电子和空穴在界面中的传输效率, 减少电子和空穴在传输过程中的损失, 增加太阳能电池的输出电流和功率, 从而提高太阳能电池的PCE. 在OSCs中, 常见的ETL材料有ZnO, TiO₂和PEI等, 但是这3种材料在长时间运行或高温、高湿等恶劣环境下会出现稳定性下降的情况, 可能导致电子传输性能降低, 而造成器件 J_{sc} 和PCE显著降低; 而且ZnO和TiO₂对紫外线都有一定的敏感性, 在紫外线照射下, 这些材料可能会发生光催化反应或光降解反应, 导致性能下降或失效. 因此, 为了进一步优化器件的性能, 研究人员利用CDs来对其进行修饰以进一步提高OSCs的效率和稳定性. 2018年, Zhang等^[74]通过制备溶液可加工的双层ZnO/CQDs作为ETL来制备高效倒置OSCs. 使用双层ETL可以钝化ZnO表面缺陷, 从而抑制激子猝灭, 增强激子解离, 减少电荷复合, 提高电荷提取概率, 基于PTB7:PC₇₁BM为光活性层的器件获得了9.64%的PCE. 2020年, Zhao等^[75]用柠檬酸和乙二胺通过水热法制备含氨基的CDs, 并原位合成CD@ZnO核壳点, 促进了ZnO的结晶, 有效抑制了ZnO的聚集. 同时, CDs的引入可

以调节 ZnO 的功函数, 使其与光活性层和阴极更加兼容, 形成良好的欧姆接触, 最终以 CD@ZnO 作为 ETL 制备的 OSCs 器件效率明显提升, 与 ZnO 基器件相比, 以 CD@ZnO(2%) 为 ETL, 以 PM6:IT-4F 为活性层的器件效率从 11.26% 提升到 12.23% [图 5(A)~(C) 所示]. 2022 年, Zhu 等^[76] 合成并纯化了氮掺杂石墨烯量子点(N-GQDs), 并将 N-GQDs 引入基于 PTB7:PC₇₁BM 的体异质结 OSCs 中. N-GQDs 的加入有效钝化了 ZnO 的表面缺陷, 抑制了“光浴”现象, 显著提高了器件 PCE. 2023 年, Tafese 等^[84] 制备了氮磷共掺杂碳点(N, P-CDs), 并将其作为 ZnO 的界面修饰层, 制备了 ITO/ZnO/N, P-CDs/PTB7:PC₇₀BM/Al 结构的倒置器件. 使用 N, P-CDs 修饰 ETL 与活性层之间的界面改善了 ETL 与 PTB7:PC₇₀BM 活性层之间的电荷转移, 提高了电荷提取效率 [图 5(D) 和 (E) 所示].

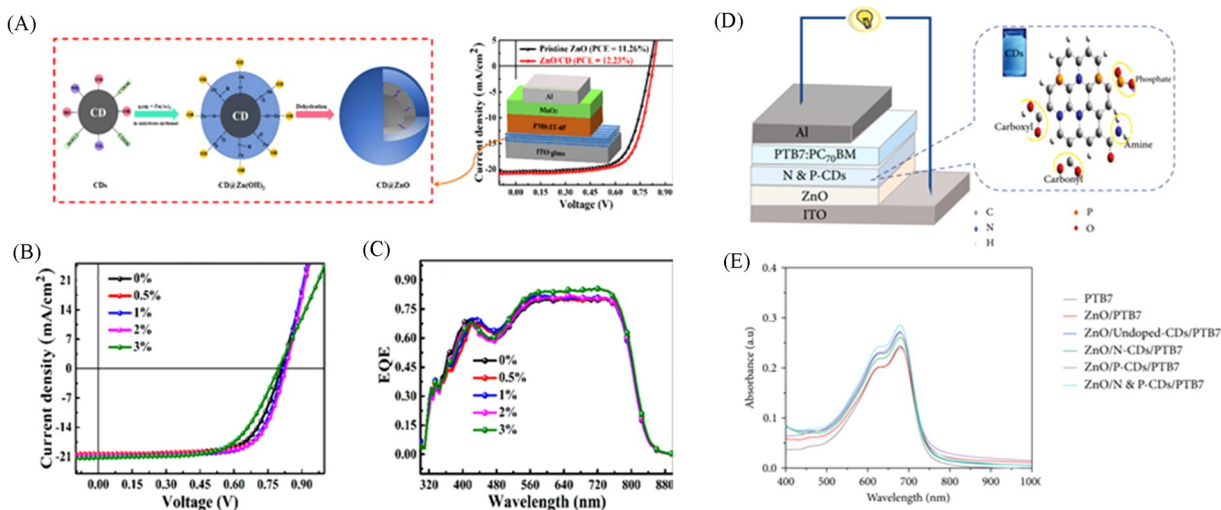


Fig. 5 Schematic diagram of the synthesis of CD@ZnO nanoparticles(A), *J*-*V* curves of OSCs based on different proportions of ETL(B), EQE spectra of OSCs based on different proportions of ETL(C)^[75], device configuration of the inverted ETL-only OSCs with the ZnO/N,P-CDs bilayer ETL and chemical structure of N, P-CDs(D) and UV-Vis absorption spectra of the donor PTB7 without ETL and with different ETL combinations[E]^[84]

(A—C) Copyright 2020, American Chemical Society; (D, E) Copyright 2023, Elsevier.

聚乙烯亚胺(PEI)具有胺基丰富、成本效益低、透光率高及降低电极功函数能力显著等特点, 可以用来改善界面电子的传输特性. 因此, PEI作为一种出色的ETL材料常用于OSC_s^[6-8]. 但PEI材料具有绝缘性, 电导率低, 限制了OSC_s光电流的传导. 因此, 研究人员也尝试将CDs与PEI复合以提高器件性能. 2018年, Li等^[85]开发了一种聚合物功能化的CDs@PEI, 并将其用作倒置OSC_s的ETL. 所制备的CDs@PEI具有高发光特性, 可以吸收紫外线并将其转化为低能光子, 这些低能光子可被活性层收集. 此外, 光诱导的局部态填充和释放可以抑制漏电流, 促进阴极的电子萃取. 基于CDs@PEI的器件在光照下表现出抑制的暗电流和改进的电子提取效率. 以优化后的CDs@PEI为ETL并以PTB7-Th:PC₇₁BM为活性层的器件的PCE为9.53% (图6). 2021年, Park等^[82]利用一种含NH₂配体的CQDs掺杂PEI(PEI:CQDs)用作OSC_s的ETL, 结果表明CQDs掺杂显著降低了OSC_s的串联电阻, 优化了界面处的能级结构, 有效提高了界面处的激子解离效率, 最终使PEI:CQDs基OSC_s的性能得到了显著提升.

CDs不仅可以作为ETL的改性材料, 还可以用来修饰HTL材料. PEDOT:PSS是常用的HTL, 在OSC_s中有广泛的应用. 但其溶液呈强酸性, 会腐蚀与其接触的金属或其它材料, 从而降低器件的性能和稳定性. PEDOT:PSS易从空气中吸收水分, 导致其在存储和使用过程中发生性质变化. 此外, PEDOT:PSS的长期稳定性较差, 尤其是在光照、热或氧气等环境条件下, 这可能会导致其导电性和其它物理性质的改变. 因此, 研究人员对其进行改性掺杂以提高其应用性能. 2021年, Nguyen等^[59]证明了通过加入N-CQDs可以提高PEDOT:PSS薄膜空穴输运性能. N-CQDs掺杂PEDOT:PSS的电荷传输性

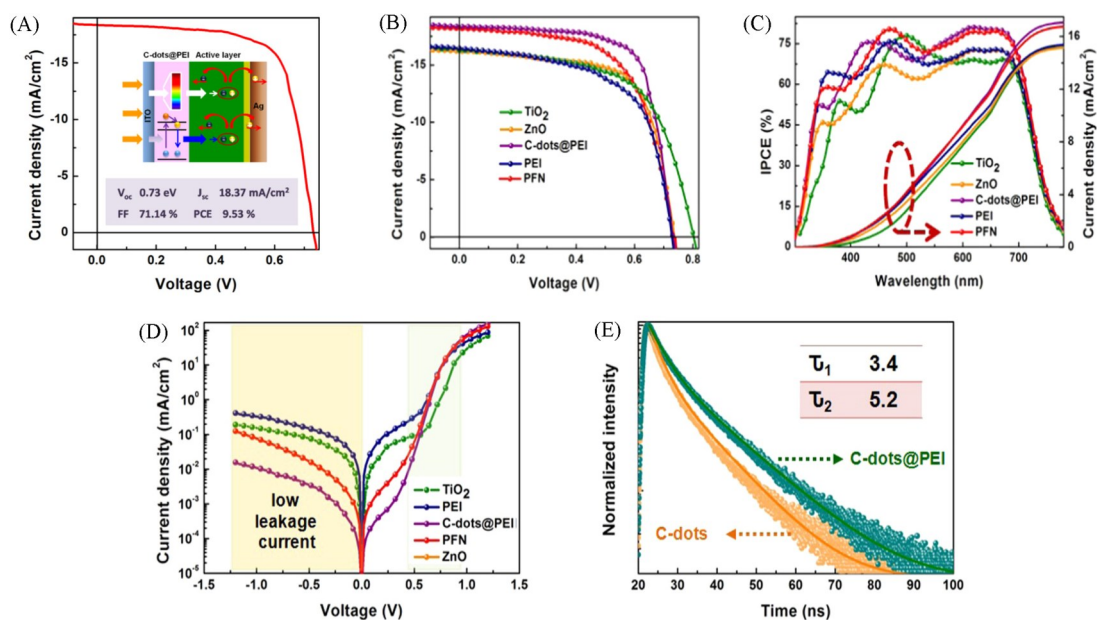


Fig. 6 *J-V* curve and related performance parameters of optimal devices based on CDs(A), *J-V* curve (B) and IPCE spectra(C), dark *J-V* characteristic of OSCs with different ETLs(D) and PL decay of C-dots and C-dots@PEI of photoexcitation for C-dots(τ_1) and C-dots@PEI(τ_2)(E)^[85]

Copyright 2018, American Chemical Society.

能增强是由于电导率、功函数、表面能以及表面形貌的改善，从而调整了 PEDOT 与 PSS 之间的分子相互作用。结果表明，N-CQDs/PEDOT:PSS 组合的 OSCs 的 PCE (8.57%) 显著高于原始 PEDOT:PSS (PCE 为 7.26%)。2023 年，Li 等^[56]将 10% (质量分数) 的 CDs-N 掺杂到 PEDOT:PSS 薄膜中，实现了 OSCs 性能的提高。CDs-N 具有易于合成、分散性好、共轭主链大及含有与 PSS 相互作用的胺官能团等优点，PEDOT:PSS+CDs-N HTL 具有较高的电导率和合适的功函数。与原始的 PEDOT:PSS 器件 (PCE 为 15.4%) 相比，PEDOT:PSS+CDs-N HTL OSCs 器件的空穴萃取和传输能力更强，因此器件平均 PCE 可提高到 16.2% (图 7)。

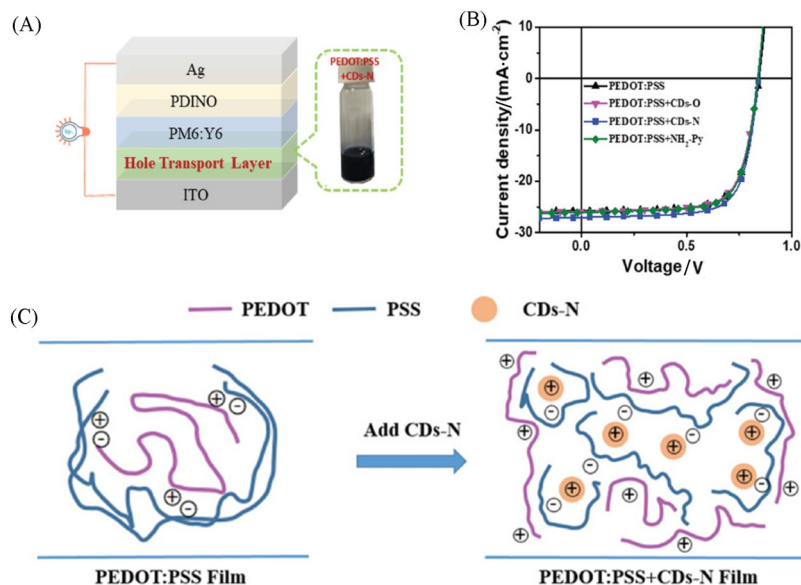


Fig. 7 The device structure and picture of PEDOT:PSS+CDs-N solution (10%, mass fraction) stored over one year (A), *J-V* curves of best OSCs (B) and a schematic illustration of PEDOT:PSS compositional distribution before and after CDs-N doping (C)^[56]

Copyright 2023, Wiley-VCH.

综上所述, CDs 在 OSCs 界面工程领域展现出极为广阔的应用前景. CDs 以其独特的物理化学性质(如高比表面积、优异的电子传输能力、良好的光吸收与发光特性以及可调的表面功能化等)为 OSCs 的性能提升开辟了新的途径. CDs 作为 ETL 材料, 可以有效促进电子从活性层向电极的转移, 减少电子在传输过程中的损失, 从而直接提高器件的 PCE. 除了高效的电子传输性能外, 在长时间的光照条件下, CDs 能够保持其结构和性能的稳定, 不易发生降解或失效, 从而确保 OSCs 在长期运行中的可靠性和耐久性. 这种稳定性对于太阳能电池的商业化应用至关重要. CDs 作为 HTL 材料时, 通过其优异的空穴传输能力不仅促进了空穴从活性层向阳极的有效转移, 还减少了传输过程中的能量损失, 从而显著提高了 OSCs 的 PCE. 当 CDs 作为 OSC 的界面修饰层使用时, 展现出了卓越的电荷传输特性和界面优化能力. CDs 不仅促进了电荷在界面上的有效传输, 还显著降低了界面电阻, 这对于提高空穴和电子的传输速度至关重要. 通过促进电荷在界面上的快速传输, CDs 能够有效降低电荷复合几率, 从而减少能量损失, 显著提高器件 PCE. 此外, CDs 作为界面修饰层能够形成良好的界面接触, 这对于优化界面结构、减少界面缺陷、提高电荷在界面上的传输和收集效率具有重要作用. 界面缺陷通常是导致电荷损失和电池性能下降的主要原因之一. CDs 的引入能够填补或修饰这些缺陷, 为电荷提供更加平滑、连续的传输路径. 这不仅提高了电荷的传输效率, 还减少了因界面缺陷引起的电荷损失, 进一步提升了 OSCs 的性能. 因此, 将 CDs 用于 OSCs 的界面修饰层具有巨大的潜力. 随着对 CDs 性质的不断深入研究和制备技术的不断发展, CDs 将在未来 OSCs 领域发挥更加重要的作用, 为太阳能电池的发展注入新的活力.

3 总结与展望

由于 CDs 展现出显著的光学吸收性、上/下转换荧光特性、光稳定性、电子亲和性与电子迁移率以及强的导电性等优点, 在低成本、高效率、大面积印刷的 OSCs 中显示出巨大的应用潜力. 目前, CDs 已被用于 3 种界面功能层中. (1) ETL 材料. 良好的 ETL 能使阴极与活性层之间有良好的相容性, 减少界面缺陷和能量损失、显著提高光伏器件的电荷提取效率、提高对电荷的选择性, 并防止电荷在光活性层和电极界面上发生复合和激子猝灭, 有效改善电荷转移. (2) HTL 材料. HTL 能够有效地将空穴传输至阳极, 实现电荷的分离和收集. 通过优化 HTL 的材料选择和结构设计, 可以提高空穴的收集效率, 减少电荷复合, 进而提升太阳能电池的 PCE. 并且 HTL 能够在一定程度上保护活性层免受外界环境(如湿度和氧气等)的影响, 从而提升电池的长期稳定性. (3) 界面修饰层. 界面修饰层能够调节电荷传输层与光活性层之间的能级排列, 使得电子和空穴能够更有效地从光活性层传输到电极, 减少能量损失, 提高电荷收集效率. 界面修饰层还可以调控光活性层的形貌, 使其更加均匀、致密, 有利于光子的吸收和电荷的传输. 通过优选界面修饰层的材料和优化结构, 可以显著提升 OSCs 的 PCE.

CDs 作为一种新型的零维碳纳米材料, 虽然展现出了一定的应用潜力, 但也面临着一些挑战. 首先, CDs 的制备方法(包括高温热解、水热法及电化学法等)通常较复杂, 这些方法的控制精度要求较高, 且制备过程中可能产生副产物, 影响 CDs 的纯度和性能. 其次, CDs 在长期光照、高温或潮湿环境下容易发生降解或性能衰退, 这限制了其在 OSCs 中的长期应用. 如何提高 CDs 的稳定性是界面工程中亟待解决的问题之一. 最后, CDs 的能级结构需要与 OSCs 中的其它材料相匹配, 以确保电荷的有效传输. 然而, 不同 CDs 的能级结构可能存在差异, 且难以精确调控, 这给能级匹配带来了挑战.

综上所述, CDs 作为 OSCs 的电荷传输层及界面修饰层具有很大的商业应用潜力, 有望在界面工程中进一步优化 OSCs 的 PCE. 随着材料科学的不断发展, 新型 CDs 材料不断涌现, 如掺杂型 CDs 及表面功能化 CDs 等. 这些新材料在光电性能、稳定性等方面可能具有更优异的表现, 为 OSCs 界面工程提供更多选择. 将 CDs 与其它材料(如金属氧化物、聚合物等)复合使用, 可以形成具有协同效应的复合界面层, 从而进一步提升 OSCs 的性能和稳定性.

参 考 文 献

- [1] Zhao J., Yang X., Shao Y., Sun R., Min J., *Sci. China Mater.*, **2024**, doi.org/10.1007/s40843-024-3074-6
- [2] Kini G. P., Jeon S. J., Moon D. K., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(15), 2007931
- [3] Chen X., Qian D., Wang Y., Kirchartz T., Tress W., Yao H., Yuan J., Hülsbeck M., Zhang M., Zou Y., Sun Y., Li Y., Hou J., Inganäs O., Coropceanu V., Bredas J. L., Gao F., *Nature Energy*, **2021**, *6*(8), 799—806
- [4] Mu Q., Feng L., Li Z., Fan K., Li Q., Wei Z., Cheng Y., Xu B., *Sol. RRL*, **2024**, *8*(18), 2400486
- [5] Gong Y., Zou T., Li X., Qin S., Sun G., Liang T., Zhou R., Zhang J., Zhang J., Meng L., Wei Z., Li Y., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, *17*, 6844—6855
- [6] Liu H., Li Y., Xu S., Zhou Y., Li Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(50), 2106735
- [7] Fukuda K., Yu K., Someya T., *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*(25), 2000765
- [8] Yu R., Wu G., Tan Z., *J. Energy Chem.*, **2021**, *61*, 29—46
- [9] Gao J., Ma X., Xu C., Wang X., Son J., Jeong S. Y., Zhang Y., Zhang C., Wang K., Niu L., Zhang J., Woo H. Y., Zhang J., Zhang F., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *428*, 129276
- [10] Guan S., Li Y., Xu C., Yin N., Xu C., Wang C., Wang M., Xu Y., Chen Q., Wang D., Zuo L., Chen H., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2400342
- [11] Ye L., Xiong Y., Zhang Q., Li S., Wang C., Jiang Z., Hou J., You W., Ade H., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(8), 1705485
- [12] Liu Y., Liu B., Ma C., Huang F., Feng G., Chen H., Hou J., Yan L., Wei Q., Luo Q., Bao Q., Ma W., Liu W., Li W., Wan X., Hu X., Han Y., Li Y., Zhou Y., Zou Y., Chen Y., Liu Y., Meng L., Li Y., Chen Y., Tang Z., Hu Z., Zhang Z., Bo Z., *Sci. China Chem.*, **2022**, *65*, 224—268
- [13] Bao L., Zhang Z., Tian Z., Zhang L., Liu C., Lin Y., Qi B., Pang D., *Adv. Mater.*, **2011**, *23*(48), 5801—5806
- [14] Kang Z., Lee S. T., *Nanoscale*, **2019**, *11*(41), 19214—19224
- [15] Yeh T. F., Huang W., Chung C., Chiang I. T., Chen L., Chang H., Su W., Cheng C., Chen S., Teng H., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*(11), 2087—2092
- [16] Zhao W., Li X., Zha H., Yang Y., Yan L., Luo Q., Liu X., Wang H., Ma C. Xu B., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2022**, *40*(1), 7—20
- [17] Iijima S., *Nature*, **1991**, *354*(6348), 56—58
- [18] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., *Science*, **2004**, *306*, 666—669
- [19] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H. J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(40), 12736—12737
- [20] Sun Y., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. S., Pathak P., Mezziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Wang H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(24), 7756—7757
- [21] Cai T., Liu B., Pang E., Ren W., Li S., Hu S., *New Carbon Mater.*, **2020**, *35*(6), 646—666
- [22] Lu S., Yang B., *SmartMat*, **2022**, *3*(2), 207
- [23] Xia C., Zhu S., Feng T., Yang M., Yang B., *Adv. Sci.*, **2019**, *6*(23), 1901316
- [24] Zhao X., Tao S., Yang B., *Chinese J. Chem.*, **2023**, *41*(17), 2206—2216
- [25] Kong J., Wei Y., Zhou F., Shi L., Zhao S., Wan M., Zhang X., *Molecules*, **2024**, *29*(9), 2002
- [26] Vercelli B., *Coatings*, **2021**, *11*(2), 232
- [27] Shin D. H., Seo S. W., Kim J. M., Lee H. S., Choi S. H., *J. Alloys Compd.*, **2018**, *744*, 1—6
- [28] Zhang X., Li Z., Zhang Z., Li S., Liu C., Guo W., Shen L., Wen S., Qu S., Ruan S., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(26), 13954—13962
- [29] Wang W., Li X., Li M., Zhong W., Yuan Y., Lin Z., Zhu Y., Zhu S., Yang T., Liang Y., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2024**, *7*(17), 19963—19969
- [30] Yue L., Wei Y., Fan J., Chen L., Li Q., Du J., Yu S., Yang Y., *New Carbon Mater.*, **2021**, *36*(2), 373—389
- [31] Namdari P., Negahdari B., Eatemadi A., *Biomed. Pharmacother.*, **2017**, *87*, 209—222
- [32] Sciortino A., Cannizzo A., Messina F., *C-J. Carbon Res.*, **2018**, *4*(4), 67
- [33] Li K., Suo W., Shao M., Zhu Y., Wang X., Feng J., Fang M., Zhu Y., *Nano Energy*, **2019**, *63*, 103834
- [34] Song H., Liu X., Wang B., Tang Z., Lu S., *Sci. Bull.*, **2019**, *64*(23), 1788—1794
- [35] Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song Y., Jin H., Zhang K., Sun H., Wang H., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*(14), 3953—3957
- [36] Tang L., Ji R., Li X., Bai G., Liu C., Hao J., Lin J., Jiang H., Teng K., Yang Z., *ACS Nano*, **2014**, *8*(6), 6312—6320
- [37] Wu, Z., Liu Z., Yuan Y., *J. Mater. Chem. B*, **2017**, *5*(21), 3794—3809
- [38] Holá K., Sudolská M., Kalytchuk S., Nachtigallová D., Rogach A. L., Otyepka M., Zbořil R., *ACS Nano*, **2017**, *11*(12), 12402—12410
- [39] Yang Y., Lin X., Li W., Ou J., Yuan Z., Xie F., Hong W., Yu D., Ma Y., Chi Z., Chen X., *ACS Appl. Mater.*, **2017**, *9*(17), 14953—14959
- [40] Zhan J., Geng B., Wu K., Xu G., Wang L., Guo R., Lei B., Zheng F., Pan D., Wu M., *Carbon*, **2018**, *130*, 153—163

- [41] Zhang M., Hu L., Wang H., Song Y., Liu Y., Li H., Shao M., Huang H., Kang Z., *Nanoscale*, **2018**, *10*(26), 12734—12742
- [42] Lu S., Xiao G., Sui L., Feng T., Yong X., Zhu S., Li B., Liu Z., Zou B., Jin M., Tse J. S., Yan H., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *129*(22), 6283—6287
- [43] Yu Y., Zeng Q., Tao S., Xia C., Liu C., Liu P., Yang B., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(12), 2207621
- [44] Molaei M., *Sol. Energy*, **2020**, *196*, 549—566
- [45] He C., Peng L., Li L., Cao Y., Tu J., Huang W., Zhang K., *RSC Adv.*, **2019**, *9*(26), 15084—15091
- [46] Jia X., Li J., Wang E., *Nanoscale*, **2012**, *4*(18), 5572—5575
- [47] Shen J., Zhu Y., Chen C., Yang X., Li C., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*(9), 2580—2582
- [48] Li S., He Z., Zhang S., Hao Z., Zhong H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*(35), 46332—46340
- [49] Javed N., O'Carroll D. M., *Part. Part. Syst. Char.*, **2021**, *38*(4), 2000271
- [50] Tian X., Li Y., Cui M., Wang Y., Hao X., Zhang Y., Li N., Chen Y., Gao X., Rong Q., Nian L., *Org. Electron.*, **2022**, *108*, 106578
- [51] Liu J., Li R., Yang B., *ACS Cent. Sci.*, **2020**, *6*, 2179—2195
- [52] Yan L., Yang Y., Ma C., Liu X., Wang H., Xu B., *Carbon*, **2016**, *109*, 598—607
- [53] Dong Y., Yu R., Zhao B., Gong Y., Jia H., Ma Z., Gao H., Tan Z., *ACS Appl. Mater.*, **2022**, *14*(1), 1280—1289
- [54] Hazra N., Hazra S., Paul S., Banerjee A., *Chem. Commun.*, **2023**, *59*, 4931—4934
- [55] Fang M., Wang B., Qu X., Li S., Huang J., Li J., Lu S., Zhou N., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, *35*(1), 108423
- [56] Li X., Wang W., Zhong W., Tang Y., Wang X., Li H., Yang T., Liang Y., *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, *10*(35), 2300502
- [57] Chen B., Liu M., Li C., Huang C., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2019**, *270*, 165—190
- [58] Miao S., Liang K., Zhu J., Yang B., Zhao D., Kong B., *Nano Today*, **2020**, *33*, 100879
- [59] Nguyen D. N., Roh S. H., Kim D. H., Lee J. Y., Wang D. H., Kim J. K., *Dyes Pigm.*, **2021**, *194*, 109610
- [60] Fu Q., Sun S., Lu K., Li N., Dong Z., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, *35*(7), 109136
- [61] Fu Q., Li N., Lu K., Dong Z., Yang Y., *Mater. Today Chem.*, **2024**, *37*, 102032
- [62] Shen J., Zhang T., Cai Y., Chen X., Shang S., Li J., *New J. Chem.*, **2017**, *41*(19), 11125—11137
- [63] Wu M., Li J., Wu Y., Gong X., Wu M., *Small*, **2023**, *19*(42), 2302764
- [64] Sato K., Sato R., Iso Y., Isobe T., *Chem. Commun.*, **2020**, *56*(14), 2174—2177
- [65] Kearns D., Calvin M., *J. Chem. Phys.*, **1958**, *29*(4), 950—951
- [66] Pang S., Chen Z., Li J., Chen Y., Liu Z., Wu H., Duan C., Huang F., Cao Y., *Mater. Horiz.*, **2023**, *10*(2), 473—482
- [67] Georgiopolou Z., Verykios A., Ladomenou K., Maskanaki K., Chatziannakis G., Armadorou K. K., Palilis L. C., Chronoes A., Evangelou E. K., Gardelis S., *Nanomaterials*, **2023**, *13*(1), 169
- [68] Li M., Ni W., Kan B., Wan X., Zhang L., Zhang Q., Long G., Zuo Y., Chen Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*(43), 18973—18978
- [69] Ding Z., Hao Z., Meng B., Xie Z., Liu J., Dai L., *Nano Energy*, **2015**, *15*, 186—192
- [70] Hoang T. T., Pham H. P., Tran Q. T., *J. Nanomater.*, **2020**, *2020*(1), 3207909
- [71] Li S., Li L., Tu H., Zhang H., Silvester D. S., Banks C. E., Zou G., Hou H., Ji X., *Mater. Today*, **2021**, *51*, 188—207
- [72] Ding Z., Miao Z., Xie Z., Liu J., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*(7), 2413—2418
- [73] Xu H., Zhang L., Ding Z., Hu J., Liu J., Liu Y., *Nano Res.*, **2018**, *11*, 4293—4301
- [74] Zhang R., Zhao M., Wang Z., Wang Z., Zhao B., Miao Y., Zhou Y., Wang H., Hao Y., Chen G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(5), 4895—4903
- [75] Zhao W., Yan L., Gu H., Li Z., Wang Y., Luo Q., Yang Y., Liu X., Wang H., Ma C., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, *3*(11), 11388—11397
- [76] Zhu Y., Dai C., Hao C., Guo H., Yan L., *Colloid. Surface. A*, **2022**, *648*, 129401
- [77] Lin X., Yang Y., Nian L., Su H., Ou J., Yuan Z., Xie F., Hong W., Yu D., Zhang M., *Nano Energy*, **2016**, *26*, 216—223
- [78] Zhang X., Liu C., Li Z., Guo J., Shen L., Guo W., Zhang L., Ruan S., Long Y., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *315*, 621—629
- [79] Wang Y., Yan L., Ji G., Wang C., Gu H., Luo Q., Chen Q., Chen L., Yang Y., Ma C., *ACS Appl. Mater.*, **2018**, *11*(2), 2243—2253
- [80] Kang R., Park S., Jung Y. K., Lim D. C., Cha M. J., Seo J. H., Cho S., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*(10), 1702165
- [81] Juang T., Kao J., Wang J., Hsu S., Chen C., *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, *5*(10), 1800031
- [82] Park S., Lee H., Park S. W., Kim T. E., Park S. H., Jung Y. K., Cho S., *Curr. Appl Phys.*, **2021**, *21*, 140—146
- [83] Nguyen D. C., Kim B. S., Oh G. H., Vu V. P., Kim S., Lee S. H., *Synth. Met.*, **2023**, *298*, 117430
- [84] Tafese B. N., Aga F. G., Ganesh T., Geffe C. A., *Int. J. Energy Res.*, **2023**, *2023*(1), 8847653
- [85] Li Z., Zhang X., Liu C., Guo J., Cui H., Shen L., Guo W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(46), 40255—40264

(Ed.: W, K, M)