

# 钙钛矿太阳能电池中 $\text{TiO}_2$ 电荷传输性能调控的研究

张 然<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**采用水热/溶剂热法制备了3种锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (纳米颗粒、纳米棒和纳米片), 分别主要暴露 (101)、(010)、(001) 晶面。电化学阻抗谱和荧光光谱分析表明, 3种  $\text{TiO}_2$  的电荷传输性能顺序为:  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒 >  $\text{TiO}_2$  纳米棒 >  $\text{TiO}_2$  纳米片。将其作为电荷传输层分别应用于钙钛矿太阳能电池 (FTO/致密层  $\text{TiO}_2$ /介孔层  $\text{TiO}_2$ /CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Ag) 中, 发现电池的光电转化效率与  $\text{TiO}_2$  的电荷传输性能成正相关, 即暴露 (101) 晶面的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒基钙钛矿太阳能电池的光电转化效率最高, 可达 13.53%。

**关键词:** 锐钛矿  $\text{TiO}_2$ ; 形貌; 晶面; 电荷传输; 钙钛矿太阳能电池

中图分类号: O649

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0102-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.11.022

## Study on controlling charge transfer performance of $\text{TiO}_2$ in perovskite solar cells

ZHANG Ran<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy of Sciences,

Taiyuan 030001, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Three kinds of anatase  $\text{TiO}_2$  (nanoparticles, nanorods and nanosheets) are successfully synthesized by hydrothermal/solvothermal methods, which mainly exposes (101), (010) and (001) facet respectively. It is proved by the electrochemical impedance spectra (EIS) and photoluminescence spectrum (PL) that the order of charge transfer performance is  $\text{TiO}_2$  nanoparticle-(101) >  $\text{TiO}_2$  nanorod-(010) >  $\text{TiO}_2$  nanosheet-(001). As they are applied in the mesoscopic perovskite solar cells (FTO/compact  $\text{TiO}_2$ /mesoporous  $\text{TiO}_2$ /CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Ag) as electron transport layer (ETL), it is found that the corresponding photovoltaic conversion efficiency of cells based on three kinds of anatase  $\text{TiO}_2$  has positive correlation with the charge transfer performance of anatase  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  nanoparticle-based cell performs best and can give a 13.53% of photovoltaic conversion efficiency.

**Key words:** anatase  $\text{TiO}_2$ ; morphologies; crystal surface; charge transfer; perovskite solar cells

新型有机无机杂化卤素钙钛矿 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I) 太阳能电池具有光电转化效率高、制备成本低和组成元素含量丰富等优点<sup>[1]</sup>。钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的研究取得快速的发展, 其光电转化效率从 2009 年的 3.8% 迅速增长到目前的 22.7%<sup>[2]</sup>。研究发现, 高效率、输出功率稳定的 PSCs 多是介观  $\text{TiO}_2$  型<sup>[3-4]</sup>, 对于  $\text{TiO}_2$  介孔层来说, 形貌不同或暴露晶面不同, 其电荷传输性能有所不同, 且直接影响 PSCs 的光电转换效率<sup>[5-6]</sup>。

目前常用的改善  $\text{TiO}_2$  基 PSCs 电荷传输性能的策略有: ①改善  $\text{TiO}_2$  层内电荷传输, 如对  $\text{TiO}_2$  进行金属离子 (Li、Zn、Y 等) 掺杂<sup>[7]</sup> 或非金属离子 (B、

C) 掺杂<sup>[8]</sup>; ②优化光吸收层钙钛矿的组成、形貌和结晶度等<sup>[9]</sup>; ③对  $\text{TiO}_2$  和钙钛矿界面进行修饰改性, 如 Nam-Gyn park 等<sup>[10]</sup> 在其界面处引入一层 MgO 来抑制界面处载流子复合, 以加快电荷传输。尽管研究者在  $\text{TiO}_2$  基 PSCs 方面开展了大量的工作并取得了一系列的成果, 但有关介孔  $\text{TiO}_2$  不同形貌或晶面对 PSCs 性能影响的研究却鲜有报道。

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  由于具有合适的能带结构、较长的电子寿命和较高的电子迁移率, 常被用作 PSCs 的介孔层<sup>[11]</sup>。锐钛矿  $\text{TiO}_2$  有多种形貌, 如纳米颗粒、纳米棒、纳米片、纳米管等, 形貌不同其光电性能也都不同<sup>[12]</sup>。笔者采用水热法制备了 3 种不同形

收稿日期: 2018-02-14; 修回日期: 2018-09-15

基金项目: 国家自然科学基金 (91545116); 中科院百人计划项目 (2016SCXQT01)

作者简介: 张然 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为钙钛矿太阳能电池, 通讯联系人, zhangran@sxicc.ac.cn。

貌/晶面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>, 包括纳米颗粒、纳米棒及纳米片, 分别主要暴露(010)、(010)和(001)晶面。利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进行形貌表征, 利用紫外-可见吸收光谱、电化学阻抗谱(EIS)和荧光光谱(PL)等进行吸收边带及光电性能的测试, 并研究了3种形貌的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 对PSCs光电转化效率的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 材料的制备

#### 1.1.1 不同形貌/晶面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的制备

##### (1) TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的合成

利用水热法合成 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。首先量取 60 mL 蒸馏水于烧杯中, 在磁力搅拌作用下加入 2 mL 三乙胺。随后加入一定量的钛酸四丁酯, 连续搅拌 5 min 后转移到 100 mL 反应釜中, 在 220℃ 下反应 24 h, 反应完毕后冷却至室温, 通过离心收集产物, 用蒸馏水多次离心清洗后备用。

##### (2) TiO<sub>2</sub> 纳米棒的合成

利用两步水热法合成 TiO<sub>2</sub> 纳米棒<sup>[13]</sup>。首先是钛酸钾前驱体的合成, 其次将 0.2 g 上述前驱体超声均匀分散在 180 mL 蒸馏水中, 然后转移到 2 个 100 mL 的反应釜中, 在 200℃ 下反应 24 h 后, 通过离心收集产物, 用 pH=5 的盐酸水溶液及蒸馏水多次离心清洗直至 pH=7, 然后保存样品备用。

##### (3) TiO<sub>2</sub> 纳米片的合成

根据郑兰荪等<sup>[14]</sup>报道的合成方法, 量取 5 mL 钛酸四丁酯、0.8 mL 氢氟酸, 混合均匀后转移到 50 mL 反应釜中, 在 200℃ 下反应 24 h, 反应完毕后冷却至室温, 通过离心收集产物, 用蒸馏水离心清洗若干次后备用。

#### 1.1.2 TiO<sub>2</sub> 浆料的制备

称取 1 g 上述清洗好的湿的 TiO<sub>2</sub> 溶于 3 mL 去离子水中, 在磁力搅拌下加入 500 μL PEG ( $M_r = 600$ ), 持续搅拌 24 h 后形成均一的乳白色 TiO<sub>2</sub> 浆料。

#### 1.1.3 PSCs 的制备

FTO 导电玻璃依次用洗涤剂、去离子水、丙酮和乙醇超声清洗 30 min。在清洁后的 FTO 玻璃 (1.5 cm×1.5 cm) 上旋涂一层 0.15 mol/L 的二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯无水乙醇溶液<sup>[15]</sup>, 500℃ 下退火处理 30 min, 然后旋涂一层上述制备好的 TiO<sub>2</sub> 浆料, 在 500℃ 下退火 30 min。接着通过两步连续沉积法制备一层钙钛矿 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, 再涂覆一层配

制好的空穴传输层 Spiro-OMeTAD 溶液<sup>[16]</sup>。最后在真空条件下蒸镀一层厚度为 100 nm 的银电极。

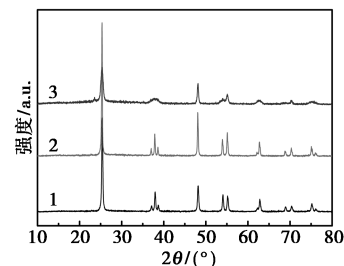
### 1.2 材料的表征

利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker D8 advanced)对材料进行物相分析; 利用透射电子显微镜(TEM) (日本 JEOL, JEM-2100) 观察材料形貌; 利用紫外-可见吸收光谱(Shimadzu, UV-3600)测试材料吸收边带; 利用荧光光谱(日本 Hitachi, F-7000)分析样品电子空穴对辐射复合发光的强度; 利用电化学工作站(德国 IM6ex, Zener; 上海辰华 CHI660d)测试材料氧化还原电位及电化学阻抗谱; 利用光电流-电压曲线评价太阳能电池在太阳能模拟器(1 000 mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5G)下的光电转化性能; 对于电池的单色光光电转化效率(IPCE), 利用 Crown Tech 仪器进行测试(光源为 150 W 钨灯, 数字源表: Keithley 2000)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

制备的 3 种锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。其中位于 25.4°、37.8°、48.5°、54.0°、55.4°、62.9°、68.8°、70.3° 以及 75.1° 处的峰分别对应四方相锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)及(215)晶面(JCPDS file no. 21-1272,  $a_0 = b_0 = 3.785 2 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9.513 9 \text{ \AA}$ , 空间点群:  $I4_1/amd$ ), 证明合成的 3 种 TiO<sub>2</sub> 都是纯锐钛矿相<sup>[14,17]</sup>。



1—TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒; 2—TiO<sub>2</sub> 纳米棒; 3—TiO<sub>2</sub> 纳米片

图 1 3 种 TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图

### 2.2 TEM 分析

3 种锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 样品的 TEM 形貌图如图 2 所示。从图 2(a)可以看出, 合成的是 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 直径约为 25 nm, 晶面间距为 0.35 nm [如图 2(d)所示], 说明主要暴露的是(101)晶面。同样, 也合成出了 TiO<sub>2</sub> 纳米棒, 直径大约 68 nm [如图 2(b)所示]。并且从图 2(e)的晶面间距可知, 该 TiO<sub>2</sub> 纳米

棒主要暴露的是(010)晶面。图 2(c)说明成功地合成了 TiO<sub>2</sub> 纳米片,其平均长度大约 30 nm,厚度大约 7 nm;从图 2(f)可以看到,(020)晶面和(200)晶面之间的夹角为 90°,这与(001)晶面带轴二维模型结果一致,因此, TiO<sub>2</sub> 纳米片主要暴露的是(001)晶面。

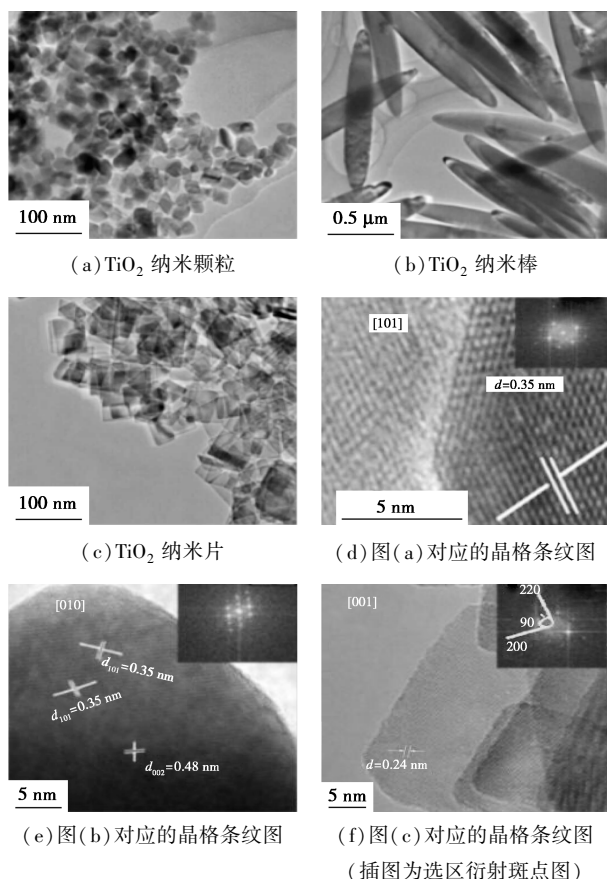


图 2 3 种 TiO<sub>2</sub> 样品的 TEM 图

### 2.3 紫外-可见光谱测试

3 种 TiO<sub>2</sub> 样品的紫外-可见光谱和  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  曲线如图 3 所示。由图 3(a)可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒、TiO<sub>2</sub> 纳米棒及 TiO<sub>2</sub> 纳米片的吸收边分别是 359.42、370.15 nm 及 361.52 nm,根据以下公式可得出其相对应的 Tauc 曲线<sup>[18]</sup>:

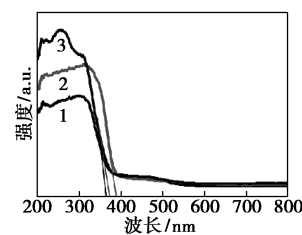
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

$$h\nu = hc/\lambda \quad (2)$$

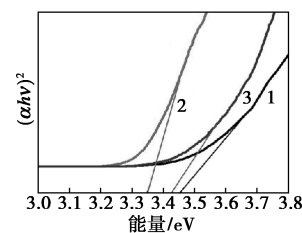
其中:  $\alpha$  为吸光指数;  $h$  为普朗克常数 ( $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ );  $c$  为光速 ( $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ );  $\nu$  为频率;  $A$  为常数;  $E_g$  为半导体禁带宽度; 指数  $n$  与半导体类型直接相关(直接带隙半导体:  $n = 1/2$ , 间接带隙半导体:  $n = 2$ )。

将 Tauc 图形中的直线部分外推至横坐标轴,交点即为禁带宽度值,显然 3 种 TiO<sub>2</sub> 样品的带隙值分

别是 3.45、3.35、3.43 eV。



(a) 紫外-可见光谱



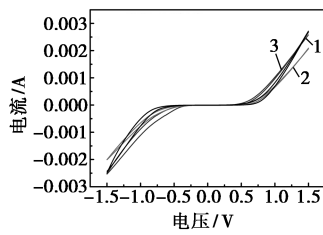
(b)  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  曲线

1—TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒; 2—TiO<sub>2</sub> 纳米棒; 3—TiO<sub>2</sub> 纳米片

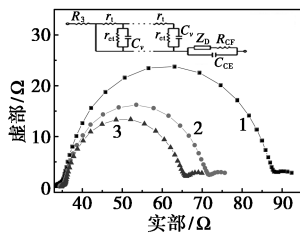
图 3 3 种 TiO<sub>2</sub> 样品的紫外-可见光谱和  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  曲线

### 2.4 电化学测试

以制备好的 TiO<sub>2</sub> 为工作电极, Pt 为对电极及参比电极, I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 为电解液构成三电极体系进行一系列电化学测试。3 种 TiO<sub>2</sub> 电极的循环伏安曲线和 Nyquist 图谱如图 4 所示。从图 4(a)可以看出, 3 种 TiO<sub>2</sub> 工作电极都具有相同的氧化还原电势(大约 0.4 V)。电化学阻抗谱(EIS)用来进一步研究 TiO<sub>2</sub> 电极的电荷传输以及界面电荷复合性能, 考虑到测试过程中的电压降, 将偏压设定为 -0.7 V。3 种 TiO<sub>2</sub> 工作电极的 Nyquist 图如图 4(b)所示, 其等效电路图如插图所示。TiO<sub>2</sub> 膜内电荷传输在高频区是一种 Warburg 扩散行为, TiO<sub>2</sub> 及电解液界面处的电荷复合电阻  $R_{ct}$  在低频区呈现一个半圆, 半圆直径越大,  $R_{ct}$  越大, 界面处载流子复合几率越小, 电荷传输性能也就越好<sup>[19]</sup>。利用 Bisquert 等<sup>[20]</sup> 提出的传输线模型拟合可得电荷传输电阻  $R_t$ 、界面复合电阻  $R_{ct}$  以及化学电容  $C_\mu$ , 如表 1 所示。显然,  $R_{ct}(\text{TiO}_2 \text{ 纳米颗粒-101}) > R_{ct}(\text{TiO}_2 \text{ 纳米棒-010}) > R_{ct}(\text{TiO}_2 \text{ 纳米片-001})$ ,  $R_t(\text{TiO}_2 \text{ 纳米颗粒-101}) < R_t(\text{TiO}_2 \text{ 纳米棒-010}) < R_t(\text{TiO}_2 \text{ 纳米片-001})$ ,  $C_\mu(\text{TiO}_2 \text{ 纳米颗粒-101}) < C_\mu(\text{TiO}_2 \text{ 纳米棒-010}) < C_\mu(\text{TiO}_2 \text{ 纳米片-001})$ 。结果表明, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒内电荷传输电阻最小, 界面载流子复合电阻最大, 化学电容最小, 因此其电荷传输性能最佳。



(a) 循环伏安曲线



(b) Nyquist 图谱

1—TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒; 2—TiO<sub>2</sub> 纳米棒; 3—TiO<sub>2</sub> 纳米片

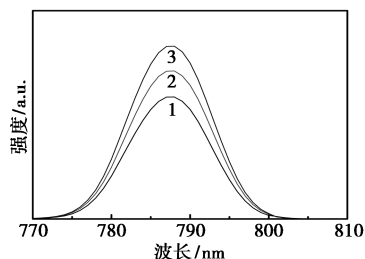
图 4 3 种 TiO<sub>2</sub> 电极的循环伏安曲线和 Nyquist 图谱

表 1 传输线模型拟合得到的电荷传输电阻 R<sub>t</sub>、界面复合电阻 R<sub>ct</sub> 以及化学电容 C<sub>μ</sub> 值

工作电极类型	R <sub>t</sub> /Ω	R <sub>ct</sub> /Ω	C <sub>μ</sub> /F
TiO <sub>2</sub> 纳米颗粒	3.22	52.4	0.00262
TiO <sub>2</sub> 纳米棒	4.12	36.8	0.00483
TiO <sub>2</sub> 纳米片	6.37	34.1	0.00529

### 2.5 荧光光谱测试

为了进一步对比 3 种 TiO<sub>2</sub> 的光电性质, 将钙钛矿 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) 沉积在 TiO<sub>2</sub> 上测试其荧光强度, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 3 个样品的出峰位置一致 (大约 788 nm), 但荧光强度不同。当钙钛矿沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒上时, 荧光强度最低, 其次是沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒上的, 最强的是沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米片上。当 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒作介孔层时, 能更有效地将电子从钙钛矿中萃取过来, 降低界面处载流子



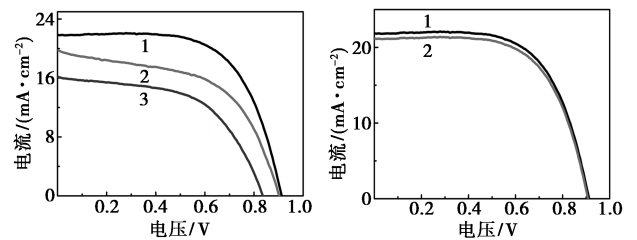
1—钙钛矿/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒; 2—钙钛矿/TiO<sub>2</sub> 纳米棒;  
3—钙钛矿/TiO<sub>2</sub> 纳米片

图 5 钙钛矿沉积在 3 种 TiO<sub>2</sub> 样品上的荧光光谱

辐射复合几率, 使得电荷传输更快速、更有效, 这与电化学阻抗谱测试结果一致。

### 2.6 光电性能测试

3 种不同形貌的介孔 TiO<sub>2</sub> 作电荷传输层时钙钛矿太阳能电池的电流-电压特性曲线如图 6(a) 所示, 其相应的各项光电参数如表 2 所示。采用 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒作电荷传输层时, PSCs 的光电转化效率最高, 可达 13.53%, 对应的开路电压 V<sub>oc</sub> 为 0.91 V, 短路电流 J<sub>sc</sub> 为 22.02 mA/cm<sup>2</sup>, 填充因子 FF 为 67.51%。而且无论正扫还是反扫 [如图 6(b) 所示], 各项光电参数相差不大 (如表 3 所示), 磁滞效应低。类似地, 从单色光光电转化效率 (IPCE) 图谱 [如图 6(c) 所示] 也可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒基 PSCs 的光电转化能力最强, 其次是 TiO<sub>2</sub> 纳米棒基 PSCs, 最差的是 TiO<sub>2</sub> 纳米片基 PSCs。因此, 在钙钛矿太阳能电池中, 相比其他 2 种, 暴露 (101) 晶面的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒是一种最有效的电荷传输材料。

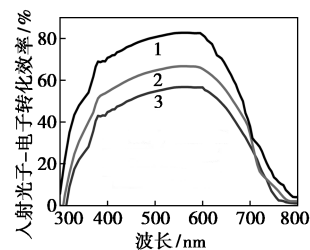


1—TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒;  
2—TiO<sub>2</sub> 纳米棒

(a) 光电流-电压曲线

1—正相; 2—反相

(b) 正反扫的结果



1—TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒; 2—TiO<sub>2</sub> 纳米棒; 3—TiO<sub>2</sub> 纳米片

(c) IPCE 曲线

图 6 3 种 TiO<sub>2</sub> 基钙钛矿太阳能电池的光电性能

表 2 3 种 TiO<sub>2</sub> 基钙钛矿太阳能电池的各项光电参数

介孔层类型	短路电流/ (mA·cm <sup>-2</sup> )	开路 电压/V	填充 因子/%	效率/ %
TiO <sub>2</sub> 纳米颗粒	22.02	0.91	67.51	13.53
TiO <sub>2</sub> 纳米棒	19.78	0.90	54.38	9.71
TiO <sub>2</sub> 纳米片	16.15	0.84	55.29	7.50

表 3 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒基钙钛矿太阳能电池  
正反扫测试的各项光电参数

扫描方向	短路电流/ (mA·cm <sup>-2</sup> )	开路电压/V	填充因子/%	效率/ %
反扫	22.02	0.91	67.51	13.53
正扫	21.15	0.90	66.94	12.74

### 3 结论

采用水热/溶剂热法制备出 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒-(101)、TiO<sub>2</sub> 纳米棒-(010)、TiO<sub>2</sub> 纳米片-(001) 3 种不同形貌/晶面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>, 其电荷传输性能顺序为: TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒-101 > TiO<sub>2</sub> 纳米棒-010 > TiO<sub>2</sub> 纳米片-001。将这 3 种锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 作为介孔层应用到 PSCs 中, 发现不同形貌/晶面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 对 PSCs 的光电转化效率影响显著, 其光电转化效率与电荷传输性能成正比, 即 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒-101 基 PSCs > TiO<sub>2</sub> 纳米棒-010 基 PSCs > TiO<sub>2</sub> 纳米片-001 基 PSCs。其中暴露(101)晶面的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒作电荷传输层时效果最佳, 光电转化效率可达 13.53%。这是由于(101)晶面与钙钛矿晶格匹配良好, 使得电荷传输更顺畅, 大大抑制了界面处载流子的复合, 从而改善电池效率。

### 参考文献

- [1] 李新利, 李丽华, 黄金亮, 等. 新型钙钛矿太阳能电池研究进展[J]. 现代化工, 2016, (9): 44-48.
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [3] Mm L, J T, T M, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643-647.
- [4] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 897-903.
- [5] Fabregat S F, Garcia B G, Mora S I, *et al.* Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(20): 9083-9118.
- [6] De A F. Modeling materials and processes in hybrid/organic photovoltaics: From dye-sensitized to perovskite solar cells [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(11): 3349-3360.
- [7] Wu M C, Chan S H, Jao M H, *et al.* Enhanced short-circuit current density of perovskite solar cells using Zn-doped TiO<sub>2</sub> as electron

transport layer [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157: 447-453.

- [8] Yang X, Cao C, Erickson L, *et al.* Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 91(3-4): 657-662.
- [9] Wang W, Zhang Z, Cai Y, *et al.* Enhanced performance of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskite solar cells by CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I modification of TiO<sub>2</sub>-perovskite layer interface [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(316): 1-9.
- [10] Han G S, Chung H S, Kim B J, *et al.* Retarding charge recombination in perovskite solar cells using ultrathin MgO-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9160-9164.
- [11] Li C, Konegsmann C, Ding W, *et al.* Facet-dependent photoelectrochemical performance of TiO<sub>2</sub> nanostructures: An experimental and computational study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1520-1529.
- [12] Sajan C P, Wageh S, Al-ghamdi A A, *et al.* TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic applications [J]. *Nano Research*, 2015, 9(1): 3-27.
- [13] Ye L, Mao J, Liu J, *et al.* Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with {101}, {001} or {010} single facets of 90% level exposure and liquid-phase photocatalytic reduction and oxidation activity orders [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10532-10537.
- [14] Han X, Kuang Q, Jin M, *et al.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(9): 3152-3153.
- [15] Han X, Kuang Q, Jin M, *et al.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(9): 3152-3153.
- [16] Burschka J, Pellet N, Moon S J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [17] Im J H, Jang I H, Pellet N, *et al.* Growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(11): 927-932.
- [18] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Physica Status Solidi*, 1966, 15(2): 627-637.
- [19] Wang Q, Ito S, Grätzel M, *et al.* Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(50): 25210-25221.
- [20] Fabregatsantiago F, Garciabelmonte G, Bisquert J, *et al.* Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/electrolyte system by impedance methods [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 116(2): 334-339. ■