

# Acerca de perovskitas em células solares

Catherine Suenne De Castro e Matthew Lloyd Davies

Applied Photochemistry Group, SPECIFIC IKC, Materials Research Centre, Engineering East, College of Engineering, Fabian Way, Crymlyn Burrows, Skewen, Swansea SA1 8EN, United Kingdom

**About perovskites in solar cells** – Here, we briefly discuss the history of photovoltaic technology and highlight recent progression in its “next generation” of technology – solar cells that we can print in a variety of colours, shapes and sizes, and that can be integrated into the buildings around us. In this paper, we focus on the development of perovskite solar cells and discuss some of the challenges for this technology in its push toward commercialisation.

Aqui, discutimos brevemente a história da tecnologia fotovoltaica e destacamos o recente progresso na sua “próxima geração” tecnológica – células solares que podem ser impressas numa variedade de cores, formas e tamanhos, e que podem ser integradas em edifícios à nossa volta. Neste artigo concentramo-nos no desenvolvimento de células solares de perovskita e discutimos alguns dos desafios enfrentados por esta tecnologia no seu percurso até à comercialização.

## Como tudo começou

Em 1839, Alexandre Edmond Becquerel, com apenas 19 anos, quando se encontrava a fazer experiências no laboratório do pai, descobriu o efeito fotovoltaico (a criação de tensão e corrente elétrica num material após iluminação) expondo à luz cloreto de prata depositado em camada fina numa lâmina de platina mergulhada numa solução ácida [1].

A primeira célula solar (à base de selênio) foi desenvolvida por Charles Fritt em 1883 [2], mas as células solares que atualmente predominam no mercado são à base de silício e foram originalmente descobertas por Ohl em 1941 [3,4]. Em 1954, os laboratórios Bell anunciaram a invenção da primeira célula solar prática de silício com uma eficiência de cerca de 6% [5]. O *New York Times* escreveu que a célula solar de silício “pode marcar o início de uma nova era, levando eventualmente à realização de um dos sonhos mais queridos da humanidade – o aproveitamento da energia quase ilimitada do sol para os usos da civilização” [6]. Com a crise energética no início dos anos 1970, observa-se um grande desenvolvimento de métodos de conversão (e de armazenamento) de energia solar.

A resposta da comunidade científica não parou de crescer desde então, com um aumento evidente de publicações

acerca de reações fotoquímicas e de foto-oxidação de complexos metálicos [7,8]. Isso levou também a melhorias significativas na tecnologia das células de silício, com aumentos drásticos de eficiência e redução de custos durante as décadas seguintes. Atualmente, os painéis solares de silício têm um custo competitivo, eficiência relativamente alta e com vida útil de 25 anos. Os principais desenvolvimentos observados na tecnologia fotovoltaica encontram-se resumidos na Figura 1.

Consequentemente pode colocar-se a seguinte questão: porquê estudar outros tipos de células solares? Durante muito tempo procurou-se uma alternativa às células solares de Si devido ao alto custo de fabricação de *wafers* de Si, tanto em termos monetários como energéticos. No entanto, o custo desta tecnologia foi reduzido drasticamente e os desenvolvimentos nesta área permitiram a redução do tempo de retorno de energia [11]. Apesar disso, comparada com as tecnologias de impressão emergentes, a tecnologia fotovoltaica (PV, de *photovoltaics*) de Si ainda é relativamente exigente em termos de energia de fabricação e, além disso, os painéis de Si são rígidos, o que limita a sua aplicação em construção com PV integrada. Tecnologias fotovoltaicas com potencial de impressão (células solares orgânicas, sensibilizadas por corantes e perovskitas) po-

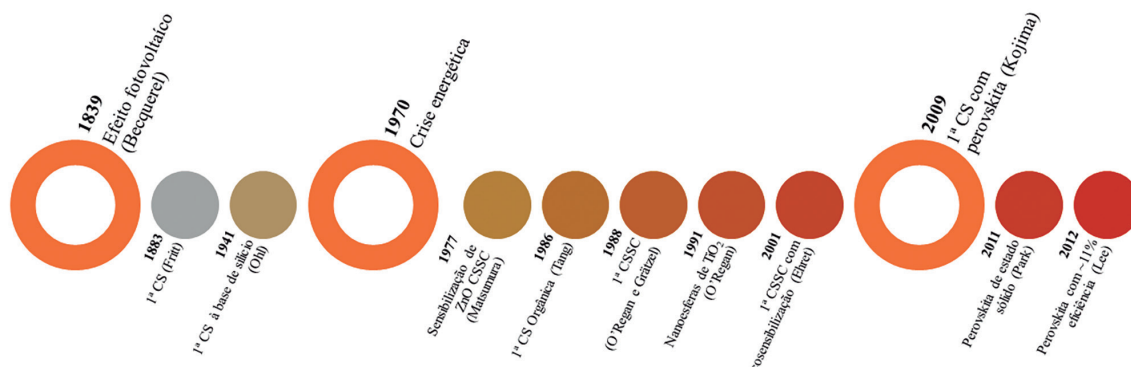


Figura 1 – Evolução das células fotovoltaicas [9,10].

dem ser feitas numa variedade de cores (Figuras 2B e 5B) [12] e em substratos flexíveis [13] para uma multiplicidade de aplicações. Adicionalmente, têm a capacidade de trabalhar relativamente melhor que as de Si em condições de luz fraca e difusa [14]. A visão de um futuro com energia limpa exigirá uma variedade de fontes de energia renovável que alimentem uma infinidade de edifícios e dispositivos ao nosso redor.

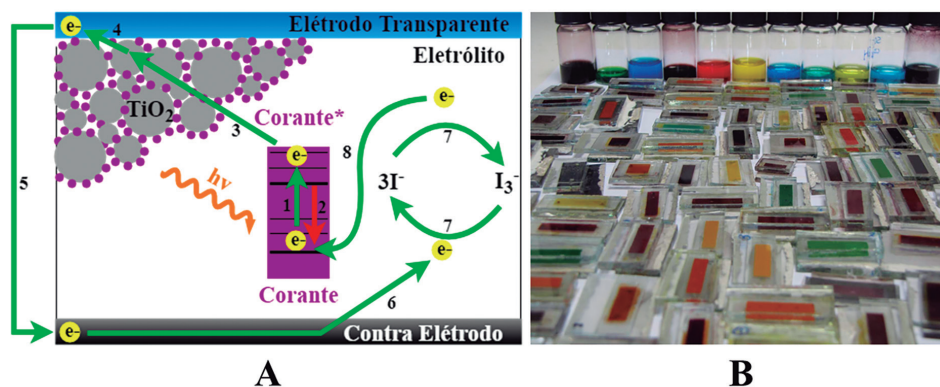
### Células solares sensibilizadas por corantes

A primeira célula solar sensibilizada por corante (CSSC) foi desenvolvida por O'Regan e Grätzel e publicada apenas em 1991 [15]. Nas CSSCs, a geração (processo 1 na Figura 2A) e o transporte de carga são separados e facilitados por um corante adsorvido num semiconductor com um hiato de energia apropriado (designado por material de transporte de eletrões, MTE), geralmente dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), mas outros materiais, como o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), também têm sido utilizados [16,17]. É necessário um par redox eletrolítico, geralmente iodeto/triiodeto ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) ou cobalto(II)/cobalto(III) (7 na Figura 2A), para reduzir o corante oxidado após a injeção do eletrão no semiconductor (3 na Figura 2A). A transferência de eletrões do eletrólito para o corante oxidado impede a recombinação do eletrão injetado no semiconductor, e o par redox recebe um eletrão do contraeletródo, que é alimentado por uma carga externa, para completar o circuito. Numa CSSC otimizada, a injeção e o transporte eletrónico são mais rápidos que os processos de recombinação (desativação do estado excitado), minimizando assim as perdas através dessa via (Figura 2A).

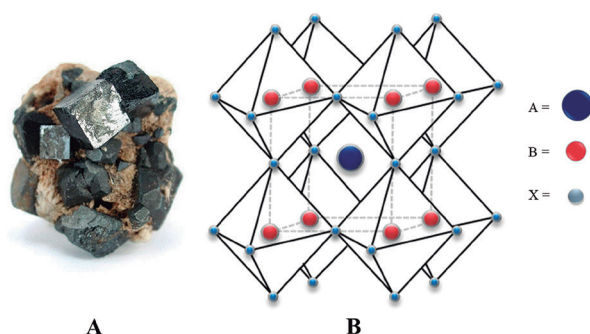
Entre 1991 e 2017, as eficiências de células solares em escala laboratorial aumentaram progressivamente para pouco mais de 14% [20,21]. Grande parte da melhoria nas eficiências das células solares deveu-se ao aparecimento de novos sensibilizadores (corantes orgânicos e inorgânicos) que foram desenvolvidos propositadamente para melhorar a eficiência da colheita de luz. Os corantes orgânicos têm tipicamente absorvidades molares mais elevadas que os corantes à base de ruténio e podem oferecer melhor resposta na região do infravermelho próximo, mas apresentam algumas limitações, nomeadamente têm faixas de absorção mais estreitas e, além disso, podem ter problemas de agregação [22]. Com o desenvolvimento da cossensibilização (o uso de mais do que um corante) [23], passou a ser possível a absorção de luz em regiões complementares do espectro solar, aumentando assim a eficiência global da colheita de luz dos dispositivos [20,21,24–26]. Um desenvolvimento importante nesta área ocorreu após a produção de um material de perovskita orgânico-inorgânico que foi usado em substituição do corante sensibilizador numa CSSC. Nasceu assim a área fotovoltaica de perovskita.

### Células solares de perovskita

A perovskita mineral foi descoberta em 1839 por Gustav Rose nos Montes Urais, na Rússia. Recebeu esse nome em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich von Perovski [27]. Embora o nome perovskita tenha sido originalmente usado para descrever o mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), atualmente esse nome é comumente usado para designar minerais com uma estrutura cristalina de fórmula geral  $\text{ABX}_3$  (Figura 3).



**Figura 2** – A) Esquema genérico de uma célula solar sensibilizada por corante. As vias desejáveis encontram-se a verde enquanto as indesejáveis estão a vermelho, adaptada de [18]; B) fotografia de um conjunto de CSSCs.



**Figura 3** – A) Fotografia de uma perovskita encontrada em Magnet Cove, Hot Spring County, Arkansas, EUA [28]; B) Estrutura esquemática da rede de perovskita, adaptada de [29].

A fórmula química das perovskitas,  $ABX_3$ , pode dar origem à estrutura cristalina que é comumente descrita como de "compartilhamento de canto" devido à presença de oito octaedros tridimensionais, cada um de fórmula  $BX_6$  compartilhando um átomo X (no canto) (Figura 3B). O catião (A) reside dentro da cavidade cubo-octaédrica criada no centro da formação octaédrica [30]. A transição de fase da perovskita durante o processamento (usando estímulos como temperatura, pressão e campos magnéticos ou elétricos) dá origem a vários polimorfos estruturais que podem incluir as formas cúbica, tetragonal, ortorrômbica, trigonal ou monoclinica [31]. Cada forma é tipicamente ditada pela rotação e inclinação dos poliedros  $BX_3$  dentro da estrutura da perovskita, isto é, o posicionamento octaédrico [32].

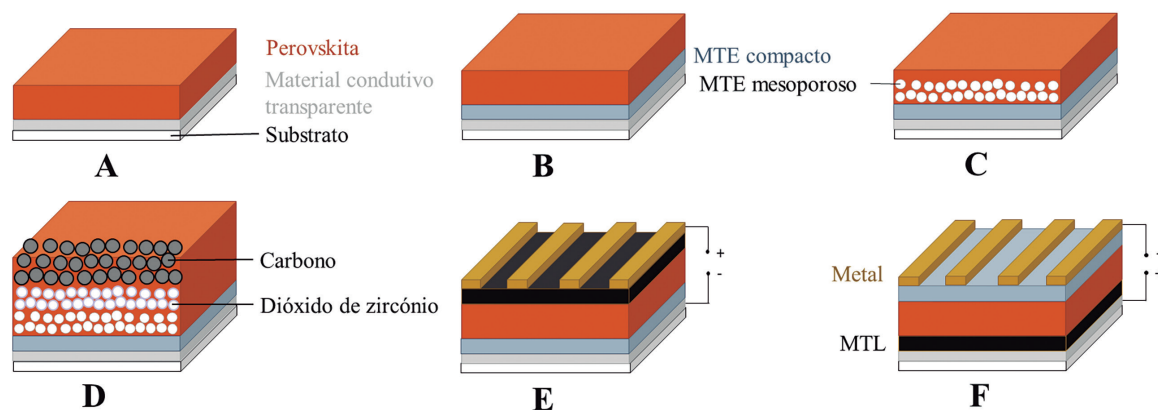
A primeira publicação sobre perovskitas de haleto de chumbo e metilamônio ( $CH_3NH_3PbX_3$ ) para aplicação em células solares pertence a Kojima *et al.* e data de 2009 [9]. Nesse trabalho, o corante da CSSC foi substituído por uma perovskita. As perovskitas usadas foram as de brometo de chumbo e metilamônio e as de iodeto de chumbo e metilamônio e produziram, respectivamente, eficiências de 3,1% e 3,8% [9]. No entanto, os dispositivos obtidos eram bastante instáveis uma vez que o eletrólito dissolvia a perovskita. Três anos depois, Park e colaboradores substituíram o eletrólito líquido por um material sólido de transporte de lacunas [33] e obtiveram uma célula com eficiência superior a 9%. Um ano depois, Lee *et al.* [34] alcançaram uma eficiência próxima de 11% usando alumina. As eficiências deste tipo de dispositivos continuaram a subir até ao atual recorde de eficiência certificada de 23,7% [35].

O trabalho com alumina produziu uma mudança de ritmo no desenvolvimento da área: a alumina é um isolante e, portanto, a injeção de carga não é energeticamente possível nesta interface, mostrando que o próprio material de perovskita tem propriedades de transporte de carga suficientes para funcionar eficientemente (idêntico a uma célula solar de filme fino). Isso ampliou a pesquisa na área, aumentando o número de potenciais arquiteturas de dispositivos que poderiam ser usados (Figura 4) [36–38].

Nas perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas atualmente em desenvolvimento para aplicações fotovoltaicas, os cátions A (Figura 3B) são orgânicos (tipicamente metilamônio, etilamônio, formamidínio, *etc.*) e geralmente maiores e mais eletropositivos que os cátions B, que são tipica-

mente iões divalentes [chumbo(II), estanho(II), európio(II), cobre(II), *etc.*], enquanto X é um ião halogeneto, normalmente iodeto, brometo ou cloreto, ou uma mistura destes [39,40]. Para além destas, foram desenvolvidas novas perovskitas, nomeadamente catiónicas duplas (com ácido 5-aminopentanoico e metilamônio), [41] catiónicas triplas [42] (que contêm misturas de cátions de metilamônio, formamidínio e cério) e catiónicas quádruplas [43] (como as triplas mas com a adição de potássio, por exemplo). Para além destas, é importante realçar outras arquiteturas (Figura 4) descritas na literatura, em particular o *stack* de carbono, onde carbono é usado como contraeletródo (Figura 4D, onde o MTE compacto e mesoporoso é o  $TiO_2$ ) [44], à base de *quantum dots* [45] e com estrutura invertida [46] (Figura 4F) onde o aceitador de elétrons se encontra no topo em oposição à estrutura normal (Figura 4E). Ambas estruturas (normal e invertida) podem ser planares ou mesoscópicas (isto é, na ausência ou presença de um material de transporte mesoporoso). A estrutura invertida tem-se tornado cada vez mais atrativa devido à sua fácil fabricação, às suas características de *histerese* suprimidas e à sua relação custo-eficiência, tendo sido já atingidas eficiências de conversão de energia superiores a 20% [47,48]. Dentro dessas arquiteturas existem também diferentes combinações de materiais condutivos (cátodos e ânodos), materiais de transporte de lacunas (MTL) e de elétrons (MTE), em diferentes substratos [40].

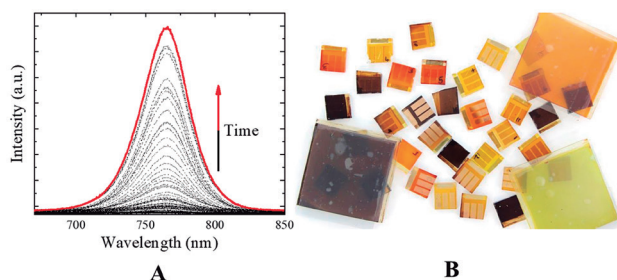
As perovskitas apresentam várias características que as tornam bastante atrativas, nomeadamente uma absorção elevada e espectralmente ampla que permite o uso de filmes ultrafinos do material absorvente. Dessa forma, as cargas fotogeradas não têm que percorrer longas distâncias (apesar de conseguirem) antes de serem coletadas, o que leva consequentemente a uma redução da taxa de recombinação não radiativa. A caracterização destes materiais através de foto- e eletroluminescência [50] ou a determinação da eficiência de conversão de energia, entre outras, não são tarefas simples como inicialmente se poderia pensar, o que realça a natureza, por vezes surpreendente, destes materiais. Uma vez que os valores obtidos variam em função do tempo, eles dependem da velocidade de varrimento e de outras características de medida, histórico de medição, método de preparação, arquitetura dos filmes/dispositivos, ambiente, *etc.* Dependendo de diversos fatores, a determinação da eficiência de conversão de energia numa célula solar de perovskita pode originar



**Figura 4** – Representação de diferentes arquiteturas: A) “pura”, B) heterojunção planar, C) mesoscópica ou mesoporosa (MP), D) “stack” de carbono, E) n-i-p ou normal planar e F) p-i-n ou invertida planar. Adaptada de [49].



valores diferentes tornando essas medições não confiáveis ou não reproduzíveis. Para ultrapassar esse problema, recentemente foi proposto como método reproduzível a estabilização do ponto de potência máxima [51]. Relativamente à fotoluminescência, foi observado fotobrilho (Figura 5A) e/ou fotoescurecimento (aumento e diminuição da intensidade de emissão com o tempo, respectivamente) [52], e também variações no comprimento de onda máximo de emissão, na largura a meia altura e nos tempos de vida em função do tempo [53].



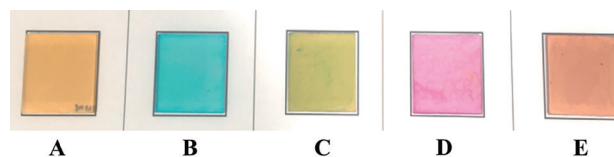
**Figura 5** – A) Fotoluminescência (fotobrilho) de um filme de perovskita mesoporosa (processado num forno de infravermelho) em função do tempo e B) fotografia de um conjunto de células solares de perovskita.

Outra curiosidade sobre perovskitas é que apesar de a água poder dissolver o metilamônio e degradar os dispositivos, mostrou-se que ela também pode melhorar a eficiência quando usada em pequena percentagem (5% em volume) na solução do iodeto de metilamônio em álcool isopropílico [54]. E esta é uma tendência comum – o que pode degradar a perovskita, se usado em pequenas quantidades e/ou sob condições diferentes, pode melhorar o desempenho dos dispositivos. E isso é verdade para a luz, o oxigénio ou a humidade.

Atualmente, o principal desafio é aumentar a estabilidade do material, pois é suscetível à degradação pela humidade e pela combinação de luz e oxigénio através da dissolução do metilamônio e da formação de superóxidos, respetivamente [55,56]. Para superar este problema foram desenvolvidas várias perovskitas catiónicas e aniónicas mistas, tendo-se obtido melhorias na sua estabilidade. A mudança dos halogéneos (por exemplo, substituindo alguns dos aniões iodeto por brometo) permite alterar o hiato de energia entre bandas e, consequentemente, sintonizar a cor [42,57,58]. Há também preocupações ambientais relativamente ao uso do chumbo que é necessário resolver, possivelmente através de encapsulamento [59–61] ou da substituição do chumbo [62,63], para se conseguir uma comercialização bem-sucedida.

Estes dispositivos mostram uma notável eficiência, especialmente numa arquitetura *stack* de carbono (Figura 4E) que potencialmente pode ser produzida em larga escala e a custo reduzido [64]. Assim, dispositivos solares baseados em perovskita poderão competir seriamente com as tecnologias de silício e filme fino, sendo que estas exigem no seu fabrico deposição a vácuo e/ou processamentos não triviais e de alto custo.

A cossensibilização usando perovskitas e corantes permite o ajuste da cor dos dispositivos proporcionando assim um maior apelo estético, que poderá ser benéfico para a construção de painéis fotovoltaicos integrados em edifícios com desempenho global melhorado (Figura 6) [12].



**Figura 6** – Perovskitas de brometo de chumbo e metilamônio antes e depois da co-sensibilização. A) perovskita, B) squarina SQ2, C) perovskita cossensibilizada com SQ2, D) indolina D205; E) perovskita cossensibilizada com D205 [12].

A situação atual no desenvolvimento de células solares baseadas em perovskitas é que, apesar das preocupações relativamente à sua estabilidade e à necessidade de progredir na produção em larga escala, as suas altas eficiências estão ao nível das células fotovoltaicas de silício dominantes no mercado e encontram-se a uma fração do potencial custo monetário e energético fazendo com que a investigação em perovskitas seja muito competitiva [65].

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro do EPSRC (EP/R016666/1 e EP/S001336/1) e do *Innovate UK* ao Centro de Inovação e Conhecimento SPECIFIC e pelo suporte do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional através do Governo galês no programa Sêr Solar (MLD e CDC).

## Referências

- [1] E. Becquerel, *Comptes Rendus* **9** (1839) 561–567.
- [2] C.E. Fritts, *Am. J. Sci.* **26** (1883) 465–472.
- [3] R.S. Ohl, Light-Sensitive Electric Device, US Patent 2402662, 1946.
- [4] R.S. Ohl, Light-Sensitive Electric Device Including Silicon, US Patent 2443542, 1948.
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676–677.
- [6] *APS News* **18** (2009) 2.
- [7] J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **44** (1982) 83–126.
- [8] N. Sutin, C. Creutz, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2717–2738.
- [9] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6050–6051.
- [10] M.A. Green, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **17** (2009) 183–189.
- [11] A. Louwen, W. van Sark, R. Schropp, A. Faaij, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **147** (2016) 295–314.
- [12] T.D. McFarlane, C.S. De Castro, P.J. Holliman, M.L. Davies, *Chem. Commun.* **55** (2018) 35–38.
- [13] J. Troughton, D. Bryant, K. Wojciechowski, M.J. Carnie, H. Snaith, D.A. Worsley, T.M. Watson, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 9141–9145.
- [14] J. Kettle, N. Bristow, T.K.N. Sweet, N. Jenkins, G.A.R. Benatto, M. Jørgensen, F.C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **8** (2015) 3266–3273.
- [15] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737–740.
- [16] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6595–6663.
- [17] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4** (2003) 145–153.

- [18] C.S. De Castro, S. Dimitrov, H.D. Burrows, P. Douglas, M.L. Davies, *Sci. Prog.* **100** (2017) 212–230.
- [19] M. Matsumura, Y. Nomura, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 2533–2537.
- [20] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, C.F. E., N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, N. Khaja, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **6** (2014) 242–247.
- [21] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **51** (2015) 15894–15897.
- [22] S.M. Abdalrhadi, A. Connell, X. Zhang, A.A. Wiles, M.L. Davies, P.J. Holliman, G. Cooke, *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 15655–15661.
- [23] A. Ehret, L. Stuhl, M.T. Spitler, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9960–9965.
- [24] P.J. Holliman, K.J. Al-Salihi, A. Connell, M.L. Davies, E.W. Jones, D.A. Worsley, *RSC Adv.* **4** (2014) 2515–2522.
- [25] M.L. Davies, T.M. Watson, P.J. Holliman, A. Connell, D.A. Worsley, *Chem. Commun.* **50** (2014) 12512–12514.
- [26] A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **334** (2011) 629–634.
- [27] E.C.C. de Souza, R. Muccillo, *Mater. Res.* **13** (2010) 385–394.
- [28] The Arkenstone. <https://www.irocks.com> (acedido em 07-01-2019).
- [29] Chemical Structure. <https://chemicalstructure.net/portfolio/perovskite/> (acedido em 07-01-2019).
- [30] M. Johansson, P. Lemmens, in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, H. Kronmüller, S. Parkin (Eds.), Wiley, 2007.
- [31] J.M. Frost, A. Walsh, in *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: from Fundamentals to Device Architectures*, N.-G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka (Eds.) Springer, 2016.
- [32] A.M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28** (1972) 3384–3392.
- [33] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.* **2** (2012) 591.
- [34] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, *Science* **338** (2012) 643–647.
- [35] Best Research-Cell Efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf> (acedido em 31-01-2019).
- [36] M.J. Carnie, C. Charbonneau, M.L. Davies, J. Troughton, T.M. Watson, K. Wojciechowski, H. Snaith, D.A. Worsley, *Chem. Commun.* **49** (2013) 7893–7895.
- [37] H.-S. Kim, S.H. Im, N.-G. Park, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 5615–5625.
- [38] M.J. Carnie, C. Charbonneau, M.L. Davies, B.O. Regan, D.A. Worsley, T.M. Watson, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 17077–17084.
- [39] S.F. Hoefler, G. Trimmel, T. Rath, *Monatsh. Chemie - Chem. Monthly* **148** (2017) 795–826.
- [40] L. Yang, A.T. Barrows, D.G. Lidzey, T. Wang, *Reports Prog. Phys.* **79** (2016) 026501.
- [41] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, *Science* **345** (2014) 295–298.
- [42] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 1989–1997.
- [43] T. Bu, X. Liu, Y. Zhou, J. Yi, X. Huang, L. Luo, J. Xiao, Z. Ku, Y. Peng, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, *Energy Environ. Sci.* **10** (2017) 2509–2515.
- [44] J. Baker, K. Hooper, S. Meroni, A. Pockett, J. McGettrick, Z. Wei, R. Escalante, G. Oskam, M. Carnie, T. Watson, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 18643–18650.
- [45] Q. Van Le, K. Hong, H.W. Jang, S.Y. Kim, *Adv. Electron. Mater.* **4** (2018) 1800335.
- [46] Z. Zhu, Y. Bai, X. Liu, C.-C. Chueh, S. Yang, A.K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **28** (2016) 6478–6484.
- [47] T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, Q. Gong, *Adv. Energy Mater.* **6** (2016) 1600457.
- [48] D. Luo, W. Yang, Z. Wang, A. Sadhanala, Q. Hu, R. Su, R. Shivanna, G.F. Trindade, J.F. Watts, Z. Xu, T. Liu, K. Chen, F. Ye, P. Wu, L. Zhao, J. Wu, Y. Tu, Y. Zhang, X. Yang, W. Zhang, R.H. Friend, Q. Gong, H.J. Snaith, R. Zhu, *Science* **360** (2018) 1442–1446.
- [49] F. De Rossi, J.A. Baker, D. Beynon, K.E.A. Hooper, S.M.P. Meroni, D. Williams, Z. Wei, A. Yasin, C. Charbonneau, E.H. Jewell, T.M. Watson, *Adv. Mater. Technol.* **3** (2018) 1–9.
- [50] A.M. Soufiani, J. Kim, A. Ho-Baillie, M. Green, Z. Hameiri, *Adv. Energy Mater.* **8** (2018) 1702256.
- [51] E. Zimmermann, K.K. Wong, M. Müller, H. Hu, P. Ehrenreich, M. Kohlstädt, U. Würfel, S. Mastroianni, G. Mathiazhagan, A. Hinsch, T.P. Gujar, M. Thelakkat, T. Pfadler, L. Schmidt-Mende, *APL Mater.* **4** (2016) 91901.
- [52] J.F. Galisteo-López, M. Anaya, M.E. Calvo, H. Míguez, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 2200–2205.
- [53] R. Sheng, X. Wen, S. Huang, X. Hao, S. Chen, Y. Jiang, X. Deng, M.A. Green, A.W.Y. Ho-Baillie, *Nanoscale* **8** (2016) 1926–1931.
- [54] N. Adhikari, A. Dubey, E.A. Gaml, B. Vaagensmith, K.M. Reza, S.A.A. Mabrouk, S. Gu, J. Zai, X. Qian, Q. Qiao, *Nanoscale* **8** (2016) 2693–2703.
- [55] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S.A. Haque, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 8208–8212.
- [56] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, S. Wheeler, J.R. Durrant, S.A. Haque, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 1655–1660.
- [57] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S. Il Seok, *Nano Lett.* **13** (2013) 1764–1769.
- [58] M.L. Davies, M. Carnie, P.J. Holliman, A. Connell, P. Douglas, T. Watson, C. Charbonneau, J. Troughton, D. Worsley, *Mater. Res. Innov.* **18** (2014) 482–485.
- [59] S. Emami, J. Martins, L. Andrade, J. Mendes, A. Mendes, *Opt. Lasers Eng.* **96** (2017) 107–116.
- [60] J.M. Kadro, A. Hagfeldt, *Joule* **1** (2017) 29–46.
- [61] A. Babayigit, H.-G. Boyen, B. Conings, *MRS Energy Sustain.* **5** (2018) E1.
- [62] Q. Zhang, H. Ting, S. Wei, D. Huang, C. Wu, W. Sun, B. Qu, S. Wang, Z. Chen, L. Xiao, *Mater. Today Energy* **8** (2018) 157–165.
- [63] S.M. Jain, D. Phuyal, M.L. Davies, M. Li, B. Philippe, C. De Castro, Z. Qiu, J. Kim, T. Watson, W.C. Tsoi, O. Karis, H. Rensmo, G. Boschloo, T. Edvinsson, J.R. Durrant, *Nano Energy* **49** (2018) 614–624.
- [64] J.-A. Alberola-Borràs, J.A. Baker, F. De Rossi, R. Vidal, D. Beynon, K.E.A. Hooper, T.M. Watson, I. Mora-Seró, *IScience* **9** (2018) 542–551.
- [65] L. Qiu, L.K. Ono, Y. Qi, *Mater. Today Energy* **7** (2018) 169–189.