行政院原子能委員會

委託研究計畫研究報告

高效率串疊型高分子太陽能電池及新型金屬電極之研究

High efficiency tandem polymer solar and the research on novel solution process electrode

計畫編號:1032001INER017

受委託機關(構):國立台灣大學嚴慶齡工業發展基金會合設工業研究中心 計畫主持人:林唯芳

聯絡電話:02-33664078

E-mail address : suwf@ntu.edu.tw

核研所聯絡人員:莊智閔

報告日期: 103年11月26日

目 錄

中文摘要	1
ABSTRACT	
壹、計畫緣起與目的	
貳、研究方法與過程	7
一、氧化鋅奈米粒子之合成[1]	7
二、二氧化鈦溶膠凝膠溶液之製備[2]	7
三、串疊型太陽能電池元件的製作	
四、銀奈米線-導電高分子複材做為透明電極之應用	9
五、銀奈米線-導電高分子複材作為上電極之應用	9
參、主要發現與結論	11
一、導置型串疊高分子太陽能電池中間連接層之研究	11
二、銀奈米線-導電高分子複材做為透明電極之應用	
三、銀奈米線-導電高分子複材作為上電極之應用	
肆、參考文獻	

中文摘要

高分子太陽能電池近年來極度受到重視,其所具有之優勢包括 低成本,可溶液製程,質輕,半透明,可撓曲等等特點,同時,藉 由新穎的元件結構設計,其光電轉換效率也達到了可商業化門檻的 10%。目前學術上多採用真空濺鍍銦錫氧化物作為透明電極,而真 空熱蒸鍍金屬作為上電極。此二種電極不但製程須要求高真空度, 且銦錫氧化物又是脆性不可撓曲之材料,因此限制了高分子太陽能 電池之成本與優勢。為了增加高分子太陽能電池商業化之可行性, 尋找可溶液製程之透明電極(下電極)與上電極材料可以說是勢在必 行。

在今年的研究計畫中,我們首先探討導置型串疊高分子太陽能 電池其中間連接層材料的選擇對於元件效率的影響。我們比較了氧 化鋅與二氧化鈦,並對氧化鋅做進一步的修飾,使得串疊型高分子 太陽能電池之元件效率達到 8.3%。此外,我們也著手研究可溶液製 程之銀奈米線作為電極材料。銀奈米線所製備之電極具有高導電 性,且光線可由銀奈米線交錯相疊的孔隙中穿過,因此光穿透率也 很高。然而銀奈米線異丙醇溶液由於分散性不佳,難以旋鍍製程均 勻成膜。為此我們以自行組裝之二維電動平移台,搭配市售之模型 噴槍,發展以氣溶膠形態噴塗銀奈米線的裝置,並輔以導電高分子 PH 1000 填平空隙,成功製備銀奈米線-導電高分子複材,並應用於

高分子太陽能元件上,其填滿因子甚至可與採真空製程之元件相匹 配。

Abstract

In the recent years, the polymer solar cell or organic photovoltaic have attracted a lot of attention due to their distinctive properties such as solution process, light-weight, semitransparent, and flexibility. By an adequate design of device structure, the state of art of the power conversion efficiency even reached a commercial validation value of >10%. In the field of research the transparent conducting electrode, i.e. bottom electrode, and top electrode of polymer solar cell have been widely employed by sputtered ITO or thermal evaporated metal. The high vacuum requirement and the inflexible, fragile property of ITO hinder the advantage and application of polymer solar cell. The alternative choice of solution processible electrode materials must be developed to further push this technique toward commercialization.

In the present work, we investigate the choice of different materials as the interconnection layer of the invert tandem polymer solar cell and its influence on the power conversion efficiency. With PEIE modified ZnO nanoparticle as interconnection layer, an efficiency of tandem device as high as 8.3% has been reached. We also develop a silver nanowire-conducting polymer composite material to fulfill the goal of solution processible electrode of polymer solar cell. We set up a

two-dimensional computer-control translation stage with a commercial air brush and coating the silver nanowire onto substrate with this home-made equipment by spray coating instead of spin coating, which results in an uneven film of silver nanowire due to the poor dispersibility of silver nanowire in solvent. In addition, we fill the void of silver nanowire by spray highly conductive polymer PH 1000. With this silver nanowire-conducting polymer composite electrode, we are able to fabricate polymer solar cell with solution processible bottom electrode and top electrode with good fill factor comparable to those fabricated on vacuum deposited electrode.

壹、計畫緣起與目的

有別於傳統的半導體太陽能電池,以真空鍍膜或以晶圓擴散之 方式製作,浪費許多能量於製程中,使其能源回收時間(energy payback time)相當久,限制其用於商業發電,並削弱其於減低二氧 化碳排放量之能力。相反地,高分子太陽能電池所使用的材料與元 件生產過程截然不同,高分子為凡德瓦力作連結,造就了高分子太 陽能電池相當獨特的優勢,包括質輕、柔軟可撓曲、可溶液製程、 可調色性高、以及可在弱光下使用等。其中,可撓曲加上可溶液製 程,使得高分子太陽能電池有機會以捲對捲製程製作,不僅產量高, 能源回收時間低,且可降低成本,成為大面積生產時,在商業上的 競爭優勢,也吸引許多研究團隊投入高分子太陽能電池這領域。然 而高分子太陽能電池吸收光的範圍並不寬廣,為了有效利用太陽光 : ii 使元件效率最佳化,學界提出採用新穎的串疊型元件結構來增加 高分子太陽能電池的光電轉換效率,經過系統性的調控各個子元件 之吸收光譜範圍與元件厚度,成功的利用串疊型元件結構將高分子 太陽能電池之光電轉換效率推向了 10%以上。然而目前學術領域 中,高分子太陽能電池多採用銦錫氧化物作為透明電極,並以熱蒸 鍍金屬作為上電極。其中製造銦錫氧化物薄膜需使用濺鍍成膜及高 温退火,其所消耗之能量,於整體生產高分子太陽能電池所消耗能 量之中,佔有想當高的比重(74%~87%),限制高分子太陽能電池之 能源回收時間,更進一步降低,且銦錫氧化物薄膜具有如同陶瓷般 之易碎性,在可繞式 PET 基板上不可多次撓曲,因而大大限制了捲 對捲製作高分子太陽能電池的可行性。因此本計畫之目標除了在研 究串疊型高分子太陽能電池之中間層材料的選擇外,另一目標即是

希望尋找可溶液製程、可繞式及低溫製程之透明導電材料,並具有 接近銦錫氧化物薄膜之高穿透率及低片電阻,用以取代熱蒸鍍金屬 作為上電極,並取代銦錫氧化物作為透明電極。藉由本計畫所開發 出的新穎可溶液製程透明導電電極材料,期望能幫助高分子太陽能 電池降低能源回收時間,進而降低製造成本,向商業化更邁進一步。

貳、研究方法與過程

一、氧化鋅奈米粒子之合成[1]

首先把醋酸鋅(zinc acetate dihydrate) (735 mg, ACROS, 99%)與 甲醇(methanol) (31.25 mL, ACROS, 99%)置入三頸瓶中,升溫至 60 °C 使醋酸鋅完全溶解。另外,準備溶有氫氧化鉀(potassium hydroxide) (369 mg, ACROS, 85%)的甲醇溶液 16.25 mL。將氫氧化鉀甲醇溶液 緩慢滴入醋酸鋅甲醇溶液中,保持三頸瓶內反應物為 60 °C。持續反 應約 1.5 小時候,可以觀察到三頸瓶內反應物由澄清透明轉為白色 混濁,代表氧化鋅奈米粒子之生成。總反應時間達 2 小時後,將反 應系統降至室溫,最後所得到之白色沉澱物即為所需之氧化鋅奈米 粒子。將藉由上述製程製備出之氧化鋅奈米粒子分散於乙二醇單甲 醚(2-methoxyethanol) (ACROS, 99%),得到 2 wt%之氧化鋅溶液。

二、二氧化鈦溶膠凝膠溶液之製備[2]

首先將 100 毫升的三頸瓶於氮氟氯氛中加熱至 120 oC 除水。接 著降至室溫,將異丙醇鈦(titanium(IV) isoproposide) (5 mL, Aldrich, 99.999%)、乙二醇單甲醚(2-methoxyethanol) (20 mL, ACROS, 99%)、 乙醇胺(ethanolamine) (2 mL, Aldrich, 99.5%)依序加入三頸瓶中。接 著將反應物升溫至 80 oC,持溫一個小時。再升溫至 120 oC,持溫 兩個小時。反應過程中,可以觀察到溶液顏色由淡黃色漸漸轉變為 酒紅色,且溶液體積漸漸減少。如此反應步驟重複兩次,即完成二 氧化鈦溶膠凝膠溶液之製備。最後將此溶液以甲醇(methanol, ACROS, 99.5%)稀釋,得到可應用於串疊型高分子太陽能電池中間 連接層之溶液。

三、串疊型太陽能電池元件的製作

倒置型串疊高分子太陽能電池元件的製作如下:將氧化鋅奈米 粒子或氧化鋅奈米粒子複材旋鍍在清洗乾淨的ITO玻璃上,放到150 [∞]C 加熱台上 10 分鐘作為高分子太陽能電池最底下之電子傳導層。 接著,我們在氧化鋅電子傳導層上鍍上太陽能電池作用之主動層, 即 P3HT:ICBA 之臨二氯苯溶液。接著以旋鍍上電洞傳導層 PEDOT:PSS。為使旋鍍 PEDOT:PSS 之製程順利,我們先將已旋鍍 完成之主動層進行氧電漿處理,改善其表面親疏水性質,再將 PEDOT:PSS 旋鍍於其上。

接著,旋度上本次計畫中欲嘗試之中間連接層,如氧化鋅奈米 粒子、氧化鋅奈米粒子-聚乙烯亞胺複材、或是二氧化鈦溶膠凝膠溶 液。製成參數分別為:氧化鋅奈米粒子以每分鐘 3000 轉旋鍍於其 上,接著在氮氟環境中烘烤 150°C。氧化鋅奈米粒子-聚乙烯亞胺複 材以每分鐘 3000 轉旋鍍於其上,接著在氮氟環境中烘烤 150°C。二 氧化鈦溶膠凝膠溶液以每分鐘 3000 轉旋鍍於其上,接著在大氣環境

中烘烤 80 ℃。

最後在中間連接層上旋鍍第二層主動層 PTB7:[70]PCBM 之氯苯 溶液,並利用熱蒸鍍方法鍍上 100 奈米的銀作為上電極,完成導置 型串疊高分子元件的製作。

四、銀奈米線-導電高分子複材做為透明電極之應用

在本次研究中,我們選擇以 P3HT:ICBA 作為高分子元件之 主動層,並製備順式元件。唯此順式元件之下電極由濺鍍銦錫氧化 物改為溶液製程之銀奈米線-導電高分子複材。元件之製作過程如 下:將銀奈米線/PH 1000/PEDOT 4083 結構作為高導電性高透光率 透明電極應用於高分子太陽能電池。首先以濃度 0.5 mg/mL 的銀奈 米線異丙醇溶液噴塗於透明玻璃上,接著噴塗 4 mL PH 1000 填平銀 奈米線,最後旋鍍上 PEDOT 4083 當作高分子太陽能電池的電洞傳 導層。

接著,在 PEDOT 4083 電洞傳導層上鍍上太陽能電池作用之主動層,即 P3HT:ICBA 之臨二氯苯溶液,並置於 150 °C 加熱台上 10 分鐘進行熱處理,完成主動層之製作。最後送進蒸鍍機,蒸鍍 30 奈 米鈣金屬與 100 奈米鋁金屬當作上電極,完成順式元件的製作。

五、銀奈米線-導電高分子複材作為上電極之應用

在本次研究中,我們選擇以 P3HT:ICBA 作為高分子元件之主動 層,並製備倒置型元件。唯此倒置型元件之上電極由熱蒸鍍金屬銀 改為溶液製程之銀奈米線-導電高分子複材。元件之製作過程如下:

將氧化鋅奈米粒子溶液旋鍍於清洗乾淨的 ITO 玻璃上,置於 150 ℃ 加熱台上 10 分鐘作為高分子太陽能電池之電子傳導層。接著,我們 在氧化鋅電子傳導層上鍍上太陽能電池作用之主動層,即 P3HT:ICBA 之臨二氯苯溶液,並置於 150 ℃ 加熱台上 10 分鐘進行 熱處理,完成主動層之製作。

將 PEDOT CPP/銀奈米線/PH 1000 結構作為高分子太陽能電池 之上電極。首先以 5000 rpm 將 PEDOT CPP 旋鍍於製備完成之高分 子元件主動層上,接著將濃度 0.5 mg/mL 的銀奈米線異丙醇溶液噴 塗於其上,最後在噴塗 4 mLPH 1000 溶液,完成上電極的製作。

參、主要發現與結論

一、導置型串疊高分子太陽能電池中間連接層之研究

在本研究中,我們選用 P3HT:ICBA 作為前子元件的主動層,而 PTB7:[70]PCBM 為後子元件的主動層。所使用的材料其化學結構式 顯示於圖一。選擇 P3HT:ICBA 作為前子元件主動層的主要理由有 三。第一,因 P3HT 主要利用 650 奈米以下之短波長太陽光,吸收 光譜可與後子元件錯開而達到有效利用太陽光譜的目的。第二,以 P3HT 製作的高分子太陽能電池有較佳的熱穩定表現,可容忍中間連 接層在製作過程中的熱處理過程而不影響其最中之效率表現。第 三,與常用的電子受體 PCBM 相比, ICBA 具有較高之最低未鍵結 軌域(LUMO), 當與P3HT 混摻製作成元件後, 可在短路電壓與填滿 因子(Fill Factor, FF)都維持相同的情況下,產生較高的開路電壓(比 起 P3HT:PCBM 的 0.6 伏特, P3HT:ICBA 可達 0.85 伏特),因此有較 佳的效率表現。另外,與[70]PCBM相比, ICBA在600 奈米以下並 不具有很强的吸收,故在後子元件中(PTB7:[70]PCBM),仍可以接 收到一定程度之太陽光。而後子元件的選擇,則是參考 Kippelen 團 隊於2012年於國際期刊 Energy & Environmental Science 所發表研究 論文。該篇論文中,使用 P3HT 與 PBDTTT-C (分子式如□一(e)所示) 成功的建立串疊型高分子太陽能電池。故我們在執行此研究計畫 時,選擇採用由相同主鏈結構組成且吸光範圍相似(如日二)的高分





子 PTB7 作為後子元件的主動層。



□二、(a) PTB7 之吸收光譜圖。[3] (b) PBDTTT-C 之吸收光譜圖。[4]

中間連接層的部分,則分別嘗試兩種低功函數氧化物:氧化鋅 及二氧化鈦,在氧化鋅的部分,又搭配上能修飾氧化鋅奈米粒子表 面及整體功函數的聚乙烯亞胺,而得到三種不同的中間連接層。利 用此三種中間連接層所製備出之導置型串疊高分子太陽能電池其元 件結構分別為:ITO / ZnO / P3HT:ICBA / PEDOT / ZnO / PTB7:[70]PCBM / MoO₃ / Ag、ITO / ZnO / P3HT:ICBA / PEDOT / ZnO-PEIE / PTB7:[70]PCBM / MoO₃ / Ag、以及 ITO / ZnO / P3HT:ICBA / PEDOT / TiO₂ / PTB7:[70]PCBM / MoO₃ / Ag。其詳細之 元件效率表現及元件特性參數則如**圖三及表一**所示。

由結果可知,二氧化鈦與氧化鋅相比,較不適合擔任串疊型元件之中間連接層。然而二氧化鈦溶膠凝膠溶液或是氧化鋅奈米粒子

做為導置型單接面高分子太陽能電池之電子傳導層時,皆可得到良 好之效率表現,如冒四所示。就此結果之差異,我們提出二種解釋。 第一,串疊型太陽能電池之中間連接層是製作於前子元件之上,因 此需考慮製作過程中其製程是否能將對前子元件之影響降低。二氧 化鈦溶膠凝膠溶液之製程須將元件置於大氣環境中烘烤 80 oC,與 氧化鋅奈米粒子在氮氯環境下烘烤 150 oC 相比,雖然處理溫度較 低,但在大氣環境下烘烤對前子元件之傷害可能較在氮氣環境下烘 烤還嚴重,這是第一個可能之因素。第二,二氧化鈦與氧化鋅皆為 低功函數之材料,其能隙分布也相當類似,但其光電性質卻有一較 大之差異。二種材料在紫外光的照射下其電子濃度會上升,使其導 電能力提升。然而與氧化鋅相比,二氧化鈦所需的紫外光光強度更 高,且此機制更為顯著[5]。當作為導置型單接面高分子太陽能電池 之電子傳導層時,在元件照光運作的情況下,二氧化鈦及氧化鋅皆 可接收到足夠的紫外光強度。然而,當作為導置型串疊高分子太陽 能電池之中間連接層時,在元件照光運作的情況下,入射光會先通 過前子元件,接著才到達中間連接層,此時光強度會減弱。對於氧 化鋅而言,這些入射光以提供足夠的光強度將氧化鋅的電子濃度提 高到足以作為中間連接層之程度。然而對於二氧化鈦而言,這些光 强度卻不足夠提升二氧化鈦的電子濃度,因而失去作為中間連接層 的能力。因此以氧化鋅或二氧化鈦作為中間連接層之導置型串疊高

分子太陽能電池其效率表現才會有如此差異。

根據文獻報導,在氧化鋅奈米粒子合成及處理的過程中,氧化 鋅表面極易出現缺陷,影響載子之傳遞。其缺陷可由紫外光激發時 所放出波長550奈米之綠光檢驗[6]。因此,為了減少氧化鋅奈米粒 子表面缺陷對中間連接層電性之負面影響,我們嘗試以聚乙烯亞胺 進一步修飾氧化鋅奈米粒子之表面,以及中間連接層整體之功函 數。在本計畫中,我們首先提出新穎之氧化鋅奈米粒子-聚乙烯亞胺 之有機無機奈米複材作為導置型串疊高分子太陽能電池中間連接層 之材料。其元件效率表現如圓三。可以發現,採用經由聚乙烯亞胺 修飾過後之氧化鋅奈米粒子作為中間連接層之元件,其短路電流可 由原本之7.1 mA/cm²上升至8.2 mA/cm²,開路電壓亦由1.54 V上升 至1.57 V,顯示出聚乙烯亞胺對氧化鋅表面缺陷之修飾確實可以提 升其作為中間連接層之電性,因此元件效率更由原本的7.2%增加至 8.3%。



➡三、採用不同中間連接層(氧化鋅、二氧化鈦、或氧化鋅-聚乙烯
亞胺)之導置型串疊高分子太陽能電池及個別子元件(P3HT:ICBA 及
PTB7:[70]PCBM)其電流電壓特性曲線圖。



□四、採用二氧化鈦溶膠凝膠溶液或氧化鋅奈米粒子作為電子傳導 層之高分子元件其電流電壓特性曲線圖。

表一、採用不同中間連接層(氧化鋅、二氧化鈦、或氧化鋅-聚乙烯 亞胺)之導置型串疊高分子太陽能電池及個別子元件(P3HT:ICBA 及 PTB7:[70]PCBM)其各項元件特性參數。

Single	Voc (V)	Jsc	FF (%)	PCE (%)
		(mA/cm ²)		
P3HT:ICBA	0.87	9.7	66.4	5.6
PTB7:[70]PCBM	0.76	15.5	63.8	7.5
Tandem	Voc (V)	Jsc	FF (%)	PCE (%)
		(mA/cm ²)		
ZnO	1.54	7.2	62.9	7.0
TiO ₂	1.27	3.3	13.5	0.6

二、銀奈米線-導電高分子複材做為透明電極之應用

由於銀奈米線不容易以旋鍍得到均勻且可重複之薄膜,因此在 本年度實驗中,我們自行架設了氣溶膠型態噴槍以及二維平移台, 嘗試將銀奈米線以氣溶膠型態噴塗成膜,初步之設備架設如**圖五**。 我們將銀奈米線噴塗於透明玻璃上作為高分子太陽能電池元件中的 透明電極,其穿透度在波長 550 奈米達 85 %的條件下可得到片電阻 13 歐姆每平方的透明電極。然而銀奈米線本身的線寬大約在 50 奈 米,經由噴塗成膜所得之透明電極表面粗糙度過高,幾乎與高分子 太陽能電池元件之主動層膜厚相當,因此實在無法做為可應用於高 分子太陽能電池的透明電極。為了解決噴塗銀奈米線之表面粗糙度 過高的缺點,我們搭配追加噴塗4毫升 PH 1000 作為可幫助電荷傳 導並填平孔隙降低粗糙度之材料。藉由此銀奈米線-PH 1000 之奈米 複材所製備之透明電極,可以得到 550 奈米波長穿透度平均穿透率 達 75% 且片電阻只有 12 歐姆每平方的高穿透高導電透明電極, 並且 經由追加噴塗 PH 1000 整平後,其粗糙度大幅下降。將此溶液製程 之銀奈米線-PH 1000 奈米複材透明電極應用於順式高分子太陽能電 池上,以P3HT:ICBA 作為元件之主動層,可以達到元件效率約3.25% 及填滿因子 59.2%,如圖六。



□五、自行架設之氣溶膠型態噴槍及二維平移台作為銀奈米線之噴 塗裝置。



圖六、採用銀奈米線-PH 1000 奈米複材做為透明電極之高分子太陽 能電池其元件電流電壓特性曲線圖。

三、銀奈米線-導電高分子複材作為上電極之應用

我們以自行組裝之二維電動平移台,搭配市售之模型噴槍,發 展以氣溶膠型態噴銀奈米線的裝置,如此噴塗在 PEDOT:PSS CPP 105D 為電洞傳導層之倒置型結構元件(inverted structure devices),不 會有旋轉塗佈破壞 PEDOT:PSS 電洞傳導層之問題,且可如同真空蒸 一方式,以遮罩製作不同樣式之電極。然而在量測元件效率時卻 發現,以銀奈米線作為上電極之倒置型結構元件,有別於一般以真 空蒸鍍銀電極的表現,元件效率會不斷衰退,推測原因為銀奈米線 為高孔隙之材料,此孔隙使銀奈米線可透光,但也讓空氣及水氣滲 入,造成元件照光後效率不斷衰退。為了解決元件效率衰退的問題, 我們在噴塗上銀奈米線後,又搭配追加噴塗 PEDOT:PSS 使銀奈米線 與電洞傳導層接觸更好更緻密,相較於以真空蒸鍍銀電極之元件的 光電轉換效率為 5.24%及填滿因子為 64.6%,以此噴塗製程所製作 之元件的光電轉換效率為 3.70%及填滿因子為 67.9%, 元件之電流 電壓特性曲線如**圖七**。由填滿因子之數值可知,採用噴塗銀奈米線 或蒸鍍銀作為上電極之元件,其串聯電阻與並聯電阻之數值相差無 幾,唯一的差別在於光電流大小之差異。這是因為銀奈米線為透明 電極,但蒸鍍銀電極則因不透明而具反射鏡之效果,如□八所示。 因此當光通過元件時,與蒸鍍銀相比,銀奈米線作為上電極便少了

反射光可貢獻之光電流。為了證明此一論述,我們將所製作之元件 改由銀奈米線上電極處受光,量測元件效率,其光電轉換效率可達 2.27%及填滿因子 61.7%,其電流電壓特性曲線如圖九所示,證明以 銀奈米線作為上電極之元件確實是由於缺少反射光而非銀奈米線電 阻過高而影響效率表現。藉由此製程噴塗銀奈米線所做出之元件, 為半透光元件,具有可發電又可透光之優勢,如圖十所示,因此能 應用在窗戶型太陽能電池,開拓高分子太陽能電池另一個應用領域。



圖七、採用銀奈米線或熱蒸鍍銀作為上電極之高分子太陽能電池其 電流電壓特性曲線圖。



八、(a)當採用熱蒸鍍銀作為上電極時,熱蒸鍍銀可將經過元件主動層之入射光全部反射,提供主動層二次吸收光線的機會。(b)但是銀奈米線卻無法反射回大多數的入射光,因此與熱蒸鍍銀相比較,主動層吸收的光線較少。



圖九、採用銀奈米線作為高分子太陽能電池上電極時,其光線由下 電極(ITO)或上電極(Ag NW)進入元件時所表現出之電流電壓特性曲 線圖。



□十、採用銀奈米線作為高分子太陽能電池上電極之實際照片。

肆、参考文獻

- W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1009-1013.
- [2] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and Alan J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 572-576.
- [3] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.*, 2010, 22, E135-E138.
- [4] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, and G. Li, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 15586-15587.
- [5] J. You, C.-C. Chen, L. Dou, S. Murase, H.-S. Duan, S. A. Hawks, T. Xu, H. J. Son, L. Yu, G. Li, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 5267-5272.
- [6] S. Chen, C. E. Small, C. M. Amb, J. Subbiah, T.-H. Lai, S.-W. Tsang, J. R. Manders, J. R. Reynolds, and F. So, *Adv. Mater.*, 2012, 2, 1333-1337.