

水热法制备 TiO_2 致密层及其在 钙钛矿太阳能电池中的应用

杨术莉,邱琳琳,杜平凡

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要: 通过水热法在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备了三种不同厚度的 TiO_2 致密层并成功应用于钙钛矿太阳能电池。通过场发射扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)对 TiO_2 致密层的形貌、成分及晶型进行表征,并利用电流-电压(I-V)特性曲线和电化学阻抗谱(EIS)研究了 TiO_2 致密层的厚度对钙钛矿太阳能电池光电性能的影响。研究表明:随着 TiO_2 致密层厚度的增加,钙钛矿太阳能电池的转换效率先增加后降低,在厚度为 300 nm 时转换效率较高,为 3.31% 。

关键词: 水热法; TiO_2 致密层; 钙钛矿太阳能电池; 光电性能

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)04-0475-05

0 引 言

近年来,随着社会和经济发展,能源与环境问题逐渐引起了人们的关注,发展清洁可再生能源成为解决当今问题的有效途径。钙钛矿太阳能电池是由染料敏化太阳能电池发展而来的一种新型太阳能电池,采用有机/无机钙钛矿复合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$, 或两者混合)替代传统的染料作为敏化剂。自2009年问世以来,经过短短几年的研究,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率得到了迅速提高^[1-6]。此外,钙钛矿太阳能电池采用固态的空穴传输材料代替传统的液态电解质,具有封装简便、器件性能稳定的优点^[7-9],成为国内外研究的热点。

钙钛矿太阳能电池通常由FTO导电基底、 TiO_2 致密层、 TiO_2 介孔层、钙钛矿层、空穴传输层和对电极构成,基本原理是钙钛矿材料接受光子后产生电子和空穴,电子注入 TiO_2 介孔层并传输至FTO导电基底,空穴通过空穴传输层传输至对电极。 TiO_2 致密层位于FTO导电基底和 TiO_2 介孔层之间,对

分离电荷和阻挡空穴有重要作用^[10-11]。普遍采用的热解法^[12]和旋涂法^[13]制备 TiO_2 致密层都需要在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行,高温处理不仅增加了电池制备成本,而且在一定程度上限制了不耐高温的导电高聚物基底的应用和柔性器件的开发。本文研究了一种在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的相对较低温度下制备 TiO_2 致密层的方法,成功组装了钙钛矿太阳能电池,并对其光电性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aladdin), 尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Aladdin), 乙二醇四乙酸二钠(EDTA-Na, Aladdin), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 蒸馏水(自制), 甲基碘化胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, 营口奥匹维特有限公司), 碘化铅(PbI_2 , 营口奥匹维特有限公司), 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴的氯苯旋涂液(Spiro-OMeTAD的氯苯旋涂液, 营口奥匹维特

有限公司), γ -丁内酯($C_4H_6O_2$, 营口奥匹维特有限公司), $16.7\text{ mm} \times 12.5\text{ mm}$ 掺氟二氧化锡(FTO)导电玻璃(OPV-FTO22-7, 营口奥匹维特有限公司)。

1.2 TiO_2 致密层的制备

首先称取 0.24 g 硫酸钛加入烧杯中, 接着加入 20 mL 蒸馏水, 搅拌至充分溶解后依次加入 0.37 g 乙二胺四乙酸二钠和 0.14 g 尿素, 磁力搅拌 30 min 后将混合液移至聚四氟乙烯反应罐中。然后将超声清洗干净的 FTO 导电玻璃放入聚四氟乙烯反应罐中, 为得到表面均匀的 TiO_2 致密层, 导电玻璃导电面需垂直于反应罐底面。最后将反应釜置于烘箱内升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应。为了研究反应时间对致密层的影响, 反应时间依次设置为 $1, 2, 3\text{ h}$, 反应结束后自然冷却至室温, 然后取出 FTO 导电玻璃并依次用蒸馏水和无水乙醇洗净后在烘箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干。

1.3 钙钛矿太阳能电池的组装

钙钛矿太阳能电池的结构如图 1 所示, 采用 FTO 导电基底/ TiO_2 致密层/介孔 TiO_2 /钙钛矿/空穴传输材料/对电极的电池结构。水热法制备 TiO_2 致密层之后, 在致密层上刮涂 TiO_2 纳米棒的乙醇溶液作为 TiO_2 介孔层, 其中 TiO_2 纳米棒和无水乙醇按摩尔比 $1:5$ 比例混合。 TiO_2 纳米棒是将静电纺丝制备的 TiO_2 纳米纤维经过煅烧和超声处理制得, 直径和长度分别约为 100 nm 和 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。接着利用匀胶机在 TiO_2 介孔层上旋涂 $CH_3NH_3PbI_3$ 旋涂液。 $CH_3NH_3PbI_3$ 旋涂液制备如下: 将 0.395 g CH_3NH_3I 和 1.157 g PbI_2 加入到 2 mL γ -丁内酯中, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌 12 h 得到黄色透明溶液。旋涂 $CH_3NH_3PbI_3$ 旋涂液后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 10 min , 再旋涂 Spiro-OMeTAD 的氯苯溶液作为空穴传输层。最后通过溅射仪在空穴传输层上镀上金对电极完成整个电池的组装, 电池有效面积为 0.4 cm^2 。

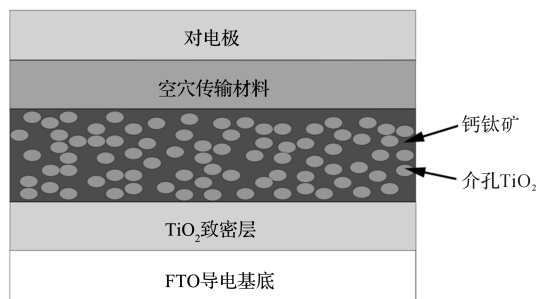


图1 钙钛矿太阳能电池结构示意图

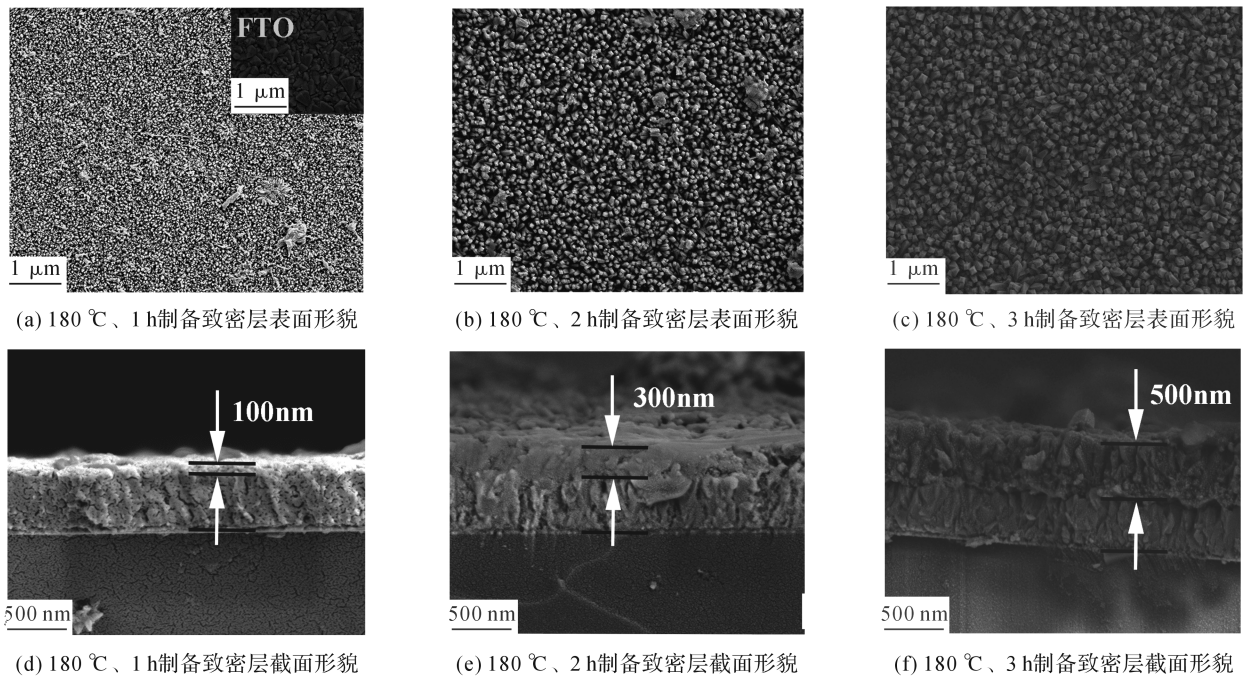
1.4 测试与表征

水热法制备的 TiO_2 致密层的表面形貌和截面形貌通过日本 JEOL 公司的 Hitachi/S-4100 型扫描电子显微镜(SEM)进行表征, TiO_2 致密层的成分用 Thermo/ARL-X'TRA 型多晶 X 射线衍射仪表征, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ (2\theta)$, 扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$ 。钙钛矿太阳能电池的电流-电压(I-V)特性用 Keithley/4200-SCS 型半导体测量系统进行测定, 测量时所用的光强为 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$, 光强采用标准硅太阳能电池进行校准。太阳光模拟器由 500 W 氙灯(CHF-XM500, 北京畅拓科技有限公司)和 AM 1.5 的滤光片(Oriel)组成。钙钛矿太阳能电池的电化学阻抗谱(EIS)在暗态下通过 Zahner/Im6ex 型电化学工作站测量, 所加偏压为 5 mV , 频率范围为 $1 \sim 100\text{ kHz}$ 。

2 结果与讨论

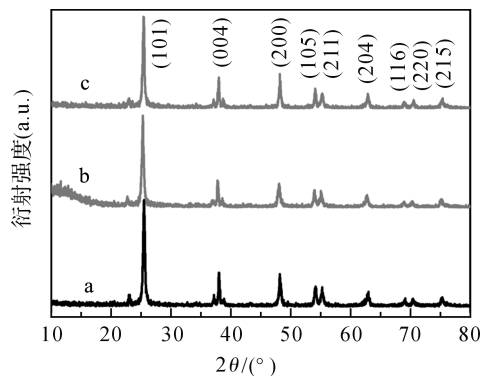
2.1 TiO_2 致密层的形貌分析

均一致密的 TiO_2 致密层可以有效改善 TiO_2 介孔层与 FTO 导电玻璃之间的电子传输性能, 避免 FTO 导电玻璃与钙钛矿的直接接触, 抑制光生电子的逆向传输, 减小电子和空穴的复合。通过水热法制备的 TiO_2 致密层的 SEM 照片如图 2 所示。图 2(a)–(c)分别是在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热 $1, 2, 3\text{ h}$ 制备的致密层表面形貌图, 其中图 2(a)中插图是 FTO 导电基底的表面形貌。对比 FTO 导电基底的表面形貌, 可见图 2(a)–(c)中 FTO 导电基底表面均有纳米颗粒生成, 并且随着水热反应时间的增加, 纳米颗粒的粒径逐渐增大, 直至 2 h 后粒径趋于稳定值约 100 nm 。图 2(d)–(f)分别是在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热 $1, 2, 3\text{ h}$ 的致密层截面形貌图, 结果显示随着水热时间的增加, 致密层的厚度逐渐增加, 其中图 2(d)–(f)致密层厚度分别约为 $100, 300, 500\text{ nm}$ 。通过观察致密层的截面发现, 当厚度为 100 nm 时, 致密层的截面存在孔洞和缝隙, 当厚度为 300 nm 和 500 nm 时, 致密层的截面致密性良好, 无孔洞和缝隙存在, 说明反应时间的增加会提高 TiO_2 致密层的致密性, 从而更有效的防止 FTO 导电玻璃和 TiO_2 介孔层的直接接触。

图 2 不同反应条件下制备的 TiO_2 致密层的形貌

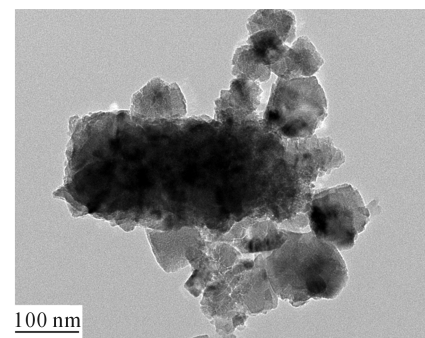
2.2 TiO_2 致密层的 XRD 分析

图 3 为不同水热条件下制备的 TiO_2 致密层的 X 射线衍射图,从图中可以看出水热反应 1、2 h 和 3 h 所生成的产物的 XRD 衍射图上均出现了明显的特征峰,且出现特征峰时对应的 $2\theta = 25.52^\circ$ 、 38.02° 、 48.18° 、 54.12° 、 55.24° 、 62.94° 、 68.94° 、 70.34° 和 75.06° 。对照 JCPDS 标准卡片 21-1272,可知其分别对应锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶面,说明三种水热制备条件下的 TiO_2 均为锐钛矿型 TiO_2 。 TiO_2 有板钛矿、锐钛矿和金红石三种晶型,其中锐钛矿和金红石应用较广。电子在锐钛矿型 TiO_2 中的传输速率比在金红石型 TiO_2 中高,所以锐钛矿型 TiO_2 有助于电池获得更高的光电转换效率。

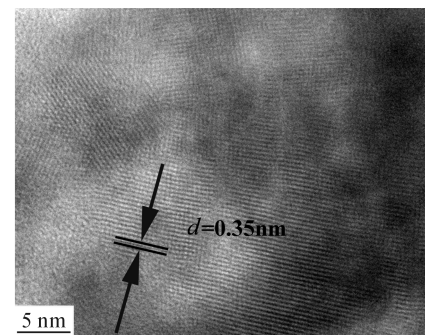
图 3 不同条件制备的 TiO_2 致密层 XRD

2.3 TiO_2 致密层的 TEM 和 HRTEM 分析

图 4(a)为构成致密层的 TiO_2 纳米颗粒的透射电镜图,制样时取水热反应后 FTO 导电玻璃表面的白色颗粒在无水乙醇中超声分散。从图 4(a)中可以看出 TiO_2 纳米颗粒粒径为 100 nm 左右且分布均匀,与 SEM 结果一致。图 4(b)为构成致密层



(a) 透射电镜图



(b) 高分辨透射电镜图

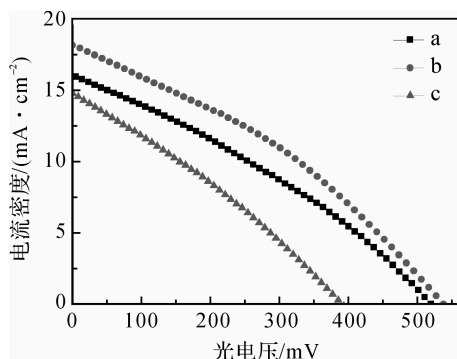
图 4 TiO_2 纳米颗粒的电镜照片

的 TiO_2 纳米颗粒的高分辨透射电镜,从高分辨透射电镜图中可以看出衍射条纹清晰且整齐,可知 TiO_2 纳米颗粒结晶良好。最清晰的晶面间距大约为 0.35 nm,对应 TiO_2 的(101)晶面,再次证明 TiO_2 为锐钛矿型。 TiO_2 致密层位于 FTO 导电玻璃与 TiO_2 介孔层之间,对电子的传输速率也有重要影响,结晶良好的锐钛矿型 TiO_2 有助于提高电子的传输速率。

2.4 TiO_2 致密层厚度对钙钛矿太阳电池光电性能的影响

钙钛矿太阳电池组装完成后,首先在 AM 1.5、单位面积光照强度(P_{in})为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的标准太阳光下对其进行了电流-电压(I-V)特性测试。图 5 中曲线 a—c 分别表示厚度为 100、300 nm 和 500 nm 的 TiO_2 致密层对应的钙钛矿太阳电池的 I-V 曲线,相应的光电性能参数如表 1 所示,其中 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 和 η 分别表示电池的短路电流密度、开路电压、填充因子和转换效率。填充因子 FF 是最大输出功率 P_{max} 与开路电压 V_{oc} 和短路电路密度 J_{sc} 相乘的比值; FF 是衡量电池性能好坏的一个重要参数,表示电池由于内阻而引起的能量损耗,其值越大表示太阳电池能量损耗越小且可输出的功率越大。从表 1 中可以看出,当 TiO_2 致密层厚度为 500 nm 时填充因子 FF 最小,电池由于内阻而引起的损耗最大,说明虽然较厚的 TiO_2 致密层可以更好地防止 FTO 导电玻璃和 TiO_2 介孔层的直接接触,有效阻挡电子与空穴复合,但是 TiO_2 致密层又会在一定程度上增加整个电池的内阻,所以过厚的 TiO_2 致密层反而会降低电池的转换效率 η 。转换效率是评估钙钛矿太阳电池光电性能最直接、最基本,也是最重要的参数,其计算公式为:

$$\eta = P_{\text{max}}/P_{\text{in}} = (FF \times V_{\text{oc}} \times I_{\text{sc}})/P_{\text{in}} \quad (1)$$



a. 100 nm; b. 300 nm; c. 500 nm

图 5 不同厚度的 TiO_2 致密层对应的电池 I-V 曲线

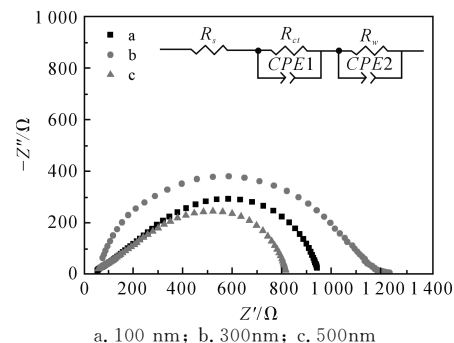
表 1 为不同厚度 TiO_2 致密层对应电池的光伏参数。从表 1 可以看出,随着 TiO_2 致密层厚度的增加,钙钛矿太阳电池的 η 先增大后降低,在厚度为

300 nm 时对应的 η 相对较大,为 3.31%。为进一步研究 TiO_2 致密层的厚度对钙钛矿太阳电池光电性能的影响,利用电化学阻抗谱在暗态下对钙钛矿太阳电池的电荷复合进行了分析。

表 1 不同厚度 TiO_2 致密层对应电池的光伏参数

TiO_2 致密层的厚度/nm	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/mV	$FF/\%$	$\eta/\%$
100	16.14	520	0.31	2.60
300	18.14	538	0.34	3.31
500	14.76	410	0.28	1.69

阻抗谱图(图 6)是在没有光照的条件下测定的,此条件电子的传输路径是从 FTO 导电基底到空穴传输层,代表了电子复合的路径,阻抗越大,电子复合越小,相应的电池效率会更高。图 6 中曲线 a—c 分别为表示厚度为 100、300 nm 和 500 nm 的 TiO_2 致密层对应的钙钛矿太阳电池的阻抗图。从图 6 中对比发现,当 TiO_2 致密层厚度为 300 nm 时,钙钛矿太阳电池的阻抗 R_{ct} 相对较大,为 814 Ω ,此时的电子空穴复合较小,电池效率较高。厚度为 100 nm 和 500 nm 的 TiO_2 致密层对应的电池阻抗较小,分别为 318 Ω 和 84 Ω ,均小于厚度为 300 nm 时 R_{ct} 值,说明电子与空穴出现了较严重的复合。通过前面的 SEM 和 TEM 分析可知,构成致密层的 TiO_2 纳米颗粒粒径约为 100 nm。当 TiO_2 致密层厚度为 100 nm 时, TiO_2 致密层与 FTO 导电基底结合时极易存在孔洞和缝隙,导致 TiO_2 介孔层直接接触 FTO 导电基底而引起电子和空穴的复合。当 TiO_2 致密层厚度为 500 nm 时,虽然 TiO_2 介孔层与致密层无接触,但是由于 TiO_2 致密层位于 TiO_2 介孔层与 FTO 导电基底之间,电子的传递必然经过 TiO_2 致密层,致密层太厚会增加电阻进而阻碍电子的传递,电子传递速度降低则导致电子与空穴复合增加。通过电化学阻抗分析,说明由于 TiO_2 致密层具有阻挡电子空穴复合和传输电子的双重作用,其厚度既不是越薄越好也不是越厚越好,而是存在一个最佳厚度使其取得最高的转换效率。



a. 100 nm; b. 300nm; c. 500nm

图 6 不同厚度 TiO_2 致密层对应的电池阻抗谱

3 结 论

采用水热法制备了表面致密、结晶良好的锐钛矿型 TiO_2 致密层。为了研究厚度对钙钛矿太阳能电池光电性能的影响,通过改变水热反应时间制备了三种不同厚度的 TiO_2 致密层。研究表明:随着 TiO_2 致密层厚度的增加,钙钛矿太阳能电池的转换效率先增加后降低,因为致密层太薄会导致 TiO_2 介孔层与 FTO 导电基底接触进而促进了空穴和电子复合,而致密层太厚会增加电池内阻进而降低电子转移速率。这种在相对较低的温度下制备的 TiO_2 致密层的引入,有望使一些不耐高温的导电高聚物基底在钙钛矿太阳能电池上得以应用,为开发柔性可穿戴器件提供了更大的可能性。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] IM J H, LEE C R, LEE J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088-4093.
- [3] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643-647.
- [4] 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.
- [5] MCGEHEE M D. Perovskite solar cells: continuing to soar [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 845-846.
- [6] ZHOU H, CHEN Q, LI G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [7] ROLDÁN-CARMONA C, MALINKIEWICZ O, SORIANO A, et al. Flexible high efficiency perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3): 994-997.
- [8] ETGAR L, GAO P, XUE Z, et al. Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17396-17399.
- [9] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643-647.
- [10] LELLIG P, NIEDERMEIER M A, RAWOLLE M, et al. Comparative study of conventional and hybrid blocking layers for solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(5): 1607-1613.
- [11] LIU D, KELLY T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques [J]. *Nature photonics*, 2014, 8(2): 133-138.
- [12] CHOI H, PAEK S, LIM N, et al. Efficient perovskite solar cells with 13.63% efficiency based on planar triphenylamine hole conductors [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(35): 10894-10899.
- [13] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(8): 591.

Preparation of TiO_2 Compact Layer by Hydrothermal Method and Its Application in Perovskite Solar Cells

YANG Shuli, QIU Linlin, DU Pingfan

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Three kinds of TiO_2 compact layers with different thickness were prepared by hydrothermal method at 180 °C and applied in perovskite solar cells successfully. The morphology, component and crystal form of TiO_2 compact layers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The effect of compact layer thickness on the photoelectric properties of perovskite solar cells was studied by photocurrent-photovoltage characteristics (I-V) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results reveal that the conversion efficiency of perovskite solar cells increases first and then decreases with the increase of compact layer thickness, and the conversion efficiency is high (3.31%) when the thickness is 300 nm.

Key words: hydrothermal method; TiO_2 compact layer; perovskite solar cells; photoelectric properties
(责任编辑:唐志荣)