TiO₂纳米阵列的制备、表面修饰及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

程义, 陈雪, 高强, 谢剑, 郑萌, 桃李, 王浩*, 张军*

湖北大学物理与电子科学学院, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062

* E-mail: nanoguy@126.com, gwen_zhang@126.com

收稿日期: 2017-11-22; 接受日期: 2018-02-26; 网络版发表日期: 2018-05-29

国家自然科学基金(批准号: 11374090, 51602095)资助项目

摘要 一维TiO₂纳米阵列具有直接的电子传输通道, 在太阳能电池中作为电子传导材料引起了广泛的关注. 以水热法制备的金红石相TiO₂纳米阵列作为有机无机杂化钙钛矿太阳能电池电子传导支架, 系统研究了TiO₂致密层引入对纳米阵列生长和组装器件光电性能的影响; 考察了TiO₂纳米棒棒长和TiCl₄水浴处理等对纳米阵列微结构和组装电池光电性能的影响. 致密层的引入有利于获得垂直取向TiO₂纳米阵列, 纳米棒棒长的优化有利于光生载流子的快速分离和传导, 而采用TiCl₄水浴处理TiO₂纳米阵列, 不仅增大了纳米阵列的比表面积, 有利于吸附更多的钙钛矿晶体和提升电池对光的俘获, 同时TiCl₄水浴处理产生的小纳米颗粒有助于填补钙钛矿晶体与纳米阵列间的缝隙, 促进更好的界面接触, 从而抑制载流子传导过程中的复合, 提升电池性能. 在引入TiO₂致密层后, 进一步采用0.1 mol/L TiCl₄处理的TiO₂纳米阵列组装的电池展现最优的光电性能, 其短路电流密度、开路电压、填充因子分别达到22.88 mA/cm², 1.04 V和63.58%, 电池的能量转化效率达到15.11%.

关键词 TiO₂纳米棒阵列, 有机无机杂化钙钛矿, 太阳能电池, TiCl₄处理, 表面修饰

1 引言

2009年Kojima等人^[1]将有机无机铅碘钙钛矿作为吸光材料应用到染料敏化太阳能电池并获得了3.8%的光电转换效率, 2012年Park课题组^[2]引入了固态空穴传输材料Spiro-OMeTAD取代了染料敏化太阳能电池中的液态电解液, 使得电池光电性能都得到了很大的提高. 自此, 以CH₃NH₃PbX₃(X=Cl, Br, I)为代表的有机无机钙钛矿材料引起了广泛的关注. 这一类材料具有直接

带隙, 其能带位置和带隙可以通过调整不同卤素原子的成分与比例调节, 具有高的光吸收能力^[3], 组装的钙钛矿太阳能电池(PSC)具有低成本、低温制备、高载流子迁移率、大扩散长度的优点, 其电池效率在短短几年快速攀升至22%^[4]. 一方面, TiO₂由于其合适的能带结构与高的电子迁移率, 是太阳能电池中最广泛采用的电子传输材料之一^[5~7]. 在Liu等人^[5]提出的介孔超结构PSC中, 通常采用TiO₂纳米晶颗粒作为电子传导材料, 由于颗粒与颗粒间存在大量的晶界, 不利于载流子的

引用格式: 程义, 陈雪, 高强, 等. TiO₂纳米阵列的制备、表面修饰及其在钙钛矿太阳能电池中的应用. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 736–744
Cheng Y, Chen X, Gao Q, et al. The fabrication, surface modification of TiO₂ nanorod arrays and their application in perovskite solar cells (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 736–744, doi: 10.1360/N092017-00406

快速传输. 另一方面, 钙钛矿晶体晶粒较大, 在 TiO_2 纳米晶的介孔支架中难以充分填充, 这导致有机无机杂化钙钛矿晶体吸光产生的载流子难以快速到达电子传导材料, 也不利于载流子的传导. 一维有序 TiO_2 纳米阵列具有垂直于基底的有序结构, 能为载流子提供直接的传输通道, 在电荷收集与传输方面具有显著优势^[8]. 同时, 有序纳米阵列作为超结构PSC的电子传输支架, 具有比纳米颗粒体系更有序的间隙, 有利于钙钛矿晶体的均匀有效渗透, 从而促进光生激子的快速分离和传导. 此外, 一维纳米阵列能通过简单的水热法制备, 且纳米棒棒长、直径、棒与棒之间的间隙等都可以通过水热工艺参数进行调节^[9], 是介孔超结构PSC优异的电子传导材料之一.

自Qiu等人^[10]采用一维 TiO_2 纳米阵列作为PSC电子传导材料并取得了4.87%的能量转换效率以来, TiO_2 纳米阵列在PSC上的应用就层出不穷, Park课题组^[11]利用金红石相 TiO_2 纳米棒阵列作为PSC电子传导支架将器件效率提升至9.4%, Fakharuddin等人^[12]通过脉冲激光刻蚀获得的 TiO_2 纳米棒阵列图案组装电池取得了10.5%的最佳效率和8.1%的平均效率; 此外, 从提高电荷传导速率出发, 一些研究者对 TiO_2 纳米阵列采用Nb, Sn, Cd, Eu^{3+} , Au等元素掺杂提升载流子迁移率也取得一定的效果^[13-17]. 总体而言, 基于 TiO_2 纳米阵列的器件其光电转换效率依然逊于采用 TiO_2 纳米颗粒为支架的钙钛矿电池. 究其原因, 一方面, 可能是 TiO_2 纳米阵列表面光滑, 对钙钛矿晶粒吸附性差; 另一方面, 在纳米阵列底部, 棒与棒间依然存在一些小间隙, 较大的钙钛矿晶粒难以完全填充纳米棒之间的间隙, 这些间隙的存在可能充当了载流子传导过程中的复合中心, 增加了载流子的复合几率, 降低了器件的光电性能. 从改善 TiO_2 纳米阵列的表面与界面出发, 本文在利用水热法制备 TiO_2 纳米棒阵列的基础上, 从提高阵列垂直取向性、优化棒长、对 TiO_2 纳米棒表面进行处理以增大纳米棒表面粗糙度和填补纳米棒之间的间隙等角度出发, 改善了纳米棒阵列对钙钛矿晶粒的吸附和接触, 有效抑制了载流子的复合, 增强了器件的光电性能.

2 实验

TiO_2 纳米阵列采用2 cm×2 cm的氟掺杂氧化锡玻璃(FTO)为基底, 将清洗干净的FTO导电面进行15 min

紫外清洗, 利用配制好的0.2 mol/L的 TiCl_4 溶液对FTO导电基底进行20 min的水浴处理得到 TiO_2 致密层^[18,19]. TiO_2 纳米棒阵列的制备与我们先前报道一致^[20], 通过控制水热反应时间调控棒长. 获得的 TiO_2 纳米棒分别采用浓度为0.05, 0.1, 0.2 mol/L的 TiCl_4 溶液70℃水浴处理30 min进行修饰. 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的制备采用一步旋涂法^[21], 钙钛矿旋涂液以1.1 mol/mL的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 溶液为前躯体, 溶剂采用二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)的混合溶剂(DMF和DMSO体积比为2:1), 所得薄膜在100℃下烘烤15 min. 空穴传导层(HTM)的配置与旋涂工艺与先前报道一致^[22], HTM上蒸镀约60 nm厚的Au作为电极.

样品的微结构和晶体结构分别采用场发射扫描电子显微镜(SEM)和布鲁斯X射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克, D8)进行表征. TiO_2 纳米阵列以及钙钛矿薄膜的光吸收特性利用岛津公司生产的UV-3600型UV-vis分光光度计进行测试; 电池的光电性能则采用太阳电池*I-V*曲线测试系统(美国Newport Oriel光源, 吉时利2402数据源表)进行分析, 测试条件为标准光源AM1.5强度为100 MW/cm².

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 致密层对 TiO_2 纳米阵列形貌和PSC光电性能的影响

图1(a)~(d)分别给出了FTO衬底(标记为FTO)、FTO上 TiO_2 致密层(标记为FTO/c- TiO_2)、FTO上直接水热生长 TiO_2 纳米棒阵列(标记为FTO/ TiO_2 NRs)和FTO衬底上先生长 TiO_2 致密层再生长的 TiO_2 纳米阵列(标记为FTO/c- TiO_2 / TiO_2 NRs)的SEM表面形貌图. 从图1(a)可以看出, FTO导电衬底主要由形状不规则的颗粒构成; 图1(b)中的FTO/c- TiO_2 样品可以看到FTO衬底上均匀覆盖了一层直径约为18 nm的颗粒, 后续XRD测试表明是金红石相 TiO_2 纳米颗粒. FTO/ TiO_2 NRs样品观察到纳米棒直径从20~100 nm不等(图1(c)), 纳米棒的垂直取向性较差, 棒与棒之间间隙较大, 可能与水热生长初期 TiO_2 晶核的取向性与生长速度不一致有关. 图1(d)所示为FTO/c- TiO_2 / TiO_2 NRs样品的表面形貌, 与图1(c)相比, 在 TiO_2 致密层上进一步生长的纳米棒直径大小一致、棒与棒之间间隙均匀, 棒直径约为60~70 nm, 纳米棒的垂直取向性比较好, 和文献中报

图1 FTO衬底(a), FTO/c-TiO₂ (b), FTO/TiO₂NRs (c)和FTO/c-TiO₂/TiO₂ NRs (d)的典型SEM形貌

道的一致^[11,23].

图2(a)和(b)分别给出了FTO衬底和FTO/c-TiO₂的XRD衍射谱. 对FTO/c-TiO₂样品, 除了FTO衬底的衍射峰之外, 没有观察到其他衍射峰, 这可能是因为致密层薄且颗粒较小造成的. 为了确定颗粒的结晶性和晶相, 对衬底上水浴获得的纳米颗粒收集之后单独进行检测, 如图2(c)所示, 可以观察到明显的金红石相TiO₂的(110), (101), (200)等衍射峰(JCPDS No. 21-1276), 根据谢乐(Scherrer)公式^[24] $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ 和最强的(110)衍射峰估算TiO₂颗粒的大小, 其中, D 为晶粒直径, k 为形状系数, 当 β 表示衍射峰的半高宽时, k 取0.89, λ 为X射线

图2 FTO衬底(a), FTO/c-TiO₂ (b), 水浴制备的TiO₂粉体(c), FTO/TiO₂ NRs (d)和FTO/c-TiO₂/TiO₂ NRs (e)的XRD谱

波长, 取1.54056 nm, θ 为衍射角. 估算出TiO₂颗粒大小为18.04 nm, 与图1(b)中SEM观察到的颗粒大小一致. 图2(d)给出了FTO/TiO₂ NRs样品的XRD衍射谱. 除了FTO的衍射峰外, 出现了TiO₂金红石相的(101), (211)以及(002)衍射峰. 尽管金红石相的(211)衍射峰与FTO衬底的衍射峰互相重叠, 但是(101)衍射峰的存在证实了金红石相TiO₂的形成. 谢乐公式估算其颗粒尺寸约为20.54 nm, 与图1(c)中纳米棒的直径相当. FTO/c-TiO₂/TiO₂ NRs的XRD衍射如图2(e)所示, 除了FTO衬底的衍射峰外, 还可以观察到TiO₂金红石相的(101), (002)和(211)衍射峰. 与FTO/TiO₂ NRs相比, FTO/c-TiO₂/TiO₂ NRs的(002)衍射峰更明显, 说明基于TiO₂致密层生长的TiO₂纳米棒阵列具有更好的 c 轴垂直取向性. 谢乐公式估算其颗粒尺寸约为22.11 nm, 与图1(d)中所观察到的纳米棒的直径一致.

图3给出了基于FTO/TiO₂ NRs和FTO/c-TiO₂/TiO₂ NRs组装PSC的 $J-V$ 曲线图和对应的光电性能参数. 可以看到, 有TiO₂致密层相对于无TiO₂致密层结构的电池的开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)都有明显的上升, 其能量转换效率(PCE)从7.48%提高到11.10%. 从图1(c)与(d)SEM观察可知, TiO₂致密层的引入有利于后续获得垂直取向、棒直径和间隙更均匀一致的纳米阵列. 垂直有序的纳米阵列结构有利于光生载流子的快速传导. 对致密层上生长的TiO₂有序纳米棒阵列膜而言, 棒与棒之间有序的间隙为后续钙钛矿晶体提供了更通畅的注入通道, 有利于电子的快速传导; 有序的间隙也有助于钙钛矿晶体与TiO₂纳

图3 FTO/TiO₂ NRs和FTO/c-TiO₂/TiO₂ NRs组装电池的 $J-V$ 曲线

米阵列形成更好的物理接触, 从而抑制载流子传导过程中的复合; 更重要的是, 水浴获得的 TiO_2 致密层能有效阻挡钙钛矿晶体和FTO衬底的直接接触, 避免了漏电现象, 从而大大改善了电池的光电性能, 提高了器件的PCE.

显然, 在水热生长 TiO_2 纳米棒阵列之前, 引入 TiO_2 致密层有助于提升后续 TiO_2 纳米阵列的有序性和均匀性, 并能明显提升PSC的光电性能. 后面进一步研究了 TiO_2 纳米棒长度和对纳米棒表面进行 TiCl_4 处理对纳米阵列微结构和组装PSC光电性能的影响.

3.2 TiO_2 纳米棒长度对组装电池光电性能的影响

在FTO/c- TiO_2 衬底上, 通过控制水热反应时间来调控纳米棒长度, 研究了棒长对组装电池光电性能的影响. 从图4(a)可看出, 随着纳米棒长度的上升, 组装电池 J_{sc} 从棒长为200 nm时的 17.87 mA/cm^2 增大到300 nm时的 19.49 mA/cm^2 , 在棒长为500 nm时取得最大值 20.50 mA/cm^2 , 之后随着棒长的上升下降到700 nm的 18.85 mA/cm^2 , 并进一步下降到900 nm的 18.18 mA/cm^2 . 组装电池的 V_{oc} 也展现出相同的先逐渐增大后减小的趋势, 棒长为200 nm时, V_{oc} 为0.94 V, 随着棒长增加, V_{oc} 逐渐上升, 棒长为500 nm时取得最大值0.99 V, 之后随着棒长的进一步上升, V_{oc} 逐渐下降到900 nm的0.94 V. 与此同时, 组装电池的PCE也呈现相同的变化趋势, 如图4(b)所示, 从200 nm棒长时的9.78%逐渐上升到500 nm的12.97%, 之后下降到900 nm的10.26%. 可见, 500 nm棒长的电池能取得最佳光电性能. 由于纳米棒阵列不仅作为钙钛矿电池的

电子传导材料, 同时也作为负载钙钛矿晶体的支架. 纳米棒长度可能与染料敏化太阳电池中 TiO_2 膜层厚度对器件性能的影响类似^[25], 棒长较短, 可能不足以负载足够的钙钛矿晶体, 光吸收能力有限; 棒长过长, 意味着电子传导的路径过大, 造成电子传导过程中的复合, 也不利于效率的提升. 必须指出的是, 在介孔超结构PSC中, 以 TiO_2 纳米颗粒为支架和电子传导材料的PSC通常取得最佳光电性能的厚度为600 nm左右^[26], 比纳米棒阵列的最佳厚度略大. 这可能是因为, 作为支架的 TiO_2 层主要起到负载钙钛矿晶体的作用, 有序的纳米棒阵列支架相比纳米颗粒支架而言, 更有利于钙钛矿晶体渗透到支架层内部, 因而其最优厚度略小于纳米颗粒支架的最优厚度. 另一方面, 从后续电池截面SEM观察可知, 试验中制备的电池, 钙钛矿不仅在 TiO_2 纳米阵列层存在, 在纳米棒阵列上依然存在一定厚度的钙钛矿晶粒层, 这种介孔超结构与平面结构混合的电池结构, 可以有效避免电子传导材料与HTM接触导致的载流子复合, 也有助于在一定程度下降低对 TiO_2 阵列厚度的要求^[27].

3.3 TiCl_4 处理对 TiO_2 纳米阵列微结构和组装电池光电性能的影响

在优化致密层与 TiO_2 纳米棒棒长的基础上, 采用不同浓度的 TiCl_4 溶液对棒长约为500 nm的FTO/c- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ NRs进行表面处理, 研究了其对纳米阵列微结构和光电性能的影响.

图5是不同浓度的 TiCl_4 溶液水浴处理后的 TiO_2 纳米阵列SEM形貌图平面图和截面图. 为便于比较, 未经

图 4 基于不同棒长的FTO/c- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ NRs组装PSC的 J - V 曲线(a)与PCE(b)

图5 不同浓度 TiCl_4 处理FTO/c- TiO_2 / TiO_2 NRs的SEM平面((a)~(d))与截面图((e)~(h)). (a), (e) 未处理纳米阵列; (b), (f): 0.05 mol/L TiCl_4 处理; (c), (g) 0.1 mol/L TiCl_4 处理; (d), (h) 0.2 mol/L TiCl_4 处理

处理的 TiO_2 纳米棒阵列的平面与截面图也在图5(a)与(e)给出。从图5(a)可以看出, 未经处理的 TiO_2 纳米棒具有较好的垂直取向, 纳米棒横截面呈方形, 直径大约60 nm。随着 TiCl_4 水溶液浓度逐渐从0.05 mol/L升高到0.2 mol/L, TiO_2 纳米棒表面逐渐变得粗糙(图5(b)~(d)), 可以观察到纳米棒侧面和顶端附着的纳米颗粒, 当 TiCl_4 浓度达到0.2 mol/L时, 图5(d)中能看到清晰的纳米颗粒附着在纳米棒的顶端。图5(f)~(h)的截面图可以发现, TiO_2 致密层厚度大约为30 nm, 水热法制备的 TiO_2 纳米棒长度为500 nm左右, 纳米棒直径一致且垂直取向性较好。随着 TiCl_4 处理浓度的增大, TiO_2 纳米棒表面越来越粗糙, 纳米棒直径也有所增加。

图6为组装PSC的截面图和钙钛矿膜的平面图。图7(a)是 TiO_2 纳米棒阵列采用不同浓度 TiCl_4 处理后组装

图6 组装PSC的截面图(a)和钙钛矿膜的平面图(b)

PSC的*J-V*曲线, 相应的光电性能参数如表1所示。与未经 TiCl_4 处理的 TiO_2 纳米棒阵列组装的电池(见图3)相比, 处理后, 组装电池的 V_{oc} , J_{sc} , FF 都有所上升。随着 TiCl_4 处理的浓度从0.05 mol/L升高到0.2 mol/L, 电池的 V_{oc} 从未处理前的0.99 V升高到1.07 V, 再逐渐下降到1.04和1.01 V; 电池的 J_{sc} 和 FF 也出现先增大再变小的规律。当 TiCl_4 溶液水浴处理浓度为0.1 mol/L时, 组装的电池具有最佳的 J_{sc} 和 FF 值, J_{sc} 从未处理纳米棒组装电池的20.21 mA/cm^2 提高到了22.88 mA/cm^2 , FF 从纯纳米棒的63.19%提高到了63.58%。与此同时, 组装电池的PCE也从未经 TiCl_4 处理前的12.97%上升到0.05 mol/L浓度处理下的14.87%, 在 TiCl_4 溶液浓度为0.1 mol/L时, 电池性能进一步提高到15.11%, 与未处理前相比, 电池PCE提高了16.5%。当 TiCl_4 处理浓度为0.2 mol/L时, 组装电池的PCE下降到12.99%。

TiCl_4 处理影响组装电池的光电性能的机理目前并不完全清楚, 但前期的研究表明, 对纳米棒阵列采用 TiCl_4 处理可在纳米棒表面引入3~10 nm的 TiO_2 纳米颗粒^[28,29]。纳米棒间的缝隙可能成为载流子传导过程中的陷阱态而造成载流子的复合, 而纳米颗粒的引入有助于填补纳米棒与纳米棒之间的缝隙, 对抑制载流子

图 7 不同 TiCl_4 浓度处理FTO/c- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ NRs组装PSC的 J - V 曲线(a)和钙钛矿负载前(b)、后(c)光吸收特性和组装电池IPCE(d)的影响

表 1 图7(a)中对应的光电性能参数

TiCl_4 浓度	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
未处理	0.99	20.50	63.19	12.97
0.05 mol/L	1.07	21.75	63.46	14.87
0.1 mol/L	1.04	22.88	63.58	15.11
0.2 mol/L	1.01	20.47	63.12	12.99

传导过程中的复合具有一定作用^[28,29]。另一方面, 适量纳米颗粒的引入有助于增大纳米棒的表面粗糙度与比表面积, 这对后续钙钛矿晶体的吸附有利, 有助于增大器件对光的俘获能力, 两者间良好的物理接触又有助于光生载流子的快速传导, 降低电池体系中的串联电阻, 使得 J_{sc} 和 V_{oc} 得以提升。当 TiCl_4 溶液浓度过大时, 如0.2 mol/L, 纳米棒阵列的表面可能会引入过多的纳米颗粒, 颗粒与颗粒间存在大量的晶界, 可能会造成载流子的传导路径变长, 载流子的复合反而加剧, 因而导致电池性能在 TiCl_4 处理浓度为0.2 mol/L时出现下降。

为了进一步探索 TiCl_4 处理对纳米阵列微结构和光电性能的影响, 针对具有最优光电性能样品

(0.1 mol/L TiCl_4 处理的FTO/c- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ NRs)和未处理纳米阵列负载钙钛矿前后的光吸收性能进行了测试, 如图7(b)和(c)所示。从图7(b)可以看出, TiO_2 纳米阵列在 TiCl_4 溶液处理前和处理后对光吸收的变化不大, 说明 TiCl_4 溶液处理本身对纳米阵列的吸收特性影响不大。在纳米阵列上进一步旋涂钙钛矿晶体层后, 在400~800 nm波段, 0.1 mol/L TiCl_4 处理的 TiO_2 NRs/perovskite薄膜的光吸收与未经 TiCl_4 溶液处理的 TiO_2 NRs/perovskite薄膜相比, 吸收强度有所增加, 如图7(c)所示。这可能是因为 TiCl_4 处理导致纳米棒阵列表面粗糙度增加, 有利于吸附更多的钙钛矿晶体, 导致薄膜对光的吸收增强。从图7(c)可以观察到钙钛矿晶体在750~800 nm处的吸收边, 根据Tauc分析, 作出 $(ah\nu)^2$ (纵轴)对光子能量($h\nu$, 横轴)的曲线图, 经过线性拟合外推到横轴上的截距(图未给出), 从而得到钙钛矿材料的禁带宽度在 1.59 ± 0.03 eV附近, 这与文献中报道的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿的禁带宽度较一致^[30]。图7(d)进一步给出了两组样品组装PSC的入射单色光子-电子转化效率(IPCE), 未处理电池最大IPCE为85.3%, 经过0.1 mol/L TiCl_4 水浴处理后, 电池最大IPCE达到88.6%, 与未处理前样品相比增加3.87%。目前对PSC并没有

十分完备的理论模型进行模拟计算,但是按较成熟的染料敏化太阳能电池的相关模型考虑,IPCE的大小取决于光吸收效率(LHE)、载流子注入效率(Φ_{inj})和电极收集注入电荷的效率(η_c)三者的乘积^[31]:

$$IPCE = LHE \times \Phi_{inj} \times \eta_c \quad (1)$$

而在最大吸收波长处, LHE可写为^[32]

$$LHE = 1 - 10^{-A} \quad (2)$$

其中, A 是钙钛矿晶体在最大吸收处对应的光吸收. 钙钛矿晶体负载前后的光吸收相减可得相应电池中钙钛矿晶体的光吸收,从而可算出LHE在460 nm处具有较大值. 对未经TiCl₄处理的电池其LHE计算为99.89%,经过0.1 mol/L TiCl₄处理后,电池的LHE为99.94%,可见,无论是否经过TiCl₄处理,FTO/c-TiO₂/TiO₂ NRs/perovskite都具有很高的光吸收效率,达到99%以上,可能是因为钙钛矿晶体消光系数高,在电池中支架层与支架层上部的平面钙钛矿晶体厚度足以实现对光的充分吸收. 另一方面注意到, TiCl₄处理后,电池的LHE增加了0.05%,远小于相应电池IPCE的上升幅度(3.87%),这意味着电池IPCE的提高主要来源于 Φ_{inj} 和 η_c 的提升,而这两者都与电池体系的串联电阻紧密相关,说明TiCl₄处理TiO₂纳米阵列对降低体系的串联电阻有明显作用,这在染料敏化电池中也有报道^[33],可能是因为TiCl₄处理促进了钙钛矿晶粒与TiO₂纳米棒的物理接触,有助于载流子的快速注入;同时其产生的小的TiO₂纳米晶能填补支架层之间的缝隙,这些小缝隙是载流子传导过程中的复合位点,对缝隙的填补有利于抑制载流子传导过程中的复合,提升载流子的收集效率,降低组装电池的串联电阻,从而器件的 J_{sc} 和 V_{oc}

与未处理样品相比都有明显提升,这与图7(a)中 $J-V$ 测试的观察结果一致. 证实TiCl₄处理TiO₂纳米阵列不仅有利于提升纳米阵列对钙钛矿晶体的吸附,同时能抑制载流子传导过程中的复合,提升器件的光电性能.

4 结论

本文采用水热法制备了金红石相TiO₂纳米阵列,将其作为有机无机杂化PSC的电子传导支架,系统研究了TiO₂致密层、TiO₂纳米棒棒长、TiCl₄处理等对纳米阵列微结构和组装光电性能的影响. FTO衬底上TiO₂致密层的引入有利于获得分布均匀、垂直取向性好的TiO₂纳米阵列,这种均匀有序结构有利于后续旋涂的钙钛矿晶体在支架内快速渗入,光生载流子得以在垂直有序的纳米阵列上快速传导,因而组装电池的PCE从无致密层器件的7.48%提高到11.10%. 通过优化纳米棒的棒长发现,500 nm左右长度的纳米棒阵列作为支架,既能取得足够的光俘获,又能避免因为棒长过大导致的载流子传导中的复合,组装电池的PCE提升到12.97%. 进一步对TiO₂纳米棒阵列采用TiCl₄处理,发现TiCl₄修饰TiO₂纳米阵列表面,能增加纳米阵列的比表面积,有利于钙钛矿的附着,提升电池对光的俘获;另外, TiCl₄修饰有助于促进钙钛矿晶粒与TiO₂纳米棒的接触,同时TiCl₄修饰产生的纳米颗粒能填补TiO₂ NRs/perovskite间的缝隙,这对抑制载流子传导过程中的复合、加速载流子的传导、降低体系串联电阻具有明显作用,因而有利于提高电池的光电性能. 0.1 mol/L TiCl₄处理的TiO₂纳米阵列组装电池具有最优的光电性能, PCE达到15.11%.

参考文献

- 1 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 2 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%. *Sci Rep*, 2012, 2: 591
- 3 魏静, 赵清, 李恒, 等. 钙钛矿太阳能电池: 光伏领域的新希望. *中国科学: 技术科学*, 2014, 44: 801–821
- 4 Yang W S, Park B W, Jung E H, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, 2017, 356: 1376–1379
- 5 Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501: 395–398
- 6 梁林云, 戴松元, 方霞琴, 等. 染料敏化太阳能电池中TiO₂膜内电子传输和背反应特性研究. *物理学报*, 2008, 57: 1956–1962
- 7 李景哲, 孔凡太, 武国华, 等. 染料敏化太阳能电池中TiO₂/染料/电解质界面的修饰. *物理化学学报*, 2013, 29: 1851–1864

- 8 Lv M, Zheng D, Ye M, et al. Optimized porous rutile TiO₂ nanorod arrays for enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2015, 6: 1615–1622
- 9 Liao Y, Que W, Jia Q, et al. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. *J Mater Chem*, 2012, 22: 7937–7944
- 10 Qiu J, Qiu Y, Yan K, et al. All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO₂ nanowire arrays. *Nanoscale*, 2013, 5: 3245–3248
- 11 Kim H S, Lee J W, Yantara N, et al. High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile TiO₂ nanorod and CH₃NH₃PbI₃ perovskite sensitizer. *Nano Lett*, 2013, 13: 2412–2417
- 12 Fakharuddin A, Di Giacomo F, Palma A L, et al. Vertical TiO₂ nanorods as a medium for stable and high-efficiency perovskite solar modules. *ACS Nano*, 2015, 9: 8420–8429
- 13 Yang M, Guo R, Kadel K, et al. Improved charge transport of Nb-doped TiO₂ nanorods in methylammonium lead iodide bromide perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 19616–19622
- 14 Zhang X, Bao Z, Tao X, et al. Sn-doped TiO₂ nanorod arrays and application in perovskite solar cells. *RSC Adv*, 2014, 4: 64001–64005
- 15 Li Y, Guo Y, Li Y, et al. Fabrication of Cd-doped TiO₂ nanorod arrays and photovoltaic property in perovskite solar cell. *Electrochim Acta*, 2016, 200: 29–36
- 16 Jiang L, Chen W, Zheng J, et al. Enhancing the photovoltaic performance of perovskite solar cells with a down-conversion Eu-complex. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 26958–26964
- 17 Abdoul-Latif M M, Xu J, Yao J X, et al. Au nanoparticles doped TiO₂ mesoporous perovskite solar cells. *Mater Sci Forum*, 2017, 896: 18–25
- 18 Liu Z, Chen Q, Hong Z, et al. Low-temperature TiO_x Compact layer for planar heterojunction perovskite solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 11076–11083
- 19 Wang J, Zhang T, Wang D, et al. Improved morphology and photovoltaic performance in TiO₂ nanorod arrays based dye sensitized solar cells by using a seed layer. *J Alloys Compd*, 2013, 551: 82–87
- 20 Wang H, Wang B, Yu J, et al. Significant enhancement of power conversion efficiency for dye sensitized solar cell using 1D/3D network nanostructures as photoanodes. *Sci Rep*, 2015, 5: 9305
- 21 Ahn N, Son D Y, Jang I H, et al. Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via lewis base adduct of lead(II) iodide. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8696–8699
- 22 Feng B, Duan J, Tao L, et al. Enhanced performance in perovskite solar cells via bromide ion substitution and ethanol treatment. *Appl Surf Sci*, 2017, 430: 603–612
- 23 Li J F, Zhang Z L, Gao H P, et al. Effect of solvents on the growth of TiO₂ nanorods and their perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19476–19482
- 24 李思倩, 王刚, 张军, 等. 不同方法制备的Pt对电极染料敏化太阳电池的光电性能研究. *中国科学: 技术科学*, 2014, 44: 1238–1246
- 25 Sun X, Xu J, Xiao L, et al. Influence of the porosity of the TiO₂ film on the performance of the perovskite solar cell. *Int J Photoenergy*, 2017, 2017: 1–10
- 26 Abrusci A, Stranks S D, Docampo P, et al. High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers. *Nano Lett*, 2013, 13: 3124–3128
- 27 Cao J, Liu Y M, Jing X, et al. Well-defined thiolated nanographene as hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10914–10917
- 28 Zhang J, Li S, Ding H, et al. Transfer and assembly of large area TiO₂ nanotube arrays onto conductive glass for dye sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2014, 247: 807–812
- 29 Zhang J, Li Q, Li S, et al. An efficient photoanode consisting of TiO₂ nanoparticle-filled TiO₂ nanotube arrays for dye sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2014, 268: 941–949
- 30 Baikie T, Fang Y, Kadro J M, et al. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5628
- 31 Chu L, Li L, Su J, et al. A general method for preparing anatase TiO₂ treelike-nanoarrays on various metal wires for fiber dye-sensitized solar cells. *Sci Rep*, 2014, 4: 4420
- 32 Liu T, Wang B, Xie J, et al. Photovoltaic properties of dye sensitised solar cells using TiO₂ nanotube arrays for photoanodes: Role of hydrochloric

acid treatment. *Appl Surf Sci*, 2015, 355: 256–261

33 戴松元, 刘伟庆. 染料敏化太阳能电池. 北京: 科学出版社, 2014

The fabrication, surface modification of TiO₂ nanorod arrays and their application in perovskite solar cells

CHENG Yi, CHEN Xue, GAO Qiang, XIE Jian, ZHENG Meng, TAO Li,
WANG Hao & ZHANG Jun

Hubei Key Laboratory of Ferro & Piezoelectric Materials and Devices, Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China

One dimensional TiO₂ nanoarrays have attracted widely attention as electron transport materials in solar cells due to their direct electron transport route. In this paper, rutile TiO₂ nanorod arrays were prepared by hydrothermal method and served as electron transport scaffold in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. The influence of introducing TiO₂ compact layer on hydrothermal growth TiO₂ nanorod arrays and photovoltaic performance of assembled solar cells was studied. The influences of nanorod length and TiCl₄ treatment on microstructure of nanoarrays as well as photovoltaic performance of assembled solar cells were investigated. It was found that the introducing of TiO₂ compact layer could induce growing ordered TiO₂ nanorod arrays perpendicular to the substrate. An optimum TiO₂ nanorod length is benefit to the rapid separation and transport of photo-excited carriers. The TiCl₄ treatment of TiO₂ nanorod arrays enhances the aspect-ratio of nanorod arrays and is accordingly possible to load more perovskite crystals and adsorb more light energy. Furthermore, the resulted nanoparticles from TiCl₄ treatment could eliminate the cracks between perovskite crystal and TiO₂ scaffold, and hence improve the interface and reduce the charge recombination, resulting in a higher photovoltaic performance. The optimum power conversion efficiency (PCE) of 15.11% was obtained in solar cell assembled with TiO₂ nanorod arrays treated by 0.1 mol/L TiCl₄ solution.

titania nanorod arrays, organic-inorganic hybrid perovskite, solar cells, TiCl₄ treatment, surface modification

doi: [10.1360/N092017-00406](https://doi.org/10.1360/N092017-00406)