

钙钛矿太阳能电池中 TiO_2 材料制备及应用进展

王传坤¹ 吴正雪¹ 唐 颖¹ 马 恒²

(1.兴义民族师范学院,兴义 562400;2.河南省光伏材料重点实验室,新乡 453007)

摘 要 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池成本低廉,制作工艺简易和光电转化效率高等优点,成为光伏领域研究的热点。钙钛矿太阳能电池中电子缓冲层对提高器件的性能起到重要的作用。二氧化钛(TiO_2)优异的光电性能在环境保护、太阳能电池等领域都有重要的应用。主要从 TiO_2 材料在钙钛矿太阳能电池中应用进行总结,阐述了 TiO_2 材料基本制作方法,详细介绍了单层 TiO_2 材料、复合层 TiO_2 材料和掺杂 TiO_2 材料作为电子缓冲层的钙钛矿太阳能电池研究的最新进展。

关键词 钙钛矿太阳能电池,二氧化钛,掺杂,电子缓冲层

Preparation and application of TiO_2 materials in perovskite solar cells

Wang Chuankun¹ Wu Zhengxue¹ Tang Ying¹ Ma Heng²

(1.Xingyi Normal University for Nationalities,Xingyi 562400;

2.Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials,Xinxiang 453007)

Abstract Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have the advantages of low cost,simple manufacturing process,high photoelectric conversion efficiency and so on,which have become a hot research topic in the photovoltaic field.The electron buffer layer in perovskite solar cells plays an important role in improving the performance of the device. TiO_2 has excellent photoelectric properties which was important applications in environmental protection,solar cells and other fields.The application of TiO_2 in perovskite solar cells was summarized,expounded the basic manufacturing methods of TiO_2 .The latest development of perovskite solar cells with single layer TiO_2 material,composite layer TiO_2 material and doped TiO_2 material as electron buffer layer was introduced in detail.

Key words perovskite solar cell, TiO_2 ,doping,electron buffer layer

随着人类不断进步,能源日渐枯竭,开发新能源是保障人类文明不断进步的基本保障。太阳能资源是取之不尽,用之不竭的可持续和绿色能源。太阳能电池是最有前景的可替代能源^[1]。太阳能电池一般分为无机太阳能电池、有机太阳能电池和有机-无机杂化太阳能电池。钙钛矿太阳能电池是有机-无机杂化太阳能电池中的一种。钙钛矿材料于 2009 年应用到太阳能电池中,光电转化效率为 3.9%^[2],随着对钙钛矿太阳能电池的不断研究,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率得到不断刷新。钙钛矿太阳能电池的光电转化效率得到不断的刷新得益于钙钛矿材料具有较高的吸收系数和较高的载流子迁移率,同时具有可调的带隙宽度^[3]。钙钛矿太阳能电池中吸收层是有机金属三卤化物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$)($\text{X}=\text{I},\text{Cl},\text{Br}$)。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料通过不同的卤组

元素的添加可以改变带隙的大小,如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 带隙为 1.5eV,而甲胺溴铅($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)带隙为 2.3eV^[4-5]。

为了提高钙钛矿太阳能电池的光电转化效率和器件的稳定性,一般在光吸收层添加空穴缓冲层或者电子缓冲层。电子缓冲层具有提高电子的注入和阻挡空穴的作用。在钙钛矿太阳能电池中二氧化钛(TiO_2)材料是常见的电子缓冲层材料,成为研究人员的研究重点。笔者主要从单层 TiO_2 材料、双层 TiO_2 材料及 TiO_2 材料的掺杂对钙钛矿太阳能电池光电性能和稳定性等方面进行综述。

1 TiO_2 材料基本性质

钙钛矿太阳能电池中, TiO_2 材料常用作电子缓

基金项目:国家自然科学基金(61540016);黔西南州科技局项目(2016-1-35);贵州省大学生创新创业项目(201710666037);贵州省教育厅基金(黔教合 KY[2014]318);贵州省科技厅基金(黔科合字 LH[2014]7410)

作者简介:王传坤(1985-),男,硕士,副教授,研究方向为有机半导体器件。

冲层,起到传输电子的作用。 TiO_2 材料具有环保、无污染和不溶于水等特点。 TiO_2 材料有 3 种晶相结构如锐钛矿相、金红石相和板钛矿相。锐钛矿相材料常用在钙钛矿太阳能电池材料中,属于宽禁带半导体,带隙约 3.2eV。高温条件下锐钛矿相会向金红石相转变,金红石相的 TiO_2 结构比较稳定,具有高透射比和高折射率的性质,其禁带宽度约 3.0eV,而板钛矿相的 TiO_2 属于亚稳定相,不适合做光催化材料。锐钛矿相 TiO_2 材料通常采用溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、溶剂热法和球磨法等制备纳米颗粒或者纳米棒等纳米尺寸的晶体,通过提高材料的量子尺寸效应,达到进一步提高电子的传输能力。

2 TiO_2 在钙钛矿太阳能电池中的应用进展

2.1 TiO_2 复合材料作为电子传输层

TiO_2 材料与钙钛矿材料能级相匹配,能有效提取钙钛矿材料中光生电子,使光生电子和空穴有效的分离。但 TiO_2 材料的电子迁移率较低,因此光生电子在 TiO_2 材料中的传输不如在钙钛矿材料中直接传输至电子传输层有效。同时, TiO_2 材料表面缺陷影响电子的注入和器件稳定性。因此,很多研究小组为了克服这一缺陷,采用不同的材料作为 TiO_2 的修饰层,提高 TiO_2 薄膜的品质和电子态密度等。

Xiong 等^[6]设计了氧化铟锡(ITO)/聚(3,4-乙炔二氧噻吩)(PEDOT)-聚苯乙烯磺酸(PSS)/甲胺碘铅($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)/富勒烯衍生物(PCBM)/铝(Al)(ITO/PEDOT-PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Al)结构的平面异质结钙钛矿太阳能电池。研究发现,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率衰减主要归因于钙钛矿材料和阴极材料界面之间形态的变化。器件暴露在空气条件下,界面上形成大量的气泡,阴极电极很容易从器件上脱落,导致器件性能稳定性降低。为了提高器件性能的稳定性,该团队采用 PCBM/ TiO_2 纳米晶体颗粒作为电子缓冲层,提高器件的稳定性。研究表明,器件在空气中暴露 200h 条件下,器件的光电转换效率依然在 75% 以上,不同结构的器件稳定性性能参数见表 1。

Li 等^[7]采用溶液处理的方式制作碳量子点(CQDs)/ TiO_2 (CQDs/ TiO_2)纳米晶作为钙钛矿太阳能电池的电子缓冲层。CQDs/ TiO_2 的光透过率超过 80%,但吸收峰向长波方向移动。通过量子点的引入改变了 TiO_2 的价带、导带以及费米能级。

表 1 不同结构的器件稳定性性能参数^[6]

电极	时间	开路电压 (V_{oc})/V	短路电流密度(J_{sc})/ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	填充因子 (FF)/%	光电转化效率 (PCE)/%
富勒烯衍生物/ 铝(PCBM/Al)	0min	0.93	17.84	68	11.40
	10min	0.86	13.66	43	5.04
	60min	0.73	1.99	16	0.23
富勒烯衍生物/ 二氧化钛纳米颗粒/铝(PCBM/ TiO_2 NPs/Al)	0h	0.99	17.40	66	11.42
	120h	0.96	15.60	58	8.66
	200h	0.98	16.28	54	8.59

研究表明,在碳量子点浓度为 10% 条件下,器件的性能: $V_{oc} = 1.14\text{V}$, $J_{sc} = 21.36\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 78\%$, $PCE = 18.9\%$ ^[7]。

Shahiduzzaman 等^[8]研究发现 TiO_2 表面的深度俘获态导致了器件的漏电流和载流子复合度的增加。该研究小组采用溶液制备法制备 *n*-苯[60]富勒吡咯烷啉(PNP)修饰 TiO_2 薄膜,作为钙钛矿太阳能电池的电子缓冲层。在 PNP/ TiO_2 界面层,在增强光电流的条件下,增强了器件的表面能特性,实现了表面形貌的修饰。与传统的 PCBM 相比,PNP 具有较高的电子迁移率和较强的疏水性。钙钛矿太阳能电池的光电转化效率从 5.12% 提高至 8.23%,短路电流密度从 11.90 mA/cm^2 提高至 21.44 mA/cm^2 ,填充因子从 0.49 提高至 0.56。研究表明,在 PNP 厚度为 10nm 条件下,钙钛矿太阳能电池的光电性能最佳。不同厚度 PNP 添加层对器件性能的影响^[8]见表 2。

表 2 不同厚度 PNP 添加层对器件性能的影响

添加层	开路电压 (V_{oc})/V	短路电流密度(J_{sc})/ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	填充因子 (FF)/%	光电转化效率 (PCE)/%
无	0.91	11.98	49	5.12
10nm PCBM	0.98	13.47	55	7.04
10nm PNP	0.91	21.44	56	8.38
20nm PNP	0.89	14.72	56	7.42
30nm PNP	0.86	14.22	58	7.21

Liang 等^[9]采用化学浴沉积法制备金红石 TiO_2 薄膜作为钙钛矿太阳能电池的电子缓冲层。同时采用四氯化钛(TiCl_4)和臭氧(O_3)对 TiO_2 薄

膜进行修饰。通过不同浓度 TiCl₄ 修饰的 TiO₂ 薄膜的扫描电子显微镜研究发现,在 TiCl₄ 浓度为 200mmol 条件下,TiO₂ 薄膜表面比较平滑并有大量的针孔状。采用 200mmol TiCl₄ 修饰的 TiO₂ 薄膜经过臭氧处理后,和未处理相比具有较高的光吸收效率和短路电流密度。

2.2 TiO₂ 掺杂作为电子缓冲层

为了提高 TiO₂ 薄膜材料的电子迁移率和带隙能级,通过不同元素的掺杂也是提高 TiO₂ 性能的重要手段。

Chen 等^[10]采用简易的溶液工艺制备铌(Nb)掺杂 TiO₂ (Nb-TiO₂),通过 Nb 的掺杂能提高 TiO₂ 的态密度和导电性。该研究小组通过不同浓度的掺杂,发现随着 Nb 浓度的增加载流子密度和导电性随着掺杂浓度的增大而增大。研究发现,2% 浓度 Nb 掺杂和未掺杂的相比具有相同的表面粗糙度以及具有较好的致密度,能够提高器件的短路电流密度,降低串联电阻,同时提高了器件内部的量子效率。钙钛矿太阳能电池的光电转化效率提高至 16%。

Zhang 等^[11]采用镁(Mg)掺杂 TiO₂ 作为电子缓冲层。Mg 元素掺杂使得 TiO₂ 费米能级上移,增加了自由电子态密度,降低了深陷阱态密度。Mg 浓度掺杂能有效降低 TiO₂ 的电阻,从而降低整个钙钛矿太阳能电池的串联电阻,经过优化的器件的光电转化效率为 19%。

Peng 等^[12]采用铟(In)掺杂 TiO₂ 作为钙钛矿太阳能电池的电子缓冲层。TiO₂ 通过 In 掺杂能有效提高薄膜的态密度和霍尔迁移率,进一步提高了薄膜的导电性,尤其是提高了器件的填充因数。另外,TiO₂ 通过 In 掺杂改变了 TiO₂/钙钛矿材料界面的能级排列。采用甲基胺碘化铅(MAPbI₃)和 Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ 两种钙钛矿材料作为光吸收层的钙钛矿太阳能电池的光电转化效率分别为 17.9% 和 19.3%。

Song 等^[13]以 TiO₂ 致密层中的钽(Ta)或 Nb 掺杂剂作为电子缓冲层。通过元素的掺杂,TiO₂ 薄膜的致密性和电导率增加,同时有效抑制了不同扫描方向的 PSCs 的 J-V 滞后。结果表明:掺杂后 TiO₂ 致密层加速了电子传递速率,降低 TiO₂/钙钛矿界面的复合概率。掺杂浓度为 3% Ta 和 3% Nb 的条件下,PSCs 的重现性更好。采用 Ta 或 Nb 的 TiO₂ 阻挡层组装的 PSCs 最好的发生转换效率从 13.66%(纯 TiO₂)提高至 14.41%(掺 Ta-TiO₂)和

14.29%。

Zhang 等^[14]采用铒(Er)掺杂金红石相 TiO₂ 纳米阵列作为钙钛矿太阳能电池的电子缓冲层。Er 的引入,使 TiO₂ 带隙由 3.00eV 改变为 3.07eV,提高了电子密度。Er-TiO₂ 纳米棒在红外光中具有广泛的吸收。与未掺杂的器件相比,器件的短路电流密度(J_{sc})为 22.97mA/cm²,光电转换效率(PCE)为 10.6%,分别提高了 20.0% 和 16.5%。掺杂后的钙钛矿太阳能电池具有较好的性能归因于电子注入效率的提高和电荷重组的减少。

2.3 TiO₂ 单层作为电子缓冲层

TiO₂ 薄膜材料可以采用不同的方法制备如溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、溶剂热和法球磨法等。

Li 等^[15]在氧气不足的气氛条件下,采用电子束蒸镀的 TiO₂ 薄膜。TiO₂ 薄膜的深度空穴缺陷能提高光导电性和降低光催化活性。优化后的 TiO₂ 薄膜作为电子缓冲层的钙钛矿太阳能电池的光电转化效率为 19.0%。由于降低了 TiO₂ 光催化活性,因而提高了器件的稳定性。该器件在经过 100h 的光照条件下,光电转化效率依然在 15.4% 以上。

Liu 等^[16]采用低温制备均匀无针孔致密 TiO₂ 层,采用 TiCl₄ 对 TiO₂ 进行修饰,作为钙钛矿太阳能电池的电子缓冲层。采用扫描电子显微镜对不同时间退火的 TiCl₄ 修饰 TiO₂ 薄膜进行研究,研究发现未添加 TiCl₄ 修饰的 TiO₂ 薄膜具有较多的针孔,孔径 5~10nm。TiCl₄ 修饰的 TiO₂ 薄膜针孔几乎被填满,而且具有较好的平整度,经过 30min 处理的 TiCl₄ 修饰的 TiO₂ 薄膜出现裂纹,对钙钛矿太阳能电池的性能具有一定的影响。经过优化的器件开路电压从 1.01V 提升至 1.08V,光电转化效率为 16.4%。

Qiu 等^[17]采用静电纺丝技术制备维(1D)TiO₂ 纳米纤维膜作为钙钛矿太阳能电池的电子缓冲层。与 0D 的 TiO₂ 纳米颗粒相比,(1D)TiO₂ 纳米纤维膜较高的孔隙率,有利于 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿层的良好充填在(1D)TiO₂ 纳米纤维,同时防止器件中水分的蒸发,提高了器件的稳定性。采用(1D)TiO₂ 纳米纤维作为电子缓冲层的钙钛矿太阳能电池和 0D TiO₂ 纳米颗粒的器件相比,填充因数有所下降,但大幅度提高了器件的短路电流密度。器件的光电转化效率从 7.5% 提升至 11.6%。

Singh 等^[18]在室温条件下(约 30℃),块状的 TiO₂ 在异丙醇中通过研磨技术形成 TiO₂ 纳米颗粒作为钙钛矿太阳能电池电子缓冲层。经优化的器

件有效面积为 0.1cm^2 条件下,器件的光电转化效率为 17.43% 。面积为 25.2cm^2 的钙钛矿太阳能电池,光电转化效率为 14.19% 。采用 an-TiO_2 NPs 作为电子缓冲层的器件能提高器件的稳定性。器件保存 80d 后经测试,光电转化效率依然在初始值的 85% 以上。

3 展望

钙钛矿太阳能电池的性能提升,需要优良的光吸收层和良好的缓冲层材料。随着新工艺和新材料的出现,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率日益提高。但与传统太阳能电池相比,钙钛矿太阳能电池稳定性依然是急需解决的难题,因此下一步的研究需要寻找合适的缓冲层材料,这对提高器件的稳定性具有重要的意义。

TiO_2 材料在钙钛矿太阳能电池中是常见的电子缓冲层材料。提高器件性能主要从以下几方面着手:首先,选择合理的制备方法制备性能优良的 TiO_2 纳米材料作为器件的电子缓冲层;其次,选择合理的掺杂元素对 TiO_2 材料进行掺杂,改变 TiO_2 材料的能级结构、光的吸收性和导电性;最后,双层电子缓冲层材料要选择不同的氧化物或有机材料对 TiO_2 材料进行修饰,提高其性能。

参考文献

- [1] 赵志国,秦校军,郭男杰,等.有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展[J].化工新型材料,2017,45(12):9-12.
- [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] Zhang P, Wu J, Zhang T, et al. Perovskite solar cells with ZnO electron-transporting materials[J]. Advanced Materials, 2018, 30(3): 1703737-1703741.
- [4] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ perovskite solar cells covering up to 1060nm [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(6): 1004-1011.
- [5] Huang H, Zhao F, Liu L, et al. Emulsion synthesis of size-tunable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dots: an alternative route toward efficient light-emitting diodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(51): 28128-28132.
- [6] Xiong J, Yang B, Cao C, et al. Interface degradation of perovskite solar cells and its modification using an annealing-free TiO_2 NPs layer[J]. Organic Electronics, 2016, 30: 30-35.
- [7] Li H, Shi W, Huang W, et al. Carbon quantum dots/ TiO_x electron transport layer boosts efficiency of planar heterojunc-

tion perovskite solar cells to 19% [J]. Nano Letters, 2017, 17(4): 2328-2335.

- [8] Shahiduzzaman M, Karakawa M, Yamamoto K, et al. Interface engineering of compact- TiO_x in planar perovskite solar cells using low-temperature processable high-mobility fullerene derivative[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 178: 1-7.
- [9] Liang C, Wu Z, Li P, et al. Chemical bath deposited rutile TiO_2 compact layer toward efficient planar heterojunction perovskite solar cells[J]. Applied Surface Science, 2016, 391: 337-344.
- [10] Chen B X, Rao H S, Li W G, et al. Achieving high-performance planar perovskite solar cell with Nb-doped TiO_2 compact layer by enhanced electron injection and efficient charge extraction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(15): 5647-5653.
- [11] Zhang H, Shi J, Xu X, et al. Mg-doped TiO_2 boosts the efficiency of planar perovskite solar cells to exceed 19% [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(40): 15383-15389.
- [12] Peng J, Duong T, Zhou X, et al. Efficient indium-doped TiO_x electron transport layers for high-performance perovskite solar cells and perovskite-silicon tandems[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(4): 1601768-1601777.
- [13] Song J, Li S P, Zhao Y L, et al. Performance enhancement of perovskite solar cells by doping TiO_2 blocking layer with group VB elements[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 1232-1238.
- [14] Zhang H, Zhang Q, Lv Y, et al. Upconversion Er-doped TiO_2 nanorod arrays for perovskite solar cells and the performance improvement[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 106: 346-352.
- [15] Li Y, Cooper J K, Liu W, et al. Defective TiO_2 with high photoconductive gain for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12446-12452.
- [16] Liu Z, Chen Q, Hong Z, et al. Low-temperature TiO_x Compact layer for planar heterojunction perovskite solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(17): 11076-11083.
- [17] Qiu L, Zhuang Z, Yang S, et al. Fabrication of high efficiency perovskite solar cells based on mesoporous TiO_2 nanofibrous film under high humidity conditions[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 106: 439-445.
- [18] Singh M, Chiang C H, Boopathi K M, et al. A novel ball milling technique for room temperature processing of TiO_2 nanoparticles employed as the electron transport layer in perovskite solar cells and modules[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(16): 7114-7122.

收稿日期: 2018-08-17

修稿日期: 2019-10-28