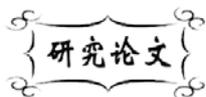


中图分类号: TB383
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 04-0266-08
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.01.004



氧化锡纳米棒的溶剂热制备及其 在钙钛矿太阳电池中的应用

狄梦韬, 芮一川, 王宏志, 张青红, 李耀刚, 侯成义, 陈培

东华大学 材料科学与工程学院 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620

摘要: 本文以 NaOH 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 在正己烷与水的混合溶液中合成了平均长度分别为 59.2 nm 和 81.7 nm 的金红石相氧化锡纳米棒, 并将其用作钙钛矿太阳电池的介孔支撑层。用场发射扫描电镜、X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计、瞬态荧光光谱仪和电流密度-电压曲线对其表面形貌、相组成、电子传输以及光伏特性等进行测试。结果表明: 交叉分布的氧化锡纳米棒结构有助于钙钛矿的渗透与结晶, 一维纳米棒结构有助于电子传输。当纳米棒的平均长度为 59.2 nm 时, 所制备的钙钛矿电池能获得 12.33% 的光电转化效率, 高于平均长度为 81.7 nm 的纳米棒所制备的电池 (11.14%)。

关键词: 钙钛矿太阳电池; 氧化锡; 纳米棒; 电子传输

Solvothermal Synthesis of SnO_2 Nanorods and Their Application in Perovskite Solar Cells

DI Meng-Tao, RUI Yi-Chuan, WANG Hong-Zhi, ZHANG Qing-Hong,
LI Yao-Gang, HOU Cheng-Yi, CHEN Pei

Engineering Research Center of Advanced Glass Manufacturing Technology, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: Using stannic chloride pentahydrate ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydroxide (NaOH) as raw materials, the rutile SnO_2 nanorods with average lengths of 59.2 and 81.7 nm were solvothermal synthesized, respectively, in the mixed solution of water and n-hexane (C_6H_{14}). The SnO_2 nanorods were fabricated as the mesoporous layers in perovskite solar cells (PSCs). The surface morphology, phase composition, electron transport of SnO_2 and photovoltaic properties of the PSCs were measured by field-emission scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, UV-vis spectrophotometer, transient optical spectrometer and photocurrent density-voltage curves.

收稿日期: 2018-01-22

收到修改稿日期: 2018-07-15

第一作者: 狄梦韬 (1993 -), 女, 江苏丹阳人, 硕士研究生。E-mail: 15189721503@163.com。

通讯作者: 王宏志 (1970 -), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授。E-mail: wanghz@dhu.edu.cn。

According to the experiment results, the cross arrangement of nanorods contributes to the penetration and crystallization of perovskite, and the one dimensional structure of nanorods could accelerate electron transport. PSCs based on SnO₂ nanorods with the average length of 59.2 nm could achieve efficiency of 12.33%, which was higher than the one based on SnO₂ nanorods of 81.7 nm (11.14%).

Keywords: Perovskite solar cell; SnO₂; Nanorods; Electron transport

Miyasaka 等人^[1]在 2008 年制备出了以 CH₃NH₃PbBr₃ 和 CH₃NH₃PbI₃ 两种材料为光吸收层的钙钛矿太阳能电池, 获得了 3.13% 和 3.81% 的效率, 但其中的液态电解质会溶解钙钛矿, 到 2011 年效率也仅提高到 6.5%^[2]。2012 年, Kim 等人^[3]结合了 spiro-MeOTAD 固态空穴传输层, 不再使用液态氧化还原电解质, 将效率提高到 9.7%。从 2013 年开始, 钙钛矿电池的效率就不断提高, 采用介孔氧化钛层的电池获得了 15% 的效率^[4]。随后制备出的一系列电池都取得了高效率 15.6%^[5], 15.7%^[6] 和 15.9%^[7], 到 2016 年钙钛矿电池效率达到了 20.8%^[8]。

钙钛矿太阳能电池常用氧化铝、氧化钛或氧化锌作为介孔支撑层。介孔层增加了钙钛矿的成核位点, 能促进钙钛矿结晶。此外, 介孔层还能扩大钙钛矿和电子传输层间的接触面积, 促进光生电子的有效收集^[9]。氧化铝的导带位置较高, 电子传输只发生在钙钛矿和致密层之间, 因此氧化铝只起到支架作用。而氧化钛和氧化锌则可以从钙钛矿层收集电子并进行传输。对于氧化钛介孔层, 光生电子从钙钛矿层注入介孔层, 然后传输到致密层和 FTO 上^[10]。但是氧化钛的电子迁移率低, 电子复合速率高^[11], 并且有较强的光催化性, 在光照下会分解钙钛矿。氧化锌有着比氧化钛更高的电子迁移率 ($205 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \sim 300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[12], 但是它的化学性质不稳定^[13], 因此需要寻找其他更合适的材料。

SnO₂ 的禁带宽、透过率高且电子迁移率快 ($240 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 可作为合适的电子传输材料。纳米棒具有开孔结构、可控的直径和长度, 以及更高的电子迁移率等优点^[14]。因此, 可以控制合成条件, 将氧化锡制备成纳米棒结构, 应用于钙钛矿电池。

本文制备了不同长度的氧化锡纳米棒作为钙钛矿电池的介孔支撑层, 并进行了相关表征与电池性能的测试, 结果表明氧化锡薄膜表面有更多孔隙能促进钙钛矿的渗透结晶, 并且棒状的结构能加快电子传输、所得的钙钛矿电池效率较高。

1 实 验

1.1 氧化锡纳米棒薄膜的制备

在烧杯中通过磁力搅拌混合 5 mL 去离子水和 45 mL 正己烷, 加入 1 g NaOH 和 3.5 g SnCl₄ · 5H₂O, 不停搅拌和超声直到完全溶解。将所得到的混合液倒入聚四氟乙烯内胆 (80 mL), 装进水热釜中, 200°C 反应 24 h。当反应结束冷却至室温后, 将所得沉淀用去离子水离心清洗 3 次, 再用无水乙醇离心 3 次, 得到的白色沉淀即为 1 号氧化锡纳米棒 (S-1)。重复以上步骤, 仅改变水与正己烷的比例 (2 mL 去离子水和 48 mL 正己烷), 所得的白色沉淀为 2 号氧化锡纳米棒 (S-2)。

将得到的两种沉淀 (S-1 和 S-2) 各取 1.08 g, 加入 61.56 g 无水乙醇、3.78 g 松油醇及 5.40 g 乙基纤维素乙醇溶液 (10%), 超声分散 30 min。将这两种分散液旋涂 (3000 rpm, 30 s) 在 FTO 上, 450°C 烧结 1 h 即得到氧化锡纳米棒薄膜。

1.2 钙钛矿太阳能电池的制备

将清洗干净的 FTO 玻璃放在紫外臭氧清洗机中处理 30 min, 而后在 FTO 玻璃上旋涂 (3000 rpm,

30 s) SnO₂ 致密层胶体, 450°C 烧结 1 h, 冷却至室温后再次放入紫外臭氧清洗机中处理 30 min。

将两种氧化锡纳米棒稀分散液旋涂在经过紫外臭氧处理过的有致密层的 SnO₂/FTO 上, 并在马弗炉中 450°C 烧结 1 h。冷却至室温后, 再次紫外臭氧处理 30 min。

向 1 mL 体积比为 4:1 的 DMF/DMSO 溶液中加入 172 mg HC(NH₂)₂I (FAI), 507 mg PbI₂, 22.4 mg CH₃NH₃Br (MABr) 和 73.4 mg PbBr₂, 得到混卤钙钛矿溶液。采用一步法, 在手套箱中将钙钛矿溶液旋涂在氧化锡纳米棒薄膜上。滴加 40 μL 混卤溶液, 3000 rpm 静态旋涂 30 s, 最后 10 s 滴加 80 μL 氯苯, 然后在 110°C 的热台上加热 10 min。当冷却 10 min 后, 旋涂 30 μL spiro-OMeTAD 溶液 (2000rpm, 30s) 制备空穴传输层。从手套箱拿出来后, 在干燥皿中放置 24 h。通过真空镀膜在样品表面蒸镀金电极, 最终形成的单个电池面积为 0.16 cm²。

1.3 样品表征与钙钛矿太阳能电池性能测试

使用日本 Rigaku 公司 D/Max 2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对氧化锡纳米棒粉末进行物相分析, Cu Kα 为射线源 (40 KV 和 100 Ma)。使用日本 Hitachi 公司的 SU-8010 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对氧化锡纳米棒的形貌以及尺寸进行观察。使用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 950 型紫外-可见分光光度计对氧化锡纳米棒薄膜的紫外-可见吸收光谱进行测试。使用英国 Edinburgh Instruments 公司的 FLS920 瞬态荧光光谱仪测试薄膜的稳态荧光光谱 (PL)。使用美国 Newport 公司的 96160 型太阳光模拟器 (300 W 氙灯) 作为钙钛矿电池的光电性能测试光源, 使用 Keithley 2400 数字源表测试电池的光电流密度-电压 (*J-V*) 曲线。

2 结果与讨论

2.1 氧化锡纳米棒的形貌分析

在 5 mL 水与 45 mL 正己烷混合溶液中合成的氧化锡纳米棒 (S-1) 显微结构如图 1 (a) 和 (b)

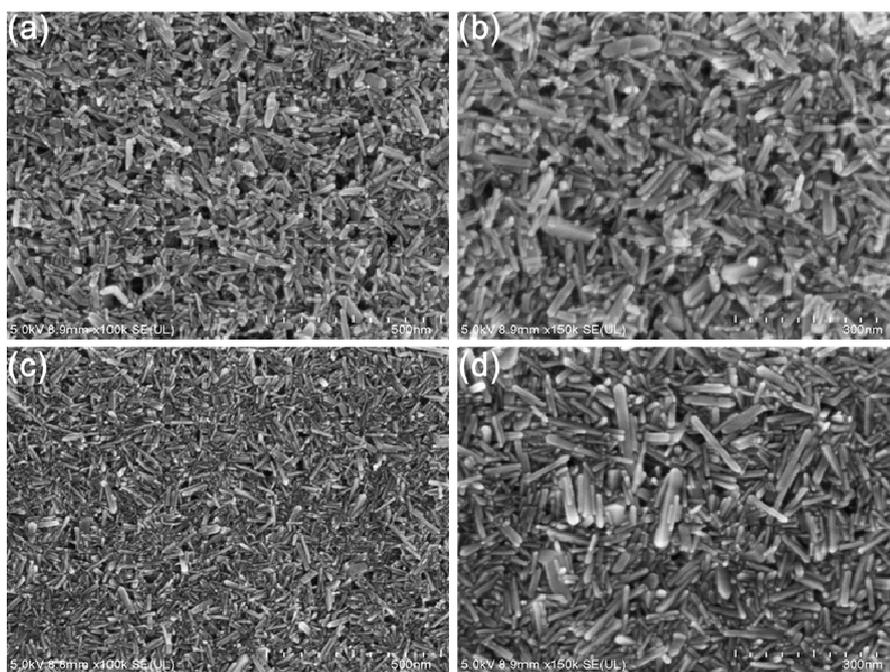


图 1 (a,b) S-1 和 (c,d) S-2 纳米棒的扫描电镜图
Figure 1 SEM images of (a, b) S-1 and (c, d) S-2 nanorods

所示, 图 1 (c) 和 (d) 则是在 2 mL 水和 48 mL 正己烷混合溶液中合成的氧化锡纳米棒 (S-2) 的显微结构。随着水/正己烷相对比例的减少, 氧化锡纳米棒的长度有明显增加。对它们的长度进行统计得到如图 2 所示的柱状图, 可以看出纳米棒的长度分布不是很均匀, S-1 纳米棒的平均长度为 59.2 nm, 而 S-2 纳米棒的平均长度为 81.7 nm。

图 3 所示的是两种纳米棒的透射电镜图, (a) 和 (b) 对应 S-1; (c) 和 (d) 对应 S-2。从高分辨透射电镜图可以清晰地看到棒状结构以及晶格条纹, 说明纳米棒的结晶性很好。从图 3 (c) 中的选区电子衍射图中也可以看到清晰的衍射花样。

通过调整水与正己烷的比例得到的两种纳米棒长度不同。这种差异是因为水与正己烷形成了两

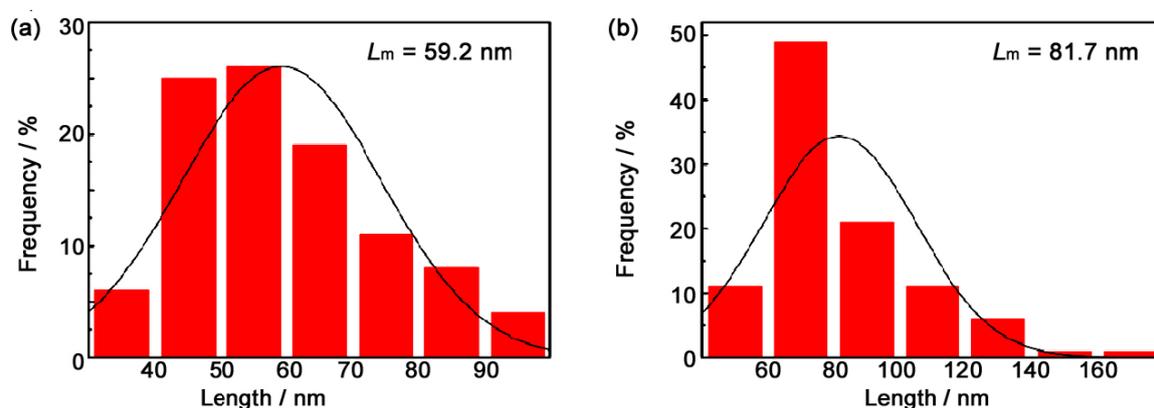


图 2 (a) S-1 和 (b) S-2 纳米棒的尺寸分布柱状图和正态分布曲线
Figure 2 Size distribution histograms and the corresponding normal distribution curves of (a) S-1 and (2) S-2 nanorods

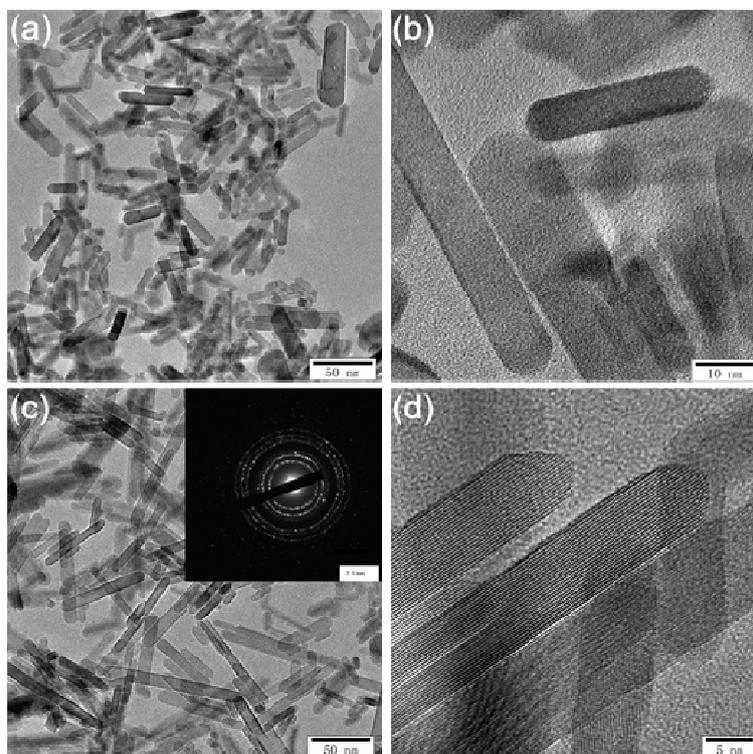


图 3 (a,b) S-1 和 (c,d) S-2 纳米棒的透射电镜图
Figure 3 TEM images of (a,b) S-1 and (c,d) S-2 nanorods

相体系 (水相和油相), 破坏了原本的均匀水相, 使得晶粒的成核生长不再是各向同性的, 无法形成原本的球形纳米晶。在水相和油相的接触液面中, 纳米颗粒的移动加快^[15,16], 从而发生自组装, 定向聚集形成纳米棒。采用更少的水后, 体系中的沉淀物浓度更大, 溶剂热过程中颗粒间相互碰撞的机会更大, 同时, 增加正己烷的用量就是增加油相所占的比例, 使得两相的接触面变大, 这两个因素促进了晶粒的定向聚集, 形成更长的纳米棒。

2.2 氧化锡纳米棒的物相分析

对经过 450°C 烧结 1 h 后的两种氧化锡纳米棒进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 结果如图 4 所示。可以看出, 在 26.6°、33.9°、37.9° 和 51.8° 的衍射峰对应着 (110)、(101)、(200) 和 (211) 晶面^[17], 说明它们都是四方金红石相 (晶格常数 $a = b = 0.4743 \text{ nm}$, $c = 0.3186 \text{ nm}$)。两种纳米棒的 XRD 图中均没有出现杂峰, 说明它们都是纯相。

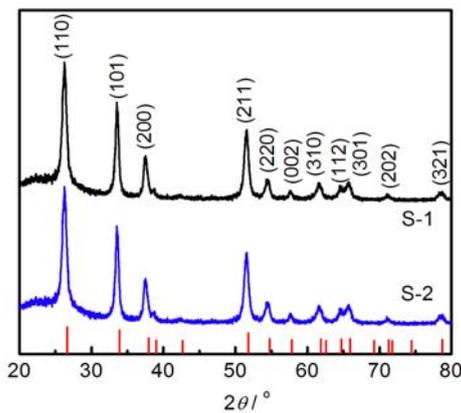


图 4 S-1 和 S-2 纳米棒的 X 射线衍射图
Figure 4 XRD patterns of S-1 and S-2 nanorods

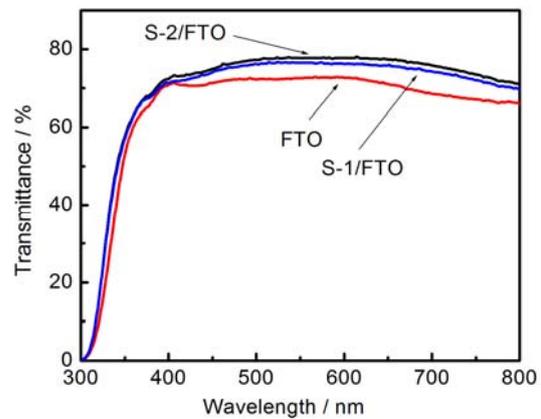


图 5 空白 FTO、S-1 和 S-2 稀分散液旋涂在 FTO 玻璃上的紫外-可见透过率光谱

Figure 5 UV-vis transmittance spectra of bare FTO, S-1/FTO and S-2/FTO

2.3 氧化锡纳米棒薄膜的紫外-可见分析光谱

对空白 FTO 玻璃、S-1/FTO 玻璃和 S-2/FTO 玻璃的紫外-可见透过率进行了测试, 结果如图 5 所示。从光谱可以看出, 在 FTO 玻璃上旋涂了 S-1 和 S-2 两种薄膜后, 透过率都有了明显提高, 从 70% 增加到 78%。这得益于氧化锡自身的减反射 (增透) 作用^[18], 更高的透过率能让更多光被钙钛矿层吸收利用, 从而激发出更多的电子空穴对。

2.4 氧化锡纳米棒钙钛矿的荧光光谱分析

不同基底上钙钛矿所对应的稳态荧光 (PL) 光谱如图 6 所示: 使用 480 nm 波长的脉冲激发光源, 测试三种样品在 780 nm 处的荧光衰减。值峰越大表明钙钛矿荧光量子产率越

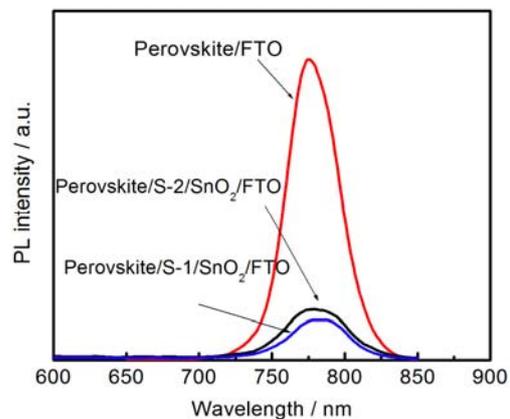


图 6 钙钛矿/FTO、钙钛矿/S-1/SnO₂/FTO 和钙钛矿/S-2/SnO₂/FTO 的稳态荧光(PL)光谱

Figure 6 Steady-state photoluminescence (PL) spectra of perovskite/FTO, perovskite/S-1/SnO₂/FTO and perovskite/S-2/SnO₂/FTO respectively

高, 也就是说存在更严重的电子空穴复合现象。与空白 FTO 相比, 在旋涂有 SnO_2 致密层后再旋涂上一层 SnO_2 纳米棒会产生强的荧光淬灭, 这说明电子空穴复合被抑制了。这是因为半导体氧化物层能迅速将电子传输到 FTO 表面, 降低了空穴和电子复合的机率, 这也得益于 SnO_2 纳米棒快的电子传输能力。在 SnO_2 致密层上旋涂不同 SnO_2 纳米棒层能得到不同的 PL 光谱。由于 S-1 和 S-2 纳米棒有着不同的长度和直径, 更长的纳米棒电子传输更快, 其排列也越无序。直径较小、长度较短的纳米棒 S-1 所形成的薄膜孔隙更多^[14], 更能促进钙钛矿的渗透结晶, 并且更大的接触面积有利于电子与空穴的传输, 所以 S-1 层上的钙钛矿荧光强度比 S-2 弱。

2.5 氧化锡纳米棒钙钛矿电池的截面和表面形貌分析

图 7 (a) 是以氧化锡纳米棒为基底的钙钛矿电池截面图, 可以明显看出电池的层分界结构: FTO 层、电子传输层、钙钛矿层、空穴传输层 (Spiro-OMeTAD) 和金层。清晰的分界表明电池有着完整的结构。交叉分布的 SnO_2 纳米棒能负载钙钛矿, 所形成的空隙能促进钙钛矿的渗透和结晶。 SnO_2 纳米棒薄膜上钙钛矿的表面 SEM 如图 7 (b) 所示, 明显的颗粒边界表明钙钛矿具有良好的结晶性。

2.6 氧化锡纳米棒钙钛矿电池的光伏性能

S-1 和 S-2 SnO_2 纳米棒钙钛矿电池的开路电压 (V_{oc})、短路电流密度 (J_{sc})、填充因子 (FF) 和电池效率 (PCE) 的箱式图如图 8 所示。选取五片电池的数据进行比较, 基于 S-1 纳米棒的电池 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 都比基于 S-2 纳米棒的电池高, 导致 PCE 也高于 S-2 电池。两种电池光伏参数的平均值列于表 1, S-1 电池的平均效率为 12.33%, 高于 S-2 电池 (11.14%)。

S-1 更高的电池效率表明纳米棒长度不是越大越好。S-2 短路电流密度的下降是由于纳米棒长度变大, 交叉排列后介孔支撑层薄膜表面的空隙变少, 空隙填充率下降, 造成介孔层底部空洞存在的可能性变大, 空穴注入和电子注入的效率都变低。因为光捕获效率、电子传输效率、空穴传输效率和电荷收集效率都会影响光电转换效率, 所以任何一部分的降低都会降低电池效率。

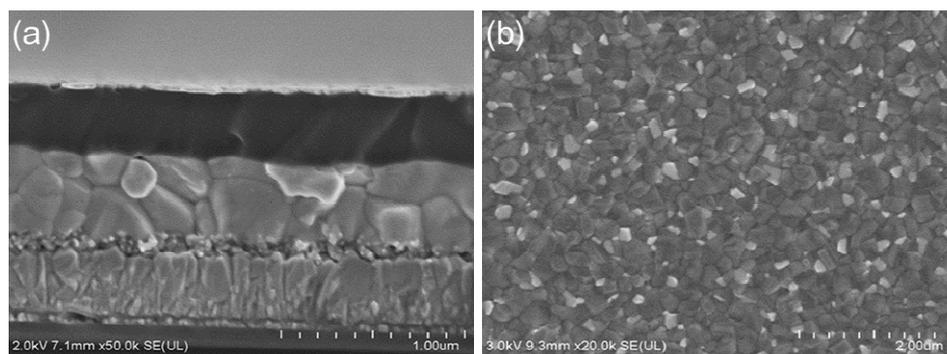


图 7 (a) S-2 纳米棒钙钛矿电池的截面 SEM 图; (b) 旋涂在 S-2 纳米棒介孔层上的钙钛矿表面 SEM 图
Figure 7 (a) SEM image of cross-section of S-2 nanorods perovskite solar cell and (b) Top-view SEM image of a perovskite film coated on S-2 layer

表 1 钙钛矿电池的光伏参数平均值
Table 1 Average photovoltaic parameters of perovskite solar cells

Sample	V_{oc} / mV	$J_{sc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	FF / %	$\eta / \%$
S-1	881	21.5	64.7	12.33
S-2	878	20.2	62.3	11.14

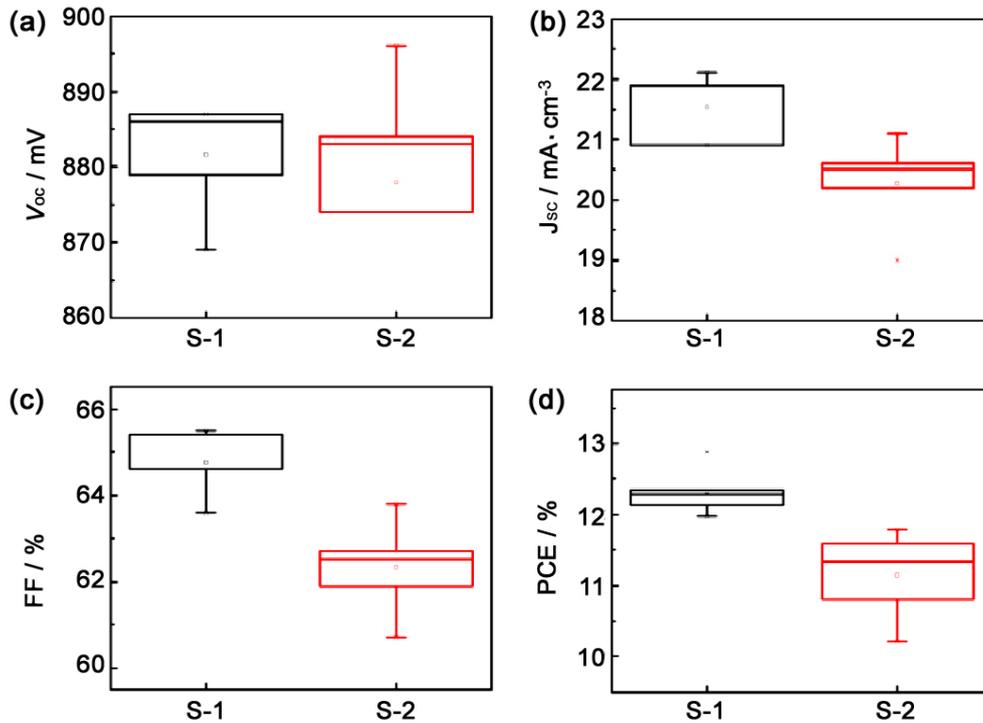


图 8 不同纳米棒钙钛矿电池对应的 (a) 开路电压、(b) 短路电流密度、(c) 填充因子和 (d) 电池效率的箱式图

Figure 8 (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF and (d) PCE of the perovskite solar cells based on S-1 and S-2 nanorods

3 结 论

本文通过对氧化锡沉淀的水-正己烷混合溶剂热反应制备出平均长度分别为 59.2 nm 及 81.7 nm 的金红石氧化锡纳米棒。将这两种氧化锡纳米棒分别旋涂在氧化锡致密层上作为钙钛矿电池的介孔层, 所制备的钙钛矿电池能分别获得 12.33% 和 11.14% 的光电转换效率。平均长度 59.2 nm 的纳米棒作为介孔层的钙钛矿电池效率较高。随着纳米棒长度增加, 电池效率有所下降, 这是因为过长的纳米棒交叉后形成的薄膜表面空隙变少, 影响钙钛矿的渗透结晶和电子传输速率。因此, 较短的氧化锡纳米棒更适用于制备钙钛矿电池的介孔支撑层。

参考文献

- [1] KOJIMA T, AKIHIRO T, SHIRAI K, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 6050–6051.
- [2] IM NG, LEE JH, Lee CR, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 4088–4093.
- [3] KIM JH, LEE HS, CHANG RI, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film

- mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Science Reports*, 2012, 2: 591–598.
- [4] LIU M, JOHNSTON MB, SNAITH HJ. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501: 395–398.
- [5] WANG JTW, BALL JM, BAREA EM, et al. Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells [J]. *Nano Letters*, 2013, 14: 724–730.
- [6] LIU D, KELLY TL. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 133–138.
- [7] WOJCIECHOWSKI K, SALIBA M, LEIJTENS T, et al. Sub 150°C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 1142–1147.
- [8] BI D, TRESS W, DAR MI, et al. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites [J]. *Science Advances*, 2016, 2: 1–7.
- [9] ZHENG L, ZHANG D, MA Y, et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44: 10582–10593.
- [10] LEE JW, LEE TY, YOO PJ, et al. Rutile TiO₂-based perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 9251–9259.
- [11] GUBBALA S, CHAKRAPANI V, KUMAR V, et al. Band-edge engineered hybrid structures for dye-sensitized solar cells based on SnO₂ nanowires [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18: 2411–2418.
- [12] ZHANG Q, DANDENEAU CS, ZHOU X, et al. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 4087–4108.
- [13] DONG X, HU H, LIN B, et al. The effect of ALD-ZnO layers on the formation of CH₃NH₃PbI₃ with different perovskite precursors and sintering temperatures [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 14405–14408.
- [14] KIM HS, LEE JW, YANTARA N, et al. High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile TiO₂ nanorod and CH₃NH₃PbI₃ perovskite sensitizer [J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 2412–2417.
- [15] RAO CNR, KALYANIKUTTY KP. The liquid–liquid interface as a medium to generate nanocrystalline films of inorganic materials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 39: 515–525.
- [16] SONG JM, ZHU JH, YU SH. Crystallization and shape evolution of single crystalline selenium nanorods at liquid–liquid interface: from monodisperse amorphous Se nanospheres toward Se nanorods [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 23790–23795.
- [17] DONG Q, SHI Y, WANG K. Insight into perovskite solar cells based on SnO₂, compact electron-selective layer [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 10212–10217.
- [18] XIONG L, QIN M, YANG G, et al. Performance enhancement of high temperature SnO₂-based planar perovskite solar cells: electrical characterization and understanding of the mechanism [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2016, 4: 8374–8383.