

TiO₂:Ce_x 薄膜的制备及在钙钛矿太阳电池中的应用

张克智* (南宁师范大学物理与电子学院, 广西 南宁 530001)

高恩双 (南宁师范大学环境与生命科学学院, 广西 南宁 530001)

摘要: 本文采用溶胶-凝胶法制备稀土离子 Ce³⁺ 掺杂 TiO₂ 薄膜, 该薄膜可将紫外光转变成可见光, 以降低紫外光对钙钛矿太阳电池稳定性的影响, 同时可以增加电池对太阳光的吸收范围, 从而提高钙钛矿太阳电池的光学稳定性及光电转化效率。

关键词: 钙钛矿太阳电池; TiO₂ 薄膜; Ce 掺杂。

0 引言

最近几年钙钛矿太阳电池 (PSCs) 发展势头非常迅猛, 短短几年之内认证的转换效率就突破 24%, 显示出巨大的应用前景, 因此成为光伏领域研究的热点^[1]。然而, 该电池的稳定性较差, 尤其是光学稳定性, 紫外光的照射会严重影响 PSCs 的性能。采用荧光材料调制太阳光谱, 将紫外光转换成可见光, 这样不仅可以过滤掉部分紫外光, 还可以提高电池的效率。目前, 大部分荧光材料的吸收为线状谱、吸收截面小, 影响吸光效率。本文研究内容主要有:

①制备含有稀土掺杂 TiO₂ 薄膜, 并研究其光学性质;

②稀土掺杂的 TiO₂ 薄膜应用于 PSCs, 研究其效率的变化及光学稳定性。

1 材料制备

取 7mL 盐酸 (2M) 和 1.2mL 的乙酰丙酮加入到三角烧瓶内, 放入磁力搅拌 5min 后, 然后用移液管将溶液瓶中 0.0426g 钛酸异丙酯加入到三角烧瓶中, 再搅拌 5min, 得到了 TiO₂ 溶液, 放入冰箱冷藏层, 备用。

称量 0.0434g 硝酸铈六水合物加入到烧杯中, 再用容量筒量取 10mL 的去离子水加入烧杯中, 放入磁力搅拌, 直到固体完全溶于水即可得到 0.1M 的硝酸铈溶液^[2]。取 0.1M 的硝酸铈溶液 0.5mL、1.0mL、3.0mL、5.0mL, 分别加入到含有 20mL TiO₂ 溶液的三角烧瓶中, 放入磁力搅拌 30min, 即可得到 Ce 掺杂浓度为 0.5%、1%、3%、5% 的 TiO₂ 溶液。

把一片 FTO 导电玻璃固定在匀胶机吸盘处, 往上滴加铈掺杂 TiO₂ 溶液, 匀胶机 850r/min 运行 3s、2850r/min 运行 40s, 制备前驱体薄膜, 然后在快速退火炉中热处理 3min, 得到 TiO₂:Ce_x 薄膜。

2 研究结果与讨论

2.1 TiO₂:Ce 薄膜的制备及光学特性

如图 1 所示, 其显示的是 TiO₂:1%Ce 薄膜的 XRD 图, 可以发现在 2θ 为 25.1°、37.7°、47.9°、53.7°、54.7° 处出现明显的衍射峰, 分别对应锐钛矿型 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 晶面。且没有发现其他衍射峰, 说明制备的样品没有杂相^[3]。

表明微量 Ce 掺杂对 TiO₂ 晶体结构基本没影响。

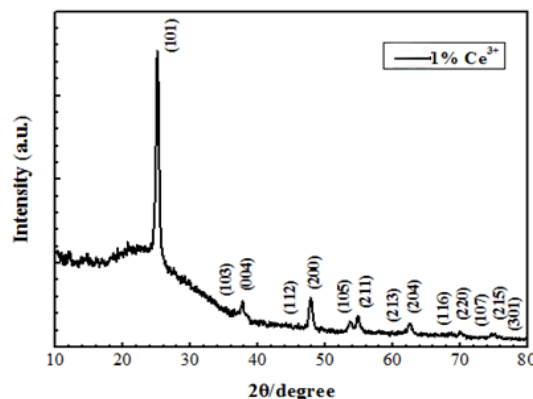
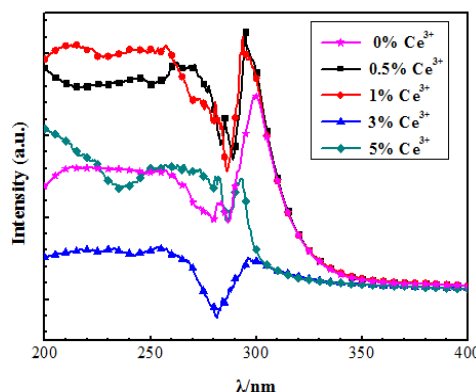
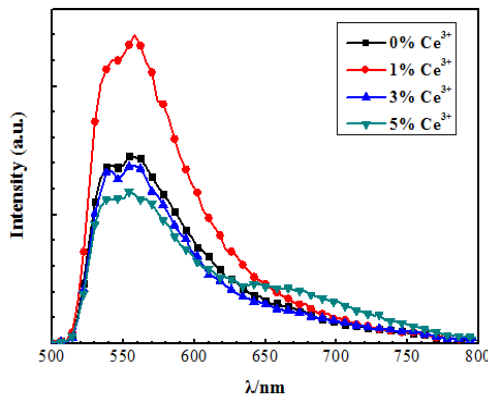


图 1 TiO₂:1%Ce 薄膜的 XRD



(a) 紫外-可见吸收光谱



(b) 荧光光谱

图 2 TiO₂:x%Ce 薄膜

图 2 (a) 比较了 Ce 不同掺杂比量对 TiO₂ 薄膜吸收紫外光的影响。首先, 从图中可以看出, 在波长为

200nm–350nm 处,五个样品的吸收峰都比较高,而大于 350nm,吸收度大幅度下降,曲线平缓接近于直线。接着,对比 Ce^{3+} 掺杂量的不同对薄膜的吸收值的影响,从图中可以发现, Ce^{3+} 掺杂浓度为 0.5% 和 1% 的薄膜吸收值,明显高于无掺杂的薄膜,其中掺杂浓度为 1% 的薄膜吸收值又略高于掺杂浓度为 0.5% 的薄膜,而掺杂浓度为 3% 和 5% 的薄膜其吸收值低于无掺杂的薄膜。因此,可以得出 Ce 掺杂浓度为 1% 是其最佳浓度。

$\text{TiO}_2:\text{Ce}$ 薄膜的荧光光谱如图 2 (b) 所示。选用 375nm 为激发波长, $\text{TiO}_2:\text{Ce}$ 薄膜在紫外光照射下在 520nm–750nm 范围内有连续的可见光发射。从图 2 (b) 中可以看出,不同掺杂量的 $\text{TiO}_2:\text{Ce}$ 薄膜峰值在 560nm 附近,其中,发射峰从高到低依次为 $\text{TiO}_2:1\%\text{Ce} > \text{TiO}_2:0\%\text{Ce} > \text{TiO}_2:3\%\text{Ce} > \text{TiO}_2:5\%\text{Ce}$ 。 Ce 掺杂浓度 1%,促进可见光的发射,当掺杂浓度继续提高后,可见光的发射反而降低,这可能是因为稀土离子掺杂浓度高时易形成猝灭。再结合紫外–可见吸收光谱分析可知, $\text{TiO}_2:\text{Ce}_{0.01}$ 薄膜具有光谱转换功能,能够吸收紫外光并发射可见光。说明 Ce 掺杂 1% 的 TiO_2 薄膜有助于钙钛矿太阳能电池的潜力^[4]。

2.2 $\text{TiO}_2:\text{Ce}$ 薄膜在钙钛矿太阳能电池中的应用

综合紫外测试和荧光测试,选用 Ce 掺杂量为 0.5% 和 1% 的 TiO_2 薄膜,应用于钙钛矿太阳能电池中,测试其光电转换效率。首先,对于具有 Ce 掺杂的 TiO_2 薄膜的电池来说,在基于空穴传输材料 Spiro-OMeTAD 的旋涂和蒸发 Au 电极之后,在来自太阳光模拟器模拟的 AM1.5 的太阳光光照下测量 J–V 特征。电池的光伏参数被总结在表 1 中,且相应的 J–V 曲线显示在图 3 中。从表 1 中可以看出,随着 Ce 掺杂量的提高 (0%, 0.5%, 1%), 电池的光电性能有所提高,电池效率从 12.5% 增加到 13.1%, 13.5%。这是由于所制备的 $\text{TiO}_2:\text{Ce}$ 薄膜吸收了大量的紫外光,并将其转变为电池可利用的可见光,从而提高了电池效率^[5]。从 J–V 曲线来看,具有 Ce 掺杂的电池流密度有所提高,这些数据证明了在钙钛矿太阳能电池中应用 $\text{TiO}_2:\text{Ce}$ 薄膜是行之有效的方法。

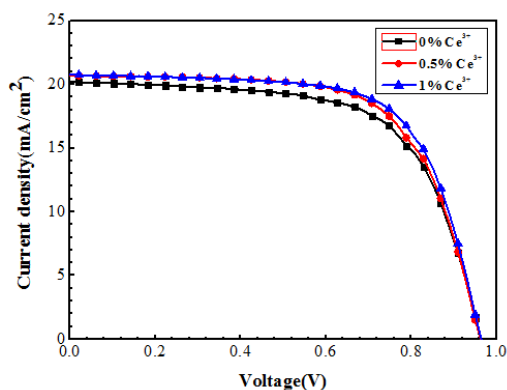


图 3 含有 Ce^{3+} 掺杂的 TiO_2

薄膜的钙钛矿太阳能电池的 J–V 曲线图

图 4 显示的是电池能量转换效率随着时间衰减的图。从图中可以看出,具有 $\text{TiO}_2:1\%\text{Ce}$ 薄膜的电池,其能量

转换效率衰减缓慢,因此 $\text{TiO}_2:1\%\text{Ce}$ 薄膜可以提高钙钛矿太阳能电池的光学稳定性。这是因为 $\text{TiO}_2:1\%\text{Ce}$ 薄膜可以较好地吸收紫外光,并发射可见光,因此减小了紫外光对钙钛矿太阳能电池的影响。

表 1 具有 $\text{TiO}_2:\text{Ce}$ 薄膜的电池参数

Ce 掺杂度 (%)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Eta (%)
0	20.2757	0.9615	64.35	12.54
0.5	20.6809	0.9627	66.09	13.16
1	20.8014	0.9645	67.40	13.52

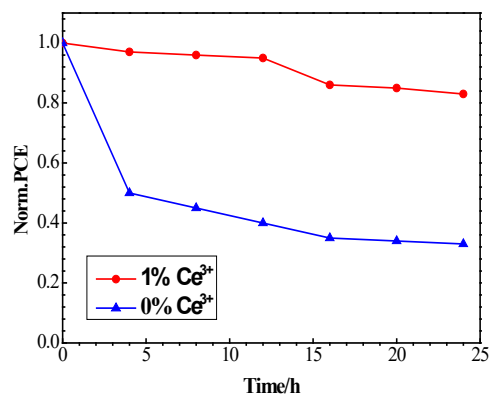


图 4 电池效率随时间的衰减曲线

3 结论

本文制备了 $\text{TiO}_2:1\%\text{Ce}$ 薄膜 Ce 离子不同掺杂量对 TiO_2 薄膜的影响,通过 XRD 分析了 Ce 离子掺杂 TiO_2 薄膜后的晶相结构,通过紫外–可见吸收光谱和荧光光谱测试了掺杂后的薄膜的光学性能,最后通过 J–V 曲线来分析掺杂后的薄膜对电池的影响。综合以上数据,得出以下结论:① Ce 掺杂量为 1% 是最佳浓度,使 TiO_2 薄膜可见较多地吸收紫外光、并发射较强的可见光;② Ce 掺杂的 TiO_2 薄膜应用于钙钛矿太阳能电池中,使得电池的光学稳定性得到了提高。

参考文献:

- [1] Lin, R., Xiao, K., Qin, Z. et al. Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn(II) oxidation in precursor ink [J]. Nature Energy, 2019(4):864.
- [2] 侯廷红. 稀土掺杂纳米 TiO_2 的结构和电子特性研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [3] 周武艺, 唐绍裘, 张世英, 等. 制备不同稀土掺杂的纳米氧化钛光催化剂及其光催化活性 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10):1203.
- [4] Zhou, H.P., Chen, Q., Li, G. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. Science. 2014, 345: 542.
- [5] 刘佳奇. 钙钛矿薄膜的制备及性能表征 [D]. 北京: 北京交通大学理学院, 2015.

通讯作者:

张克智 (1982–), 男, 汉族, 山东济宁人, 博士, 讲师, 研究方向: 电子材料、人工智能。