

学校编码: 10384  
学号: 20520120153526

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

染料敏化和钙钛矿太阳能电池：运用  
单晶模型体系的基础研究

Dye Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells:  
Fundamental studies employing single crystalline model  
systems

谢立强

指导教师姓名: 毛秉伟教授

田中群教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2017 年 5 月

论文答辩时间: 2017 年 6 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 月

**Dye Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells:  
Fundamental studies employing single crystalline model  
systems**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By  
Li-Qiang Xie

Supervised by  
Prof. Bing-Wei Mao  
Prof. Zhong-Qun Tian

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2017

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	V
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 新型太阳能电池及其工作原理 .....</b>	<b>3</b>
1.1.1 染料敏化太阳能电池 .....	4
1.1.2 钙钛矿太阳能电池 .....	5
1.1.3 钙钛矿太阳能电池设计思路 .....	9
<b>1.2 钙钛矿太阳能电池的制备和表征 .....</b>	<b>12</b>
1.2.1 钙钛矿材料的制备和表征 .....	12
1.2.2 电池器件的制备和性能表征 .....	19
1.2.3 电池器件的工作机理表征 .....	23
1.2.4 钙钛矿太阳能电池工况下的表征方法 .....	25
<b>1.3 以单晶作为模型体系的研究 .....</b>	<b>26</b>
1.3.1 单晶体系的研究意义 .....	27
1.3.2 二氧化钛单晶电极的制备及氩离子溅射处理 .....	28
1.3.3 二氧化钛单晶电极上的拉曼光谱研究 .....	29
1.3.4 钙钛矿单晶的制备 .....	31
1.3.5 钙钛矿单晶的研究方法 .....	31
1.3.6 钙钛矿单晶器件 .....	34
<b>1.4 本论文的研究思路和内容 .....</b>	<b>36</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>39</b>
<b>第二章 实验和方法 .....</b>	<b>55</b>
<b>2.1 实验试剂与气体 .....</b>	<b>55</b>
2.1.1 实验试剂 .....	55
2.1.2 实验气体 .....	56
<b>2.2 电极和电解池 .....</b>	<b>56</b>

2.2.1 单晶电极的制备 .....	56
2.2.2 用于有机体系的电化学拉曼电解池 .....	57
<b>2.3 仪器和实验方法 .....</b>	<b>58</b>
2.3.1 仪器 .....	58
2.3.2 实验方法 .....	59
<b>2.4 理论计算方法 .....</b>	<b>65</b>
2.4.1 Raman 光谱的理论计算 .....	65
<b>参考文献 .....</b>	<b>66</b>
<b>第三章 TiO<sub>2</sub>/N719 界面的吸附和电荷转移的 SHINERS 研究 .....</b>	<b>67</b>
<b>3.1 SHINERS 用于半导体单晶电极上的界面研究方法的建立 .....</b>	<b>68</b>
3.1.1 氩离子溅射-退火系统 .....	69
<b>3.2 Rutile(110)表面 N719 分子吸附的 EC-SHINERS 研究 .....</b>	<b>73</b>
3.2.1 Rutile(110)表面的常规 Raman 和 SERS .....	74
3.2.2 Rutile(110)表面增强机理探讨 .....	77
3.2.3 Rutile(110)表面的 EC-SHINERS .....	78
<b>3.3 P25 表面 N719 分子吸附的 EC-SHINERS 研究 .....</b>	<b>81</b>
<b>3.4 TiO<sub>2</sub>/N719 界面电荷转移 .....</b>	<b>84</b>
<b>3.5 本章小结 .....</b>	<b>87</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>88</b>
<b>第四章 杂化钙钛矿中有机-无机相互作用的 Raman 光谱研究 .....</b>	<b>91</b>
<b>4.1 有机无机杂化钙钛矿单晶生长与基本性质 .....</b>	<b>92</b>
4.1.1 钙钛矿单晶单晶生长 .....	92
4.1.2 紫外可见吸收光谱和拉曼光谱 .....	94
4.1.3 热重分析 .....	98
<b>4.2 杂化钙钛矿有机部分的 Raman 光谱（高波数）指认 .....</b>	<b>99</b>
<b>4.3 杂化钙钛矿中有机-无机相互作用的 Raman 光谱研究 .....</b>	<b>103</b>
4.3.1 卤素取代对有机-无机相互作用的影响 .....	103
4.3.2 有机阳离子尺寸对有机-无机相互作用的影响 .....	106

4.4 本章小结 .....	108
参考文献 .....	109
<b>第五章 混合组分钙钛矿 <math>\alpha</math> 相的稳定化及其成核生长动力学控制</b> .....	<b>113</b>
5.1 甲脒 (FA) 基混合阳离子混合卤素钙钛矿单晶 .....	115
5.1.1 高质量、大尺寸混合阳离子-混合卤素钙钛矿单晶生长 .....	115
5.1.2 混合阳离子-混合卤素钙钛矿单晶的稳定性及光学性质表征 .....	116
5.2 混合 MA 阳离子-混合 Br 阴离子对钙钛矿相的稳定化机理 .....	124
5.2.1 相组成分析 .....	124
5.2.2 单晶结构表征 .....	126
5.3 Br 对钙钛矿成核生长动力学的影响 .....	130
5.4 高性能钙钛矿太阳能制备工艺的优化 .....	137
5.5 本章小结 .....	143
参考文献 .....	144
<b>第六章 钙钛矿太阳能电池工况下的光谱表征初探</b> .....	<b>147</b>
6.1 工况下太阳能电池的荧光光谱和常规拉曼光谱表征 .....	147
6.1.1 工况下钙钛矿太阳能电池的稳态荧光光谱表征 .....	148
6.1.2 工况下钙钛矿太阳能电池的常规拉曼光谱表征 .....	154
6.2 工况下钙钛矿太阳能电池的表面增强拉曼光谱 (SERS) 表征初探 .....	157
6.2.1 介孔层中含有 Ag 或 Ag@TiO <sub>2</sub> 纳米粒子的钙钛矿太阳能电池 .....	157
6.2.2 介孔层中含有 Ag 或 Ag@TiO <sub>2</sub> 纳米粒子的钙钛矿太阳能电池的拉曼表 征 .....	161
6.3 本章小结 .....	162
参考文献 .....	163
<b>第七章 钙钛矿太阳能电池展望</b> .....	<b>165</b>
7.1 钙钛矿太阳能电池发展过程中的重要突破 .....	165
7.2 钙钛矿太阳能电池未来可能的发展趋势 .....	166
7.2.1 钙钛矿太阳能电池的稳定性问题 .....	167
7.2.2 钙钛矿太阳能电池的毒性问题 .....	168

7.3 基于氰胺阳离子的新型钙钛矿材料制备的尝试 .....	169
参考文献 .....	170
在学期间发表论文 .....	173
致谢.....	175

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of content

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>V</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Structure and working principles of novel solar cells</b> .....	<b>3</b>
1.1.1 Dye-sensitized Solar Cells (DSSCs).....	4
1.1.2 Perovskite Solar Cells (PSCs).....	5
1.1.3 Design principles of high performance perovskite solar cells .....	9
<b>1.2 Fabrication and characterization of perovskite solar cells</b> .....	<b>12</b>
1.2.1 Preparation and characterization of perovskite materials .....	12
1.2.2 Characterization of cell performance.....	19
1.2.3 Working principles of PSCs.....	23
1.2.4 In-situ characterization methods.....	25
<b>1.3 Investigation on model systems based on perovskite single crystals</b> .....	<b>26</b>
1.3.1 A brief introduction on TiO <sub>2</sub> and perovskite single crystals .....	27
1.3.2 Preparation and Argon sputtering treatment of TiO <sub>2</sub> single crystal electrodes .....	28
1.3.3 Raman spectroscopic investigation on TiO <sub>2</sub> single crystal electrode surfaces .....	29
1.3.4 Growth of perovskite single crystals.....	31
1.3.5 Experimental methods of perovskite single crystals.....	31
1.3.6 Perovskite single crystal devices .....	34
<b>1.4 Objective of this thesis</b> .....	<b>36</b>
<b>References</b> .....	<b>39</b>
<b>Chapter 2 Experiment section</b> .....	<b>55</b>
<b>2.1 Reagents and gases</b> .....	<b>55</b>
2.1.1 Reagents.....	55
2.1.2 Gases .....	56
<b>2.2 Electrodes and electrochemical Raman cell</b> .....	<b>56</b>

2.2.1 Preparation of single crystalline electrodes .....	56
2.2.2 Electrochemical Raman cell for organic solvent system .....	57
<b>2.3 Instruments and methods.....</b>	<b>58</b>
2.3.1 Instruments.....	58
2.3.2 Methods .....	59
<b>2.4 Theoretical methods.....</b>	<b>65</b>
2.4.1 Theoretical calculation methods on Raman spectrum .....	65
<b>References .....</b>	<b>66</b>
<b>Chapter 3 SHINERS study of adsorption and charge transfer at rutile (110)/N719 interface.....</b>	<b>67</b>
<b>3.1 The construction of high vacuum argon sputtering-annealing system for active single crystal surface.....</b>	<b>68</b>
3.1.1 Argon sputtering-annealing system.....	69
<b>3.2 EC-SHINERS study of N719 adsorption on rutile(110) single crystalline surface .....</b>	<b>73</b>
3.2.1 Normal Raman and SERS on rutile (110) single crystalline surface .....	74
3.2.2 Enhancement mechanism discussion.....	77
3.2.3 EC-SHINERS of rutile (110)/N719 surface.....	78
<b>3.3 EC-SHINERS study of N719 adsorption on P25 nanoporous surface.....</b>	<b>81</b>
<b>3.4 Interfacial charge transfer at TiO<sub>2</sub>/N719 interface.....</b>	<b>84</b>
<b>3.5 Summary.....</b>	<b>87</b>
<b>References .....</b>	<b>88</b>
<b>Chapter 4 Organic–inorganic interactions of organolead halide perovskites studied by Raman spectroscopy .....</b>	<b>91</b>
<b>4.1 Growth and property study of organic-inorganic hybrid perovskite single crystals .....</b>	<b>92</b>
4.1.1 Growth of perovskite single crystals .....	92
4.1.2 UV-vis absorption and Raman spectroscopy characterization.....	94
4.1.3 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	98
<b>4.2 Raman band assignment of hybrid perovskite in the high wavenumber region.....</b>	<b>99</b>
<b>4.3 Organic-inorganic interactions in hybrid perovskites.....</b>	<b>103</b>

4.3.1 Influence of halogen substitution.....	103
4.3.2 Influence of organic cation size .....	106
<b>4.4 Summary.....</b>	<b>108</b>
<b>References .....</b>	<b>109</b>
<b>Chapter 5 The <math>\alpha</math>-phase stabilization and crystallization control of FA-based mixed cations and halides perovskite</b>	
<b>.....</b>	<b>113</b>
<b>5.1 FA-based mixed cations and halides perovskite single crystals.....</b>	<b>115</b>
5.1.1 Growth of centimeter sized high quality perovskite single crystals .....	115
5.1.2 Stability and optical property characterization of perovskite single crystals .....	116
<b>5.2 Mechanism of <math>\alpha</math>-phase stabilization for MA and Br incorporation .....</b>	<b>124</b>
5.2.1 Phase composition analysis( $\alpha$ phase and $\delta$ phase) .....	124
5.2.2 Crystal structure characterization of perovskite single crystal .....	126
<b>5.3 Influence of Br incorporation on perovskite crystallization kinetics .....</b>	<b>130</b>
<b>5.4 Device fabrication process optimization for high performance solar cells .....</b>	<b>137</b>
<b>5.5 Summary.....</b>	<b>143</b>
<b>References.....</b>	<b>144</b>
<b>Chapter 6 Primary spectroscopic study of perovskite solar cells under working conditions.....</b>	<b>147</b>
<b>6.1 Steady state photoluminescence and normal Raman spectroscopy study of perovskite solar cells under working conditions .....</b>	<b>147</b>
6.1.1 In-situ steady state photoluminescence study .....	148
6.1.2 In-situ Raman spectroscopic study .....	154
<b>6.2 Primary surface enhanced Raman spectroscopic study of perovskite solar cells under working conditions .....</b>	<b>157</b>
6.2.1 Fabrication and characterization of perovskite solar cells adapt TiO <sub>2</sub> /Ag nanoparticles or as Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag@TiO <sub>2</sub> nanoparticles mesoporous layer .....	157
6.2.2 Raman spectroscopic study of perovskite solar cells adapt TiO <sub>2</sub> /Ag .....	

nanoparticles or as Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag@TiO <sub>2</sub> nanoparticles mesoporous layer .....	161
<b>6.3 Summary.....</b>	<b>162</b>
<b>References .....</b>	<b>163</b>
<b>Chapter 7 Outlook of perovskite solar cells .....</b>	<b>165</b>
<b>7.1 Important breakthrough of perovskite solar cells during its rapid development.....</b>	<b>165</b>
<b>7.2 Possible further developing trends of perovskite solar cells .....</b>	<b>166</b>
7.2.1 Stability.....	167
7.2.2 Toxicity .....	168
<b>7.3 Primary consideration of a novel perovskite material adapting cyanamide as the A-site cation.....</b>	<b>169</b>
<b>References.....</b>	<b>170</b>
<b>Publications during Ph.D study.....</b>	<b>173</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>175</b>

## 摘要

太阳能电池由于能够将太阳能转化成电能，为满足全球越来越大的能源需求提供了一种行之有效的、清洁可再生的解决途径。在硅太阳能电池逐年刷新光电转化效率(PCE)记录的同时，科学工作者发展了一系列低成本的薄膜材料，期望尽可能达到 Shockley-Queisser 理论效率极限(33.7%)。其中最受关注的是染料敏化太阳能电池(DSSC)及由之发展而来的钙钛矿太阳能电池(PSC)。近年来，钙钛矿太阳能电池飞速发展，其 PCE 由 2009 年的 3.8% 迅速飙升到 2016 年的 22.1%，已经能与发展了几十年的多晶硅电池比拟。由于钙钛矿太阳能电池发展时间较短，在实现大规模应用之前，尚有诸多除却制备工艺以外的基础科学问题亟待解决。这包括光吸收材料体相的稳定性、制备过程中的成核生长、光吸收材料与电荷收集材料的界面结构和电荷转移。这些科学问题的研究有助于理解器件的高效机制，从而促进发展高效率、大面积、长寿命的太阳能电池，进而提高器件的性价比使其走向大规模应用。

本论文以单晶材料作为模型体系，运用拉曼光谱技术，结合传统电化学方法和光伏材料与器件的常规研究方法，研究二类太阳能电池体系的基本科学问题：一是以二氧化钛单晶作为模型表面，应用原位表面增强拉曼光谱(SERS)研究  $\text{TiO}_2$  与相邻光吸收体的界面结构与电荷转移；二是系统研究钙钛矿材料自身的结构和内部相互作用机制及其对材料稳定性的影响，并通过研究钙钛矿单晶的光电性质及其成核生长机制，提出制备高性能钙钛矿太阳能电池的工艺优化途径。在论文的工作最后，我们探索了钙钛矿太阳能电池在工作状况下的原位谱学表征新方法，我们以光作为“探针”，通过原位稳态荧光、原位常规拉曼和原位表面增强拉曼光谱技术，尝试研究钙钛矿太阳能电池中钙钛矿体相和  $\text{TiO}_2$ /钙钛矿界面的性质。主要研究内容和结果如下：

1. 发展了半导体单晶谱学电化学研究方法，将原位拉曼光谱应用于染料敏化太阳能电池界面问题研究。首先搭建了二氧化钛单晶的真空处理装置，进而以“Rutile(110)/N719”为研究体系，利用壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (SHINERS) 技术首次获得染料分子在半导体单晶表面上的原位电化学拉曼光谱，并与 P25 纳米颗粒表面获得的光谱进行对比分析，结合 Mott-Schottky 对半导体能带的分析，给出了  $\text{TiO}_2$ /N719 界面的吸附结构模型和电荷转移图像。研究结果表明，N719

的 NCS 基团与  $\text{TiO}_2$  的化学相互作用是本征存在的,而不是由于空间效应引起的,因此, N719 通过  $\text{COO}^-$ 、 $\text{COOH}$ 、NCS 共同与  $\text{TiO}_2$  表面锚定,且在 P25 表面 NCS 与表面的作用较强。 $\text{TiO}_2/\text{N719}$  界面发生 N719 向  $\text{TiO}_2$  的光诱导电荷转移,该过程受到光的能量和半导体的能带结构的影响,表现为拉曼光谱强度对电极电位的依赖关系。

2. 运用拉曼光谱研究了有机-无机杂化钙钛矿中的有机-无机相互作用。以“ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  钙钛矿单晶”作为研究体系,探讨有机-无机杂化钙钛矿中有机阳离子与无机框架的相互作用方式及其与钙钛矿稳定性、电池迟滞效应的联系,并与以不同碳链长度氨基酸作为阳离子的钙钛矿对比,阐明阳离子受限转动的本质。研究工作通过使用近红外波段 (1030 nm) 的激光,很好地避免了可见光激发的荧光背景的干扰,获得了钙钛矿在高波数区与阳离子相关的高质量拉曼光谱。利用 CASETP 周期性方法模拟,对拉曼谱峰进行了详细的指认。通过不同卤素取代下  $325\text{ cm}^{-1}$  左右谱峰的频率和强度变化,结合以不同碳链长度氨基酸作为阳离子时的钙钛矿的拉曼光谱,将该谱峰归属为  $-\text{NH}_3^+$  的受限 C3 转动,且指出该转动与电池的 I-V 迟滞效应无关。对阳离子的 C-N、N-H 振动模进行分析表明,通过电负性更强的卤素取代,钙钛矿内部的  $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{X}$  氢键相互作用越强,材料的稳定性能得到改善。

3. 运用钙钛矿单晶生长规律指导高性能钙钛矿太阳能电池的制备。“以  $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ ) 钙钛矿单晶”为研究体系出发,研究这种最高效的钙钛矿组成中 MA 及 Br 的引入对稳定 FA 基钙钛矿的光活性相的作用及对成核生长动力学的调控,从而指导高性能器件的制备工艺优化。本工作通过钙钛矿反温度溶解度结晶法生长尺寸达到 1 cm 的高质量晶体,利用 XRD 研究其相组成发现  $x = 0.05$  时尚有少量  $\alpha$ - $\delta$  相变;  $x = 0.10$  到 0.15 时,能形成完美的均相钙钛矿固溶体;  $x = 0.20$  时发生两相分离。通过单晶 XRD 研究发现该钙钛矿结构为立方相,且相对于  $\text{FAPbI}_3$  发生晶格收缩和阳离子无序化,从而调整钙钛矿的容忍因子并降低 Gibbs 自由能使  $\alpha$  相在室温下稳定存在。从晶体生长的速率发现 Br 的引入显著加快了钙钛矿成核生长,推测低溶解度的 Br 物种是诱导形成立方相钙钛矿的动力学因素。通过优化钙钛矿前驱体溶液中 DMSO 的用量,实现了效率高达 19.9% 且长期稳定的器件制备。

4. 探索钙钛矿太阳能电池在工作状况下的原位谱学表征新方法。由于钙钛矿

太阳能电池是全固态的、有多种材料的薄膜组合成的器件，众多表征方法（如探针显微术等）难以应用，而且受到电池工况下对光和外加电压要求的限制，原位表征方法极度缺乏。我们以光作为“探针”，通过原位稳态荧光、原位常规拉曼和原位表面增强拉曼光谱技术，尝试研究钙钛矿太阳能电池中钙钛矿体相和TiO<sub>2</sub>/钙钛矿界面。工况下的稳态荧光表征表明，荧光强度和峰位置都表现出电压依赖关系，电压越大，荧光强度越小，且荧光峰发生红移。常规拉曼光谱由于受到荧光的影响，信噪比不理想。但是通过向电池的介孔层中引入合适的核壳结构纳米粒子，能显著提高拉曼光谱的信噪比，有望用于深入研究TiO<sub>2</sub>/钙钛矿界面。

5. 对钙钛矿太阳能电池的发展方向进行展望。将在梳理钙钛矿太阳能电池近年来器件性能飞速发展进程中的重要节点的基础上，给出对钙钛矿太阳能电池核心问题（尤其是电池的稳定性和毒性问题）以及未来发展趋势的一些思考。

关键词：染料敏化太阳能电池界面；rutile(110) 单晶电极；单晶半导体电化学；拉曼光谱；SHINERS；钙钛矿单晶；有机-无机相互作用；钙钛矿太阳能电池

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库