

VERTICALLY ALIGNED HIERARCHICAL NANO-ARCHITECTURES FOR
HIGHLY EFFICIENT AND STABLE SOLUTION
PROCESSABLE SOLAR CELLS

IRFAN AHMED

Thesis submitted in fulfillment of the requirements
for the award of the degree of
Doctor of Philosophy

Faculty of Industrial Sciences and Technology
UNIVERSITI MALAYSIA PAHANG

APRIL 2017

ABSTRACT

Intense research in the field of nanostructured solar cells (NSCs) brought them to a level of delivering photoconversion efficiency (PCE) $\sim 14.3\%$ and 20.2% (η) for dye sensitized solar cells (DSCs) and perovskite solar cells (PSCs), respectively. The state-of-the-art DSCs and PSCs typically employ a thin film of mesoporous TiO_2 nanoparticles (NPs) as an electron transport layer (ETL) due to its high specific surface area ($\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$). Despite the high efficiency achieved in both devices using TiO_2 NPs, there have been significant concerns regarding their inferior electronic mobility ($1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) that results in the loss of photogenerated electrons via recombination, inferior light harvesting properties and instability when exposed to UV-light. For a successful practical deployment of NSCs it is therefore crucial to overcome these intrinsic limitations by introducing suitable alternative morphologies. Towards this end, a vertically aligned TiO_2 nanorod provides two orders of magnitude higher electron mobility than their NPs analogues and therefore often demonstrates efficient charge collection in NSCs. However, due to their lower surface area, the performance of DSC and PSCs using pristine TiO_2 NRs has been far lower than NPs based analogues, $\sim 3\%$ and $\sim 9.4\%$, respectively. This thesis describe synthesis of vertically aligned TiO_2 NRs via a hydrothermal process on conducting glass substrates (FTO) and their usefulness as an ETL in DSCs and PSCs and also in perovskite solar modules (PSMs). The pristine TiO_2 NRs based DSCs resulted in PCE ($\sim 1.37\%$) which is far lower than the best performing DSCs due to the lower surface area. To overcome the low performance, layered NR architectures were introduced that employ TiO_2 NPs multi-layers over interface engineered NRs, resulting in a remarkable PCE ($\sim 11.2\%$) in the best performing device. The photovoltaic (PV) parameters of the layered NR DSC, i.e., short circuit density ($J_{sc} \sim 21.2 \text{ mA cm}^{-2}$), open circuit voltage ($V_{oc} \sim 764 \text{ mV}$) were far higher than a NP reference DSCs, i.e., 11.42 mA cm^{-2} , 720 mV and PCE $\sim 5.1\%$. The observed high PCE in layered photoanodes is due to their two times higher dye loading, improved light scattering and high surface area than the pristine analogues. The NRs were further investigated as a photoanode in PSCs resulting in PCE $\sim 6.4\%$ in pristine form, where a low PCE is attributed to poor surface roughness of the NRs that result in a weaker interaction with perovskite crystals. A post-treatment of TiO_2 NRs is carried out which doubled the PV performance of PSCs resulting in PCE as high as $\sim 12.2\%$, primarily due to efficient charge separation at ETL/Perovskite interface. In addition, the NRs based PSCs also showed durable PV performance compared to NPs counterparts when tested for a shelf-life of 60 days. Perovskite solar module (PSM, best and av. PCE 10.5% and 8.1%), which employs TiO_2 NRs as electron transport layer, that showed an increase in performance ($\sim 5\%$) even after shelf life investigation for 2500 h. Investigation shows that the active layer of perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) shows superior phase stability when incorporated in devices with TiO_2 NRs scaffold as compared their NPs counterpart. The results of this research provide directions to not only achieve high efficiency in NSCs but also, more importantly, to attain long term stability in these devices eventually paving ways for their commercial deployment.

ABSTRAK

Penyelidikan yang intensif di dalam bidang sel suria-berstruktur nano (NSC) telah menghasilkan kecekapan penukaran-foto (PCE) pada kadar ~14.3% dan 20.2% (η) untuk sel suria peka pewarna (DSCs) dan sel suria berasaskan perovskite (PSCs). Pencapaian tersebut diperolehi dengan menggunakan filem nipis nanopartikel (NPs) TiO₂ berliang-meso sebagai lapisan pengangkutan elektron (ETL) berikutan luas permukaannya yang tinggi (~150 m²/g). Walaubagaimanapun, disebalik rekod PCE yang tinggi di dalam peranti berasaskan TiO₂ NPs, sifat mobiliti elektronik TiO₂ yang rendah (1×10^{-7} cm²V⁻¹s⁻¹) telah menyebabkan kehilangan elektron-teruja cahaya disebabkan penggabungan dengan lohong, kebolehan penuaian cahaya yang rendah dan ketidak-stabilan apabila terdedah kepada cahaya ultra-lembayung. Untuk menghasilkan peranti NSC berkecekapan yang lebih tinggi, had intrinsik ini perlu diatasi dengan menggunakan morfologi TiO₂ yang baru dan berlainan dengan morfologi sedia ada. Nanorod (NR) TiO₂ menegak-sejajar mampu memberikan dua kali ganda mobiliti elektron berbanding TiO₂ berliang-meso dan menunjukkan pengumpulan cas yang cekap di dalam NSC. Walaubagaimanapun, disebabkan luas permukaan NR yang rendah, PCE bagi peranti berasaskan NR adalah lebih rendah (~3%) berbanding peranti berasaskan NP (~9.4%). Tesis ini menerangkan sintesis nanorod TiO₂ menegak-sejajar di atas permukaan substrat gelas terkonduksi (FTO) menggunakan proses hidroterma, dan kegunaannya sebagai ETL di dalam peranti DSC, PSC dan modul suria perovskite (PSM). Kecekapan (PCE) untuk DSC berasaskan NR yang dihasilkan menggunakan proses hidroterma adalah jauh lebih rendah (~1.37%) berbanding PCE peranti DSC yang tertinggi disebabkan keluasan permukaan yang rendah. Untuk mengatasi masalah ini, morfologi NR-berlapis telah digunakan; lapisan-lapisan NP telah ditindihkan di atas permukaan NR menghasilkan PCE ~11.2%. Parameter fotovoltaik (PV) bagi peranti DSC berasaskan NR-berlapis iaitu ketumpatan arus litar-pintas (J_{sc} ~21.2 mA cm⁻²) dan voltan litar terbuka (V_{oc} ~764 mV) adalah lebih tinggi berbanding DSC berasaskan NP (J_{sc} 11.42 mA cm⁻², V_{oc} 720 mV dan PCE ~5.1%). Nilai PCE yang tinggi bagi peranti DSC berasaskan NR-berlapis ini adalah disebabkan peningkatan jumlah pewarna yang terjepap sebanyak dua kali ganda, penyerakan cahaya yang baik dan keluasan permukaan tinggi. Nanorod yang dihasilkan telah dikaji dengan lanjut sebagai foto-anod di dalam PSC, dan hanya menghasilkan PCE ~6.4% disebabkan kekasaran permukaan NR yang kurang baik lalu menghasilkan interaksi lemah antara kristal perovskite. Rawatan ke atas NR telah dijalankan, dan menghasilkan peranti PSC yang mencapai prestasi PV dua kali ganda berbanding yang asal (tanpa rawatan), PCE ~12.2%; disebabkan oleh pemisahan cas yang cekap di permukaan ETL/perovskite. Sebagai tambahan, PSC berasaskan NR juga menunjukkan prestasi PV yang lebih tahan lama berbanding PSC berasaskan NP, setelah diuji-simpan selama 60 hari. Modul suria perovskite berasaskan NR sebagai ETL yang mempunyai PCE tertinggi (10.5%) dan purata (8.1%) telah menunjukkan peningkatan prestasi ~5% setelah diuji-simpan selama 2500 jam. Hasil siasatan menunjukkan lapisan aktif perovskite (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x) adalah sangat stabil apabila berada di dalam peranti yang diasaskan oleh NR sebagai perancah berbanding peranti berasaskan NP. Hasil penyelidikan ini menyediakan hala tuju bukan sahaja untuk mencapai NSC berkecekapan tinggi, tetapi yang lebih utama adalah untuk mengekalkan kestabilan jangka panjang agar dapat digunakan secara komersil.