研究论文 DOI: 10.15541/jim20230532

有机–无机共添加增强柔性钙钛矿太阳能电池机械弯曲及环境稳定性能

陈 甜[1], 罗 媛[1], 朱 刘[2,3], 郭学益[1], 杨 英[1]

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 广东先导稀材股份有限公司, 清远 511500; 3. 广东省高性能薄膜太阳能材料企业重点实验室, 清远 511517)

摘 要: 近年来, 钙钛矿太阳能电池发展迅速, 其光电转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)已经提高到26.1%, 但是柔性钙钛矿太阳能电池(Flexible Perovskite Solar Cells, F-PSCs)的机械弯曲和环境稳定性仍然是其商业化的主要障碍。本研究通过添加琼脂糖(Agarose, AG)以改善薄膜的质量和结晶性能, 系统探究了 AG 对钙钛矿的作用机理, 组装成的 F-PSCs 的 PCE 和机械弯曲及环境稳定性能。研究发现当 AG 添加浓度达到最优值 3 mmol/L 时, 薄膜表面变得更为致密平滑, 钙钛矿结晶度和吸光度增加。此时器件的陷阱态密度降到最低, 电荷传输电阻低至 2191 Ω, 光电性能达到最佳, PCE 由 15.17%提升至 17.30%。进一步引入 TiO_2 纳米颗粒(0.75 mmol/L), 与 AG(3 mmol/L)共同作用, 可以提供刚性骨架结构, 增强钙钛矿层的机械性能和环境稳定性。循环弯曲 1500 次(半径为 3 mm)后, AG/TiO_2 共添加器件可保持初始 PCE 的 84.73%, 远高于空白器件的 9.32%; 在空气中放置 49 d 后, 该器件仍可保持初始 PCE 的 83.27%, 优于空白器件的 62.21%。该研究成果为制备高效且稳定的 F-PSCs 提供了可能性。

关 键 词: 柔性钙钛矿太阳能电池; 添加剂工程; 弯曲稳定性; 环境稳定性

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-324X(2024)05-0477-08

Organic-inorganic Co-addition to Improve Mechanical Bending and Environmental Stability of Flexible Perovskite Solar Cells

CHEN Tian[1], LUO Yuan[1], ZHU Liu[2,3], GUO Xueyi[1], YANG Ying[1]

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. First Rare Materials Co., Ltd., Qingyuan 511500, China; 3. Guangdong Provincial Enterprises Key Laboratory of High Performance Thin Film Solar Materials, Qingyuan 511517, China)

Abstract: Recently, perovskite solar cells have developed marvelously of which power conversion efficiency (PCE) achieved 26.1%, but the mechanical bending and environmental stability of flexible perovskite solar cells (F-PSCs) have remained major obstacles to their commercialization. In this study, the quality and crystallization of perovskite

收稿日期: 2023-11-16; **收到修改稿日期:** 2024-01-20; **网络出版日期:** 2024-02-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3906103); 国家自然科学基金(61774169); 湖南省自然科学基金-面上项目(2022JJ30757); 广东省科技计划(2018B030323010); 清远市创新创业科研团队项目(2018001)
National Key R&D Program of China (2023YFC3906103); National Natural Science Foundation of China (61774169); Natural Science Foundation of Hunan Province (2022JJ30757); Science and Technology Program of Guangdong Province (2018B030323010); Qingyuan Innovation and Entrepreneurship Research Team Project (2018001)

作者简介: 陈 甜(1993–), 女, 博士研究生. E-mail: amychen@csu.edu.cn
CHEN Tian (1993–), female, PhD candidate. E-mail: amychen@csu.edu.cn

通信作者: 杨 英, 教授. E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn
YANG Ying, professor. E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn

thin films were enhanced by adding agarose (AG). The interaction mechanism, PCE, mechanical bending and environmental stability of the assembled F-PSCs were investigated. It was found that the perovskite films modified by the optimal concentration of AG (3 mmol/L) exhibited denser and smoother morphology, higher crystallinity and absorbance, the lowest defect state density, and lower charge transfer resistance of 2191 Ω. Based on the optimal photoelectric properties, PCE increased from 15.17% to 17.30%. TiO_2 nanoparticles (0.75 mmol/L) were further introduced to form a synergistic interaction with AG (3 mmol/L), which provided a rigid backbone structure, and thus enhanced the mechanical and environmental stability of perovskite layers. After 1500 cycles of bending (3 mm in radius), the AG/TiO_2 co-modified F-PSCs maintained 84.73% of initial PCE, much higher than the blank device (9.32%). After 49 d in the air, the optimal F-PSCs still maintained 83.27% of initial PCE, superior than the blank device (62.21%). This work provides possibility for preparing highly efficient and stable F-PSCs.

Key words: flexible perovskite solar cell; additive engineering; bending stability; environmental stability

溶液处理的金属卤化物钙钛矿具有非凡的光电特性和独特的物理特性, 如带隙可调、吸收系数高、载流子扩散距离长和激子结合能小, 是优良的光活性材料。在科学家们的不断努力下, 单结钙钛矿太阳能电池(PSCs)的光电转换效率(PCE)迅速提高到26.1%[1], 但是稳定性始终是限制其发展的瓶颈[2]。与传统硅基太阳能电池相比, PSCs 的一个重要优势在于可通过低温工艺制备柔性器件[3]。柔性钙钛矿太阳能电池(F-PSCs)具有重量轻, 适用于连续卷对卷加工, 以及易于储存、处理、运输和安装等优势, 其在可穿戴、便携式电子产品等众多新兴领域具有巨大的应用潜力[4]。目前, F-PSCs 的最高 PCE 已经达到了 23.6%[5]。高质量的低温电子传输层、空穴传输层和钙钛矿光吸收层对 F-PSCs 至关重要[6]。钙钛矿光吸收层的质量主要取决于晶粒尺寸、陷阱密度、电荷传输、载流子寿命等。另外, 卤化物钙钛矿在反复拉伸或弯曲的情况下, 会形成宏观的薄膜裂纹和微观的晶格变形。钙钛矿薄膜的机械稳定性不佳, 限制了其在柔性器件领域的应用。优化钙钛矿薄膜的脆性和亲水性是提升 F-PSCs 机械稳定性的关键。

最近, 钙钛矿晶体的体相改性已被证明可以有效提高 PSCs 的性能, 高质量钙钛矿薄膜可以最大限度地减少非辐射复合和界面缺陷[7]。聚合物改性, 如琼脂糖(AG)[7]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙二醇、聚(2-乙基-2-恶唑啉)和聚氨酯等, 可以通过改善钙钛矿薄膜生长和缺陷来获得高性能 PSCs。Grätzel 等[8]报道了 PMMA 辅助晶体生长, 进而改善钙钛矿薄膜质量的方法, 其刚性器件获得了 21%的 PCE, 但由于 PMMA 的脆性很大, 该方法不适用于 F-PSCs。针对此问题, Yao 等[9]将软质的聚苯乙烯引入钙钛矿层中, 可有效促进钙钛矿晶体生长, 进而获得表面光滑且致密的钙钛矿薄膜, 并提高了器件的柔韧性, F-PSCs 循环弯曲 1000 次(弯曲半径为 6 mm)后仍可保持初始 PCE 的 90%, 但是 PCE 只有 14.01%。Liu 等[10]通过路易斯碱聚合物 PMMA 与高导电性的多壁碳纳米管结合来钝化钙钛矿薄膜, 以减少薄膜中的陷阱态, 促进电荷从钙钛矿层到空穴层的传输, 并增强柔韧性。其器件的 PCE 达到 18.3%, 且在循环弯曲 1000 次(弯曲半径为 5 mm)后仍可保持初始效率的 80%, 但是还不能满足生产需要。

AG 属于多羟基结构聚合物, 具有良好的柔韧性, 作为异质媒介增塑剂, 容易在钙钛矿晶粒周围形成交联网状结构[7], 从而缓解柔性器件在弯曲过程中造成的内部开裂以及外界水氧的侵蚀, 增强柔性器件的弯曲稳定性和环境稳定性[11], 但 AG 属于软质材料, 无法提升薄膜的机械性能。TiO_2 颗粒表面活性很大, 其表面的羟基可作为刚性骨架与 AG 基质形成氢键, 进一步优化薄膜的机械性能, 从而改善器件的弯曲稳定性。

基于以上考虑, 本研究依次将 AG 以及 TiO_2 引入到 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿层, 并表征添加剂加入前后钙钛矿薄膜的微观形貌、晶体结构、吸光性能、光学带隙、载流子传输性能等。进一步通过 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶红外(FT-IR) 光谱图来研究 AG/TiO_2 与钙钛矿之间的作用机制。对优化前后的 F-PSCs 进行光伏性能、机械以及环境稳定性测试, 探讨 AG 和 TiO_2 共添加对 F-PSCs 光电性能的影响。

1 实验方法

1.1 ITO-PEN 柔性基底的预处理

将 15 mm×15 mm 的氧化铟锡-聚萘二甲酸

(ITO-PEN, 大连七色光)柔性基板依次用洗洁精、去离子水、无水乙醇超声清洗 20~30 min 后, 放置在 80 ℃干燥箱中干燥 8~10 min。ITO-PEN 柔性基板在旋涂 SnO_2 之前用紫外臭氧处理 30 min, 去除表面的有机基团, 减小水接触角。

1.2　SnO_2 电子传输层前驱液的制备

将商业购买的 SnO_2 胶体分散液(氧化锡(IV), 质量分数 15%, Alfa)用去离子水以 1 : 1 的体积比制备 SnO_2 电子传输层前驱液(质量分数 7.5%), 常温磁力搅拌过夜。

1.3　添加琼脂糖的钙钛矿前驱液的制备

分别将 0, 3, 6, 9, 12 mmol/L 的琼脂糖(国药)溶液, 1.2 mol/L 的碘化铅(宝莱特)溶液和甲基碘化铵(宝莱特)溶解于 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, 阿拉丁)与 *N*, *N*-二甲基甲酰胺(DMF, 阿拉丁)的混合溶液(体积比为 1 : 3.33)中, 并在 65 ℃加热搅拌 4 h, 得到添加不同浓度 AG 的钙钛矿前驱液。根据加入 AG 的浓度, 将钙钛矿薄膜编号为 *x*AG-P (*x*=0, 3, 6, 9, 12), 相应钙钛矿太阳能电池编号为 *x*AG-PSC (*x*=0, 3, 6, 9, 12)。

1.4　添加琼脂糖/TiO_2 的钙钛矿前驱液的制备

先配制 0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00 mmol/L TiO_2 纳米颗粒(25 nm, 国药)的 NMP 溶液, 60 ℃搅拌 12 h。另将不同浓度 TiO_2/NMP 溶液加入到 3 mmol/L AG 的钙钛矿前驱液中, 在 65 ℃加热搅拌 6 h, 得到 TiO_2 和 AG 共掺杂的钙钛矿前驱液。根据加入 TiO_2 的浓度, 将钙钛矿薄膜编号为 3AG-*y*TiO_2-P (*y*=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00), 相应钙钛矿太阳能电池编号为 3AG-*y*TiO_2-PSC (*y*=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00)。旋涂前用聚偏氟乙烯(PVDF)疏水性 0.45 μm 孔径的有机过滤器过滤。

1.5　空穴传输层前驱液的制备

将 135 mg 的 2,2′,7,7′-四[*N*, *N*-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9′-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 宝莱特)溶解在 1.5 mL 氯苯(阿拉丁)中, 再向溶液中滴加 54 μL 4-叔丁基吡啶(宝莱特)、31.5 μL 520 mg/mL 双三氟甲基磺酰亚胺锂(Li-TFSI, 宝莱特)的乙腈(阿拉丁)溶液和 16.5 μL 300 mg/mL 三[4-叔丁基-2-(1H-吡唑-1-基)吡啶]钴(III), 三(1,1,1-三氟-*N*-[(三氟甲基)磺酰基]甲烷磺酰胺盐)(FK209, 优选科技)的乙腈(阿拉丁)溶液, 得到空穴传输层前驱液, 常温磁力搅拌过夜。

1.6　器件的组装

在臭氧处理后的 ITO-PEN 上以 4000 r/min 的转速旋涂 SnO_2 前驱液 30 s, 并以 150 ℃加热 30 min; 在 SnO_2 电子传输层上以 5000 r/min 的转速旋涂钙钛矿前驱液 30 s, 并在第 6 s 滴加 300 μL 乙酸乙酯反溶剂, 之后以 105 ℃加热 15 min; 将 90 mg/mL 的空穴传输层前驱液以 4000 r/min 的转速在钙钛矿层上旋涂 20 s; 干燥氧化后在真空中蒸镀 100 nm Ag 电极, 压力~5×10^{-4} Pa。制备器件的有效面积为 0.1657 cm^2。

2　结果与讨论

2.1　琼脂糖改性钙钛矿的微观形貌、晶体结构及光学性能

采用扫描电子显微镜(SEM)观察 AG 加入钙钛矿前后表面形貌变化。图 1(a~e)显示了在 ITO-PEN/SnO_2 上沉积的不同浓度 AG 的钙钛矿薄膜的 SEM 照片。0AG-P 表面平整, 晶界明显; 而其他样品几乎看不到晶界, 致密无针孔且完全覆盖了 SnO_2 基底。3AG-P 表面稍微平整、致密、无晶界, 有利于电子的传输。随着 AG 浓度增大, 钙钛矿薄膜表面的粗糙度增加, 出现凸起的钙钛矿晶粒。这是因为 AG 含量低时, 在结晶过程中可以填充钙钛矿薄膜空隙, 使得钙钛矿薄膜更加致密; 而 AG 含量过高时, 会增加钙钛矿前驱液的黏稠度, 大量 AG 分子包裹钙钛矿晶体, 使钙钛矿晶粒发生团聚, 导致表面粗糙度增加[12]。

为了更深入地了解 AG 对钙钛矿晶体形成的影响, 采用 XRD 研究未添加与添加 AG 的钙钛矿薄膜之间的差异。图 1(f)为 *x*AG-P (*x*=0, 3, 6, 9, 12)的 XRD 图谱。它们在 2θ=14.25°、28.61°、32.04°和 37.91°处均显示出较强的衍射峰, 对应于四方相钙钛矿的(110)、(220)、(310)和(321)晶面[13], 说明加入 AG 后, 钙钛矿的晶体结构没有改变。如表 S1 所示, 与 0AG-P 相比, 3AG-P 薄膜的半峰宽减小, 表明 AG 此时已影响钙钛矿的结晶, 促使钙钛矿薄膜结晶度增大[7]。良好的结晶质量对于高性能 F-PSCs 十分重要[14]。此外, 随着 AG 浓度增大, 钙钛矿特征峰的强度稍微降低, 这是由于高浓度的 AG 分子裹覆在钙钛矿晶体的表面, 造成钙钛矿晶粒团聚, 不利于形成平整致密的钙钛矿薄膜[15]。

UV–Vis 吸收光谱可进一步探究 AG 对钙钛矿薄膜吸光性能的影响, 结果如图 1(g)所示。与 0AG-P 薄膜相比, *x*AG-P (*x*=3, 6, 9, 12)薄膜在 400~800 nm 吸光范围内表现出更高的吸光度。随着 AG 浓度增大, 钙钛矿薄膜的吸光度增大, 这可能归因于 AG 分子较强的光捕获能力以及粗糙的钙钛矿表面形成的光散射效应有利于光捕获[4,9]。由 UV–Vis 光谱图转换计算得到的 Tauc 图谱(图 1(h))可知, 未改性钙

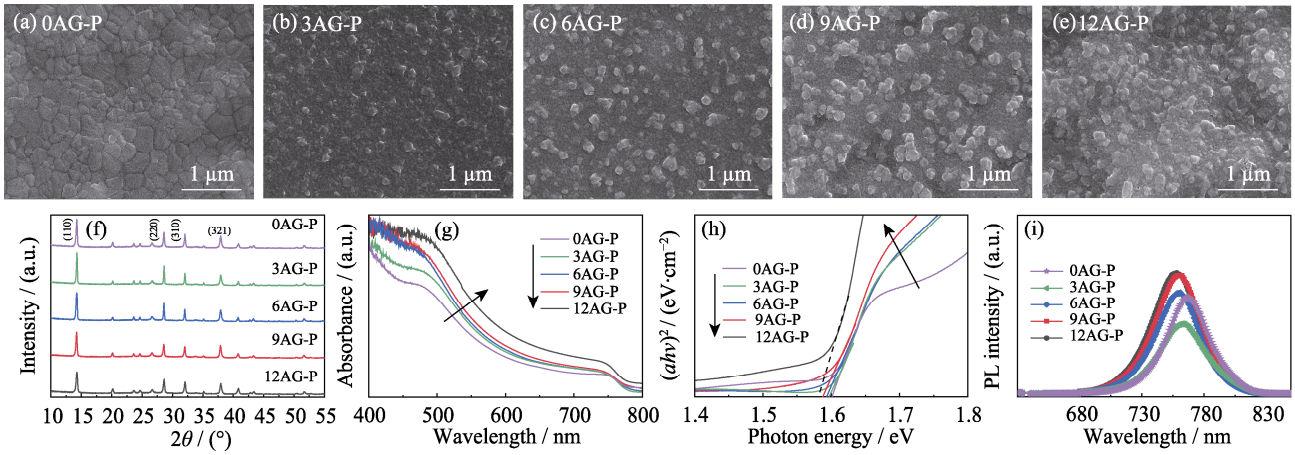

图 1 在 ITO-PEN/SnO_2 上沉积的 *x*AG-P (*x*=0, 3, 6, 9, 12)薄膜的形貌、晶体结构和光学特性

Fig. 1 Morphologies, crystal structure and optical properties of *x*AG-P (*x*=0, 3, 6, 9, 12) films deposited on ITO-PEN/SnO_2
(a-e) SEM images; (f) XRD patterns; (g) UV–Vis absorption spectra; (h) Tauc plots;
(i) Photoluminescence emission
Colorful figures are available on website

钛矿薄膜的带隙约为 1.601 eV, 随着 AG 浓度增大, 吸收带边蓝移, 带隙变小。*x*AG-P (*x*=3, 6, 9, 12)薄膜的带隙分别为 1.598、1.593、1.588 和 1.581 eV, 带隙变化可归因于结构畸变, 其来源于 AG 与 $MAPbI_3$(MA: 甲胺)基团之间的氢键作用[16]。

稳态光致发光(PL)光谱图可反映钙钛矿薄膜的载流子传输情况。由图 1(i)可知, 与 0AG-P 相比, 3AG-P 的猝灭效果明显增强。但随着 AG 浓度增大, 钙钛矿薄膜的猝灭效果随之减弱, 说明少量 AG 有利于 SnO_2/钙钛矿薄膜之间传输和提取电子, 而过量 AG 由于绝缘特性导致电子的传输能力减弱[12]。加入 AG 后, 钙钛矿的 PL 峰发生蓝移, 这归因于 AG 分子填充了钙钛矿薄膜的晶界, 导致钙钛矿层缺陷减少, 降低了钙钛矿薄膜的非辐射复合。随着 AG 浓度增大, PL 峰的位移变化不大[17]。

2.2 琼脂糖与钙钛矿相互作用机制

XPS 可确定 AG 和钙钛矿之间的相互作用。图 2(a~e)显示了 $MAPbI_3$ 薄膜随着 AG 浓度变化的 C1s、Pb4f、I3d、N1s 和 O1s XPS 光谱图。图 2(a)中, 未改性的 $MAPbI_3$ 在较低结合能(284.8 eV)处的峰归因于表面污染(C–C 键), 在较高结合能(286.5 eV)处的峰归因于 $CH_3NH_3^+$的 C–N 键[18]。图 2(b)中, 0AG-P 薄膜中在 138.1 和 143.1 eV 处的峰归属于铅离子的 $Pb4f_{7/2}$ 和 $Pb4f_{5/2}$ 轨道。图 2(c)中 619.4 和 630.9 eV 处的峰归属于碘离子的 $I3d_{5/2}$ 和 $I3d_{3/2}$ 轨道。图 2(d)中, 402.3 eV 处的峰归属于 N1s 轨道。图 2(e)中, 532.1 eV 的峰归属于 PbO 的 O1s 轨道[7], 加入 AG 后, PbO 峰消失, 说明 AG 阻止了钙钛矿降解, 进而提升了器件的环境稳定性。同时在 533.1 eV 处出现的新峰归属于 AG 的 O1s 轨道。与 AG 结合后, 钙钛矿的 C1s、Pb4f、I3d、N1s 和 O1s 都向结合能较低的位置移动, 说明 AG 与钙钛矿之间存在化学相互作用[19]。

FT-IR 检测可确定 AG 添加剂在钙钛矿薄膜沉积过程中的作用。图 2(f)为 AG、0AG-P、3AG-P 薄膜的 FT-IR 光谱图。AG 在 3444、1076 cm^{-1} 处的特征峰分别归因于–OH、C–O–C 键的伸缩振动[15]。$MAPbI_3$ 在 1452 cm^{-1} 处的峰归因于 N–H 键的伸缩振动[20]。如表 S2 所示, 当 AG 与 $MAPbI_3$ 结合时, 随着 AG 的加入, N–H 峰出现轻微蓝移, 这可能源于 AG 中

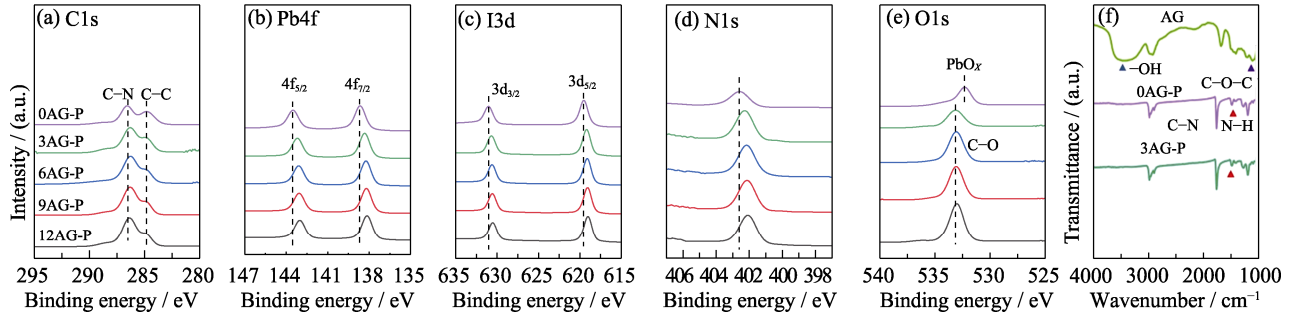

图 2 *x*AG-P (*x*=0, 3, 6, 9, 12)薄膜的(a) C1s, (b) Pb4f, (c) I3d, (d) N1s, (e) O1s XPS 光谱图和(f) AG, 0AG-P, 3AG-P 薄膜的 FT-IR 光谱图

Fig. 2 (a) C1s, (b) Pb4f, (c) I3d, (d) N1s, and (e) O1s XPS spectra of *x*AG-P (*x*=0, 3, 6, 9, 12) films, and
(f) FT-IR spectra of AG, 0AG-P, and 3AG-P films

C–O–C 基团与 $MAPbI_3$ 中 $CH_3NH_3^+$ 基团之间的氢键作用以及 AG 中–OH 基团与 $MAPbI_3$ 中 I^- 之间的相互作用[7]。

$MAPbI_3$ 中的 $CH_3NH_3^+$ 和 I^- 与 AG 中的–OH 和 C–O–C 基团的相互作用促使 AG 分子在钙钛矿晶粒周围形成有机网络, 增强钙钛矿薄膜的疏水性, 防止水分和氧气的侵蚀。同时, AG 在结晶过程中填充到钙钛矿薄膜的空隙中, 使钙钛矿薄膜更紧凑, 可以抑制缺陷和陷阱, 降低漏电流[21]。另外, 循环弯曲器件会损坏钙钛矿薄膜, 导致在晶界处形成裂纹并造成晶体结构变形。AG 可作为钙钛矿薄膜的增塑剂, 在钙钛矿晶粒周围形成有机网络结构, 从而在弯曲过程中缓解钙钛矿薄膜内部发生开裂的问题, 使钙钛矿薄膜在弯曲情况下表现出更好的机械稳定性。

2.3　琼脂糖改性钙钛矿柔性器件的光伏性能和稳定性

本研究对比了基于不同浓度 AG 改性的 $MAPbI_3$ 薄膜的 F-PSCs 光伏性能(AM 1.5G, 100 mW·cm^{-2}), 器件结构为 ITO-PEN/SnO_2/*x*AG-P(*x*=0, 3, 6, 9, 12)/Spiro-OMeTAD/Ag。如图 3(a)和表 S3 所示, 未改性 $MAPbI_3$ 对照器件的 PCE 为 15.17%, 电流密度(J_{sc})为 19.66 mA·cm^{-2}, 开路电压(V_{oc})为 1.09 V, 填充因子(FF)为 70.58%。当添加 3 mmol/L 的 AG 时, 柔性器件的 PCE 增加到 17.30%, J_{sc} 为 22.89 mA·cm^{-2}, V_{oc} 为 1.06 V, FF 为 71.12%。器件光电性能提升归因于钙钛矿成膜质量得到改善[22], 其中 J_{sc} 增加尤为明显, 这是由于 AG 提高了钙钛矿结晶度, 而 V_{oc} 略微下降可能是制备器件的差异造成的[23]。随着 AG 浓度继续增大, PCE 反而降低, 这是由于掺入过量的 AG 会造成钙钛矿前驱液黏稠度增大, 钙钛矿薄膜在退火过程出现团聚而使表面更加粗糙, 界面接触不良, 串联电阻和电荷传输势垒增大, 这不利于载流子传输, 从而造成界面复合严重。且 AG 过量可能会形成较厚的绝缘层, 阻碍电荷传输, 导致自由载流子复合和光电流损失[4]。而微量的 AG 会嵌入到钙钛矿薄膜的晶界处, 与钙钛矿形成交联网络结构, 优化电子接触, 减少晶界处的缺陷, 降低电荷复合率, 进而增强 J_{sc} 和 FF[24]。外量子效率(EQE)光谱图可以进一步验证 AG 改善了 F-PSCs 的 J_{sc} (图 3(b))。其结果与 *J*–*V* 曲线一致, 即加入微量 AG 有利于电荷传输, 从而增大 J_{sc}。

钙钛矿薄膜中的陷阱态密度可以通过载流子纯电子器件(FTO/SnO_2/*x*AG-P(*x*=0, 3, 6, 9, 12)/PCBM/Ag)的暗电流–电压(*I*-*V*)特性曲线来评估[10]。图 3(c)为基于 *x*AG-P(*x*=0, 3, 6, 9, 12)纯电子器件的 *I*-*V* 曲线。电流与低偏置电压下的电压呈线性相关, 存在欧姆响应。当偏置电压超过陷阱填充极限电压(V_{TFL})时, 电流急剧增大, 表明陷阱态已被完全填充。陷阱态密度(N_t)可按下式计算:

$$N_t = 2\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r V_{TFL}}{eL^2} \tag{1}$$

其中, ε_0 为真空介电常数(ε_0=8.854×10^{-12} F/m), ε_r 为 $MAPbI_3$ 的相对介电常数(ε_r=28.8), *e* 为元电荷(*e*=1.6×10^{-19} C), *L* 为 $MAPbI_3$ 薄膜的厚度。根据公式计

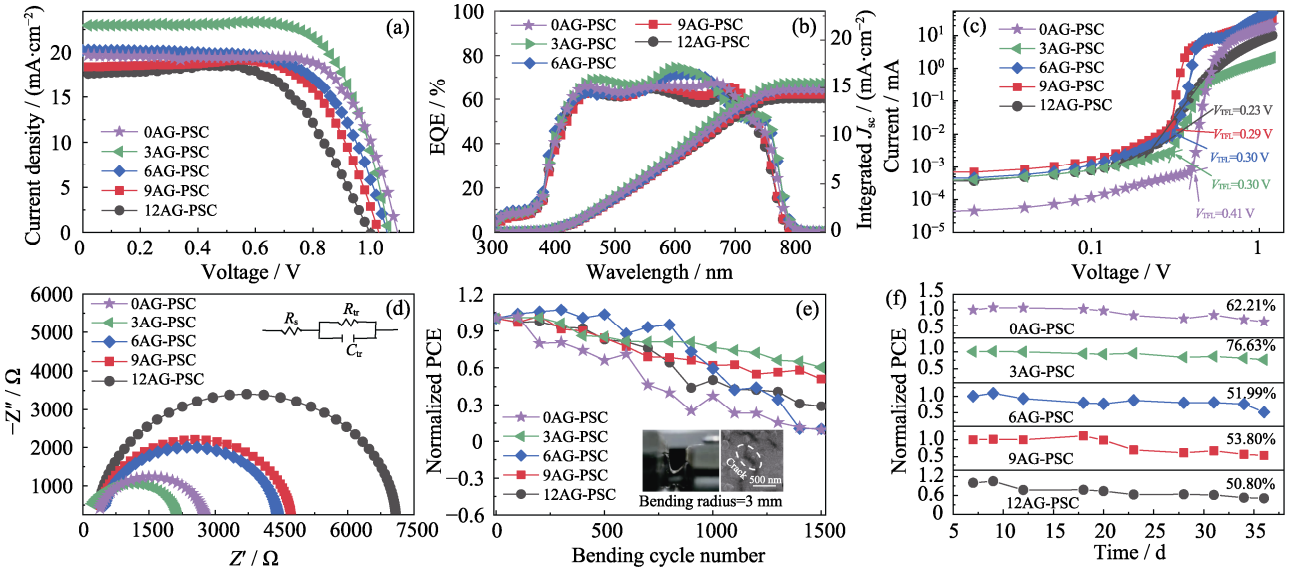

图 3　*x*AG-PSC (*x*=0, 3, 6, 9, 12)的光伏性能和稳定性

Fig. 3　Photovoltaic performance and stability of *x*AG-PSC (*x*=0, 3, 6, 9, 12)

(a) *J*–*V* curves; (b) External quantum efficiency (EQE) curves; (c) *I*–*V* plots based on space charges limit current model; (d) Nyquist plots; (e) Bending stability; (f) Environmental stability

Colorful figures are available on website

算, 0AG-P 薄膜的陷阱态密度为 1.07×10^{16} cm^{-3}。随着 AG 浓度增大, AG-P 薄膜的陷阱态密度有所减小, 12AG-P 薄膜的陷阱态密度降低到 5.98×10^{15} cm^{-3}。0AG-P 薄膜的晶界过多, 会导致浅陷阱和沿晶界发生严重的电子-空穴复合[25]。添加 AG 后, AG 分子会填充 $MAPbI_3$ 薄膜的间隙和空隙, 减少晶界, 使得 $MAPbI_3$ 薄膜更加致密, 进而抑制缺陷和缺陷位点, 降低产生漏电流的概率。

电化学阻抗谱图(EIS)可探测 F-PSCs 中电荷转移和复合动力学。图 3(d)显示了在黑暗和施加偏压(−1 V)条件下测量 *x*AG-PSC(*x*=0, 3, 6, 9, 12)的 Nyquist 曲线。所有器件均表现为一个半圆, 对应器件的传输电阻(R_{tr})[26]。3AG-PSC 的 R_{tr} (2191 Ω)比 0AG-PSC 的 R_{tr} (2457 Ω)更小, 这说明过低的陷阱态密度可有效地减少电荷复合损失, 表现出更有效的电荷传输能力[27]。随着 AG 浓度继续增大, 柔性器件的 R_{tr} 逐渐增大, 12AG-PSC 的 R_{tr} 增加至 6788 Ω, 说明过量的 AG 表现出杂质绝缘特征, 会阻碍电荷传输, 降低薄膜质量, 且粗糙的钙钛矿表面增大了电子-空穴复合概率, 导致器件性能降低[24]。

弯曲性能是评价柔性电子器件的关键测试之一。AG 可作为增塑剂来提高钙钛矿薄膜的弯曲稳定性。本研究对 *x*AG-PSC (*x*=0, 3, 6, 9, 12)进行了 1500 次循环弯曲测试(弯曲半径 3 mm)。图 3(e)是对应的弯曲性能测试曲线。循环弯曲后, 0AG-PSC 只保留了初始 PCE 的 9.32%, 而 3AG-PSC 可保留初始 PCE 的 60.24%。软质 AG 分子填充晶界, 可以缓冲钙钛矿晶粒在机械应力下的压缩, 降低钙钛矿薄膜的脆性, 从而提高了钙钛矿薄膜的弯曲稳定性[23,28]。另外, 本研究比较了 *x*AG-PSC (*x*=0, 3, 6, 9, 12) 的环境稳定性, 结果如图 3(f)所示。在环境空气(温度(25±5) ℃, 相对湿度>70%)、无封装条件下储存 36 d 后, 0AG-PSC 保留了初始 PCE 的 62.21%, 而 3AG-PSC 保留了初始 PCE 的 76.63%。这说明微量 AG 填充钙钛矿薄膜的晶界并与钙钛矿晶粒形成交联网络结构后, 可固定 $MAPbI_3$ 晶粒, 防止 $MAPbI_3$ 降解, 抑制晶界处水氧渗透, 使 $MAPbI_3$ 薄膜具有更好的疏水性, 相应柔性器件具有更高的长期稳定性。

以上研究证明, 微量的 AG 对器件的光伏性能和稳定性均有一定的改善。AG 属于软质材料, 有助于改善钙钛矿薄膜的柔性, 但对增加薄膜的机械性能方面效果欠佳。无机金属氧化物纳米颗粒表面含有丰富的羟基, 具有较高的表面活性。以无机金属氧化物中的 TiO_2 为例, 虽然常用作器件中的电子传输层, 但其具有路易斯酸特性, 可与聚合物形成配合物, 进一步提高器件的刚度和离子电导率[29-30]。同时, 利用 TiO_2 电子传输特性改善电荷分离, 最终达到改善柔性器件弯曲稳定性的目的[31]。以下研究基于 3AG-P, 采用无机金属氧化物 TiO_2 纳米颗粒作为添加剂, 探究其浓度对钙钛矿薄膜性能、柔性器件光伏性能和稳定性的影响。

2.4 TiO_2 纳米颗粒改性 AG-$MAPbI_3$ 薄膜的物理性能

SEM 照片显示了 3 mmol/L AG 和不同浓度 TiO_2 共同添加的钙钛矿薄膜的形貌变化, 如图 4(a~e)所示。可观察到所有的钙钛矿薄膜均致密无晶界且全覆盖了 SnO_2 基底。随着 TiO_2 浓度增大, 钙钛矿薄膜表面的晶粒逐渐变小, 这可能是由于 TiO_2 纳米颗粒提供额外的成核位点, 在钙钛矿薄膜上均匀触发异相成核, 而晶核过多干扰了钙钛矿薄膜的生长[24]。

图 4(f)为 3AG-*y*TiO_2-P (*y*=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00)薄膜的 XRD 图谱。所有薄膜均在 2θ=14.08°、28.44°、31.92°和 37.80°处有衍射峰, 对应 $MAPbI_3$。如表 S4 所示, 加入 TiO_2 后, 衍射峰的半峰宽发生变化, 这意味着 TiO_2 同样影响了钙钛矿结晶, 改变了钙钛矿薄膜质量[28]。

采用 UV–Vis 吸收光谱研究 TiO_2 对 3AG-*y*TiO_2-P (*y*=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00)薄膜吸光性能的影响, 如图 4(g)所示。在可见光范围内, 所有薄膜显示出相似的吸光强度, 且吸收光谱的吸收起始点相似, 表明加入 TiO_2 不会改变钙钛矿薄膜的带隙[24]。

图 4(h)显示了沉积在 ITO-PEN/SnO_2 基底上 3AG-*y*TiO_2-P (*y*=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00)薄膜的稳态 PL 光谱。结果表明, 3AG-0TiO_2-P 和 3AG-0.75TiO_2-P 薄膜显示出相似且较强的荧光猝灭效果, 随着 TiO_2 浓度增大, 荧光猝灭效果减弱。这意味着微量的 TiO_2 在减少辐射复合和改善钙钛矿的电子提取方面具有积极作用, TiO_2 纳米颗粒过多, 可能会形成团聚, 不利于从钙钛矿层提取光生电子以及将其传输到电子传输层。

通过 FT-IR 光谱研究 TiO_2 纳米颗粒在 AG-P 薄膜沉积过程中的作用, 如图 4(i)和表 S5 所示。TiO_2 在~3415 cm^{-1} 显示特征吸收峰, 这归因于 TiO_2 表面–OH 基团的伸缩振动。当添加 TiO_2 后, AG 分子的 C–O–C 和–OH 基团, $MAPbI_3$ 的 C–H 和 N–H 基团的特征峰蓝移。这表明 TiO_2 表面的–OH 基团与 AG 分子的 C–O–C 基团形成了络合物。同时 TiO_2 表面的–OH 基团可与钙钛矿中的 $CH_3NH_3^+$基团形成氢键,

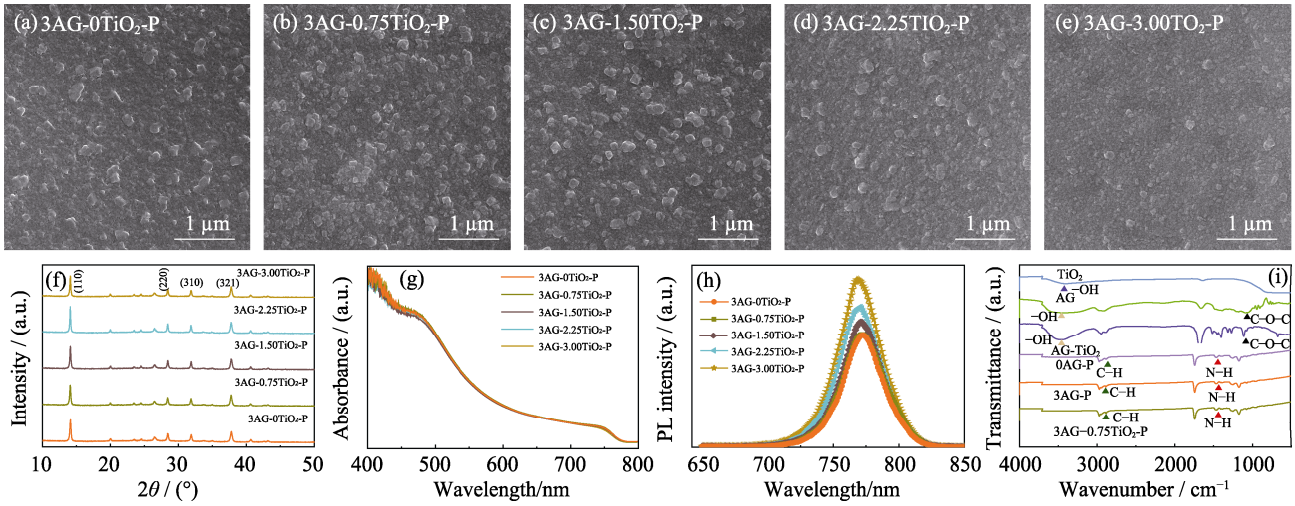

图 4　在 ITO-PEN/SnO_2 上沉积的 3AG-$y$$TiO_2$-P ($y$=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00)薄膜的形貌、晶体结构和光学特性

Fig. 4　Morphologies, crystal structure, and optical properties of 3AG-$y$$TiO_2$-P ($y$=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00) films deposited on ITO-PEN /SnO_2

(a-e) SEM images; (f) XRD patterns; (g) UV-Vis absorption spectra; (h) Photoluminescence emission spectra; (i) FT-IR spectra of TiO_2, AG, AG-TiO_2, 0AG-P, 3AG-P, and 3AG-0.75TiO_2-P films

Colorful figures are available on website

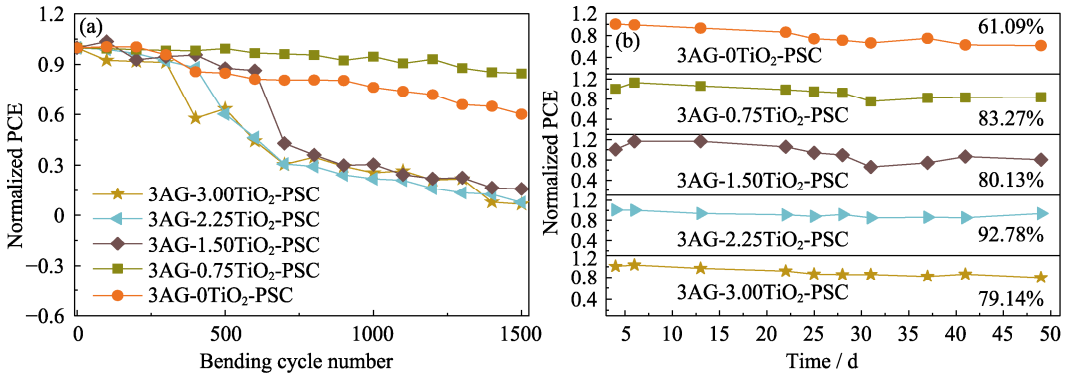

图 5　3AG-$y$$TiO_2$-PSC ($y$=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00)的(a)弯曲稳定性和(b)环境稳定性

Fig. 5　(a) Bending stability and (b) environmental stability of 3AG-$y$$TiO_2$-PSC ($y$=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00)

Colorful figures are available on website

稳固钙钛矿晶体。在 3AG-0.75TiO_2-P 薄膜中 TiO_2 表面的–OH 会与 AG 分子的链段形成络合物，防止钙钛矿被水氧侵蚀，抑制钙钛矿薄膜中的离子迁移。另外，TiO_2 还可降低 AG 分子的结晶度，稳固钙钛矿晶体，防止钙钛矿晶体解体，起到释放机械应力的作用。

2.5　TiO_2 纳米颗粒改性 AG-$MAPbI_3$ 薄膜的器件稳定性

本研究对 3AG-$y$$TiO_2$-PSC ($y$=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00) 进行了 1500 次循环弯曲测试 (弯曲半径 3 mm)，如图 5(a)所示。测试结果表明，3AG-0TiO_2-PSC 只保留了初始 PCE 的 60.24%，3AG-0.75TiO_2-PSC 可保留初始 PCE 的 84.73%。这表明微量 TiO_2 纳米颗粒与微量 AG 分子的相互作用更有助于改善器件的弯曲稳定性。同时还比较了 3AG-$y$$TiO_2$-PSC ($y$=0, 0.75, 1.50, 2.25, 3.00)的环境稳定性，如图 5(b)所示。在环境空气(温度(25±5) ℃，相对湿度>70%)、无封装条件下储存 49 d 后，3AG-0TiO_2-PSC 仅保留了初始 PCE 的 61.09%，而 3AG-0.75TiO_2-PSC 仍可保留初始 PCE 的 83.27%。这是因为添加适量 AG 和 TiO_2 可在改善钙钛矿结晶的同时钝化缺陷，从而提高了器件的环境稳定性[28]。

3　结论

本研究主要通过对钙钛矿薄膜进行体相改性，探究 AG 改性剂和 AG/TiO_2 复合改性剂对钙钛矿薄膜的形貌、晶体结构、光电性能以及 F-PSCs 光伏性能和稳定性的影响。$MAPbI_3$ 钙钛矿前驱液中加入微量(3 mmol/L)AG 后，AG 分子在结晶过程中会填充钙钛矿薄膜的空隙，在钙钛矿晶粒周围形成有机网络结构，使钙钛矿薄膜更紧密，缺陷减少，有利

于电荷传输, 同时增强了钙钛矿薄膜的疏水性以及柔韧性。在循环弯曲 1500 次(弯曲半径为 3 mm)后, 0AG-PSC 只保留初始 PCE(15.17%)的 9.32%, 而 3AG-PSC 可保留初始 PCE(17.30%)的 60.24%, 3AG-0.75TiO_2-PSC 保留了初始 PCE 的 84.73%。在环境空气(温度(25±5) ℃, 相对湿度>70%)、无封装条件下储存 36 d 后, 0AG-PSC 只保留了初始 PCE 的 62.21%, 3AG-PSC 仍可保留初始 PCE 的 76.63%。在同样条件下放置 49 d 后, 3AG-0.75TiO_2-PSC 仍可保留初始 PCE 的 83.27%。添加适量 TiO_2 进一步改善了 F-PSCs 的弯曲和环境稳定性。本工作为提高钙钛矿薄膜稳定性提供了一条新途径, 有利于高效、稳定的柔性钙钛矿太阳能电池的发展。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 https://doi.org/10.15541/jim20230532 查看。

参考文献:

[1] The National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart. (2023-07-10)[2024-01-17]. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

[2] FANG W, SHEN L, LI H, *et al*. Effect of film formation processes of NiO_x mesoporous layer on performance of perovskite solar cells with carbon electrodes. *J. Inorg. Mater.*, 2023, **38(9):** 1103.

[3] LUO Q, MA H, HOU Q, *et al.* All-carbon-electrode-based endurable flexible perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28(11):** 1706777.

[4] WEI J, GUO F, WANG X, *et al.* SnO_2-in-polymer matrix for high-efficiency perovskite solar cells with improved reproducibility and stability. *Adv. Mater.*, 2018, **30(52):** 1805153.

[5] LI M, ZHOU J, TAN L, *et al.* Multifunctional succinate additive for flexible perovskite solar cells with more than 23% power-conversion efficiency. *The Innovation*, 2022, **3(6):** 100310.

[6] ZHU C T, YANG Y, LIN F Y, *et al.* Electrodeposited transparent PEDOT for inverted perovskite solar cells: improved charge transport and catalytic performances. *Rare Metals*, 2021, **40(9):** 2402.

[7] YANG Y, CHEN T, PAN D, *et al.* $MAPbI_3$/agarose photoactive composite for highly stable unencapsulated perovskite solar cells in humid environment. *Nano Energy*, 2020, **67:** 104246.

[8] BI D, YI C, LUO J, *et al.* Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nat. Energy*, 2016, **1(10):** 16142.

[9] YAO Z, QU D, GUO Y, *et al.* Grain boundary regulation of flexible perovskite solar cells *via* a polymer alloy additive. *Org. Electron.*, 2019, **70:** 205.

[10] LIU C, SUN J, JIANG X F, *et al.* A universal tactic of using Lewis-base polymer-CNTs composites as additives for high performance cm^2-sized and flexible perovskite solar cells. *Science China Chemistry*, 2021, **64(2):** 281.

[11] WANG P C, GOVINDAN V, CHIANG C H, *et al.* Room-temperature-processed fullerene/TiO_2 nanocomposite electron transporting layer for high-efficiency rigid and flexible planar perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2020, **4(10):** 2000247.

[12] CHANG C Y, CHU C Y, HUANG Y C, *et al.* Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7(8):** 4955.

[13] GAO L L, LIANG L S, SONG X X, *et al.* Preparation of flexible perovskite solar cells by a gas pump drying method on a plastic substrate. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(10):** 3704.

[14] ZHOU X, ZHANG Y, KONG W, *et al.* Crystallization manipulation and morphology evolution for highly efficient perovskite solar cell fabrication *via* hydration water induced intermediate phase formation under heat assisted spin-coating. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6(7):** 3012.

[15] ZONG Y, ZHOU Y, ZHANG Y, *et al.* Continuous grain-boundary functionalization for high-efficiency perovskite solar cells with exceptional stability. *Chem*, 2018, **4(6):** 1404.

[16] ZHAO Z, XU W, PAN G, *et al.* Enhancing the exciton emission of $CsPbCl_3$ perovskite quantum dots by incorporation of Rb^+ ions. *Mater. Res. Bull*, 2019, **112:** 142.

[17] MEI H, WU Y, WANG C, *et al.* Synergistic engineering of bromine and cetyltrimethylammonium chloride molecules enabling efficient and stable flexible perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8(37):** 19425.

[18] SUN Q, FASSL P, BECKER‐KOCH D, *et al.* Role of microstructure in oxygen induced photodegradation of methylammonium lead triiodide perovskite films. *Adv. Energy. Mater*, 2017, **7(20):** 1700977.

[19] LI Y, LU K, LING X, *et al.* High performance planar-heterojunction perovskite solar cells using amino-based fulleropyrrolidine as the electron transporting material. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(26):** 10130.

[20] YANG J, HONG Q, YUAN Z, *et al.* Unraveling photostability of mixed cation perovskite films in extreme environment. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, **6(20):** 1800262.

[21] LI M, YANG Y G, WANG Z K, *et al*. Perovskite grains embraced in a soft fullerene network make highly efficient flexible solar cells with superior mechanical stability. *Adv. Mater.*, 2019, **31(25):** 1901519.

[22] ZHANG F, XIAO C X, CHEN X H, *et al*. Self-seeding growth for perovskite solar cells with enhanced stability. *Joule*, 2019, **3(6):** 1452.

[23] THIESBRUMMEL J, PEÑA-CAMARGO F, BRINKMANN K O, *et al*. Understanding and minimizing V_{OC} losses in all-perovskite tandem photovoltaics. *Adv. Energy Mater*, 2023, **13(3):** 2202674.

[24] WANG C, SONG Z, ZHAO D, *et al.* Improving performance and stability of planar perovskite solar cells through grain boundary passivation with block copolymers. *Solar RRL*, 2019, **3(9):** 1900078.

[25] NGUYEN B P, KIM G Y, JO W, *et al.* Trapping charges at grain boundaries and degradation of $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ perovskite solar cells. *Nanotechnology*, 2017, **28(31):** 315402.

[26] WALI Q, IQBAL Y, PAL B, *et al.* Tin oxide as an emerging electron transport medium in perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2018, **179:** 102.

[27] LEIJTENS T, EPERON G E, BARKER A J, *et al.* Carrier trapping and recombination: the role of defect physics in enhancing the open circuit voltage of metal halide perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9(11):** 3472.

[28] HUANG Z, HU X, LIU C, *et al.* Nucleation and crystallization control *via* polyurethane to enhance the bendability of perovskite solar cells with excellent device performance. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27(41):** 1703061.

[29] CAPIGLIA C, MUSTARELLI P, QUARTARONE E, *et al*. Effects of nanoscale SiO_2 on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 1999, **118(1/2):** 73.

[30] SCROSATI B, CROCE F, PERSI L. Impedance spectroscopy study of PEO-based nanocomposite polymer electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147(5):** 1718.

[31] HAN H, LIU W, ZHANG J, *et al.* A hybrid poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride)/TiO_2 nanoparticle solid‐state redox electrolyte for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15(12):** 1940.

补充材料:

有机–无机共添加增强柔性钙钛矿太阳能电池机械弯曲及环境稳定性能

陈 甜[1], 罗 媛[1], 朱 刘[2,3], 郭学益[1], 杨 英[1]

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 广东先导稀材股份有限公司, 清远 511500; 3. 广东省高性能薄膜太阳能材料企业重点实验室, 清远 511517)

S1　钙钛矿薄膜的表征手段

采用场发射电子扫描电镜(FE-SEM, TESCAN MIRA4, Oxford ULTIM-max 40)表征钙钛矿薄膜表面形貌, 操作电子束加速电压为 20 keV。通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku-TTRⅢ, 日本)表征钙钛矿的物相组成、晶体取向等, 操作电压 40 kV, 电流 60 mA, 扫描范围 2θ=5°~80°。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, 美国)表征薄膜的元素组成、化学键和化学状态等。采用紫外–可见光光谱仪(UV–Vis, Hitachi, 日本)研究钙钛矿薄膜吸光性能, 扫描范围为 300~1100 nm。采用傅里叶红外光谱仪(Nexus 670, 美国)表征钙钛矿薄膜的表面基团, 扫描范围 300~4000 cm^{-1}。采用具有 466 nm 脉冲的全功能型荧光光谱仪(FLS1000, Edinburgh, 英国)测量钙钛矿薄膜的光致发光结果, 定性分析钙钛矿层界面的载流子复合和荧光猝灭性能。

S2　柔性钙钛矿太阳能电池的性能表征

上述制备的柔性钙钛矿太阳能电池的电流密度–电压(*J–V*)特性曲线采用软件(TIS-KA6000, 光焱科技, 中国)和稳态太阳光模拟器(SS-F5-AAA, 光焱科技, 中国)组合测试得到, 电池的测试光强为 AM1.5G(100 $mW\cdot cm^{-2}$), 通过使用标准 SRC-2020 硅太阳能电池来校准太阳光强度。*J–V* 曲线的测试范围为−0.1~1.2 V, 扫描速率为 50 mV/s。通过柔性电动滑台(57HS56-3004-001, 中国)和精密柔性测试夹具(2021-1021)进行器件的循环弯曲测试, 弯曲半径为 3 mm。器件的稳定性测试在环境空气下(温度(25±5) ℃, 相对湿度>70%)进行。采用电化学交流阻抗(EIS, PGSTAT302N, Metrom, AUT86802, 瑞士)对器件界面载流子传输过程进行表征, 测试条件为暗态下施加–1.0 V 偏压, 测试频率范围 10^{-1}~10^{5} Hz, 等效电路图是通过ZSimDemo软件拟合得到的。采用空间电荷限制电流(SCLC)方法对钙钛矿薄膜的缺陷态密度进行计算, 测试结构为 FTO/ETL/Perovskite/PCBM/ Ag 纯电子器件。采用交流模式下的电池测试系统(7-SCSpec, LTD, 中国)检测琼脂糖和 TiO_2 纳米颗粒对钙钛矿太阳能电池外量子效率(EQE)的影响, 波长范围 400~800 nm。

表 S1　不同浓度琼脂糖改性 $MAPbI_3$ 薄膜的 XRD 特征峰半峰宽信息/(°)

Table S1　FWHM of XRD peaks of $MAPbI_3$ films modified with different agarose concentrations/(°)

Sample	$FWHM_{(110)}$	$FWHM_{(220)}$	$FWHM_{(310)}$	$FWHM_{(321)}$
0AG-P	0.220	0.183	0.196	0.271
3AG-P	0.165	0.136	0.149	0.257
6AG-P	0.210	0.146	0.156	0.261
9AG-P	0.208	0.199	0.156	0.260
12AG-P	0.239	0.221	0.223	0.276

表 S2　AG、0AG-P 和 3AG-P 主要官能团的 FT-IR 伸缩振动峰位信息

Table S2　Stretching vibration peaks corresponding to the main functional groups of AG, 0AG-P abd 3AG-P

Sample	ν_{C-O-C}/cm^{-1}	ν_{O-H}/cm^{-1}	ν_{N-H}/cm^{-1}
AG	1076	3444	
0AG-P			1452
3AG-P			1454

表 S3　不同浓度琼脂糖改性 $MAPbI_3$ 薄膜的 F-PSCs 光电性能参数

Table S3　Photoelectric performance parameters of F-PSCs based on $MAPbI_3$ films with different agarose concentrations

Sample	$J_{sc}/(mA\cdot cm^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
0AG-PSC	19.66	1.09	70.58	15.17
3AG-PSC	22.89	1.06	71.12	17.30
6AG-PSC	20.17	1.06	64.18	13.65
9AG-PSC	18.31	1.03	68.45	12.86
12AG-PSC	17.53	1.00	64.35	11.20

表 S4 不同浓度 TiO_2 改性 $MAPbI_3$ 薄膜的 XRD 特征峰半峰宽信息/(°)

Table S4 FWHM of XRD peaks of $MAPbI_3$ films modified with different concentrations of TiO_2/(°)

Sample	$FWHM_{(110)}$	$FWHM_{(220)}$	$FWHM_{(310)}$	$FWHM_{(321)}$
3AG-0TiO_2-P	0.165	0.136	0.149	0.257
3AG-0.75TiO_2-P	0.188	0.183	0.196	0.255
3AG-1.50TiO_2-P	0.169	0.193	0.189	0.263
3AG-2.25TiO_2-P	0.146	0.169	0.174	0.254
3AG-3.00TiO_2-P	0.161	0.179	0.189	0.246

表 S5 TiO_2, AG, TiO_2-AG, 0AG-P, 3AG-P 和 3AG-0.75TiO_2-P 主要官能团的 FT-IR 伸缩振动峰位信息

Table S5 Stretching vibration peaks corresponding to the main functional groups of TiO_2, AG, TiO_2-AG 0AG-P, 3AG-P and 3AG-0.75TiO_2-P

Sample	ν_{C-O-C}/cm^{-1}	ν_{O-H}/cm^{-1}	ν_{C-H}/cm^{-1}	ν_{N-H}/cm^{-1}
TiO_2		3415		
AG	1076	3444		
TiO_2-AG	1099	3448		
0AG-P			2871	1452
3AG-P			2873	1454
3AG-0.75TiO_2-P			2873	1456