

石墨烯在太阳能电池中的应用

兰峰¹ 马生华² 王惠¹

(1. 西北大学化学与材料科学学院 710127; 2. 西北大学光子学与光子技术研究所/物理学院 710069)

太阳能作为一种新型绿色能源受到人们广泛的重视,也加大了对各种太阳能电池的开发力度,例如晶体硅太阳电池、非晶硅薄膜太阳电池、染料敏化太阳电池和有机染料太阳电池。2004年,盖姆(A. Geim)研究小组采用胶带剥离法(Scotch Tape Method)首次制备出稳定的石墨烯,引发了人们对石墨烯材料的空前关注。石墨烯具有优异的材料性能,如理论表面积可达 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, 半导体本征迁移率高达 $200000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 透光率达到 97.7%。这些独特的性质使石墨烯现今正在逐渐应用于光电领域。而石墨烯在太阳能领域具有很广泛的应用前景,主要作为三大类太阳能导电电极材料:一是透明导电电极;二是电池中的活性添加组分;三是电池中的功能层(active layer),本文将分别讲述石墨烯在太阳能电池中的应用。

1. 石墨烯在透明导电电极中的应用

现今透明导电电极材料主要是氧化铟锡(ITO),

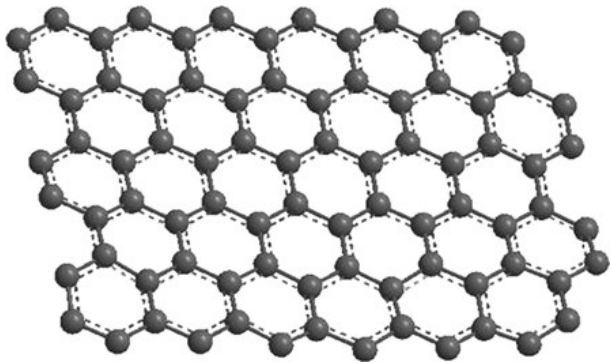


图1 石墨烯分子结构示意图

然而这种材料韧性较差,价格昂贵,对环境污染较大,因此寻求ITO的替代品是当前研究的重点。石墨烯作为透光性良好、环境友好,且电性能优异的导体材料,具有高迁移率、高透光率、高电导率,而且较低的载流子浓度使反射率低,较容易穿过更大波长范围的光。相比ITO透明导电材料,可透过大部分红外线,因此,石墨烯成为太阳能电池透明导电电极新的替代材料,其用做透明导电电极主要有两个优势:首先功函数可调,因此石墨烯在电池中既可以做阳极,又可以做阴极。通过调节石墨烯的功函数,可实现载流子更有效的分离及收集;其次石墨烯的机械强度很好,可应用于柔性器件。图2所示为三种不同石墨烯基透明电极结构,应用石墨烯后,其光电转化率较传统的ITO电极均有所提高,并展现了优异的柔韧性。

2. 石墨烯作为活性添加组分应用于太阳能电池

石墨烯具有高比表面积、高载流子迁移率及容易分散于固体介质中等特点,因此可直接把石墨烯作为活性添加组分加入到电池中,改善电池效率。

在染料敏化太阳能电池中,基于纳米结构 TiO_2 电极光化学电池的有效电荷传输是一个巨大的挑战。研究发现将石墨烯作为活性组分添加在二氧化钛阳极中,能够有效降低载流子的复合和提高载流子的传输效率,进而提高太阳能光电转换效率。目前利用热溶法已经成功实现了有序单晶锐钛矿

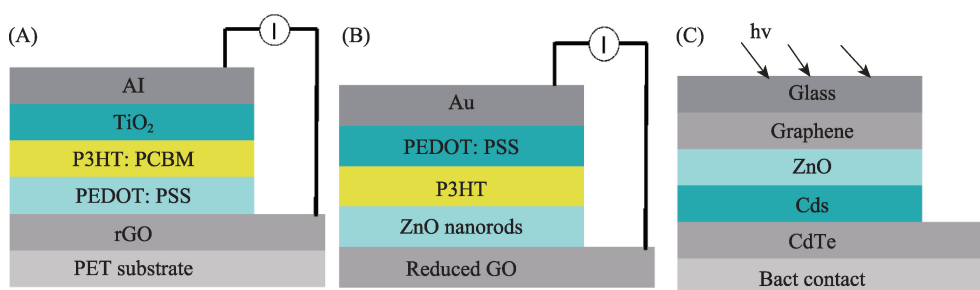


图2 A:r-GO(reduced graphene oxide)为透明导电电极的P3HT:PCBM柔性电池;B:石墨烯导电阴极 CdTe/CdS 电池; C:r-GO 导电阴极 ZnO/P3HT 有机无机杂化电池

型 TiO_2 纳米棒簇在石墨烯片上的种植,该材料可促进扩散驱动的电荷转移和抑制电子的复合,电池光电转换效率高达 22%。表 1 总结了石墨烯作为活性添加组分在太阳能电池中的应用,将来其有望在有机太阳能电池、染料敏化电池、钙钛矿电池等领域中得到广泛应用。

表 1 石墨烯作为太阳能电池中的活性添加组分

石墨烯制备方法	电池电极材料	电池效率(%)
液相剥离法	rGO/ATRCs	22
液相剥离法	ITO/GO/PSK:GO/PCBM/Ag	15.2
液相剥离法	NiSe-Ni ₃ Se ₂ /RGO	7.87
液相剥离法	sulfur-doped porous graphene	8.67
液相剥离法	GO:CuCl ₂	7.68

3. 石墨烯应用于太阳能电池功能层材料

3.1 石墨烯作为太阳能电池受体材料

石墨烯作为太阳能电池受体材料主要应用于(OPSC)中,目前主要指本体异质结(BHJ)聚合物太阳能电池,BHJ 聚合物太阳能电池将给体材料和受体材料的混合物作为光敏活性层,与传统 OPSC 相比,BHJ 聚合物太阳能电池拥有更大的两相界面,能够有效的促进电子-空穴的分离,进而提高太阳能电池光电转换效率。目前常用的电子给体材料为共轭聚合物,如聚 3-己基噻吩(Poly 3-hexylthiophene, P3HT)或聚 3-辛基噻吩(Poly 3-octylthiophene, P3OT)。电子受体材料主要是用于电子分离和传输。在聚合物太阳能电池发展之初,富勒烯的

派生物 6,6-苯基 C61 丁酸甲酯(6,6-phenyl C61 butyrate,PCBM)被用做受体材料,但是效果并不理想。由于其高透明度,导电性,柔韧性和丰富性使得石墨烯材料对于聚合物太阳能电池具有很高的吸引力,因此研究者选择将其作为新受体材料以代替传统的 PCBM。石墨烯作为受体材料时,其结构上的缺陷会降低电子传输能力,增加电子空穴的复合,无法显著提高电池的光电转换效率,但过往研究表明了石墨烯作为 OPSC 受体的可行性,因此减少石墨烯的缺陷,以及考虑石墨烯与给体材料的相互作用和匹配,对于未来有机太阳能电池的设计和具有积极的启发性。

3.2 石墨烯应用于硅太阳能电池阳极材料

由于石墨烯的功函数(4.5 eV)高于硅的功函数(4.31 eV),将石墨烯与硅直接进行接触,二者可形成异质结。当太阳光照射到其表面时,硅中的价电子吸收入射光中的光子能量发生跃迁,从而形成电子-空穴对。在内建电场的作用下,电子-空穴对被分离,并可经由石墨烯和硅传输到外电路当中,实现太阳能到电能的转换。基于这样的原理,2010 年石墨烯-硅异质结太阳能电池模型(图 2)首次被研究者提出,其转换效率为 1.5%左右。根据现有文献报道,石墨烯-硅太阳能电池的光电转换效率可通过化学掺杂、光学减反和增加界面功能层三类方法进行改善提高。在过去的几年,石墨烯/硅异质结太阳能电池因其简单的器件结构和低成本的解决方案处理能

力激发了研究者巨大的研究兴趣。将零维石墨烯量子点(GOQS)作为空穴传输层,能够有效促进光生电子-空穴对的分离,还可以作为电子阻挡层抑制阳极载流子复合,将其应用于GOQS/Si异质结太阳能电池,其效率可达12.35%。由于研究人员的不懈努力,在不到十年的时间里,RGO/Si太阳能电池的光电转换效率从1.65%提高到了15%,预计未来还会进一步改善。化学掺杂对石墨烯的影响以及界面层和抗反射涂层的使用均显著改善了RGO/Si太阳能电池的总光电转换效率。RGO/Si光伏器件为未来的太阳能电池提供了有前途的新技术,虽然RGO/Si太阳能电池技术进展迅速,但其商业规模的应用存在着局限性和挑战。其中一个主要障碍是实现材料的不断发展和优化。除此之外,环境稳定性也是RGO/Si太阳能电池的关注点。

3.3 石墨烯在太阳能电池银粉、银浆料方面的应用

3.3.1 石墨烯在银粉方面的应用

银粉是硅基太阳能电池导电电极银浆料的基础材料。为了提高其在银浆料中的导电性,目前我们的做法是在银粉中掺杂少许石墨烯,其作用有两个:提高银粉的导电性(电子迁移效率),增强银粉颗粒间的接触和润滑性从而提高银浆料的印刷过网性。

3.3.2 石墨烯在银浆料方面的应用

要开发一种效率更高的正银浆料,将依赖于银浆料组分的改性和提高如银粉和玻璃粉等,其中玻璃的改性至关重要。玻璃的主要作用是粘结银粉颗粒和硅晶片,形成良好的欧姆接触。玻璃通常由 PbO 、 TeO_2 和 P_2O_5 等多种金属/非金属氧化物复合而成。由于玻璃粉的多组分效应,导致银浆料在高温快烧的金属化过程中反应非常复杂——如银粉/玻璃/银粉间、银粉/玻璃/硅片间等复杂的界面作用。加之玻璃本身是绝缘体,因此,通过改性玻璃提高银浆料转换效率的作用十分有限。那么,依靠银粉的质量提高是否能大幅提高银浆料的转化效率呢?显然也是有限的,目前银粉的导电性已发挥到极致。因此,要提高正银浆料的光电转换效率,一个有效手段是使银电极在具有电子集流作用的同时具有增强电子-空穴分离能力。

众所周知,石墨烯是目前世界上具有最高电子迁移速率($>15000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)和最高导电率(电阻率 $10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$)的二维片层结构材料。石墨烯既具有金属性,又具有非金属性。如果将石墨烯引入正银浆料,可利用其电子迁移率高、导电性强的优点来增强电子-空穴的有效分离,这是利用其金属性的一面;利用石墨烯与硅接触能形成肖特基势垒促使电子单向流动的特性,亦能有效促进电子-空穴的分离,这是其非金属性的一面。此外,石墨烯在银浆

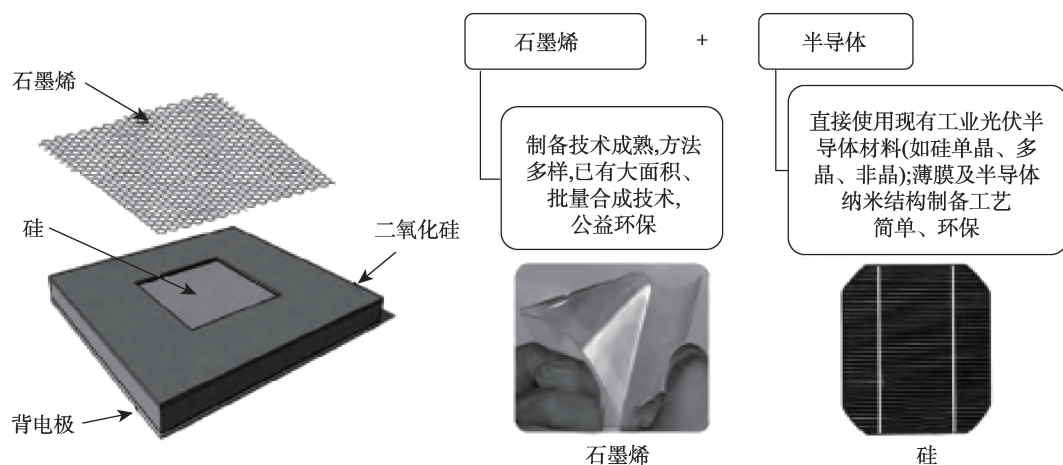


图3 石墨烯-硅太阳能电池结构模型

料中可以与玻璃粉反应也即还原玻璃粉(金属氧化物)成为金属,这样可以增强银与硅片的欧姆接触,从而提高银浆料的导电性。

作者开发出的石墨烯改性的银粉技术,使银浆料在提高导电性的同时兼具SE发射极技术,进而达到提高光电转换效率目的;研究解决石墨烯抗氧化性差的关键核心技术难题,使用石墨烯改性浆料制备的晶硅太阳能电池,其效率较传统银浆料制备的晶硅太阳能电池可提高0.1%。

4. 总结与展望

不可再生能源的匮乏引起的能源危机引起了人们对发展可再生能源的广泛研究,太阳能作为一种清洁、可再生能源,引起了大量学者的广泛关注,目前主要是通过太阳能电池实现太阳能的利用,而现有的技术,材料,如晶硅太阳能电池,其技术工艺已经趋于成熟,材料本身的局限性限制了太阳能电池光电转换效率的进一步提高,所以引进新的材料

对于提高太阳能电池光电转换效率具有重要的意义。石墨烯由于其优良的化学与物理性质,在复合材料中已经得到了大量应用,对提高复合材料的多功能性具有重要作用。目前石墨烯被广泛应用于太阳能电池领域,主要为三个部分:一是应用于透明柔性电极的制备;二是作为活性组分应用于太阳能电池当中;三是作为功能层材料应用于太阳能电池当中。但目前石墨烯在太阳能电池领域的应用和研究还处于初期阶段,石墨烯的制备技术仍处于工艺较复杂,成本较高的阶段,且现有制备方法所制得的石墨烯薄膜都存在较多的缺陷,其材料性能远低于理论值。石墨烯及石墨烯复合材料制备工艺的不断优化和改进仍需要学者们不懈的努力,未来对石墨烯薄膜材料进一步的研究应集中在改进石墨烯薄膜的制备工艺,寻求简单、环保、成本较低的制备方法等,并通过工艺过程的控制,力求解决石墨烯薄膜材料的团聚、结构缺陷等问题。在此基础上,实现与其他材料复合,掺杂其他物质,从而提高太阳能电池光电转换效率。

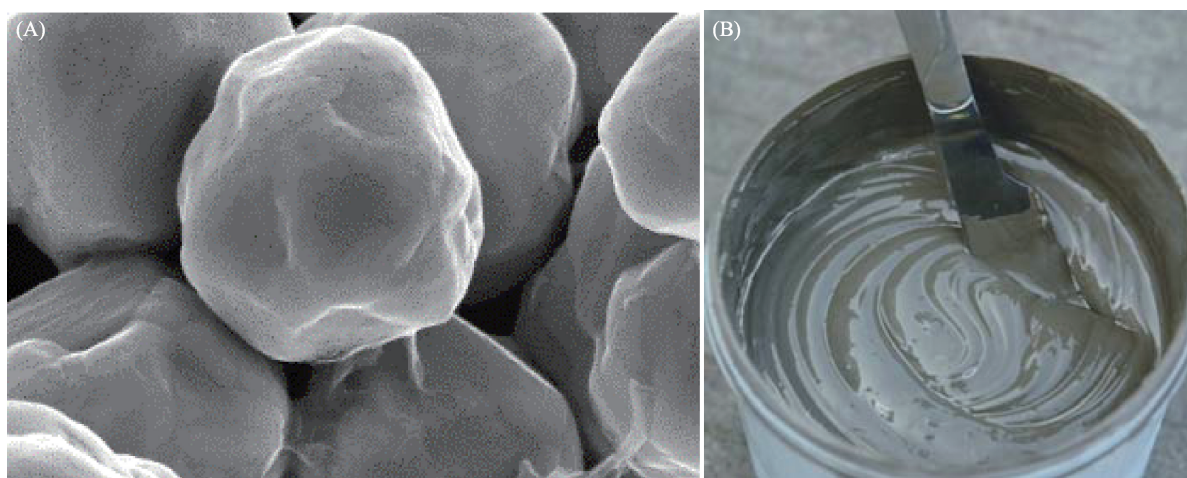


图4 (A)石墨烯改性银粉;(B)石墨烯改性银浆料