

# 石墨烯在钙钛矿太阳能电池中的应用

曹永华<sup>1,2</sup> 冯宏剑<sup>1</sup>

(1. 西北大学光子学与光子技术研究所/物理学院 710069; 2. 河南技术学院机电学院 453003)

近年来,基于有机-无机杂化钙钛矿材料的太阳能电池(简称钙钛矿太阳能电池, perovskite solar cells)因为具备优良的光电转换性能、成本低廉且易于规模化生产等特点,而在国际上备受关注。2009年 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 首次被用作染料敏化太阳能电池中的光吸收剂,获得了3.8%的光电转换效率,这掀起了钙钛矿太阳能电池的研究热潮。短短几年内,钙钛矿太阳能电池的光电效率得到迅速提升。最近美国国家能源部可再生能源实验室(NREL)认证的钙钛矿太阳能电池效率已经达到22.7%,与碲化镉(CdTe)和铜铟镓硒(CuInGaSe)等薄膜太阳能电池效率相当,接近了商用硅基太阳能电池效率。

单层石墨烯(graphene)由 $\text{sp}^2$ 杂化的碳原子组成,具有良好的光电和机械等性能,包括大的比表面积、高的载流子迁移率、优异的热传导率和透光率,以及良好的柔韧性和化学稳定性,这些独特性质使得石墨烯在光伏器件、新型复合材料、柔性光电子器件、能量储存和传感器等领域具有巨大的应用前景。为了进一步拓宽石墨烯的应用范围,一系列基于石墨烯的衍生物相继被开发出来,如氧化石墨烯(graphene oxide, GO)、氧化还原石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)、掺杂石墨烯(N-doped graphene)、石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)等。

石墨烯及其衍生物在钙钛矿太阳能电池的应用已经成为一个新的研究热点。本文从界面修饰、电子传输、空穴传输和透明电极等方面出发,介绍了石墨烯及其典型衍生物在钙钛矿太阳能电池中的应用。

## 1. 电子传输层

按照器件结构不同,钙钛矿太阳能电池可分为两种类型:介孔结构和平面异质结构。按照电流方向,又可以分为正置结构和反置结构,如图1所示。一般的钙钛矿太阳能电池器件除了钙钛矿吸光层外,还包括透明电极、电子传输层(electron transport layers, ETLs)、钙钛矿吸光层、空穴传输层(hole transport layers, HTLs)和金属对电极(Au, Pt, Ag)。由于钙钛矿材料本身就具有良好的电子和空穴传输能力,因此,实验上也可以制备无空穴传输层的钙钛矿电池。

钙钛矿太阳能电池常用二氧化钛(titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ )和氧化锌(zinc oxide, ZnO)等金属氧化物作为电子传输层,但为了提高这些金属氧化物的结晶质量和电子传输能力,一般需要在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上高温进行烧结。这不仅增加了生产成本,也限制了这类结构的电池在塑料基底、柔性电子器件、叠层电池中的应用,因此研究电子传输层的低温制备技术显得十分必要。

由于石墨烯及其衍生物具有优良的电子传导能力,因此,可以将其与通常的电子传输材料进行复



图1 钙钛矿太阳能电池结构(a)介孔结构,(b)正置平面异质结构,(c)反置平面异质结构

合,制备出适合钙钛矿太阳能电池用的高性能电子传输材料。 $\text{TiO}_2$ 和石墨烯的纳米复合材料用作电子传输层,不仅降低了材料烧制温度(低于 $150^\circ\text{C}$ )而且将电池效率从14.1%提升到15.6%(图2(a))。用低温处理的介孔石墨烯/聚合物复合材料作为电子传输层,不仅可以快速的提取电子,而且还对内部的钙钛矿吸收层起到了封装保护作用,增强了电池器件的环境稳定性。在介孔 $\text{TiO}_2$ 基底上,旋涂锂中和的氧化石墨烯(GO-Li)作为电子传输层(图2(b)),可以显著提升电池的短路电流和填充因子,同时也钝化了界面缺陷,器件的稳定性也得到增强(图2(c))。

## 2. 空穴传输层

石墨烯及其衍生物的一个显著特点就是无论是对电子还是空穴,都具有优良的传输能力,因此可以用来取代 spiro-OMeTAD、PEDOT:PSS 等材料充当钙钛矿太阳能电池的空穴传输层。

氧化石墨烯由于具有较好的透光性、合适的功函数、易于溶液加工等特点,是太阳能电池理想的空穴传输材料。在钙钛矿吸光层与导电玻璃(ITO)之间插入氧化石墨烯后,不仅可以提高空穴收集效率,改善钙钛矿吸光层薄膜覆盖率和晶粒尺寸,并将电池的光电转换效率提升到12.4%(图3(a))。将氢修饰的

氧化石墨烯(GO: $\text{NH}_3$ )转移到 PEDOT:PSS 基底上,可以构成双层空穴传输层,得到的钙钛矿电池效率比没有GO: $\text{NH}_3$ 层的提升了16.11%(图3(b))。用室温下液相法制备的还原氧化石墨烯作为空穴传输层,得到的钙钛矿电池的效率 and 稳定性都高于采用传统 PEDOT:PSS 材料作空穴传输层的电池(图3(c))。

虽然石墨烯的带隙为零,但是有多种方式可以调控其功函数,譬如掺杂、吸附和层数变化等。实验上采用单层(功函数为4.8eV)和多层石墨烯(功函数为5.0eV)充当空穴提取层,得到的电池效率分别为6.7%和11.5%。分析表明单层石墨烯与吸光层是欧姆接触,而多层石墨烯与吸光层形成了肖特基势垒,既可以提取空穴,又阻止了电子的传输。

## 3. 透明电极

理想的透明电极除了要有较高的透光度和电荷收集效率外,还应具备较低的面电阻和生产成本、稳定的化学性能等优点。目前应用于透明电极的材料主要为金属氧化物,常用的有ITO与FTO导电玻璃等。这两种材料虽然被广泛用作太阳能电池的透明电极,但也存在一些缺陷,如金属离子容易发生扩散、易碎和柔韧性差等,不适用于柔性电子器件。由于石墨烯具有良好的透光度和柔韧性,

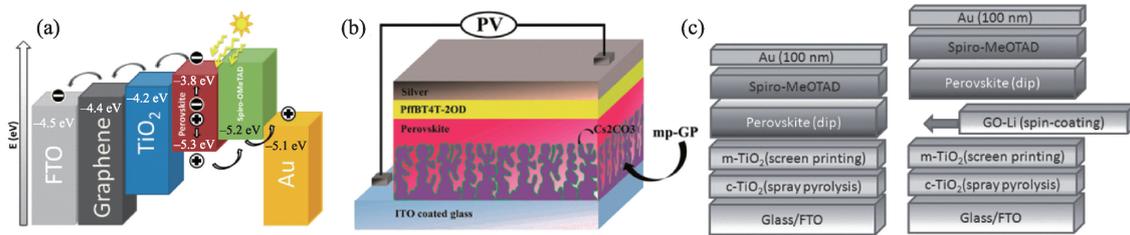


图2 (a) 采用石墨烯和 $\text{TiO}_2$ 纳米复合材料作电子传输层的钙钛矿太阳能电池能级图,(b) 介孔石墨烯/聚合物复合材料为电子传输层的钙钛矿太阳能电池,(c) 插入锂中和氧化石墨烯的钙钛矿太阳能电池

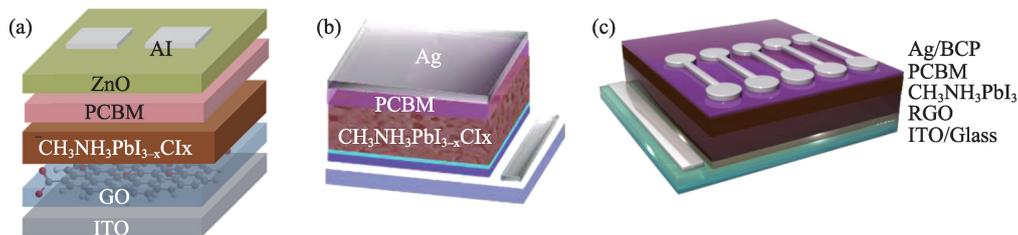


图3 (a) 氧化石墨烯传输空穴的钙钛矿太阳能电池器件,(b) GO: $\text{NH}_3$ 和 PEDOT:PSS 双空穴传输层的钙钛矿太阳能电池 (图中蓝色层为GO: $\text{NH}_3$ ),(c) 还原氧化石墨烯传输空穴的钙钛矿太阳能电池

因此一出现就被认为是一种可以取代ITO和FTO玻璃的理想透明电极材料。

用化学气象沉淀法(chemical vapor deposition, CVD)生长的石墨烯,取代ITO作为透明阳极,同时在石墨烯表面旋涂 $\text{MoO}_3$ 层以提高其表面的亲水性和调控功函数,实验上得到了效率达17%的钙钛矿电池(图4(a))。采用CVD法制备的多层石墨烯作透明顶电极,实验上可以得到光电转换效率达到12%的半透明钙钛矿电池(图4(b))。由于石墨烯作为透明电极可以同时满足高透光率和高电导率的要求,因此,如果将基于石墨烯电极的钙钛矿太阳能电池作为顶电池与硅基太阳能电池结合,可以构成叠层电池进一步提高电池组的效率(图4(c))。

石墨烯是一种很有前景的透明电极材料,但目前采用各种方法制备的石墨烯薄膜的面电阻均偏大,影响了电子传输速率。因此需要在保证透光率的前提下,通过改进制备工艺,尽可能制备更大面积的完美石墨烯,来降低其面电阻。

## 4. 材料修饰

### 4.1 界面修饰

在钙钛矿太阳能电池器件中各个界面中插入石墨烯及其衍生物,则可以充分利用其优良性质,在提高电子、空穴注入速率的同时,提升电池器件的稳定性。在钙钛矿吸收层和 $\text{TiO}_2$ 介孔层间旋涂5~10 nm厚的石墨烯量子点作修饰层,就可以将电池效率由8.81%提升到10.15%。而且光谱测量表明插入石墨烯量子点超薄层后,电子提取时间缩短

为原来的三分之一。用石墨烯鳞片对介孔 $\text{TiO}_2$ 层进行掺杂,同时,用锂中和的氧化石墨烯(GO-Li)片对 $\text{TiO}_2$ 表面进行修饰以提高电子注入速率,实验中已经可以制备出活化面积超过 $50 \text{ cm}^2$ 的钙钛矿基的电池模块,效率达到12.6%(图5(a))。

石墨烯材料还可以用来修饰空穴传输层,以提高能级适配度和改善界面的契合情况。在空穴传输层(PEDOT:PSS)和ITO电极间插入氧化石墨烯修饰层,不仅降低了漏电流和电子-空穴复合速率,还增强了空穴传输和电子阻塞能力(图5(b))。

### 4.2 吸光层修饰

石墨烯及其衍生物不仅可以用来修饰电子和空穴传输层,还可以对钙钛矿吸光层进行掺杂。在钙钛矿吸光层中掺入氧化石墨烯,不仅可以提高电池效率,同时还可以消除电池的迟滞现象。研究表明,氧化石墨烯起到了双重作用:一方面减慢结晶过程,增大了钙钛矿颗粒尺寸,提升了电流和填充因子;另一方面钝化了钙钛矿吸光层表面,阻碍了电子-空穴的复合,进而提高了开路电压。

## 5. 结束语

实验表明,将石墨烯及其衍生物用于钙钛矿太阳能电池制备,有利于提高电池的光电转换效率和改善电池的稳定性。但目前制备的石墨烯存在分散性不好,薄膜和尺寸都很难精确控制等问题,而且在做透明电极使用时,石墨烯的面电阻也偏高。相信随着石墨烯制备技术的提高,石墨烯及其衍生物将会在高性能钙钛矿太阳能电池开发中有更广泛的应用。

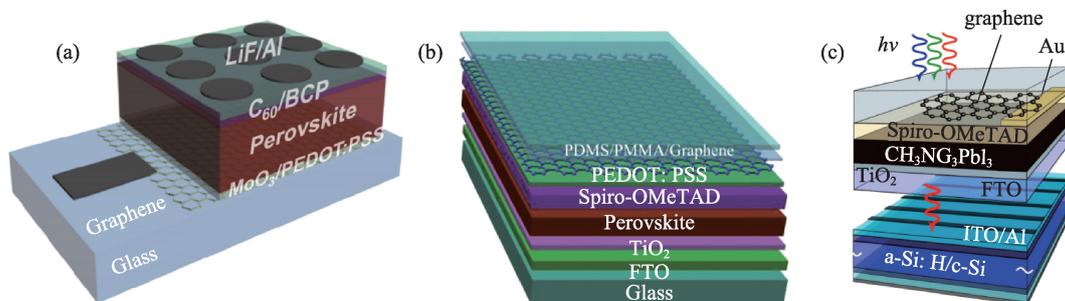


图4 采用石墨烯透明电极的(a)反置结构钙钛矿太阳能电池,(b)半透明钙钛矿太阳能电池,(c)钙钛矿和硅基叠层电池

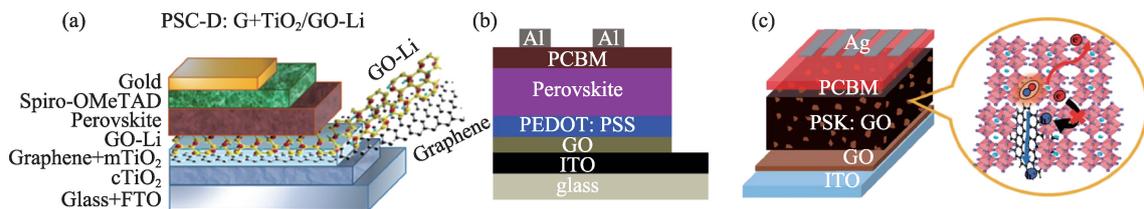


图5 (a) 采用锂中和氧化石墨烯修饰界面的钙钛矿太阳能电池, (b) 采用氧化石墨烯修饰空穴传输层界面的钙钛矿太阳能电池, (c) 氧化石墨烯修饰吸光层的钙钛矿太阳能电池

封底说明

## 首个拥有身份证的机器人

近日,在沙特阿拉伯举行的“未来投资计划大会”上的人工智能专题会上,沙特王储宣布了一件让人惊奇的事:一位名叫索菲娅的女性机器人被授予了沙特公民身份,这是历史上第一个取得人类身份的机器人!

现场的人们有些蒙了,以为这是主办方的一个活跃气氛的玩笑,但当见到索菲娅出现在发布会上时,人们不禁鼓起掌来。索菲娅女士随机发表了一段即兴感言,“她”说道:“我对这一独特待遇感到非常荣幸和自豪,这是历史上第一个被承认公民身份的机器人。”人们的掌声再次响起。随后,新闻媒体对索菲娅进行了现场面对面的采访。在采访过程中,索菲娅思维敏捷,表情丰富且对答如流,让现场与会者不断发出赞叹之声。索菲娅之所以表现这么优秀,全有赖于“她”的出生地美国汉森公司,这是一家专门设计生产高仿真机器人的现代科技公司。设计者们对索菲娅的皮肤采用的是仿真橡胶,上面甚至还有毛孔,这让她看上去简直与人类一模一样,面部与颈部还有62个肌肉结构,这也使“她”表情丰富,栩栩如生。还有强大计算机软件及的语音处理系统,以保证“她”在与人交往时对答如流。

近年来人工智能发展迅速,我们去年刚刚见识了阿尔法狗战胜人类棋艺冠军;又闻今年7月百度的无人驾驶汽车在北京的五环路上自由驰骋;阿里

的城市大脑整合了庞大的城市的功能;科大讯飞的语音互译直接淘汰了同声翻译;而近日国外又传出新设计的机器人,能够用人类听不懂的语言相互进行交流。人工智能从没有像今天这样发展迅猛,在人工智能时代到来之时,随之而来的是对智能机器的担忧,有专家指出,下一轮的经济危机将来自永不停息的自动化进程,它会使更多的工作消失,预计在未来10年将会有40%的职业将被智能技术所取代,失业的危机已经临近,更有人发出智能机器人将是人类终结者的警报,就连著名物理学家霍金也表示,在未来1000年到10000年内,一场严重的技术灾难将会对人类造成威胁,科学将有可能把人类的生存引往错误的方向。有意思的是,当有记者与索菲娅探讨是否今后人类将被机器人取代时,索菲娅用轻松幽默的语气说道:“你一定是看好莱坞电影看多了,请不要担心,人不犯我,我不犯人,把我看成是个聪明的输入输出系统好啦”,但那句“人不犯我,我不犯人”还是让人有些冷。

有意思的是,索菲娅也像其他网红一样,在世界各地刷存在感,就在前不久她在微博上与中国网友互动时说:“我正在努力的学习中文,相信在不远的将来,可以和大家更多的交流……这样可以吗,为什么我觉得我说中文很奇怪?”戏精感十足。

(晓秋/供稿)