

综述

新型碳材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展*

王军霞[†] 毕卓能 梁柱荣 徐雪青[‡]

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

(2015年10月27日收到; 2015年12月2日收到修改稿)

新型碳材料如石墨烯及其氧化物、碳纳米管、富勒烯及石墨炔等因其优异的热学、力学、电学、光学性能成为了钙钛矿太阳能电池研究的又一亮点. 本文总结了新型碳材料在钙钛矿太阳能电池对电极、电子传输材料及空穴传输材料中的研究进展, 新型碳材料的引入有效地提高了钙钛矿电池的性能, 为下一步新型碳材料的应用开发以及钙钛矿电池器件的研究提供了新的思路.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 新型碳材料, 电极, 电子与空穴传输

PACS: 88.40.H-, 72.80.Rj, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.65.058801

1 引言

近年来, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(PSSCs)成为光伏领域的研究热点. 有机-无机杂化钙钛矿材料的通式为 ABX_3 , 其中 A 是+1价的有机胺离子, B 为+2价的金属离子, X 为卤素离子. 钙钛矿晶体一般为立方体或八面体结构: 在钙钛矿晶体中, A 离子位于立方晶胞的中心, 被12个 X 离子包围成配位立方八面体, 配位数为12; B 离子位于立方晶胞的角顶, 被6个 X 离子包围成配位八面体, 配位数为6, 如图1所示. 其中, A 离子和 X 离子半径相近, 共同构成立方密堆积.

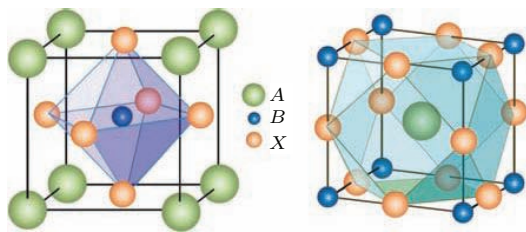


图1 (网刊彩色) 有机-无机杂化钙钛矿材料的结构
Fig. 1. (color online) Structure of organic-inorganic hybrid perovskites.

2009年, 日本Miyasaka等^[1]首次研究了基于有机金属卤化物钙钛矿 $CH_3NH_3PbBr_3$ 和 $CH_3NH_3PbI_3$ 的纳米晶敏化太阳电池, 获得了3.8%的光电转换效率. 在随后的短短几年里, PSSCs技术迅速发展, 基于空穴传输材料spiro-OMeTAD和Au电极的钙钛矿太阳电池, 经美国可再生能源国家实验室(NREL)认证的实验室电池样品效率已高达20.1%^[2,3], 即达到Cu(In,Ga)Se₂薄膜太阳电池的水平. 该类太阳电池不仅具有较高的光电转换效率, 而且具有廉价、可溶液制备、适用于柔性衬底的特点, 在便携式电器、装饰性建筑以及柔性电子产品中具有广泛的应用前景.

钙钛矿电池的光电性能与薄层形貌息息相关, 而在形貌控制较好的基础上, 电池性能主要取决于器件结构的合理设计及界面工程. 当钙钛矿太阳电池由液态结构转化为固态结构后, 研究者们主要致力于新材料与器件结构的设计、钙钛矿薄膜的形貌控制及界面与载流子的控制. 尽管如此, 开发廉价、稳定、环境友好且高效的钙钛矿太阳电池依旧任重道远. 例如, 作为空穴传输材料的spiro-OMeTAD合成工艺复杂且价格昂贵,

* 广东省协同创新与平台环境建设项目(批准号: 2014A050503051)、江苏省能量转换材料与技术重点实验室开放课题基金(批准号: MTEC-2015M01)和广东省自然科学基金(批准号: 2015A030310501)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wangjx@ms.giec.ac.cn

[‡] 通信作者. E-mail: xuxq@ms.giec.ac.cn

作为电子传输材料的TiO₂需经过高温退火处理,以及Au电极的使用,均不利于PSSCs的商业化应用.

新型碳材料如石墨烯及其氧化物、碳纳米管、富勒烯及石墨炔等以其优异的热学、力学、电学、光学性能已成为钙钛矿太阳电池研究的又一亮点.目前,采用新型碳材料作为钙钛矿太阳电池的对电极、电子传输材料或空穴传输材料均有研究报道.碳材料的功函数为5.0 eV左右,在染料敏化太阳电池和量子点敏化太阳电池中常被用作对电极,因而在钙钛矿太阳电池中,碳材料成为取代Au电极的首选材料.此外,碳材料具有较高的电荷迁移率和电导率,在钙钛矿太阳电池中起到传输电子的作用.与此同时,由于目前钙钛矿太阳电池中所用的空穴传输材料,例如spiro-OMeTAD,电导率较低,抑制了其电池光电转换效率的进一步提高.在空穴传输材料中添加高电导率填料,例如碳纳米管,能够有效降低电池的串联电阻,提高填充因子,从而提高电池的光电转换效率.为了全面了解在钙钛矿太阳电池中新型碳材料的应用和研究现状,本文简单介绍了新型碳材料的结构特性,重点对新型碳材料在钙钛矿太阳电池中的应用研究进行了分析总结,并提出了基于新型碳材料的钙钛矿太阳电池设计思路.

2 新型碳材料的结构特性

新型碳材料主要包括石墨烯及其氧化物(graphene oxide, GO)、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、富勒烯(fullerene)及石墨炔(graphdiyne, GD)等,如图2所示,它们都是C原子sp²杂化的结果. GO一般由石墨经强酸氧化而得,仍保持石墨的层状结构,但在每一层的石墨烯单片上引入了许多氧基官能团. CNTs是日本电子显微镜专家Iijima利用高分辨透射电镜观察石墨电弧设备中产生的球形碳分子时意外发现的. CNTs以sp²杂化为主,混有sp³杂化,碳原子通过面内σ键合面外π键构成六元环.当石墨片层卷曲成碳纳米管时,sp²杂化趋向于sp³再杂化或σ-π混合.根据管壁碳原子的层数, CNTs可分为单壁(SWCNTs)、双壁(DWCNTs)和多壁(MWCNTs)碳纳米管.富勒烯是碳的又一种同素异形体,与石墨结构类似,但石墨的结构中只有六元环,而富勒烯中可能存在五元环. GD是以sp, sp²和sp³三种杂化态形成的新的碳同素异形体,由1, 3-二炔键将苯环共轭连接形成二维平面网络结构的全碳分子,具有丰富的碳化学键、大的共轭体系、宽面间距、优良的化学稳定性和半导体性能.

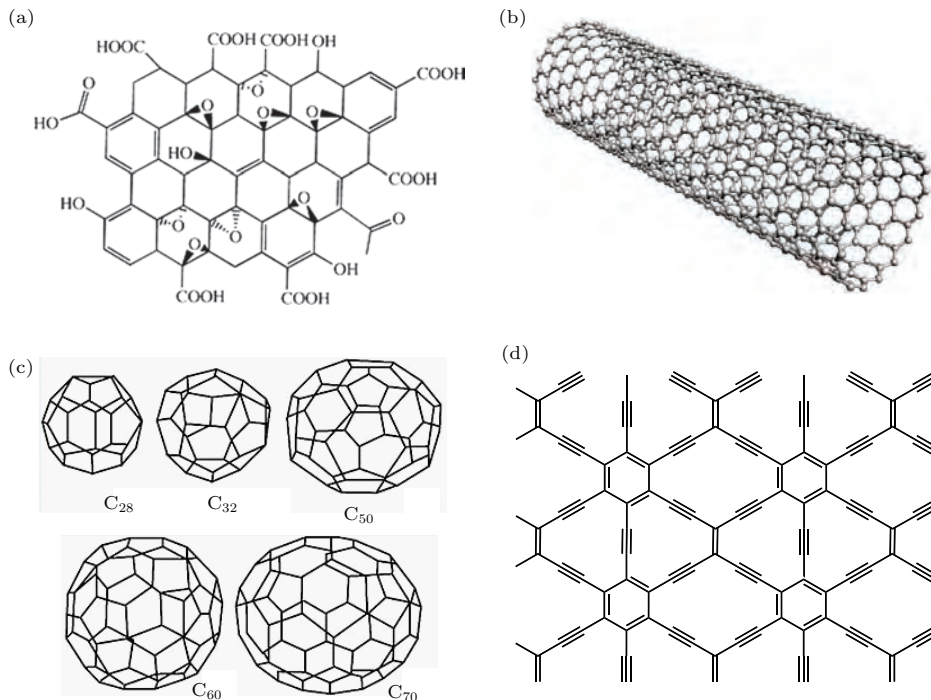


图2 新型碳材料的结构 (a) 石墨烯氧化物; (b) 碳纳米管; (c) 富勒烯; (d) 石墨炔

Fig. 2. Chemical structure of new carbon materials: (a) Graphene oxide; (b) carbon nanotubes; (c) fullerene; (d) graphdiyne.

3 新型碳材料在钙钛矿太阳能电池中的应用

3.1 新型碳材料在钙钛矿太阳能电池对电极中的应用

随着钙钛矿太阳能电池的飞速发展, 基于空穴传输材料 spiro-OMeTAD 和 Au 电极的钙钛矿太阳能电池效率已高达 20.1%. 然而, 对于未来钙钛矿的大规模应用, spiro-OMeTAD 及 Au 电极的使用无疑会提高电池成本, 因此, 在进一步发展高效且性能稳定的钙钛矿太阳能电池的同时, 发展低成本的非金对电极被提上日程. 华中科技大学武汉光电实验

室的 Han 等 [4,5] 自 2008 年以来一直致力于基于全印刷工艺及廉价碳对电极的可印刷介观太阳能电池. 该研究团队与瑞士洛桑理工大学 Grätzel 教授合作, 通过在导电衬底上逐层印刷涂覆 TiO_2 , ZrO_2 , C, 然后填充钙钛矿材料, 制备了平板异质结钙钛矿电池, 如图 3 (a) 所示, 实现了 13% 的光电效率, 且器件显示出较好的重复性及稳定性. Meng 等 [6,7] 采用低温制备方法获得了全碳柔性对电极 (图 3 (b)), 并成功用于钙钛矿太阳能电池中, 这种全碳柔性对电极以柔性石墨纸作为导电基底, 多孔碳膜作为对电极实现碳与钙钛矿的良好接触, 该方法不需使用绝缘隔离层、不需高温烧结, 适用于无空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池, 电池效率达 10%. Wong 等 [8] 采

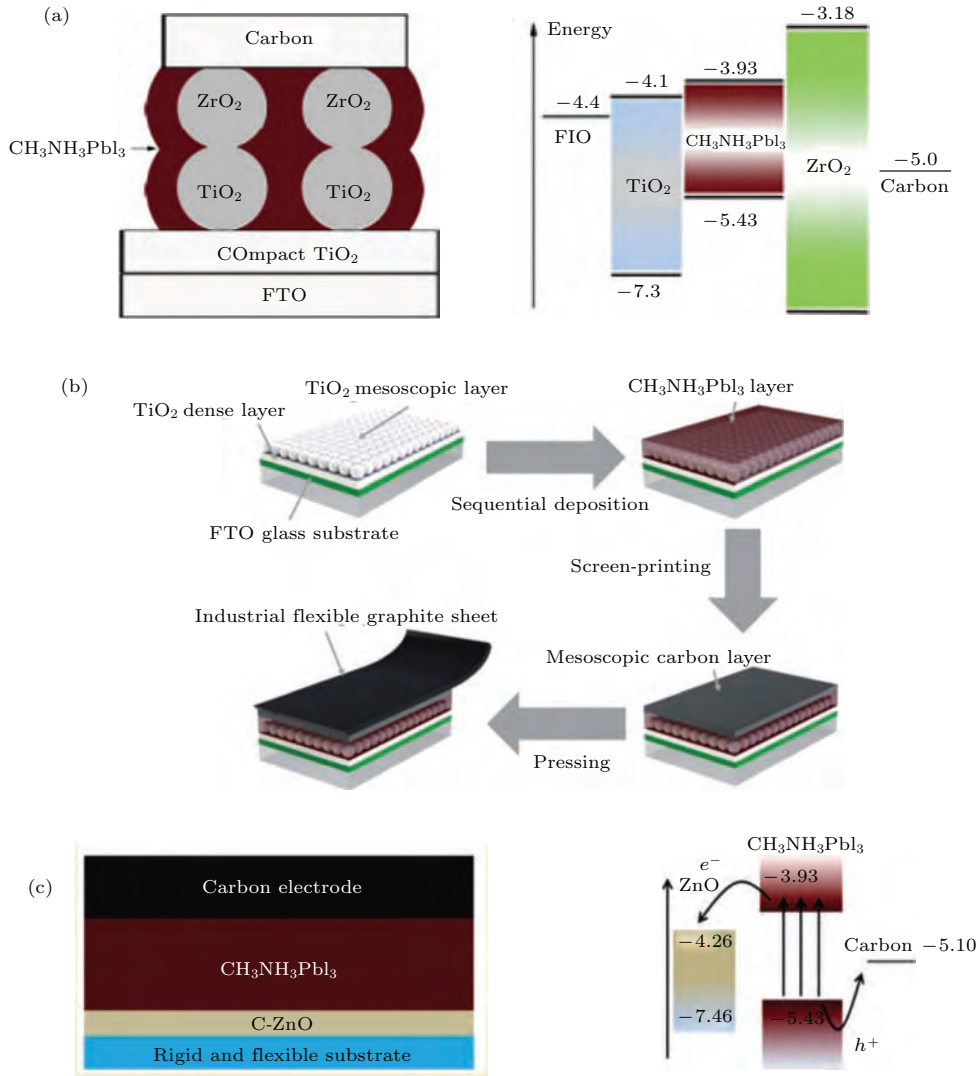


图 3 (网刊彩色) (a) Han 等 [4,5] $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ 钙钛矿电池结构及能级图; (b) Meng 等 [6,7] 基于全碳柔性对电极钙钛矿电池封装工艺; (c) Zhou 等 [9] $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}$ 钙钛矿电池结构及能级图

Fig. 3. (color online) (a) Device structure and energy band diagram of PSSCs based on $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ by Han *et al.* [4,5]; (b) scheme of the fabrication process of all-carbon flexible counter electrode by Meng *et al.* [6,7]; (c) device structure and energy band diagram of PSSCs based on $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}$ by Zhou *et al.* [9].

用化学气相沉淀法(CVD)在钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 膜层上沉积 CNTs 薄膜, 并以此作为 PSSCs 空穴导体及金属电极, 获得了 6.87% 的转换效率. 在 CNTs 中掺入空穴导体 Spiro-OMeTAD 后, 电池转换效率提高至 9.90%. Shi 等^[9] 采用低温法制备了碳电极, 构建了 $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}$ 钙钛矿太阳电池(见图 3(c)), 在没有 HTM 和金属电极的情况下, 获得了 8% 的电池效率.

3.2 新型碳材料在钙钛矿太阳电池电子传输材料中的应用

碳材料作为电子传输材料在钙钛矿太阳电池中得到了有效应用. 例如, Snaith 等^[10] 在 TiO_2 膜层表面引入苯甲酸取代的富勒烯 C_{60} 自组装单分子膜(C_{60} self-assembled monolayer, C_{60} -SAM) 作为修饰层, 如图 4(a) 所示, 电池效率从 8.2% 提高至 10.4%; 显著提高了电子的收集效率, 电池效率可达 11.7%. 覆盖层起到阻挡作用, 可减少激子复合, 同时降低钙钛矿材料在多孔 TiO_2 表面的降解, 从而提高器件稳定性^[11]. 随后, Snaith 等^[12] 采用石墨烯/ TiO_2 纳米颗粒复合材料作为电子传输层, 如图 4(b) 所示, 由于石墨烯具有较高的电导率和

功函数(介于 FTO 和 TiO_2 之间), 因而有效改善了电子的输运性能, 使得电池的 J_{sc} 和 FF 均有明显提高, 电池效率高达 15.6%, 并且能在低于 150°C 的条件下制备. 近期, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所下属新能源技术研究所方俊锋带领的团队与中国科学院化学研究所研究员李玉良合作^[13](图 4(c)), 将新型碳材料 GD 掺杂进杂化钙钛矿器件的电子传输层, 有效地提高了电子传输层的电导, 进而提升了钙钛矿电池的器件性能. GD 的引入不仅改善了界面材料的薄膜形态, 而且可更好地调控界面特性, 提升了器件的 J_{sc} , 从而增加了器件的光电转换效率, 而且器件效率不受电压扫描条件影响.

3.3 新型碳材料在钙钛矿太阳电池空穴传输材料中的应用

除此之外, 碳材料与空穴传输材料表现出较好的协同作用. 例如, Li 等^[14] 以 GO 作为界面改性剂来提高钙钛矿太阳电池的润湿性和迟滞复合. GO 具有两亲性, 能够在钙钛矿/HTM 界面形成缓冲层, 经 GO 改性后, HTM 溶液在钙钛矿膜层上的接触角为 0° . XPS 结果表明, GO 与钙钛矿之间以

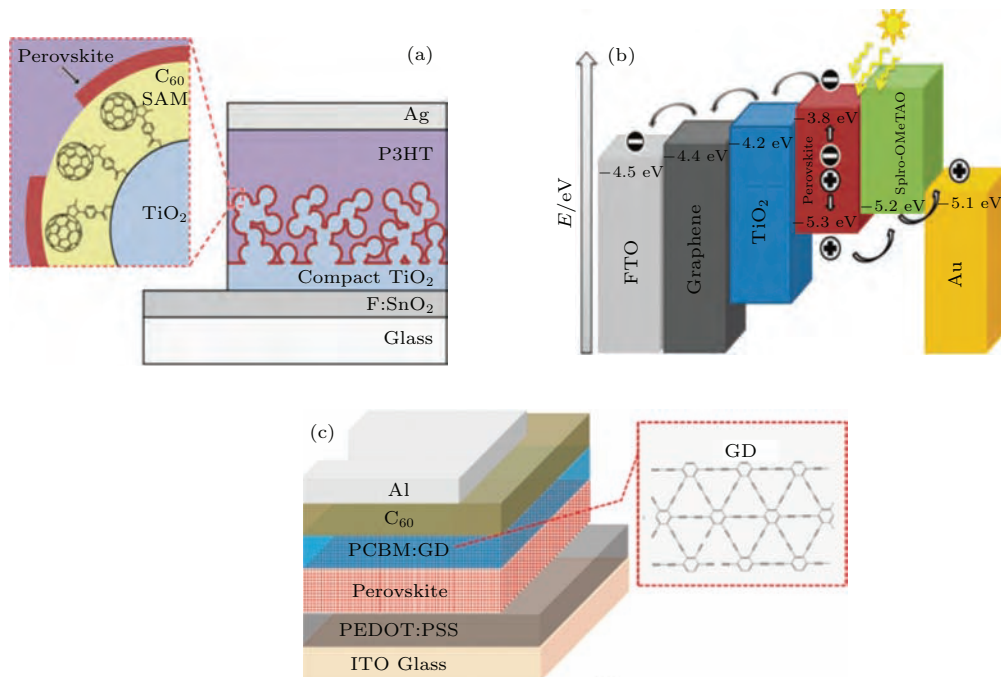


图 4 (网刊彩色) (a) 基于 C_{60} -SAM 钙钛矿太阳电池的器件结构; (b) 以 GO/ TiO_2 复合物为电子传输层的钙钛矿太阳电池能级图; (c) GD 掺杂的钙钛矿太阳电池的倒置结构及 GD 的化学结构
 Fig. 4. (color online) (a) Schematic of the device structure based on C_{60} -SAM; (b) energy band diagram of PSSCs using GO/ TiO_2 composites as electron transport layer; (c) device architecture of GD doping PSSCs and chemical structure of GD.

Pb—O键的形式发生相互作用, GO中的C—C键以 π - π 共电子形式吸附空穴传输材料spiro-OMeTAD. Wu等^[15]首次使用GO作为反型钙钛矿电池的空穴传输材料, 电池结构为: ITO/GO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/ZnO/Al, 电池效率达12.4%, 研究表明钙钛矿的结晶性得到显著增强, 具有明显的 $\langle 110 \rangle$ 面取向, 并且GO膜提高了钙钛矿的膜层覆盖率, 有利于空穴的提取. Xiao等^[16]首次考察了GD掺杂空穴传输材料P3HT对钙钛矿太阳能电池性能的影响, 研究发现, GD与P3HT之间形成了较强的 π - π 作用, 有利于空穴传输和电池性能的提高. 另外, GD聚集体呈散射性质, 有利于钙钛矿电

池在长波段的光吸收, 电池效率达14.6%, 电池呈现较好的稳定性和可重复性. Chen等^[17]采用简单的溶液法组装了全色太阳电池: mp-TiO₂/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /P3HT-MWCNTs/Au, 发现MWCNTs在P3HT-MWCNTs复合物中表现为有效的纳米结构电荷传输通道, 并促使P3HT结晶, 从而提高了该复合物的导电性, 并将电池效率由4.12%提高至6.45%. Lee等^[18]通过在spiro-OMeTAD中掺入MWCNTs, 并制备分层结构的空穴传输层, 有效提高了钙钛矿太阳能电池的载流子迁移率和导电性. 由于MWCNTs的功函数较高, 当MWCNTs与钙钛矿直接接触时, 会导致电子复合, 见图5.

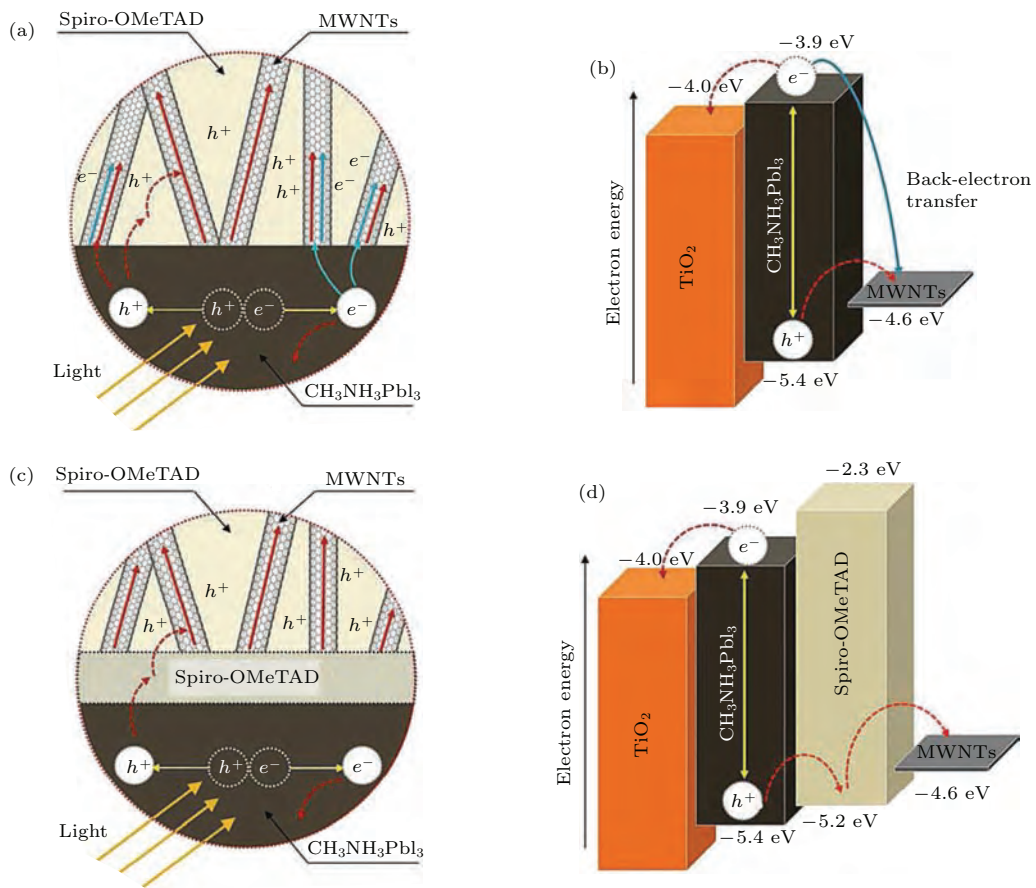


图5 (网刊彩色) 均一和分层空穴传输层的比较 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与均一 spiro-OMeTAD 的界面结构 (a) 及能级图 (b); $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与分层 spiro-OMeTAD 的界面结构 (c) 及能级图 (d)

Fig. 5. (color online) Comparison of uniform and hierarchical HTM: schematic of interface (a) and energy band diagram (b) between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and uniform spiro-OMeTAD; schematic of interface (c) and energy band diagram (d) between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and hierarchical spiro-OMeTAD.

4 总结与展望

随着PSSCs技术的飞速发展, 基于空穴传输材料spiro-OMeTAD和Au电极的钙钛矿太阳电

池PCE已高达20.1%, 然而, 无论是空穴传输材料spiro-OMeTAD, 电子传输材料TiO₂还是Au电极均不利于PSSCs的商业化应用. 新型碳材料如石墨烯及其氧化物、碳纳米管、富勒烯及石墨炔等因

其优异的热学、力学、电学、光学性能成为钙钛矿太阳能电池研究的又一亮点. 新型碳材料的引入有效地提高了钙钛矿电池的性能, 为下一步新型碳材料的应用开发以及钙钛矿电池器件的研究提供了新的思路. 具体可从以下两个方面入手: 1) 通过物理或化学手段改善碳材料的分散性, 引用新技术解决碳材料成膜均匀性、大面积成膜问题, 例如喷涂法、刮涂法等; 2) 可考虑碳材料之间的复合使用, 例如管状的碳纳米管与片状的石墨烯氧化物复合使用.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Tsutomu M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z, You J, Liu Y 2014 *Science* **345** 542
- [3] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nat. Photon.* **8** 506
- [4] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [5] Liu T F, Liu L F, Hu M, Yang Y, Zhang L J, Mei A Y, Han H W 2015 *J. Power Sources* **293** 533
- [6] Yang Y Y, Xiao J Y, Wei H Y, Zhu L F, Li D M, Luo Y H, Wu H J, Meng Q B 2014 *RSC Adv.* **4** 52825
- [7] Wei H Y, Xiao J Y, Yang Y Y, Lv S T, Shi J J, Xu X, Dong J, Luo Y H, Li D M, Meng Q B 2015 *Carbon* **93** 861
- [8] Li Z, Kulkarni S A, Boix P P, Shi E, Cao A, Fu K, Batabyal S K, Zhang J, Xiong Q, Wong L H, Mathews N, Mhaisalkar S G 2014 *ACS Nano* **8** 6797
- [9] Zhou H W, Shi Y T, Wang K, Dong Q S, Bai X G, Xing Y J, Du Y, Ma T L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 4600
- [10] Wojciechowski K, Leijtens T, Siprova S, Schlueter C, Horantner M T, Wang J T W, Li C Z, Jen A K Y, Lee T L, Snaith H J 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2399
- [11] Agnese A, Stranks S D, Docampo P, Yip H L, Jen A K Y, Snaith H J 2013 *Nano Lett.* **13** 3124
- [12] Wang J T, Ball J M, Barea E M, Abate A, Alexander-Webber J A, Huang J, Saliba M, Mora-Sero I, Bisquert J, Snaith H J, Nicholas R J 2014 *Nano Lett.* **14** 724
- [13] Kuang C Y, Tang G, Jiu T G, Yang H, Liu H B, Li B R, Luo W N, Li X D, Zhang W J, Lu F S, Fang J F, Li Y L 2015 *Nano Lett.* **15** 2756
- [14] Li W Z, Dong H P, Guo X D, Li N, Li J W, Niu G D, Wang L D 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 20105
- [15] Wu Z W, Bai S, Xiang J, Yuan Z C, Yang Y G, Cui W, Gao X Y, Liu Z, Jin Y Z, Sun B Q 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [16] Xiao J Y, Shi J J, Liu H B, Xu Y Z, Lv S T, Luo Y H, Li D M, Meng Q B, Li Y L 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1401943
- [17] Chen H W, Pan X, Liu W Q, Cai M L, Kou D X, Huo Z P, Fang X Q, Dai S Y 2013 *Chem. Commun.* **49** 7277
- [18] Lee J Y, Menamparambath M M, Hwang J Y, Baik S 2015 *Chem. Sus. Chem.* **8** 2358

REVIEW

Progress of new carbon material research in perovskite solar cells*

Wang Jun-Xia[†] Bi Zhuo-Neng Liang Zhu-Rong Xu Xue-Qing[‡]

(Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(Received 27 October 2015; revised manuscript received 2 December 2015)

Abstract

A photoelectric conversion efficiency of 3.8% was achieved based on organic-inorganic hybrid perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in 2009, and their efficiencies have leaped to 20.1% in the past five years, which are comparable to $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells. The researchers mainly focused on appropriate materials and device structures, high-quality film depositions, careful interface designs and controllable carrier properties. Even so, it is still a long-term work to develop the low-priced, stable, environmental-friendly and highly-efficient perovskite solar cells, for example, the hole transport material spiro-OMeTAD is complicated and expensive, the electron transport material TiO_2 must be processed by high temperature annealing and the Au electrode is extensively used, all of which are not conducive to the commercialized application. On this occasion, new carbon materials, such as graphene oxide, carbon nanotubes, fullerene, graphdiyne, etc. have become another highlight of perovskite solar cells due to their excellent thermal, mechanical, electrical and optical performances. Carbon materials are low-cost and highly available industrial materials, which have been applied to highly efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cell and quantum dot-sensitized solar cells. The approximate 5.0 eV work function makes carbon material the ideal counter electrode material for perovskite solar cell. Carbon material is endowed with remarkably high charge mobility and electronic conductivity, which has been identified as one of the strongest materials for electron transport in perovskite solar cell. Similarly, a perovskite solar cell using hole transport materials incorporating carbon material shows an improved power conversion efficiency due to enhanced electrical conductivity and carrier mobility because the low electrical conductivity of hole transport material such as spiro-OMeTAD is considered to be an impediment to further enhancement of the power conversion efficiency and a hole transport material with higher conductivity should reduce the series resistance and increase the fill factor, thereby enhancing the power conversion efficiency of perovskite solar cell. In this paper, the research progress of new carbon materials for counter electrode, electron transport materials, hole transport materials in perovskite solar cells are summarized. The power efficiency of perovskite solar cell is enhanced greatly because of the introduction of new carbon materials, which provides a new idea for the further application of new carbon materials and device design of perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cells, new carbon materials, counter electrode, electron and hole transport materials

PACS: 88.40.H-, 72.80.Rj, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.65.058801

* Project supported by Project on the Collaborative Innovation and Environmental Construction Platform of Guangdong Province, China (Grant No. 2014A050503051), the Open Fund of Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, China (Grant No. MTEC-2015 M01), and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2015A030310501).

[†] Corresponding author. E-mail: wangjx@ms.giec.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xuxq@ms.giec.ac.cn