

Investigation on Performances of Perovskite Solar Cells with Graphene-Doped Nano Aluminum Oxide as Skeleton/Electron Transporting Layer

Yong Xu¹, Fuling Guo^{2*}

¹Xuancheng Jing Rui New Materials Co., Ltd., Xuancheng Anhui

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Province Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

Email: *guofuling198702@163.com

Received: Jul. 29th, 2020; accepted: Aug. 12th, 2020; published: Aug. 19th, 2020

Abstract

In this work, we used graphene-doped nano aluminum oxide as the skeleton/electron transporting layer in perovskite solar cells (PSCs). The excellent conductivity of graphene improved the electron conducting ability of nano aluminum oxide, increased the collection efficiency of electrons generated by perovskite layer after absorbing solar light. It was found that the short-circuit current of solar cells could be improved with the increase of graphene content. These results confirmed the improvement ability of graphene doping on the photovoltaic performance in PSCs with aluminum oxide as the skeleton/electron transporting layer. However, the graphene doping in aluminum oxide could also affect the open circuit voltage (Voc) and filling factor (FF) of solar cells. The combination of electron with hole was also increased, resulting in decreased Voc and FF. So, the contents of graphene must be precisely designed. In this work, the highest photoelectric conversion efficiency of 11.58% is obtained with the 0.02% content of graphene.

Keywords

Perovskite Solar Cells, Graphene-Doped, Aluminum Oxide, Skeleton Layer

石墨烯掺杂纳米氧化铝钙钛矿太阳能电池骨架层/电子传输层性能研究

徐 勇¹, 郭福领^{2*}

*通讯作者。

¹宣城晶瑞新材料有限公司, 安徽 宣城

²合肥工业大学化学与化工学院, 安徽省先进催化材料与反应工程重点实验室, 安徽 合肥

Email: guofuling198702@163.com

收稿日期: 2020年7月29日; 录用日期: 2020年8月12日; 发布日期: 2020年8月19日

摘要

在本文中, 我们以石墨烯掺杂的纳米氧化铝作为钙钛矿太阳能电池中的骨架层/电子传输层, 以石墨烯优异的导电性能改善纳米氧化铝导电子的能力, 增加钙钛矿吸收太阳光激发后产生的电子在光阳极上的收集效率, 提升光伏性能; 研究发现, 掺杂不同的石墨烯可明显改善电子收集性能, 随着石墨烯含量的增加, 太阳能电池的短路电流有增加的趋势, 证实了石墨烯掺杂对氧化铝骨架层/电子收集层的改善能力; 石墨烯掺杂同时会影响太阳能电池的开路电压和填充因子, 在改善导电子能力增加电子收集能力的同时, 电子-空穴复合也有增加的趋势, 因此在氧化铝为基础的钙钛矿太阳能电池中, 石墨烯的掺杂量要实现精细化控制, 从而提高太阳能电池的光伏性能, 在本文中, 当石墨烯含量为0.02%时, 获得了最高11.58%的光电转化效率。

关键词

钙钛矿太阳能电池, 石墨烯掺杂, 氧化铝, 骨架层

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

能源一直都是人类社会发展的主要动力之一, 随着社会的发展, 我国对于能源的需求也越来越多, 能源问题也成为国民经济发展的重要支柱之一。进入新世纪之后, 由于环境污染等问题, 绿色可再生能源占据能源利用的比例也随之提高。

在绿色可再生能源中, 太阳能属于新能源的重要选择之一。而在太阳能的利用过程中, 将太阳能一步直接转换为电能的太阳能电池获得了显著的发展。在太阳能电池的发展历程中, 根据材料等主要分为: 以硅基半导体为主的第一代太阳能电池, 也是发展较早的太阳能电池, 目前的光电转化效率已经超过了 25%, 但是成本较高, 适用范围受限; 以多晶硅、非晶硅以及多元化合物薄膜太阳能电池为主第二代太阳能电池, 相比第一代成本有所降低; 以染料敏化太阳能电池(DSSCs), 量子点太阳能电池、有机太阳能电池、钙钛矿太阳能电池(PSCs)等有机-无机杂化太阳能电池为主的第三代太阳能电池, 该类太阳能电池的优点在于制备过程简单, 成本相比以前有大幅度的降低, 但是该类电池研发时间短, 电池的光电转化效率和稳定性等方面亟需进一步的研究。

在新型有机-无机杂化太阳能电池中, 一类以碘铅铋为基础的钙钛矿太阳能电池由于其可媲美硅基半导体太阳能电池的光电转化效率而获得了广泛的关注。从 2009 年 Miyasaka 等研究人员首次使用有机卤代铅铋获得了 3.8%的效率开始[1], 经过多年的发展, 目前的钙钛矿太阳能电池已经获得了最高超过 25%的光电转化效率[2] [3], 该效率已经接近硅基太阳能电池。对于钙钛矿太阳能电池的开发具有重要的意义。

目前, 典型的钙钛矿太阳能电池具有光阳极 - 空穴传输层 - 金属对电极的结构[4]; 其中光阳极通常包含透明导电玻璃 - 致密层 - 骨架层 - 钙钛矿层结构: 导电玻璃主要起透光和导电的作用; 致密层抑制电荷回传和电池内部短路; 骨架层起收集电荷和支撑钙钛矿结构的作用; 钙钛矿层吸收太阳光产生光生电子 - 空穴对。为了进一步优化钙钛矿电池的结构以及效率和成本问题, 本文主要研究钙钛矿太阳能电池中的骨架层/电子收集层的制备和性能优化工作。典型的骨架层/电子收集层主要为二氧化钛材料, 首次使用钙钛矿材料作为太阳能电池吸光层的 Miyasaka 就是以二氧化钛作为半导体材料吸附钙钛矿层, 二氧化钛起收集电子和支撑钙钛矿的作用[1]。Snaith [5]等科研工作者以石墨烯复合纳米二氧化钛取代二氧化钛作为电子收集层, 显著提高了钙钛矿太阳能电池的光电转化效率。

Lee [6]等科研工作者以绝缘多孔材料氧化铝取代二氧化钛半导体材料, 制备了以氧化铝作为骨架层的钙钛矿太阳能电池。与典型的二氧化钛相比, 由于氧化铝材料的绝缘性质, 可减少注入电子的二氧化钛导带的影响, 显著提高钙钛矿太阳能电池的开路电压, 提高了光电子转换效率; 但是同样的, 氧化铝的绝缘性质也可能会影响钙钛矿太阳能电池的电子收集和传输效率, 造成短路电流的下降。

因此, 在本文中, 我们采用与二氧化钛骨架层/电子收集层优化类似的方法, 通过将具有高导电能力的石墨烯与绝缘的氧化铝复合的方式[7], 增加氧化铝层的电子收集能力, 同时利用氧化铝和石墨烯的特性, 从而改善钙钛矿电池的光伏性能。在本文中, 我们利用“自下而上”的办法[8], 在制备氧化铝过程, 添加石墨烯材料, 实现石墨烯和氧化铝材料在化学层面的复合, 改善氧化铝材料的性能。

2. 实验

2.1. 实验原料

实验所用试剂分析纯 PbI_2 , CH_3NH_2 , 甲苯, 氢碘酸, 氯苯, N,N -二甲基甲酰胺, 异丙醇, 异丙醇铝, 乙基纤维素 M70, α -松油醇等来源于伊诺凯化学试剂公司, 未经进一步提纯直接使用, 石墨烯掺杂使用的 0.5% 石墨烯水溶液分散液来源于阿拉丁试剂有限公司。

2.2. 石墨烯掺杂纳米氧化铝浆料制备

将 5 g 异丙醇铝溶于 20 ml 无水异丙醇中, 搅拌均匀后, 缓慢滴加含有 1.326 g 去离子水以及不同比例的石墨烯掺杂(石墨烯质量比在 0.01% 到 0.05%, vs Al_2O_3)的 10 ml 异丙醇混合液, 保持 80°C 条件下缓慢回流水解 6 h; 结束后, 将混合物放入 50 ml 的反应釜中, 在 160°C 溶剂热反应 12 h, 反应结束冷却后, 离心去除大部分溶剂后, 将沉淀物与 0.1175 g 的乙基纤维素, 1.224 g α -松油醇混合后, 加入 20 ml 无水乙醇, 搅拌混合均匀后, 旋蒸除去无水乙醇, 得到具有粘度的膏状纳米氧化铝浆料(石墨烯含量在 0.00% 至 0.05% 之间), 以备后续使用。

2.3. 含掺杂氧化铝骨架层的钙钛矿太阳能电池的组装

(1) 透明导电玻璃清洗: 使用方块电阻在 $5 \Omega/\text{square}$ 的透明导电玻璃基底切割至合适大小的方块, 利用 Zn 的盐酸溶液刻蚀到满足钙钛矿太阳能电池需要的导电和绝缘层; 经过乙醇、丙酮, 超纯水等清洗后, 经 500°C 条件煅烧 30 min 除去有机残留物以备后续使用。

(2) 致密层和掺杂氧化铝骨架层的制备: 将钛酸异丙酯(TIPP)、异丙醇/乙酰丙酮等混合后, 均匀喷涂到上述准备的导电透明基底上, 经过 450°C 退火煅烧 20 min 后, 即可形成致密层; 随后将上述制备好的氧化铝浆料利用异丙醇和乙醇以 1:5 稀释后, 分散均匀, 将分散液经旋涂仪以 4000 rpm 的转速旋涂到致密层上, 经过 450°C 煅烧 1 h 后, 就可以得到含有石墨烯掺杂氧化铝的电子收集层/骨架层。

(3) MAPbI_3 钙钛矿光吸收层的制备以及空穴传输材料和对电极的组装可参考文献[9], 所组装的电池

结构如下图 1 所示:

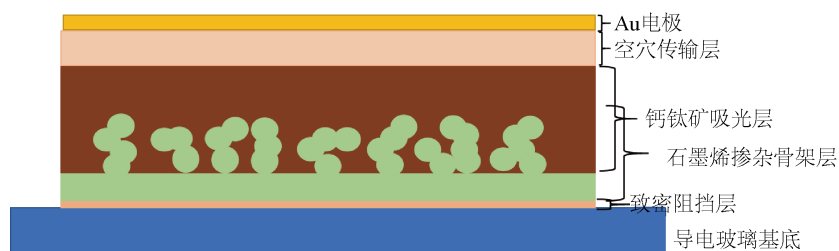


Figure 1. Structure diagram of assembled perovskite solar cell

图 1. 所组装的钙钛矿太阳能电池结构示意图

2.4. 测试和表征

石墨烯掺杂氧化铝的表征以场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Gemini SEM 500, Zeiss)明确纳米氧化铝的颗粒形态, 以 X 射线衍射仪(XRD)表征氧化铝的结晶行为; 使用 Newport 公司的 3A 级太阳光模拟器作为光源, 以 Keithley2400 系列源表测试和表征钙钛矿太阳能电池的光伏曲线, IPCE 测试采用 Newport 标准测试系统完成, 太阳能电池的有效面积为 0.09 cm^2 ; 电化学阻抗 EIS 采用 Autolab 电化学工作站测试, 测试频率范围在 1 Hz 到 1 MHz 之间, 测试数据结果以 Z-VIEW 软件拟合。

3. 结果和讨论

3.1. 石墨烯掺杂氧化铝的表征

我们利用 SEM 和 XRD 表征了石墨烯掺杂对于纳米氧化铝结晶过程的影响, 测试不同石墨烯含量的纳米氧化铝的 SEM 图以及 XRD 特征图, 具体如下图 2 所示:

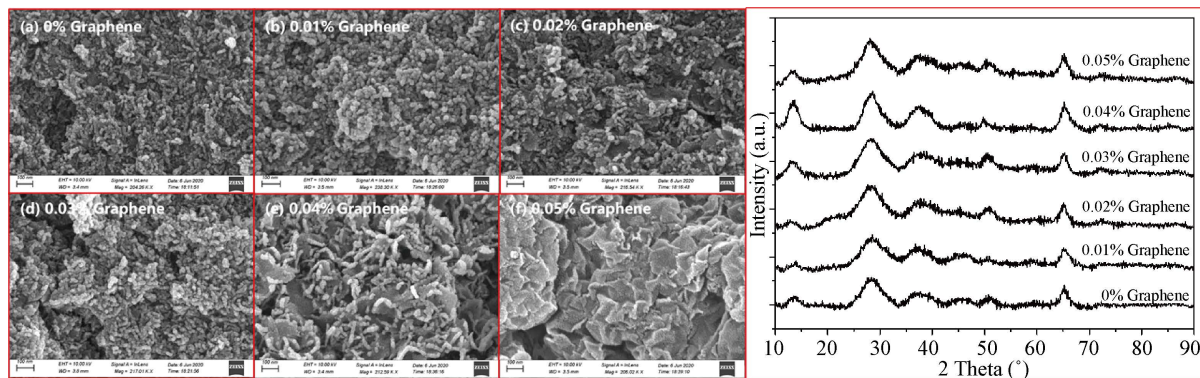


Figure 2. SEM and XRD spectra of nano aluminum oxide doped with different contents graphene

图 2. 不同石墨烯掺杂纳米氧化铝的 SEM 以及 XRD 谱图

通过 SEM 测试, 我们能够清晰的看到, 随着石墨烯含量的增加, 纳米氧化铝呈现出一种组装的趋势, 石墨烯含量增多, 所制备的纳米氧化铝呈现出组装成片状的趋势, 从含量在 0.02% 开始, 已经能够观察到片状结构, 进一步增加含量到 0.03% 和 0.04%, 片状结构越来越明显, 在 0.04% 时大部分呈现片状的结构; 进一步增加到 0.05% 时, 片状结构之间也已经开始相互组装堆叠形成三维片状堆积结构。从 XRD 的表征我们也能够发现纳米氧化铝都在 37.23° 、 66.20° 有明显的衍射峰, 这可能主要属于 γ -氧化铝 311 和 440

面的衍射峰, 说明了在高温煅烧后, 不同石墨烯掺杂量的纳米氧化铝都在向 γ -氧化铝晶型转变; 其余明显衍射峰 14.01° 、 28.14° 等可能属于勃姆石等正交晶系向 γ -氧化铝转变的中间状态[10], 这可能由于煅烧时间和温度的限制。总体来说, 结合 XRD 测试数据以及 SEM 特征, 石墨烯掺杂有利于诱导纳米氧化铝形成具有片状构型的准 2D 结构。

3.2. 太阳能电池性能测试

3.2.1. 光伏性能测试

图 3 表征了在不同的石墨烯掺杂比例下, 钙钛矿太阳能电池的光电转化测试 I-V 曲线(图 3(a)), 具体数据如表 1 所示。总体来说, 添加石墨烯后, 太阳能电池的效率相比纯氧化铝都有所增加, 从纯氧化铝的 10.43% 提高了 11.12% 到 11.58% 之间, 而且随着石墨烯掺杂量的增加(从 0.01% 到 0.05%), 光电转化效率表现为先增加后减小的趋势, 其光电转化效率在石墨烯含量在 0.02% 时最高, 达到了 11.58%。从图 3 中, 我们能够明显观察到, 随着石墨烯含量的增加, 钙钛矿太阳能电池的短路电流 J_{sc} 呈现逐渐增大的趋势, 从纯 Al_2O_3 的 13.21 mA/cm^2 增加到石墨烯含量 0.05% 时的 15.21 mA/cm^2 , 这说明, 在一定的范围内增加石墨烯的含量对提高以氧化铝为骨架层/电子收集层钙钛矿太阳能电池的短路电流是有利的。对应的单色光光电转化效率 IPCE 曲线(图 3(b))和短路电流是一致的; 随着石墨烯含量的增加, IPCE 曲线表现出逐渐增加的趋势

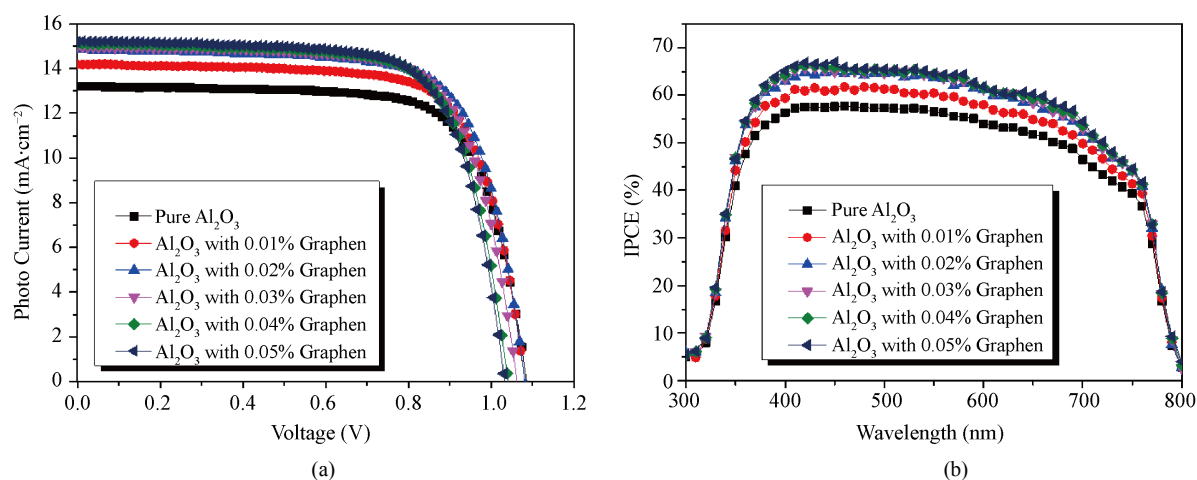


Figure 3. I-V and IPCE curves of graphene doped perovskite solar cells

图 3. 石墨烯掺杂的氧化铝钙钛矿太阳能电池 I-V 曲线和 IPCE 曲线

Table 1. The data of I-V curves and EIS for the graphene-doped aluminum oxide

表 1. 不同掺杂石墨烯氧化铝电子骨架层的 I-V 以及 EIS 数据

石墨烯含量	Voc (V)	Jsc (mA·cm ⁻²)	Fill Factor (%)	Efficiency (%)	Rs (Ω)
纯 Al ₂ O ₃	1.085	13.21	72.8	10.43	22.4
含 0.01% 石墨烯	1.081	14.21	72.4	11.12	22.1
含 0.02% 石墨烯	1.081	14.87	72.0	11.58	20.2
含 0.03% 石墨烯	1.062	14.98	71.8	11.42	19.2
含 0.04% 石墨烯	1.040	15.11	71.8	11.28	18.9
含 0.05% 石墨烯	1.032	15.21	71.8	11.27	18.6

势, 在 350~750 nm 的范围内, 太阳电池都能够实现有效的光电转化, IPCE 值都在 50%以上, 其中 0.05% 时最高, 超过 60%, 随着石墨烯的减少, IPCE 也逐渐降低, 所对应的太阳电池的短路电流也相应降低, 这主要来源于, 当石墨烯含量增加时, 由于石墨烯超强的导电能力, 使得 Al_2O_3 收集层导电性能增加, 电子收集后可以有效的实现电荷分离以及电子在电子收集层的传输; 虽然纯石墨烯的颜色通常为黑色, 吸光能力强, 但是在本文中, 石墨烯的掺杂量极少(最多万分之五: 0.05%), 对光收集能力影响较小, IPCE 的测试也表明了, 石墨烯含量增加后, 钙钛矿太阳电池的电子收集效率增加, 所产生的电子更容易转移到外电路中, 而不是在薄膜中由于复合而浪费掉; 因此, 在一定范围内, 随着石墨烯含量的增加, 电子收集效率增加, IPCE 相应提升, 短路电流也得到了提高。

但是, 从开路电压角度来说, 如图 3(a)和表 1 所示, 随着石墨烯含量的增加, 含氧化铝骨架/电子收集层的钙钛矿太阳电池的开路电压 V_{oc} 却呈现出减低的趋势, 在纯氧化铝作为骨架/电子收集层时, 开路电压最高达到了 1.085 V, 但是随着石墨烯从 0.01%增加到 0.05%, 开路依次从 1.081 V 减小到 1.032 V; 这主要是由于虽然石墨烯的加入增加了导电性, 提高了电子收集能力, 但是在增加电子传输和收集能力的同时, 也带来了空穴的传输和复合概率增加; 导电性增加, 使得电子在电子传输层中扩散能力增加, 在电子传输层和钙钛矿界面处与空穴的接触概率也会增加, 从而使得电子和空穴的复合增加, 降低太阳电池的开路电压; 这一点也和填充因子 FF (Fill Factor)是一致的, 填充因子随着石墨烯含量的增加也出现略微降低的趋势, 主要也是来源于太阳电池内部的电子-空穴复合的损失。因此在以氧化铝作为骨架/电子收集层的钙钛矿太阳电池中, 石墨烯的添加量必须得到精细的控制。

4.2.1. 电化学阻抗测试

为了验证石墨烯的加入对以氧化铝作为骨架层/电子传输层的钙钛矿太阳电池载流子传输阻抗的影响, 我们分别测试在不同石墨烯含量下的钙钛矿太阳电池的电化学阻抗谱图(EIS), 其相关谱图如图 4 所示, 相关串联电阻 R_s 数据在表 1 中。

如图 4 所示, 所有太阳电池的电化学阻抗主要在中频区域存在一个半圆, 而其半圆的起点位置就对应着钙钛矿太阳电池的串联电阻 R_s , 我们以如图所示的等效电路, 使用 Z-VIEW 软件进行拟合, 可以得到在不同石墨烯含量下的串联电阻 R_s , 其数据列于表 1 中。从表中数据, 我们发现随着石墨烯含量的增加, 如我们所预料的, 电池的串联电阻呈现下降的趋势: 22.4 Ω (No Graphene), 22.1 Ω (0.01% Graphene), 20.2 Ω (0.02% Graphene), 19.2 Ω (0.03% Graphene), 18.9 Ω (0.04% Graphene), 18.6 Ω (0.05% Graphene);

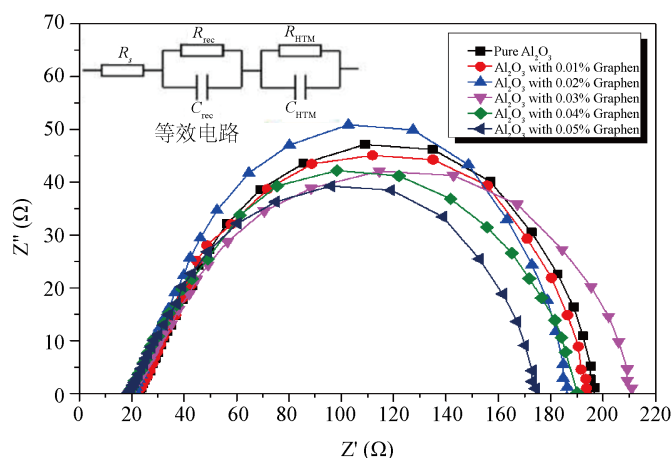


Figure 4. EIS spectra of graphene doped perovskite solar cells
图 4. 石墨烯掺杂的氧化铝钙钛矿太阳电池电化学阻抗测试谱图

这也证实了石墨烯的加入提高了导电能力, 增加了载流子在钙钛矿太阳能电池中传输效率, 与从 I-V 曲线和 IPCE 曲线得出的结论是一致的; 其中, 当含量从 0.01% 增加到 0.02% 时减少较为明显, 而后随着石墨烯含量的增加, 串联电阻 R_s 呈现缓慢减小的趋势。

因此, 总体来说, 在一定的浓度范围内, 石墨烯的加入能够减少以氧化铝为电子收集层和骨架层的钙钛矿太阳能电池的载流子传输阻抗, 增加电子收集效率, 提高太阳能电池的短路电流; 提高钙钛矿太阳能电池的光电转化效率: 在石墨烯含量为 0.02% 时最高, 达到了 11.58% ($V_{oc} = 1.081 \text{ V}$, $J_{sc} = 14.87 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $FF = 72.0\%$)。但是, 我们也要注意, 石墨烯的添加有可能带来开路电压的减小, 在钙钛矿太阳能电池中, 石墨烯等导电能力强的材料的添加需要进行精细化的设计和合成。

4. 结论

本文探索了一种基于纳米氧化铝的钙钛矿太阳能电池骨架层/电子收集层的制备方法, 通过基于醇铝盐为基础的合成过程中, 利用“自下而上”的方法制备了石墨烯掺杂的纳米氧化铝材料, 并将其用于钙钛矿太阳能电池中作为骨架层, 利用石墨烯优异的导电能力, 改善钙钛矿太阳能电池的电子收集效率, 改善光伏性能。研究发现, 石墨烯的掺杂可以诱导纳米氧化铝形成具有片状构型的纳米材料, 用于钙钛矿太阳能电池的骨架层时, 随着石墨烯含量的增加, 太阳能电池的短路电流提高, 电子收集能力得到改善; 但是石墨烯的导电性能也带来的电子回传的增加, 太阳能电池的开路电压降低, 因此在钙钛矿太阳能电池的骨架/电子收集层掺杂石墨烯需要特别注意石墨烯的含量对电池性能的影响, 在本文中, 当石墨烯的含量达到 0.02% (vs Al_2O_3 质量比), 太阳能电池获得了最优的光伏性能 ($V_{oc} = 1.081 \text{ V}$, $J_{sc} = 14.87 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $FF = 72.0\%$, $\eta = 11.58\%$)。

基金项目

感谢安徽省重点研究和开发计划面上攻关项目(201904a05020074)提供的经费支持。

参考文献

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [2] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf>
- [3] 何艳伟, 谢剑, 胡笙, 施升志, 桃李, 张军. 尿素添加对钙钛矿太阳能电池光电性能的影响[J]. 纳米技术, 2020, 10(2): 34-42.
- [4] 邓天郭, 高云, 夏晓红, 黄忠兵. 钙钛矿太阳能电池中钙钛矿层及电子传输材料的制备研究[J]. 纳米技术, 2015(5): 16-23.
- [5] 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. and Nicholas, R.J. (2014) Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ TiO_2 Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, **14**, 724-730. <https://doi.org/10.1021/nl403997a>
- [6] Lee, M.M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T.N. and Snaith, H.J. (2012) Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, **338**, 643-647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
- [7] Zhang, Q., Lin, D., Deng, B., Xu, X., Nian, Q., Jin, S., Leedy, K.D., Li, H. and Cheng, G.J. (2017) Flyweight, Superelastic, Electrically Conductive, and Flame-Retardant 3D Multi-Nanolayer Graphene/Ceramic Metamaterial. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605506. <https://doi.org/10.1002/adma.201605506>
- [8] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S. (2009) Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, **324**, 1312-1314. <https://doi.org/10.1126/science.1171245>
- [9] 刘雪朋. 小分子空穴传输材料的设计合成及其在钙钛矿太阳能电池中的应用[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学

技术大学, 2018.

- [10] 郭庆梅, 沈智奇, 凌凤香, 杨卫亚, 郭长友, 季洪海, 胡琦. 高指数表面晶面纳米 γ - Al_2O_3 的合成及表征[J]. 当代化工, 2015(44): 951-954.