

适用于高效柔性钙钛矿太阳能电池的双层碳背电极

张治宇

华北电力大学，北京，102206；

摘要：碳电极因其成本效益和化学稳定性，成为柔性钙钛矿太阳能电池（F-PSCs）中常用贵金属电极（如金、银）的理想替代品。然而，由于碳/空穴传输层（HTL）界面接触不良以及碳电极电导率较低，其功率转换效率（PCE）仍落后于金属基 F-PSCs。本研究提出了一种垂直结构的双层碳电极，由底层的丝网印刷多孔碳层和顶层的柔性石墨纸组成。其中，多孔碳层通过层压工艺与 Spiro-OMeTAD 形成稳固的界面粘附，而高导电性的石墨纸则确保了高效空穴收集和快速电荷传输。优化的界面接触与增强的电极导电性显著降低了 F-PSCs 的电荷传输电阻，并有效抑制了非辐射复合。通过进一步优化层压压力，采用双层电极的 F-PSCs 实现了 21.24% 的 PCE，这是目前碳基柔性钙钛矿太阳能电池报道的最高效率。未封装的器件在常温环境下运行 1000 小时后仍保持 87% 的初始效率。此外，层压压力的优化使 F-PSCs 的机械耐久性得到提升，器件在 1000 次循环弯折测试后仍保留 86% 的初始效率。

关键词：碳电极；钙钛矿太阳能电池；石墨纸

DOI：10.69979/3041-0673.25.11.022

引言

近年来，有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池（PSCs）取得了显著进展，其认证能量转换效率（PCE）已达到 26.95%。^[1]这类材料凭借其优异的机械耐久性、较高的功率质量成为柔性光伏应用领域极具潜力的候选材料。^[2]值得关注的是，柔性钙钛矿太阳能电池（F-PSCs）的最高 PCE 已突破 25.54%，充分展现了其在下一代柔性电子器件中的广阔前景。然而，F-PSCs 仍面临两大挑战：稳定性不足与生产成本过高。^[3]研究表明，传统贵金属电极会因碘化物诱导的金属腐蚀而显著影响器件的稳定性，同时贵金属的使用不仅增加材料成本，^[4]还需高能耗的真空沉积工艺，^[5]形成经济与技术的双重壁垒。

目前，石墨及其复合电极在碳基 PSCs 中的应用已被广泛研究，但相应器件的 PCE 普遍低于 20%，这主要归因于钙钛矿与功能层之间的能级失配和界面接触不良。^[6]具体而言，碳材料低功函数导致的能级失配会阻碍空穴收集、加剧界面复合，进而降低开路电压（Voc）和填充因子（FF）；^[7]而界面接触缺陷则会显著增加电荷传输电阻和器件串联电阻。为优化界面性能，研究者采用表面工程策略对石墨电极进行形貌调控，同步改善能级匹配与导电性。^[8]与传统石墨材料相比，石墨纸因轧制/压制形成的石墨烯层高度定向且致密排列，展现出更优的面内导电性，这种有序的微观结构既减少了晶

格缺陷，又强化了电子传输路径。^[9]

本研究中，我们为柔性钙钛矿太阳能电池（F-PSCs）开发了一种双层结构碳电极，通过将多孔碳膜与柔性石墨纸结合，实现了与空穴传输层（HTL）的牢固界面粘附，同时保持优异的导电性能。我们首先采用丝网印刷工艺将碳浆涂覆于高导电柔性石墨纸表面，经乙醇处理去除有机溶剂后形成多孔碳膜/石墨纸双层复合结构。在层压过程中，超薄多孔碳膜有效促进了柔性石墨纸与 Spiro-OMeTAD 空穴传输层之间的界面接触。该结构设计不仅确保强界面结合力，更构建了连续的电荷传输通道，成功解决了石墨纸与 Spiro-OMeTAD 界面相容性差的固有难题。此外，石墨纸的高导电性显著提升了电荷传输效率。因此本工作中进一步对层压压力进行调控，通过一系列实验表征在不同压力下双层电极的物理性能和对应器件光电性能的变化，最终在调控工艺后，我们实现了 21.24% 的最佳 PCE，并且开路电压（Voc）、短路电流密度（Jsc）和填充因子（FF）分别为 1.17 V, 25.64 mA/cm² 和 70.86%。

1 实验结果与讨论

在本工作中，我们使用了三种不同的碳电极，分别为多孔碳膜，石墨纸以及由这两种电极结合而成的双层电极，为便于描述，我们将这三种电极分别简称为 C, G 和 G-C。

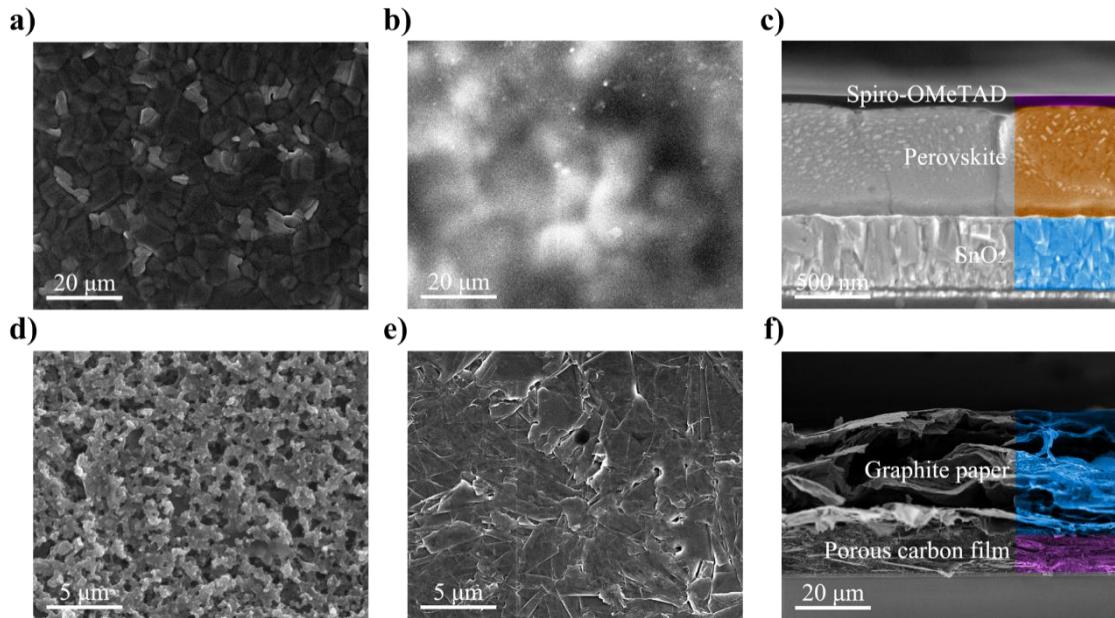


图1 在本工作中所制备的 a) 钙钛矿层, b) Spiro-OMeTAD 表面的 SEM 图像, c) 未沉积电极器件的截面 SEM 图像。双层电极上下表面的 SEM 图像: d) 多孔碳膜面, e) 石墨纸面。f) 以双层电极为背电极的钙钛矿太阳电池的截面 SEM 图像;

如图 1a, b 所示为我们所制备的钙钛矿层以及 Spiro-OMeTAD 层表面的 SEM 图像, 钙钛矿层的晶粒尺寸分布均匀, 无明显的孔洞。如图 1 所示为未沉积电极的钙钛矿太阳电池器件的截面 SEM 图像, 图像中个功能层紧密的结合在一起, 几乎没有空隙的存在。图 1d 是我们所制备的双层电极中多孔碳膜表面的 SEM 图像, 可以看出多孔碳膜呈现出多孔疏松的表面形貌。图 1e 是石墨纸的表面 SEM 图像, 可以看出石墨纸呈现出层状堆叠的致密形貌。图 1f 是以双层电极为背电极的完整 PSC 器件的截面 SEM 图像, 图中石墨纸的分层现象主要是制样过程中出现。

对于碳基柔性钙钛矿太阳能电池而言, 为了满足其机械弯折稳定性, 其背电极一般要求较低的厚度和电导

率以提高器件弯折稳定性和器件整体的 PCE, 因此, 适当提高层压压力应当有利于器件光伏性能的提升。此外, 我们发现在层压压力过高时 ($> 0.6 \text{ MPa}$), 柔性基底 PET 会出现断裂的迹象, 这对于器件整体的稳定是非常不利的, 此外, 过低的压力 ($< 0.1 \text{ MPa}$) 碳电极几乎无法和 Spiro-OMeTAD 有效的结合在一起, 因此压力调整的区间应当为 [0.1 MPa–0.6 MPa]。我们采用 0.1 MPa, 0.2 MPa, 0.3 MPa, 0.4 MPa, 0.5 MPa, 0.6 MPa 一系列梯度的层压压力来制备碳基柔性钙钛矿太阳能电池, 并对不同压力下电极的电导率, 厚度以及器件整体光电性能做了一系列表征。如图 4-7 所示为在不同压力层压后多孔碳膜 (C), 石墨纸 (G) 和双层电极 (G-C) 的整体的方块电阻和厚度的变化情况。

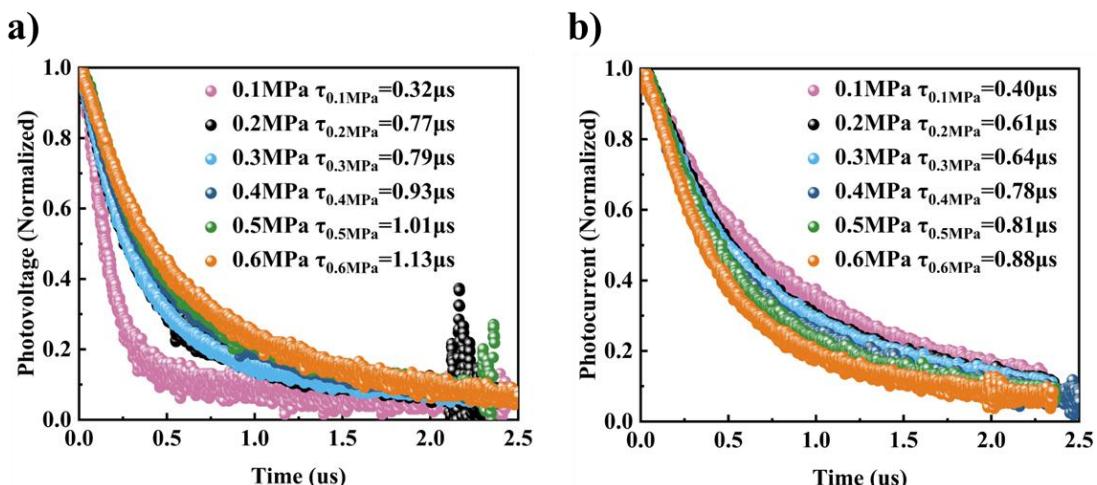


图2 以不同压力层压沉积背电极的器件的 a) TPV 和 b) TPC

如图 2 所示为使用不同压力沉积背电极的器件的 T

PV 和 TPC 测试结果, 实验结果表明, 随着层压压力从 0.

1 MPa 增加至 0.6 MPa，碳基柔性钙钛矿电池的TPC衰减速度逐渐加快，而TPV衰减速度逐渐减缓，其中0.6 MPa压力下性能最优（TPC最快、TPV最慢）。较高的层压压力通过提升电极导电性和界面接触优化共同促进了光生电荷的快速提取（TPC衰减加快）；良好的界面接触减少了载流子在界面处的堆积和非辐射复合，从而延长载流子寿命（TPV衰减减缓）。当压力超过0.6 MPa时，尽管电极可能进一步被压缩，但在实验过程中我们发现过大的压力会导致电池柔性基底的结构受损并器件的机械性能和稳定性。因此，我们认为0.6 MPa的

层压压力是平衡电极导电性、界面接触与结构稳定性最佳值。

随后，我们对使用不同层压压力制备的碳基F-PSC器件的功率转换效率进行了测试，如图4所示。在层压压力为0.1 MPa时，器件的功率转换效率只有13.89%，随着层压压力的提升。器件的各项光伏性能参数均有显著的提升，在层压压力为0.6 MPa时，器件的PCE达到21.24%，并且开路电压（Voc）、短路电流密度（Jsc）和填充因子（FF）分别为1.17 V，25.64 mA/cm²和70.86%。

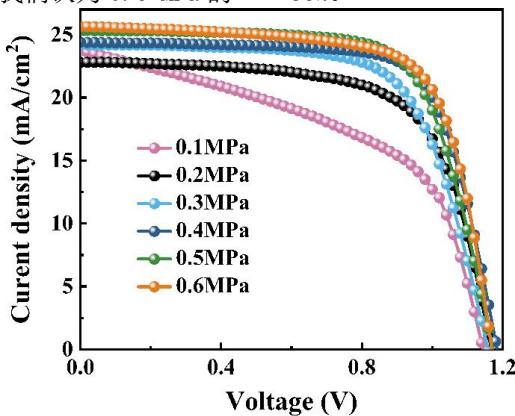


图3 以不同压力层压沉积背电极的最优F-PSCs在反向扫描下的J-V曲线

2 结论

本工作通过优化碳基柔性钙钛矿太阳能电池背电极的制备工艺，通过调控层压压力来提升器件性能与机械稳定性。我们通过对不同层压压力下电极的物理性能和器件整体的光电性能发现，在层压压力为0.6 MPa时，电极界面电阻得到了有效降低并且载流子提取效率得到了显著改善，器件效率进一步提升至21.24%并且器件的填充因子（FF）显著提升至70.86%。本研究为碳基柔性光伏器件的低成本制造以及电极结构设计提供了新思路，验证了非贵金属电极替代方案的可行性，对推动可穿戴能源器件产业化具有重要意义。

参考文献

- [1] 符祥. 基于钙钛矿薄膜及界面优化的碳基钙钛矿太阳能电池性能研究[D]. 广东工业大学, 2022.
- [2] 申思明, 田传进, 鞠志扬, 等. CTAC界面修饰提高碳基钙钛矿太阳能电池的性能[J]. 陶瓷学报, 2024.
- [3] 王栋杰, 陈怡文, 张杨, 等. 室温免退火制备高效稳定的全印刷碳基钙钛矿太阳能电池[C]//苏州大学能源学院, 苏州思萃新能源光电技术研究所, 新能源·新材料. 第四届全国太阳能电池材料与器件大会论文集. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院; 电子信息材料

与器件教育部工程研究中心, 广西信息材料重点实验室, 2024。

- [4] 张针霖. 碳基钙钛矿太阳能电池界面接触改良与性能提升研究[D]. 中国科学技术大学, 2024.
- [5] 李文瑞. 碳基钙钛矿太阳能电池电荷传输动力学调控[D]. 大连理工大学, 2023.
- [6] 连洁, 马婧媛, 武明星. 温度对大面积碳基钙钛矿太阳能电池的影响[C]//中国可再生能源学会光化学专业委员会. 第十届新型太阳能材料科学与技术学术研讨会论文集. 河北省无机纳米材料重点实验室, 河北师范大学化学与材料科学学院, 2023.
- [7] 李思齐. 低成本高效碳基钙钛矿太阳能电池的设计、界面调控及器件工艺研究[D]. 北京化工大学, 2022.
- [8] 邓飞, 李瑶, 孙向楠, 等. 全室温过程制备平面碳基钙钛矿太阳能电池[C]//内蒙古科技大学, 西安建筑科技大学, 华北电力大学, 华侨大学, 西南大学. 第二届全国太阳能电池材料与器件大会论文集. 有机无机复合材料国家重点实验室北京化工大学, 2022.

作者简介：张治宇（2000-09），男，汉族，安徽六安人，硕士研究生在读，单位：华北电力大学，研究方向：钙钛矿太阳电池。