



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105514277 A

(43) 申请公布日 2016.04.20

(21) 申请号 201510963066.5

(22) 申请日 2015.12.21

(71) 申请人 成都新柯力化工科技有限公司

地址 610091 四川省成都市青羊区蛟龙工业  
港东海路4座

(72) 发明人 陈庆 曾军堂 叶任海 陈兵

(51) Int. Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种宽范围光谱吸收的钙钛矿光伏材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种宽范围光谱吸收的钙钛矿光伏材料及其制备方法,所述方法包括:在钙钛矿反应物中加入添加剂,形成无机粒子杂化钙钛矿前驱体溶液,然后将所述前驱体溶液旋涂到覆盖有电子传输材料的基底上,150℃热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜;其中所述的添加剂包括,卤化物,二硫化碳,氧化锆纳米颗粒,正己胺。由于本方案中钙钛矿太阳能电池的吸光层采用化学反应生成的纳米硫化亚铜或硫化亚锡材料与氧化锆纳米颗粒共掺杂钙钛矿吸光层,扩大了钙钛矿层的吸光范围,将电池效率从6%增加到10%以上,而且方法简单有效,节约成本。因此,本发明改善钙钛矿太阳电池吸光层性能的方法具有极高的工业应用价值。

1. 一种宽范围光谱吸收的钙钛矿光伏材料及其制备方法,所述方法包括:在钙钛矿反应物中加入添加剂,形成无机粒子杂化钙钛矿前驱体溶液,然后将所述前驱体溶液旋涂到覆盖有电子传输材料的基底上,150°C热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜;

其中所述的添加剂包括,卤化物,二硫化碳,氧化锆纳米颗粒,正己胺。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述卤化物包括氯化亚铜,氯化亚锡,碘化亚铜,氟化亚锡等,优选氯化亚铜。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氧化锆纳米颗粒的粒径在50~500 nm。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述钙钛矿的反应物包括卤化铅和卤化甲胺;

优选地,所述卤化铅包括碘化铅;

优选地,所述卤化甲胺包括碘化甲胺。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的方法,其特征在于,所述方法包括:

(1)将卤化物、氧化锆与正己胺混合,室温下搅拌1~5小时,再向其中缓慢滴加二硫化碳,并保持搅拌,转移溶液到高压反应釜,反应釜升温至120~180°C反应2~5小时,自然冷却至室温,获得添加剂A;

(2)将卤化铅与卤化甲胺溶解于溶剂中,10~100°C下搅拌1~30h,然后加入添加剂A,继续搅拌1~20h,得到钙钛矿前驱体溶液;

(3)然后将所述前驱体溶液旋涂到覆盖有电子传输材料或的基底上,热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述卤化物:氧化锆:正己胺:二硫化碳的摩尔比为1.0:0.3~1.0:100~1000:0.9~1.5。

7. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述高压反应釜的升温速度为5~10°C/min。

8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述卤化铅与卤化甲胺的摩尔比在1:1.1~1:2.5之间。

9. 根据权利要求 4所述的方法,其特征在于,所述旋涂的转速是600~3000rpm。

10. 根据权利要求 4所述的方法,其特征在于,所述溶剂选自甲酰胺、乙酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和γ-丁内酯中的1种或多种。

## 一种宽范围光谱吸收的钙钛矿光伏材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光伏材料领域,特别涉及一种宽范围光谱吸收的钙钛矿光伏材料及其制备方法,特别是提高太阳能电池的光电转换效率。

### 背景技术

[0002] 在化石燃料日趋减少的情况下,太阳能有着取之不尽、分布广泛、清洁的特点,相对于其他能源有很大优势。太阳能电池的不断开发与应用将太阳能直接有效地转化为电能供人类使用,并不断得到发展。

[0003] 钙钛矿太阳能电池是由钙钛矿作为吸收层而命名的,它由染料敏化电池发展而来,截止2013年,钙钛矿薄膜太阳能电池的光电转化效率在5年的时间内从3.8%迅速提高到经过认证的16.2%。钙钛矿材料在电池中起着十分重要的作用,钙钛矿晶体为 $ABX_3$ 结构,一般为立方体或八面体结构,晶体结构稳定,钙钛矿材料的禁带宽度在1.5eV附近,吸收系数高达 $10^5$ ,在可见光区域 400-800nm吸收能力较好,并且在蓝光波段的光的吸收效果明显优于硅太阳能电池。但是,在紫外 300-400nm,及近红外区域 800-1400nm 的吸收比较少,所以,要改善钙钛矿型太阳能电池的光电转化效率,需要增加钙钛矿太阳能电池在可见光区域的光吸收以及拓展其在紫外和红外光区域的光吸收效率。

[0004] 为了提高钙钛矿太阳能电池对紫外及红外光区域太阳光的吸光能力弱及光电转化效率低的缺陷,同时进一步增强钙钛矿太阳能电池可见光区域太阳光的吸收,现有技术中,中国专利公开号104576929A公开了一种钙钛矿-硫化铅量子点叠层太阳电池及其制备方法。电池加入了硫化铅量子点,通过钙钛矿和硫化铅两种吸光层复合,拓展了光谱范围,增强光电流,获得叠层电池。然而,这种结构上进行堆叠的电池在制备过程中容易出现两种吸光层之间是固固接触,接触不够紧密,层间易产生缺陷,严重影响了电池光电转换的稳定性,造成电池效率不均一,重复性差。

[0005] 中国专利公开号104409642A公开了一种钙钛矿/P 型量子点复合结构太阳能电池的制备方法,采用了 p 型半导体量子点材料替代昂贵的有机空穴传输材料,能有效分离太阳能电池中的光生载流子,降低电子与空穴的复合,显著提高填充因子和光电转换效率。但是,专利公开的方案中也只是将量子点胶体涂覆在已经固化的钙钛矿表面,在得到的电池中也是固相与固相的接触面仍然容易出现接触不紧密,量子点层与钙钛矿层之间存在众多杂质和悬挂键,导致电池中存在众多电子-空穴复合中心,致使制备的电池效率不均一。

[0006] 综上所述,现有扩展钙钛矿电池的吸收范围中还没有一种结构在制备过程中脱离固相与固相接触面趋多,电子在传输中面临很大的势垒阻隔,在利用量子点的宽吸收域和钙钛矿制备简单的共同优势时,也破坏了钙钛矿材料在电池中的延续性。

### 发明内容

[0007] 为了解决上述的不足和缺陷,本发明采用溶液法合成量子点之后,与介孔电子传输材料一起加入钙钛矿前驱液,与钙钛矿层一同涂覆在电子传输层之上,不仅利用了量子

点具备宽吸收域的优势,还利用钙钛矿前驱液的溶液特性,可以将钙钛矿前驱液与量子点杂化,输送到量子点与介孔材料的空隙中的优势,提高量子点与钙钛矿结构层的接触面积,提高光空穴分离的效率,从而提高电池的光电转换效率。本发明实施例提供一种宽范围光谱吸收的钙钛矿光伏材料及其制备方法,使用该方法制备的太阳能电池,光电转化效率提高。

[0008] 本发明提供了一种宽范围光谱吸收的钙钛矿光伏材料及其制备方法,所述方法包括:在钙钛矿反应物中加入添加剂,形成无机粒子杂化钙钛矿前驱体溶液,然后将所述前驱体溶液旋涂到覆盖有电子传输材料或的基底上,150°C热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜;

所述电子传输材料为氧化锌、氧化钛、氧化锡中的一种或多种。

[0009] 所述的添加剂包括,卤化物,二硫化碳,氧化锆纳米颗粒,正己胺。

[0010] 所述卤化物包括氯化亚铜,氯化亚锡,碘化亚铜,氟化亚锡等,优选氯化亚铜。

[0011] 所述钙钛矿的反应物包括卤化铅和卤化甲胺;优选地,所述卤化铅包括碘化铅;优选地,所述卤化甲胺包括碘化甲胺。

[0012] 作为本发明的优选方案,所述方法包括 所述方法包括:

(1)将卤化物、氧化锆与正己胺混合,室温下搅拌1~5小时,再向其中缓慢滴加二硫化碳,并保持搅拌,转移溶液到高压反应釜,反应釜升温至120~180°C反应2~5小时,自然冷却至室温,获得添加剂A。

[0013] (2)将卤化铅与卤化甲胺溶解于溶剂中,10~100°C下搅拌1~30h,然后加入添加剂A,继续搅拌1~20h,得到钙钛矿前驱体溶液。

[0014] (3)然后将所述前驱体溶液旋涂到覆盖有电子传输材料或的基底上,150°C热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜。

[0015] 作为本发明的优选方案,所述卤化物:氧化锆颗粒:正己胺:二硫化碳的摩尔比为1.0:0.3~1.0:100~1000:0.9~1.5。

[0016] 作为本发明的优选方案,所述高压反应釜的升温速度为5~10°C/min

作为本发明的优选方案,所述氧化锆纳米颗粒的粒径在50~500 nm

作为本发明的优选方案,所述卤化铅与卤化甲胺的摩尔比在1:1.1~1:2.5之间。

[0017] 作为本发明的优选方案,所述旋涂的转速是600~3000rpm,优选在1000~3000rpm。

[0018] 作为本发明的优选方案,所述溶剂选自甲酰胺、乙酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和γ-丁内酯中的1种或多种。

[0019] 本发明中,所述使用的基底材料为导电玻璃材料,为本领域的熟知的。

[0020] 本发明中,所述覆盖有电子传输材料的基底的制备方法是本领域的熟知的,比如可以采用以下方法:磁控溅射或者脉冲激光沉积的方法在导电玻璃基底上制备致密的电子传输层,电子传输材料如ZnO(氧化锌)、TiO<sub>2</sub>(二氧化钛)。

[0021] 本发明中,形成了钙钛矿吸光层薄膜以后,再蒸镀一层50~500nm厚的铝(Al)、银(Ag)或金(Au)电极,最终组装成太阳电池。

[0022] 利用本发明制备的宽范围光谱吸收钙钛矿太阳能电池与同等条件下吸收层采用钙钛矿层和量子点层相叠合的太阳能电池对比如下:

测试项目	本发明中钙钛矿包裹量子点核壳结构的太阳能电池	钙钛矿/量子点叠层的太阳能电池
$J_{sc}$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	28.2	18.4
$V_{oc}$ (V)	0.76	0.63
FF	0.71	0.55
IPCE (%)	15.22	6.37

本申请实施例中的上述一个或多个技术方案,至少具有如下一种或多种技术效果:

1、由于本方案采用溶液法合成量子点之后,与介孔电子传输材料一起加入钙钛矿前驱液,与钙钛矿层一同涂覆在电子传输层之上,不仅利用了量子点具备宽吸收域的优势,还利用钙钛矿前驱液的溶液流动特性,可以将钙钛矿前驱液与量子点杂化,输送到量子点与介孔材料的空隙中的优势,提高量子点与钙钛矿结构层的接触面积,提高光空穴分离的效率,从而提高电池的光电转换效率。本发明实施例提供一种宽范围光谱吸收的钙钛矿光伏材料及其制备方法,使用该方法制备的太阳能电池,光电转化效率提高。

[0023] 2、由于本方案中采用量子点材料,进而可以通过改变量子点的大小对太阳光谱裁剪,分波长范围吸收,提高电池对太阳光谱的吸收效率。

[0024] 3、本发明生产工艺简单可控,适合大面积生产,生产成本较低,具有市场应用价值。

### 具体实施方式

[0025] 通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。

#### [0026] 实施例一

本实施例包括以下步骤:将1.0mmol的氯化亚铜、0.3mmol粒径为200nm的氧化锆纳米颗粒和0.1mol正己胺混合,室温下搅拌1小时,再向其中缓慢滴加0.9mmol二硫化碳,并保持搅拌,得到褐色溶液,转移溶液到高压反应釜,高压反应釜的升温速度为5°C/min,反应釜升温至120°C反应2小时,自然冷却至室温,获得添加剂A。将摩尔比1:1的 $\text{PbI}_2$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶解于 $\gamma$ -丁内酯中,30°C下搅拌1h,然后加入添加剂A,继续搅拌1h,得到钙钛矿前驱体溶液。将所述前驱体溶液以1000rpm旋涂到导电玻璃ITO基底上,150°C热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜。在高真空下,蒸镀100nm铝电极,完成电池制备。经测试,电池效率为10.5%。同样条件下未加添加剂的钙钛矿前驱体溶液制备的电池效率仅有6.37%。

#### [0027] 实施例二

本实施例包括以下步骤:将1.0mmol的氯化亚铜、0.5mmol粒径为100nm的氧化锆纳米颗粒和0.2mol正己胺混合,室温下搅拌1小时,再向其中缓慢滴加1.2mmol二硫化碳,并保持搅拌,得到褐色溶液,转移溶液到高压反应釜,高压反应釜的升温速度为5°C/min,反应釜升温至120°C反应2小时,自然冷却至室温,获得添加剂A。将摩尔比1:1的 $\text{PbI}_2$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶解于 $\gamma$ -丁内酯中,30°C下搅拌1h,然后加入添加剂A,继续搅拌1h,得到钙钛矿前驱体溶液。将所述前驱体溶液以1500rpm旋涂到导电玻璃ITO基底上,150°C热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜。在高真空下,蒸镀100nm金电极,完成电池制备。经测试,电池效率为15.22%。同样条件下未加添加剂的钙钛矿前驱体溶液制备的电池效率仅有6.37%。

#### [0028] 实施例三

本实施例包括以下步骤：将1.0mmol的氯化亚铜、0.5mmol粒径为500nm的氧化锆纳米颗粒和0.2mol正己胺混合，室温下搅拌1小时，再向其中缓慢滴加1.5mmol二硫化碳，并保持搅拌，得到褐色溶液，转移溶液到高压反应釜，高压反应釜的升温速度为5°C/min，反应釜升温至140°C反应2小时，自然冷却至室温，获得添加剂A。将摩尔比1:1的PbI<sub>2</sub>与CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I溶解于γ-丁内酯中，50°C下搅拌1h，然后加入添加剂A，继续搅拌1h，得到钙钛矿前驱体溶液。将所述前驱体溶液以1500rpm旋涂到导电玻璃ITO基底上，150°C热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜。在高真空下，蒸镀200nm金电极，完成电池制备。经测试，电池效率为9.22%。同样条件下未加添加剂的钙钛矿前驱体溶液制备的电池效率仅有6.37%。

#### [0029] 实施例四

本实施例包括以下步骤：将1.0mmol的氯化亚铜、1.0mmol粒径为500nm的氧化锆纳米颗粒和1mol正己胺混合，室温下搅拌1小时，再向其中缓慢滴加1.5mmol二硫化碳，并保持搅拌，得到褐色溶液，转移溶液到高压反应釜，高压反应釜的升温速度为5°C/min，反应釜升温至140°C反应2小时，自然冷却至室温，获得添加剂A。将摩尔比1:1的PbI<sub>2</sub>与CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I溶解于γ-丁内酯中，80°C下搅拌1h，然后加入添加剂A，继续搅拌1h，得到钙钛矿前驱体溶液。将所述前驱体溶液以1000rpm旋涂到导电玻璃ITO基底上，150°C热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜。在高真空下，蒸镀200nm金电极，完成电池制备。经测试，电池效率为8.59%。同样条件下未加添加剂的钙钛矿前驱体溶液制备的电池效率仅有6.37%。

#### [0030] 实施例五

本实施例包括以下步骤：将1.0mmol的氯化亚铜、0.8mmol粒径为200nm的氧化锆纳米颗粒和0.2mol正己胺混合，室温下搅拌1小时，再向其中缓慢滴加1.5mmol二硫化碳，并保持搅拌，得到褐色溶液，转移溶液到高压反应釜，高压反应釜的升温速度为5°C/min，反应釜升温至80°C反应2小时，自然冷却至室温，获得添加剂A。将摩尔比1:1的PbI<sub>2</sub>与CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I溶解于γ-丁内酯中，80°C下搅拌1h，然后加入添加剂A，继续搅拌1h，得到钙钛矿前驱体溶液。将所述前驱体溶液以1000rpm旋涂到导电玻璃ITO基底上，150°C热处理后形成复合钙钛矿吸光层薄膜。在高真空下，蒸镀200nm金电极，完成电池制备。经测试，电池效率为12.52%。同样条件下未加添加剂的钙钛矿前驱体溶液制备的电池效率仅有6.37%。

[0031] 尽管已描述了本发明的优选实施例，但本领域内的技术人员一旦得知了基本创造性概念，则可对这些实施例作出另外的变更和修改。所以，所附权利要求意欲解释为包括优选实施例以及落入本发明范围的所有变更和修改。

[0032] 显然，本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。