



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104900672 B

(45)授权公告日 2019.03.05

(21)申请号 201510202831.1

H01L 51/42(2006.01)

(22)申请日 2015.04.27

H01G 11/08(2013.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104900672 A

(56)对比文件

CN 101582302 A,2009.11.18,

CN 103738946 A,2014.04.23,

CN 101640298 A,2010.02.03,

(43)申请公布日 2015.09.09

(73)专利权人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)

西源大道2006号

审查员 姚珂

(72)发明人 贾春阳 罗军生 万中全

(74)专利代理机构 电子科技大学专利中心

51203

代理人 李明光

(51)Int.Cl.

H01L 27/30(2006.01)

H01L 21/77(2017.01)

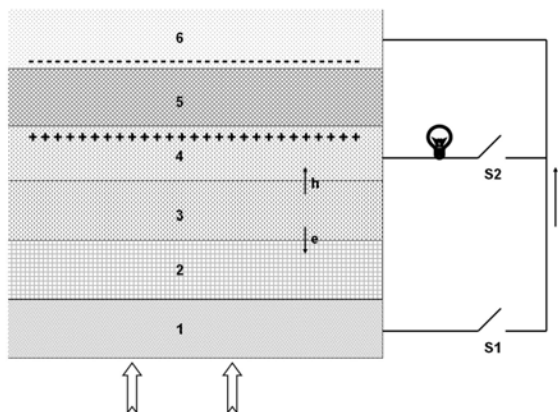
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件

(57)摘要

本发明提出了一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件,属于能量转化与存储器件技术领域。所述集成器件自下而上依次为透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层同时作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层和超级电容器的下电极层。本发明集成器件采用既可作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料又可作为超级电容器下电极的电极材料的双功能层材料将钙钛矿太阳能电池和超级电容器结合,实现了能量转换和存储的双重功能,减小了器件的厚度,简化了制备工艺,降低了成本,有利于小型化电子设备的实现。



1. 一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件,自下而上依次为透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层同时作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层和超级电容器的下电极层,所述双功能层为导电聚合物,或者为导电聚合物与碳材料的复合材料。

2. 根据权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件,其特征在于,所述双功能层为PANI、P3HT或P3HT与碳纳米管复合材料。

3. 根据权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件,其特征在于,所述电子传输层为电子传输材料,钙钛矿吸光层为钙钛矿结构的光伏材料,超级电容器上电极层为导电聚合物,或者为导电聚合物与碳材料的复合材料,透明导电衬底为柔性或硬质衬底。

4. 根据权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件,其特征在于,所述电子传输层为 ZnO 、 TiO_2 ,钙钛矿吸光层为 ABX_mY_{3-m} 中的至少一种,其中 $A=CH_3NH_3$ 、 NH_4NH_3 、 $C_4H_9NH_3$ 或者 $C_8H_9NH_3$; $B=Pb$ 或者 Sn ; $X=Cl$ 、 Br 或 I ; $Y=Cl$ 、 Br 或 I ; $m=1$ 、 2 或 3 ;电解质层为 $PVA-H_3PO_4$ 、 $PVA-H_2SO_4$ 或 $PVA-KOH$;超级电容器上电极层为P3HT、PANI或P3HT与碳纳米管复合材料;透明导电衬底为铟锡氧化物导电玻璃、氟锡氧化物导电玻璃或带ITO的PEN塑料薄膜。

5. 根据权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件,其特征在于,所述电子传输层和钙钛矿吸光层之间还生长有一层多孔层。

6. 一种如权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件的制备方法,包括以下步骤:

步骤1:将透明导电衬底预处理;

步骤2:在步骤1预处理后的透明导电衬底上制备电子传输层;

步骤3:在步骤2得到的电子传输层上沉积钙钛矿结构的光伏材料,得到钙钛矿吸光层;

步骤4:在步骤3得到的钙钛矿吸光层上制备双功能层,所述双功能层同时作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层和超级电容器的下电极层;

步骤5:在步骤4得到的双功能层上制备电解质层;

步骤6:在电解质层上制备超级电容器上电极层,得到所述集成器件。

7. 根据权利要求6所述钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件的制备方法,其特征在于,步骤1所述预处理透明导电衬底的具体过程为:首先采用清洗剂和去离子水超声洗涤去除有机物,然后依次用丙酮、乙醇、去离子水超声洗涤,干燥。

8. 根据权利要求6所述钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件的制备方法,其特征在于,步骤2所述电子传输层上还生长一层厚度为 $400\sim 600nm$ 的多孔层,然后再生长步骤3所述钙钛矿吸光材料。

一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件

技术领域

[0001] 本发明属于能量转化与储存器件技术领域,具体涉及一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件。

背景技术

[0002] 随着互联网和数字信息化的迅猛发展,对智能和便携的电子产品提出了更高的要求。其中,可穿戴的电子设备因其多样化的功能和更智能便携的实用性而备受关注。然而,可穿戴电子设备面临一个很大的难题就是电源的续航能力。可穿戴电子设备电源系统的核心部分主要是能量转换单元与能量存储单元,如果能够将太阳能电池与储能器件结合形成能量转换/存储集成器件,从理论上就能解决可穿戴电子设备电源的续航能力问题。

[0003] 钙钛矿太阳能电池凭借其光电转换效率高、制备工艺简单以及生产成本低等优势得到了突飞猛进的发展。自2009年钙钛矿太阳能电池首次报道3.81%的光电转换效率至今6年的时间里,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已提升至~20%,远远超过了染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池等新型薄膜太阳能电池的效率,且有望达到单晶硅太阳能电池的水平,成为光伏发电领域的希望之星,有很好的商业化发展前景。而且,目前已实现柔性钙钛矿太阳能电池的制备,且光电转换效率达到10.2%。因此,柔性、高效的钙钛矿太阳能电池有望用于可穿戴电子设备电源系统的能量转换单元。超级电容器是介于电池和传统电容器之间、能快速充放电、基于电极/电解质界面电化学反应过程的储能元件,其存储的能量可以在外界需要时释放,因而其可作为与钙钛矿太阳能电池相配合的储能单元。将钙钛矿太阳能电池和超级电容器结合形成的能量转换/存储集成器件,可以应用于可穿戴电子设备的电源系统中。

[0004] Xiaobao Xu等报道了一种钙钛矿太阳能电池与超级电容器结合的集成器件(A Power Pack Based on Organometallic Perovskite Solar Cell and Supercapacitor, ACS Nano, 2015, 9 (2), 1782-1787),但是该集成器件还存在如下缺陷:1. 钙钛矿太阳能电池和超级电容器均以硬质玻璃为衬底,不利于器件的柔性化,限制了其在可穿戴电子设备中的应用;2. 该集成器件并未真正实现钙钛矿太阳能电池与超级电容器集成的一体化,仅仅是通过导线将两个单独的器件连接在一起,不利于集成器件的一体化、微型化。

发明内容

[0005] 本发明针对背景技术存在的缺陷,提出了一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件。该集成器件采用既可作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料又可作为超级电容器下电极的电极材料的双功能层材料将钙钛矿太阳能电池和超级电容器结合,实现了能量转换和存储的双重功能,减小了器件的厚度,简化了制备工艺,降低了成本,有利于小型化电子设备的实现。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件,自下而上依次为透明导电

衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层同时作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层和超级电容器的下电极层。

[0008] 进一步地,所述双功能层为既可作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料又可作为超级电容器下电极材料,具体为导电聚合物、导电聚合物与碳材料的复合材料等。

[0009] 进一步地,所述双功能层为PANI、P3HT、P3HT与碳纳米管复合材料等。

[0010] 进一步地,所述电子传输层材料为电子传输材料,具体为ZnO、TiO₂等金属氧化物,电子传输层厚度为20~180nm,主要起电子传输、空穴阻挡的作用,同时也可阻止钙钛矿吸光材料与钙钛矿太阳能电池阳极的直接接触。

[0011] 进一步地,所述电子传输层与钙钛矿吸光层之间还可以生长一层多孔层,如多孔TiO₂、多孔Al₂O₃等。

[0012] 进一步地,所述钙钛矿吸光层为钙钛矿结构的光伏材料,具体为ABX_mY_{3-m}中的至少一种,其中A=CH₃NH₃,NH₂CH₂NH₂,C₄H₉NH₃,C₈H₉NH₃;B=Pb,Sn;X,Y=Cl,Br,I;m=1,2,3,钙钛矿吸光层厚度为200~400nm,主要起吸收入射光的作用。

[0013] 进一步地,所述钙钛矿吸光层为碘铅甲胺(CH₃NH₃PbI₃)。

[0014] 进一步地,所述电解质层为超级电容器常用电解质,如PVA(聚乙烯醇)-H₃PO₄、PVA-H₂SO₄、PVA-KOH等。

[0015] 进一步地,所述超级电容器上电极层为导电聚合物、导电聚合物与碳材料的复合材料等,如P3HT、PANI、P3HT与碳纳米管复合材料等。

[0016] 进一步地,所述透明导电衬底可以为柔性或硬质衬底,具体为铟锡氧化物(ITO, Indium Tin Oxide)导电玻璃、氟锡氧化物(FTO, Fluorine Doped Tin Oxide)导电玻璃等硬质透明导电衬底,或者带ITO的PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)塑料薄膜等柔性透明导电衬底,其方阻为50欧以下,可见光透过率为80~90%。

[0017] 本发明提供的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 步骤1:将透明导电衬底预处理;

[0019] 步骤2:采用水热法或旋涂法,在步骤1预处理后的透明导电衬底上制备电子传输层;

[0020] 步骤3:在步骤2得到的电子传输层上沉积钙钛矿结构的光伏材料,得到钙钛矿吸光层;

[0021] 步骤4:在步骤3得到的钙钛矿吸光层上采用旋涂的方法得到双功能层;

[0022] 步骤5:在步骤4得到的双功能层上制备电解质层;

[0023] 步骤6:在电解质层上制备超级电容器上电极层,得到本发明所述集成器件。

[0024] 进一步地,步骤1所述预处理透明导电衬底的具体过程为:首先采用清洗剂和去离子水超声洗涤去除有机物和油脂,然后依次用丙酮、乙醇、去离子水超声洗涤,干燥。

[0025] 进一步地,步骤2所述电子传输层可通过在透明导电衬底上旋涂电子传输材料的前驱液,然后退火制备得到。

[0026] 进一步地,步骤2所述电子传输层上还可以生长一层厚度为400~600nm的多孔层(如多孔TiO₂、多孔Al₂O₃),然后再生长步骤3所述钙钛矿吸光材料。

[0027] 本发明的有益效果为:

[0028] 1、本发明将钙钛矿太阳能电池与超级电容器结合于一体,实现了能量转换和存储的双重功能;将既可作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料又可作为超级电容器下电极的电极材料的双功能材料应用于同一能量转换/存储集成器件中,减小了器件厚度,简化了制备工艺,降低了成本,有利于小型化电子设备的实现。

[0029] 2、本发明提出的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件实现了器件的柔性化、一体化和微型化。

附图说明

[0030] 图1为本发明提供的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件的结构示意图。

具体实施方式

[0031] 图1为本发明提供的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件的结构示意图。其中,1为透明导电衬底,2为电子传输层,3为钙钛矿吸光层,4为双功能层(钙钛矿太阳能电池空穴传输层、超级电容器下电极层),5为电解质层,6为超级电容器上电极层。1、2、3、4层构成钙钛矿太阳能电池,4、5、6层构成超级电容器,双功能层4作为桥梁将二者有机结合,实现了能量的转换和存储。

[0032] 本发明提供的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件,自下而上依次为透明导电衬底1、电子传输层2、钙钛矿吸光层3、双功能层4、电解质层5和超级电容器上电极层6,所述双功能层同时作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层和超级电容器的下电极层。

[0033] 进一步地,所述透明导电衬底1和超级电容器上电极层6通过导线连接,开关S1控制其连通和断开,所述双功能层4和超级电容器上电极层6之间连接一负载,开关S2控制其连通和断开。

[0034] 本发明所述集成器件的工作原理为:在光照条件下,闭合开关S1,断开开关S2时,当光从透明导电衬底一侧照射所述集成器件时,钙钛矿吸光层会吸收光子,产生激子,激子在材料内部和界面处分离形成价带空穴和导带电子,随后电子将注入电子传输层再经外电路流向超级电容器上电极,而空穴将注入并且停留在空穴传输层(超级电容器下电极层),由于空穴传输层也是超级电容器的下电极层,即空穴注入超级电容器的下电极层,完成了钙钛矿太阳能电池对超级电容器的充电过程,即由钙钛矿太阳能电池完成了将光能转换为电能的同时将电能存储在超级电容器中;当闭合开关S2,断开开关S1时,超级电容器中存储的电能可通过外电路向负载供电,完成放电过程。

[0035] 下面通过实施例详述本发明集成器件及其制备方法,但不构成对本发明的限制。

[0036] 实施例1

[0037] 一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件,包括自下而上依次层叠的透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层材料为P3HT。

[0038] 上述集成器件的制备方法,具体包括以下步骤:

[0039] 步骤1:选取带ITO的PEN塑料薄膜作为透明导电衬底,其柔性衬底面电阻为50欧姆以下,首先将衬底采用清洗剂和去离子水超声洗涤去除有机物和油脂,然后依次用丙酮、乙

醇、去离子水超声洗涤；

[0040] 步骤2:采用旋涂法在步骤1得到的衬底表面旋涂ZnO纳米颗粒,得到ZnO电子传输层2;

[0041] 步骤3:在步骤2得到的ZnO电子传输层2表面旋涂PbI₂溶液(浓度为0.5~1.5mol/L,溶剂为二甲基甲酰胺),干燥后放入CH₃NH₃I溶液中(浓度为8~10mg/mL),浸泡生长钙钛矿吸光材料,形成钙钛矿吸光层3;

[0042] 步骤4:在步骤3得到的钙钛矿吸光层3表面旋涂双功能材料P3HT,得到双功能层4;

[0043] 步骤5:在步骤4得到的双功能层4上旋涂电解质,形成电解质层5;

[0044] 步骤6:在步骤5得到的电解质层5上旋涂P3HT,形成超级电容器上电极层,得到本发明所述集成器件。

[0045] 实施例2

[0046] 一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件,包括自下而上依次层叠的透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层材料为PANI。

[0047] 上述集成器件的制备方法,具体包括以下步骤:

[0048] 步骤1:选取带ITO的PEN塑料薄膜作为透明导电衬底,其柔性衬底面电阻为50欧姆以下,首先将衬底采用清洗剂和去离子水超声洗涤去除有机物和油脂,然后依次用丙酮、乙醇、去离子水超声洗涤;

[0049] 步骤2:采用旋涂法在步骤1得到的衬底表面旋涂ZnO纳米颗粒,得到ZnO电子传输层2;

[0050] 步骤3:在步骤2得到的ZnO电子传输层2表面旋涂PbI₂溶液(浓度为0.5~1.5mol/L,溶剂为二甲基甲酰胺),干燥后放入CH₃NH₃I溶液中(浓度为8~10mg/mL),浸泡生长钙钛矿吸光材料,形成钙钛矿吸光层3;

[0051] 步骤4:在步骤3得到的钙钛矿吸光层3表面旋涂双功能材料PANI,得到双功能层4;

[0052] 步骤5:在步骤4得到的双功能层上旋涂电解质,形成电解质层5;

[0053] 步骤6:在步骤5得到的电解质层5上旋涂PANI,形成超级电容器上电极层,得到本发明所述集成器件。

[0054] 实施例3

[0055] 一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件,包括自下而上依次层叠的透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层材料为P3HT与碳纳米管复合物。

[0056] 上述集成器件的制备方法,具体包括以下步骤:

[0057] 步骤1:选取带ITO的PEN塑料薄膜作为透明导电衬底,其柔性衬底面电阻为50欧姆以下,首先将衬底采用清洗剂和去离子水超声洗涤去除有机物和油脂,然后依次用丙酮、乙醇、去离子水超声洗涤;

[0058] 步骤2:采用旋涂法在步骤1得到的衬底表面旋涂ZnO纳米颗粒,得到ZnO电子传输层2;

[0059] 步骤3:在步骤2得到的ZnO电子传输层2表面旋涂PbI₂溶液(浓度为0.5~1.5mol/L,溶剂为二甲基甲酰胺),干燥后放入CH₃NH₃I溶液中(浓度为8~10mg/mL),浸泡生长钙钛矿

吸光材料,形成钙钛矿吸光层3;

[0060] 步骤4:在步骤3得到的钙钛矿吸光层3表面旋涂双功能材料P3HT与碳纳米管复合材料,得到双功能层4;

[0061] 步骤5:在步骤4得到的双功能层4上旋涂电解质,形成电解质层5;

[0062] 步骤6:在步骤5得到的电解质层5上旋涂P3HT与碳纳米管复合材料,形成超级电容器上电极层,得到本发明所述集成器件。

[0063] 实施例4

[0064] 一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件,包括自下而上依次层叠的透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层材料为P3HT。

[0065] 上述集成器件的制备方法,具体包括以下步骤:

[0066] 步骤1:选取FTO导电玻璃作为透明导电衬底,其导电层厚度为2~5mm,面电阻为50欧姆以下,首先将衬底采用清洗剂和去离子水超声洗涤去除有机物和油脂,然后依次用丙酮、乙醇、去离子水超声洗涤;

[0067] 步骤2:采用旋涂法在步骤1得到的衬底表面旋涂0.15~0.3mol/L的双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯前驱体溶液,在马弗炉中350~500℃热处理30~90min,得到TiO₂电子传输层2;

[0068] 步骤3:在步骤2得到的TiO₂电子传输层2表面旋涂PbI₂溶液(浓度为0.5~1.5mol/L,溶剂为二甲基甲酰胺),干燥后放入CH₃NH₃I溶液中(浓度为8~10mg/mL),浸泡生长钙钛矿吸光材料,形成钙钛矿吸光层3;

[0069] 步骤4:在步骤3得到的钙钛矿吸光层3表面旋涂双功能材料P3HT,得到双功能层4;

[0070] 步骤5:在步骤4得到的双功能层上旋涂电解质,形成电解质层5;

[0071] 步骤6:在步骤5得到的电解质层5上旋涂P3HT,形成超级电容器上电极层,得到本发明所述集成器件。

[0072] 实施例5

[0073] 一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件,包括自下而上依次层叠的透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层材料为PANI。

[0074] 上述集成器件的制备方法,具体包括以下步骤:

[0075] 步骤1:选取FTO导电玻璃作为透明导电衬底,其导电层厚度为2~5mm,面电阻为50欧姆以下,首先将衬底采用清洗剂和去离子水超声洗涤去除有机物和油脂,然后依次用丙酮、乙醇、去离子水超声洗涤;

[0076] 步骤2:采用旋涂法在步骤1得到的衬底表面旋涂0.15~0.3mol/L的双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯前驱体溶液,在马弗炉中350~500℃热处理30~90min,得到TiO₂电子传输层2;

[0077] 步骤3:在步骤2得到的TiO₂电子传输层2表面旋涂PbI₂溶液(浓度为0.5~1.5mol/L,溶剂为二甲基甲酰胺),干燥后放入CH₃NH₃I溶液中(浓度为8~10mg/mL),浸泡生长钙钛矿吸光材料,形成钙钛矿吸光层3;

[0078] 步骤4:在步骤3得到的钙钛矿吸光层3表面旋涂双功能材料PANI,得到双功能层4;

[0079] 步骤5:在步骤4得到的双功能层上旋涂电解质,形成电解质层5;

[0080] 步骤6:在步骤5得到的电解质层5上旋涂PANI,形成超级电容器上电极层,得到本发明所述集成器件。

[0081] 实施例6

[0082] 一种钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的能量转换/存储集成器件,包括自下而上依次层叠的透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、双功能层、电解质层和超级电容器上电极层,所述双功能层材料为P3HT与碳纳米管的复合物。

[0083] 上述集成器件的制备方法,具体包括以下步骤:

[0084] 步骤1:选取FTO导电玻璃作为透明导电衬底,其导电层厚度为2~5mm,面电阻为50欧姆以下,首先将衬底采用清洗剂和去离子水超声洗涤去除有机物和油脂,然后依次用丙酮、乙醇、去离子水超声洗涤;

[0085] 步骤2:采用旋涂法在步骤1得到的衬底表面旋涂0.15~0.3mol/L的双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯前驱体溶液,在马弗炉中350~500℃热处理30~90min,得到TiO₂电子传输层2;

[0086] 步骤3:在步骤2得到的TiO₂电子传输层2表面旋涂PbI₂溶液(浓度为0.5~1.5mol/L,溶剂为二甲基甲酰胺),干燥后放入CH₃NH₃I溶液中(浓度为8~10mg/mL),浸泡生长钙钛矿吸光材料,形成钙钛矿吸光层3;

[0087] 步骤4:在步骤3得到的钙钛矿吸光层3表面旋涂双功能材料P3HT与碳纳米管的复合材料,得到双功能层4;

[0088] 步骤5:在步骤4得到的双功能层上旋涂电解质,形成电解质层5;

[0089] 步骤6:在步骤5得到的电解质层5上旋涂P3HT与碳纳米管的复合材料,形成超级电容器上电极层,得到本发明所述集成器件。

[0090] 本发明提供的钙钛矿太阳能电池-超级电容器结合的集成器件中采用钙钛矿太阳能电池实现能量转换,采用超级电容器实现能量存储,二者通过既可作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料又可作为超级电容器下电极的电极材料的双功能层结合于一体。在光照条件下,钙钛矿太阳能电池将光能转换为电能并存储在超级电容器中,当外界需要能量时,可将超级电容器中存储的电能释放出来,因此该集成器件实现了能量转换和存储的双重功能。

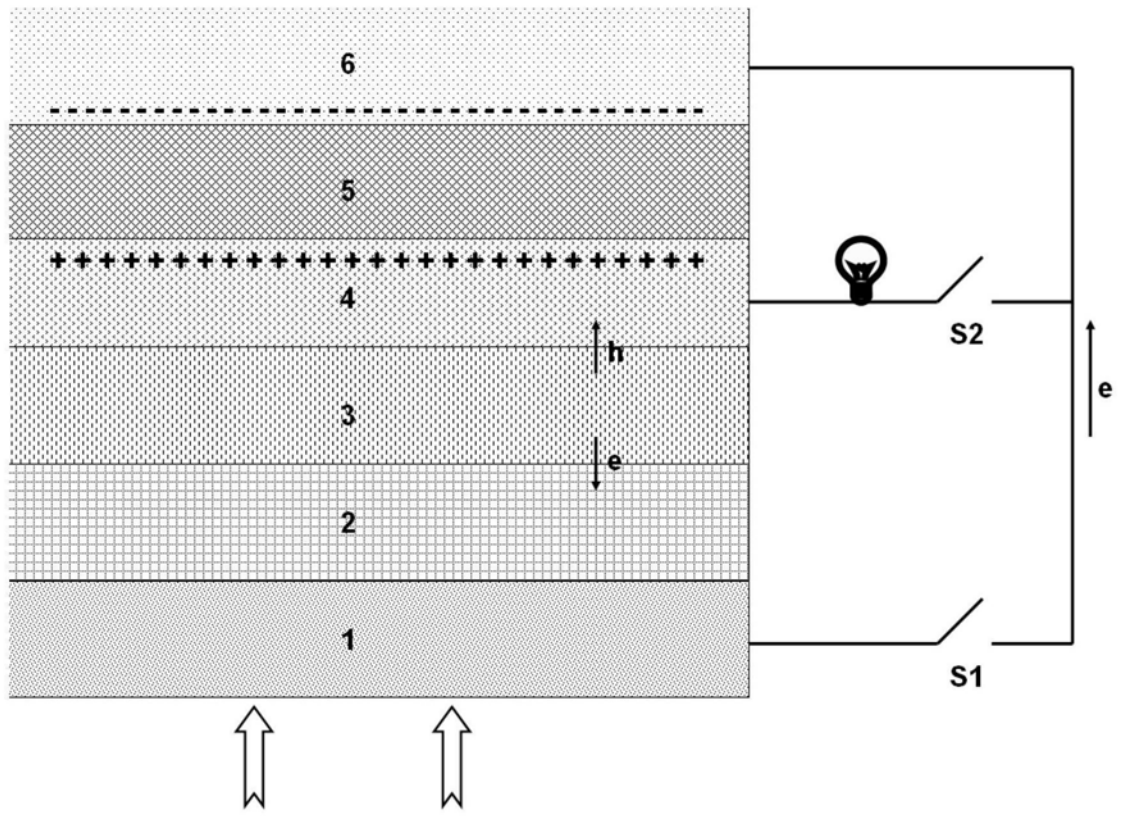


图1