



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109103023 A

(43)申请公布日 2018.12.28

(21)申请号 201810920666.7

(22)申请日 2018.08.14

(71)申请人 河南大学

地址 475001 河南省开封市明伦街85号

(72)发明人 刘向阳 牛晨 顾玉宗

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新 张丽

(51)Int.Cl.

H01G 9/20(2006.01)

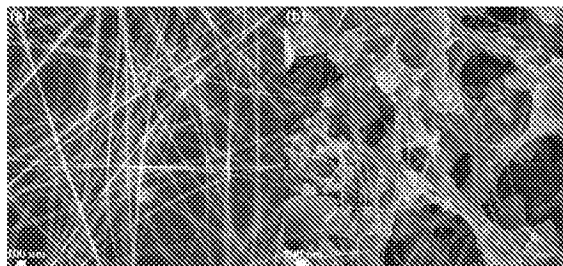
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种Sb-二氧化锡-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池及其制备方法

(57)摘要

一种Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池及其制备方法,属于太阳能电池领域,首先,将购置超细银纳米线分散到离子液(EMIMBF₄)和超纯水(体积比1:10)混合溶液中,搅拌,得到AgNWs均匀分散液,利用旋涂沉积技术将AgNWs沉积在聚对苯二甲酸丁二酯(PET)基底上制备柔性电极;其次,在SnO₂前驱体溶液中同时引入Sb³⁺掺杂和AgNWs,旋涂沉积得到Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层;最后,在CBS纳米带溶液中引入适量GNs(0.8~1.2 wt%)获得CBS-GNs,沉积CBS-GNs光敏层、NiO_x空穴传输层和金属对电极,组装成薄膜太阳能电池。



1. 一种Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将PEDOT:PSS沉积到PET基底上;然后将AgNWs分散到EMIMBF₄和超纯水的混合溶液中得到AgNWs分散液,将AgNWs分散液沉积到PEDOT:PSS上,干燥,得到AgNWs电极;

(2) 制备Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层;

(3) 制备CBS-GSs混合溶液:先制备CBS胶体溶液,将预处理过的GNs加入CBS胶体溶液中搅拌至少12 小时得到CBS-GNs混合溶液;

(4) 将CBS-GNs混合溶液沉积到Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层上, 140~160℃下保持30~40 h,得到CBS-GNs光敏层;

(5) 磁控溅射沉积NiO_x空穴传输层,在空穴传输层上蒸镀Au对电极,即得,其中,CBS是指Cu₄Bi₄S₉,GNs是指石墨烯纳米片。

2. 根据权利要求1所述Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,EMIMBF₄和超纯水混合溶液中EMIMBF₄和超纯水的体积比为1:(5~10),每1mgAgNWs需要1ml~1.2ml的混合溶液。

3. 根据权利要求1所述Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层的制备过程如下:将SnCl₄·5H₂O均匀分散到异丙醇中,搅拌,得到0.04~0.06 M均匀分散液;同时将SbCl₃溶解到乙醇中得到SbCl₃的乙醇溶液,将SbCl₃的乙醇溶液添加到分散液中,搅拌,得到Sb-SnO₂前驱体溶液;将AgNWs加入到上述混合溶液,搅拌使AgNWs均匀分散到Sb-SnO₂前驱体溶液中,将Sb-SnO₂-AgNWs前驱体溶液旋涂沉积到AgNWs电极上,干燥,得到Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层。

4. 根据权利要求3所述Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,其特征在于,Sb-SnO₂前驱体溶液中,Sb占Sb和SnO₂总量的0.8~1.2 wt%;AgNWs占Sb-SnO₂和AgNWs总量的0.2~1.6 wt%。

5. 根据权利要求3所述Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,其特征在于,所述的干燥是指依次在100℃下干燥10 min、150℃下加热2 h、红外线加热30 min。

6. 根据权利要求1所述Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤(1)中的干燥均是在80℃下进行。

7. 根据权利要求1所述Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,以CBS和GSs总质量计,GSs质量百分含量:0.8~1.2wt%。

8. 利用权利要求1至7任一所述的制备方法制得的Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池,其特征在于,包括PET基底,基底层自下而上依次设有PEDOT:PSS层、AgNWs电极层、Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层、CBS-GNs光敏层、NiO空穴传输层、Au对电极层,其中,PEDOT:PSS层厚度为15nm,AgNWs电极层厚度为45nm,Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层厚度为70nm,CBS-GNs光敏层厚度为700nm,NiO空穴传输层厚度为25nm,Au对电极层厚度为20nm。

一种Sb-二氧化锡-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,具体涉及一种Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 太阳能电池是大规模利用太阳能转化为电能的重要技术基础,发展太阳能电池是缓解经济发展与能源及环境之间矛盾的“绿色”新技术,其中,利用光电效应为工作机理的晶硅太阳能电池已发展相对成熟,而基于光化学效应的第三代薄膜太阳能电池还处于实验研究阶段,但已呈现出良好发展前景和商业化趋势。近年来,有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池光电转换效率已从最初3.8%快速提升并超过20.0%,但稳定性一直不是很理想,所采用电子传输层主要为TiO₂、ZnO、SnO₂和Zn₂SnO₄等,这些金属氧化物需要经过高温退火处理才可以形成良好结晶态,且多沉积在铟锡氧化物(ITO)、掺氟氧化锡(FTO)和掺铝氧化锌(AZO)等硬质衬底上,无法兼容柔性基底,限制了其应用范围。柔性太阳能电池因具备轻便、可折叠、可穿戴、成本低等特点受到了研究者广泛关注。探索低温溶液方法,并基于柔性基底以旋涂沉积或卷对卷工艺实现规模化制备、降低生产成本,不但可以提高其适应性和应用范围,还可以大大缓解能源危机和环境污染等问题。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种原料储备丰富、富有创新性、光电性质优越、柔韧性好、应用范围广、适应性强、安全环保的Sb-SnO₂-silver nanowires/Cu₄Bi₄S₉-graphene nanosheets (简称Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs)薄膜太阳能电池及其制备方法,不但可以避免硅基太阳能电池成本高、资源储量有限瓶颈,还可以解决其他薄膜太阳能电池制备条件苛刻、柔韧性差、应用范围窄等问题。

[0004] 基于上述目的,本发明采取如下技术方案:

为制备Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池,首先,将购置超细银纳米线分散到离子液(EMIMBF₄)和超纯水(体积比1:10)混合溶液中,搅拌,得到AgNWs均匀分散液,利用旋涂沉积技术将AgNWs沉积在聚对苯二甲酸丁二酯(PET)基底上制备柔性电极;其次,在SnO₂前驱体溶液中同时引入Sb³⁺掺杂和AgNWs,旋涂沉积得到Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层;最后,在CBS纳米带溶液中引入适量GNs(0.8~1.2 wt%)获得CBS-GNs,沉积CBS-GNs光敏层、NiO_x空穴传输层和金属对电极,组装成薄膜太阳能电池。

[0005] 具体地,Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备过程如下:

(1) 将PEDOT:PSS沉积到PET基底上;然后将AgNWs分散到EMIMBF₄和超纯水(体积比为1:5~10)的混合溶液中得到AgNWs分散液,每1mgAgNWs需要1ml~1.2ml的混合溶液;将AgNWs分散液沉积到PEDOT:PSS上,80℃干燥,得到AgNWs电极;

(2) 制备Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层;

(3) 制备CBS-GSs混合溶液:先制备CBS胶体溶液,将预处理过的GNs加入CBS胶体溶液中搅拌至少12 小时得到CBS-GNs混合溶液;以CBS和GSs总质量计,GSs质量百分含量:0.8~1.2wt%;

(4) 将CBS-GNs混合溶液沉积到ZTO-AgNWs电子传输层上, 140~160℃下保持30~40 h, 得到CBS-GNs光敏层。

[0006] (5) 磁控溅射沉积NiO_x空穴传输层,在空穴传输层上蒸镀Au对电极,即得,其中,CBS是指Cu₄Bi₄S₉,GNs是指石墨烯纳米片。

[0007] 进一步地,所述Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层的制备过程如下:将SnCl₄·5H₂O均匀分散到异丙醇中,搅拌,得到0.04~0.06 M均匀分散液;同时将SbCl₃溶解到乙醇中得到SbCl₃的乙醇溶液,将SbCl₃的乙醇溶液添加到分散液中,搅拌,得到Sb-SnO₂前驱体溶液,Sb-SnO₂前驱体溶液中,Sb占Sb和SnO₂总量的0.8~1.2 wt%;AgNWs占Sb-SnO₂和AgNWs总量的0.2~1.6 wt%;将AgNWs加入到上述混合溶液,AgNWs占Sb-SnO₂和AgNWs总量的0.2~1.6 wt%,搅拌使AgNWs均匀分散到Sb-SnO₂前驱体溶液中,将Sb-SnO₂-AgNWs前驱体溶液旋涂沉积到AgNWs电极上,依次在100℃下干燥10 min、150℃下加热2 h、红外线加热30 min(红外线波长范围760-1500 nm,加热温度100~130℃,优选120℃),得到Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层。

[0008] 上述过程中,AgNWs(银纳米线)的直径均≤20 nm。

[0009] 上述制备方法制得的Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池,包括PET基底,基底层自下而上依次设有PEDOT:PSS层、AgNWs电极层、Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层、CBS-GNs光敏层、NiO_x空穴传输层、Au对电极层,其中,PEDOT:PSS层厚度为15nm,AgNWs电极层厚度为45nm,Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层厚度为70nm,CBS-GNs光敏层厚度为700nm,NiO空穴传输层厚度为25nm,Au对电极层厚度为20nm。

[0010] 本发明通过引入PEDOT:PSS改善AgNWs与PET接触;将AgNWs分散到EMIMBF₄和水混合溶液中,提高AgNWs分散性及其内部电学接触;同时引入Sb³⁺掺杂和AgNWs提高SnO₂电子传输能力和电子萃取;将GNs均匀分散到CBS纳米带中,利用两者丰富接触界面提高光生电荷分离效率;沉积NiO_x空穴传输层提高空穴萃取。

[0011] 本发明相对现有技术,具备以下优点:

Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池具有原料储备丰富、富有创新性、光电性质优越、柔韧性好、应用范围广、适应性强、安全环保等特点,在实验室阶段平均光电转换效率已达12.3%,最佳光电转换效率已超过13.0%;用平镊1000次折弯后仍然呈现出良好柔韧性,光电转换效率保持在88%以上。在新型清洁能源领域,可以解决硅基太阳能电池成本高、资源储备有限瓶颈;该太阳能电池完全采用低温溶液过程,基于柔性基底可利用小尺寸沉积设备、以卷对卷滚轴制备工艺实现批量生产和规模化制备、降低生产成本,具有广泛应用前景。

附图说明

[0012] 图1中:(a) 为AgNWs表面形貌;(b) 为实施例1制得的Sb-SnO₂-AgNWs表面形貌;

图2中:(a) 为实施例1制得的Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs异质结表面光伏响应;(b) 为实施例1制得的Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs异质结随外电场诱导表面光伏响应;

图3中:(a) 为实施例1制得的 Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs薄膜太阳能电池外量子效率光

谱(IPCE);(b)为 实施例1制得的Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs薄膜太阳能电池J-V曲线;

图4中:(a)为 Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs光电转换效率随AgNWs质量百分含量变化关系曲线;(b)为Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs 随折弯次数光电转换效率保持率。

具体实施方式

[0013] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此。

[0014] 下述实施例中(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)购自于阿拉丁化学试剂有限公司,AgNWs(银纳米线)直径 ≤ 20 nm,购自南京先锋纳米科技有限公司,EMIMBF₄(中文名称:1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐,CAS号:143314-16-3)购自于兰州化学物理研究所,GNs购自于上海甄准生物科技有限公司。

[0015] 实施例1

Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs柔性薄膜太阳能电池的制备方法,过程如下:

(1) 将购置聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)沉积(厚度约15 nm)到PET基底上用以改善AgNWs与基底接触;将5 mg超细AgNWs(直径 ≤ 20 nm)分散到5.5 ml EMIMBF₄和超纯水(体积比1:10)混合溶液中,连续搅拌10 min得到AgNWs均匀分散液(其电镜扫描图如图1a所示,表明AgNWs在EMIMBF₄和超纯水混合溶液中具有良好分散性),利用旋涂沉积技术将AgNWs溶液沉积到PEDOT:PSS上,80 °C下保持1 h使水分完全蒸发,得到AgNWs电极(厚度为45 nm)。

(2) 将适量 SnCl₄·5H₂O均匀分散到异丙醇中,连续搅拌30 min得到0.05 M均匀分散液;同时将SbCl₃溶解到少量乙醇溶液中得到SbCl₃的乙醇溶液,将SbCl₃的乙醇溶液(其中Sb占Sb和SnO₂总量的1.2 wt%)添加到异丙醇分散液中,室温下连续搅拌2 h使Sb³⁺均匀分散到SnO₂中得到Sb-SnO₂前驱体溶液;将AgNWs(AgNWs占Sb-SnO₂和AgNWs总量的1.0 wt%)加入到上述混合溶液,连续搅拌10 min使AgNWs均匀分散到Sb-SnO₂前驱体溶液中,制得Sb-SnO₂-AgNWs前驱体溶液(其电镜扫描图如图1b所示,表明AgNWs均匀分散在SnO₂纳米颗粒之间),将Sb-SnO₂-AgNWs前驱体溶液旋涂沉积到AgNWs电极上,依次经历100 °C下干燥10 min、150 °C下加热 2 h、红外线加热30 min(红外线波长范围760-1500 nm,加热温度120°C),得到Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层(厚度为70 nm)。

[0016] (3) 将50 mg 高质量GNs(上海甄准生物科技有限公司)分散到400 ml H₂SO₄和HNO₃混合溶液(体积比3:1)中,将溶液加热到60 °C连续搅拌48 h、并间断超声4 h得到GNs悬浊液,将GNs悬浊液用去离子水反复抽滤、洗涤,待滤液呈中性,将所得GNs于真空干燥箱中干燥、并分散到乙醇溶剂中待用。

[0017] (4) 将0.5 mmol氯化铋、0.5 mmol氯化亚铜、0.7 g十二胺溶解到30 ml甲苯溶液中,将溶液加热至70 °C,并保持30分钟,随后将250 μ L二硫化碳缓慢加入到上述溶液中即可得到深棕色胶体;将GNs(以CBS和GSs总质量计,GSs质量百分含量:1.2wt%)加入到CBS胶体溶液中,连续搅拌12小时就可以得到CBS-GNs均匀混合溶液;利用旋转涂覆方法将CBS-GNs沉积到Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层上,将上述复合结构放置到真空干燥箱中,于150 °C下保持36 h得到良好结晶CBS-GNs光敏层(厚度为700 nm);磁控溅射沉积NiO_x空穴传输层(厚度为25 nm),此时,即得到Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs异质结,其表面光伏响应以及随外场诱导表面光伏响应情况如图2所示,由图2a可知,Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs异质结光伏响应

范围300-1300 nm,最高光伏响应强度为253 μV (483 nm),由图2b可知,1.5 V电场诱导下最高光伏响应已增加到706 μV (483 nm),约为无电场诱导下光伏响应的2.8倍,表明在弱电场诱导下可促进光生电荷分离和传输、提高光伏响应;真空蒸镀Au对电极(厚度为20 nm),即得Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs薄膜太阳能电池,其外量子效率光谱(IPCE)和J-V曲线如图3a、3b所示,由图3a可知,在400-900 nm区间外量子效率(EQE)均大于70%,最高EQE值为0.88 (483 nm),由图3b可知,电池的开路电压(V_{oc} =0.73)、短路电流(J_{sc} =22.9)、填充因子(FI=0.78)、光电转换效率(13.05%),表明其具有优越光电转换性质。

实施例2

对于Sb-SnO₂-AgNWs电子传输层,逐步提高AgNWs质量百分含量(以Sb-SnO₂和AgNWs总量计,AgNWs添加量依次为0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 wt%),所对应薄膜太阳能电池光电转换效率呈现出先提升后下降变化趋势,其他同实施例1;该柔性太阳能电池光电转换效率随AgNWs质量百分含量改变关系曲线如图4(a)所示。表明引入适量(0.2~1.6 wt%) AgNWs 可显著改善Sb-SnO₂电子传输特性,光电转换效率从10.62%增加到最大效率13.05%(AgNWs添加量为1.0wt%),提高光电转换效率;(b) 为Sb-SnO₂-AgNWs/CBS-GNs 随折弯次数光电转换效率保持率,将制得的太阳能电池薄膜结构用平镊1000次折弯以后仍然呈现出良好的柔韧性和可弯曲性,光电转换效率仍保持在88%以上,表明AgNWs柔性电极以及Sb-SnO₂中引入AgNWs可明显改善薄膜太阳能电池柔韧性。

[0018] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

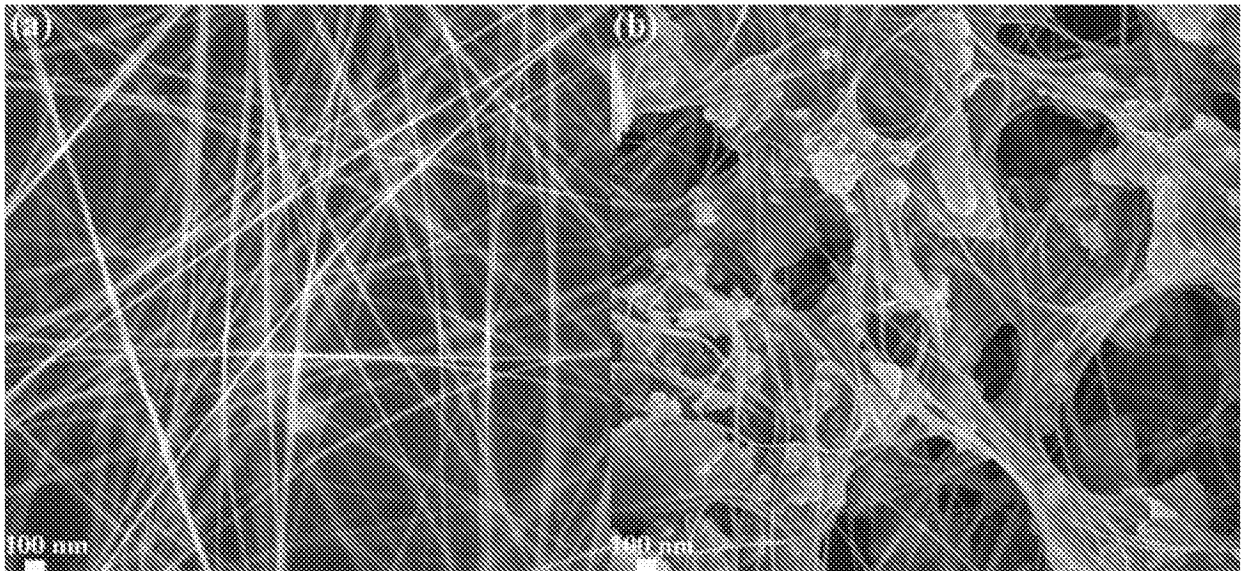


图1

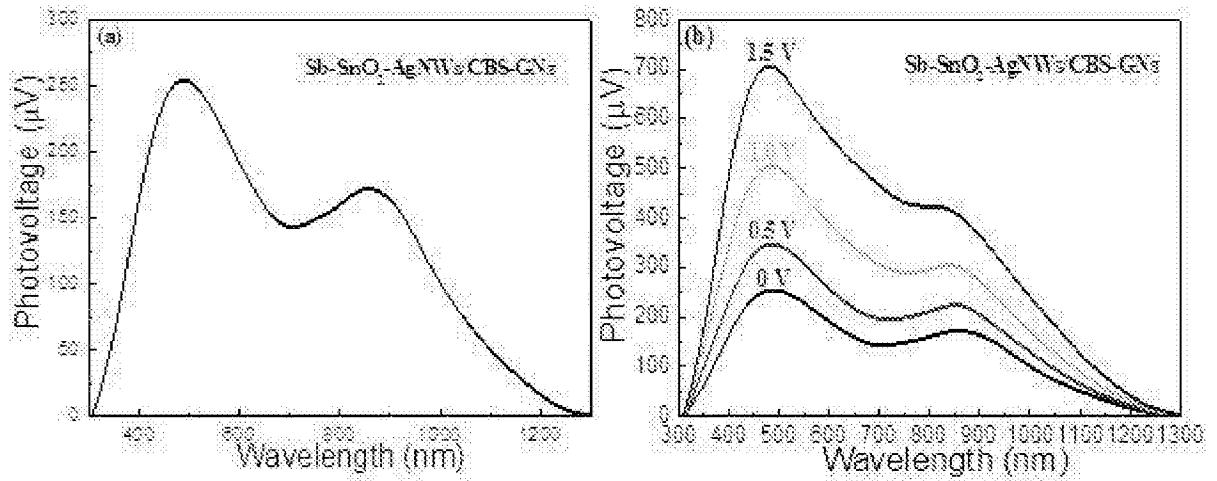


图2

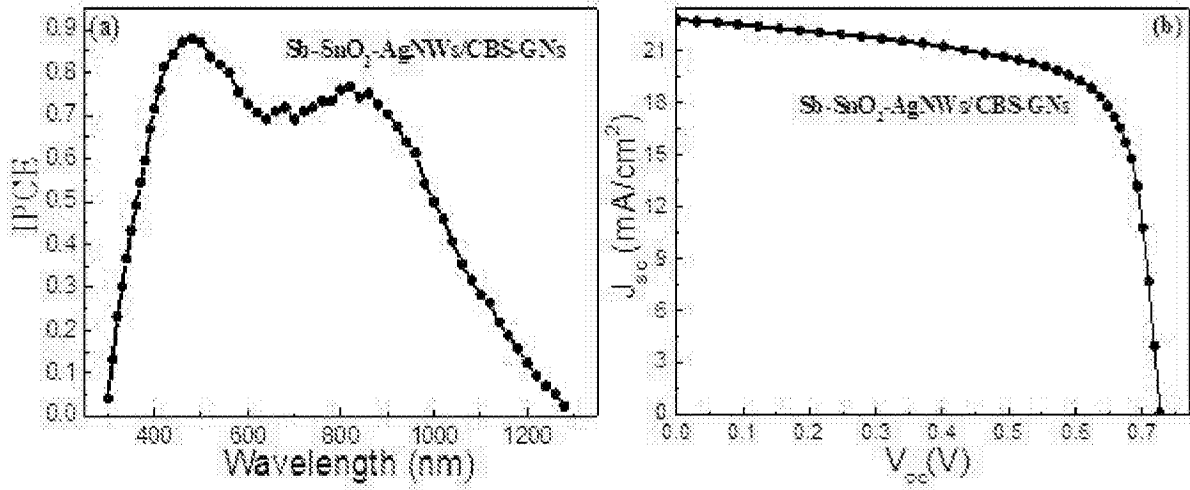


图3

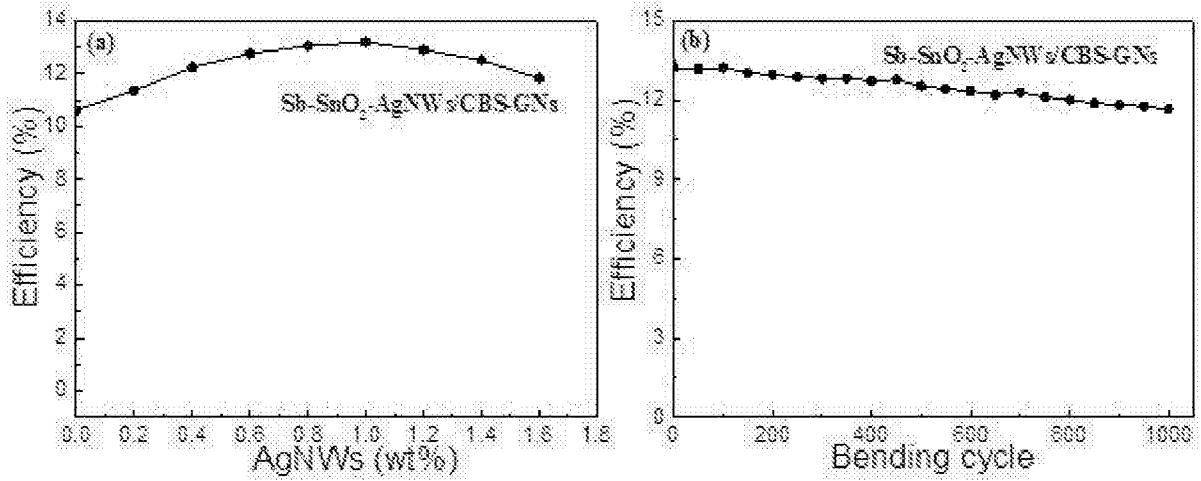


图4