



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105280822 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201510827180. 5

(22) 申请日 2015. 11. 24

(71) 申请人 杨秋香

地址 528248 广东省佛山市南海区大沥镇滘
峰洲路 8 号中山大学附属外国语学校

(72) 发明人 杨秋香

(51) Int. Cl.

H01L 51/42(2006. 01)

H01L 51/44(2006. 01)

H01L 51/46(2006. 01)

H01L 51/48(2006. 01)

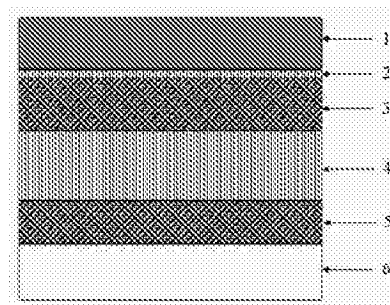
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

适于生产的低成本太阳能电池结构

(57) 摘要

本发明公开了一种适于生产的低成本太阳能电池及其制备方法。该钙钛矿太阳能电池包括依次层叠的透光 / 透明电极层、电子传输层、吸光层、电子吸收层、空穴传输层和顶电极, 其中: 所述电子传输层为四元氧化物; 吸光层为具有钙钛矿结构的材料; 所述电子吸收层是由富勒烯衍生物构成; 所述空穴传输层由三元氧化物构成, 所述顶电极由导电性能良好的材料构成。本发明有效地利用了钙钛矿材料的性能, 将钙钛矿太阳能电池的光电转化效率提高到了 16% 以上, 适于批量生产。



1. 一种适于生产的低成本太阳能电池及其制备方法,该电池包括依次层叠的透光 / 透明电极层、电子传输层、吸光层、电子吸收层、空穴传输层和顶电极,其中:所述电子传输层的四元氧化物由构成;所述吸光层为具有钙钛矿结构的材料;所述电子吸收层是由富勒烯衍生物构成;所述空穴传输层由三元氧化物构成,所述顶电极由导电性能良好的材料构成。

2. 一种如权利要求 1 所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述电子传输层的四元氧化物由 Ni、Mg、Li、O 四种元素构成,且 Li / Mg 的摩尔比介于 1:10 与 1:3 之间;所述空穴传输层由 Ti、Nb、O 三种元素构成,且 Nb / Ti 的摩尔比介于 1:30 与 1:10 之间;所述电子传输层厚度在 10-100nm 之间,所述吸光层厚度在 50-500nm 之间,所述电子吸收层厚度在 30-150nm 之间,所述顶电极厚度在 50-300nm 之间。

3. 一种如权利要求 1 所述的太阳能电池,其特征在于,其制备方法包含以下步骤:

1) 采用导电玻璃作为透光 / 透明电极层;

2) 制备得到电子传输层:接着旋涂己酸丙酮镍、醋酸锂、乙酸镁四水合物的混合物,烘干(300℃—400℃),制备得到电子传输层,厚度控制在 10-100nm 之间;

3) 制备吸光层:

a. 配制 PbI₂ 溶液, PbI₂ 的浓度为 0.5-3.0mol/L, 溶剂为二甲基甲酰胺;

b. 配制 CH₃NH₃I 溶液:浓度 5-10mg/mL, 溶剂为异丙醇;

采用溶液法原位合成钙钛矿材料:先在电子传输层上旋涂 PbI₂ 溶液,烘干后放入 CH₃NH₃I 溶液中浸泡生长出钙钛矿材料,得到钙钛矿吸光层;通过控制 PbI₂ 与 CH₃NH₃I 反应溶液的浓度,控制钙钛矿的形貌与厚度,厚度控制在 50-500nm 之间;

4) 制备电子吸收层:

采用富勒烯衍生物的氯苯溶液旋涂于吸光层,烘干,得到电子吸收层,控制溶液的浓度与涂布厚度,使电子吸收层的厚度在 30-150nm 之间;

5) 制备空穴传输层:

将异丙氧基钛(或双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯前驱体溶液)与乙醇铟的混合,搅拌均匀,旋涂于电子吸收层上;

6) 顶电极的制备:

采用真空热蒸镀、喷涂、沉积等方法,在器件上表面蒸镀 50-300nm 的导电金属层或碳层。

4. 如权利要求 1 所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,透明电极的材料为透明且能导电的材料组成,包括但不限于铟锡氧化物(ITO, Indium Tin Oxides)、氟锡氧化物(FTO, fluorine doped tin oxide)、铝锌氧化物(AZO, aluminium-doped zinc oxide)等透明电极材料。

5. 如权利要求 1 所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述钙钛矿结构光伏材料为 ABX₃ 型晶体结构的有机无机杂化钙钛矿;其中,B 为铅、锡、锑,X 为卤素。

6. 如权利要求 1 所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,电子吸收层为富勒烯的衍生物,包含但不限于 PCBM、PC71BM。

7. 如权利要求 1 所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述顶电极为金属电极或碳材料电极。

适于生产的低成本太阳能电池结构

技术领域

[0001] 本发明属于钙钛矿太阳能电池领域,特别是一种适于生产的低成本太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,由于在商用太阳能电池市场上占主导地位的硅太阳能电池仍不能满足低成本的要求,人们一直在探索满足高效率 and 低成本要求的新型太阳能电池。自 2009 年以来,具有钙钛矿晶体结构的有机金属卤化物为吸光层的太阳能电池(钙钛矿太阳能电池)近年来获得了较快的发展,有希望成为具有市场潜力的高效率、低成本太阳能电池。

近期,钙钛矿太阳能电池成为研究热点。中国发明专利 CN 103915567 A 公开了一种以无机化合物为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池。其特点是它包括透明导电衬底和依次层叠于该衬底上的电子传输层、具有钙钛矿晶体结构的吸光层、无机化合物空穴传输层和正电极。该发明采用无机化合物作为空穴传输层优点是可提高钙钛矿太阳能电池性能的稳定性,延长太阳能电池的使用寿命。

[0003] 中国发明专利 CN 103746078 A 公开了一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法。该钙钛矿太阳能电池包括依次层叠的衬底、透明电极、电子传输层、电子传输-吸光层、吸光层、空穴传输-吸光层、空穴传输层和顶电极,其中:所述吸光层为具有钙钛矿结构的光伏材料吸光层;所述电子传输-吸光层是电子传输材料和钙钛矿结构光伏材料嵌合形成的复合功能层;所述空穴传输-吸光层是空穴传输材料和钙钛矿结构光伏材料嵌合形成的复合功能层。该钙钛矿太阳能电池吸光层的两侧都具有一定的微纳结构,从而与其外侧的传输层之间能够形成材料相互嵌合的复合功能层,大幅提高吸光层与传输层的接触面积,有利于提高激子分离及电荷传输效率,从而抑制光生电子与空穴的复合,改善器件性能。该电池的转化率在 9% 以下。

[0004] 中国发明专利 CN 104465994 A 公开了一种基于全涂布工艺的钙钛矿太阳能电池的制备方法,涉及太阳能电池。提供可实现低成本、高效率、产业化的一种基于全涂布工艺的钙钛矿太阳能电池的制备方法。1) 在透明导电基底上采用涂布工艺依次制备电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层;所述涂布工艺采用 slot-die 涂布或喷雾式涂布;2) 在空穴传输层上涂布顶电极,所述涂布采用丝网印刷和刮刀涂布。解决了蒸镀以及印刷贵金属电极的工艺及成本问题,还解决了涂布高温碳浆可能导致的对钙钛矿层的破坏。采用一步退火的方法,即涂布完所有的功能层后在 70 ~ 150 °C 下进行退火。该发明简化了制作工艺,不过并没有提及光电转化率。

[0005] 上述发明逐步将钙钛矿太阳能电池向产业化不断推进,不过,目前还不能大规模生产。作为一种可以量产的太阳能电池片,不仅要求制备简单、成本低,更重要的是其产出一也就是光电转化效率要高。目前还没有报道能够批量生产的转化率在 15% 以上的钙钛矿太阳能电池,寻找更高效率的太阳能电池结构是人们一致努力的目标。

发明内容

[0006] 发明目的:为了充分利用钙钛矿材料的性质,本发明提供了一种适于生产的低成本太阳能电池及其制备方法。采用本发明的电池材料及其结构,能够大幅提高太阳能电池对光子的吸收及其转化效率,从而提高太阳能电池的光电转化效率,改善器件性能。

[0007]

本发明的技术方案如下:

1) 采用导电玻璃作为透光 / 透明电极层;

2) 制备得到电子传输层:接着旋涂己酸丙酮镍、醋酸锂、乙酸镁四水合物的混合物,烘干(300℃—400℃),制备得到电子传输层,厚度控制在10-100nm之间;

3) 制备吸光层:

a. 配制 PbI_2 溶液, PbI_2 的浓度为 0.5-3.0mol/L, 溶剂为二甲基甲酰胺;

b. 配制 CH_3NH_3I 溶液:浓度 5-10mg/mL, 溶剂为异丙醇;

采用溶液法原位合成钙钛矿材料:先在电子传输层上旋涂 PbI_2 溶液,烘干后放入 CH_3NH_3I 溶液中浸泡生长出钙钛矿材料,得到钙钛矿吸光层。通过控制 PbI_2 与 CH_3NH_3I 反应溶液的浓度,控制钙钛矿的形貌与厚度,厚度控制在 50-500nm 之间;

4) 制备电子吸收层:

采用富勒烯衍生物的氯苯溶液旋涂于吸光层,烘干,得到电子吸收层,控制溶液的浓度与涂布厚度,使电子吸收层的厚度在 30-150nm 之间;

5) 制备空穴传输层:

将异丙氧基钛(或双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯前驱体溶液)与乙醇铌的混合,搅拌均匀,旋涂于电子吸收层上;

6) 顶电极的制备:

采用真空热蒸镀、喷涂、沉积等方法,在器件上表面蒸镀 50-300nm 的导电金属层或碳层。

[0008] 本发明的钙钛矿太阳能电池透光 / 透明电极层的材料为透明且能导电的材料组成,包括但不限于铟锡氧化物(ITO, Indium Tin Oxides)、氟锡氧化物(FTO, fluorine doped tin oxide)、铝锌氧化物(AZO, aluminium-doped zinc oxide)等常用的透明电极材料。电子传输层为四元氧化物,由 Ni、Mg、Li、O 四种元素构成,且 Li / Mg 的摩尔比介于 1:10 与 1:3 之间。吸光层为具有钙钛矿结构的材料,所采用的钙钛矿结构光伏材料为 ABX_3 型晶体结构的有机无机杂化钙钛矿。其中,B 为铅、锡、铋,X 为卤素元素。电子吸收层为富勒烯的衍生物,包含但不限于 PCBM、PC71BM。空穴传输层由三元氧化物构成,包含 Ti、Nb、O 三种元素,且 Nb / Ti 的摩尔比介于 1:30 与 1:10 之间。顶电极为金属电极或导电碳材料电极,如银、金、铜、石墨、石墨烯等等。

[0009] 有益的效果:采用本发明的材料与结构,能够充分利用钙钛矿材料的性能,并挖掘其潜能,形成 P-I-N 异质结,充分吸收太阳光能并提高其转化率,其转化效率可达 16% 以上。本发明采用了纳米级独特的电子传输层-吸光层-电子吸收层,能够提升 P-I-N 异质结捕获-吸收光子的能力。本发明主要采用工业上成熟的涂布法,适合产业化生产大尺寸、低成本、高效率的太阳能电池的生产。然而,现有的钙钛矿太阳能电池尚未得到大面积可用于生产的样品,本发明解决了这一问题,所发明的技术适合于制备大面积、高效率的

太阳能电池,其成本只有传统硅太阳能电池的三分之一。

[0010] 具体实施方式

下面通过结合附图 1 与实施例详细描述本发明的器件及其制备方法,但不构成对本发明的限制。

附图说明:

附图 1 为本发明的结构示意图。图中 1 为透光 / 透明电极层、2 为电子传输层、3 为吸光层、4 为电子吸收层、5 为空穴传输层和 6 为顶电极。

[0011] 实施例 1

1) 采用氟锡氧化物(FTO, fluorine doped tin oxide) 导电玻璃作为透光 / 透明电极层;

2) 按照摩尔比 1:1:10 的比例配置己酸丙酮镍、醋酸锂、乙酸镁四水合物的混合溶液,旋涂于透光 / 透明电极层上,于 350℃烘干,制备得到电子传输层;厚度 99nm;

3) 制备吸光层:

a. 配制 PbI₂ 溶液,浓度为 3.0mol/L, 溶剂为二甲基甲酰胺;

b. 配制 CH₃NH₃I 溶液: 浓度 5mg/mL, 溶剂为异丙醇;

采用溶液法原位合成钙钛矿材料: 先在电子传输层上旋涂 PbI₂ 溶液,烘干后放入 CH₃NH₃I 溶液中浸泡生长出钙钛矿材料,得到钙钛矿吸光层;厚度 53nm;

4) 制备电子吸收层

采用 PCBM 的氯苯溶液旋涂于吸光层之上,烘干,得到厚度 145nm 的电子吸收层;

5) 制备空穴传输层:

将双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯前驱体溶液与乙醇铌的混合按 10:1 的比例的混合,搅拌均匀,旋涂于电子吸收层上,得到空穴传输层;

6) 顶电极的制备:

采用真空热蒸镀的方法在空穴传输层上蒸镀 276nm 的银层。

[0012] 进行电池性能测试,实验过程中采用在 100mW/cm² 太阳能模拟器(Newport)AM1.5G 光照下进行,测得光电转化率 17%。

[0013] 实施例 2

1) 采用铝锌氧化物 AZO 导电玻璃作为透光 / 透明电极层;

2) 按照摩尔比 2:1:3 的比例配置己酸丙酮镍、醋酸锂、乙酸镁四水合物的混合溶液,旋涂于透光 / 透明电极层上,于 360℃烘干,制备得到电子传输层;厚度 85nm;

3) 制备吸光层:

a. 配制 PbI₂ 溶液,浓度为 0.5mol/L, 溶剂为二甲基甲酰胺;

b. 配制 CH₃NH₃I 溶液: 浓度 10mg/mL, 溶剂为异丙醇;

采用溶液法原位合成钙钛矿材料: 先在电子传输层上旋涂 PbI₂ 溶液,烘干后放入 CH₃NH₃I 溶液中浸泡生长出钙钛矿材料,得到钙钛矿吸光层;厚度 490nm;

4) 制备电子吸收层

采用 PC71BM 的氯苯溶液旋涂于吸光层,烘干,得到厚度 32nm 的电子吸收层;

5) 制备空穴传输层:

将异丙氧基钛与乙醇铌按 20:1 的比例的混合,搅拌均匀,旋涂于电子吸收层上,得到

空穴传输层；

6) 顶电极的制备：

采用热蒸镀的方法在空穴传输层上蒸镀 290nm 的银层。

[0014] 进行电池性能测试,实验过程中采用在 100mW/cm² 太阳能模拟器 (Newport)AM1.5G 光照下进行,测得光电转化率为 16.8%。

[0015] 实施例 3

1) 采用 ITO (Indium Tin Oxides) 导电玻璃作为透光 / 透明电极层；

2) 按照摩尔比 1:1:5 的比例配置己酸丙酮镍、醋酸锂、乙酸镁四水合物的混合溶液,旋涂于透光 / 透明电极层上,于 300℃ 烘干,制备得到电子传输层 ;厚度控制在 11nm ;

3) 制备吸光层：

a. 配制 PbI₂ 溶液,浓度为 2.3Mol/L, 溶剂为二甲基甲酰胺；

b. 配制 CH₃NH₃I 溶液：浓度 7.5mg/mL, 溶剂为异丙醇；

采用溶液法原位合成钙钛矿材料：先在电子传输层上旋涂 PbI₂ 溶液,烘干后放入 CH₃NH₃I 溶液中浸泡生长出钙钛矿材料,得到钙钛矿吸光层 ;厚度 430nm ;

4) 制备电子吸收层

采用 PCBM 的氯苯溶液旋涂于吸光层,烘干,得到厚度 83nm 得电子吸收层；

5) 制备空穴传输层：

将异丙氧基钛与乙醇铌按 25:1 的比例的混合,搅拌均匀,旋涂于电子吸收层上,得到空穴传输层；

6) 顶电极的制备：

采用真空热蒸镀的方法在空穴传输层上蒸镀 52nm 的银层。

[0016] 进行电池性能测试,采用在 100mW/cm² 太阳能模拟器 (Newport)AM1.5G 光照下进行,测得光电转化率为 18.8%。

[0017] 实施例 4

1) 采用铝锌氧化物 AZO 导电玻璃作为透光 / 透明电极层；

2) 按照摩尔比 2:1:6 的比例配置己酸丙酮镍、醋酸锂、乙酸镁四水合物的混合溶液,旋涂于透光 / 透明电极层上,于 350℃ 烘干,制备得到电子传输层 ;厚度 98nm ;

3) 制备吸光层：

a. 配制 PbI₂ 溶液,浓度为 2.0Mol/L, 溶剂为二甲基甲酰胺；

b. 配制 CH₃NH₃I 溶液：浓度 8mg/mL, 溶剂为异丙醇；

采用溶液法原位合成钙钛矿材料：先在电子传输层上旋涂 PbI₂ 溶液,烘干后放入 CH₃NH₃I 溶液中浸泡生长出钙钛矿材料,得到钙钛矿吸光层 ;厚度 310nm ;

4) 制备电子吸收层

采用 PCBM 的氯苯溶液旋涂于吸光层,烘干,得到厚度 95nm 得电子吸收层；

5) 制备空穴传输层：

将异丙氧基钛与乙醇铌按 10:1 的比例的混合,搅拌均匀,旋涂于电子吸收层上,得到空穴传输层；

6) 顶电极的制备：

采用化学沉积的方法在空穴传输层上蒸镀 126nm 的碳层。

[0018] 进行电池性能测试,实验过程中采用在 100mW/cm² 太阳能模拟器 (Newport)AM1。5G 光照下进行,测得光电转化率为 17.1%。

[0019] 实施例 5

1) 采用 ITO 导电玻璃作为透光 / 透明电极层 ;

2) 按照摩尔比 1:1:3 的比例配置己酸丙酮镍、醋酸锂、乙酸镁四水合物的混合溶液,旋涂于透光 / 透明电极层上,于 400℃ 烘干,制备得到电子传输层 ;厚度 83nm ;

3) 制备吸光层 :

a. 配制 PbI₂ 溶液,浓度为 1.5mol/L, 溶剂为二甲基甲酰胺 ;

b. 配制 CH₃NH₃I 溶液 : 浓度 8.5mg/mL, 溶剂为异丙醇 ;

采用溶液法原位合成钙钛矿材料 :先在电子传输层上旋涂 PbI₂ 溶液,烘干后放入 CH₃NH₃I 溶液中浸泡生长出钙钛矿材料,得到钙钛矿吸光层 ;厚度 491nm ;

4) 制备电子吸收层

采用 PCBM 的氯苯溶液旋涂于吸光层,烘干,得到厚度 68nm 的电子吸收层 ;

5) 制备空穴传输层 :

将异丙氧基钛与乙醇铌按 30:1 的比例的混合,搅拌均匀,旋涂于电子吸收层上,得到空穴传输层 ;

6) 顶电极的制备 :

采用真空热蒸镀的方法在空穴传输层上蒸镀 161nm 的银层。

[0020] 进行电池性能测试,实验过程中采用在 100mW/cm² 太阳能模拟器 (Newport)AM1。5G 光照下进行,测得光电转化率为 16.5%。

[0021] 以上所述仅是本发明实施方式的一些例子,应当指出 :对于本技术领域的技术人员来说,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,例如,在透光 / 透明电极层外在加上一层玻璃类的透明材料加以保护,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

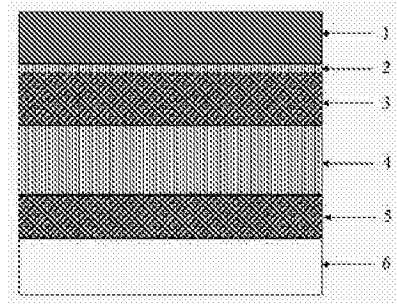


图 1