



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105845826 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201610204463.9

H01L 51/46(2006.01)

(22)申请日 2016.04.01

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105845826 A

CN 104282847 A, 2015.01.14,

CN 104795498 A, 2015.07.22,

US 2014/0124021 A1, 2014.05.08,

CN 104952963 A, 2015.09.30,

(43)申请公布日 2016.08.10

(73)专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

审查员 舒露锋

(72)发明人 郑言贞 赵二菲 陶霞 孟凡理  
张想凤

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 张慧

(51)Int. Cl.

H01L 51/42(2006.01)

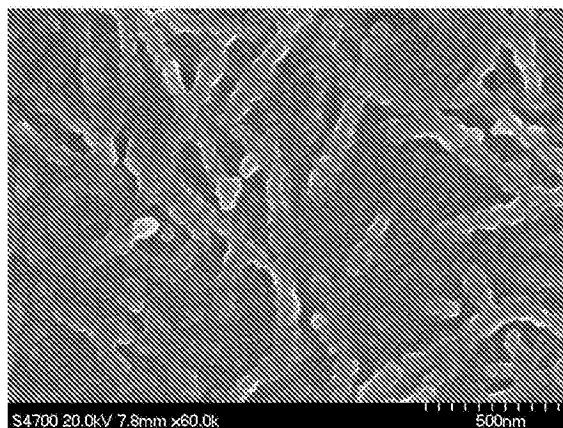
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种骨棒结构的钙钛矿薄膜材料的制备及其应用

(57)摘要

一种骨棒结构的钙钛矿薄膜材料的制备及其应用,属于有机无机复合材料和光电材料技术领域。主要步骤为在钙钛矿前驱液中加入六亚甲基四胺(HMT),采用旋涂法制备钙钛矿薄膜,有效的调控钙钛矿的形貌。这种HMT调控制备的钙钛矿晶体堆积成骨棒结构,且薄膜表面致密,制成钙钛矿太阳能电池,具有较高的光电转换效率。本发明所提供的材料制备方法成本低廉,稳定性好,制备工艺简单,可控性和重复性强,适用于工业化生产。



1. 一种骨棒结构的钙钛矿薄膜材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 钙钛矿前驱体液的配置:

将有机胺离子化合物AX、金属盐化合物MX<sub>2</sub>与HMT(六亚甲基四胺)混合到有机溶剂中,常温搅拌过夜,配置成钙钛矿前驱体溶液;

2) 钙钛矿薄膜的制备:

在手套箱中,将步骤1)所得的钙钛矿前驱体溶液,采用旋涂法,在导电基底或涂有电子传输薄层的导电基底上,进行钙钛矿薄膜的制备,滴加氯苯,边旋涂钙钛矿前驱体溶液边滴加氯苯促进钙钛矿结晶和快速成核;而后将制备好的薄膜在加热板上退火,冷却至室温,得到骨棒结构的钙钛矿薄膜。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,其中AX中的A基团选自CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>、NH<sub>2</sub>-CH=NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>基团中的一种;AX中的X为I、Br、Cl中一种;其中AX选自上述AX所述的一种、两种或几种化合物的混合物。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,其中MX<sub>2</sub>的金属M为Pb、Sn中的一种;MX<sub>2</sub>中的阴离子X为I、Br、Cl中一种;其中MX<sub>2</sub>为选自上述MX<sub>2</sub>所述的一种化合物、两种化合物或几种化合物的混合物。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、γ-丁内酯(GBL)中的至少一种。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,有机胺离子化合物AX、金属盐化合物的摩尔比为1:1,HMT(六亚甲基四胺)在有机溶剂中的浓度为0.1-3mg/ml。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,有机胺离子化合物AX和金属盐化合物总量在钙钛矿前驱体溶液中的质量百分含量为30-60wt%。

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的导电基底为FTO导电玻璃、ITO导电玻璃或柔性导电基底;所述的电子传输薄层的材料为ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>或PCBM中的任意一种半导体材料。

8. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,在加热板上退火处理为50~100℃加热5~60min。

9. 按照权利要求1-8任一项所述的方法制备得到的骨棒结构的钙钛矿薄膜材料。

10. 按照权利要求1-8任一项所述的方法制备得到的骨棒结构的钙钛矿薄膜材料在钙钛矿太阳能电池结构中的应用。

## 一种骨棒结构的钙钛矿薄膜材料的制备及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机无机复合材料和光电材料技术领域,特别涉及一种骨棒结构的钙钛矿薄膜材料的制备方法及其在太阳能电池中的应用。

### 背景技术

[0002] 太阳能因廉价、清洁、环境友好和可再生等优点引起科学工作者的广泛关注。近几年,钙钛矿型有机铅卤化合物( $ABX_3$ )具有良好的光吸收、光电转换特性以及原料丰富、成本廉价、可低温溶液制备等特点,已经受到越来越多的人的重视。基于这种钙钛矿材料的太阳能电池的光电转换效率发展迅猛。其中,有机铅卤化合物作为电池的吸光材料,其形貌、微结构和结晶性在很大程度上影响光生载流子在钙钛矿电池的分离与传输,因而调控有机铅卤钙钛矿吸光材料形貌及结晶度是提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率的重点之一。目前,有机铅卤钙钛矿薄膜主要由球形颗粒无序堆积而成。最近有文献报道JeongHyeok Im等(JeongHyeok Im,Jingshan Luo,Marius Franckevicius,Nano Lett,2015,15,2120-2126)通过在碘甲胺的异丙醇溶液中,加入极性非质子溶剂,制备有序的纳米线状的钙钛矿,提高了载流子传输特性。然而,目前对有机铅卤钙钛矿吸光材料的有序制备的报道甚少。六亚甲基四胺(HMT),常用于无机纳米材料的制备。Mingzhi Jiao等(Mingzhi Jiao,Nguyen Viet Chien,Nguyen Van Duy,Materials Letters,2016,169,231-235)等采用硝酸锌与HMT为前驱体溶液,利用化学浴方法成功制备了排列有序的ZnO纳米管。但其在有机无机材料的制备,特别是调控材料形貌的应用研究至今还未有文献报道。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种骨棒结构的钙钛矿薄膜材料的制备方法及其在太阳能电池中的应用。将HMT加入到前驱体溶液中,利用旋涂法制成骨棒状结构的有机铅卤钙钛矿薄膜,将此薄膜用在太阳能电池中,具有良好的光电转化效率和较好的稳定性。

[0004] 本发明制备骨棒结构钙钛矿薄膜材料,具体步骤如下:

[0005] 1) 钙钛矿前驱体液的配置:

[0006] 将有机胺离子化合物AX、金属盐化合物 $MX_2$ 与HMT(六亚甲基四胺)混合到有机溶剂中,常温搅拌过夜,配置成钙钛矿前驱体溶液;

[0007] 2) 钙钛矿薄膜的制备:

[0008] 在手套箱中,将步骤1)所得的钙钛矿前驱体溶液,采用旋涂法,在导电基底或涂有电子传输薄层的导电基底上,进行钙钛矿薄膜的制备,滴加氯苯,促进钙钛矿结晶和快速成核;而后将制备好的薄膜在加热板上退火,冷却至室温,得到骨棒结构的钙钛矿薄膜。

[0009] 太阳能电池中的应用:骨棒结构的钙钛矿薄膜在太阳能电池结构中的应用。

[0010] 其中AX中的A基团选自 $CH_3NH_3$ 、 $NH_2-CH=NH_2$ 、 $CH_3CH_2NH_3$ 、 $CH_3(CH_2)_2NH_3$ 、 $CH_3(CH_2)_3NH_3$ 、 $C_6H_5(CH_2)_2NH_3$ 基团中的一种;

[0011] AX中的X为I、Br、Cl中一种。其中AX选自上述AX所述的一种、两种或几种混合物。

[0012]  $MX_2$ 中的金属M为Pb、Sn中的一种；金属盐化合物中的阴离子X为I、Br、Cl中一种。 $MX_2$ 选自上述 $MX_2$ 所述的一种、两种或几种混合物。

[0013] 所述的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)中的至少一种。

[0014] AX、 $MX_2$ 的摩尔比为1:1,HMT(六亚甲基四胺)在有机溶剂中的浓度为0.1-3mg/ml;AX和 $MX_2$ 在钙钛矿前驱体溶液中的质量百分含量优选为30-60wt%。

[0015] 所述的导电基底为FTO导电玻璃、ITO导电玻璃或柔性导电基底。

[0016] 所述的电子传输薄层的材料为ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、和PCBM中的任意一种半导体材料。

[0017] 所述得在加热板上退火处理为50~100℃加热5~60min。

[0018] 所述的骨棒结构的钙钛矿薄膜在钙钛矿太阳能电池结构中的应用为将制备好的薄膜旋涂空穴传输层,蒸镀Ag电极,制备成钙钛矿太阳能电池。

[0019] 与现有技术相比较,本发明具有以下有益效果:

[0020] 1) 本发明所述的基于HMT的有机铅卤钙钛矿的前驱体溶液成本低廉、操作简单;

[0021] 2) 本发明所述的基于HMT的有机铅卤钙钛矿的前驱体溶液制成的钙钛矿薄膜材料呈有序的骨棒状(两头较大中间较小的圆棒状),这种形貌至今在文献中还未有报道。实验表明,由该薄膜制备的钙钛矿太阳能电池具有较高的光电转换效率。

## 附图说明

[0022] 图1、实施例1制备的骨棒状钙钛矿薄膜材料的扫描电镜照片。

[0023] 图2、实施例1制备的骨棒状钙钛矿薄膜材料制备的太阳能电池的I-V曲线。

## 具体实施方式

[0024] 以下结合附图和实例来对本发明作进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。

[0025] 实施例1

[0026] 1) 钙钛矿前驱体液的配置:

[0027] 将碘甲烷和碘化铅以摩尔比为1:1和3mg的HMT加入2ml的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,常温搅拌过夜,配置成质量百分含量为35%的钙钛矿前驱体溶液。

[0028] 2) 钙钛矿薄膜的制备:

[0029] 在手套箱中,将步骤1)所得的钙钛矿前驱体溶液,在涂有ZnO的导电基底上,用旋涂法,旋涂法的转速为5000rpm,旋涂时间为30s,第4~6s滴加氯苯,然后边旋涂钙钛矿前驱体溶液边滴加氯苯,进行钙钛矿薄膜的制备,而后将制备好的薄膜在加热板上70℃退火20min,冷却至室温,得到骨棒结构的钙钛矿薄膜。

[0030] 3) 太阳能电池中的应用:

[0031] 骨棒结构的钙钛矿薄膜在钙钛矿太阳能电池结构中的应用。将制备好的骨棒钙钛矿薄膜旋涂空穴传输层,蒸镀Ag电极,制备成钙钛矿太阳能电池。

[0032] 从图1中可以看出,基于HMT的有机铅卤钙钛矿的前驱体溶液制成的钙钛矿薄膜材料,晶体堆积成骨棒结构,且薄膜表面致密。

[0033] 从图2中可以看出,基于HMT的有机铅卤钙钛矿的薄膜材料制成的钙钛矿太阳能电池,在标准光源(AM 1.5G, 100mW/cm<sup>2</sup>)的照射下,测量电池的电流电压曲线,计算出钙钛矿

太阳能的光电转换效率。可以看出,这种骨棒状钙钛矿薄膜材料制成的钙钛矿太阳能电池,具有较高的光电转换效率,光电转换效率为10.84%。

[0034] 实施例2

[0035] 1) 钙钛矿前驱体液的配置:将碘甲胺和碘化铅以摩尔比为1:1和5mg的HMT加入3ml的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,常温搅拌过夜,配置成45%的钙钛矿前驱体溶液。

[0036] 2) 钙钛矿薄膜的制备:在手套箱中,将步骤1)所得的钙钛矿前驱体溶液,在涂有ZnO的导电基底上,用旋涂法,旋涂法的转速为4000rpm,旋涂时间为30s,第4~6s滴加氯苯,然后边旋涂钙钛矿前驱体溶液边滴加氯苯,进行钙钛矿薄膜的制备,而后将制备好的薄膜在加热板上70℃退火25min,冷却至室温,得到骨棒结构的钙钛矿薄膜。

[0037] 3) 太阳能电池中的应用:骨棒结构的钙钛矿薄膜在钙钛矿太阳能电池结构中的应用。将制备好的骨棒钙钛矿薄膜旋涂空穴传输层,蒸镀Ag电极,制备成钙钛矿太阳能电池。

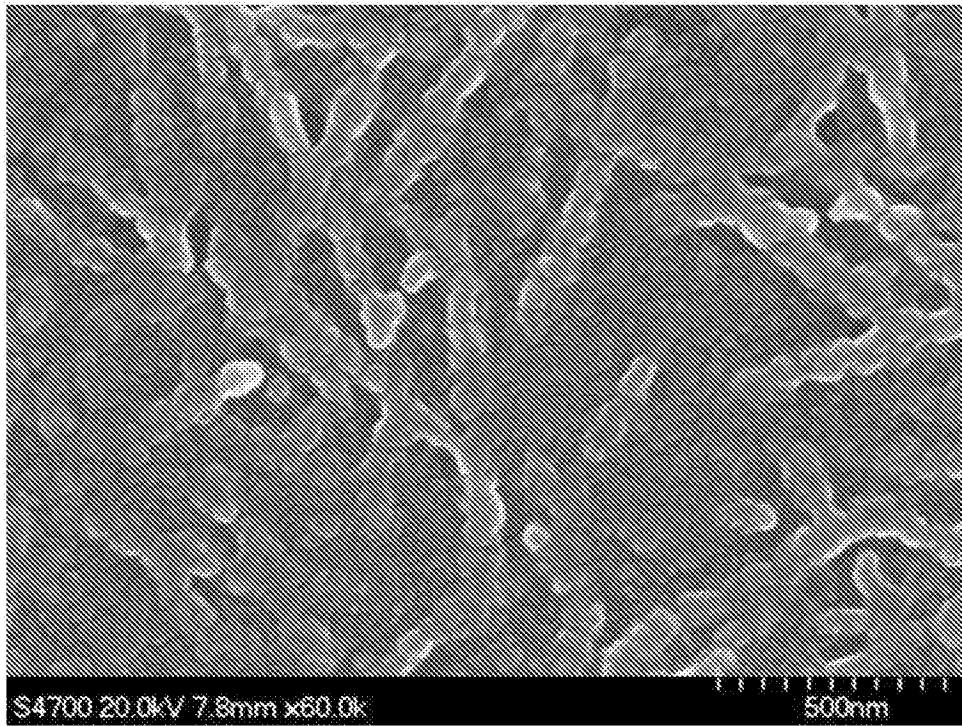


图1

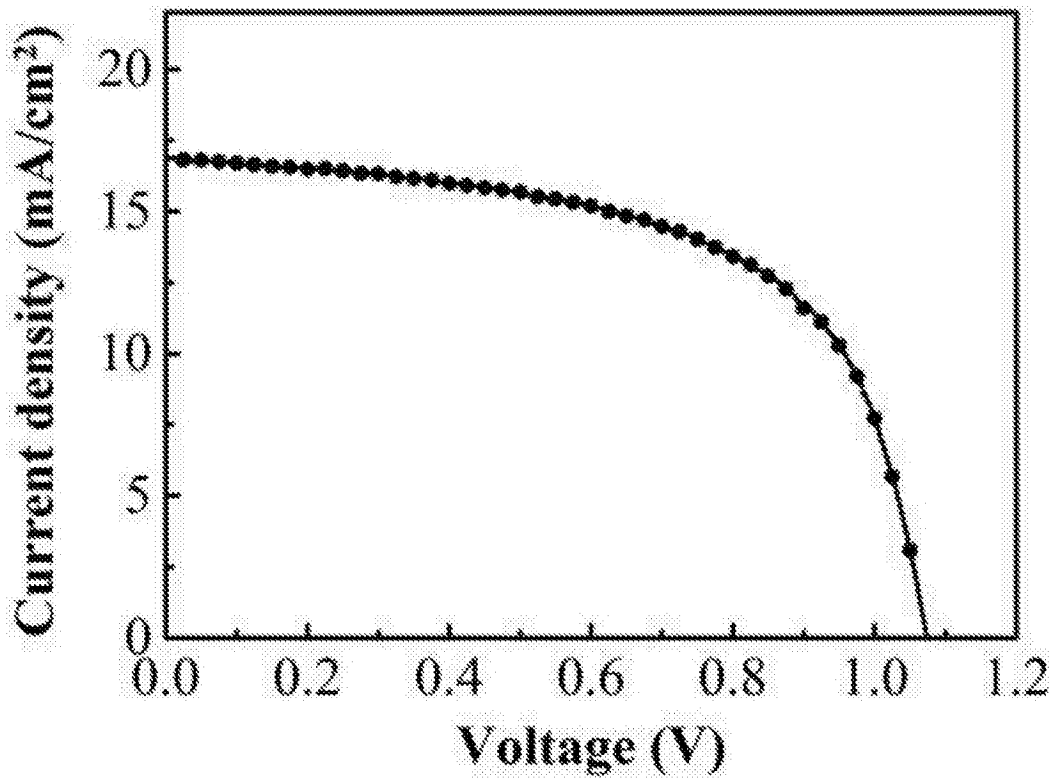


图2