



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935710 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710188465.8

(22)申请日 2017.03.27

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路  
1037号

(72)发明人 王鸣魁 宋金魁

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心  
42201

代理人 赵伟

(51) Int. Cl.

H01L 51/48(2006.01)

H01L 51/42(2006.01)

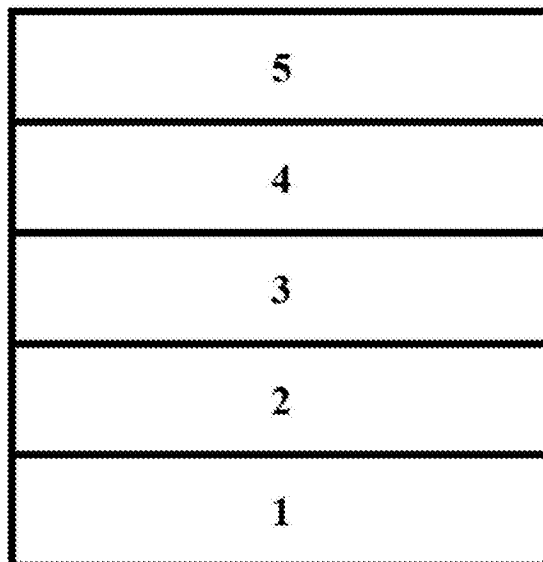
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种在极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池

(57)摘要

本发明公开了一种在极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池,包括导电透明衬底、无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极;其中,无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极均填充有钙钛矿吸光材料;导电透明衬底用于传输电子,无机电子传输层用于提取钙钛矿吸光材料中的电子并传输,阻隔层的功能在于防止电子与空穴在无机电子传输层与无机空穴传输层的界面处发生复合,无机空穴传输层用于空穴的提取,碳电极用于传输电荷;本发明提供的钙钛矿太阳能电池在低于热力学温度160K的极低温度下仍能正常工作并有较大电流输出,适用于在极低温度下进行科学研究和勘探测量的领域。



1. 一种在极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,包括从下自上依次层叠的导电透明衬底、无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极;所述无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极均填充有钙钛矿吸光材料;

所述导电透明衬底用于传输电子,所述无机电子传输层用于提取钙钛矿吸光材料中的电子并传输,所述阻隔层用于防止电子与空穴在无机电子传输层与无机空穴传输层的界面处发生复合,所述无机空穴传输层用于空穴的提取,所述碳电极用于传输电荷。

2. 如权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述导电透明衬底的材料为FTO导电玻璃;所述无机电子传输层为填充有钙钛矿吸光材料的 $TiO_2$ 介孔层,阻隔层为填充有钙钛矿吸光材料的 $Al_2O_3$ 介孔层,无机空穴传输层为填充有钙钛矿吸光材料的NiO介孔层,碳电极的材料为填充有钙钛矿吸光材料的炭黑和石墨。

3. 如权利要求1或2所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极填充的钙钛矿吸光材料为 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿。

4. 一种如权利要求1~3任一项所述的在极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 制备空白模,包括如下子步骤:

(1.1) 将FTO导电玻璃清洗烘干,作为透明导电衬底;

(1.2) 将 $TiO_2$ 浆料印刷到透明导电衬底上,烧结形成具有孔洞的无机电子传输层;

(1.3) 将 $Al_2O_3$ 浆料印刷到无机电子传输层上,烧结形成具有孔洞的阻隔层;

(1.4) 将NiO浆料印刷到阻隔层上,烧结形成具有孔洞的无机空穴传输层;

(1.5) 将碳浆料印刷到无机空穴传输层上,在加热板上烧结形成碳电极,获得空白模;

(2) 将 $CH_3NH_3I$ 与 $PbI_2$ 按照摩尔比1:1溶解在二甲基甲酰胺里并搅拌获得均匀的溶液,将均匀的溶液滴在所述空白模上并加热,获得钙钛矿太阳能电池。

5. 如权利要求4所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述烧结的方法如下:

第一阶段:经过15~20分钟升温到125~130摄氏度,保温10~15分钟;

第二阶段:经过15~20分钟从125~130摄氏度升温到375~380摄氏度,保温10~15分钟;

第三阶段:经过15~20分钟从375~400摄氏度升温到450~455摄氏度,保温10~15分钟;

第四阶段:从450~455摄氏度升温到500~505摄氏度,保温30~35分钟。

6. 如权利要求4或5所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述 $CH_3NH_3I$ 的制备包括如下步骤:

(a) 将甲胺与HI按照摩尔比1:1混合后在0~3摄氏度反应2~3个小时;

(b) 将步骤(a)获得的反应物进行蒸发,获得 $CH_3NH_3I$ ;

(c) 对步骤(b)获得的 $CH_3NH_3I$ 进行乙醚重结晶处理;

(d) 将步骤(c)的产物干燥形成 $CH_3NH_3I$ 粉末。

## 一种在极低温下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于光电子材料与器件技术领域,更具体地,涉及一种在极低温下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池。

### 背景技术

[0002] 绿色、安全和可再生的太阳能光伏发电是解决人类能源危机与环境污染的理想方案;高光电转换效率和低制造成本是全面推广光伏发电的两个前提条件。因此,兼具高效率和低成本特性的太阳能电池是人们不断追求的目标。

[0003] 目前,商用太阳能电池在市场上占主导地位的硅太阳能电池仍不能满足低成本与效率和稳定性兼顾的需求;钙钛矿太阳能电池在近两年发展迅速,在国际上掀起了一个研究热潮。钙钛矿结构材料由于带隙可调、具有高的吸光系数和双极性载流子迁移率以及可溶液法制备等特点,使钙钛矿太阳能电池能用简单的结构和低成本的制备方法获得高的光电转换效率。

[0004] 有机/无机杂化钙钛矿,将有机和无机组分材料二者的优点结合在了一个分子内,既保留了无机组分较高的迁移率、热稳定性、介电性以及较低的禁带宽度等物理特性,又兼具了有机组分(如:有机铵盐)优良的自组装与成膜性。因此,与单一的无机或有机材料相比,有机/无机杂化钙钛矿具有制备工艺简单、低成本以及大面积成膜等显著的优势。

[0005] 有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池,与其它类型的太阳能电池相比,其器件结构具有多样性,可分为介孔钙钛矿太阳能电池、正式平板钙钛矿太阳能电池、反式平板钙钛矿太阳能电池、单质结钙钛矿太阳能电池等四种结构,其器件结构多样,源于上述有机/无机杂化钙钛矿材料本身作为吸光材料的同时,又具有高的电子和空穴迁移率以及易于成膜等显著的优势。

[0006] 虽然目前钙钛矿太阳能电池效率上有较大的优势,但钙钛矿材料具有不稳定性,空气中的水蒸汽会加速钙钛矿材料的分解;并且应用到钙钛矿太阳能电池的有机空穴传输层在极低温下性能很差,极大影响到钙钛矿太阳能电池在极低温下的性能。

### 发明内容

[0007] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种在极低温下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池,其目的在于解决现有钙钛矿太阳能电池在低于热力学温度160K的极低温下无电流输出的问题。

[0008] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种在极低温下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池,包括从下自上依次层叠的导电透明衬底、无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极;其中,无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极均填充有钙钛矿吸光材料;

[0009] 导电透明衬底用于传输电子,无机电子传输层用于提取钙钛矿吸光材料中的电子并传输,阻隔层的功能在于防止电子与空穴在无机电子传输层与无机空穴传输层的界面处

发生复合,无机空穴传输层用于空穴的提取,碳电极用于传输电荷。

[0010] 优选的,上述的钙钛矿太阳能电池,其导电透明衬底的材料为FTO导电玻璃;无机电子传输层为填充有钙钛矿吸光材料的 $TiO_2$ 介孔层,阻隔层为填充有钙钛矿吸光材料的 $Al_2O_3$ 介孔层,无机空穴传输层为填充有钙钛矿吸光材料的NiO介孔层,碳电极材料为填充有钙钛矿吸光材料的炭黑和石墨。

[0011] 优选的,上述的钙钛矿太阳能电池,无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极填充的钙钛矿吸光材料为 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿。

[0012] 为实现本发明目的,按照本发明的另一方面,提供了一种极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括如下步骤:

[0013] (1) 制备空白模;包括如下子步骤:

[0014] (1.1) 将FTO导电玻璃清洗烘干,作为透明导电衬底;

[0015] (1.2) 将 $TiO_2$ 浆料印刷到透明导电衬底上,在加热板上烧结形成具有孔洞的无机电子传输层;

[0016] (1.3) 将 $Al_2O_3$ 浆料印刷到无机电子传输层上,在加热板上烧结形成具有孔洞的阻隔层;

[0017] (1.4) 将NiO浆料印刷到阻隔层上,在加热板上烧结形成具有孔洞的无机空穴传输层;

[0018] (1.5) 将碳浆料印刷到无机空穴传输层上,在加热板上烧结形成碳电极,获得空白模;

[0019] (2) 将 $CH_3NH_3I$ 与 $PbI_2$ 按照摩尔比1:1溶解在二甲基甲酰胺里并搅拌获得均匀的溶液,将均匀的溶液滴在空白模上并加热,获得钙钛矿太阳能电池。

[0020] 优选的,上述的钙钛矿太阳能电池的制备方法,其步骤(1.2)、步骤(1.3)、步骤(1.4)烧结的过程具体如下:

[0021] 经过15分钟升温到125摄氏度,保温10分钟;经过15分钟从125摄氏度升温到375摄氏度,保温10分钟;经过15分钟从375摄氏度升温到450摄氏度,保温10分钟;从450摄氏度升温到500摄氏度,保温30分钟。

[0022] 优选地,上述的钙钛矿太阳能电池的制备方法, $CH_3NH_3I$ 的制备包括如下步骤:

[0023] (a) 将甲胺与HI按照摩尔比1:1混合后在0~3摄氏度下反应2~3个小时;

[0024] (b) 将步骤(a)获得的反应物进行蒸发,获得 $CH_3NH_3I$ ;

[0025] (c) 对步骤(b)获得的 $CH_3NH_3I$ 进行乙醚重结晶处理;

[0026] (d) 将步骤(c)的产物干燥形成 $CH_3NH_3I$ 粉末。

[0027] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,能够取得下列有益效果:

[0028] (1) 本发明提供的极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池,由于所采用的钛矿材料具有较小的激子结合能,在低温热力学电压作用下激子就可以发生解离生成自由的电荷;并且钙钛矿材料本身在极低温度下具有较小的介电常数,从而降低了在极低温度下电荷传输的串联电阻;测试验证了本发明提供的钙钛矿太阳能电池在低于热力学温度160K的极低温度下仍有电流密度不小于 $10mA \cdot cm^{-2}$ 的输出电流,克服了传统单晶硅太阳能电池和有机太阳能电池在极低温度下无光电转换的局限性;并且,本发明所提供的钙钛矿太

阳能电池的结构可很好的阻挡空气中的水分,阻隔了空气中的水分对钙钛矿材料的分解,能大大提高钙钛矿电池的稳定性;

[0029] (2) 本发明提供的极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池的制备方法,其制备中采用简单的丝网印刷来准备空白模,形成纯无机的空穴传输材料;现有的钙钛矿太阳能电池多采用有机的空穴传输层,而有机空穴传输材料在低温下几乎无导电性,因此影响到整个钙钛矿太阳能电池的性能;本发明制备的钙钛矿太阳能电池,其无机空穴传输层受温度的影响较小,性能在极低温度下保持稳定,所制备的钙钛矿太阳能电池在极低温度下也能产生较大的电流。

### 附图说明

[0030] 图1是实施例1提供的在极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池的结构示意图;

[0031] 图2是为实施例1提供的钙钛矿太阳能电池在扫速方向为从开路电压向短路电流方向下的电流密度-电压曲线示意图;

[0032] 图3是为实施例1提供的钙钛矿太阳能电池在扫速方向为从短路电流向开路电压方向下的电流密度-电压曲线示意图。

[0033] 在所有附图中,相同的附图标记用来表示相同的元件或结构,其中:1-透明电极,2-无机电子传输层,3-阻隔层,4-无机空穴传输层,5-碳电极。

### 具体实施方式

[0034] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0035] 实施例1提供的一种极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池,其结构如图1所示,包括从下自上依次层叠的导电透明衬底、无机电子传输层、阻隔层、无机空穴传输层及碳电极;本实施例中,导电透明衬底的材料为FTO导电玻璃;无机电子传输层为填充有钙钛矿吸光材料的 $TiO_2$ 介孔层,阻隔层为填充有钙钛矿吸光材料的 $Al_2O_3$ 介孔层,无机空穴传输层为填充有钙钛矿吸光材料的 $NiO$ 介孔层,碳电极材料为填充有钙钛矿吸光材料的炭黑和石墨。

[0036] 实施例1提供的一种极低温度下具有大电流输出的钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括如下步骤:

[0037] (1) 制备空白模;包括如下子步骤:

[0038] (1.1) 将FTO导电玻璃清洗烘干,作为透明导电衬底;

[0039] (1.2) 将 $TiO_2$ 浆料印刷到透明导电衬底上,在加热板上烧结形成具有孔洞的无机电子传输层;

[0040] 烧结过程具体为:经过15分钟升温到125摄氏度,保温10分钟;经过15分钟从125摄氏度升温到375摄氏度,保温10分钟;经过15分钟从375摄氏度升温到450摄氏度,保温10分钟;从450摄氏度升温到500摄氏度,保温30分钟,形成具有孔洞的无机电子传输层;

[0041] (1.3) 将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浆料印刷到无机电子传输层上,在加热板上烧结形成具有孔洞的阻隔层;

[0042] 烧结过程具体为:15分钟升到125摄氏度,保温10分钟,然后从125摄氏度15分钟升到375摄氏度,保温10分钟,再从375摄氏度15分钟升到450摄氏度,保温10分钟,最后从450摄氏度升温到500摄氏度,保温30分钟,形成具有孔洞的阻隔层;

[0043] (1.4) 将 $\text{NiO}$ 浆料印刷到阻隔层上,在加热板上烧结形成具有孔洞的无机空穴传输层;

[0044] 烧结过程具体为:经过15分钟升温到125摄氏度,保温10分钟;经过15分钟从125摄氏度15分钟升温到375摄氏度,保温10分钟;经过15分钟从375摄氏度升温到450摄氏度,保温10分钟;从450摄氏度升温到500摄氏度,保温30分钟,形成具有孔洞的无机空穴传输层。

[0045] (1.5) 将碳浆料印刷到无机空穴传输层上,在加热板上30分钟升到400摄氏度,保温30分钟,形成碳电极;

[0046] (2) 将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 $\text{PbI}_2$ 按照摩尔比1:1溶解在二甲基甲酰胺里并搅拌均匀,将均匀的溶液滴在空白模上,在70℃下加热30分钟,获得钙钛矿太阳能电池。

[0047] 其中, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 根据以下方法制备包获得;

[0048] (a) 将甲胺与HI按照摩尔比1:1混合后在0~3摄氏度反应2~3个小时;

[0049] (b) 将步骤(a)获得的反应物在50~55摄氏度下旋转蒸发1~2小时,获得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ;

[0050] (c) 对步骤(b)获得的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 进行乙醚重结晶处理;

[0051] (d) 对步骤(c)的产物在60~65摄氏度干燥24~48小时,形成干燥的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 粉末。

[0052] 实施例2~实施例6所提供的钙钛矿太阳能电池的制备方法与实施例1的工艺相同,区别在于烧结过程中的工艺参数;实施例2~实施例\*所提供的钙钛矿太阳能电池的制备方法的烧结过程的工艺参数如下表所列:

[0053] 实施例2~实施例6中烧结过程的工艺参数列表

实 施 例 编 号	第一阶段参数			第二阶段参数			第三阶段参数			第四阶段参数		
	加热 (分 钟)	温 度 (分 钟)	保温 (分 钟)	加热 (分 钟)	温 度 (分 钟)	保温 (分 钟)	加热 (分 钟)	温 度 (分 钟)	保温 (分 钟)	加热 (分 钟)	温 度 (分 钟)	保温 (分 钟)
[0054] 2	16	126	11	16	376	11	16	451	11	16	501	31
3	17	127	12	17	377	12	17	452	12	17	502	32
4	18	128	13	18	378	13	18	453	13	18	503	33
5	19	129	14	19	379	14	19	454	14	19	504	34
6	20	130	15	20	380	15	20	455	15	20	505	35

[0055] 图2是上述实施例1制备的钙钛矿太阳能电池在扫速方向为从开路电压向短路电流方向下的电流密度-电压曲线示意图;测试条件为:光源为AM1.5,活性层有效面积为 $0.09\text{cm}^2$ ,扫速为 $20\text{mVs}^{-1}$ ,扫速方向为从开路电压向短路电流方向进行,测试温度为热力学温度160K;

[0056] 图3是是上述实施例2制备的钙钛矿太阳能电池在扫速方向为从短路电流向开路电压方向下的电流密度-电压曲线示意图;测试条件为:灯源为AM1.5,活性层有效面积为 $0.09\text{cm}^2$ ,扫速为 $20\text{mVs}^{-1}$ ,扫速方向为从短路电流向开路电压方向进行,测试温度为热力学温度160K;

[0057] 从图2和图3可以看出,在测试温度为160K的工作条件下,无论是扫速方向从短路电流向开路电压方向进行,还是从开路电压向短路电流方向进行,该钙钛矿太阳能电池均有较大的短路电流,克服了有机空穴传输层钙钛矿太阳能电池在极低温度下几乎无电流输出的缺陷。

[0058] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

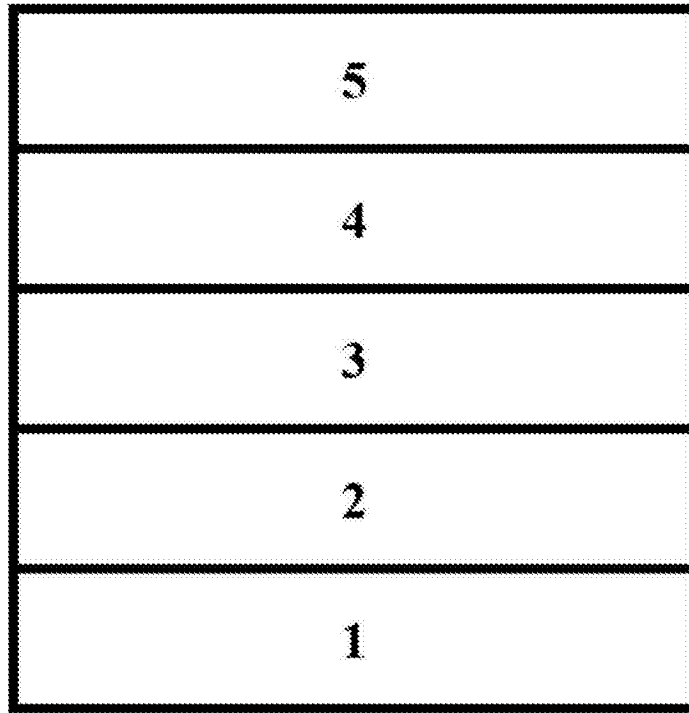


图1

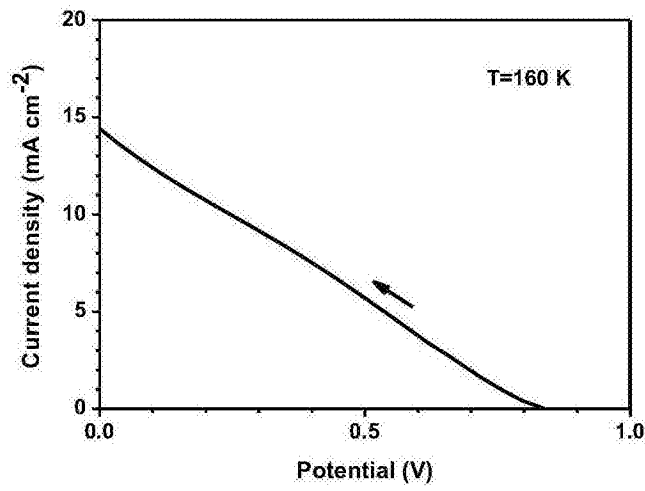


图2

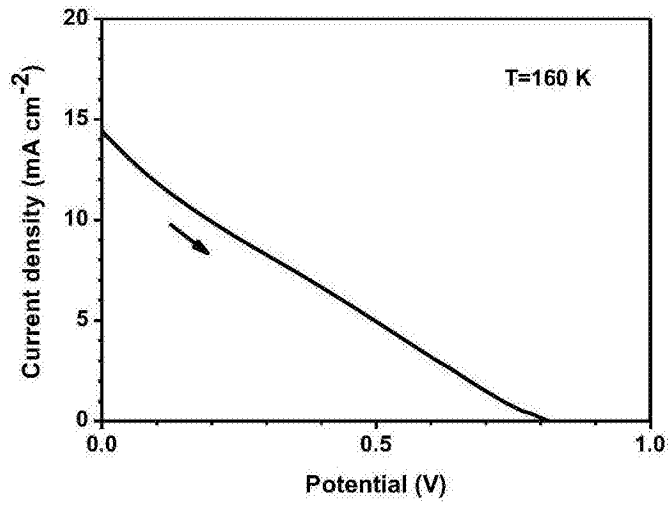


图3