



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102856499 A

(43) 申请公布日 2013.01.02

(21) 申请号 201210292721.5

(22) 申请日 2012.08.17

(71) 申请人 许昌学院

地址 河南省许昌市八一路 88 号

(72) 发明人 张艳鸽 王敏 李品将 白赢赢

李明 郑直 张福捐 杨风岭

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限

公司 42102

代理人 张安国 伍见

(51) Int. Cl.

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

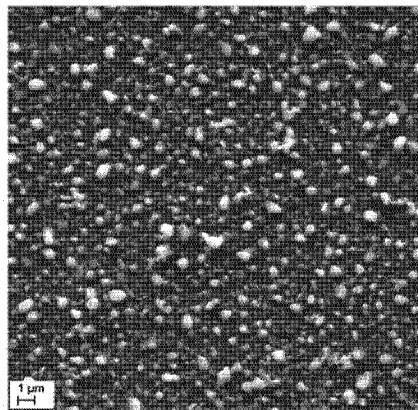
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种 SnO_2 与 P3HT 杂化异质结薄膜太阳能电池的制备方法

(57) 摘要

一种 SnO_2 与 P3HT 杂化异质结薄膜太阳能电池的制备方法。该方法用硫粉、过硫酸铵和金属锡靶为原料,以无水乙醇、DMF 及蒸馏水作溶剂,经过水热与溶剂热热处理即在 ITO 导电玻璃基底上制备出 SnO_2 薄膜。先溶剂热法合成 SnS,其 SnS 作制备 SnO_2 的前驱物,从 Sn^{2+} 到 Sn^{4+} 的氧化反应更简单,耗能低;合成的 SnS 形貌为片状连接网络结构,可为 SnO_2 生长提供模板,制备出分布均匀的疏松结构,增大 SnO_2 薄膜比表面积,使与 P3HT 杂化形成网络互穿时两者有更好的接触,以提高器件的光电转换性能。然后在其表面旋涂 P3HT, 120°C 退火处理 2h,即得到 SnO_2 与 P3HT 杂化的异质结薄膜。该方法步骤简单,无需使用任何表面活性剂和其它化学添加剂。



1. 一种无机 / 有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件, 其特征在于, 它为 IT0/SnO₂:P3HT/A1 无机 / 有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件。

2. 如权利要求 1 所述的一种无机 / 有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件, 其特征在于: 其中 SnO₂ 纳米薄膜材料在低温下原位制备得到, 方法是以纳米 Sn⁽⁰⁾ 为锡源, 在镀有金属锡的 IT0 导电玻璃基底上通过水热和溶剂热两步化学湿法合成 SnO₂ 纳米薄膜材料, 该薄膜材料厚度通过反应温度和反应时间条件进行调控。

3. 如权利要求 2 所述的一种无机 / 有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件, 其特征在于: 其中 SnO₂ 纳米薄膜材料在低温下原位制备的方法是, 首先利用磁控溅射在 IT0 导电玻璃基底上溅射一层金属锡, 将此溅射了一层金属锡的 IT0 导电玻璃片倾斜侧放于容积 30mL 聚四氟乙烯反应釜中, 使金属面朝上, 加入 3mg 硫粉, 然后加入无水乙醇和 DMF 各 10mL, 置于 160℃ 温度下溶剂热反应 4 小时, 反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次以上, 干燥即得 SnS 薄膜备用; 然后将制备的 SnS 薄膜倾斜侧放于 30mL 聚四氟乙烯反应釜中, 加入 3mg 过硫酸铵作为氧化剂, 以蒸馏水作溶剂, 蒸馏水的体积为容器容积 1/2 ~ 2/3, 在温度为 140℃ 温度下反应 24 小时, 反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次以上, 室温干燥即得 SnO₂ 纳米薄膜材料。

4. 如权利要求 1 所述的一种无机 / 有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件, 其特征在于: 其中 SnO₂ 与 P3HT 杂化异质结薄膜太阳能电池的制备方法是, 首先利用磁控溅射在 IT0 导电玻璃基底上溅射一层金属锡, 将此溅射了一层金属锡的 IT0 导电玻璃片倾斜侧放于容积 30mL 聚四氟乙烯反应釜中, 使金属面朝上, 加入 3mg 硫粉, 然后加入无水乙醇和 DMF 各 10mL, 置于 160℃ 温度下溶剂热反应 4 小时, 反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次以上, 干燥即得 SnS 薄膜备用; 然后将制备的 SnS 薄膜倾斜侧放于 30mL 聚四氟乙烯反应釜中, 加入 3mg 过硫酸铵作为氧化剂, 以蒸馏水作溶剂, 蒸馏水的体积为容器容积 1/2-2/3, 在温度为 140℃ 温度下反应 24 小时, 反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次以上, 室温干燥即得 SnO₂ 纳米薄膜;

然后在真空手套箱中利用旋转涂膜法将配制好的 10mg/mL 的 P3HT 旋涂于所制得的 SnO₂ 纳米薄膜表面, 120℃ 退火处理 2 小时即得。

5. 如权利要求 1 所述的一种无机 / 有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件的制备方法, 其特征在于: 先按权利要求 4 中所述的步骤制备 SnO₂ 与 P3HT 杂化异质结薄膜太阳能电池, 再利用真空蒸镀仪蒸以 Al 做电极, 即组装得 IT0/SnO₂:P3HT/A1 无机 / 有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件。

一种 SnO₂ 与 P3HT 杂化异质结薄膜太阳能电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料化学技术领域,尤其涉及一种在 ITO 导电玻璃基底上制备 SnO₂ 与 P3HT 杂化的异质结薄膜的方法。

背景技术

[0002] 全球能源需求逐年增加,太阳能的开发利用已成为世界关注的热点课题。在太阳能电池的发展历程中,可分为以单晶硅和多晶硅为材料的第一代太阳能电池,利用薄膜材料完成光电转换的第二代太阳能电池,在薄膜电池的基础上引入有机物和无机纳米科技的第三代太阳能电池,第四代电池主要为多层结构。人们正不断寻找新的材料和方法,期望使用简单的生产工艺制备出低成本高效率的太阳能电池。有机物薄膜太阳能电池受到极大关注,利用有机物的可溶性,在常温常压下直接在电极表面成膜,形成活性层。但由于有机物自身的电荷迁移率较低,因此目前为止其能量转化效率并不理想。与有机物不同,大多无机半导体材料都具有较高的电荷迁移率,所以人们综合有机物和无机物各自的优点,制备出有机无机杂化薄膜的太阳能电池。

[0003] 美国加利福尼亚州立大学伯克利分校的 Alivisatos 研究组报道了使用 CdSe 半导体纳米棒作为受体,与 P3HT 共混制备的共轭聚合物/无机半导体纳米晶杂化薄膜太阳能电池,能量效率达到 1.7%。n 型无机半导体与 p 型半导体的聚合物形成互穿网络,作为电子受体的无机半导体材料具有以下优点:(1) 纳米粒子的能级及带隙可通过改变纳米粒子的种类及尺寸来调节,使其在整个可见光范围都有吸收,可以扩大聚合物有机层对太阳光谱的吸收范围,改善电池响应光谱与太阳辐射的匹配性;(2) 纳米材料有较高的电子迁移率,化学稳定性较好。在此基础上,人们使用其他的无机半导体材料(ZnO、ZnS、TiO₂ 等)与有机物(P3HT 或者 MEHPPV)杂化,制备出一系列类似结构的太阳能电池器件,且效率也提高到 5.06%。这为无机半导体纳米晶的应用打开了一个新的领域,引起了广泛关注。

[0004] SnO₂ 属于一种宽带隙 n 型半导体材料,其直接禁带宽度为 3.6eV,作为一种环保型半导体材料,由于具有电子传输性好、合成工艺简单、成本低、毒性低、稳定性好、使用寿命长等优点,在光电池领域中具有很高的应用价值,目前其大多应用于锂离子电池和染料敏化电池中,而对于 SnO₂ 与有机共轭聚合物杂化做薄膜太阳能电池方面的报道很少。另外,就目前同类制备研究而言,这类材料的制备大多以金属锡盐作为锡源,采用水与溶剂热法或者溶胶-凝胶法制备 SnO₂ 纳米粉体材料,然后利用刮刀法或旋涂技术等进行薄膜的制备;或是在基底上种植一层晶种进行诱导生长形成薄膜。但在组装太阳能光伏器件,测试光电转换性能方面存在一些缺陷:第一,制备过程中实验步骤要求繁琐,条件苛刻,且会用到一些有毒反应物或溶剂,危害健康,造成污染;第二,在成膜过程中,晶种诱导生长或旋涂法等技术对薄膜的厚度和分布均匀度很难控制;因此,在与有机聚合物进行复合时,会直接影响复合效果,从而影响光电转换效率。因此,对于有重要应用价值的半导体材料,无论工业应用还是实验室研究,都对材料制备技术提出了更高的要求,即采用简单的工艺、廉价的原料,尽量降低能耗,合成出对环境无污染,高纯度的产品,以满足当今资源短缺、能源不足条

件下的制备要求。

[0005] 本发明采用在低温条件下水与溶剂热法来实现 SnO_2 纳米薄膜材料的制备,并将其与 P3HT 杂化,组装有机无机杂化的异质结薄膜太阳能电池光伏器件,研究其光电转换性能。整个制备过程操作简便、绿色环保,能耗低,使用原料成本低廉,无任何毒害副产物。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的问题是:提供一种直接在导电玻璃基底上低温水与溶剂热合成 SnO_2 纳米薄膜材料的化学方法,并将其与 P3HT 杂化,制备 SnO_2 与 P3HT ($\text{SnO}_2/\text{P3HT}$) 杂化的异质结薄膜太阳能电池器件。

[0007] 本发明对要解决的问题所采取的技术方案是:

本发明的一种无机/有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件,它为 $\text{ITO}/\text{SnO}_2:\text{P3HT}/\text{Al}$ 无机/有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件。

[0008] 本发明的一种无机/有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件中, SnO_2 纳米薄膜材料在低温下原位制备得到,方法是以纳米 $\text{Sn}^{(0)}$ 为锡源,在镀有金属锡的 ITO 导电玻璃基底上通过水热和溶剂热两步化学湿法合成 SnO_2 纳米薄膜材料,该薄膜材料厚度通过反应温度和反应时间条件进行调控。

[0009] 本发明的一种无机/有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件中, SnO_2 纳米薄膜材料在低温下原位制备的方法是,首先利用磁控溅射在 ITO 导电玻璃基底上溅射一层金属锡,将此溅射了一层金属锡的 ITO 导电玻璃片倾斜侧放于容积 30mL 聚四氟乙烯反应釜中,使金属面朝上,加入 3mg 硫粉,然后加入无水乙醇和 DMF 各 10mL,置于 160°C 温度下溶剂热反应 4 小时,反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次以上,干燥即得 SnS 薄膜备用;然后将制备的 SnS 薄膜倾斜侧放于 30mL 聚四氟乙烯反应釜中,加入 3mg 过硫酸铵作为氧化剂,以蒸馏水作溶剂,蒸馏水的体积为容器容积 $1/2 \sim 2/3$,在温度为 140°C 温度下反应 24 小时,反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次以上,室温干燥即得 SnO_2 纳米薄膜材料。

[0010] 本发明的一种无机/有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件中, SnO_2 与 P3HT 杂化异质结薄膜太阳能电池的制备方法是,首先利用磁控溅射在 ITO 导电玻璃基底上溅射一层金属锡,将此溅射了一层金属锡的 ITO 导电玻璃片倾斜侧放于容积 30mL 聚四氟乙烯反应釜中,使金属面朝上,加入 3mg 硫粉,然后加入无水乙醇和 DMF 各 10mL,置于 160°C 温度下溶剂热反应 4 小时,反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次以上,干燥即得 SnS 薄膜备用;然后将制备的 SnS 薄膜倾斜侧放于 30mL 聚四氟乙烯反应釜中,加入 3mg 过硫酸铵作为氧化剂,以蒸馏水作溶剂,蒸馏水的体积为容器容积 $1/2-2/3$,在温度为 140°C 温度下反应 24 小时,反应产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次以上,室温干燥即得 SnO_2 纳米薄膜;

然后在真空手套箱中利用旋转涂膜法将配制好的 10mg/mL 的 P3HT 旋涂于所制得的 SnO_2 纳米薄膜表面, 120°C 退火处理 2 小时,即得 SnO_2 与 P3HT 杂化异质结薄膜太阳能电池。

[0011] 称取一定量的 P3HT 溶解在氯仿中配置成 10 mg/mL 的溶液, 40°C 加热搅拌使其充分溶解。该复合薄膜材料是由低温下溶剂热法制备出多孔结构的 SnO_2 薄膜材料,经过旋转涂膜的方法在其表面旋涂一层 P3HT,制备的 n 型无机半导体与 p 型半导体聚合物形成互穿网络的异质结薄膜。

[0012] 本发明的无机/有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件的制备方法:先按上述所

述的步骤制备 SnO₂ 与 P3HT 杂化异质结薄膜材料放入高真空离子蒸镀仪中,通过热蒸发的方式蒸镀一层铝电极(真空度 9.0×10^{-5} mbar),即组装得 ITO/SnO₂:P3HT/Al 无机/有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件。

[0013] 本发明中首先利用溶剂热法合成 SnS,其在制备 SnO₂ 的过程中充当前驱物,从 Sn²⁺ 到 Sn⁴⁺ 的氧化反应更简单,耗能低;此外,合成的 SnS 形貌为片状连接的网络结构,可以为 SnO₂ 的生长提供模板,制备出分布均匀的疏松结构,增大 SnO₂ 薄膜的比表面积,使与 P3HT 杂化形成网络互穿时两者有更好的接触,以提高其器件的光电转换性能。

[0014] 本发明采用价格低廉的原料,硫粉,过硫酸铵,金属锡靶,以无水乙醇、DMF(N,N-二甲基甲酰胺)、蒸馏水作溶剂,经过简单的水热与溶剂热处理即可在 ITO 导电玻璃基底上制备出 SnO₂ 薄膜。该方法步骤简单,又无需使用任何表面活性剂和其它化学添加剂,只需将过硫酸铵,合成的前驱物薄膜 SnS 加入反应釜中,水热反应数小时后取出,用水和乙醇反复洗涤,自然干燥,即可获得白色透明,分布均匀,拥有疏松结构的 SnO₂ 薄膜。然后采用旋涂技术在其表面涂以 P3HT(聚 3-己基噻吩共轭聚合物),120℃退火处理 2h,即得到 SnO₂ 与 P3HT 杂化的异质结薄膜。

[0015] 本发明的优点:

1、本发明用蒸馏水、乙醇、DMF 作为反应介质,无需用到毒性较大的溶剂,属于环境友好型反应。

[0016] 2、本发明为低温反应,反应只需将反应原料加入反应釜内,140℃下便可获得所需产品,同时不需要用到任何表面活性剂,反应原料成本低,能耗低,实验操作简单。

[0017] 3、本发明首次将 SnO₂ 纳米半导体材料与 P3HT 杂化制备 SnO₂ 与 P3HT(SnO₂/P3HT)杂化的异质结薄膜应用于组装太阳能电池器件。

[0018] 本发明对于开展合成有机-无机体相异质结复合材料具有重要的研究意义。

附图说明

[0019]

图 1、实施例 1 制备的 SnO₂ 薄膜材料的扫描电子显微照片

图 2、实施例 2 制备的 SnO₂ 薄膜材料的扫描电子显微照片

图 3、实施例 3 制备的 SnO₂ 薄膜材料的扫描电子显微照片

图 4、实施例 3 制备的 SnO₂ 薄膜材料的 X 射线衍射花样(XRD)

在 XRD 衍射结果中可以看出,除标注★的为 ITO 基底衍射峰,其他衍射峰均为 SnO₂ 的衍射峰,对应晶面已标注,没有出现其它的杂质峰;

图 5、实施例 3 制备的 SnO₂/P3HT 杂化的异质结薄膜太阳能电池器件示意图

图中:1-玻璃基底,2-ITO,3-SnO₂/P3HT,4-Al,5-绝缘层;

图 6、实施例 3 制备的 SnO₂/P3HT 杂化的异质结薄膜太阳能电池器件的 I-V 曲线

该电池的开路电压(Voc)为 0.405V,光电流密度(Jsc)为 0.321mA/cm²,填充因子(FF)为 15.52%,目前该电池的光电转化效率为 0.02%。

具体实施方式

[0020] 下面通过实施例进一步说明本发明。

[0021] 实施例 1

1、准备工作：将容积 30mL 聚四氟乙烯反应釜依次用自来水、蒸馏水、无水乙醇各洗涤 1-3 次，干燥后待用；利用磁控溅射在 ITO 导电玻璃基底上溅射 100nm 厚金属 Sn 待用。

[0022] 2、反应步骤：于容积 30mL 洁净聚四氟乙烯中加入 3mg 硫粉，再加入无水乙醇和 DMF 各 10mL，搅拌混合均匀，然后用干净镊子夹取上述溅射了金属 Sn 的 ITO 导电玻璃片倾斜侧放于容积 30mL 聚四氟乙烯反应釜中，使金属面朝上，160℃ 下反应 4 小时，产物用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次，恒温 60℃ 干燥，即在 ITO 导电玻璃片基底上制得 SnS 薄膜，备用；于容积 30mL 干净聚四氟乙烯反应釜中，加入 3mg 过硫酸铵作为氧化剂，加入蒸馏水 20mL，搅拌溶解，然后将制备的 SnS 薄膜倾斜侧放于其聚四氟乙烯反应釜中，在 120℃ 反应 18 小时，反应产物用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次，恒温 60℃ 干燥得 SnO₂ 薄膜产物，产物为白色透明薄膜。在扫描电子显微镜下的微观结构为纳米颗粒均匀分布的疏松结构，扫描电子显微照片见图 1。

[0023] 实施例 2

1、准备工作：将容积 30mL 聚四氟乙烯反应釜依次用自来水、蒸馏水、无水乙醇各洗涤 2 次，干燥后待用；利用磁控溅射在 ITO 导电玻璃基底上溅射 200nm 厚金属 Sn 待用。

[0024] 2、反应步骤：于容积 30mL 洁净聚四氟乙烯反应釜中加入 3mg 硫粉，加入无水乙醇和 DMF 各 10mL，搅拌混合均匀，然后用干净镊子夹取上述溅射了金属 Sn 的 ITO 导电玻璃片倾斜侧放于聚四氟乙烯反应釜中，使金属面朝上，160℃ 下反应 4 小时，产物用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次，恒温 60℃ 干燥，即在 ITO 导电玻璃片基底上制得 SnS 薄膜；于容积 30mL 干净聚四氟乙烯反应釜中加入 3mg 过硫酸铵作为氧化剂，加入蒸馏水 20mL，搅拌溶解，然后将制备的 SnS 薄膜倾斜侧放于聚四氟乙烯反应釜中，在 120℃ 反应 24 小时，反应产物用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次，恒温 60℃ 干燥即得 SnO₂ 薄膜。产物为白色透明薄膜，在扫描电子显微镜下的微观结构为大小颗粒分布均匀的疏松结构，扫描电子显微照片见图 2。

[0025] 实施例 3：

1、准备工作：将容积 30mL 聚四氟乙烯反应釜依次用自来水、蒸馏水、无水乙醇各洗涤 2 次，干燥后待用；利用磁控溅射在 ITO 导电玻璃基底上溅射 200nm 厚金属 Sn 待用。

[0026] 2、反应步骤：于容积 30mL 洁净聚四氟乙烯反应釜中加入 3mg 硫粉，加入一定量的无水乙醇和 DMF 各 10mL，搅拌混合均匀，然后用干净镊子夹取上述溅射了金属 Sn 的 ITO 导电玻璃片倾斜侧放于聚四氟乙烯反应釜中，使金属面朝上，160℃ 下反应 4 小时，产物用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次，恒温 60℃ 干燥，即在 ITO 导电玻璃片基底上制得 SnS 薄膜备用；于容积 30mL 干净聚四氟乙烯反应釜中加入 3mg 过硫酸铵作为氧化剂，加入蒸馏水 20mL，搅拌溶解，然后将制备的 SnS 薄膜倾斜侧放于其聚四氟乙烯反应釜中，在 140℃ 反应 24 小时，反应产物用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次，恒温 60℃ 干燥即得 SnO₂ 薄膜产物。产物为白色透明薄膜，在扫描电子显微镜下的微观结构为大小颗粒分布均匀的疏松结构，扫描电子显微照片见图 3，X 射线衍射图谱见图 4。

[0027] 3、SnO₂/P3HT 杂化的异质结薄膜太阳能电池器件的制备：在真空手套箱中利用旋转涂膜法将配制好的 10mg/mL 的聚 3-己基噻吩共轭聚合物 (P3HT) 旋涂于所制得的 SnO₂ 薄膜表面，120℃ 退火处理 2 小时，最后利用真空蒸镀仪蒸以 Al 做电极，即组装得 ITO/SnO₂:P3HT/Al 无机 / 有机杂化的异质结薄膜太阳能电池器件。器件组装示意图见图 5。

[0028] 组装电池的光电性能通过太阳光模拟器进行测试, AM1.5 滤光片, 100 mW/cm^2 的氙灯光源进行照射, 获得电池的光电流密度 - 电压曲线(I-V 曲线) 见图 6。该电池的开路电压 (V_{oc}) 为 0.405V , 光电流密度 (J_{sc}) 为 0.321mA/cm^2 , 填充因子 (FF) 为 15.52% , 目前该电池的光电转化效率为 0.02% 。

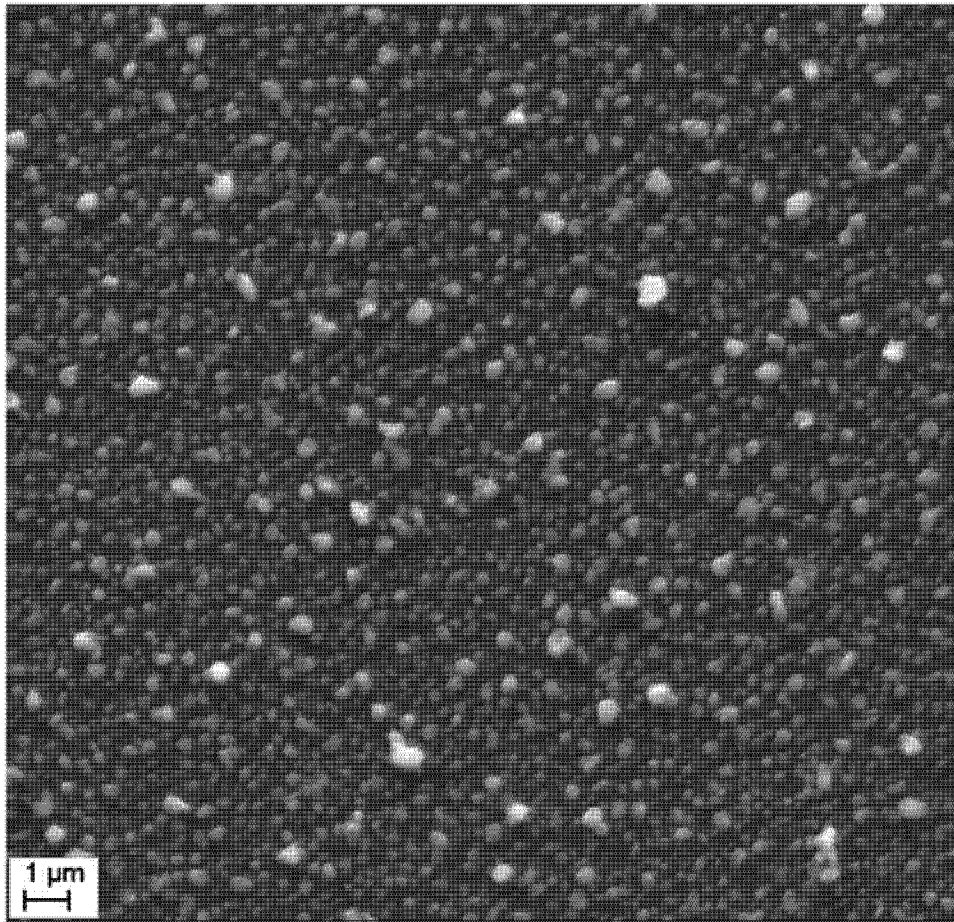


图 1

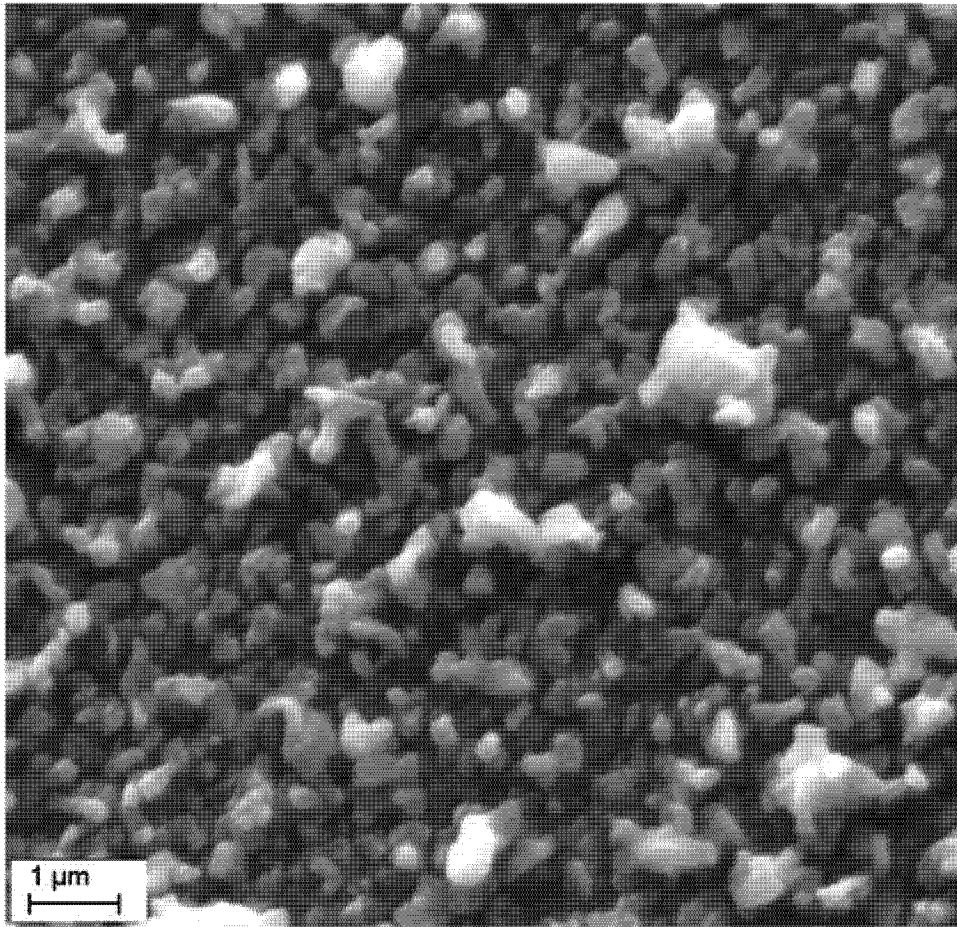


图 2

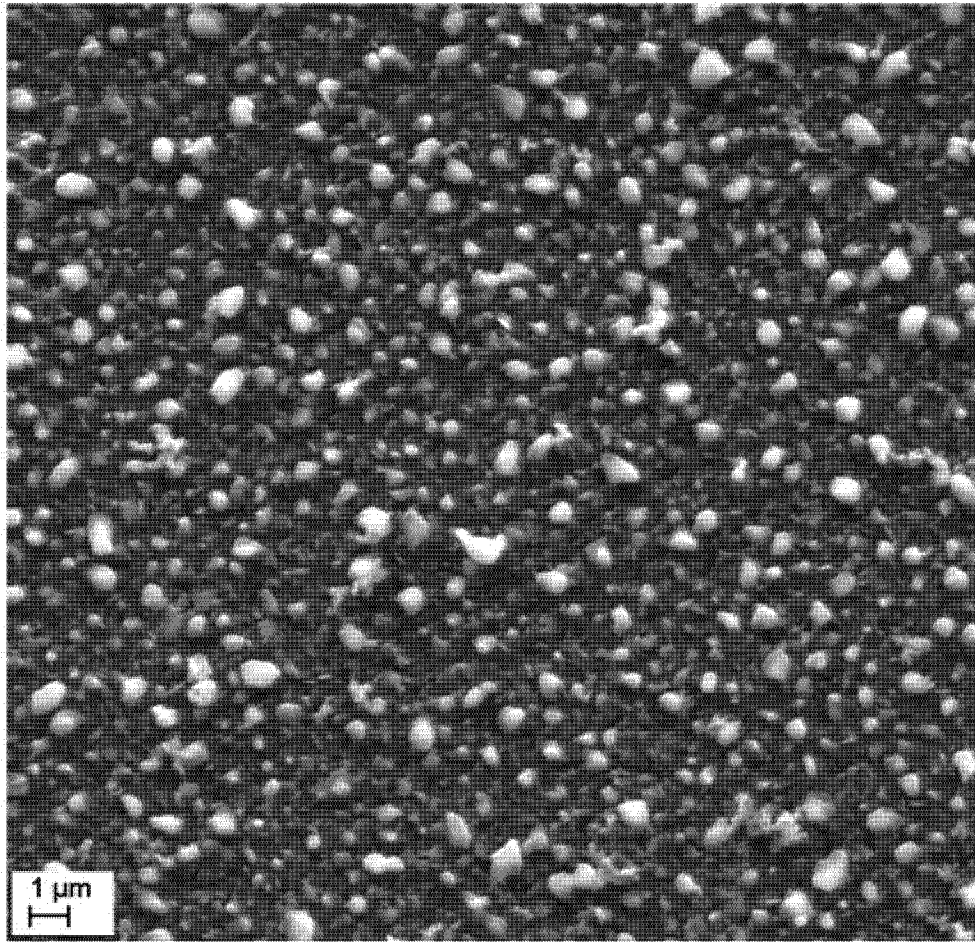


图 3

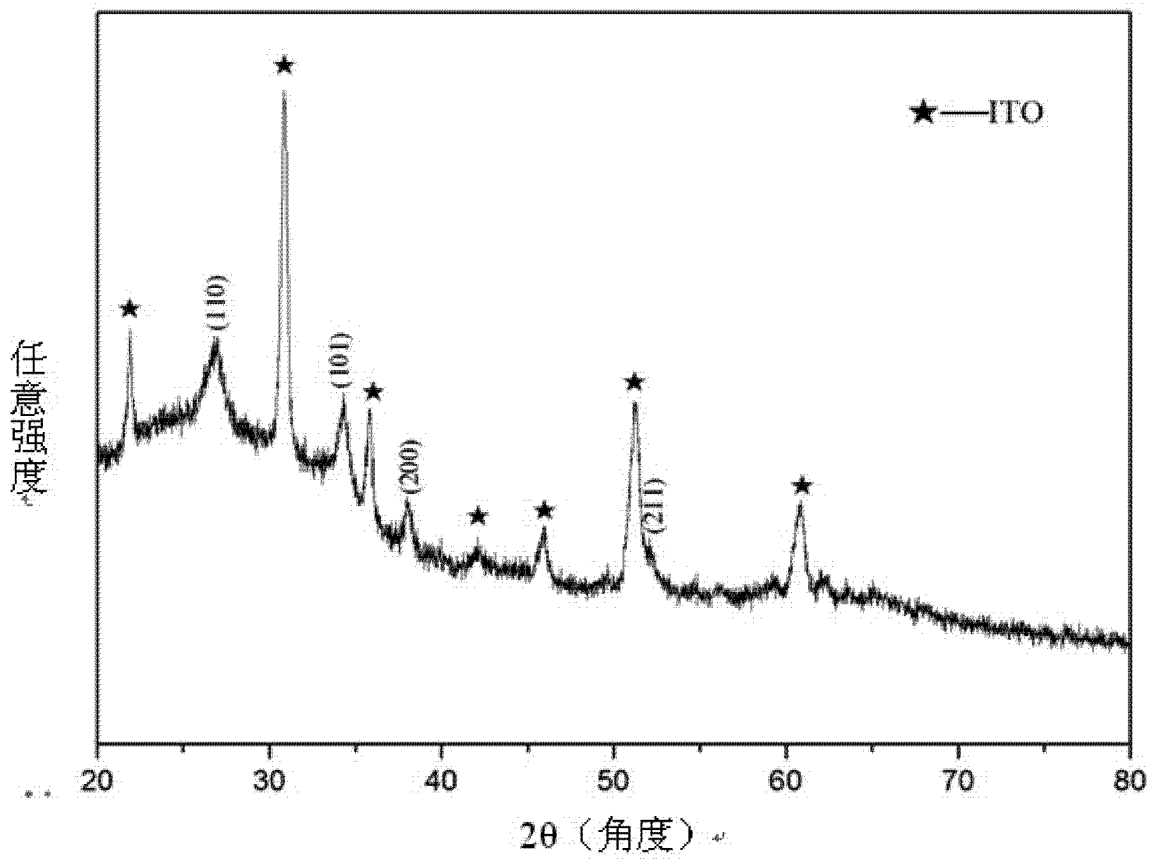


图 4

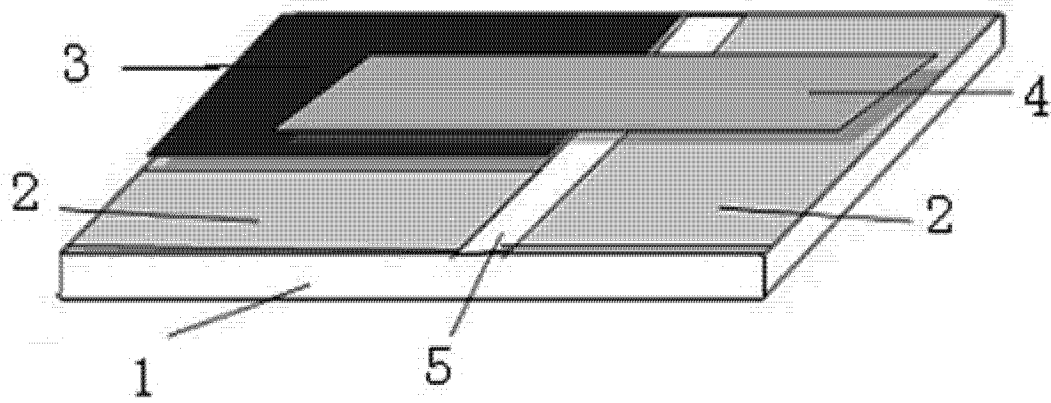


图 5

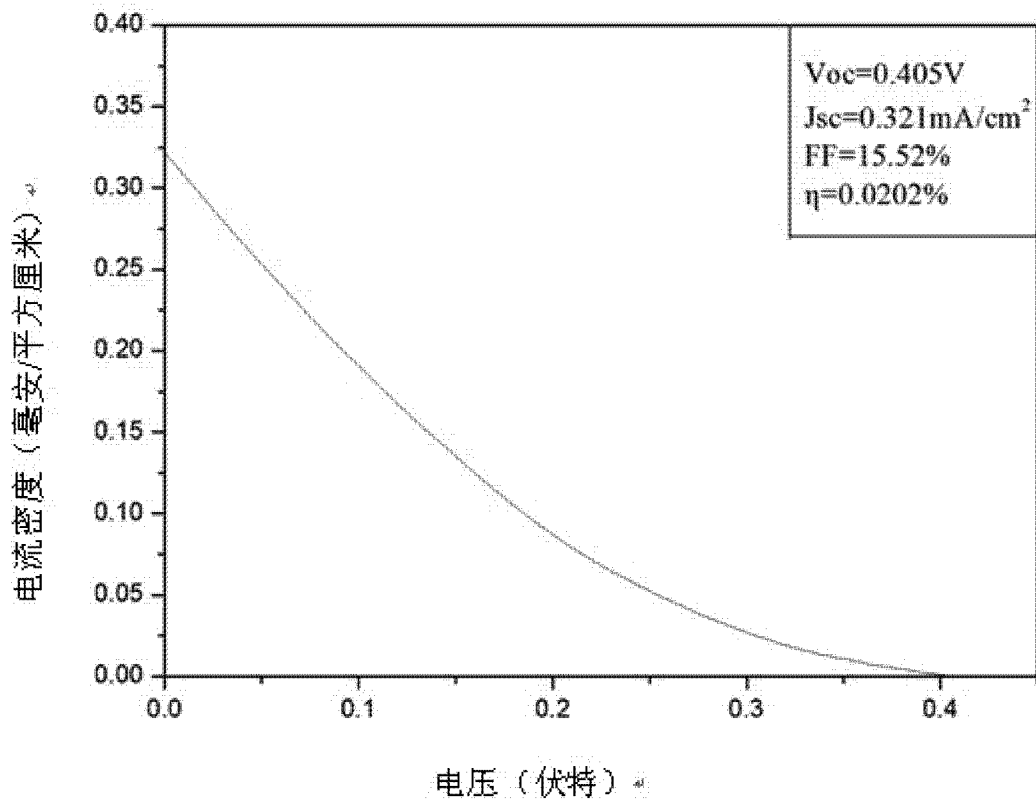


图 6