



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103346018 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201310257024.0

(22)申请日 2013.06.26

(73)专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路189号30号信箱

(72)发明人 崔光磊 逢淑平 刘志宏 吕思刘 胡浩 徐红霞 张传健

(51)Int.Cl.

H01G 9/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 1193434 C,2005.03.16,

EP 1213775 A2,2002.06.12,

Lioz Etgar et al.Mesoscopic

CH3NH3PbI3/TiO2 Heterojunction Solar

Cells.《Journal of the American chemical society》.2012,第17396页第17398页.

审查员 徐开松

权利要求书1页 说明书2页 附图5页

(54)发明名称

通过固液反应制备具有钙钛矿结构的碘化物太阳能电池

(57)摘要

发明涉及一种通过固液反应制备具有钙钛矿结构的碘化物的半导体材料,并进一步组装太阳能电池器件。属于光电材料技术领域。其特征在于FTO\致密TiO₂\介孔层的基础上制备碘化物钙钛矿ABI₃。其中,AI为一价有机碘盐,BI₂为二价碘盐。钙钛矿相ABI₃包含CH₃NH₃PbI₃、NH₂=CHNH₃PbI₃、CH₃NH₃SnI₃、NH₂=CHNH₃SnI₃等,其具有良好的光吸收、光电转换、电子空穴传输能力。在活性材料和电极界面处引入电子传输层(TiO₂、ZnO、Nb₂O₅)和空穴传输层,可以构建基于钙钛矿ABI₃的太阳能电池器件。材料的合成简单、成本低、器件有较高的稳定性和使用寿命。

1. 一种通过固-液反应制备的具有钙钛矿结构的 ABI_3 型碘化物太阳能电池,其特征在于两种单体通过固-液反应,直接在介孔基底上成膜,进而组装太阳能电池器件,器件的结构是FTO/电子传输层/介孔层/碘化物/空穴传输层/电极,其中两种单体为碘化物的形式,为AI 和 BI_2 ,固-液反应的途径为浸泡的方式,浸泡的特点是 BI_2 固相膜置于AI 溶液中,AI 渗透到 BI_2 固相膜中,适度加热除掉溶剂,最终得到 ABI_3 型钙钛矿结构。

2. 如权利要求1 所述一种通过固-液反应制备的具有钙钛矿结构的 ABI_3 型碘化物太阳能电池,AI 材料为有机胺碘盐类,所述的有机胺碘盐类为 CH_3NH_3I , $NH_2=CHNH_3I$ 中的一种或几种,其溶剂为异丙醇,其特点是溶解AI 但不溶解 BI_2 。

3. 如权利要求1 所述一种通过固-液反应制备的具有钙钛矿结构的 ABI_3 型碘化物太阳能电池, BI_2 材料为二价金属碘盐类,所述的二价金属碘盐类为 SnI_2 、 PbI_2 中的一种或几种,其溶剂为DMF、DMAC 中的一种,其特点是对 BI_2 有较高的溶解度。

4. 如权利要求1 所述一种通过固-液反应制备的具有钙钛矿结构的 ABI_3 型碘化物太阳能电池, BI_2 类二价金属碘盐要在介孔材料 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 中的一种的介孔薄膜中成固相膜。

5. 如权利要求4所述一种通过固-液反应制备的具有钙钛矿结构的 ABI_3 型碘化物太阳能电池, BI_2 固相膜的成膜方式为旋涂、提拉、喷雾中的一种,成膜后通过高温 $100-150^\circ C$ 干燥得到分散于介孔层中的 BI_2 固相结构。

通过固液反应制备具有钙钛矿结构的碘化物太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明属于光电材料技术领域,具体涉及一种基于碘化物钙钛矿结构的太阳能电池。

背景技术

[0002] 随着全球化石燃料的枯竭及温室效应的日益严重,清洁能源及低碳经济已经成为世界各国的重要研究课题。太阳能电池技术受到极大的关注。其中,硅基太阳能电池等器件原材料、制备工艺要求苛刻,器件成本较高,开发低成本、溶液法制备太阳能电池技术成为必然。目前量子点太阳能电池虽然有很好的发展,但是大规模合成技术、相对较低的效率仍是限制其发展的主要因素。

[0003] 在太阳能电池的众多光吸收剂中,硫化物、硒化物、碲化物等。关于钙钛矿光电领域的研究有(201110102113.9,201110142339.1),但他们是氧化物钙钛矿材料,研究的是上转换性质。碘化物的新型钙钛矿结构在太阳能电池上的应用是一个全新的领域。未搜索到关于碘化物的新型钙钛矿结构作为光电转换材料的专利。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于利用碘化物钙钛矿作为光电转换材料的太阳能电池的制备方法,通过在n型TiO₂半导体薄膜上合成具有特定形貌的碘化物钙钛矿结构,然后再在钙钛矿结构上旋涂p型半导体薄膜,得到低成本、长寿命、高的光电转换效率的太阳能电池器件。

[0005] 为了得到高性能光电转换材料,本发明提供了固-液反应途径制备碘化物钙钛矿结构,合成的关键是控制反应物的配比AI和BI₂,反应的产物ABI₃包括CH₃NH₃PbI₃、NH₂=CHNH₃PbI₃、CH₃NH₃SnI₃、NH₂=CHNH₃SnI₃钙钛矿半导体。

[0006] 固相反应分为两种,一种是利用蒸镀等方式按照摩尔比1:1蒸镀两种前驱体AI和BI₂,然后通过加热的方式得到产物ABI₃相。另一种方式是AI和BI₂按照1:1的比例置于AI跟BI₂的不良溶剂中,如乙醚、乙酸乙酯等,其在室温下缓慢扩散,通过类固相反应得到ABI₃钙钛矿结构。液相反应是通过AI和BI₂按照1:1的比例溶解在丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺,或者N,N-二甲基乙酰胺溶液当中,然后通过溶剂挥发得到ABI₃钙钛矿结构。

[0007] 本专利所述的固-液反应是通过含有AI物质的溶液浸泡固体BI₂,保证溶解AI的溶液不溶解BI₂和反应产物,使AI跟BI₂发生固液反应,使AI缓慢扩散到BI₂结构当中,原位形成新的钙钛矿相ABI₃。最明显的特征是直接在太阳能基片上形成所需的钙钛矿碘化物结构,合成工艺简单、易于操作、对设备要求低。

[0008] 本专利涉及的太阳能电池结构基于染料敏化太阳能电池。器件的结构是FTO/电子传输层/介孔层/碘化物/空穴传输层/电极。电子传输材料包含TiO₂、ZnO、Nb₂O₅,其次是介孔材料,其包括n型半导体TiO₂、ZnO、Nb₂O₅,或者绝缘体Al₂O₃、SiO₂。

[0009] 固-液反应的具体过程是首先在介孔层中制备BI₂层,通过适当的干燥和加热处理得到均匀的BI₂相,然后把固相BI₂相跟AI溶液反应并加热处理,得到ABI₃钙钛矿相。

- [0010] P型半导体是Spiro、P3HT等有机p型半导体材料或者 V_2O_5 、 MoO_3 等p型无机化合物。
- [0011] 基于Pb钙钛矿结构,制备过程可以在空气或者氮气中制备和器件组装,基于Sn钙钛矿结构,在氮气环境中制备和器件组装。
- [0012] 以上制备过程较硅基太阳能电池器件工艺简单、成本较低,效率接近多晶硅器件,有利于大面积的推广。

附图说明

- [0013] 附图1 $CH_3NH_3PbI_3$ 的XRD。
- [0014] 附图2 $CH_3NH_3PbI_3$ 的紫外可见吸收光谱。
- [0015] 附图3基于 $CH_3NH_3PbI_3$ 的太阳能电池器件的IV曲线。
- [0016] 附图4基于 $CH_3NH_3PbI_3$ 的太阳能电池器件稳定性曲线。
- [0017] 附图5 TiO_2 介孔薄膜的SEM照片。
- [0018] 附图6 SiO_2 介孔薄膜的SEM照片。

具体实施方式

- [0019] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。
- [0020] 实施例1
- [0021] 首先,溶胶凝胶法制备 TiO_2 胶体,旋涂于清洗过的FTO玻璃上,然后 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 加热处理30 min,得到致密的 TiO_2 薄膜。再致密薄膜上旋涂 TiO_2 浆料, TiO_2 的颗粒大小可以由10 nm-50 nm不等,然后再进一步 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 加热处理30 min,得到 TiO_2 介孔薄膜。其次,按照摩尔百分比1:1将 CH_3NH_3I 和 PbI_2 混合在丁内酯的溶液中,配制质量比为40%的溶液,然后旋涂在介孔 TiO_2 膜上,加热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$,30 min,挥发掉溶剂,最终得到 ABi_3 钙钛矿结构。最后在钙钛矿层上旋涂空穴传输层P3HT、蒸镀金电极,组装成太阳能电池器件,得到7%的光电转换效率。
- [0022] 实施例2
- [0023] 首先,溶胶凝胶法制备 TiO_2 胶体,旋涂于清洗过的FTO玻璃上,然后 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 加热处理30 min,得到致密的 TiO_2 薄膜。再致密薄膜上旋涂 TiO_2 浆料, TiO_2 的颗粒大小可以由10 nm-50 nm不等,然后再进一步 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 加热处理30 min,得到 TiO_2 介孔薄膜。其次,旋涂一层 BI_2 溶液在介孔层中,然后,浸泡到用异丙醇溶解的Al溶液当中,通过固液反应得到 ABi_3 钙钛矿结构,半分钟后取出FTO,异丙醇洗涤干燥后加热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$,保温30 min,挥发掉溶剂,最终得到 ABi_3 钙钛矿结构。最后在钙钛矿层上旋涂空穴传输层P3HT、蒸镀金电极,组装成太阳能电池器件,得到8%的光电转换效率。

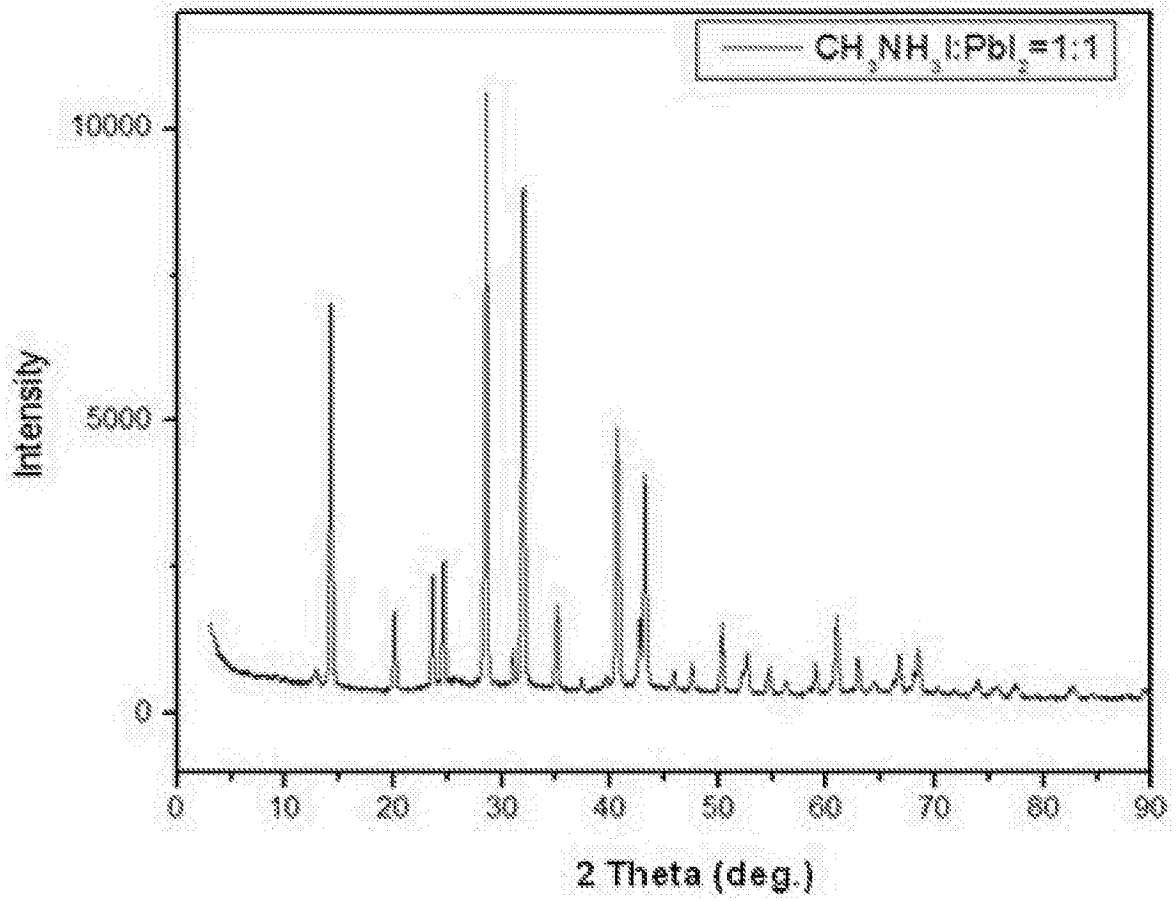


图1

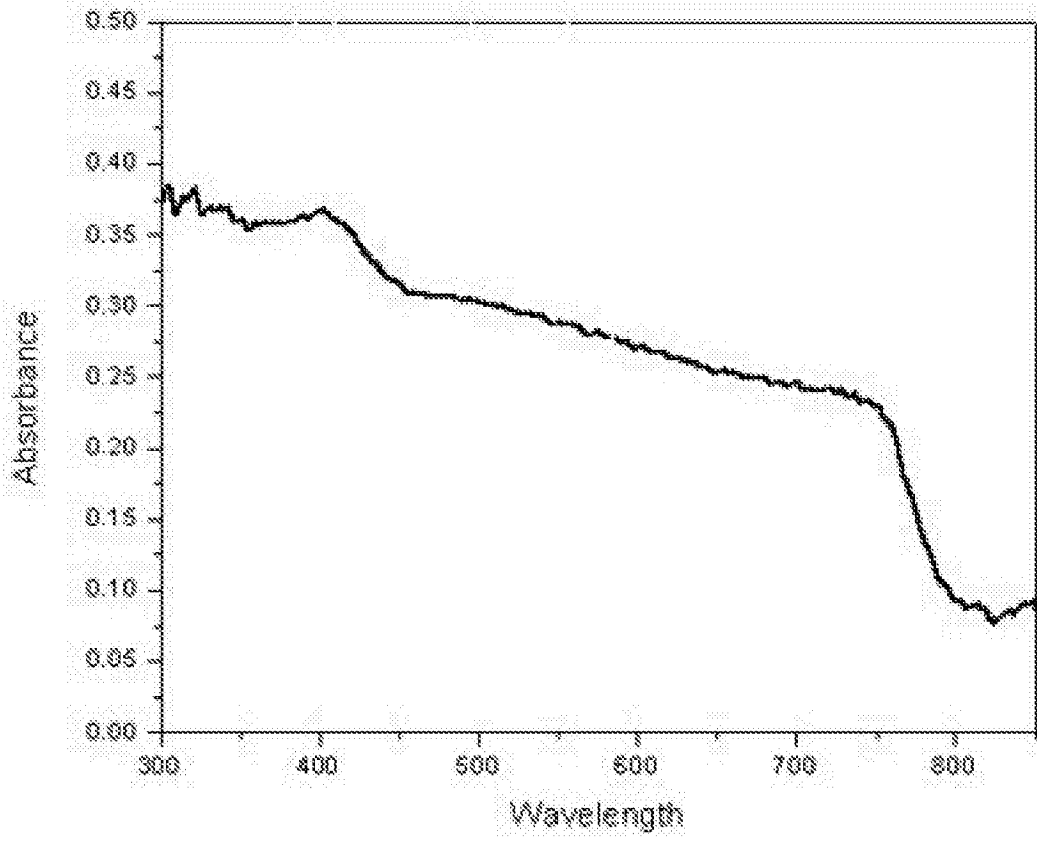


图2

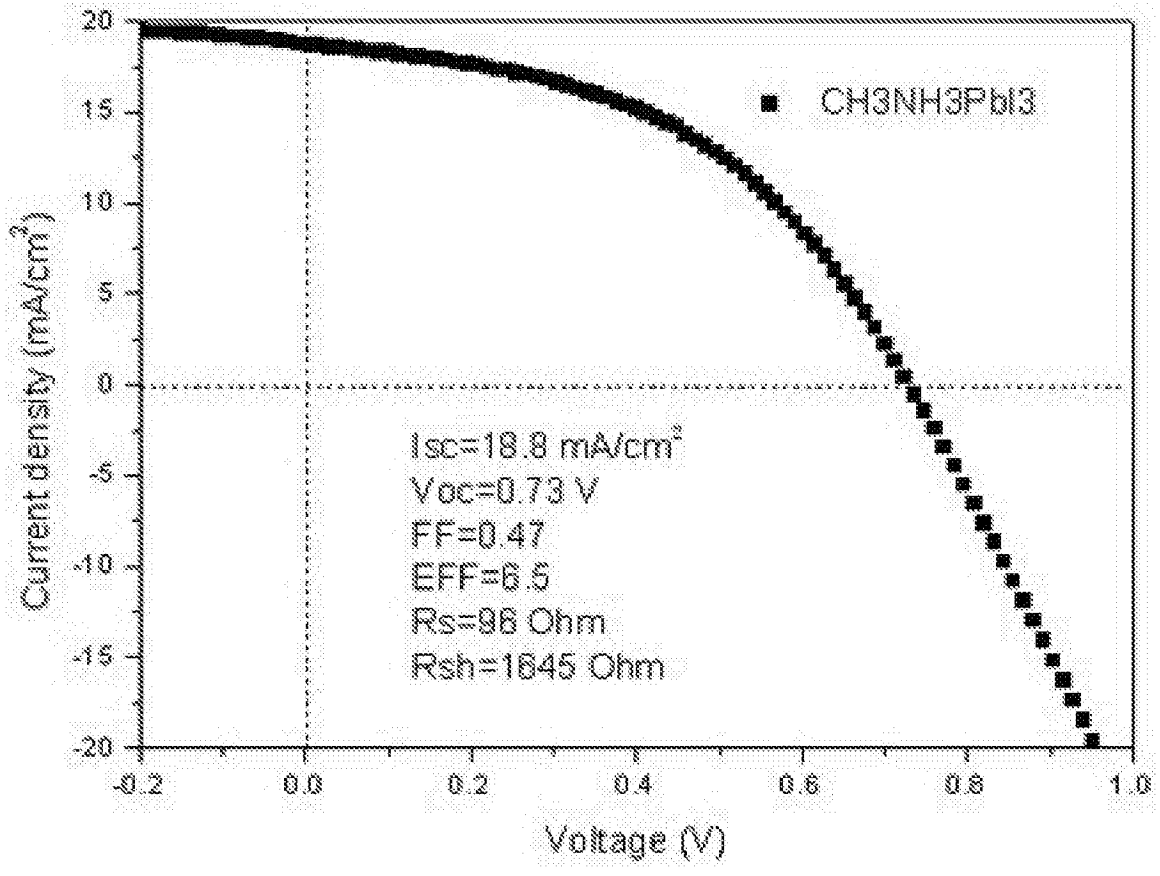


图3

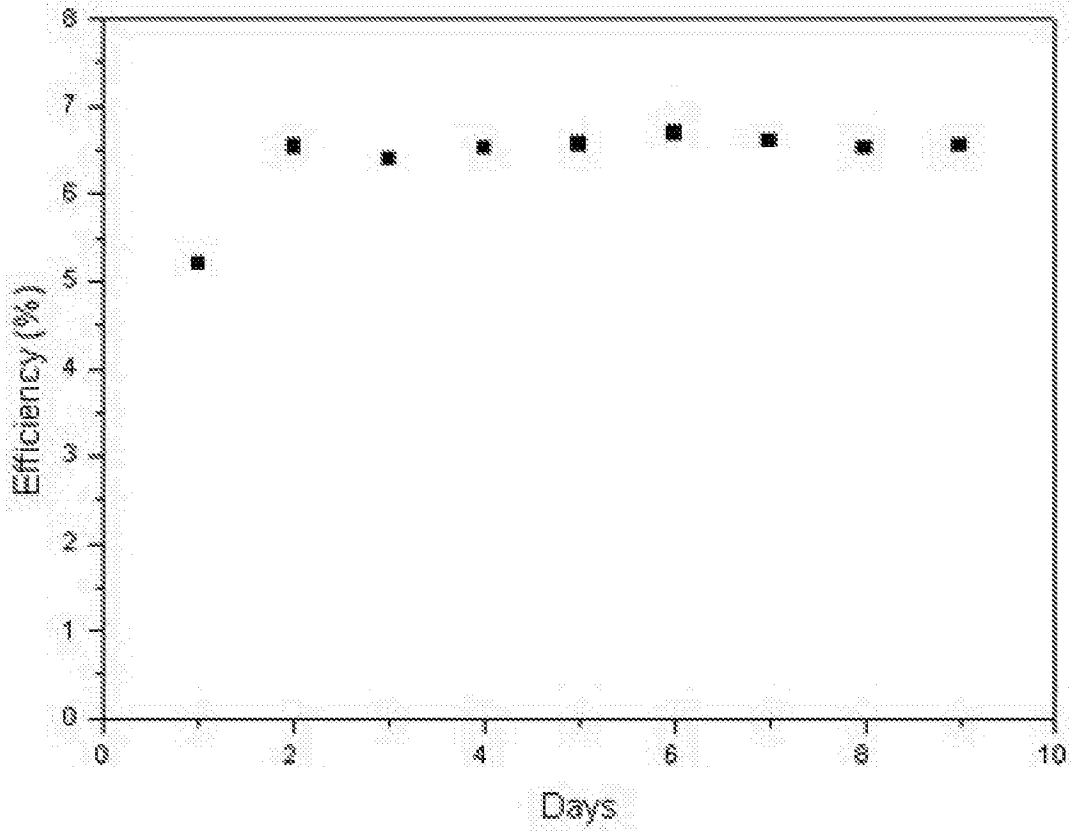


图4

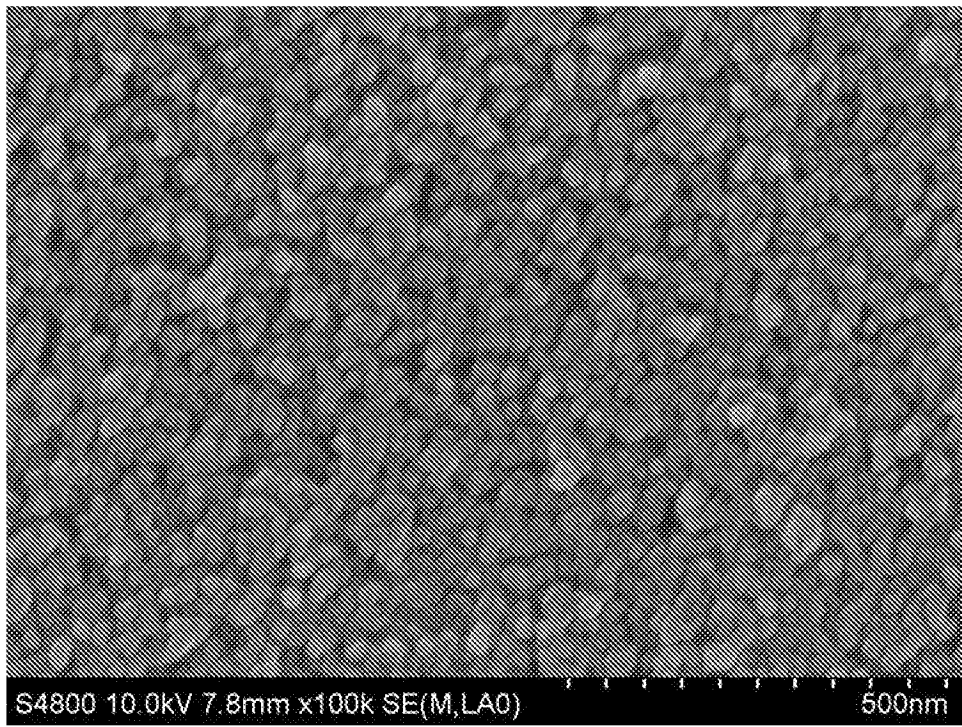


图5

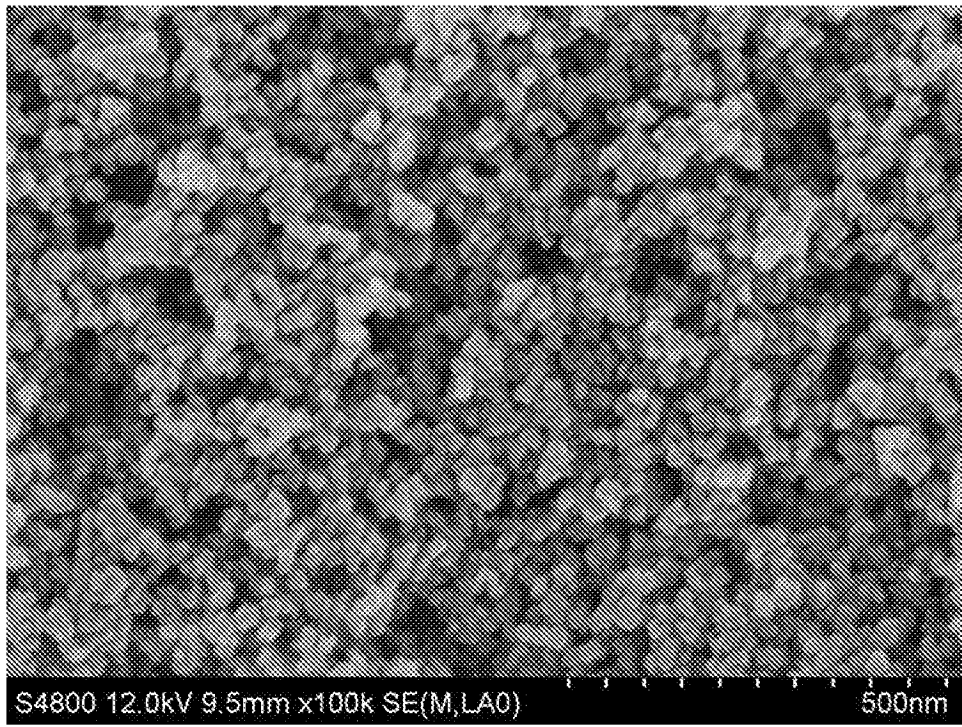


图6