

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 9 月 22 日 (22.09.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/145860 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 51/46 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/093047
- (22) 国际申请日: 2015 年 10 月 28 日 (28.10.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510111505.X 2015 年 3 月 13 日 (13.03.2015) CN
- (71) 申请人: 北京大学 (PEKING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。
- (72) 发明人: 赵清 (ZHAO, Qing); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。 俞大鹏 (YU, Dapeng); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。 赵怡程 (ZHAO, Yicheng); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。
- (74) 代理人: 北京纪凯知识产权代理有限公司 (JEEKAI & PARTNERS); 中国北京市丰台区广安路 9 号 5 号楼 15A 层, Beijing 100055 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: PEROVSKITE SOLAR CELL WITH ORGANIC SKELETAL STRUCTURE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池及其制备方法

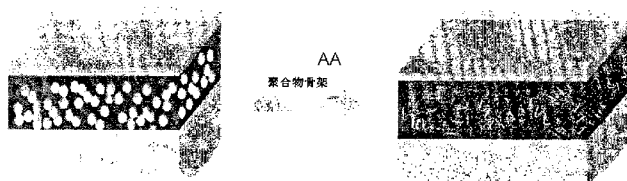


图 1

AA Polymer skeleton

(57) Abstract: A perovskite solar cell with an organic skeletal structure and a manufacturing method therefor are provided. The manufacturing method comprises the following steps: 1) depositing a TiO₂ film on the surface of a conductive substrate to obtain a TiO₂ film deposited on the surface of the conductive substrate; 2) coating organic polymer-containing perovskite precursor solution on the TiO₂ film and annealing to obtain a perovskite film on the TiO₂ film; 3) dissolving a hole transport material in organic solvent to obtain hole-conductive solution; 4) coating the hole-conductive solution on the perovskite film to form a hole transport layer, and then depositing counter electrode material thereon to form a counter electrode material layer, i.e. obtain a perovskite solar cell with an organic skeletal structure. The preparation method is simple. The uniformity of perovskite films is ensured by adding organic polymer, when the perovskite films are exposed to moist air, they will not generate decomposing reaction, and they also have the ability of self-repairing, high stability and repeatability.

(57) 摘要: 一种具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池及其制备方法。制备方法包括如下步骤: 1) 在导电衬底表面沉积 TiO₂ 薄膜, 得到沉积在导电衬底表面的 TiO₂ 薄膜; 2) 将含有机聚合物的钙钛矿前驱液涂覆在 TiO₂ 薄膜上, 退火处理, 在 TiO₂ 薄膜上得到钙钛矿薄膜; 3) 将空穴传输材料溶于有机溶剂中, 得到空穴导电物溶液; 4) 将空穴导电物溶液涂覆在钙钛矿薄膜上, 形成空穴传输层, 再在其上沉积对电极材料, 形成对电极材料层, 即得到具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池。该制备方法简单, 通过加入有机聚合物保证了钙钛矿薄膜的均匀性, 同时, 在潮湿空气中暴露时, 不会反应分解, 也具有自修复能力, 具有高稳定性和重复性。



WO 2016/145860 A1

一种具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池及其制备方法

技术领域

5 本发明属于钙钛矿太阳能电池领域，具体涉及一种具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

背景技术

目前，钙钛矿太阳能电池是太阳能电池研究领域的一个重要课题。钙钛矿太阳能电池具有转换效率高、制造工艺简单、制造成本低廉的优势，具有很高的商业化价值。
10 钙钛矿太阳能电池是在透明导电衬底上依次沉积不同的材料形成的，主要的吸光材料是有机无机杂化的钙钛矿，其化学组分为 MAX_3 ，M 代表 $\text{CH}_3\text{NH}^{3+}$ 、 $\text{CH}_3(\text{NH}_2)^{2+}$ 等有机基团或 Cs^+ 等无机离子，A 代表 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等金属离子，X 代表 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素离子。文献报道的实验室中钙钛矿太阳能电池的最高转换效率已经达到 18.4% (Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, Sang Il Seok, Nature, 2015, 517, pp476-480)，逼近传统多晶硅电池的实验室纪录(20.4%)。钙钛矿太阳能电池的材料沉积基本都使用有机溶液的旋涂或喷涂工艺，制造成本非常低；钙钛矿太阳能电池的加工温度基本在 100 摄氏度以下，能量消耗非常低。

但是现有的钙钛矿太阳能电池的制造步骤仍然存在优化的空间。现有的钙钛矿
20 太阳能电池根据器件结构可以分为两大类：无机骨架结构的钙钛矿太阳能电池，平面异质结结构的钙钛矿太阳能电池。无机骨架结构的钙钛矿太阳能电池需要预先在透明导电衬底上沉积一层金属氧化物 (TiO_2 、 Al_2O_3 等) 纳米颗粒的介孔层，这一步骤要求额外地合成金属氧化物纳米颗粒，而且介孔层的形成要求 400 摄氏度以上的退火温度，这些都造成额外的制造成本 (Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N. Murakami, Henry J. Snaith, Science, 2012, 338, pp643-647)。一种
25 平面异质结结构的钙钛矿太阳能电池需要在透明导电衬底上沉积 AX_2 薄膜后，再与 MX 溶液反应生成 MAX_3 结构的钙钛矿材料，这种工艺被称为两步法 (Dianyi Liu, Jinli Yang, Timothy L. Kelly, Journal of the American Chemical Society, 2014, 136, pp17116-17122)。这样合成钙钛矿材料与一次性沉积钙钛矿薄膜相比，引入了额外的
30 加工步骤，增加了制造成本和不可控因素。另一种平面异质结结构的钙钛矿太阳能电池使用含有钙钛矿成分的溶液直接在透明导电衬底上沉积钙钛矿薄膜，被称为一步法，但是成膜质量不均匀，无法满足大规模生产的技术要求 (Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You,

Yongsheng Liu, Yang Yang, Science, 2014, 345, pp542-546)。

另外，现有的钙钛矿太阳能电池对空气的湿度非常敏感，钙钛矿材料如果暴露在空气中会与水分子反应而分解，严重地影响钙钛矿太阳能电池的使用寿命(Michael Gratzel, Nature Materials, 2014, 13, pp838-842)。

5 因此，现有的钙钛矿太阳能电池虽然具有很多优点，但是因为其制造工艺和材料稳定性的局限性，还没有在光伏发电领域得到普及应用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种含有机聚合物的钙钛矿前驱液及其制备方法。

10 本发明所提供的含有机聚合物的钙钛矿前驱液，由有机聚合物、MX、AY₂和溶剂组成，其中，M选自有机基团CH₃NH₃⁺和CH₃(NH₂)₂⁺中的任意一种或无机离子Cs⁺，A选自金属离子Pb²⁺和Sn²⁺中的任意一种，X和Y均选自卤素离子。

所述有机聚合物具有如下几个特点：(1)具有绝缘性；(2)与所述溶剂相溶；
15 (3)对光吸收和载流子的运输无影响或影响很小；(4)与所述钙钛矿前驱液中各组分不反应。

所述有机聚合物为绝缘性碳链高分子和/或杂链高分子，所述绝缘性碳链高分子和/或杂链高分子的分子量为200Da-200000Da，所述杂链高分子为主链由碳原子与其他原子以共价键连接而成的高分子化合物，所述其他原子具体可选自N、O和S中的至少一种。

20 所述有机聚合物具体可选自聚乙二醇和聚乙烯醇中至少一种，优选为聚乙二醇，所述聚乙二醇的分子量为200Da-200000Da，具体可为20000Da。

所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜和γ-羟基丁酸内酯中的至少一种。

所述卤素离子选自Cl⁻、Br⁻和I⁻等中的任意一种。

所述MX和所述AY₂的摩尔比为(1-3):1，具体可为3:1。

25 所述含有机聚合物的钙钛矿前驱液中所述有机聚合物的摩尔分数为0.0005mol/L-0.004mol/L，具体可为0.001mol/L。

所述含有机聚合物的钙钛矿前驱液中所述MX的摩尔分数为1mol/L-3mol/L。

本发明所提供的含有机聚合物的钙钛矿前驱液的制备方法，包括如下步骤：将所述有机聚合物、所述MX和所述AY₂按所述比例溶于所述溶剂中，混合搅拌均匀，
30 即可制备得到所述含有机聚合物的钙钛矿前驱液。

本发明的再一个目的在于提供一种含有机聚合物的钙钛矿薄膜及其制备方法。

本发明所提供的一种含有机聚合物的钙钛矿薄膜的制备方法，包括如下步骤：在衬底上涂覆所述含有机聚合物的钙钛矿前驱液，退火处理，即可在所述衬底上得

到所述含有机聚合物的钙钛矿薄膜。

上述制备方法中，所述退火处理的温度为 60-110℃，时间为 50-80 分钟。

所述含有机聚合物的钙钛矿薄膜的厚度为 200-400 纳米。

5 此处所述含有机聚合物的钙钛矿薄膜中的钙钛矿只是针对和钙钛矿结构类似的物质，并不实指钙钛矿。

本发明所制备得到的含有机聚合物的钙钛矿薄膜也属于本发明的保护范围。

本发明的另一个目的在于提供一种具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

10 本发明所提供的具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池的制备方法，包括如下步骤：

1) 在导电衬底表面沉积 TiO_2 薄膜，作为空穴阻挡层，得到沉积在导电衬底表面的 TiO_2 薄膜；

2) 将所述含有机聚合物的钙钛矿前驱液涂覆在所述 TiO_2 薄膜上，退火处理，即可在所述 TiO_2 薄膜上得到含有机聚合物的钙钛矿薄膜；

15 3) 将空穴传输材料溶于有机溶剂中，得到空穴导电物溶液；

4) 将所述空穴导电物溶液涂覆在所述钙钛矿薄膜上，形成空穴传输层，再在其上沉积对电极材料，形成对电极材料层，即得到所述具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池。

上述制备方法中，步骤 1) 中，所述导电衬底具体可为 FTO 玻璃或 ITO 玻璃。

20 所述在导电衬底表面沉积 TiO_2 薄膜具体可按如下步骤进行：将含钛盐的溶液旋涂或喷涂在所述导电衬底表面，干燥后，高温退火，即可得到所述 TiO_2 薄膜。

所述含钛盐的溶液中的钛盐具体可为二（乙酰丙酮基）钛酸二异丙酯。

所述含钛盐的溶液中的溶剂具体可为异丙醇和乙醇中至少一种。

所述含钛盐的溶液中钛盐的质量分数为 30%-80%。

25 所述含钛盐的溶液具体可为二（乙酰丙酮基）钛酸二异丙酯的异丙醇溶液，质量分数为 30%-80%，具体为 75%。

所述高温退火的温度为 400-500℃，具体可为 450℃；时间为 15-30 分钟。

所述 TiO_2 薄膜的厚度为 20-50 纳米。

30 所述导电衬底在使用之前，还包括对其进行清洗的步骤，具体可依次在去离子水、丙酮和乙醇中超声清洗，为了提高衬底表面浸润性，还可对所述导电衬底进行等离子体清洗。

上述制备方法中，步骤 2) 中，所述退火处理的温度为 50-150℃，时间为 40-70 分钟。

所述钙钛矿薄膜的厚度为 200-400 纳米。

上述制备方法中，步骤 3) 中，所述空穴传输材料可为本领域技术人员制备钙钛矿太阳能电池常用的空穴传输材料，如有机聚合物；所述有机聚合物具体可为 spiro-OMeTAD，购自奥匹维特公司。

- 5 所述空穴导电物溶液中空穴传输材料的摩尔分数为 70-80mg/ml，所述有机溶剂具体可选自氯苯和二氯苯中至少一种。

为了提高所述空穴导电物溶液的导电率，还可向其中添加增加其导电率的物质，如：4-叔丁基吡啶、双三氟甲烷磺酰亚胺锂（Li-TFSI）乙腈溶液（具体浓度可为 520mg/mL）等。

- 10 上述制备方法中，步骤 4) 中，所述将空穴导电物溶液涂覆在所述钙钛矿薄膜上具体可按如下方法制备：用旋涂或喷涂将所述空穴导电物溶液涂覆在所述钙钛矿薄膜表面。

所述空穴传输层的厚度为 100-300 纳米。

- 15 为了提高所述空穴传输层的导电率，还包括对所述空穴传输层进行氧化的步骤，所述氧化是在黑暗的空气中进行的，所述氧化的温度为 20-60℃，时间为 6-12h。

所述沉积对电极材料具体可将金属材料通过热蒸镀方法沉积在所述空穴传输材料表面，所述金属材料具体可选自如下至少一种：金、银和铂等。

所述对电极材料层的厚度为 60-100 纳米。

- 20 本发明所制备得到的具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池也属于本发明的保护范围。

本发明所制备得到的具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池在 1.5AM 标准太阳光照下，开路电压最高能达到 1.1 V，短路电流密度最高能达到 22mA/cm²，填充因子最高能达到 72%，光电转换效率最高能达到 16%。

- 25 本发明在钙钛矿材料中加入改性材料（有机聚合物），使钙钛矿材料在潮湿的环境下能够长时间保持稳定。即使长时间暴露在潮湿的空气中和标准太阳光照下，钙钛矿太阳能电池的性能都不发生衰减，同时，钙钛矿薄膜在受到应变时不会发生损伤。最终，改善钙钛矿材料的成膜质量，使用含有钙钛矿成分的溶液在衬底上直接形成均匀的薄膜，降低制造成本，实现大规模生产。

- 30 本发明通过在制备钙钛矿薄膜的前驱液中加入一定浓度的有机聚合物，例如：聚乙二醇等。在前驱液反应生成钙钛矿的过程中，同时形成有机聚合物的骨架层，保证了薄膜的平整度和均匀性。同时有机聚合物的官能团能够与空气中的水分子结合，防止钙钛矿与水分子反应而分解，提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性和使用寿命。

附图说明

图 1 为具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池结构示意图和其他钙钛矿太阳能电池结构示意图。

5 图 2 为制备具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池的工艺流程图。

图 3 为实施例 1 中含有聚乙二醇的钙钛矿薄膜的顶视图 (b) 和截面图 (d) 的扫描电子显微镜照片和不含聚乙二醇骨架层的钙钛矿薄膜的顶视图 (a) 和截面图 (c) 的扫描电子显微镜照片, 其中 HTM, Pk, FTO 分别指空穴传输层 Spiro-OMeTAD, 钙钛矿薄膜, 掺氟的氧化锡导电薄膜。

10 图 4 为实施例 1 中聚乙二醇在钙钛矿薄膜中的分布图, 其中, 用氧元素来代表聚乙二醇单体的分布。

图 5 为实施例 1 中含有机聚合物的钙钛矿薄膜被超声水雾润湿后, 钙钛矿材料逐渐自发回复原状的过程。

15 图 6 为实施例 1 中含有机聚合物的钙钛矿薄膜被超声水雾润湿后, 相应的电池器件在自修复过程中, 在 1.5AM 标准太阳光光照下电流电压响应曲线。

图 7 为实施例 1 中含有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池在 1.5AM 标准太阳光光照下电流电压响应曲线。

20 图 8 为实施例 1 中含有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池连续 2 小时处于 1.5AM 标准太阳光照, 30rh 的湿度下电池的各项性能指标 (短路电流密度、转化效率) 随光照时间的变化情况。

具体实施方式

实施例 1、制备具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池

25 1) 把 FTO 玻璃分别在去离子水、丙酮和乙醇中超声清洗 20min, 再把 FTO 玻璃放入等离子体清洗机中, 在空气的气氛下, 以 20sccm 的空气流量, 在功率 90W 下处理 30 秒;

2) 将含 75wt% 的二 (乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯的异丙醇溶液用乙醇稀释 39 倍,

30 以 2000r/min 在 FTO 玻璃表面旋涂 30s, 待干燥后, 450℃ 下退火处理 20 分钟, 形成厚度为 50 纳米致密 TiO₂ 薄膜;

3) 将 CH₃NH₃I 与 PbCl₂ 用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶解得到混合溶液, 使两者在混合溶液中的摩尔浓度分别为 3mol/L 和 1mol/L, 再向每毫升混合溶液中加入 20

mg 的聚乙二醇（分子量 20000Da），使其摩尔浓度为 0.001mol/L，搅拌均匀。把制备好的含有聚乙二醇的钙钛矿前驱液以 4000r/min 在覆有致密 TiO₂ 薄膜的 FTO 玻璃上旋涂 30 秒，依次用 60℃退火 45 分钟，105℃退火 65 分钟，60℃退火 4 小时，形成厚度为 400 纳米的钙钛矿薄膜；

4) 取 80mg 的 spiro-OMeTAD，用 1mL 氯苯溶解，再添加 30μL 的 4-叔丁基吡啶和 20μL 浓度为 520mg/mL 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂（Li-TFSI）乙腈溶液，混合均匀，得到空穴导电物溶液，并将其以 3000r/min 在钙钛矿薄膜上旋涂 30s，置于黑暗的空气中氧化 10 小时左右，得到 200 纳米的空穴传输层。最后热蒸镀 100nm 厚的金电极，完成钙钛矿太阳能电池的制备。

步骤 3) 中的含有机聚合物的钙钛矿薄膜的顶视图和截面图的扫描电子显微镜照片如图 3 所示，从图 3 可得知：在不包含聚合物的钙钛矿薄膜显示出很大的粗糙度，甚至出现很多孔洞。然而，在加入聚合物之后，薄膜均匀度得到极大的改善。

聚乙二醇在钙钛矿薄膜中的分布如图 4 所示，从图 4 可得知：聚合物均匀分布与整个钙钛矿薄膜中，氧元素代表聚乙二醇单体。

钙钛矿薄膜在被超声水雾湿润之后的材料自修复过程及相应电池器件的测试结果如图 5 和图 6 所示，从图 5 和图 6 可得知：图 5 中的上面一排 4 张图片是含有有机聚合物骨架的钙钛矿薄膜，图 5 中的下面一排 4 张图片是不含有有机聚合物骨架的钙钛矿薄膜，图 5(a)为雾化前，图 5(b)为刚雾化后，图 5(c)为雾化结束后 1 分钟，图 5(d)为雾化结束后 2 分钟。从图 5 中的上面一排 4 张图片可看出经过水蒸气处理后的钙钛矿薄膜，颜色变白，对应效率变低，经过一段时间自修复之后，钙钛矿颜色恢复到黑色，效率又回到了初始值。从图 5 中的下面一排 4 张图片可看出雾化后钙钛矿薄膜发生分解出现黄色物质，且不能恢复到初始状态。

为了作对比，我们完全按实施例 1 中步骤，除了在步骤 3) 中不添加有机聚合物，制备得到了不含有有机骨架的钙钛矿太阳能电池，并进行了相应的对比测试，从图 7 的电流电压响应曲线可得知：制备得到的含有机骨架的钙钛矿太阳能电池的开路电压最高能达到 1.1 V，短路电流密度最高能达到 22mA/cm²，填充因子最高能达到 72%，光电转换效率最高能达到 16%。

图 8 为太阳能电池连续 10 小时处于 1.5AM 标准太阳光照下各项性能指标（效率、短路电流密度）随光照时间的变化情况，其中，图 8 中的纵坐标为效率和短路电流密度的归一化后的相对值，最大的效率和电流统一到 1，从图 8 可得知：不含有有机骨架的钙钛矿太阳能电池的光电效率和短路电流密度在 2 小时之内衰减到很低；而含有机骨架的钙钛矿太阳能电池在 10 小时之内光电效率和短路电流密度都没有发

生明显衰减。

工业应用

5 (1) 常见的无机骨架结构的钙钛矿太阳能电池需要预先在衬底上沉积无机介孔薄膜，它由无机材料的纳米颗粒组成。生产纳米颗粒的过程，需要复杂的工艺（例如研磨、旋蒸、分散等）。形成介孔薄膜的过程，是将纳米颗粒配制成分散均匀的浆料，涂在衬底上，再高温退火处理。其中配制浆料需要多种添加剂（例如造孔剂、分散剂、粘结剂、表面活性剂等），过程繁琐；高温退火温度往往超过 400℃，能耗较高。而本发明涉及的钙钛矿太阳能电池，省略了制备纳米颗粒浆料、高温退火等
10 诸多步骤，大大简化了制备工艺；

(2) 常见的平面异质结结构的钙钛矿太阳能电池中的钙钛矿薄膜表面起伏很大，厚度不均匀，存在短路的风险，电池的可重复性不高，难以实现大面积的组件。本发明涉及的钙钛矿太阳能电池，在形成钙钛矿薄膜的过程中，前驱液中的有机聚合物会自发形成支撑骨架，保证了钙钛矿薄膜的均匀性；

15 (3) 本发明涉及的含有机聚合物的钙钛矿薄膜，即使暴露在潮湿的空气中，也不会与水分子反应分解。同时含有机聚合物的钙钛矿薄膜在经过超声水雾湿润之后，会逐渐恢复原状，这种自修复能力来源于有机聚合物中的官能团与水分子的相互作用。本发明制备的有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池持续暴露在潮湿的空气中和标准太阳光照下，各项性能指标都没有明显的衰减，说明有机骨架结构的钙钛矿太阳
20 能电池的稳定性和可重复性远优于其他结构的钙钛矿太阳能电池。

权利要求

1、一种含有机聚合物的钙钛矿前驱液，由有机聚合物、MX、AY₂和溶剂组成，其中，M选自有机基团CH₃NH₃⁺和CH₃(NH₂)₂⁺中的任意一种或无机离子Cs⁺，A选自金属离子Pb²⁺和Sn²⁺中的任意一种，X和Y均选自卤素离子；

5 所述有机聚合物具有如下几个特点：（1）具有绝缘性；（2）与所述溶剂相溶；（3）对光吸收和载流子的运输无影响或影响很小；（4）与所述钙钛矿前驱液中各组分不反应。

2、根据权利要求1所述的钙钛矿前驱液，其特征在于：所述有机聚合物为绝缘性碳链高分子和/或杂链高分子，所述绝缘性碳链高分子和/或杂链高分子的分子量为
10 200Da-200000Da，所述杂链高分子为主链由碳原子与其他原子以共价键连接而成的高分子化合物，所述其他原子选自N、O和S中的至少一种；

所述有机聚合物选自聚乙二醇和聚乙烯醇中的至少一种；

所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜和γ-羟基丁酸内酯中的至少一种；

所述卤素离子选自Cl⁻、Br⁻和I⁻中的任意一种；

15 所述MX和所述AY₂的摩尔比为（1-3）:1；

所述含有机聚合物的钙钛矿前驱液中所述有机聚合物的摩尔分数为0.0005mol/L-0.004mol/L；

所述含有机聚合物的钙钛矿前驱液中所述MX的摩尔分数为1mol/L-3mol/L。

3、权利要求1或2所述的含有机聚合物的钙钛矿前驱液的制备方法，包括如下
20 步骤：将所述有机聚合物、所述MX和所述AY₂按所述比例溶于所述溶剂中，混合搅拌均匀，即制备得到所述含有机聚合物的钙钛矿前驱液。

4、一种含有机聚合物的钙钛矿薄膜的制备方法，包括如下步骤：在衬底上涂覆权利要求1或2所述的含有机聚合物的钙钛矿前驱液，退火处理，即在所述衬底上得到所述含有机聚合物的钙钛矿薄膜。

25 5、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于：所述退火处理的温度为60-110℃，时间为50-80分钟；

所述含有机聚合物的钙钛矿薄膜的厚度为200-400纳米。

6、权利要求4或5所述方法而得到的钙钛矿薄膜。

7、一种具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池的制备方法，包括如下步骤：

30 1) 在导电衬底表面沉积TiO₂薄膜，得到沉积在导电衬底表面的TiO₂薄膜；
2) 将权利要求1或2所述的含有机聚合物的钙钛矿前驱液涂覆在所述TiO₂薄膜上，退火处理，在所述TiO₂薄膜上得到钙钛矿薄膜；

3) 将空穴传输材料溶于有机溶剂中，得到空穴导电物溶液；

4) 将所述空穴导电物溶液涂覆在所述钙钛矿薄膜上, 形成空穴传输层, 再在其上沉积对电极材料, 形成对电极材料层, 即得到所述具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于: 步骤 1) 中, 所述导电衬底为 FTO 玻璃或 ITO 玻璃;

所述在导电衬底表面沉积 TiO_2 薄膜按如下步骤进行: 将含钛盐的溶液旋涂或喷涂在所述导电衬底表面, 干燥后, 高温退火, 得到所述 TiO_2 薄膜。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于: 所述含钛盐的溶液中的钛盐为二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯;

10 所述含钛盐的溶液中的溶剂为异丙醇和乙醇中的至少一种;

所述含钛盐的溶液中钛盐的质量分数为 30%-80%。

10、根据权利要求 7-9 中任一项所述的制备方法, 其特征在于: 步骤 1) 中, 所述高温退火的温度为 400-500℃; 时间为 15-30 分钟;

所述 TiO_2 薄膜的厚度为 20-50 纳米;

15 所述导电衬底在使用之前, 还包括对其进行清洗的步骤, 依次在去离子水、丙酮和乙醇中超声清洗, 并用等离子体清洗;

步骤 2) 中, 所述退火处理的温度为 60-110℃, 时间为 50-80 分钟;

所述含有机聚合物的钙钛矿薄膜的厚度为 200-400 纳米;

步骤 3) 中, 所述空穴传输材料为有机聚合物, 所述有机聚合物为 spiro-OMeTAD;

20 所述空穴导电物溶液中所述空穴传输材料的摩尔分数为 70-80mg/ml, 所述有机溶剂选自氯苯和二氯苯中至少一种;

步骤 4) 中, 所述将空穴传输材料涂覆在所述钙钛矿薄膜上按如下方法制备: 用旋涂或喷涂将所述空穴导电物溶液涂覆在所述钙钛矿薄膜表面;

所述空穴传输层的厚度为 100-300 纳米;

25 步骤 4) 中, 还包括对所述空穴传输层进行氧化的步骤, 所述氧化是在黑暗的空气中进行的, 所述氧化的温度为 20-60℃, 时间为 6-12h;

所述沉积对电极材料为将金属材料通过热蒸镀方法沉积在所述空穴传输材料表面, 所述金属材料选自如下至少一种: 金、银和铂;

所述对电极材料层的厚度为 60-100 纳米。

30 11、权利要求 7-10 中任一项所述的方法制备得到的具有有机骨架结构的钙钛矿太阳能电池。

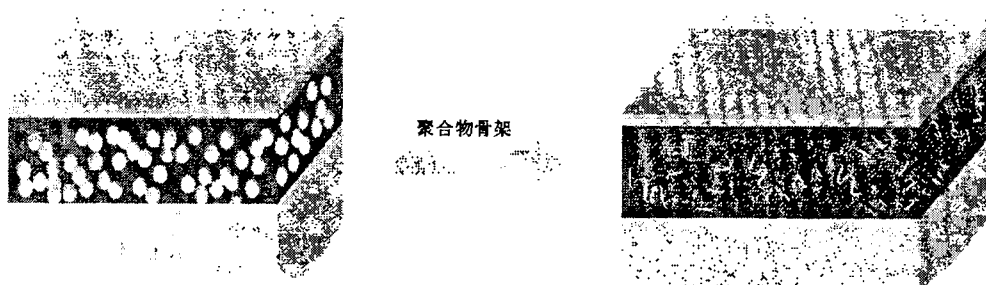


图 1

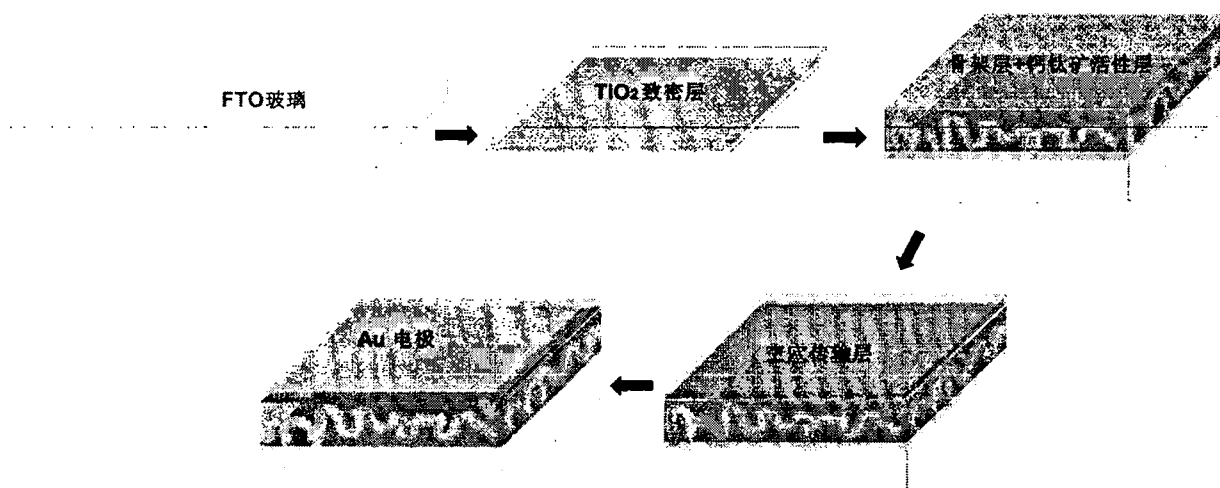


图 2

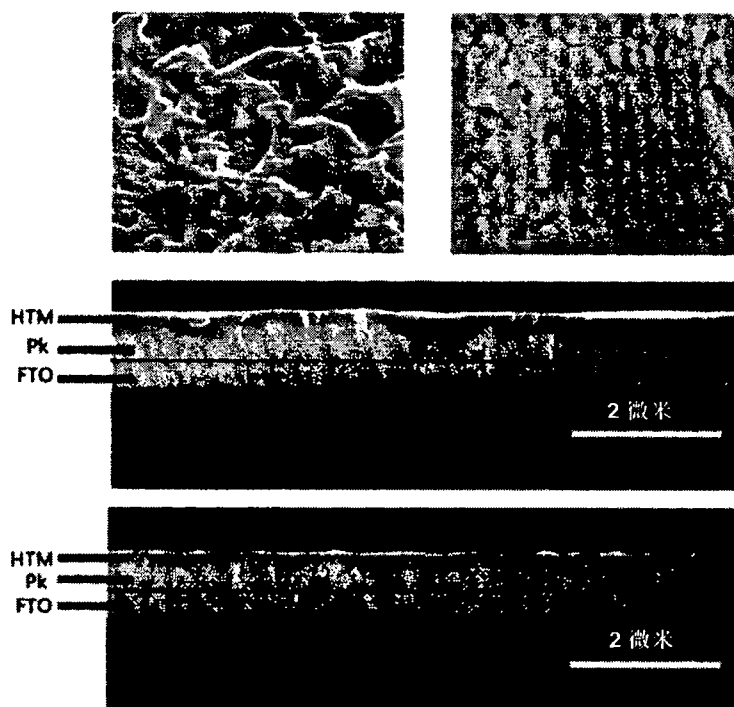


图 3

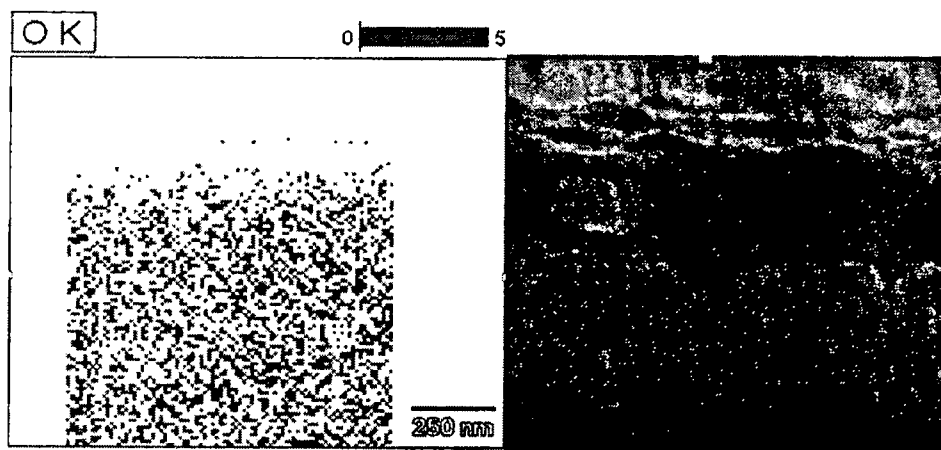


图 4

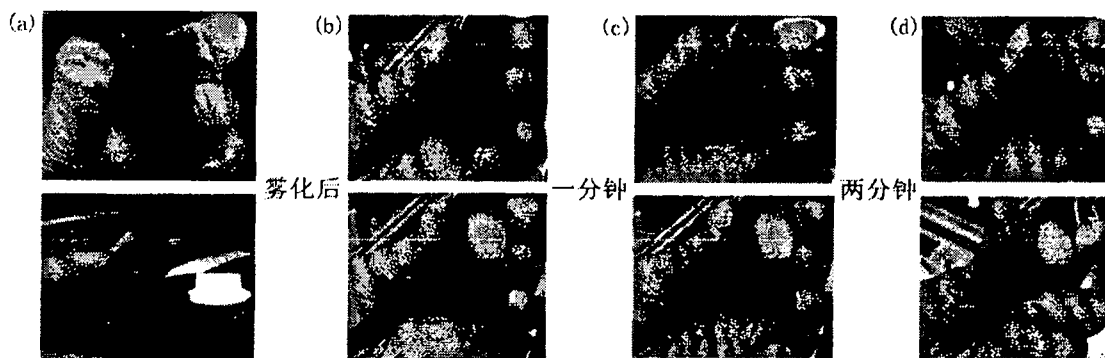


图 5

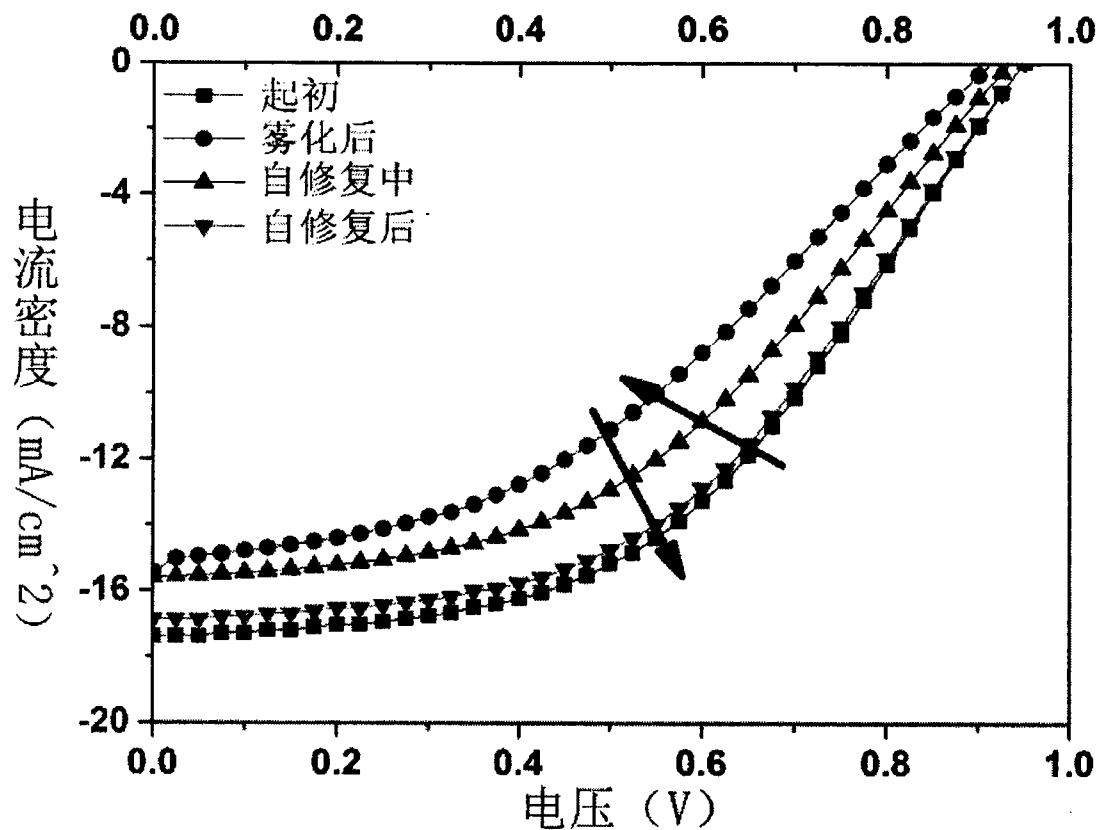


图 6

替换页(细则第26条)

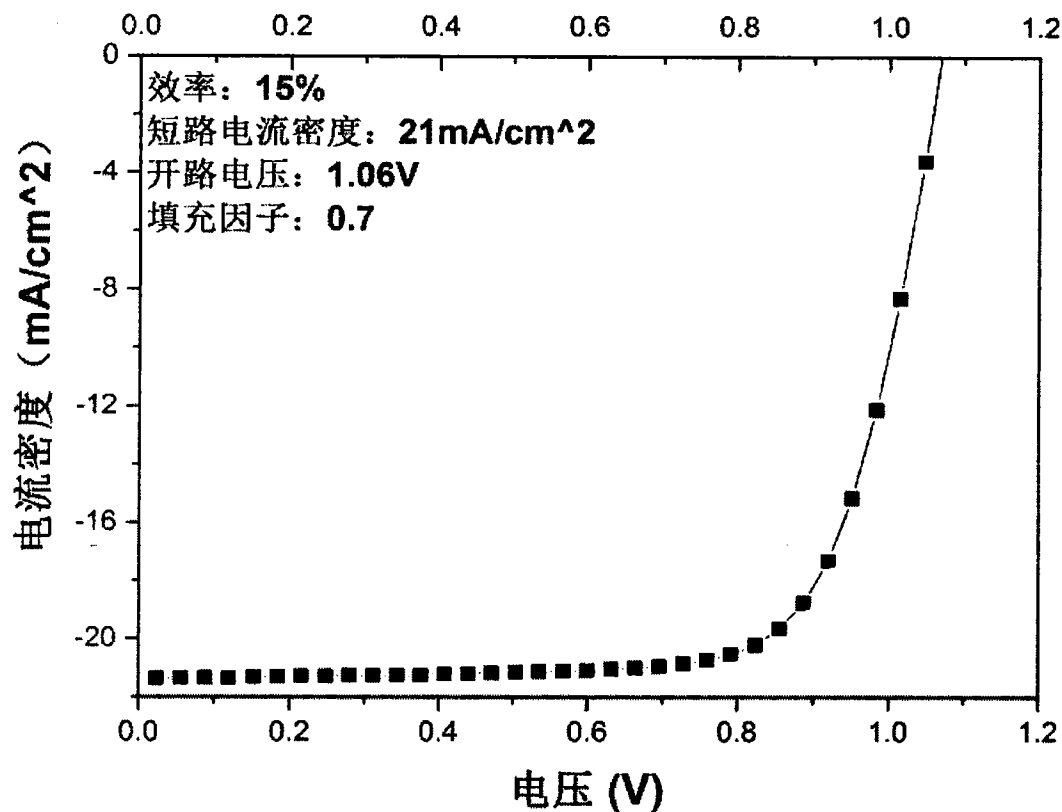


图 7

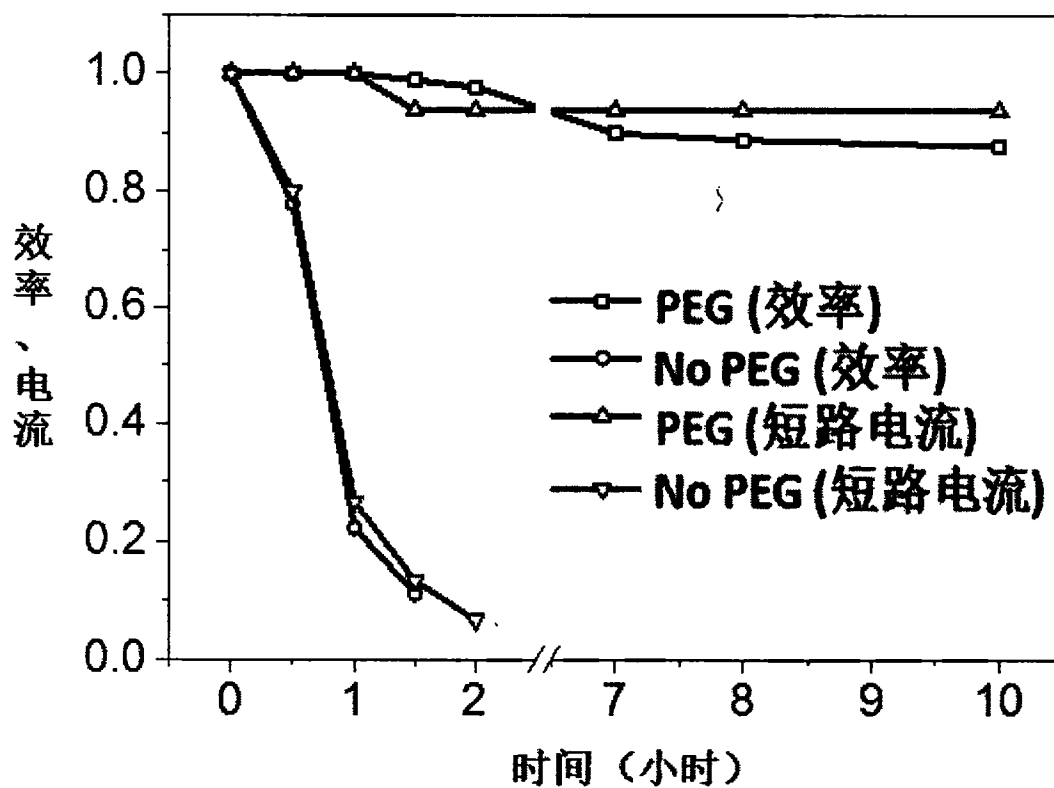


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/093047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/46 (2006.01) i; H01L 51/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNKI, CNABS: calcium, titanium, polyethylene glycol, thin film, CH, NH, Pb, Ca, Ti, precursor, liquid, solvent, organic, polymer, polythene, film, anneal, substrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104332560 A (WUHAN UNIVERSITY), 04 February 2015 (04.02.2015), description, paragraph [0025]	1, 4, 6
Y	CN 102060534 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 18 May 2011 (18.05.2011), description, paragraphs [0016]-[0017]	1, 4, 6
A	JP 2003267733 A (JAPAN CARLIT CO., LTD. et al.), 25 September 2003 (25.09.2003), the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 November 2015 (23.11.2015)	Date of mailing of the international search report 11 January 2016 (11.01.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Fang Telephone No.: (86-10) 62411844

International application No.
PCT/CN2015/093047

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类		
H01L 51/46(2006.01)i; H01L 51/00(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
H01L		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
VEN, CNKI, CNABS: 钙, 钛, 前驱, 液, 溶剂, 有机, 聚合物, 聚乙二醇, 薄膜, 退火, 衬底, CH, NH, Pb, Ca, Ti, precursor, liquid, solvent, organic, polymer, polythene, film, anneal, substrate		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 104332560 A (武汉大学) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 说明书第[0025]段	1, 4, 6
Y	CN 102060534 A (北京工业大学) 2011年 5月 18日 (2011 - 05 - 18) 说明书第[0016]-[0017]段	1, 4, 6
A	JP 2003267733 A (JAPAN CARLIT CO LTD等) 2003年 9月 25日 (2003 - 09 - 25) 全文	1-11
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2015年 11月 23日		2016年 1月 11日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		章放
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62411844

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/093047

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104332560	A	2015年 2月 4日	无	
CN	102060534	A	2011年 5月 18日	CN 102060534	B 2013年 1月 16日
JP	2003267733	A	2003年 9月 25日	无	