



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110311043 A

(43)申请公布日 2019.10.08

(21)申请号 201910571261.1

(22)申请日 2019.06.28

(71)申请人 河南大学

地址 475001 河南省开封市明伦街85号

(72)发明人 刘向阳 赵晓伟 牛晨 杨晓渡

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 张丽

(51)Int.Cl.

H01L 51/48(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/42(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

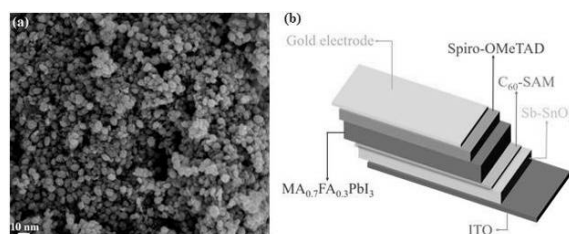
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种Sb-二氧化锡纳米前驱体、利用其作为电子传输层制备钙钛矿太阳能电池的方法

(57)摘要

本申请公开了一种Sb-SnO₂纳米前驱体、利用其作为电子传输层制备钙钛矿太阳能电池的方法,所述太阳能电池的制备方法包括如下步骤:(1)在洁净ITO电极沉积Sb-SnO₂电子传输层;(2)在Sb-SnO₂电子传输层上沉积C₆₀-SAM界面钝化层;(3)在C₆₀-SAM界面钝化层沉积MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层;(4)在光敏层上沉积Spiro-OMeTAD空穴传输层;(5)在Spiro-OMeTAD空穴传输层上蒸镀Au对电极。在实验室阶段平均光电转换效率已达20.83%,最佳光电转换效率已超过21.0%;优化所得器件在无封装条件下连续光照70小时后,其光电转换效率仍维持在初始效率的75%。



1. 一种Sb-SnO₂纳米前驱体,其特征在于,所述纳米前驱体通过下述过程获得:

(1) 冰水浴中搅拌下将 Sn粉和Sb₂O₃粉加入去离子水中,使Sb的摩尔量占Sn摩尔量的1~10%;

(2) 向步骤(1)中加入磷酸,在低于20℃下搅拌使Sn粉和Sb₂O₃完全溶解;

(3) 向步骤(2)的溶液中加入H₂O₂;

(4) 将步骤(3)所得溶液滴加到氨水中,搅拌,得到沉淀;搅拌下使沉淀物陈化8~12h,反复抽滤洗涤至滤液电导率 $\leq 200 \mu\text{S cm}^{-1}$,得到Sb-SnO₂纳米前驱体。

2. 根据权利要求1所述的Sb-SnO₂纳米前驱体,其特征在于,当Sn粉为10g时,步骤(2)中需要加入120ml浓度为40~45wt%磷酸,步骤(3)中需加入10ml 浓度为12~18wt%H₂O₂,步骤(4)中需加入40ml浓度为20~30wt%氨水。

3. 利用权利要求1所述的Sb-SnO₂纳米前驱体作为电子传输层制备钙钛矿太阳能电池的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 在洁净ITO电极沉积Sb-SnO₂电子传输层,具体过程为:将Sb-SnO₂纳米前驱体用去离子水稀释、并在120~240℃下水热反应20~25h,即得到Sb-SnO₂水分散溶液,调pH值为7~8,利用旋涂法将Sb-SnO₂水分散溶液沉积在洁净ITO电极上,退火处理,制得Sb-SnO₂电子传输层;

(2) 在Sb-SnO₂电子传输层上沉积C₆₀-SAM界面钝化层;

(3) 在C₆₀-SAM界面钝化层沉积MA_xFA_{1-x}PbI₃光敏层,x的取值为0.3~0.7;

(4) 在光敏层上沉积Spiro-OMeTAD空穴传输层;

(5) 在Spiro-OMeTAD空穴传输层上蒸镀Au对电极,即得。

4. 根据权利要求3所述的制备钙钛矿太阳能电池的方法,其特征在于,所述C₆₀-SAM界面钝化层的制备过程如下:将氯苯和THF按照体积比1:1混合,将C₆₀-SAM加入到上述混合溶液中,在手套箱中搅拌直至得到4 mg/ml C₆₀-SAM均匀分散液。

5. 根据权利要求3所述的制备钙钛矿太阳能电池的方法,其特征在于,所述MA_xFA_{1-x}PbI₃光敏层具体为MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃,具体制备过程如下:将0.0561 mg FAI、0.1113 mg MAI、0.00922 mg Pb(SCN)₂和0.461 mg PbI₂混合,加入由71 μl DMSO和600 μl DMF组成的混合溶剂,在手套箱中室温下静置至固体完全溶解,即生成MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃;将MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃旋涂沉积到Sb-SnO₂电子传输层上,退火处理得到MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层。

6. 根据权利要求5所述的制备钙钛矿太阳能电池的方法,其特征在于,所述退火处理是指依次在60℃下退火2 min、100℃下退火5 min。

7. 根据权利要求3所述的制备钙钛矿太阳能电池的方法,其特征在于,所述退火处理是指在120℃下退火30 min。

8. 权利要求3至7任一所述的方法制得的基于Sb-SnO₂电子传输层的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,包括ITO基底,在基底层上自下而上依次有Sb-SnO₂电子传输层、C₆₀-SAM界面钝化层、MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层、Spiro-OMeTAD空穴传输层、Au对电极层,其中,Sb-SnO₂电子传输层厚度为35 nm,C₆₀-SAM界面钝化层厚度为20 nm,MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层厚度为750 nm,Spiro-OMeTAD空穴传输层厚度为35 nm,Au对电极层厚度为50 nm。

一种Sb-二氧化锡纳米前驱体、利用其作为电子传输层制备钙钛矿太阳能电池的方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,具体涉及一种Sb-SnO₂纳米前驱体、利用其作为电子传输层制备钙钛矿太阳能电池的方法。

背景技术

[0002] 太阳能电池是大规模利用太阳能转化为电能的绿色新技术,发展太阳能电池可缓解环境污染、解决传统能源危机、促进可持续能源发展,其中,晶硅太阳能电池在转换效率和制备成本等方面均取得了显著进展,并已占据了绝大部分应用市场。目前,太阳能电池研究呈现出以下几个新方向:1.开发与晶硅电池匹配的顶电池或底电池,构建理论效率超过33%的叠层电池;2.开发柔性、轻质、多彩等新型电池,实现与晶硅电池互补,满足不同市场应用需求;3.探索新的光敏材料(简单、无毒、低成本、高丰度等)、制备新型太阳能电池。近年来,有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池光电转换效率已从最初3.8%快速提升到23.7%,但制备大面积、高效钙钛矿太阳能电池器件仍存在关键技术难题;此外,钙钛矿太阳能电池对湿度、温度等的不稳定性仍是阻碍其商业化应用的瓶颈。通过低温溶液法获得新型电子传输层材料,实现钙钛矿太阳能电池全低温溶液法制备,并探索钙钛矿太阳能电池规模化制备,使钙钛矿太阳能电池呈现出更为广阔发展前景和商业前景。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种Sb-SnO₂纳米前驱体、利用其作为电子传输层制备钙钛矿太阳能电池的方法,该方法原料储备丰富、制备方法简单、应用范围广、基于全低温溶液过程、可规模化制备、安全环保,不但可以解决硅基太阳能电池成本高、资源储量有限瓶颈,还可以促进钙钛矿太阳能电池规模化制备,为钙钛矿太阳能电池商业化应用探索实验和理论基础。

[0004] 基于上述目的,本发明采取如下技术方案:

一种Sb-SnO₂纳米前驱体,所述纳米前驱体通过下述过程获得:

(1)冰水浴中搅拌下将 Sn粉和Sb₂O₃粉加入去离子水中,使Sb的摩尔量占Sn摩尔量的1~10%;

(2)向步骤(1)中加入磷酸,在低于20℃下搅拌使Sn粉和Sb₂O₃完全溶解;

(3)向步骤(2)的溶液中加入H₂O₂;

(4)将步骤(3)所得溶液滴加到氨水中,搅拌,得到沉淀;搅拌下使沉淀物陈化8~12h,反复抽滤洗涤至滤液电导率 $\leq 200 \mu\text{S cm}^{-1}$,得到Sb-SnO₂纳米前驱体。上述过程所制备Sb-SnO₂纳米颗粒的平均粒径 $< 10 \text{ nm}$ 。

[0005] 优选地,当Sn粉为10g时,步骤(2)中需要加入120ml浓度为40~45wt%磷酸,步骤(3)中需加入10ml 浓度为12~18wt%H₂O₂,步骤(4)中需加入40ml浓度为20~30wt%氨水。

[0006] 利用前述Sb-SnO₂纳米前驱体作为电子传输层制备钙钛矿太阳能电池的方法,包

括如下步骤(所有制备过程均在手套箱中完成):

(1) 在洁净ITO电极沉积Sb-SnO₂电子传输层,具体过程为:将Sb-SnO₂纳米前驱体用去离子水稀释、并在120~240 °C下水热反应20~25h,即得到Sb-SnO₂水分散溶液,调pH值为7~8,利用旋涂法将Sb-SnO₂水分散溶液沉积在洁净ITO电极上,退火处理,制得Sb-SnO₂电子传输层;所述退火处理是指在120 °C下退火30 min;

(2) 在Sb-SnO₂电子传输层上沉积C₆₀-SAM界面钝化层;

(3) 在C₆₀-SAM界面钝化层沉积MA_xFA_{1-x}PbI₃光敏层,x的取值为0.3~0.7;

(4) 在光敏层上沉积Spiro-OMeTAD空穴传输层;

(5) 在Spiro-OMeTAD空穴传输层上蒸镀Au对电极,即得。

[0007] 所述洁净ITO电极的制备过程如下:选取已沉积ITO条状电极玻璃片,用洗涤剂反复擦洗、去除玻璃片表面油污;将ITO导电玻璃分成规则小片,依次在去离子水中超声50 min、丙酮溶液中超声30 min、异丙醇溶液中超声30 min;将所得ITO玻璃片在烘箱中80 °C下烘干30 min,得到洁净ITO电极。

[0008] 进一步地,所述C₆₀-SAM界面钝化层的制备过程如下:将氯苯和THF按照体积比1:1混合,将C₆₀-SAM加入到上述混合溶液中,在手套箱中连续搅拌直至得到4 mg/ml C₆₀-SAM均匀分散液。

[0009] 进一步地,所述MA_xFA_{1-x}PbI₃光敏层具体为MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃,具体制备过程如下:将0.0561 mg FAI、0.1113 mg MAI、0.00922 mg Pb(SCN)₂和0.461 mg PbI₂混合,加入由71 μl DMSO和600 μl DMF组成的混合溶剂,在手套箱中室温下静置至固体完全溶解,即生成MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃;将MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃旋涂沉积到Sb-SnO₂电子传输层上,退火处理得到MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层;其中,所述退火处理是指依次在60 °C下退火2 min、100 °C下退火5 min。

[0010] 进一步地,Spiro-OMeTAD空穴传输层的具体制备过程如下:将72.3 mg Spiro-OMeTAD加至由1 ml 氯苯、28.5 μl 4-叔丁基吡啶和18.5 μl Li-TFSI组成的混合溶液中,搅拌至完全溶解得到Spiro-OMeTAD溶液,旋涂沉积Spiro-OMeTAD溶液得到空穴传输层。

[0011] 上述制备方法制得的基于Sb-SnO₂电子传输层的钙钛矿太阳能电池,包括ITO基底,在基底上自下而上依次有Sb-SnO₂电子传输层、C₆₀-SAM界面钝化层、MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层、Spiro-OMeTAD空穴传输层、Au对电极层,其中,Sb-SnO₂电子传输层厚度为35 nm,C₆₀-SAM界面钝化层厚度为20 nm,MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层厚度为750 nm,Spiro-OMeTAD空穴传输层厚度为35 nm,Au对电极层厚度为50 nm。

[0012] 本发明采用非氯化物为前驱体制备Sb-SnO₂电子传输层,传统方法以氯化物为前驱体所制备Sb-SnO₂会引起氯离子残留,氯离子极难去除,残留氯离子容易导致Sb-SnO₂颗粒团聚、并腐蚀器件;以非氯化物为前驱体所制备Sb-SnO₂纳米颗粒在水溶液中有很好的分散性,不但可以采用旋涂法制备小面积电子传输层,还可以采用刮涂、喷涂以及滚轴法制备大面积Sb-SnO₂电子传输层;Sb-SnO₂水热反应后,完全可以在室温下沉积得到电子传输层,实现低温大面积制备;沉积C₆₀-SAM可钝化MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃界面缺陷,促进光生电荷高效分离和萃取;沉积Spiro-OMeTAD空穴传输层可促进光生空穴高效萃取,实现光生电子和空穴平衡传输,明显提高器件光伏响应特性。

[0013] 本发明相对现有技术,具备以下优点:

Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃高效钙钛矿太阳能电池具有原料储备丰富、制备方法简单、应用范围广、安全环保、基于全低温溶液过程、可规模化制备等特点,在实验室阶段平均光电转换效率已达20.83%,通过优化器件工艺,最佳光电转换效率已超过21.0%;优化所得器件在无封装条件下连续光照70小时后,其光电转换效率仍维持在初始效率的75%。该新型钙钛矿太阳能电池不但可以获得高的光电转换效率,还可以实现大面积制备,解决硅基太阳能电池成本高、资源储备有限瓶颈;该太阳能电池完全采用低温溶液过程,可利用小尺寸沉积设备、以卷对卷滚轴制备工艺实现批量生产和规模化制备、降低生产成本,具有广泛应用前景。

附图说明

[0014] 图1中:(a) 为Sb-SnO₂表面形貌;(b) 为实施例1制得的Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃太阳能电池结构示意图;

图2中:(a) 为实施例1制得的Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃异质结表面光伏响应;(b) 为实施例1制得的Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃异质结随外电场诱导表面光伏响应;

图3中:(a) 为实施例1制得的 Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃钙钛矿太阳能电池外量子效率光谱(EQE);(b) 为实施例1制得的Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃钙钛矿太阳能电池J-V曲线;

图4中:(a) 为 Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光电转换效率随Sb-SnO₂电子传输层中Sb掺杂百分摩尔比变化关系曲线;(b) 为Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃ 随光照时间光电转换效率保持率。

具体实施方式

[0015] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此。

[0016] 下述实施例中Sn粉和Sb₂O₃粉购自于Fisher Scientific化学试剂有限公司,浓磷酸、双氧水和氨水购自于Amazon化学试剂有限公司,FAI(甲脒氢碘酸盐)、MAI(甲基碘化铵)、Pb(SCN)₂、PbI₂、DMSO、DMF、C₆₀-SAM、Spiro-OMeTAD、CB、THF、TBP和Li-TFSI购自于Sigma Aldrich科技有限公司。

[0017] 实施例1

一种基于非氯化物的Sb-SnO₂电子传输层的钙钛矿太阳能电池的制备方法,过程如下:

(1) 选取已沉积好ITO电极玻璃片,用洗涤剂反复洗涤、去除玻璃片表面油污;将ITO导电玻璃分成3 cm×3 cm规则小片,依次在去离子水中超声50 min、丙酮中超声30 min、异丙醇中超声30 min;将所得ITO玻璃片在烘箱中80 °C下烘干30 min、得到ITO电极。

[0018] (2) 制备Sb-SnO₂电子传输层:称取10 g Sn粉和0.36 g Sb₂O₃粉(其中Sb对于Sn摩尔百分比为3 mol%),将上述两种粉体依次加入到双口圆底烧瓶中,添加15 ml去离子水,并不停搅拌(为确保反应过程中较多热量使溶液溢出烧瓶,整个实验过程在冰水浴中进行);量取60 ml85wt%浓磷酸按照体积比1:1用去离子水稀释,将稀释后的浓磷酸缓慢添加到上述水溶液中,在低于20 °C下不断搅拌使Sn粉和Sb₂O₃完全溶解、形成透明溶液;量取5 ml 30wt%H₂O₂按照体积比1:1用去离子水稀释,并缓慢添加到Sn⁴⁺和Sb³⁺混合溶液中,不停搅拌使Sb³⁺被完全氧化成Sb⁵⁺;在不断搅拌状态下将上述溶液缓慢滴加到40 ml氨水(浓度25wt%)溶液中,形成原子级均匀共沉淀;在不断搅拌下将沉淀物经过夜陈化后,用去离子水反复抽滤洗涤至滤液电导为200 μS cm⁻¹、即可得到Sb-SnO₂前驱体。其电镜扫描图如图1(a)

所示,图1(a)表明Sb-SnO₂颗粒分布非常均匀,且平均粒径<10 nm。

[0019] 对于Sb-SnO₂前驱体,逐步提高Sb摩尔百分含量(Sb相对于Sn摩尔比依次为0、2、4、6、8、10 mol%),测Sb-SnO₂的电子电导率,具体结果详见表1,表1表明Sb掺杂后可明显提高其电子电导率。

[0020] 表1为引入不同Sb掺杂摩尔比后所得Sb-SnO₂的电子电导率检测结果

Sb 掺杂 摩尔百分比	0 mol%	2 mol%	4 mol%	6 mol%	8 mol%	10 mol%
电子电导率 (S m ⁻¹)	89	2.17×10^2	6.31×10^2	1.02×10^3	3.35×10^3	3.83×10^3

将Sb-SnO₂前驱体用25 ml去离子水稀释、并在180 °C下水热反应24 h,即可得到结晶良好Sb-SnO₂水分散溶液,用氨水(浓度25wt%)将pH值调节到7-8,利用旋涂法沉积Sb-SnO₂水溶液,并在热台上120 °C下退火30 min,即可得到Sb-SnO₂电子传输层(厚度为35 nm)。

[0021] (3) 制备C₆₀-SAM界面钝化层:称取6 mg C₆₀-SAM放置到小玻璃瓶中,依次添加750 μl 氯苯(CB)和750 μl THF,连续搅拌30 min得到C₆₀-SAM均匀分散液(浓度4 mg/ml),旋涂沉积得到C₆₀-SAM界面钝化层(厚度约为20nm)。

[0022] (4) 制备 MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层:依次称取0.0561 mg FAI、0.1113 mg MAI、0.00922 mg Pb(SCN)₂和0.461 mg PbI₂,将上述化学试剂混合、并添加71 μl DMSO和600 μl DMF,将上述溶液在手套箱中室温下静置12 h,使前驱体材料完全溶解,即生成MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃;将MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃钙钛矿旋涂沉积到Sb-SnO₂电子传输层上,依次在60 °C下退火2 min、100 °C下退火5 min,旋涂沉积得到MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃光敏层(厚度约为750nm)。此时,即得到Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃异质结,其表面光伏响应以及随外场诱导表面光伏响应情况如图2所示,由图2a可知,Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃异质结光伏响应范围300-850 nm,最高光伏响应强度为258 μV (539 nm),由图2b可知,1.5 V电场诱导下最高光伏响应已增加到609 μV (543 nm),约为无电场诱导下光伏响应的2.36倍,表明在弱电场诱导下可促进光生电荷分离和传输、提高光伏响应;

(5) 制备Spiro-OMeTAD空穴传输层:量取1 ml氯苯、28.5 μl 4-叔丁基吡啶(TBP)和18.5 μl双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li-TFSI),并混合,将72.3 mg Spiro-OMeTAD添加到上述溶液中,连续搅拌3-4 h使其完全溶解,旋涂沉积Spiro-OMeTAD溶液,自然晾干,得到35nm厚的空穴传输层。

[0023] (6) 真空蒸镀Au对电极(厚度为50 nm),即得Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃钙钛矿太阳能电池,其外量子效率光谱(EQE)和J-V曲线如图3a、3b所示,由图3a可知,在420-800 nm区间外量子效率(EQE)均大于80%,在450-800 nm之间EQE基本相同,由图3b可知,电池的开路电压(V_{oc}=1.136)、短路电流(J_{sc}=23.6)、填充因子(FF=0.79)、光电转换效率(21.25%),表明其具有优越光电转换性质。

[0024] 实施例2

对于Sb-SnO₂电子传输层,逐步提高Sb摩尔百分含量(Sb相对于Sn摩尔比,摩尔比依次为0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 mol%),所对应钙钛矿太阳能电池光电转换效率呈现出先提升后下降变化趋势,其他同实施例1;该钙钛矿太阳能电池光电转换效率随Sb-SnO₂电子传输层中Sb mol%变化关系曲线如图4(a)所示;表明引入适量(2.0~4.0 mol%) Sb 在不明显提高载流子浓度条件下,可显著改善Sb-SnO₂电子迁移率,光电转换效率从

16.32%增加到最大效率21.25%(以Sn摩尔比计,Sb添加量为3.0 mol%),提高光电转换效率。
(b) 为Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃ 随光照时间光电转换效率保持率,将所制得钙钛矿太阳能电池在大气环境下(室温)连续光照100 h以后,光电转换效率仍保持在75%以上,表明Sb-SnO₂/MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃钙钛矿太阳能电池具有明显的光照稳定性和湿度稳定性。

[0025] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

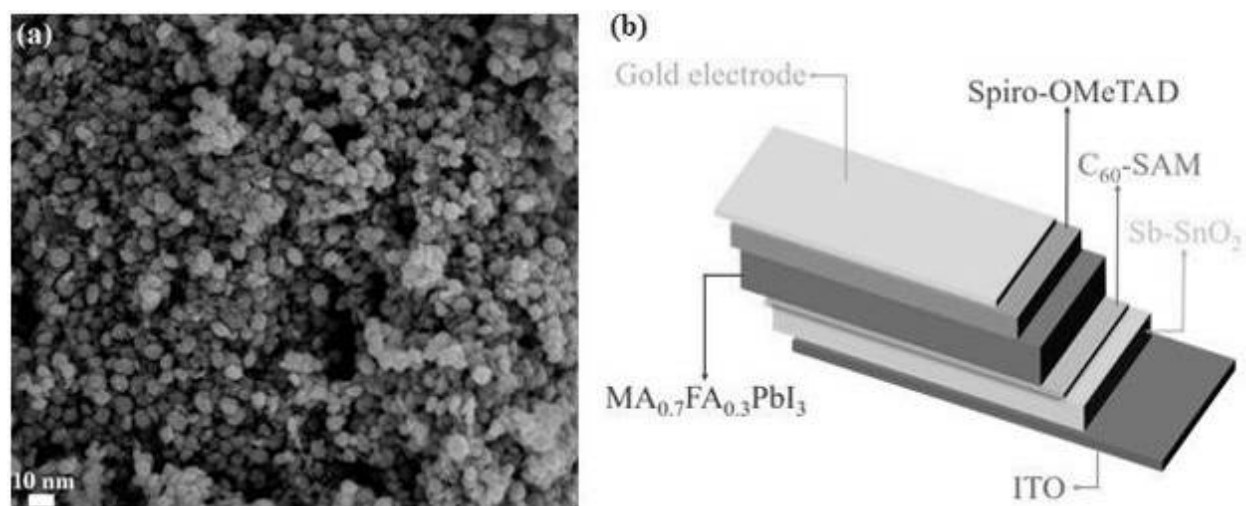


图1

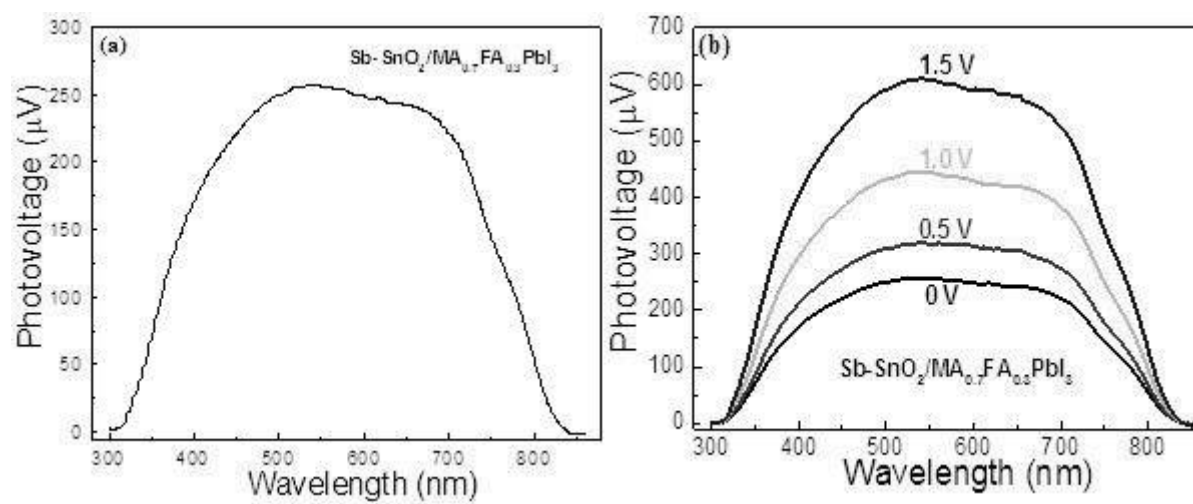


图2

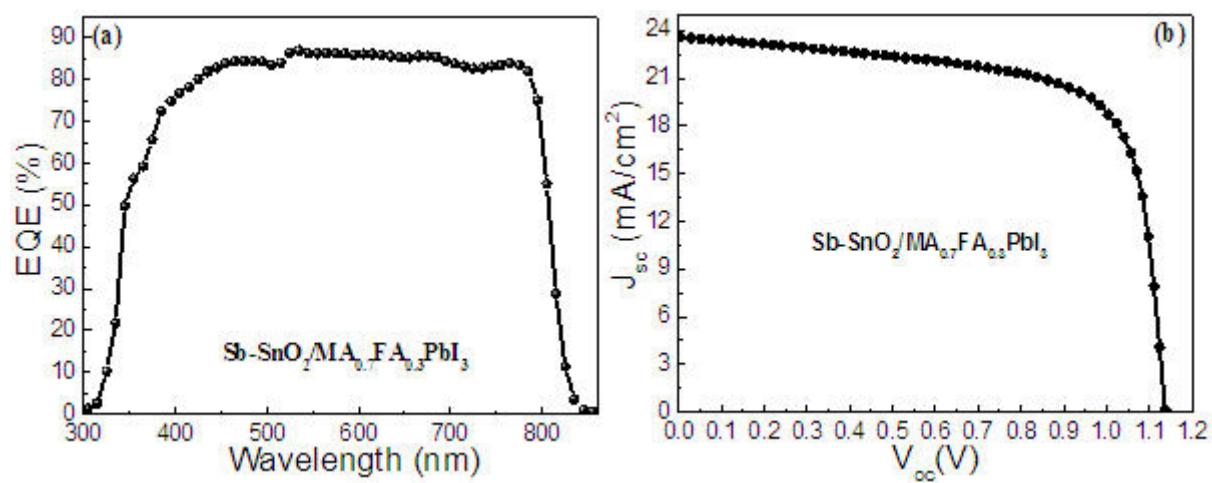


图3

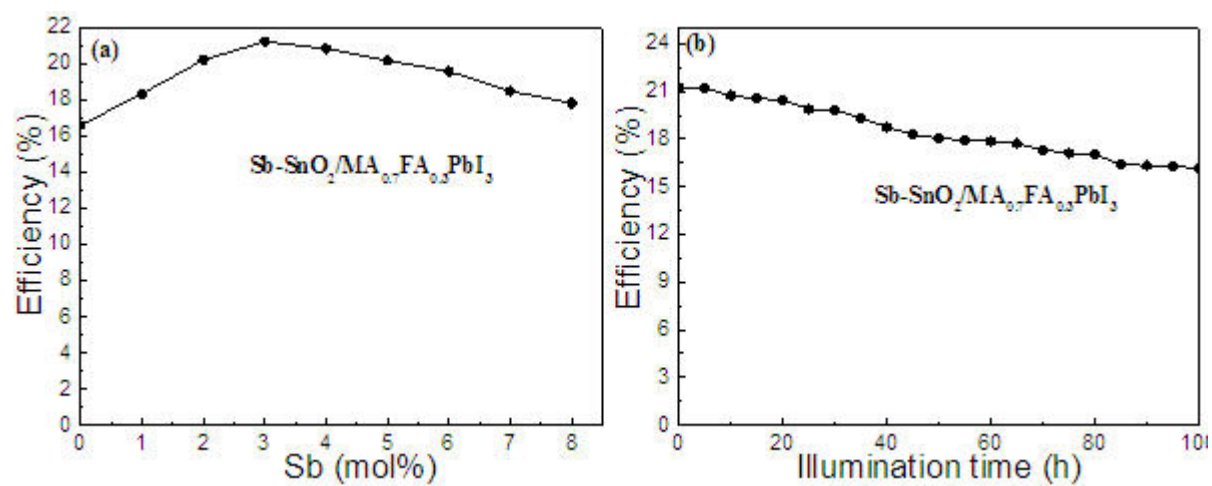


图4