



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108198942 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201810043223.4

(22) 申请日 2015.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108198942 A

(43) 申请公布日 2018.06.22

(62) 分案原申请数据
201510959659.4 2015.12.21

(73) 专利权人 山西穿越光电科技有限责任公司
地址 044000 山西省运城市永济市城东街
道循环经济产业园区

(72) 发明人 不公告发明人

(74) 专利代理机构 北京艾皮专利代理有限公司
11777
代理人 马小辉

(51) Int.Cl.

H01L 51/42 (2006.01)

H01L 51/48 (2006.01)

(56) 对比文件

KR 20100098068 A, 2010.09.06

CN 104134711 A, 2014.11.05

WO 2014181072 A1, 2014.11.13

CN 104900808 A, 2015.09.09

JP 4253234 B2, 2009.04.08

CN 105070841 A, 2015.11.18

CN 103663365 A, 2014.03.26

审查员 赵璐

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种薄层状钙钛矿结构的光伏材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种薄层状钙钛矿结构的光伏材料及其制备方法,属于光伏材料领域,特别属于钙钛矿结构的光伏材料的领域。本发明通过在钙钛矿结构的晶体的合成过程中,加入诱导剂,于适当的温度与pH值下,使原本为立方晶系的钙钛矿结构的晶体发生畸变从而得到薄层状堆叠形态的钙钛矿结构的晶体。本发明提出的制备方法过程简单、操作简易,得到的薄层状钙钛矿结构的晶体电子传输效率高,应用于太阳能电池中时光电转化率高,电子损耗小,传输效率高。

1. 一种薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 诱导剂溶液的配制:

将阳离子表面活性剂使用溶剂配制成溶液并使其形成胶束,即得到诱导剂溶液;

(2) 前驱体的合成

将所述诱导剂溶液保持在能避免卤化甲胺有机溶液、卤化铅有机溶液中的任意一种单独与所述诱导剂产生较强的物理、化学反应的温度,将所述诱导剂溶液升温至30~40℃,在该温度下向所述诱导剂溶液中滴加卤化甲胺有机溶液,其后再滴加卤化铅有机溶液,两者混合均匀后得到混合液,将所述混合液升温至70~90℃,将所述混合液升温使卤化甲胺与卤化铅之间形成晶体,再停止加热,静置,其后将所述混合液降温至30~40℃,并向所述混合液中加入pH调节剂调节其pH值为10~14,轻微搅拌后得到前驱体溶液;

(3) 晶体熟化

将所述前驱体溶液静置,其后进行过滤,将得到的固体进行冲洗,其后对其进行干燥,即得到所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料;

其中,步骤(1)中所述溶液的浓度为该阳离子表面活性剂的CMC值的200%~300%。

2. 根据权利要求1所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,其特征在于:所述阳离子表面活性剂为脂肪铵盐。

3. 根据权利要求1所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,其特征在于:所述阳离子表面活性剂为选自十二烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,其特征在于:所述卤化甲胺为选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,其特征在于:所述卤化甲胺有机溶液为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{IBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ICl}$ 中的一种或多种溶于 γ -丁内酯或DMF中所形成的溶液。

6. 根据权利要求1所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,其特征在于:所述卤化铅为选自 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,其特征在于:所述卤化铅有机溶液为 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 中的一种或多种溶于 γ -丁内酯或N,N-二甲基甲酰胺所形成的溶液。

8. 根据权利要求1所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,其特征在于:所述pH调节剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠中的一种或多种。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的制备方法制备得到的光伏材料在太阳能电池中的应用。

一种薄层状钙钛矿结构的光伏材料及其制备方法与应用

[0001] 本申请是申请号为201510959659.4、申请日为2015年12月21日、发明创造名称为“一种薄层状钙钛矿结构的光伏材料及其制备方法”的专利的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明属于光伏材料领域,特别属于钙钛矿结构的光伏材料的领域。

背景技术

[0003] 光伏材料是指能够将太阳能转换为电能的材料,主要为能够通过“光生伏特效应”将太阳能转换为电能的半导体材料,包括单晶硅、多晶硅、非晶硅、GaAs、InP、CdS、CdTe等。其中硅基材料的光电转化率相对较高,但同时其制造成本也较高,而砷化镓等半导体材料原料稀少、制备效率低、稳定性差,在实际应用中受到了较大的限制。

[0004] 钙钛矿结构的材料于2009年起首次作为光伏材料应用,其原料一般为廉价的铅、卤素、及胺盐,材料的禁带宽度较小,表现出良好的应用前景,其光电转化率从最初的3.8%发展到15.9%仅用了不到5年的时间,已经逐步接近硅基光伏材料的效率,部分学者进一步预言了其光电转化效率将很快超过单晶硅类的光伏材料,达到30%。

[0005] 在使用钙钛矿结构的材料作为光伏材料时,目前使用较多的是将完整的钙钛矿结构的晶体的溶液在基底上进行涂覆的方法,或将完整的钙钛矿结构的晶体负载于能够提高分散能力、增大光电转换面积同时能够提供电子传输通道的载体上,如公布号为CN104091888A的中国专利文件《一种钙钛矿结构型太阳能电池及其制备方法》中提出了一种将钙钛矿晶体负载于TiO₂介孔中的技术方案,这一技术方案增大了在应用中钙钛矿晶体的有效转换面积,增加了电子传输通道,部分解决了晶体溶液直接涂覆的缺陷,能获得较高的理论效率,但该方案仍然需要借助于新的材料的制备,过程较复杂,干扰可能较大。

[0006] 钙钛矿结构的晶体多为立方晶系或八面体晶系,其结构规整严密,在作为光伏材料使用时能够直接产生光生电流的有效比表面积较小,在外电场作用下电子传输过程中的定向性不够理想,会出现部分电子的损耗,如果能增大其直接产生光生电流的有效比表面积,增强电子传输的定向性,将能够在现有基础上进一步提高钙钛矿结构的晶体作为光伏材料使用时的光电转化效率。

[0007] 调节晶体的形态是一种比较有效的改变晶体性能的手段,常见的方法包括引发晶格畸变和晶型转变,其可以通过化学/生物诱导剂诱导产生,也可以直接通过改变反应温度、进行热处理、施加外力作用等方式产生,其中改变反应温度、进行热处理等方式属于物理作用,一般多用于不同晶体形态间能量差异不大,转变相对较容易的情况下,而使用诱导剂进行晶格畸变或晶型转变则可以产生出晶体一般情况下难以出现的形态或难以稳定存在的形态。

[0008] 根据需要对晶体形态进行的调整,诱导剂可以选用不同的类型,如生物大分子、表面活性剂、有机添加剂等等,在确定了适当的诱导剂后,对反应过程的控制亦是非常重要的,因晶体的生长是一个微小细致容易产生变动的过程,不同的反应参数将得到不同的结

果,或者某些情况下完全无法得到稳定的结果。

发明内容

[0009] 基于现有技术中的缺陷,本发明希望提出一种非立方或八面体晶系、能够有效提高光电转化效率的钙钛矿结构的光伏材料,并同时公开其制备方法,本发明通过以下技术方案实现上述目的:

[0010] 本发明首先公开了一种薄层状钙钛矿结构的光伏材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 1) 诱导剂溶液的配制

[0012] 将阳离子表面活性剂使用溶剂去离子水配制成溶液,所述溶液的浓度为其CMC值的200%~300%,即得到诱导剂溶液;

[0013] 2) 前驱体的合成

[0014] 将所述诱导剂溶液升温至30~40℃,保持该温度,在搅拌状态下向所述诱导剂溶液中缓慢滴加卤化甲胺有机溶液,其后再快速滴加卤化铅有机溶液,两者混合均匀后得到混合液,将所述混合液升温至70~90℃,停止搅拌,静置5~10min,其后使用2~5℃/min的降温速率将所述混合液降温至30~40℃,并向所述混合液中加入pH调节剂调节其pH值为10~14,轻微搅拌20~30min后得到前驱体溶液;

[0015] 3) 晶体熟化

[0016] 将所述前驱体溶液静置于室温下24~48h,其后进行过滤,将得到的固体进行大量的二次或三次水冲洗,其后对其进行干燥,即得到所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料。

[0017] 上述步骤1)中的CMC值是指的表面活性剂的临界胶束浓度,只有在该浓度之上时,表面活性剂分子才能够在溶液中形成胶束,在本发明中诱导剂溶液的浓度较阳离子表面活性剂的CMC值高出许多,是因为卤化甲胺有机溶液、卤化铅有机溶液等其它溶液的加入会影响阳离子表面活性剂在溶液中的聚集行为,若希望在整个制备过程中阳离子表面活性剂均能够保持稳定的胶束形态,此处诱导剂溶液中阳离子表面活性剂的浓度应是一个较高的值。

[0018] 上述步骤2)中首先在一个较低的温度(30~40℃)下依次加入卤化甲胺有机溶液、卤化铅有机溶液,是为了避免这两种溶液中的任意一种单独与诱导剂产生较强的物理、化学作用而导致最终得不到理想的晶体形态,其后在一个较高的温度(70~90℃)下静置混合液是为了使卤化甲胺与卤化铅之间进行初步的合成,产生基本的晶体结构,同时该基本的晶体结构不受外力的破坏,其后再降温并调节pH值是为了使诱导剂在该阶段对晶体生长产生显著的影响,使基本的晶体结构较大地偏离其本来会继续进行的生长方式,从而得到非立方或八面体晶系的晶体结构。

[0019] 上述步骤3)中的二次水、三次水分别是指的经过二次蒸馏或三次蒸馏的蒸馏水。

[0020] 上述制备方法的优选实施方式为:所述阳离子表面活性剂为脂肪铵盐。

[0021] 其进一步优选的实施方式为:所述阳离子表面活性剂为选自十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)、十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)、十四烷基三甲基氯化铵(TTAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)中的一种或多种。

[0022] 其另一种优选实施方式为:所述卤化甲胺为选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 中的一种或多种。

[0023] 其另一种优选实施方式为:所述卤化甲胺有机溶液为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 中的一种或多种溶于有机溶剂中所形成的溶液,所述有机溶剂为 γ -丁内酯或DMF。

[0024] 其另一种优选实施方式为:所述卤化铅为选自 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 中的一种或多种。

[0025] 其另一种优选实施方式为:所述卤化铅有机溶液为 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 中的一种或多种溶于有机溶剂中所形成的溶液,所述有机溶剂为 γ -丁内酯或N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

[0026] 其另一种优选实施方式为:所述pH调节剂为选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠中的一种或多种。

[0027] 其另一种优选实施方式为:所述卤化甲胺有机溶液中卤化铅的浓度为 $1.0\sim 1.5\text{mol/L}$;所述卤化铅有机溶液中卤化铅的浓度为 $1.0\sim 1.5\text{mol/L}$ 。

[0028] 本发明进一步提出了一种使用上述制备方法及其优选实施方式制备得到的钙钛矿结构的光伏材料,其晶体为薄层状。

[0029] 该钙钛矿结构的光伏材料为结构式为 ABX_3 的经过晶格畸变的晶体,其中A表示 CH_3NH_3 ,B表示Pb,X表示Cl、Br、I中的一种或多种,其晶体结构在 ABX_3 原本的立方体形态上于竖直方向上发生滑移,从而变为薄层状。

[0030] 本发明的薄层状钙钛矿结构的光伏材料用于太阳能电池中时,可按照常规的钙钛矿结构的光伏材料的使用形式作为吸光层使用,通过进一步组装形成太阳能电池的光阳极,如按照FTO玻璃、致密层、钙钛矿的方式依次组装得到光阳极,再与对电极层共同组装即得到基本的太阳能电池,本发明的薄层状钙钛矿结构的光伏材料电子传输效率较高,一般情况下可以不必在吸光层与对电极层之间额外添加空穴传输层。

[0031] 本发明具有以下有益效果:

[0032] 1) 本发明制备得到了一种薄层状钙钛矿结构的光伏材料,相较于原本为立方或八面体晶系的钙钛矿结构的光伏材料,有效地增大了直接产生光生电流的材料比表面积,在相同含量下,本发明制备得到的薄层状钙钛矿结构的光伏材料的光电转化效率更高;

[0033] 2) 本发明制备得到的薄层状钙钛矿结构的光伏材料在外电场作用下,电子传输主要在薄层延伸方向上进行,定向性好,从而使得其传输效率较高;

[0034] 3) 本发明的制备方法过程简单,稳定性好,利于生产。

具体实施方式

[0035] 制备薄层状钙钛矿结构的光伏材料的具体实施方式如下:

[0036] 1) 诱导剂溶液的配制

[0037] 将阳离子表面活性剂使用溶剂去离子水配制成溶液,所述溶液的浓度为其CMC值的 $200\%\sim 300\%$,即得到诱导剂溶液;

[0038] 2) 前驱体的合成

[0039] 将所述诱导剂溶液升温至 $30\sim 40^\circ\text{C}$,保持该温度,在搅拌状态下向所述诱导剂溶液中缓慢滴加卤化甲胺有机溶液,其后快速滴加卤化铅有机溶液,两者混合均匀后得到混合液,将所述混合液升温至 $70\sim 90^\circ\text{C}$,停止搅拌,静置 $5\sim 10\text{min}$,其后使用 $2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的

降温速率将所述混合液降温至30~40℃,并向所述混合液中加入pH调节剂调节其pH值为10~14,轻微搅拌20~30min后得到前驱体溶液;

[0040] 3) 晶体熟化

[0041] 将所述前驱体溶液静置于室温下24~48h,其后进行过滤,将得到的固体进行大量的二次或三次水冲洗,其后对其进行干燥,即得到所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料。

[0042] 上述制备过程中所述阳离子表面活性剂优选为脂肪铵盐,进一步优选为十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)、十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)、十四烷基三甲基氯化铵(TTAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)中的一种或多种;上述阳离子活性剂均可以直接在市场上购买或自行制备高纯度成品,其CMC值可以通过查询得到,或进一步地通过电导率法、表面张力法、比色法等方法进行测定。

[0043] 所述卤化甲胺优选 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 中的一种或多种,其有机溶液为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 中的一种或多种溶于有机溶剂中所形成的溶液,所述有机溶剂优选为 γ -丁内酯或DMF,其浓度优选为1.0~1.5mol/L。

[0044] 所述卤化铅优选 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 中的一种或多种,其有机溶液为 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 中的一种或多种溶于有机溶剂中所形成的溶液,所述有机溶剂优选为 γ -丁内酯或N,N-二甲基甲酰胺(DMF),其浓度优选为1.0~1.5mol/L。

[0045] 所述pH调节剂优选氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠中的一种或多种。

[0046] 上述原料、溶剂或调节剂均可在市场上购买高纯度产品(分析纯或化学纯),也可自行制备高纯度成品。

[0047] 太阳能电池组装:

[0048] 通过上述制备方法制备得到的薄层状钙钛矿结构的光伏材料可优选下述方式组装成太阳能电池:

[0049] 1) 按照FTO玻璃基底、 TiO_2 致密层、本发明的薄层状钙钛矿结构的光伏材料、导电碳材料的对电极的顺序依次添加上述材料组装得到太阳能电池;

[0050] 2) 在 TiO_2 致密层与薄层状钙钛矿结构的光伏材料间可以添加多孔支架,如 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层,在薄层状钙钛矿结构的光伏材料与对电极间可以添加spiro-OMeTAD空穴传输层;

[0051] 3) 在实际制备时,该太阳能电池中薄层状钙钛矿结构的光伏材料的厚度优选为10~100nm。

[0052] 下面结合本发明的实施例对本发明作进一步的阐述和说明,以下具体实施方式,对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述技术思想情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包括在本发明的范围内。

[0053] 实施例1

[0054] 将十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)使用溶剂去离子水配制成浓度为36mmol/L的溶液,将该DTAB溶液升温至30℃,保持该温度,在搅拌状态下向所述DTAB溶液中缓慢滴加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的 γ -丁内酯溶液,该溶液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的浓度配制为1.5mol/L,滴加结束后再快速向其中滴加 PbI_2 的 γ -丁内酯溶液,该溶液中 PbI_2 的浓度配制为1.5mol/L,滴加结束后持续搅拌至两者混合均匀,将混合液升温至70℃后停止搅拌,静置5min,其后使用2℃/min的降温

速率将混合液降温至30℃,向该混合液中加入氢氧化钠调节混合液pH值至10,其后缓慢搅拌混合液20min得到前驱体溶液,将该前驱体溶液静置于室温下24h后进行过滤,将滤得的固体使用大量的二次水冲洗,冲洗后在烘箱内进行干燥,即得到所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料,在SEM下观察到该光伏材料为薄层状晶体。

[0055] 实施例2

[0056] 将十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)使用溶剂去离子水配制成浓度为8mmol/L的溶液,将该TTAB溶液升温至35℃,保持该温度,在搅拌状态下向所述TTAB溶液中缓慢滴加CH₃NH₃Cl的γ-丁内酯溶液,该溶液中CH₃NH₃Cl的浓度为1.2mol/L,滴加结束后再快速向其中滴加PbCl₂的γ-丁内酯溶液,该溶液中PbCl₂的浓度为1.2mol/L,滴加结束后持续搅拌至两者混合均匀,将混合液升温至80℃后停止搅拌,静置7min,其后使用3℃/min的降温速率将混合液降温至40℃,向该混合液中加入氢氧化钾调节混合液pH值至12,其后缓慢搅拌混合液25min得到前驱体溶液,将该前驱体溶液静置于室温下48h后进行过滤,将滤得的固体使用大量的二次水冲洗,冲洗后在烘箱内进行干燥,即得到所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料,在SEM下观察到该光伏材料为薄层状晶体,每层厚度略大于实施例1中得到的光伏材料晶体的每层厚度。

[0057] 实施例3

[0058] 将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)使用溶剂去离子水配制成浓度为2.5mmol/L的溶液,将该TTAB溶液升温至40℃,保持该温度,在搅拌状态下向所述CTAB溶液中缓慢滴加CH₃NH₃Br的DMF溶液,该溶液中CH₃NH₃Br的浓度配制为1.0mol/L,滴加结束后再快速向其中滴加PbBr₂的DMF溶液,该溶液中PbBr₂的浓度配制为1.0mol/L,滴加结束后持续搅拌至两者混合均匀,将混合液升温至70℃后停止搅拌,静置8min,其后使用5℃/min的降温速率将混合液降温至40℃,向该混合液中加入氢氧化钠与碳酸氢钠调节混合液pH值至14,其后缓慢搅拌混合液30min得到前驱体溶液,将该前驱体溶液静置于室温下48h后进行过滤,将滤得的固体使用大量的二次水冲洗,冲洗后在烘箱内进行干燥,即得到所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料,在SEM下观察到该光伏材料为薄层状晶体,每层厚度略大于实施例2中得到的光伏材料晶体的每层厚度。

[0059] 实施例4

[0060] 将十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)使用溶剂去离子水配制成浓度为40mmol/L的溶液,将该DTAC溶液升温至40℃,保持该温度,在搅拌状态下向所述DTAC溶液中缓慢滴加CH₃NH₃Br的DMF溶液,该溶液中CH₃NH₃Br的浓度配制为1.0mol/L,滴加结束后再快速向其中滴加PbCl₂的DMF溶液,该溶液中PbCl₂的浓度配制为1.0mol/L,滴加结束后持续搅拌至两者混合均匀,将混合液升温至80℃后停止搅拌,静置10min,其后使用4℃/min的降温速率将混合液降温至40℃,向该混合液中加入氢氧化钠调节混合液pH值至13,其后缓慢搅拌混合液25min得到前驱体溶液,将该前驱体溶液静置于室温下48h后进行过滤,将滤得的固体使用大量的二次水冲洗,冲洗后在烘箱内进行干燥,即得到所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料,在SEM下观察到该光伏材料为薄层状晶体,每层厚度略大于实施例1中得到的光伏材料晶体的每层厚度,略小于实施例2中得到的光伏材料晶体的每层厚度。

[0061] 实施例5

[0062] 将十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)使用溶剂去离子水配制成浓度为2.0mmol/L的溶

液,将该CTAC溶液升温至30℃,保持该温度,在搅拌状态下向所述CTAC溶液中缓慢滴加CH₃NH₃Cl的DMF溶液,该溶液中CH₃NH₃Cl的浓度配制为1.5mol/L,滴加结束后再快速向其中滴加PbI₂的DMF溶液,该溶液中PbI₂的浓度配制为1.5mol/L,滴加结束后持续搅拌至两者混合均匀,将混合液升温至75℃后停止搅拌,静置10min,其后使用5℃/min的降温速率将混合液降温至30℃,向该混合液中加入氢氧化钠调节混合液pH值至12,其后缓慢搅拌混合液30min得到前驱体溶液,将该前驱体溶液静置于室温下48h后进行过滤,将滤得的固体使用大量的二次水冲洗,冲洗后在烘箱内进行干燥,即得到所述的薄层状钙钛矿结构的光伏材料,在SEM下观察到该光伏材料为薄层状晶体,每层厚度略大于实施例3中得到的光伏材料晶体的每层厚度。

[0063] 实施例6

[0064] 选择一块FTO玻璃,将其清洗干净并进一步干燥,其后向该FTO玻璃上使用丝网印刷法印刷一层TiO₂薄膜层,于500℃下加热20min后得到负载于FTO玻璃上的致密层,该致密层厚度为50nm,其后将由实施例1制得的薄层状钙钛矿结构的光伏材料使用DMF进行溶解,其后旋涂于致密层上,并于90℃下加热10分钟使该光伏材料形成10nm的涂层贴于致密层上形成吸光层,再将对电极浆料通过丝网印刷法印制于该吸光层上,流平后置于80℃烘箱中干燥10min即得到太阳能电池,经测试其光电转换效率为13%,电流密度为24.0mA/cm²,开路电压893mV。

[0065] 实施例7

[0066] 选择一块FTO玻璃,将其清洗干净并进一步干燥,其后向该FTO玻璃上使用丝网印刷法印刷一层TiO₂薄膜层,于500℃下加热25min后得到负载于FTO玻璃上的致密层,该致密层厚度为40nm,其后将由实施例2制得的薄层状钙钛矿结构的光伏材料使用DMF进行溶解,其后旋涂于致密层上,并于80℃下加热10分钟使该光伏材料形成20nm的涂层贴于致密层上形成吸光层,再将对电极浆料通过丝网印刷法印制于该吸光层上,流平后置于80℃烘箱中干燥10min即得到太阳能电池,经测试其光电转换效率为12.3%,电流密度为20.0mA/cm²,开路电压912mV。

[0067] 实施例8

[0068] 选择一块FTO玻璃,将其清洗干净并进一步干燥,其后向该FTO玻璃上使用丝网印刷法印刷一层TiO₂薄膜层,于500℃下加热25min后得到负载于FTO玻璃上的致密层,该致密层厚度为50nm,其后将由实施例3制得的薄层状钙钛矿结构的光伏材料使用DMF进行溶解,其后旋涂于致密层上,并于80℃下加热10分钟使该光伏材料形成30nm的涂层贴于致密层上形成吸光层,再将对电极浆料通过丝网印刷法印制于该吸光层上,流平后置于80℃烘箱中干燥10min即得到太阳能电池,经测试其光电转换效率为10%,电流密度为18.2mA/cm²,开路电压930mV。