



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106340552 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201611038363.X

(22)申请日 2016.11.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106340552 A

(43)申请公布日 2017.01.18

(73)专利权人 绍兴文理学院

地址 312000 浙江省绍兴市越城区城南大道900号

(72)发明人 方泽波 裘伟源 邵亮 徐海涛

(74)专利代理机构 北京华仲龙腾专利代理事务所(普通合伙) 11548

代理人 李静

(51)Int.Cl.

H01L 31/032(2006.01)

H01L 31/18(2006.01)

(56)对比文件

US 2009009057 A1,2009.01.08,

WO 2013003511 A1,2013.01.03,

审查员 李想

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种稀土掺杂的光伏薄膜材料

(57)摘要

本发明公开了一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其制备方法如下:步骤1,将铜盐放入至反应釜中,加入溶剂与催化剂,搅拌均匀得到铜液;步骤2,将硫化物缓慢加入至无水乙醇中,搅拌均匀,加入稳定剂,得到硫液;步骤3,将硫液缓慢滴加至铜液中,搅拌均匀,得到混合液,密封静置2-5h;步骤4,将EDTA缓慢滴加至缓和液,并形成曝气反应3-5h,得到络合液;步骤5,将氧化钪加入至络合液中,搅拌均匀,然后进行水浴超声反应2-4h;步骤6,将超声反应后的络合液中加入引发剂,进行回流曝气还原反应3-5h;步骤7,将还原反应后的还原液加入分散剂,并进行恒温蒸馏反应,即可得到光伏薄膜材料。本发明方法简便,工艺条件温和,生产成本低,可重复性好,能满足工业化要求,产品薄膜结构均一,致密效果好,活性高。

1. 一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于:其制备方法如下:

步骤1,将铜盐放入至反应釜中,加入溶剂与催化剂,搅拌均匀得到铜液;

步骤2,将硫化物缓慢加入至无水乙醇中,搅拌均匀,加入稳定剂,得到硫液;

步骤3,将硫液缓慢滴加至铜液中,搅拌均匀,得到混合液,密封静置2-5h;

步骤4,将EDTA缓慢滴加至混合液中,并形成曝气反应3-5h,得到络合液;

步骤5,将氧化钇加入至络合液中,搅拌均匀,然后进行水浴超声反应2-4h;

步骤6,将超声反应后的络合液中加入引发剂,进行回流曝气还原反应3-5h;

步骤7,将还原反应后的还原液加入分散剂,并进行恒温蒸馏反应,即可得到光伏薄膜材料。

2. 根据权利要求1所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述制备方法中的原料配方如下:

铜盐13-15份、催化剂1-5份、溶剂30-40份、硫化物13-17份、无水乙醇20-40份、稳定剂2-4份、EDTA15-20份、氧化钇1-3份、引发剂2-4份、分散剂3-7份。

3. 根据权利要求2所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述铜盐采用氯化铜或醋酸铜,所述催化剂采用乙酸或甲酸,所述溶剂采用乙酸乙酯、异丙醇或正丙醇。

4. 根据权利要求2所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述硫化物采用硫代乙醚或硫代乙酰胺,所述稳定剂采用乙酰丙酮。

5. 根据权利要求2所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述引发剂采用异丙苯过氧化氢/四乙烯亚胺或过氧化苯甲酰/N,N-二甲基苯胺,所述分散剂采用聚乙烯吡咯烷酮或聚烯酰胺。

6. 根据权利要求1所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述步骤3中的硫液滴加速度为20-30mL/min,所述搅拌速度为500-1000r/min,所述密封静置压力为0.8-1.4MPa,所述静置温度为60-70℃。

7. 根据权利要求1所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述步骤4中的EDTA滴加速度为10-20mL/min,所述曝气反应采用气体为氩气或氦气,所述曝气气体流速为15-30mL/min,所述曝气反应温度为室温。

8. 根据权利要求1所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述步骤5中的水浴超声反应的温度不高于60℃,所述超声时间为1.0-1.5min,超声间隔时间为0.3-0.7min,所述超声频率为30-80kHz。

9. 根据权利要求1所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述步骤6中的回流曝气气体为氢气与硫化氢混合气体,所述硫化氢的含量为30-60%,所述回流曝气的流速为0.4-1.1MPa,所述还原反应温度为60-80℃。

10. 根据权利要求1所述的一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其特征在于,所述步骤7中的恒温蒸馏反应的温度为80-90℃,所述恒温蒸馏反应后的反应液体积是还原液的20-40%。

一种稀土掺杂的光伏薄膜材料

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能技术领域,具体涉及一种稀土掺杂的光伏薄膜材料。

背景技术

[0002] 世界经济的现代化,得益于化石能源,如石油、天然气与煤炭的广泛的投入应用。因而它是建筑在化石能源基础之上的一种经济。然而,由于这一经济的资源载体将在21世纪上半叶迅速地接近枯竭。因此开发和利用新的能源迫在眉睫。

[0003] 太阳能电池是通过光电效应或者光化学效应直接把光能转化成电能的装置。1839年,光生伏特效应第一次由法国物理学家A.E.Becquerel发现。1883年第一块太阳能电池由Charles.Frittts制备成功。Charles用锗半导体上覆上一层极薄的金层形成半导体金属结,器件只有1%的效率。1946年Russell.Ohl申请了现代太阳能电池的制造专利。到了1950年代,随着半导体物性的逐渐了解,以及加工技术的进步,1954年当美国的贝尔实验室在用半导体做实验发现在硅中掺入一定量的杂质后对光更加敏感这一现象后,第一个太阳能电池1954年在贝尔实验室诞生。太阳能电池技术的时代终于到来。

[0004] 太阳能电池根据所用材料的不同,太阳能电池还可分为:硅太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池、聚合物多层修饰电极型太阳能电池、纳米晶太阳能电池、有机太阳能电池、塑料太阳能电池等。

[0005] 第VI主族元素($X=O, S, Se, Te$)与过渡族金属($A=Cu, Zn, Cd$)构成的化合物是良好的半导体材料,并已经应用于光伏薄膜材料(如CdTe等),同时为了提高光电转换效率,掺入第III主族元素($Z=Al, Ga, In, Ta$),构成新型的光伏薄膜材料(如ZnAlO[AZO], CuInGaSe₂[CIGS], CuInSe₂等)。目前市场上具有规模生产的太阳能电池平均效率约在15%左右的新颖太阳能电池为CdTe和CIGS电池。因此该类材料具有广阔的应用前景和巨大的商业潜在价值。

[0006] 然而,该类材料仍然需要提高光电转化效率,降低制备材料的成本,如果进行大规模生产,势必会显著影响其生产结构、成本和价格以及整个产业链可持续发展的周期等。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,本发明方法简便,工艺条件温和,生产成本低,可重复性好,能满足工业化要求,产品薄膜结构均一,致密效果好,活性高。

[0008] 一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其制备方法如下:

[0009] 步骤1,将铜盐放入至反应釜中,加入溶剂与催化剂,搅拌均匀得到铜液;

[0010] 步骤2,将硫化物缓慢加入至无水乙醇中,搅拌均匀,加入稳定剂,得到硫液;

[0011] 步骤3,将硫液缓慢滴加至铜液中,搅拌均匀,得到混合液,密封静置2-5h;

[0012] 步骤4,将EDTA缓慢滴加至混合液中,并形成曝气反应3-5h,得到络合液;

[0013] 步骤5,将氧化钪加入至络合液中,搅拌均匀,然后进行水浴超声反应2-4h;

[0014] 步骤6,将超声反应后的络合液中加入引发剂,进行回流曝气还原反应3-5h;

[0015] 步骤7,将还原反应后的还原液加入分散剂,并进行恒温蒸馏反应,即可得到光伏薄膜材料。

[0016] 所述制备方法中的原料配方如下:

[0017] 铜盐13-15份、催化剂1-5份、溶剂30-40份、硫化物13-17份、无水乙醇20-40份、稳定剂2-4份、EDTA15-20份、氧化钼1-3份、引发剂2-4份、分散剂3-7份。

[0018] 所述铜盐采用氯化铜或醋酸铜。

[0019] 所述催化剂采用乙酸或甲酸。

[0020] 所述溶剂采用乙酸乙酯、异丙醇或正丙醇。

[0021] 所述硫化物采用硫代乙醚或硫代乙酰胺。

[0022] 所述稳定剂采用乙酰丙酮。

[0023] 所述引发剂采用异丙苯过氧化氢/四乙烯亚胺或过氧化苯甲酰/N,N-二甲基苯胺。

[0024] 所述分散剂采用聚乙烯吡咯烷酮或聚烯酰胺。

[0025] 所述步骤3中的硫液滴加速度为20-30mL/min,所述搅拌速度为500-1000r/min,所述密封静置压力为0.8-1.4MPa,所述静置温度为60-70℃。

[0026] 所述步骤4中的EDTA滴加速度为10-20mL/min,所述曝气反应采用气体为氩气或氮气,所述曝气气体流速为15-30mL/min,所述曝气反应温度为室温。

[0027] 所述步骤5中的水浴超声反应的温度不高于60℃,所述超声时间为1.0-1.5min,超声间隔时间为0.3-0.7min,所述超声频率为30-80kHz。

[0028] 所述步骤6中的回流曝气气体为氢气与硫化氢混合气体,所述硫化氢的含量为30-60%,所述回流曝气的流速为0.4-1.1MPa,所述还原反应温度为60-80℃。

[0029] 所述步骤7中的恒温蒸馏反应的温度为80-90℃,所述恒温蒸馏反应后的反应液体积是还原液的20-40%。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0031] 1、本发明方法简便,工艺条件温和,生产成本低,可重复性好,能满足工业化要求,产品薄膜结构均一,致密效果好,活性高。

[0032] 2、本发明制备的材料具有优良的低光反射率及极好的光捕获能力,同时结构稳定,带隙得到改善,在光催化及太阳能光伏电池领域有很好的应用前景。

[0033] 3、本发明采用铜盐与硫化物形成反应液,经EDTA络合形成结构稳定的络合硫铜化物,并与氧化钼水浴超声反应,完全形成均质混合物,具有分散性好,均匀性佳,制备材料活性中心均匀分布,薄膜性能稳定。

[0034] 4、本发明采用曝气回流的方式进行还原反应,不仅能够还原硫化铜形成硫化亚铜,并且提高反应的完全性,反应程度高达96%以上,保护氧化钼不受还原影响,保证了活性中心的稳定性,改善光伏性能。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本发明做进一步描述:

[0036] 实施例1

[0037] 一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其制备方法如下:

[0038] 步骤1,将铜盐放入至反应釜中,加入溶剂与催化剂,搅拌均匀得到铜液;
[0039] 步骤2,将硫化物缓慢加入至无水乙醇中,搅拌均匀,加入稳定剂,得到硫液;
[0040] 步骤3,将硫液缓慢滴加至铜液中,搅拌均匀,得到混合液,密封静置2h;
[0041] 步骤4,将EDTA缓慢滴加至混合液中,并形成曝气反应3h,得到络合液;
[0042] 步骤5,将氧化钼加入至络合液中,搅拌均匀,然后进行水浴超声反应2h;
[0043] 步骤6,将超声反应后的络合液中加入引发剂,进行回流曝气还原反应3h;
[0044] 步骤7,将还原反应后的还原液加入分散剂,并进行恒温蒸馏反应,即可得到光伏薄膜材料。

[0045] 所述制备方法中的原料配方如下:

[0046] 铜盐13份、催化剂1份、溶剂30份、硫化物13份、无水乙醇20份、稳定剂2份、EDTA15份、氧化钼1份、引发剂2份、分散剂3份。

[0047] 所述铜盐采用氯化铜。

[0048] 所述催化剂采用乙酸。

[0049] 所述溶剂采用乙酸乙酯。

[0050] 所述硫化物采用硫代乙醚。

[0051] 所述稳定剂采用乙酰丙酮。

[0052] 所述引发剂采用异丙苯过氧化氢/四乙烯亚胺。

[0053] 所述分散剂采用聚乙烯吡咯烷酮。

[0054] 所述步骤3中的硫液滴加速度为20mL/min,所述搅拌速度为500r/min,所述密封静置压力为0.8MPa,所述静置温度为60℃。

[0055] 所述步骤4中的EDTA滴加速度为10mL/min,所述曝气反应采用气体为氩气,所述曝气气体流速为15mL/min,所述曝气反应温度为室温。

[0056] 所述步骤5中的水浴超声反应的温度60℃,所述超声时间为1.0min,超声间隔时间为0.3min,所述超声频率为30kHz。

[0057] 所述步骤6中的回流曝气气体为氢气与硫化氢混合气体,所述硫化氢的含量为30%,所述回流曝气的流速为0.4MPa,所述还原反应温度为60℃。

[0058] 所述步骤7中的恒温蒸馏反应的温度为80℃,所述恒温蒸馏反应后的反应液体积是还原液的20%。

[0059] 实施例2

[0060] 一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其制备方法如下:

[0061] 步骤1,将铜盐放入至反应釜中,加入溶剂与催化剂,搅拌均匀得到铜液;

[0062] 步骤2,将硫化物缓慢加入至无水乙醇中,搅拌均匀,加入稳定剂,得到硫液;

[0063] 步骤3,将硫液缓慢滴加至铜液中,搅拌均匀,得到混合液,密封静置5h;

[0064] 步骤4,将EDTA缓慢滴加至混合液中,并形成曝气反应5h,得到络合液;

[0065] 步骤5,将氧化钼加入至络合液中,搅拌均匀,然后进行水浴超声反应4h;

[0066] 步骤6,将超声反应后的络合液中加入引发剂,进行回流曝气还原反应5h;

[0067] 步骤7,将还原反应后的还原液加入分散剂,并进行恒温蒸馏反应,即可得到光伏薄膜材料。

[0068] 所述制备方法中的原料配方如下:

[0069] 铜盐15份、催化剂5份、溶剂40份、硫化物17份、无水乙醇40份、稳定剂4份、EDTA20份、氧化钼3份、引发剂4份、分散剂7份。

[0070] 所述铜盐采用醋酸铜。

[0071] 所述催化剂采用甲酸。

[0072] 所述溶剂采用异丙醇。

[0073] 所述硫化物采用硫代乙酰胺。

[0074] 所述稳定剂采用乙酰丙酮。

[0075] 所述引发剂采用过氧化苯甲酰/N,N-二甲基苯胺。

[0076] 所述分散剂采用聚烯酰胺。

[0077] 所述步骤3中的硫液滴加速度为30mL/min,所述搅拌速度为1000r/min,所述密封静置压力为1.4MPa,所述静置温度为70℃。

[0078] 所述步骤4中的EDTA滴加速度为20mL/min,所述曝气反应采用气体为氢气,所述曝气气体流速为30mL/min,所述曝气反应温度为室温。

[0079] 所述步骤5中的水浴超声反应的温度40℃,所述超声时间为1.5min,超声间隔时间为0.7min,所述超声频率为80kHz。

[0080] 所述步骤6中的回流曝气气体为氢气与硫化氢混合气体,所述硫化氢的含量为60%,所述回流曝气的流速为1.1MPa,所述还原反应温度为80℃。

[0081] 所述步骤7中的恒温蒸馏反应的温度为90℃,所述恒温蒸馏反应后的反应液体积是还原液的40%。

[0082] 实施例3

[0083] 一种稀土掺杂的光伏薄膜材料,其制备方法如下:

[0084] 步骤1,将铜盐放入至反应釜中,加入溶剂与催化剂,搅拌均匀得到铜液;

[0085] 步骤2,将硫化物缓慢加入至无水乙醇中,搅拌均匀,加入稳定剂,得到硫液;

[0086] 步骤3,将硫液缓慢滴加至铜液中,搅拌均匀,得到混合液,密封静置3h;

[0087] 步骤4,将EDTA缓慢滴加至混合液中,并形成曝气反应4h,得到络合液;

[0088] 步骤5,将氧化钼加入至络合液中,搅拌均匀,然后进行水浴超声反应3h;

[0089] 步骤6,将超声反应后的络合液中加入引发剂,进行回流曝气还原反应4h;

[0090] 步骤7,将还原反应后的还原液加入分散剂,并进行恒温蒸馏反应,即可得到光伏薄膜材料。

[0091] 所述制备方法中的原料配方如下:

[0092] 铜盐14份、催化剂3份、溶剂35份、硫化物15份、无水乙醇35份、稳定剂3份、EDTA17份、氧化钼2份、引发剂3份、分散剂5份。

[0093] 所述铜盐采用氯化铜。

[0094] 所述催化剂采用乙酸。

[0095] 所述溶剂采用正丙醇。

[0096] 所述硫化物采用硫代乙醚。

[0097] 所述稳定剂采用乙酰丙酮。

[0098] 所述引发剂采用异丙苯过氧化氢/四乙烯亚胺。

[0099] 所述分散剂采用聚乙烯吡咯烷酮。

[0100] 所述步骤3中的硫液滴加速度为25mL/min,所述搅拌速度为800r/min,所述密封静置压力为1.1MPa,所述静置温度为65℃。

[0101] 所述步骤4中的EDTA滴加速度为15mL/min,所述曝气反应采用气体为氩气,所述曝气气体流速为20mL/min,所述曝气反应温度为室温。

[0102] 所述步骤5中的水浴超声反应的温度为50℃,所述超声时间为1.3min,超声间隔时间为0.5min,所述超声频率为50kHz。

[0103] 所述步骤6中的回流曝气气体为氢气与硫化氢混合气体,所述硫化氢的含量为50%,所述回流曝气的流速为0.8MPa,所述还原反应温度为70℃。

[0104] 所述步骤7中的恒温蒸馏反应的温度为85℃,所述恒温蒸馏反应后的反应液体积是还原液的30%。

[0105] 实施例1-3的性能检测效果如下:

[0106]

项目	实施例1	实施例2	实施例3
薄膜厚度	890nm	1000nm	450nm
有效光谱区	400-1000nm	400-1000nm	360-1100nm
光电转化率	18%	20%	25%

[0107] 以上所述仅为本发明的一实施例,并不限制本发明,凡采用等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案,均落在本发明的保护范围内。