



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104134711 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201410342998. 3

(22) 申请日 2014. 07. 18

(71) 申请人 中国电子科技集团公司第四十八研究所

地址 410111 湖南省长沙市天心区新开铺路1025号

(72) 发明人 陆运章 刘文峰 杨晓生

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

代理人 马强 周栋

(51) Int. Cl.

H01L 31/0256(2006. 01)

H01L 31/04(2014. 01)

H01L 31/18(2006. 01)

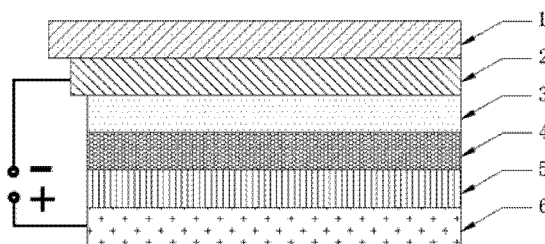
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种钙钛矿太阳能电池及其溶液法制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钙钛矿太阳能电池及其溶液法制备方法。该钙钛矿太阳能电池包括依次层叠的衬底、透明电极、电子传输层、吸光层、空穴传输层和顶电极，其中：所述吸光层为具有钙钛矿结构的光伏材料吸光层。其电子传输层、钙钛矿材料吸光层和空穴传输层均可在低温(200℃以下)的空气环境下实现溶液法制备，尤其是电子传输层不需要高温(450℃以上)处理或合成的纳米颗粒，有利于简化工艺流程，降低成本，提高电池的制备效率，实现规模化生产。



1. 一种钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述电池由上至下依次为衬底(1)、透明电极层(2)、电子传输层(3)、吸光层(4)、空穴传输层(5)和顶电极层(6)。

2. 如权利要求1所述的太阳能电池,其特征在于,所述衬底(1)材料为玻璃或柔性塑料;所述透明电极层(2)材料为ITO或FTO;所述电子传输层(3)材料为电子传输材料;所述吸光层(4)材料为钙钛矿结构光伏材料;所述空穴传输层(5)材料为空穴传输材料;所述顶电极层(6)为金属电极。

3. 如权利要求2所述的太阳能电池,其特征在于,所述电子传输材料为金属氧化物;所述钙钛矿结构光伏材料为 ABX_3 型晶体结构的有机无机杂化钙钛矿;所述空穴传输材料为有机材料或无机材料。

4. 如权利要求3所述的太阳能电池,其特征在于,所述金属氧化物为 TiO_2 或 ZnO 。

5. 如权利要求3所述的太阳能电池,其特征在于,所述空穴传输材料中有机材料为Spiro-MeOTAD,无机材料为 NiO_x 、 MoO_x 或 V_2O_5 中的一种或多种,所述 NiO_x 中的 x 为 $1 \sim 1.5$,所述 MoO_x 中的 x 为 $2 \sim 3$ 。

6. 如权利要求1所述的太阳能电池,其特征在于,所述电子传输层厚度为 $30 \sim 60nm$;所述吸光层厚度为 $300 \sim 400nm$;所述空穴传输层厚度为 $100 \sim 200nm$;所述顶电极层厚度为 $60 \sim 150nm$ 。

7. 如权利要求1至6任一项所述太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1)在透明电极层上涂布电子传输层前驱体溶液,电子传输层前驱体溶于 $200^\circ C$ 以下水解形成致密薄膜,制得厚度为 $30 \sim 60nm$ 的电子传输层;

(2)采用溶有 PbI_2 的二甲基甲酰胺溶液和溶有 CH_3NH_3I 的异丙醇溶液在电子传输层上沉积钙钛矿结构光伏材料,制得厚度为 $300 \sim 400nm$ 的吸光层;

(3)在吸光层表面涂布空穴传输材料,形成厚度为 $100 \sim 200nm$ 的空穴传输层;

(4)在空穴传输层上采用真空热蒸镀金属电极法沉积厚度为 $60 \sim 150nm$ 的顶电极层。

一种钙钛矿太阳能电池及其溶液法制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,特别是涉及一种钙钛矿太阳能电池及其溶液法制备方法。

背景技术

[0002] 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,又称为光伏电池。随着太阳能发电作为一种清洁能源得到越来越广泛应用,对太阳能电池的制备工艺等指标要求更为简单快捷。普通太阳能电池的制备工艺大多以单晶硅或多晶硅作为太阳光吸收材料的晶体硅太阳能电池。由于该类型电池存在制备工艺流程长,制备过程能耗高和制备设备昂贵等缺点,容易出现电池片生产周期长、高投入低产出的问题。

[0003] 钙钛矿太阳能电池是一类新兴的太阳能电池,主要是利用类似 ABX_3 ($A=CH_3NH_3^+$ 等; $B=Pb^{2+}, Sn^{2+}$ 等; $X=Cl^-, Br^-, I^-$ 等)具有钙钛矿结构的光伏材料来实现光电转换,具有原材料来源广泛、制作工艺简单、价格低、可制备成柔性电池等优点。钙钛矿太阳能电池的基本结构包括衬底、透明电极、电子传输材料、钙钛矿材料吸光层、空穴传输材料和金属电极。钙钛矿太阳能电池将光能转换成电能可以分为三个主要过程:(1)一定能量的光子被吸光层吸收并产生电子空穴对;(2)电子空穴对扩散至吸光材料的界面处时发生电荷分离;(3)电子沿电子传输材料经电极进入外电路,空穴沿空穴传输材料经电极进入外电路,通过负载完成光能向电能的转换。

[0004] 从2009年开始,文献“Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050 - 6051 (2009).”首先报道了钙钛矿材料作为太阳能电池的吸光材料,随着研究的深入,钙钛矿太阳能电池的效率迅速提升。2013年,文献“Burschka, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* 499, 316 - 319 (2013).”与文献“Liu, D., Kelly, T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature photonics* 342, (2013).”分别报道了高效的钙钛矿太阳能电池,大大的提高了钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。这些钙钛矿太阳能电池都是基于溶液法的制备工艺。这种制备工艺操作简单、成本低廉。但上述制备工艺中,存在需制备介孔状氧化钛层(TiO_2 作为电子传输层)或合成纳米颗粒状氧化锌(ZnO)等问题,介孔状 TiO_2 层需进行高温($450^\circ C$ 以上)烧结处理环节,而合成的纳米颗粒状 ZnO 溶液不能长期存放。

发明内容

[0005] 本发明旨在克服现有技术的不足,提供一种钙钛矿太阳能电池及其溶液法制备方法。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供的技术方案为:

所述钙钛矿太阳能电池由上至下依次为衬底、透明电极层、电子传输层、吸光层、空穴传输层和顶电极层。

[0007] 其中,所述衬底材料为玻璃或柔性塑料;所述透明电极层材料为铟锡氧化物(ITO, Indium Tin Oxide)或氟锡氧化物(FTO, Fluorine Doped Tin Oxide);所述电子传输层材料为电子传输材料;所述吸光层材料为钙钛矿结构光伏材料;所述空穴传输层材料为空穴传输材料;所述顶电极层为金属电极。

[0008] 优选地,所述电子传输材料为金属氧化物;所述钙钛矿结构光伏材料为 ABX_3 型晶体结构的有机无机杂化钙钛矿;所述空穴传输材料为有机材料或无机材料。

[0009] 所述金属氧化物为 TiO_2 或 ZnO 。

[0010] 所述空穴传输材料中有机材料为 Spiro-MeOTAD,无机材料为 NiO_x (x 为 $1 \sim 1.5$)、 MoO_x (x 为 $2 \sim 3$) 或 V_2O_5 中的一种或多种。

[0011] 所述电子传输层厚度为 $30 \sim 60nm$;所述吸光层厚度为 $300 \sim 400nm$;所述空穴传输层厚度为 $100 \sim 200nm$;所述顶电极层厚度为 $60 \sim 150nm$ 。

[0012] 上述太阳能电池的制备方法包括以下步骤:

(1)在透明电极层上涂布电子传输层前驱体溶液,电子传输层前驱体溶于 $200^\circ C$ 以下水解形成致密薄膜,制得厚度为 $30 \sim 60nm$ 的电子传输层;

(2)采用溶有 PbI_2 的二甲基甲酰胺溶液和溶有 CH_3NH_3I 的异丙醇溶液在电子传输层上沉积钙钛矿结构光伏材料,制得厚度为 $300 \sim 400nm$ 的吸光层;

(3)在吸光层表面涂布空穴传输材料,形成厚度为 $100 \sim 200nm$ 的空穴传输层;

(4)在空穴传输层上采用真空热蒸镀金属电极法沉积厚度为 $60 \sim 150nm$ 的顶电极层。

[0013] 下面结合原理及有益效果对本发明作进一步说明:

本发明为了改善上述的高温处理等问题以利于将来的产业化,提供了一种钙钛矿太阳能电池的溶液法制备方法。采用本发明方法制备出的钙钛矿太阳能电池,其电子传输层、钙钛矿材料吸光层和空穴传输层均可在空气环境下实现溶液法制备,且不需要高温($450^\circ C$ 以上)处理或合成的纳米颗粒状氧化锌,有利于简化工艺流程,降低成本,提高电池的制备效率,实现规模化生产。

[0014] 适用于本发明钙钛矿太阳能电池的衬底材料有玻璃、柔性塑料(PEN, PET)等透明材料。透明电极的材料可以是铟锡氧化物(ITO, Indium Tin Oxide)、氟锡氧化物(FTO, Fluorine Doped Tin Oxide)等常用的透明电极材料。常采用 ITO 导电玻璃、FTO 导电玻璃或带 ITO 的 PEN 塑料薄膜作为衬底和透明电极,其方块电阻是 $10 \sim 50 \Omega$,透过率在 $80 \sim 90\%$ 。

[0015] 电子传输层中所用电子传输材料常见的为金属氧化物,如 TiO_2 、 ZnO 等。电子传输层是金属氧化物聚集在透明电极上形成的薄膜,一般为厚度在 $10nm \sim 100nm$ 之间的致密层,起到传输电子的作用,同时防止电极与吸光层直接接触。

[0016] 吸光层采用钙钛矿晶体制备,其作用是吸收入射光。本发明器件的单纯的吸光层由钙钛矿材料的晶粒构成,厚度通常在 $100 \sim 500nm$ 。常见的钙钛矿材料主要有类似 ABX_3 ($A=CH_3NH_3^+$ 等; $B=Pb^{2+}$, Sn^{2+} 等; $X=Cl^-, Br^-, I^-$ 等)型晶体结构的有机无机杂化钙钛矿。

[0017] 空穴传输层主要是将空穴传输至顶电极,厚度通常为 $40 \sim 300nm$ 。空穴传输材料一般为具有较高空穴迁移率的材料,可以是有机材料和/或无机材料,有机材料如

Spiro-MeOTAD 等,无机材料如 NiO_x 、 MoO_x 、 V_2O_5 等。

[0018] 顶电极一般采用具有较高功函数的金、银、铜、铝等金属材料,厚度通常为 20 ~ 100nm。可以采用真空镀膜、等离子体喷涂、溅射、喷墨打印以及溶液成膜等制作方法。

[0019] 本发明所述太阳能电池的制备方法包括在洁净的 ITO 导电玻璃先沉积电子传输层的步骤,然后再在电子传输层上制备一层杂化钙钛矿结构 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的步骤,接着在杂化钙钛矿结构 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层上沉积空穴传输层的步骤,最后在空穴传输层上沉积金属电极层的步骤;通过溶液法沉积方法制备电子传输层、吸光层和空穴传输层。

[0020] 在衬底和透明电极上,采用 ZnO 或 TiO_2 前驱体溶液进行表面旋涂制备电子传输层,然后在 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的低温水解形成致密的 ZnO 或 TiO_2 薄膜。其特征在于:在空气环境中, ZnO 或 TiO_2 前驱体溶液可以在 200°C 以下的低温水解形成致密薄膜,无需高温烧结。

[0021] 在电子传输层上,采用溶有 PbI_2 的二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide)溶液在上述衬底上进行表面旋涂,再将衬底浸泡于溶有 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的异丙醇(2-propanol)溶液中,制备吸光层。其特征在于:在空气环境中,吸光层通过溶液法沉积方法制备。

[0022] 在吸光层上,采用溶有 Spiro-OMeTAD 的氯苯(chlorobenzene)溶液,或 NiO_x 或 MoO_x 的前驱体溶液在上述衬底上进行表面旋涂,制备空穴传输层。其特征在于:在空气环境中,空穴传输层通过溶液法沉积方法制备。

[0023] 最后,通过热蒸发或等离子喷涂的方式在上述衬底上沉积 100nm 厚度的银或金电极。

[0024] 目前钙钛矿电池的制备工艺中,通常采用需高温(450°C)烧结处理的介孔状 TiO_2 层或需合成纳米颗粒状 ZnO 等作为电子传输层,或更为复杂的等离子体化学气相沉积方法,而本发明提出溶液法制备工艺在低温的空气环境中就可以完成,有利于简化工艺流程,降低成本,提高电池的制备效率,实现规模化生产。

附图说明

[0025] 图 1 是本发明钙钛矿太阳能电池结构图;其中:1-玻璃;2-ITO;3-电子传输层;4-吸光层;5-空穴传输层;6-金属电极。1、衬底,2、透明电极层,3、电子传输层,4、吸光层,5、空穴传输层,6、顶电极层;

图 2 是在 AM1.5G 光照下,实施例 2 和实施例 3 的钙钛矿材料太阳能电池的伏安特性曲线。其中:圆点曲线为 TiO_2 作为电子传输层时的伏安特性曲线,实心方块曲线为 ZnO 作为电子传输层时的伏安特性曲线。

[0026] 具体实施方式:

实施例 1

参见图 1,所述钙钛矿太阳能电池由上至下依次为衬底 1、透明电极层 2、电子传输层 3、吸光层 4、空穴传输层 5 和顶电极层 6。

[0027] 其中,所述衬底 1 材料为玻璃或柔性塑料;所述透明电极层 2 材料为铟锡氧化物或氟锡氧化物;所述电子传输层 3 材料为电子传输材料;所述吸光层 4 材料为钙钛矿结构光伏材料;所述空穴传输层 5 材料为空穴传输材料;所述顶电极层 6 为金属电极。所述电子传输材料为金属氧化物;所述钙钛矿结构光伏材料为 ABX_3 型晶体结构的有机无机杂化钙钛

矿;所述空穴传输材料为有机材料或无机材料。所述电子传输层厚度为 30 ~ 60nm;所述吸光层厚度为 300 ~ 400nm;所述空穴传输层厚度为 100 ~ 200nm;所述顶电极层厚度为 60 ~ 150nm。

[0028] 实施例 2

实施例 1 所述太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

配制 PbI_2 溶液: PbI_2 的浓度为 1 mol/L,溶剂为二甲基甲酰胺。配制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液:浓度 10 mg/mL,溶于异丙醇中。配制 TiO_2 前驱体溶液:钛酸四丁酯(tetra-n-butyl titanate)按 1:1 的摩尔比与乙醇胺混合后,溶解于 2-甲氧基乙醇溶液中。

[0029] (1) 选择方阻 $15 \Omega / \square$,厚度为 3mm,透过率为 85% 的 ITO 玻璃为衬底材料;

(2) 采用溶液旋涂的方法在衬底上涂布 TiO_2 前驱体溶液,在加热台上 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 低温处理 30min,得到厚度约 30-60nm 的 TiO_2 薄膜作为电子传输层;

(3) 在沉积有电子传输层的衬底上旋涂 PbI_2 溶液,在 70°C 的上烘干后,放入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中浸泡约 40 秒,衬底颜色迅速变为棕黑色,取出后放到干净的异丙醇中,洗去多余的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$,最后放置在 70°C 的加热台上烘 10min,得到厚度为 350nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料的吸光层;

(4) 在吸光层的表面旋涂空穴传输材料 Spiro-MeOTAD (浓度为 0.17 mol/L,溶剂为氯苯),形成厚度约 100-200nm 的空穴传输层;

(5) 采用真空热蒸镀金属电极的方式在空穴传输层上沉积 60-150nm 厚的顶电极层。

[0030] 实施效果:最后进行电池的性能测试,在 $\text{AM1.5}, 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 标准光强的照射下,太阳能电池样品的开路电压 0.98V,短路电流密度 $16.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$,填充因子 0.68,转换效率为 10.79%。

[0031] 实施例 3

实施例 1 所述太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

配制 PbI_2 溶液: PbI_2 的浓度为 1 mol/L,溶剂为二甲基甲酰胺。配制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液:浓度 10 mg/mL,溶于异丙醇中。配制 ZnO 前驱体溶液:醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)按 1:1 的摩尔比与乙醇胺混合后,溶解于 2-甲氧基乙醇溶液中。

[0032] 4、器件功能层的制备,参见图 1,主要包括层叠于玻璃衬底 1 及透明 ITO 电极 2 上的各功能层:电子传输层 3、吸光层 4、空穴传输层 5,以及金属电极 6,制备过程如下:

(1) 选择方阻 $15 \Omega / \square$,厚度为 3mm,透过率为 85% 的 ITO 玻璃为衬底材料;

(2) 采用溶液旋涂的方法在衬底上涂布 TiO_2 前驱体溶液,在加热台上 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 低温处理 30min,得到厚度约 30-60nm 的 TiO_2 薄膜作为电子传输层;

(3) 在沉积有电子传输层的衬底上旋涂 PbI_2 溶液,在 70°C 的上烘干后,放入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中浸泡约 40 秒,衬底颜色迅速变为棕黑色,取出后放到干净的异丙醇中,洗去多余的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$,最后放置在 70°C 的加热台上烘 10min,得到厚度为 350nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料的吸光层;

(4) 在吸光层的表面旋涂空穴传输材料 Spiro-MeOTAD (浓度为 0.17 mol/L,溶剂为氯苯),形成厚度约 100-200nm 的空穴传输层;

(5) 采用真空热蒸镀金属电极的方式在空穴传输层上沉积 60-150nm 厚的顶电极层。

[0033] 实施效果:最后进行电池的性能测试,在 $\text{AM1.5}, 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 标准光强的照射下,

太阳电池样品的开路电压 0.97V, 短路电流密度 15.8 mA/cm^2 , 填充因子 0.66, 转换效率为 10.11%。

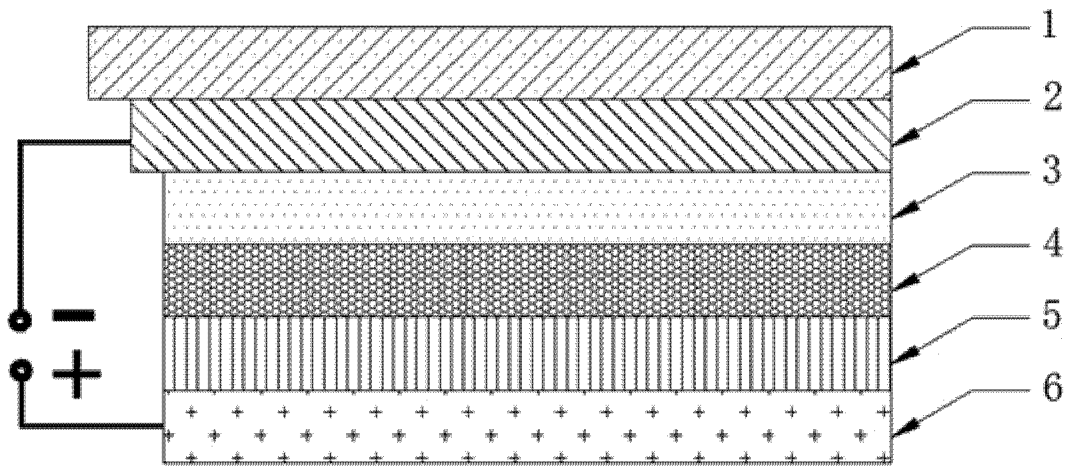


图 1

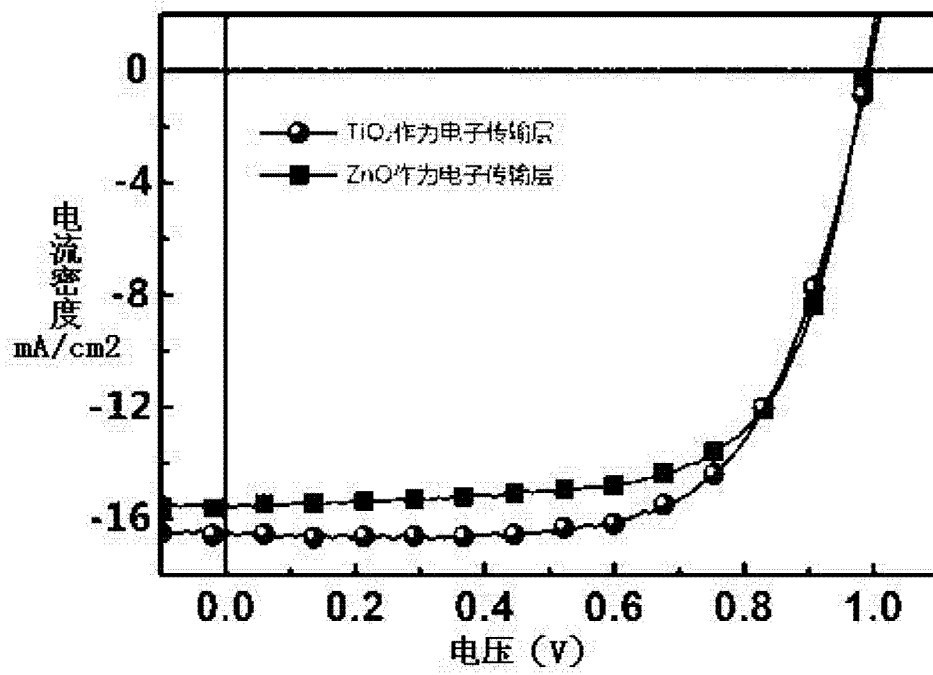


图 2