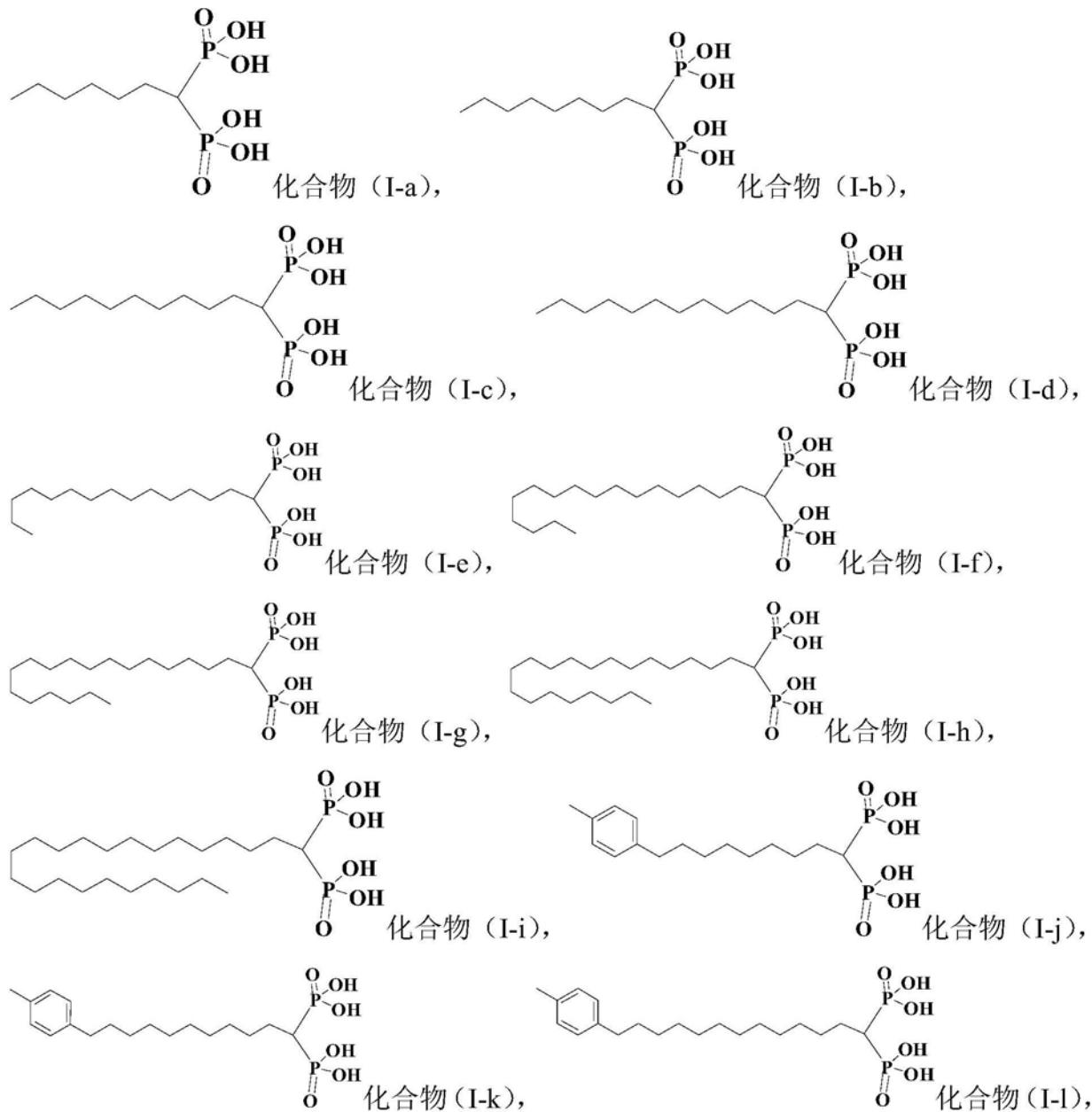
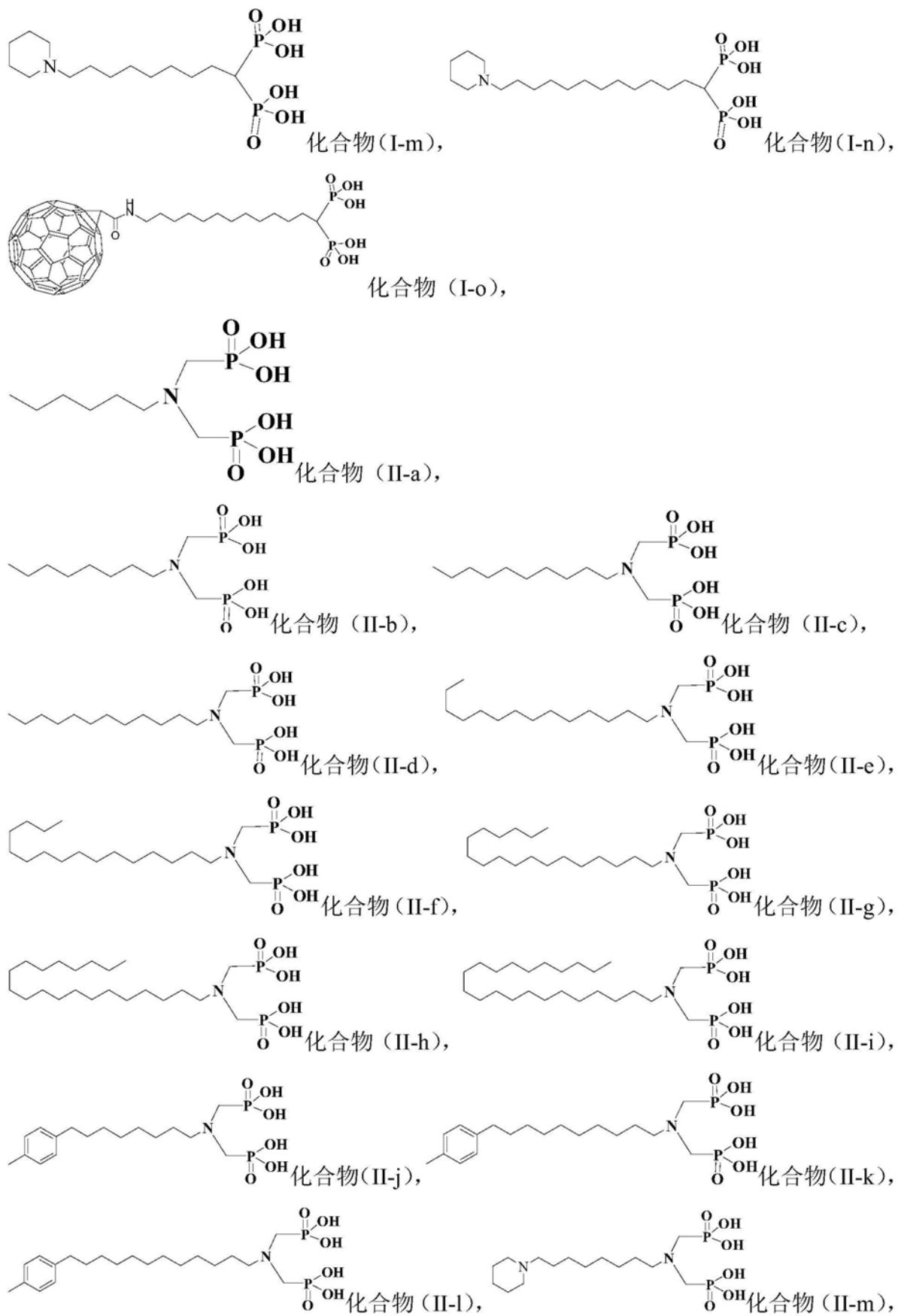


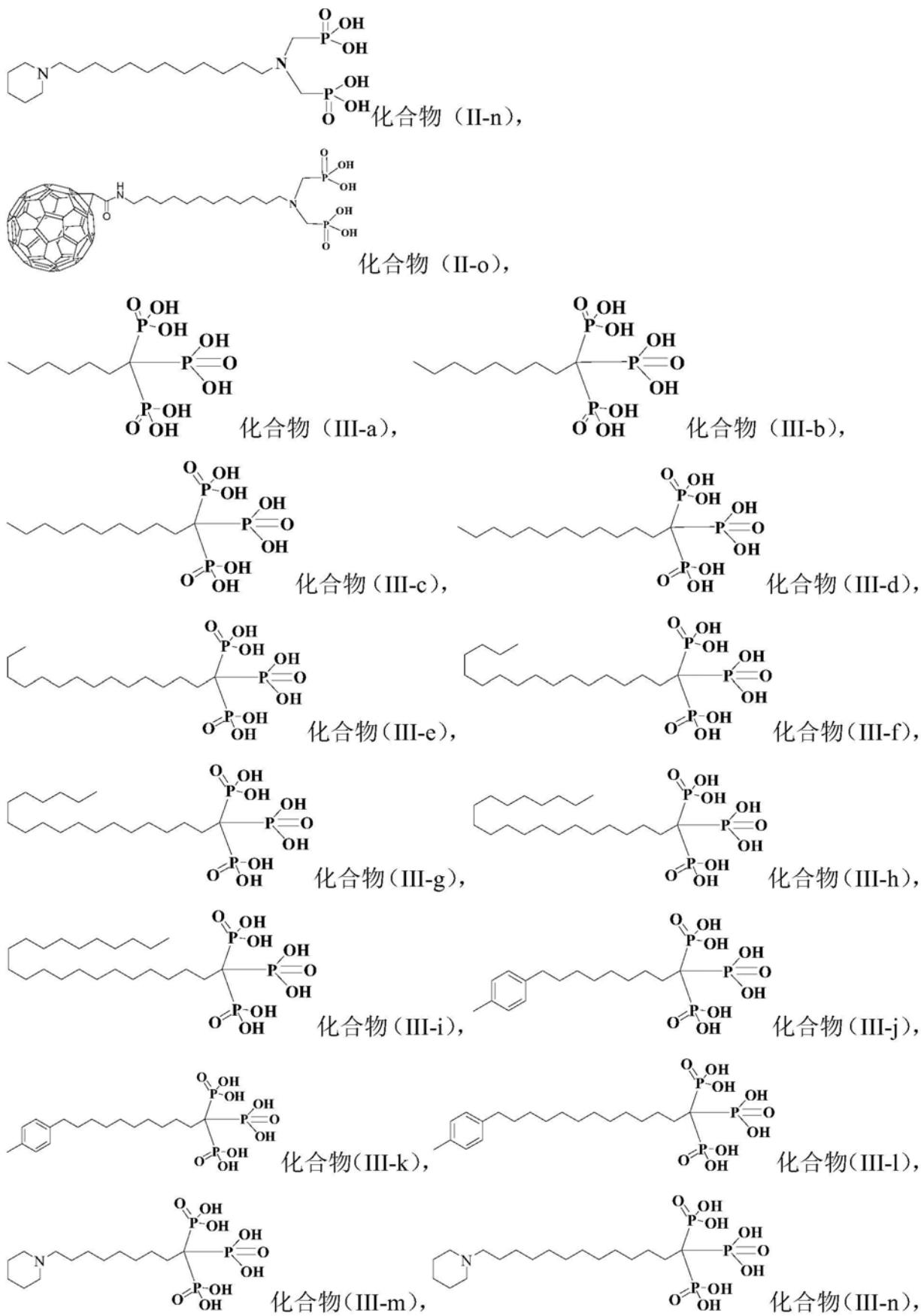


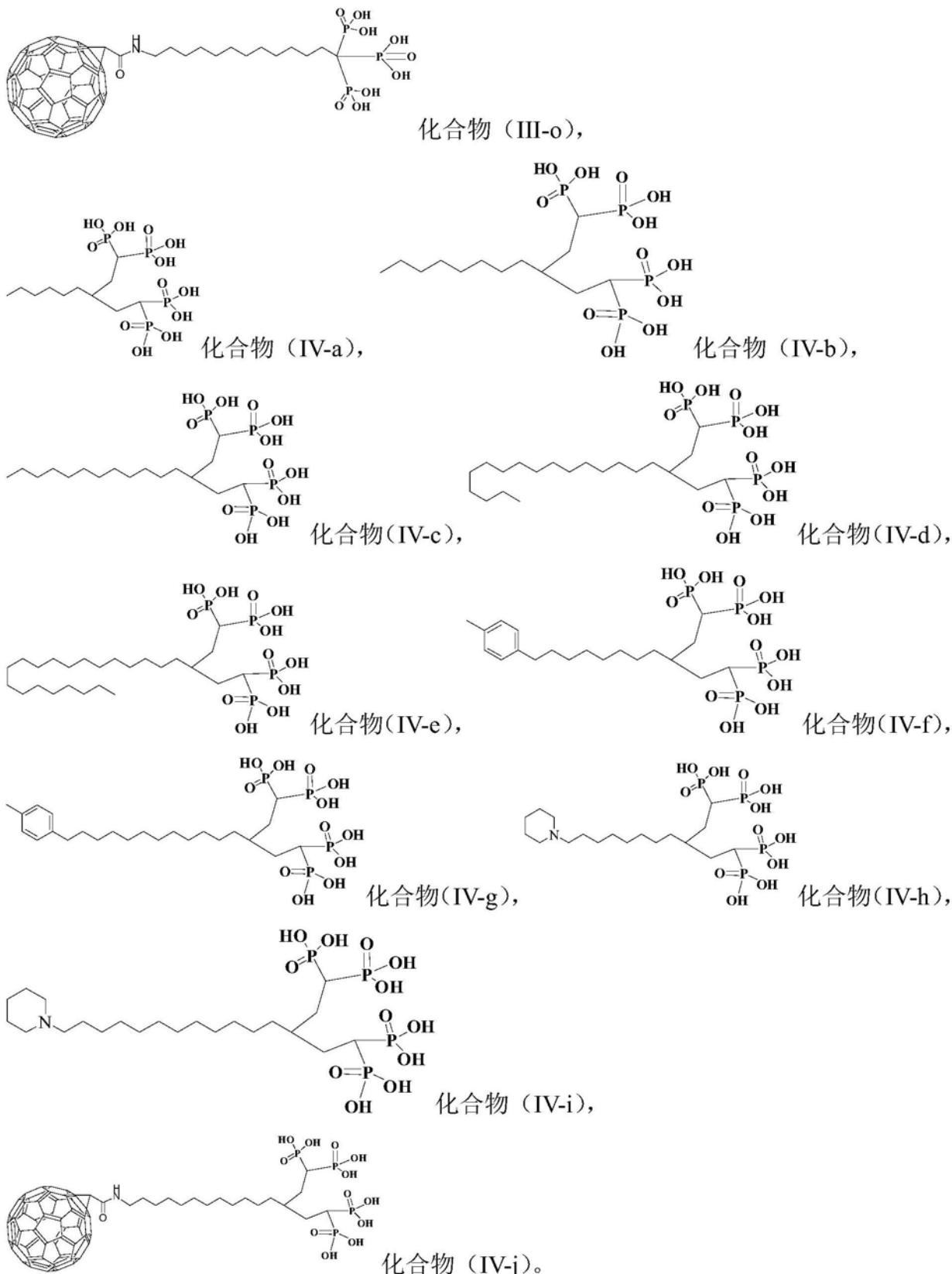
1. 一种有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜，该薄膜中含有结构通式为(B)<sub>x</sub>(M)1-xPbX<sub>3</sub>的物质和式(1)所示的有机膦酸类化合物，

其中，在(B)<sub>x</sub>(M)1-xPbX<sub>3</sub>中，B为甲胺和/或甲脒，M为Cs，X为卤素，x大于0且小于等于1；所述式(1)所示的有机膦酸类化合物为选自以下化合物中的至少一种：









2. 一种制备权利要求1所述的有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜的方法，包括：

(1) 在溶剂存在下,将B源、M源与Pd源接触,得到第一混合物溶液,所述B源为甲胺的卤化盐和/或甲脒的卤化盐;

- (2) 将所述第一混合物溶液涂覆在基片上并且进行退火处理,形成第一薄膜;
- (3) 将含有所述式(1)所示的有机膦酸类化合物的溶液涂覆在所述第一薄膜上。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,在步骤(1)中,所述M源和所述Pd源的用量之和与所述B源的摩尔比为(0.3~3):1。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述M源为Cs的卤盐。
5. 根据权利要求2所述的方法,其中,B源、M源与Pd源接触的条件包括:温度为20~100℃,时间为4~24h。
6. 根据权利要求3-5中任意一项所述的方法,其中,在步骤(3)中,含有所述式(1)所示的有机膦酸类化合物的溶液的用量使得由步骤(3)制备得到的薄膜中的有机膦酸类化合物的含量为0.1~10重量%。

## 有机膦酸类化合物的应用和钙钛矿太阳能电池薄膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池薄膜领域,具体地,涉及有机膦酸类化合物在制备钙钛矿太阳能电池薄膜中的应用、一种有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 基于卤代物的钙钛矿具有优异的光吸收能力、可观的双极性载流子迁移率、超长电子-空穴扩散长度的特点,逐渐成为当今光电伏领域内最重要的研究热点之一。2012年,韩国Nam-Gyu Park小组(Sci. Rep., 2, 591/1-591/7, 2012)和英国Snaith小组(Scinece, 338, 643-647, 2012)分别报道了基于钙钛矿的敏化固态介孔太阳电池和介孔超结构杂化太阳能电池,效率分别达到了9.7%和10.9%。2015年,韩国Yang小组(Scinece, 348, 1234-1237, 2015)转化效率达到了20%。

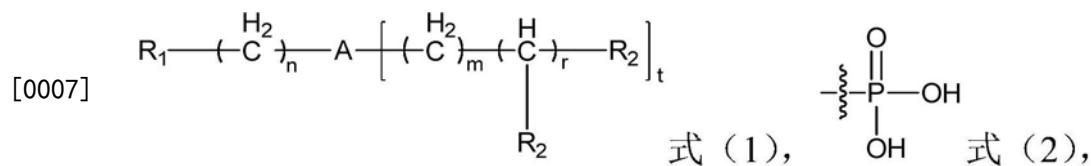
[0003] 虽然,钙钛矿太阳能电池器件光电转换效率的最高纪录不断被刷新,但是,关于钙钛矿太阳能电池稳定性的研究报道比较缺乏(J. Mater. Chem. A., 3, 8970-8980, 2015)。钙钛矿太阳能电池稳定性问题已经成为制约钙钛矿太阳能电池继续发展的瓶颈。例如钙钛矿太阳能电池在水氧气氛、温度变化、湿法制备、紫外光照等不同敏感环境条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性问题。

[0004] 目前的卤代物钙钛矿主要有有机-无机金属化合物甲胺铅碘( $\text{CH}_3\text{N}_3\text{PbX}_3$ , X为Cl/Br/I中的一种或多种),甲胺铅碘的主要合成成分卤化甲胺( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ )遇水极易水解,导致甲胺铅碘钙钛矿性能极不稳定,这在很大程度上限制了钙钛矿电池的发展。因此,利用有机或无机材料对钙钛矿进行修饰,使之能够更好的应用于钙钛矿电池,变成为一种技术趋势。

### 发明内容

[0005] 本发明的发明人在研究中发现本发明的式(1)所示的有机膦酸类化合物能够作为钙钛矿电池的修饰材料,在提高钙钛矿电池光电转化效率的同时,增加钙钛矿电池的稳定性。

[0006] 本发明首先提供了一种式(1)所示的有机膦酸类化合物在制备钙钛矿太阳能电池薄膜中的应用,



[0008] 其中,在式(1)中,

[0009]  $\text{R}_1$ 为H、取代的C<sub>1-60</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>2-60</sub>的烯基、取代或未取代的C<sub>2-60</sub>的炔基、取代或未取代的C<sub>3-16</sub>的环烷基、取代或未取代的C<sub>3-16</sub>的环烯基、取代或未取代的C<sub>6-60</sub>的

芳基、吡咯烷基、哌嗪基、哌啶基、吗啉基、羧基碳上连有石墨烯基的酰胺基或羧基碳上连有富勒烯基的酰胺基，且其中的取代基为卤素、C<sub>1-4</sub>的烷基中的至少一种；

[0010] A为C或N；

[0011] R<sub>2</sub>为式(2)所示的磷酸基；

[0012] n为0-30的整数；

[0013] m为0-4的整数；

[0014] r为0或1；

[0015] t为1-3的整数。

[0016] 本发明的“取代的C<sub>1-60</sub>的烷基”表示包括取代基在内的R<sub>1</sub>为碳原子总数为1-60的烷基；取代的C<sub>1-30</sub>的烷基有相似定义。

[0017] 本发明的“取代或未取代的C<sub>2-60</sub>的烯基”表示包括任选存在的取代基在内的R<sub>1</sub>为碳原子总数为2-60的烯基，其中含有至少一个烯基；取代或未取代的C<sub>2-30</sub>的烯基有相似定义。

[0018] 本发明的“取代或未取代的C<sub>2-60</sub>的炔基”表示包括任选存在的取代基在内的R<sub>1</sub>为碳原子总数为2-60的炔基，其中含有至少一个炔基；取代或未取代的C<sub>2-30</sub>的炔基有相似定义。

[0019] 本发明的“取代或未取代的C<sub>3-16</sub>的环烷基”表示包括任选存在的取代基在内的R<sub>1</sub>为碳原子总数为3-16的环烷基，形成环的碳原子均为饱和碳原子；取代或未取代的C<sub>3-8</sub>的环烷基有相似定义。

[0020] 本发明的“取代或未取代的C<sub>3-16</sub>的环烯基”表示包括任选存在的取代基在内的R<sub>1</sub>为碳原子总数为3-16的环烯基，且形成环的碳原子中至少有两个碳原子一起形成烯键；取代或未取代的C<sub>3-8</sub>的环烯基有相似定义。

[0021] 本发明的“取代或未取代的C<sub>6-60</sub>的芳基”表示包括任选存在的取代基在内的R<sub>1</sub>为碳原子总数为6-60的芳基，且其中含有芳香基团；取代或未取代的苯基有相似定义。

[0022] 优选地，在式(1)中，

[0023] R<sub>1</sub>为取代的C<sub>1-30</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>2-30</sub>的烯基、取代或未取代的C<sub>2-30</sub>的炔基、取代或未取代的C<sub>3-8</sub>的环烷基、取代或未取代的C<sub>3-8</sub>的环烯基、取代或未取代的苯基、吡咯烷基、哌嗪基、哌啶基、吗啉基、羧基碳上连有石墨烯基的酰胺基或羧基碳上连有富勒烯基的酰胺基，且其中的取代基为氯、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基中的至少一种；

[0024] A为C或N；

[0025] R<sub>2</sub>为式(2)所示的磷酸基；

[0026] n为1-20的整数；

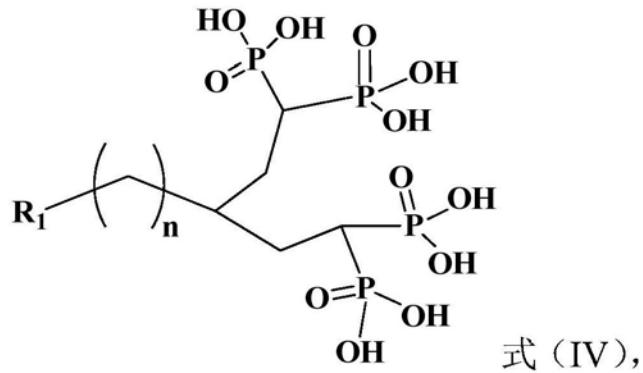
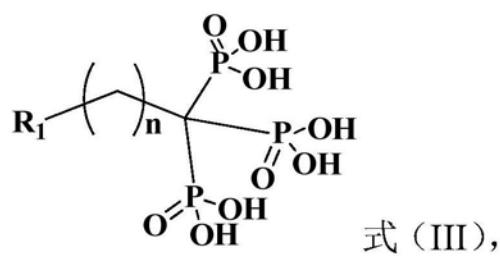
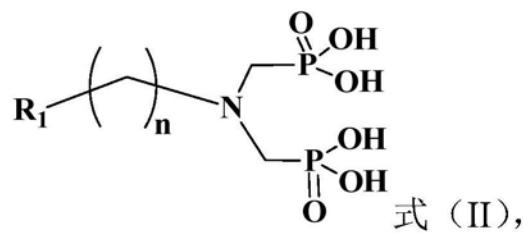
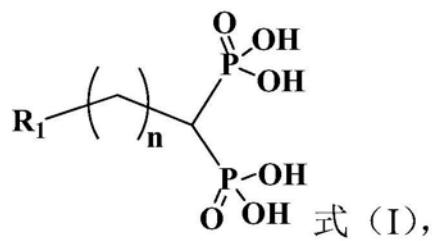
[0027] m为0-3的整数；

[0028] r为0或1；

[0029] t为1-3的整数。

[0030] 更优选地，所述式(1)所示的有机磷酸类化合物选自式(I)、式(II)、式(III)和式(IV)所示化合物中的至少一种：

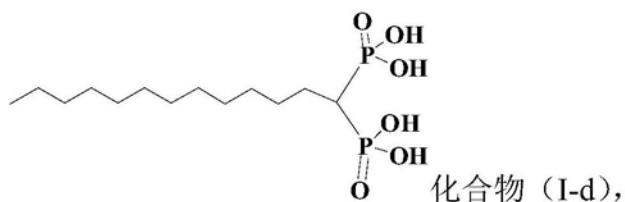
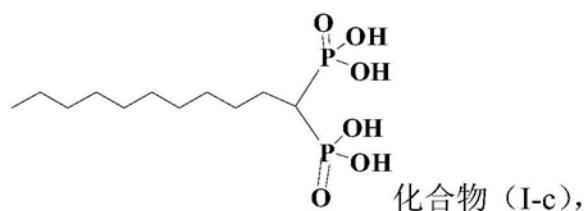
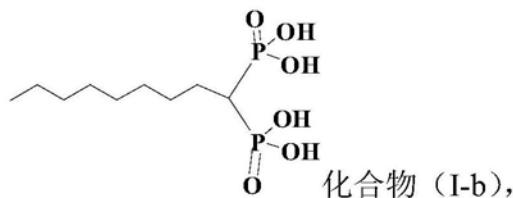
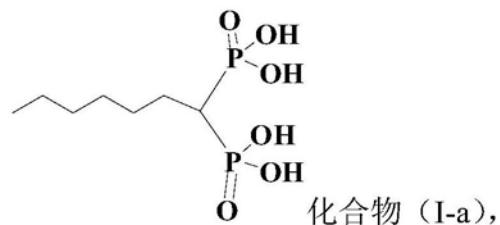
[0031]



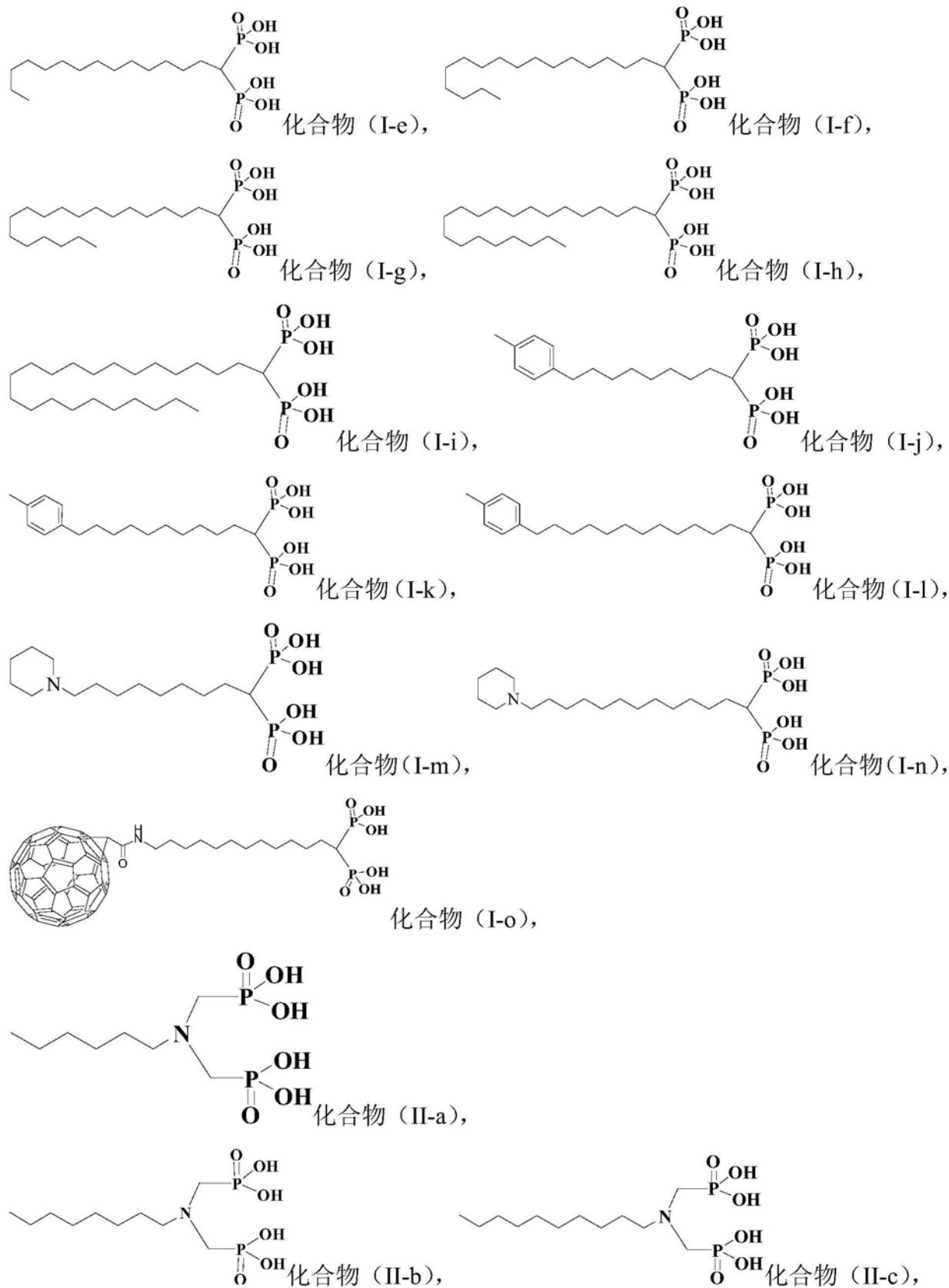
[0032] 其中,式(I)、式(II)、式(III)和式(IV)中的R<sub>1</sub>和n的定义分别与本发明的前述相应定义相同。

[0033] 根据一种优选的具体实施方式,所述式(I)所示的有机膦酸类化合物为选自以下化合物中的至少一种:

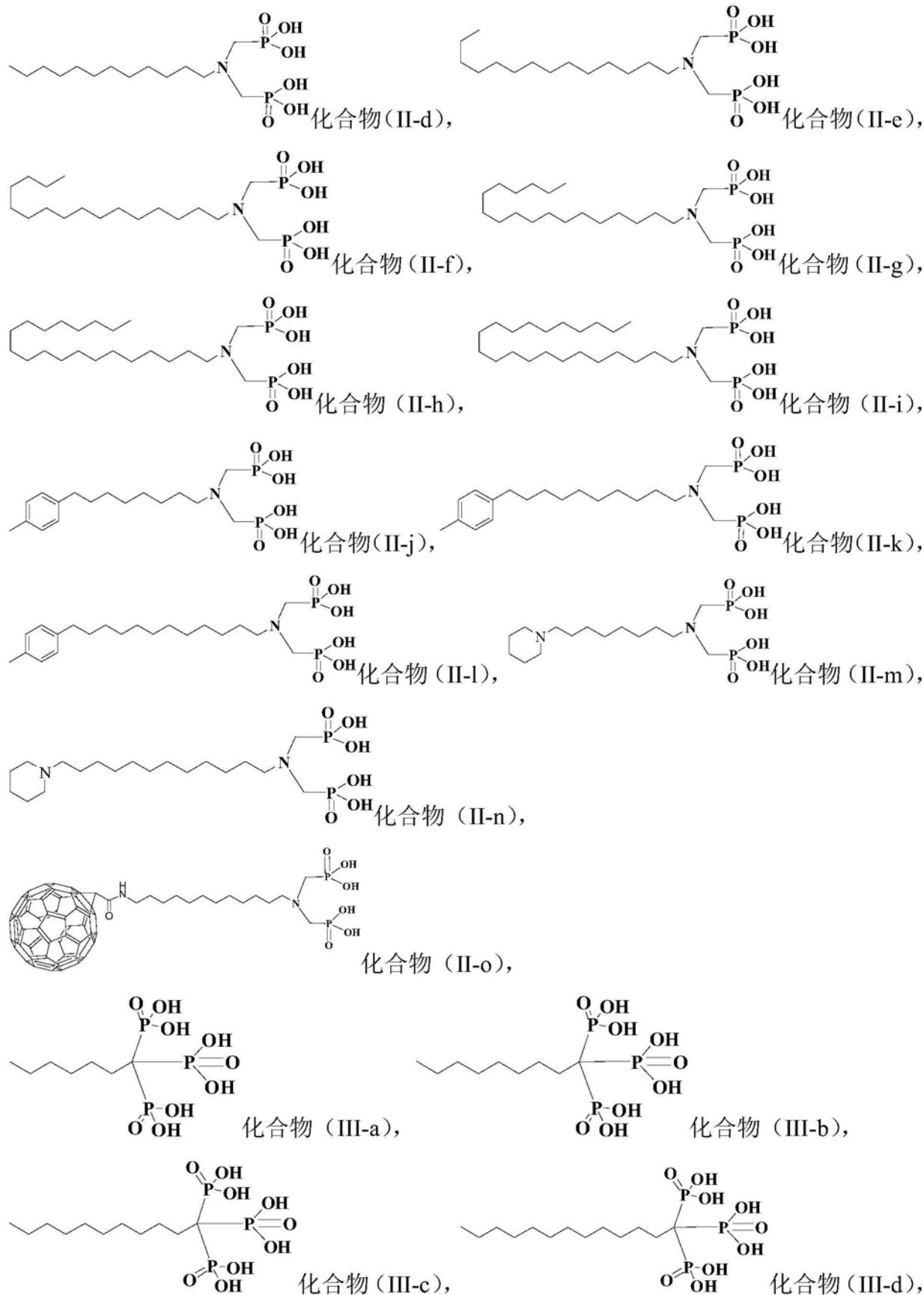
[0034]



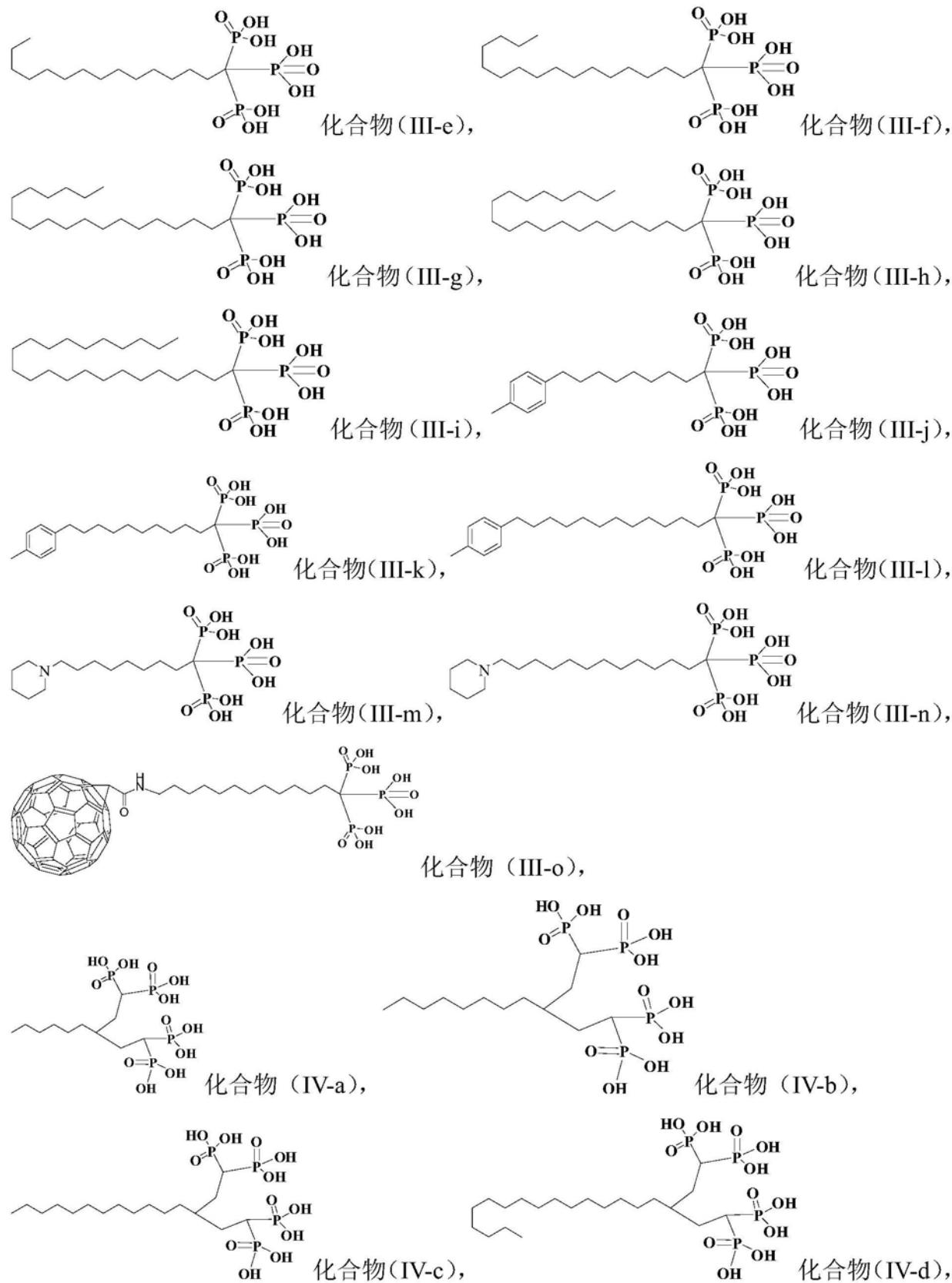
[0035]



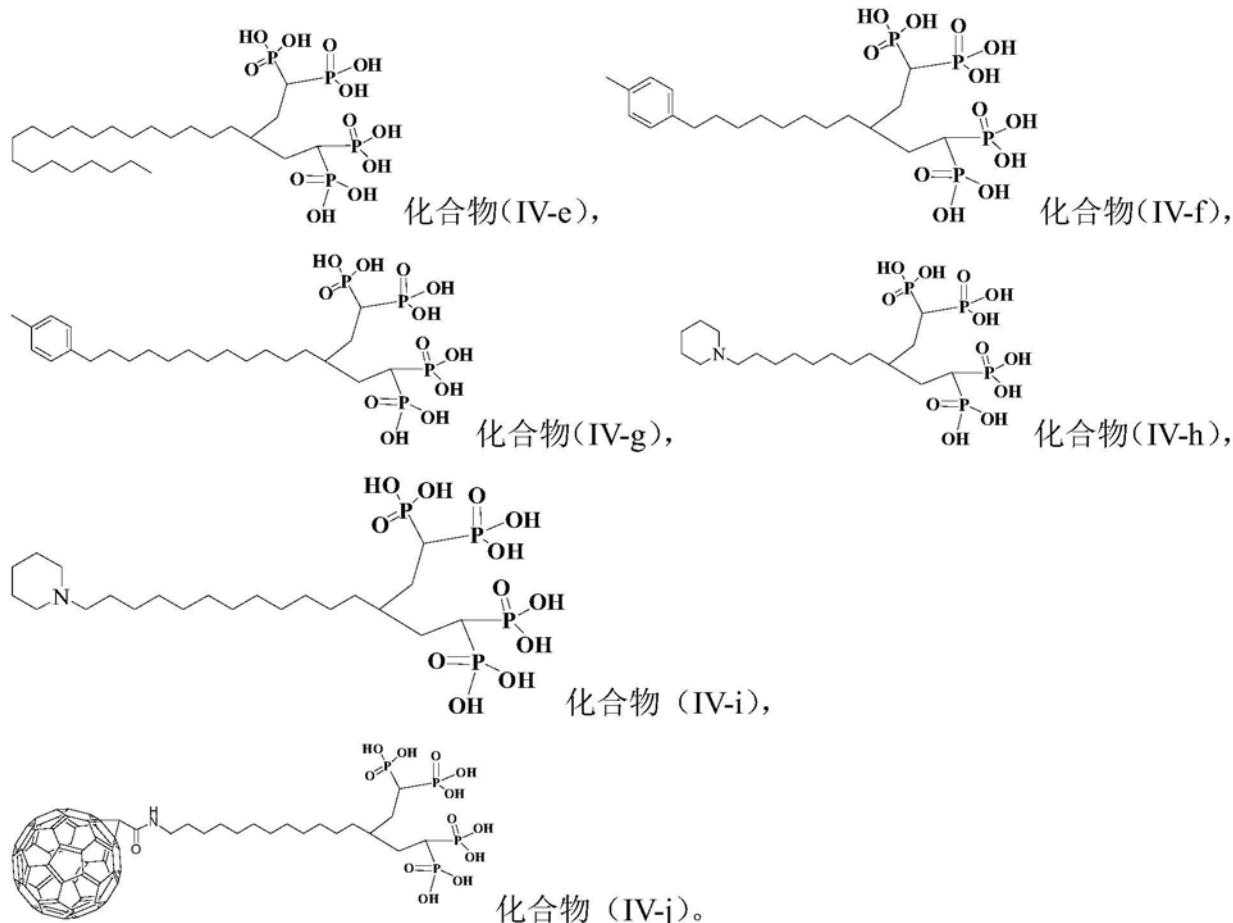
[0036]



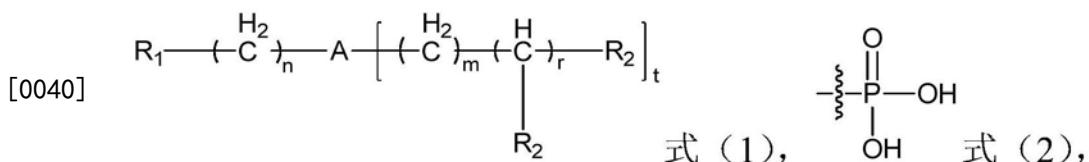
[0037]



[0038]



[0039] 本发明还请求保护一种式(1)所示的有机膦酸类化合物，



[0041] 其中，在式(1)中，

[0042]  $\text{R}_1$ 为H、取代的C<sub>1-60</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>2-60</sub>的烯基、取代或未取代的C<sub>2-60</sub>的炔基、取代或未取代的C<sub>3-16</sub>的环烷基、取代或未取代的C<sub>3-16</sub>的环烯基、取代或未取代的C<sub>6-60</sub>的芳基、吡咯烷基、哌嗪基、哌啶基、吗啉基、羧基碳上连有石墨烯基的酰胺基或羧基碳上连有富勒烯基的酰胺基，且其中的取代基为卤素、C<sub>1-4</sub>的烷基中的至少一种；

[0043] A为C或N；

[0044] R<sub>2</sub>为式(2)所示的磷酸基；

[0045] n为0-30的整数；

[0046] m为0-4的整数；

[0047] r为0或1；

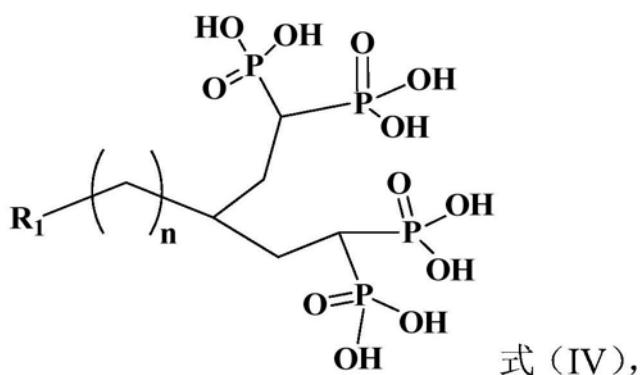
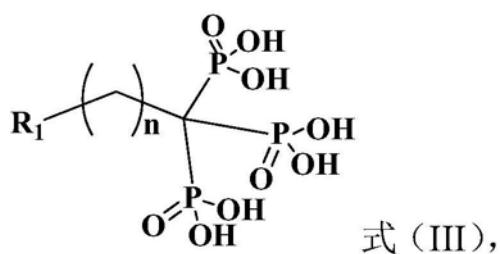
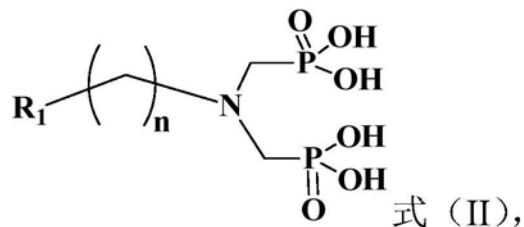
[0048] t为1-3的整数。

[0049] 并且，本发明请求保护的式(1)所示的有机膦酸类化合物与本发明前述应用中涉及的式(1)所示的有机膦酸类化合物相同，因此，本发明在此不再详细叙述。但是，本发明想

要特别保护以下几类具有相对更好的稳定性以及光电转化效率的化合物：

[0050] 所述式(1)所示的有机膦酸类化合物选自式(II)、式(III)和式(IV)所示化合物中的至少一种：

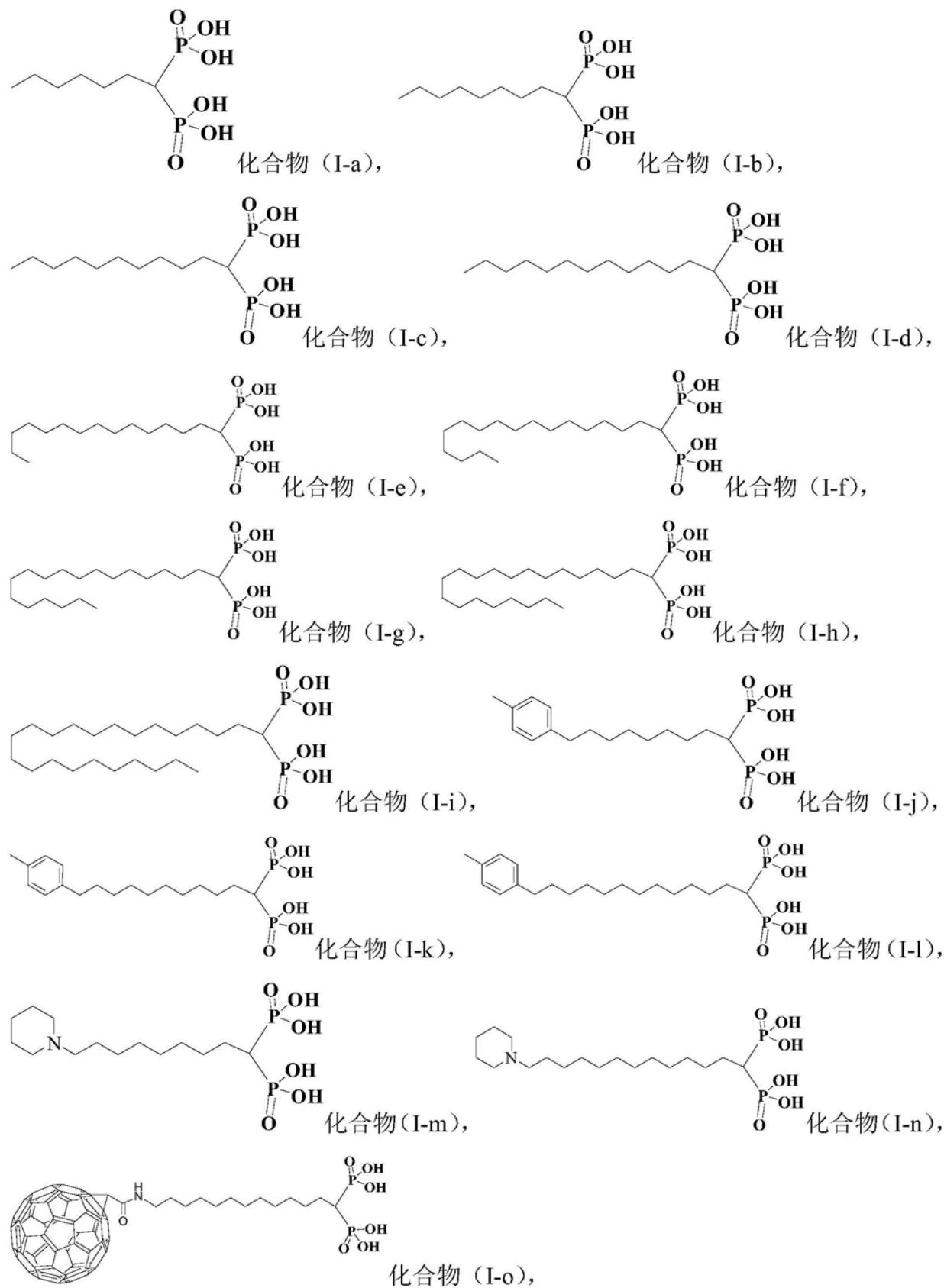
[0051]



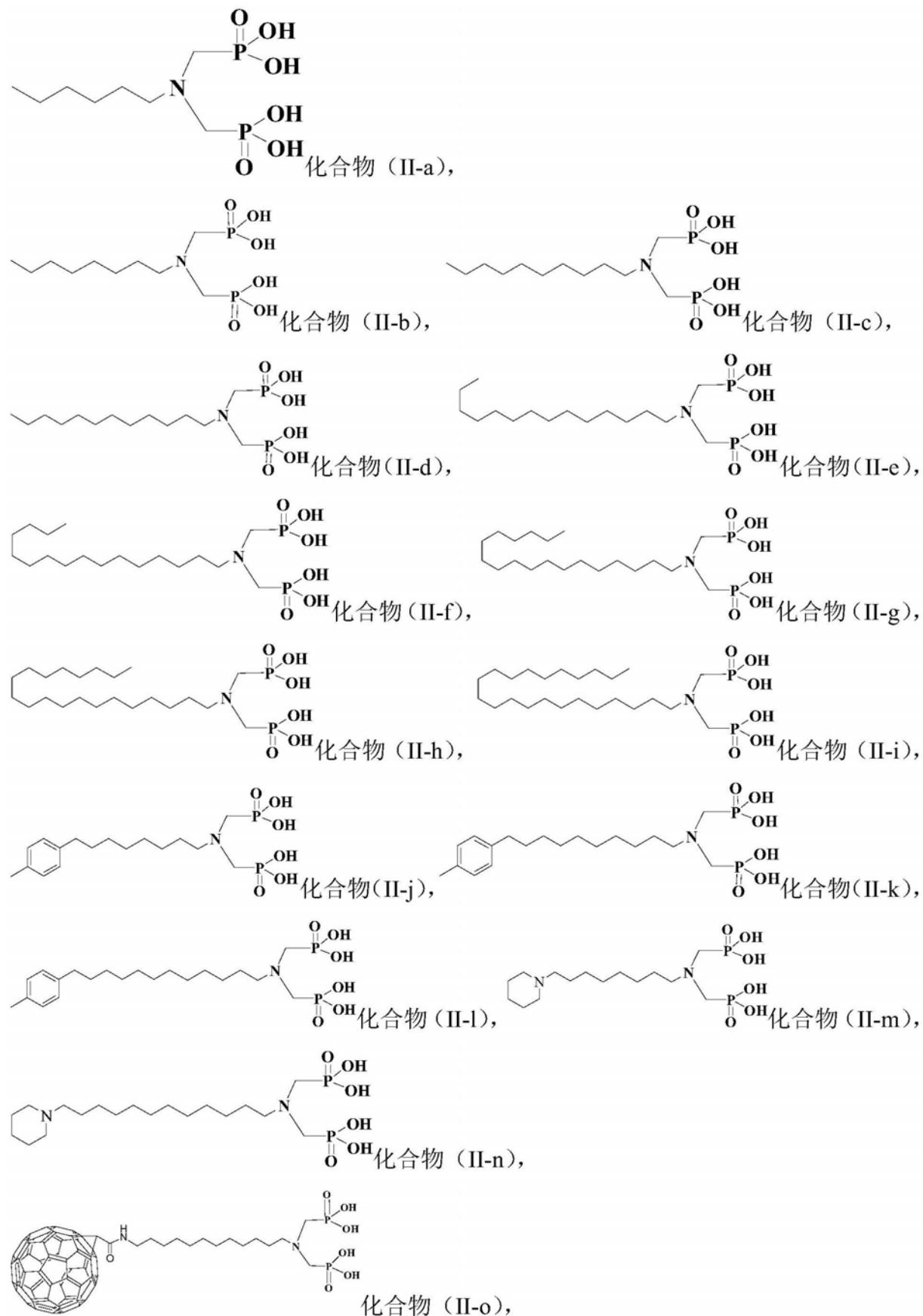
[0052] 其中，式(II)、式(III)和式(IV)中的R<sub>1</sub>和n的定义分别与本发明的前述相应定义相同。

[0053] 本发明还想要特别保护以下一些具有相对更好的稳定性以及光电转化效率的化合物：

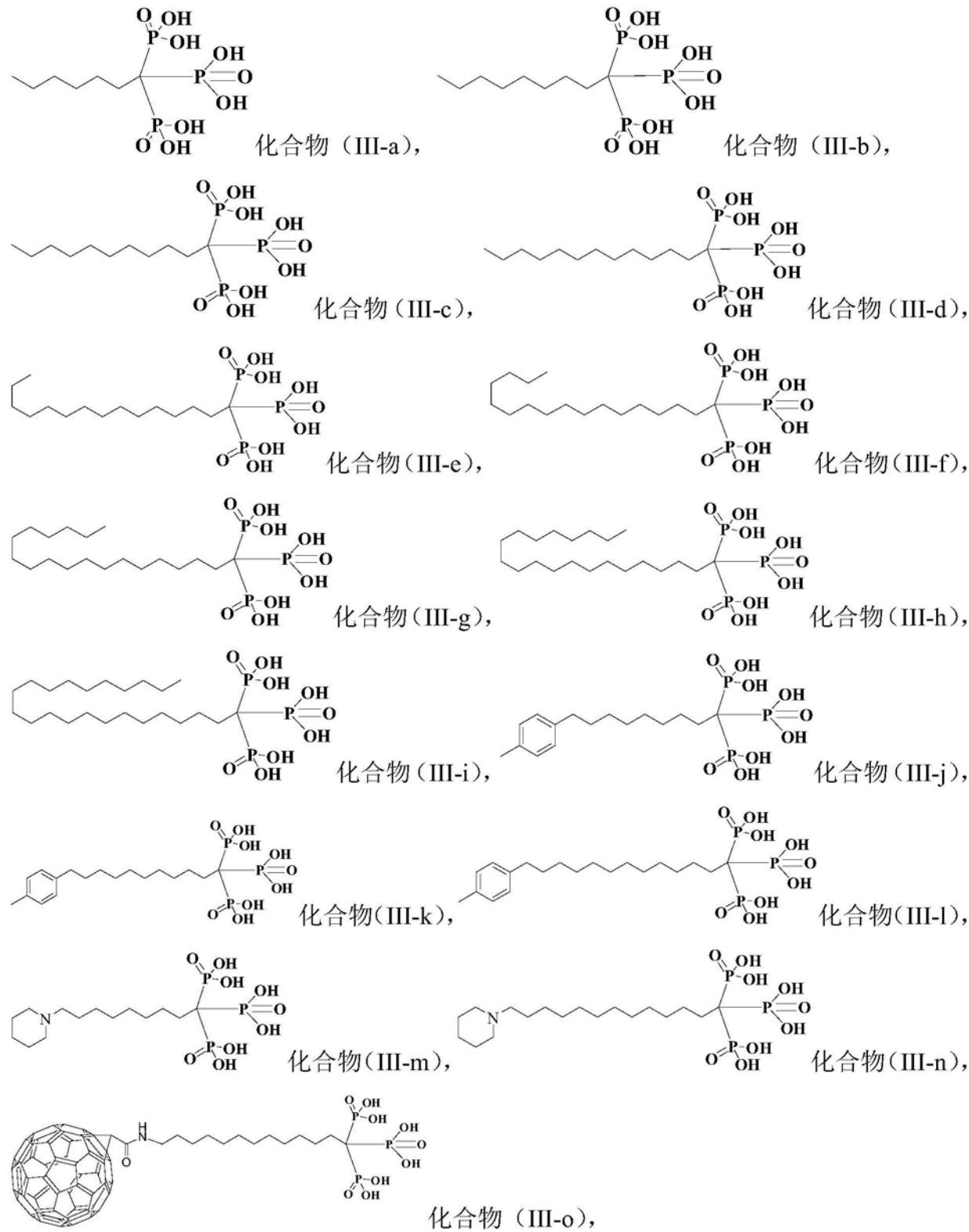
[0054]



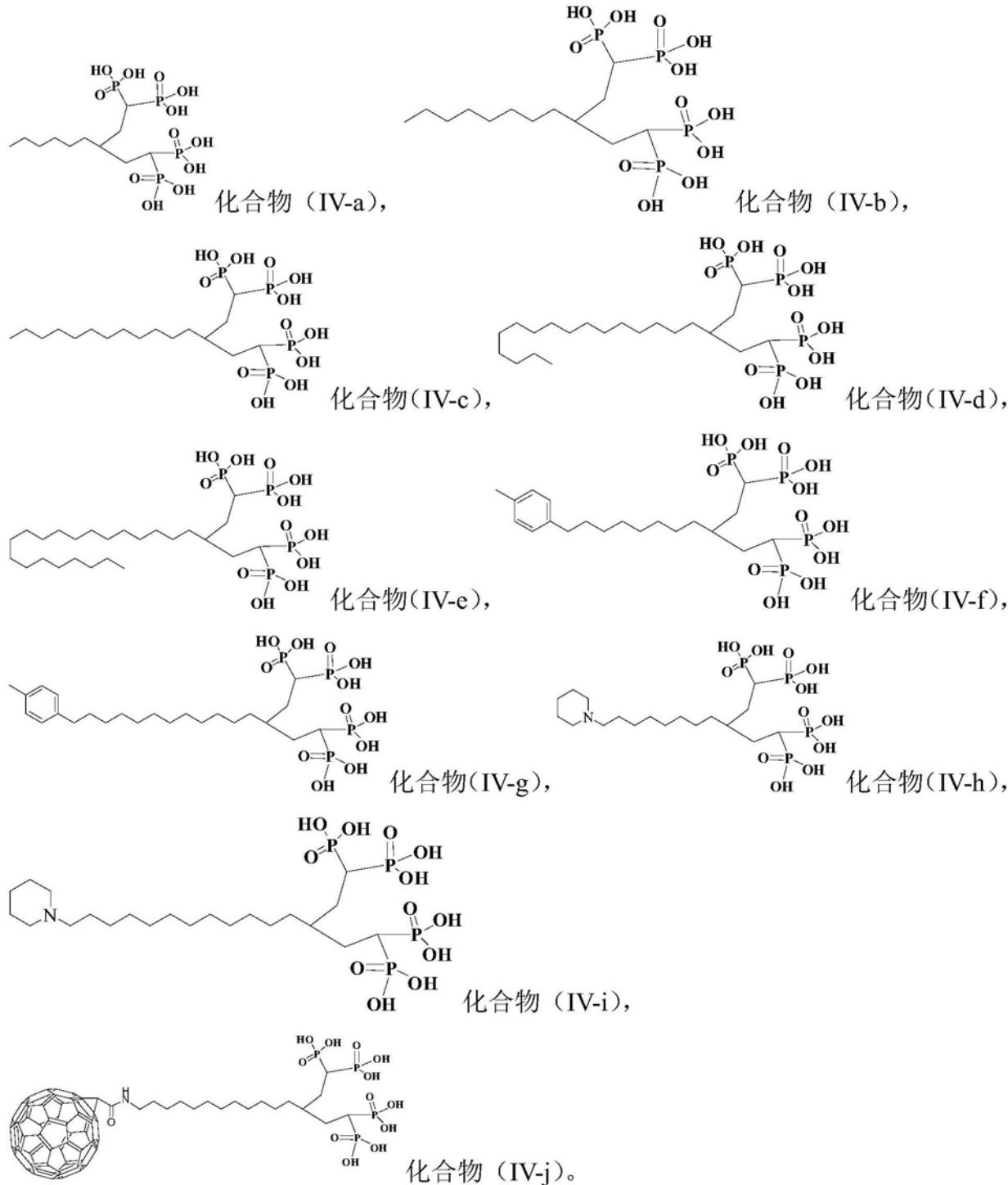
[0055]



[0056]



[0057]



[0058] 本发明还提供了一种有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜，该薄膜中含有结构通式为 $(B)_x(M)_{1-x}PbX_3$ 的物质和本发明前述应用中所述的式(1)所示的有机膦酸类化合物，

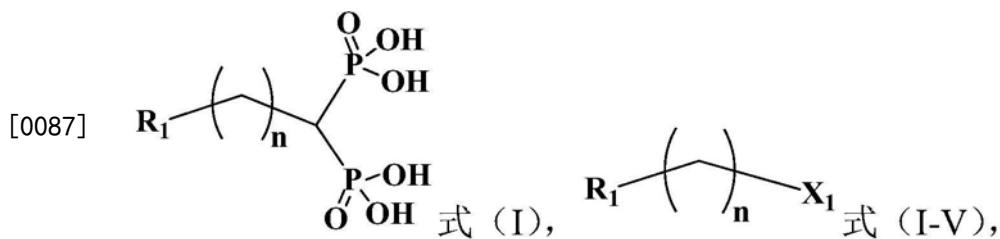
[0059] 在  $(B)_x(M)_{1-x}PbX_3$  中, B 为甲胺 (MA) 和/或甲脒 (FA), M 为 Cs, X 为卤素, x 大于 0 且小于等于 1。

[0060] 所述卤素可以为氟、氯、溴和碘中的任意一种或多种。

[0061] 本发明还提供了一种制备前述有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜的

方法,包括:

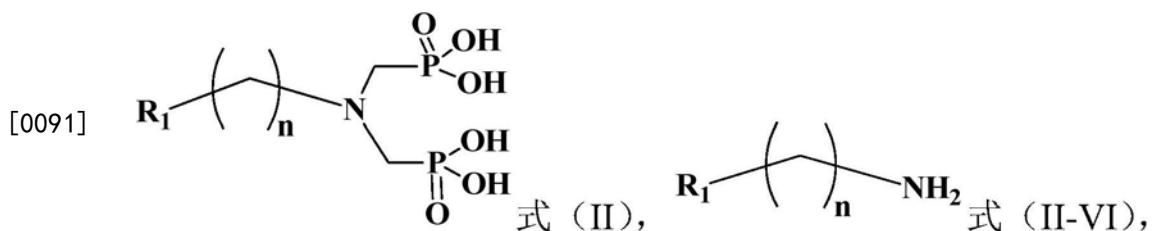
- [0062] (1) 在溶剂存在下,将B源、M源与Pd源接触,得到第一混合物溶液,所述B源为甲胺的卤化盐和/或甲脒的卤化盐;
- [0063] (2) 将所述第一混合物溶液涂覆在基片上并且进行退火处理,形成第一薄膜;
- [0064] (3) 将含有所述式(1)所示的有机膦酸类化合物的溶液涂覆在所述第一薄膜上。
- [0065] 所述M源为能够提供M金属的物质。
- [0066] 所述甲胺的卤化盐例如可以为甲胺盐酸盐、甲胺碘酸盐等。
- [0067] 所述甲脒的卤化盐例如可以为甲脒盐酸盐、甲脒碘酸盐等。
- [0068] 所述Pd源为能够提供Pd的物质,例如可以为PdI<sub>2</sub>等。
- [0069] 在步骤(1)中,所述溶剂可以为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、甘油、DMF、DMSO等。
- [0070] 所述步骤(1)中优选在保护气体存在下进行,例如可以在充满氮气的手套箱中进行,对所使用的溶剂的量没有特别的限制,以能够溶解步骤(1)中的所有物质为准。
- [0071] 优选地,在步骤(1)中,所述M源和所述Pd源的用量之和与所述B源的摩尔比为(0.3~3):1。
- [0072] 优选情况下,在步骤(1)中,所述M源为Cs的卤盐。
- [0073] 所述卤盐为含有卤素的盐。
- [0074] 优选地,在步骤(1)中,B源、M源与Pd源接触的条件包括:温度为20~100℃,时间为4~24h。
- [0075] 优选地,在步骤(2)中,采用旋涂法将所述第一混合物溶液涂覆在基片上,并且转速可以为2000~8000rpm,优选情况下,旋涂的时间为20~80s。
- [0076] 优选所述第一薄膜的厚度为200~300nm。
- [0077] 优选情况下,在步骤(2)中,所述基片为ITO基片。
- [0078] 优选地,所述退火处理的条件包括:温度为80~150℃,时间为2~30min。
- [0079] 优选地,在步骤(3)中,含有所述式(1)所示的有机膦酸类化合物的溶液的用量使得由步骤(3)制备得到的薄膜中的有机膦酸类化合物的含量为0.1~10重量%。
- [0080] 优选情况下,在步骤(3)中,所述含有式(1)所示的有机膦酸类化合物的溶液中的溶剂为氯苯、甲苯、二氯苯、N,N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷和三氯甲烷中的至少一种。
- [0081] 优选地,在步骤(3)中,采用旋涂的方法将含有所述式(1)所示的有机膦酸类化合物的溶液涂覆在所述第一薄膜上,并且,所述旋涂的转速可以为2000~8000rpm,以及旋涂的时间可以为10~100s。
- [0082] 所述含有所述式(1)所示的有机膦酸类化合物的溶液浓度可以为1~80mg/mL。
- [0083] 优选地,本发明制备得到的有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜的厚度为200~350nm。
- [0084] 本发明提供以下几种优选的具体实施方式以制备本发明的式(1)所示的有机膦酸类化合物:
  - [0085] 具体实施方式1:
  - [0086] 制备式(I)所示化合物的方法,包括:将式(I-V)所示的化合物与次甲基二膦酸四酯反应,然后进行水解;



[0088] 式 (I) 和式 (I-V) 中的 R<sub>1</sub> 和 n 的定义与本发明的前述定义相同; 式 (I-V) 中的 X<sub>1</sub> 为卤元素, 优选为氯、溴或碘, 更优选为溴。

[0089] 具体实施方式2:

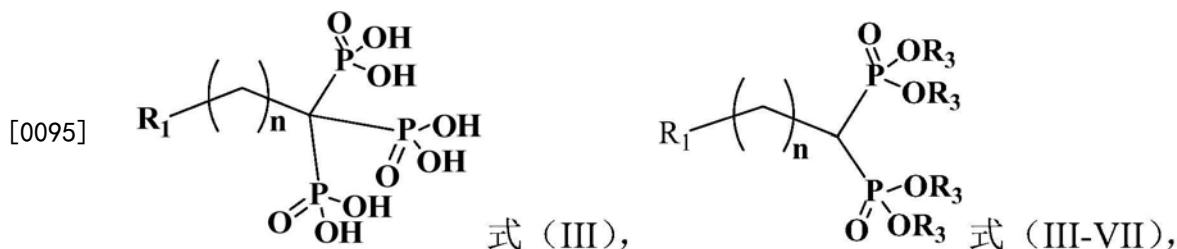
[0090] 制备式 (II) 所示化合物的方法, 包括: 在浓盐酸存在下, 将式 (II-VI) 所示的化合物与亚磷酸和甲醛供体进行回流反应; 优选所述甲醛供体为能够提供甲醛结构的物质,



[0092] 式 (II) 和式 (II-VI) 中的 R<sub>1</sub> 和 n 的定义与本发明的前述定义相同。

[0093] 具体实施方式3:

[0094] 制备式 (III) 所示化合物的方法, 包括: 将式 (III-VII) 所示的化合物与六甲基二硅氨基钠和二乙基亚磷酸酰氯进行反应, 然后进行水解;

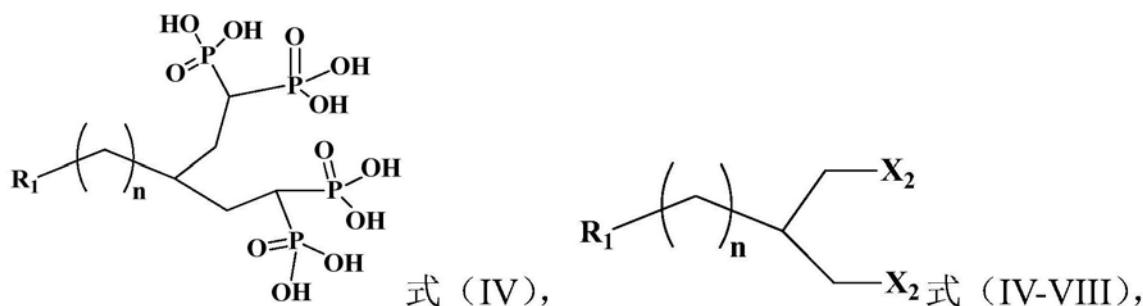


[0096] 式 (III) 和式 (III-VII) 中的 R<sub>1</sub> 和 n 的定义与本发明的前述定义相同; 式 (III-VII) 中的 R<sub>3</sub> 为 C<sub>1-8</sub> 的烷基, 更优选为甲基、乙基、异丙基、正丁基和叔丁基, 特别优选为异丙基。

[0097] 具体实施方式4:

[0098] 制备式 (IV) 所示化合物的方法, 包括: 将式 (IV-VIII) 所示的化合物与次甲基二膦酸四酯进行反应, 然后进行水解;

[0099]



[0100] 式 (IV) 和式 (IV-VIII) 中的 R<sub>1</sub> 和 n 的定义与本发明的前述定义相同; 式 (IV-VIII)

中的X<sub>2</sub>为卤元素，优选为氯、溴或碘，更优选为溴。

[0101] 本领域技术人员根据以上具体实施方式提供的方法以及本发明的制备例中提供的示例性的制备方法能够容易地获得本发明请求保护的式(1)所示的有机膦酸类化合物的具体制备方法，本发明没有对各个具体化合物一一陈述制备方法，本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

[0102] 本发明提供的式(1)所示的有机膦酸类化合物能够修饰钙钛矿薄膜材料，式(1)所示的有机膦酸类化合物中的磷酸基团能够与钙钛矿中的铅形成稳定的化合键，相当时是将铅离子固定在钙钛矿晶体结构中，增加了其稳定性。

[0103] 优选情况下，本发明的式(1)所示的有机膦酸类化合物中的R<sub>1</sub>基团为含有长链的含碳基团时，其具有极强的疏水性，并且能够很好的传递电子，在达到提高光电转化效率的同时，使得这种钙钛矿太阳能电池薄膜不受高湿高温环境的影响而被破坏。

## 具体实施方式

[0104] 结合以下具体实施例对本发明作进一步的详细说明。实施本发明的过程、条件、试剂、实验方法等，除本发明专门提及的内容之外，均为本领域的普遍知识和公知常识，本发明没有特别限制内容。以下通过实施例对本发明做进一步的阐述，其目的是为了更透彻理解本发明的内容。凡所举之例不视为对本发明保护范围的限制。

[0105] 以下使用的各种原料，在没有特殊说明的情况下，均为市售商品。

[0106] 制备例1

[0107] 制备壬烷基二膦酸(化合物I-b)

[0108] 在反应瓶中加入干燥的四氢呋喃50mL，加入亚甲基二膦酸四异丙酯(29.1mmol)和氯化钠(40mmol)，在氩气保护下反应。室温(25℃，下同)下搅拌1h，将溴辛烷(29.1mmol)溶于20mL四氢呋喃中，逐滴加入上述体系中，室温下搅拌1h后，加热回流反应2h，TLC监测反应。反应完全后将反应体系冷却至室温，缓慢倒入4℃的水(100mL)中，加入二氯甲烷100mL，有机相用水洗涤后，无水硫酸钠干燥，抽滤，减压干燥，得黄色油状物，用柱色谱分离得到壬烷基二膦酸四异丙酯(ESI-MS m/z 457.1[M+1]<sup>+</sup>)。

[0109] 将壬烷基二膦酸四异丙酯在浓盐酸中加热回流反应24h，脱去异丙基，得到白色固体，即壬烷基二膦酸(化合物I-b，收率28.1%)。

[0110] 化合物I-b: ESI-MS m/z 289.1[M+1]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (600HZ, DMSO) : δ 1.98 (t, 1H), 1.69 (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.24 (m, 10H), 0.86 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (150HZ, DMSO) : 31.84, 30.66, 29.39 ~ 29.26 (5C), 22.64, 14.49. <sup>31</sup>P NMR: δ 22.04.

[0111] 按照上述同样方法，制备表1中的化合物。

[0112] 表1

[0113]

	MS(m/z)
<b>化合物 I-a</b>	ESI-MS: 261.1[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-c</b>	ESI-MS: 303.3[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-d</b>	ESI-MS: 345.3[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-e</b>	ESI-MS: 373.4[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-f</b>	ESI-MS: 401.4[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-g</b>	ESI-MS: 429.5[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-h</b>	ESI-MS: 457.1[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-i</b>	ESI-MS: 485.3[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-j</b>	ESI-MS: 379.3[M+1] <sup>+</sup>

[0114]

<b>化合物 I-k</b>	ESI-MS: 407.4[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-l</b>	ESI-MS: 435.3[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-m</b>	ESI-MS: 372.3[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-n</b>	ESI-MS: 428.2[M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 I-o</b>	ESI-MS: 1120.9[M+1] <sup>+</sup>

[0115] 制备例2

[0116] 制备N-辛基胺二(甲基膦酸) (化合物II-b)

[0117] 反应瓶中加入辛胺(0.077mol),浓盐酸(100mL),纯水100mL和亚磷酸(0.22mol),搅拌加热回流反应1.5h,再分4次加入多聚甲醛(0.304mol),加完后,继续回流反应1h。除去溶剂,得到白色固体,即化合物N-辛基胺二(甲基膦酸) (化合物II-b,收率80%)。

[0118] 化合物II-b: ESI-MS m/z 318.2[M+1]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (600MHz, DMSO), δ (ppm) = 0.706 (t, 3H, CH<sub>3</sub>) , 1.17–1.30 (m, 12H, CH<sub>2</sub>) , 2.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) , 3.21 (s, 4H, CH<sub>2</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (150MHz, DMSO), δ (ppm) = 13.26 (CH<sub>3</sub>) , 20.24 (CH<sub>2</sub>) , 28.02–30.43 (CH<sub>2</sub>) , 49.12 (CH<sub>2</sub>) , 55.40 (CH<sub>2</sub>) ; <sup>31</sup>P NMR, δ (ppm) = 8.51。

[0119] 按照上述同样方法,制备表2中的化合物。

[0120] 表2

[0121]

	MS(m/z)
化合物 II-a	ESI-MS: 290.1[M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-c	ESI-MS: 346.3[M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-d	ESI-MS: 374.3[M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-e	ESI-MS: 402.3[M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-f	ESI-MS: 430.3[M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-g	ESI-MS: 458.3[M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-h	ESI-MS: 486.5[M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-i	ESI-MS: 514.6 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-j	ESI-MS: 408.3 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-k	ESI-MS: 436.4 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-l	ESI-MS: 464.2 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-m	ESI-MS: 401.2 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 II-n	ESI-MS: 457.2 [M+1] <sup>+</sup>

[0122]

化合物 II-o	ESI-MS: 1150.0 [M+1] <sup>+</sup>
----------	-----------------------------------

[0123] 制备例3

[0124] 制备壬基三膦酸(化合物III-b)

[0125] 在反应瓶中,将壬基二膦酸四异丙酯(10.0mmol)加入50mL四氢呋喃中,冷却至0℃,加入六甲基二硅氨基钠(18mL,18.0mmol,1.0M的四氢呋喃溶液),保持在0℃反应0.5h,再加入二异丙氧基亚磷酰氯(20.0mmol),继续反应1h,慢慢加入过氧化氢溶液(20mL),加完后继续搅拌反应1h,TLC监测反应过程。反应完全后,加入食盐水200mL稀释,二氯甲烷200mL萃取。有机相用无水硫酸钠干燥,抽滤,减压浓缩,残留物用柱色谱纯化,得到壬基三膦酸六异丙酯(ESI-MS m/z 621.5[M+1]<sup>+</sup>)。

[0126] 将壬基三膦酸六异丙酯在浓盐酸中加热回流反应24h,脱去异丙基,得到白色固体,即壬烷基三膦酸(化合物III-b,收率41.2%)。

[0127] 化合物III-b: ESI-MS m/z 369.1. [M+1]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (600HZ, DMSO) : δ 1.68 (m, 2H), 1.41 (m, 2H), 1.26-1.20 (m, 10H), 0.88 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (150HZ, DMSO) : δ 38.23, 31.65, 28.31 ~ 27.33 (9C), 21.64, 14.71. <sup>31</sup>P NMR: δ 21.56.

[0128] 按照上述同样方法,制备表3中的化合物。

[0129] 表3

[0130]

	MS(m/z)
化合物 III-a	ESI-MS:341.0 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-c	ESI-MS:397.0 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-d	ESI-MS:425.1 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-e	ESI-MS:453.1 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-f	ESI-MS:481.1 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-g	ESI-MS:509.2 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-h	ESI-MS:537.2 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-i	ESI-MS:565.2 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-j	ESI-MS:459.1 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-k	ESI-MS:487.1 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-l	ESI-MS:515.1 [M+1] <sup>+</sup>

[0131]

化合物 III-m	ESI-MS:452.1 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-n	ESI-MS:508.1 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 III-o	ESI-MS:1201.1 [M+1] <sup>+</sup>

[0132] 制备例4

[0133] 制备3-辛烷基-1,1,5,5-戊烷基四膦酸(化合物IV-b)

[0134] 在反应瓶中,加入干燥的四氢呋喃50mL,加入亚甲基二膦酸四异丙酯(29.1mmol)和氯化钠(40mmol),在氩气保护下,室温下搅拌1h,将2-辛烷基-1,3-二溴丙烷(19.1mmol)溶于20mL四氢呋喃中,逐滴加入上述体系中,室温下搅拌1h后,加热回流反应2h,反应过程用TLC监测。反应完全后将反应体系冷却至室温,缓慢倒入4℃的水(120mL)中,加入二氯甲烷120mL,有机相用水洗涤后,无水硫酸钠干燥,抽滤,减压干燥,得黄色油状物,用柱色谱分离得到3-辛烷基-1,1,5,5-戊烷基四膦酸八异丙酯(ESI-MS m/z 841.4.1 [M+1]<sup>+</sup>)。

[0135] 将3-辛烷基-1,1,5,5-戊烷基四膦酸八异丙酯在浓盐酸溶液中加热回流反应24h,脱去异丙基,得到白色固体,即3-辛烷基-1,1,5,5-戊烷基四膦酸(化合物I-b,收率15.5%)。

[0136] 化合物IV-b:ESI-MS m/z 505.0 [M+1]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (600HZ,DMSO) :82.0 (t,2H), 1.71 (m,1H), 1.45 (m,4H), 1.23~1.28 (m,14H), 0.88 (m,3H). <sup>13</sup>C NMR (150HZ,DMSO) :36.54 (2C), 33.34, 29.88~29.21 (7C), 28.64 (2C), 14.49. <sup>31</sup>P NMR:821.05.

[0137] 按照上述同样方法,制备表4中的化合物。

[0138] 表4

[0139]

	MS(m/z)
化合物 IV-a	ESI-MS: m/z 477.05 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 IV-c	ESI-MS: m/z 561.1 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 I-d	ESI-MS: m/z 617.2 [M+1] <sup>+</sup>
化合物 IV-e	ESI-MS: m/z 673.2 [M+1] <sup>+</sup>

[0140]

<b>化合物 IV-f</b>	ESI-MS: $m/z$ 595.1 [M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 IV-g</b>	ESI-MS: $m/z$ 651.1 [M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 IV-h</b>	ESI-MS: $m/z$ 588.1 [M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 IV-i</b>	ESI-MS: $m/z$ 644.2 [M+1] <sup>+</sup>
<b>化合物 IV-j</b>	ESI-MS: $m/z$ 1337.1[M+1] <sup>+</sup>

[0141] 实施例1:钙钛矿薄膜的制备

[0142] 本文所有的钙钛矿太阳能电池器件均由:FTO-TiO<sub>2</sub>/钙钛矿薄膜层/spiro-OMETAD/Ag组成,具体制备方法:

[0143] 1) 前驱体溶液制备:将CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I晶体(571.0mg)与PbI<sub>2</sub>粉末(461mg)加入到50mL的DMF中混合溶解,再将所得溶液放入到充满氮气的手套箱中,排除空气后密封,放置在60℃的恒温油浴中加热搅拌12h,制得(MA)PbI<sub>3</sub>前驱体溶液。

[0144] 2) TiO<sub>2</sub>层:将刻蚀好的FTO玻璃清洗干净,晾干后将其置于紫外-臭氧机清洗机中处理20分钟,将60uL的0.15mol/L的TiO<sub>2</sub>的乙醇液滴于清洁的FTO上,在3000rpm条件下旋涂30s,然后加热板上350℃预烧结30min,除去大部分有机物质,将预烧结过的基片置于马弗炉中,500℃程序升温烧结60min,马弗炉降温至80℃时,趁热将基片转移入手套箱中,供下一步使用。

[0145] 3) 钙钛矿薄膜层:将(MA)PbI<sub>3</sub>前驱体溶液以5000rpm的转速旋涂在ITO基片上,旋涂时间为40s,旋涂完后在手套箱中放置挥发干溶剂,在100℃退火15min而制备成钙钛矿薄膜(第一薄膜,厚度为200nm)。

[0146] 实施例2:制备太阳能电池器件

[0147] 1) 本实施例分别将含有表5所示的有机膦酸化合物的溶液以5000rpm的转速旋涂在实施例1制备得到的钙钛矿薄膜上,旋涂时间均为40s,制得本发明的有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜。并且使用的含有有机膦酸化合物的溶液均为浓度为15mg/mL的氯苯溶液;

[0148] 2) 空穴传输层(spiro-OMeTAD):取72.3mg的spiro-OMeTAD粉末溶于1mL的无水氯苯中,60℃搅拌20min,冷却后加入28.8uL的TBP和17.5uL浓度为520mg/mL的Li-TFSI乙腈溶液,搅拌2h,在钙钛矿薄膜层上旋涂spiro-OMeTAD溶液,2500rpm旋涂30s;

[0149] 3) Ag电极:将2)制备好的空穴传输层送入真空蒸发镀膜设备,镀Ag厚度100nm。

[0150] 测试例1:光电转换效率

[0151] 在模拟太阳光氙灯(AM1.5G,100mV/cm<sup>2</sup>)照射下,对制得钙钛矿太阳能电池器件进行表征。结果如表5所示。表5中,J<sub>SC</sub>表示短路电流密度;V<sub>OC</sub>表示开路电压;FF表示填充因子;PCE表示光电转换效率。并且对照使用的是没有采用有机膦酸化合物进行修饰的薄膜,即为不经过实施例2的步骤1)而得到的薄膜形成的太阳能电池器件。

[0152] 由表5的结果可知,有机膦酸化合物修饰材料的引入有利于提高器件的填充因子。通过优化不同碳链长度的修饰材料,结果表明有机膦酸化合物I-d的修饰效果更优,平均光电转换效率由13.92%提高到15.52%。

[0153] 并且由表5的结果之间的对比还可以看出,C8(R<sub>1</sub>)有机膦酸化合物材料修饰后器件效率提高,随碳原子数的增加,器件性能提高,增加至13个碳原子时,器件效率开始下降,

15个碳原子时效率继续下降,C17、C19材料性能又呈现上升趋势。器件效率的变化与磷酸基团对表面缺陷态的钝化、碳链长度、分子在界面的排布方式相关,碳链越长导电性降低,同时碳链的长短和扭曲方式及在界面的排布也会影响界面层的导电性。缺陷态的减少和界面层绝缘性的增加形成相互竞争的作用,对器件效率产生相应的影响。

[0154] 表5

[0155]

化合物 编号	方向	$J_{sc}(\text{mA cm}^{-2})$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	PCE(%)	PCE 稳定%
对照	正扫	20.72	1.029	0.649	13.83	88.1
	反扫	20.91	1.029	0.647	13.92	88.1
I-a	正扫	20.66	1.029	0.643	14.12	95.5
	反扫	20.78	1.029	0.650	14.15	95.6
I-b	正扫	21.09	1.029	0.653	14.16	95.7
	反扫	20.93	1.029	0.661	14.24	95.7
I-c	正扫	20.55	1.020	0.700	15.03	95.4
	反扫	20.60	1.024	0.712	15.08	95.5
I-d	正扫	20.64	1.019	0.727	15.28	96.0
	反扫	20.64	1.029	0.734	15.58	96.0
I-e	正扫	20.33	1.018	0.714	14.55	96.2
	反扫	20.36	1.029	0.715	14.64	96.2
I-f	正扫	20.40	0.999	0.700	14.03	96.0
	反扫	20.25	1.014	0.701	14.15	96.1
I-g	正扫	20.85	1.019	0.699	14.66	95.9
	反扫	20.98	1.023	0.698	14.85	96.0
I-h	正扫	20.66	1.029	0.643	14.12	96.0
	反扫	20.78	1.029	0.650	14.15	96.0
I-i	正扫	21.09	1.029	0.653	14.16	95.8
	反扫	20.93	1.029	0.661	14.24	95.8
I-j	正扫	20.55	1.025	0.700	14.13	95.6
	反扫	20.60	1.023	0.712	14.38	95.7
I-k	正扫	20.64	1.029	0.727	14.48	95.8
	反扫	20.64	1.039	0.734	14.58	95.8
I-l	正扫	20.13	1.018	0.664	13.95	96.0
	反扫	20.29	1.019	0.660	13.99	96.0
I-m	正扫	20.40	1.008	0.689	14.03	96.0
	反扫	20.20	1.019	0.686	14.17	96.1
I-n	正扫	20.82	1.029	0.684	14.55	95.8
	反扫	20.98	1.025	0.688	14.65	95.9
I-o	正扫	20.84	1.020	0.684	14.36	95.9
	反扫	20.78	1.020	0.688	14.25	95.9
II-a	正扫	20.69	1.029	0.643	14.12	96.2
	反扫	20.77	1.029	0.650	14.16	96.2
II-b	正扫	21.09	1.029	0.653	14.26	96.1
	反扫	20.93	1.029	0.661	14.26	96.2
II-c	正扫	20.55	1.021	0.701	14.33	95.9
	反扫	20.60	1.024	0.712	14.88	95.9
II-d	正扫	20.69	1.014	0.727	14.98	95.9
	反扫	20.74	1.019	0.734	14.88	96.0

[0156]

II-e	正扫	20.34	1.023	0.714	14.55	96.0
	反扫	20.35	1.029	0.715	14.64	96.0
II-f	正扫	20.51	0.999	0.700	14.15	96.0
	反扫	20.23	1.029	0.701	14.16	96.1
II-g	正扫	20.85	1.021	0.699	14.66	95.8
	反扫	20.98	1.029	0.698	14.85	95.9
II-h	正扫	20.66	1.029	0.643	14.12	95.8
	反扫	20.78	1.029	0.650	14.48	95.8
II-i	正扫	21.09	1.029	0.653	14.58	95.8
	反扫	20.93	1.029	0.661	14.45	95.8
II-j	正扫	20.65	1.025	0.700	14.13	96.0
	反扫	20.61	1.008	0.712	14.38	96.0
II-k	正扫	20.64	1.022	0.727	14.85	96.1
	反扫	20.65	1.029	0.734	14.90	96.1
II-l	正扫	20.22	1.023	0.664	14.05	96.0
	反扫	20.19	1.020	0.662	14.15	96.1
II-m	正扫	20.41	1.023	0.689	14.03	95.9
	反扫	20.35	1.029	0.696	14.87	95.9
II-n	正扫	20.25	1.039	0.696	14.75	95.6
	反扫	20.88	1.020	0.698	14.85	95.7
II-o	正扫	20.52	1.025	0.695	14.86	95.7
	反扫	20.88	1.019	0.688	14.25	95.7
III-a	正扫	20.69	1.029	0.643	14.12	95.8
	反扫	20.77	1.029	0.650	14.16	95.9
III-b	正扫	21.09	1.029	0.653	14.26	95.6
	反扫	20.93	1.029	0.661	14.26	95.7
III-c	正扫	20.55	1.021	0.701	14.33	95.5
	反扫	20.61	1.024	0.712	14.88	95.6
III-d	正扫	20.69	1.014	0.727	14.98	95.9
	反扫	20.74	1.019	0.734	14.88	95.9
III-e	正扫	20.34	1.023	0.714	14.55	95.8
	反扫	20.35	1.029	0.715	14.64	95.9
III-f	正扫	20.51	0.999	0.700	14.25	95.8
	反扫	20.23	1.008	0.701	14.36	95.8
III-g	正扫	20.85	1.022	0.712	14.66	95.7
	反扫	20.98	1.029	0.707	14.85	95.8
III-h	正扫	20.66	1.023	0.714	14.12	96.0
	反扫	20.68	1.020	0.664	14.48	96.1
III-i	正扫	21.09	1.023	0.662	14.58	96.0
	反扫	20.13	1.029	0.689	14.45	96.0
III-j	正扫	20.54	1.021	0.676	14.13	95.5
	反扫	20.62	1.029	0.707	14.38	95.6

[0157]

III-k	正扫	20.61	1.021	0.704	14.78	95.8
	反扫	20.65	1.029	0.698	14.68	95.9
III-l	正扫	20.21	1.029	0.711	14.75	95.8
	反扫	20.19	1.029	0.710	14.85	95.8
III-m	正扫	20.41	1.029	0.683	14.63	95.6
	反扫	20.35	1.029	0.681	14.77	95.6
III-n	正扫	20.24	1.025	0.701	14.55	95.7
	反扫	20.88	1.020	0.712	14.65	95.8
III-o	正扫	20.55	1.025	0.683	14.86	95.8
	反扫	20.88	1.019	0.685	14.85	95.9
IV-a	正扫	20.69	1.029	0.643	14.12	95.6
	反扫	20.77	1.029	0.650	14.16	95.6
IV-b	正扫	21.09	1.029	0.653	14.26	96.0
	反扫	20.83	1.029	0.661	14.26	96.1
IV-c	正扫	20.55	1.021	0.701	14.33	96.0
	反扫	20.61	0.999	0.712	14.87	96.0
IV-d	正扫	20.69	1.008	0.701	14.88	96.1
	反扫	20.70	1.021	0.712	14.66	96.1
IV-e	正扫	20.44	1.029	0.707	14.60	96.2
	反扫	20.35	1.033	0.714	14.55	96.2
IV-f	正扫	20.51	1.020	0.664	14.25	95.8
	反扫	20.23	1.024	0.701	14.46	95.8
IV-g	正扫	20.85	1.014	0.712	14.66	95.9
	反扫	20.88	1.019	0.707	14.85	95.9
IV-h	正扫	20.46	1.023	0.714	14.12	95.9
	反扫	20.68	1.029	0.664	14.50	96.0
IV-i	正扫	21.09	1.023	0.662	14.48	95.9
	反扫	20.13	1.029	0.689	14.45	95.9
IV-j	正扫	20.54	1.021	0.676	14.63	95.9
	反扫	20.63	1.022	0.689	14.65	95.9

[0158] 测试例2:防水效果

[0159] 采用如下方法测试所得钙钛矿太阳能电池薄膜的防水效果:

[0160] 将本发明实施例2的步骤1)中所得的有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜密封于含水的离心管中,将其放入55℃的烘箱中加热2h(该气氛可认为是55℃下饱和水蒸气压)。

[0161] 结果表明,有机膦酸化合物修饰材料的引入有利于提高薄膜的疏水性,抑制水蒸气对薄膜的腐蚀过程,用肉眼观察发现,涂覆有有机膦酸化合物修饰材料的薄膜在上述防水实验中处理后表面几乎没有任何变化;而对照的薄膜有80%的表面积出现不同程度的腐蚀。

[0162] 测试例3:稳定性效果

[0163] 将本发明实施例中所得的有机膦酸化合物修饰的钙钛矿太阳能电池薄膜制备得

到的太阳能电池器件在太阳光下持续照射500h。再次采用测试例1的方法测试太阳能电池的光电转化效率,结果如表5中PCE<sub>稳定</sub>所示,该PCE<sub>稳定</sub>表示在太阳光下持续照射500h后的光电转化效率与持续照射500h前的光电转化效率的百分比。

[0164] 由表5的结果可知,本发明的有机膦酸化合物修饰材料的引入,使得钙钛矿电池的稳定性显著性提高。

[0165] 以上详细描述了本发明的具体实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型或者替换以及组合,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。