



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105164047 B

(45)授权公告日 2019.03.15

(21)申请号 201480015872.3

(73)专利权人 纳米技术有限公司

(22)申请日 2014.03.14

地址 英国曼彻斯特

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 纳瑟莉·格雷斯蒂

申请公布号 CN 105164047 A

翁布雷塔·马萨拉

(43)申请公布日 2015.12.16

詹姆斯·哈里斯 奈杰尔·皮克特

(30)优先权数据

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

61/798,084 2013.03.15 US

代理人 贺卫国

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2015.09.15

C01B 17/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C01B 19/00(2006.01)

PCT/IB2014/001118 2014.03.14

审查员 任乐

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/140889 EN 2014.09.18

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>纳米粒子

(57)摘要

本文公开了用于制备在薄膜光伏(PV)电池中使用的Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>纳米粒子(CZTS)层的料和方法。该CZTS材料通过在不稳定的有机硫醇存在下的胶体合成制备。有机硫醇同时充当硫源和用于纳米粒子的封端配体。

1. 一种用于制备Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>纳米粒子的方法,所述方法包括:

在室温至200℃之间的第一温度将铜前体、锌前体和锡前体在有机硫醇配体存在下提供在第一溶剂中以形成混合物;

将所述混合物加热至第二温度以蒸馏所述第一溶剂;以及

将所述混合物加热至第三温度持续一个时间间隔以形成所述Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>纳米粒子。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述铜前体是乙酸盐、氯化物、溴化物、碘化物或乙酰丙酮化物。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述铜前体是乙酸铜(I)。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述锌前体是乙酸盐、氯化物、溴化物、碘化物或乙酰丙酮化物。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述锌前体是乙酸锌(II)。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述锡前体是氯化锡(IV)溶液、发烟氯化锡(IV)、乙酸锡(IV)、双(乙酰丙酮)二氯化锡(IV)、三苯基(三苯基甲基)锡或五水合氯化锡(IV)。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述锡前体是作为在二氯甲烷中的溶液的氯化锡(IV)。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述有机硫醇配体是烷烃硫醇、烯烃硫醇或芳族硫醇。

9. 如权利要求1所述的方法,其中所述有机硫醇配体具有在范围190-300℃内的沸点。

10. 如权利要求1所述的方法,其中所述有机硫醇配体是1-十二碳烷硫醇。

11. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一溶剂是二氯甲烷。

12. 如权利要求1所述的方法,其中所述第三温度高于180℃。

13. 如权利要求1所述的方法,其中所述第三温度为240℃。

14. 如权利要求1所述的方法,其中所述时间间隔为60分钟。

15. 一种用于制备Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>吸收层的方法,所述方法包括:

a. 将墨水沉积在基底上以形成膜,其中所述墨水包含含有有机硫醇配体的Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>纳米粒子;以及

b. 在惰性气氛下,在不高于350℃的第一温度将所述膜退火。

16. 权利要求15所述的方法,所述方法还包括:

a. 在惰性气氛下,在第二温度退火达第二时间间隔;以及

b. 任选地在富硫或富硒气氛下,在第三温度退火达第三时间间隔。

17. 一种纳米粒子,所述纳米粒子包含半导体材料,所述半导体材料包含Cu、Zn、Sn、S和结合至所述半导体材料的表面的不稳定的有机硫醇配体。

18. 根据权利要求17所述的纳米粒子,所述纳米粒子具有式Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>。

19. 根据权利要求17所述的纳米粒子,其中当将所述纳米粒子加热至350℃时,至少50%的所述有机硫醇配体变为从所述表面游离的。

20. 根据权利要求17所述的纳米粒子,其中所述不稳定的有机硫醇配体是十二碳烷硫醇。

## Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>纳米粒子

### 发明领域

[0001] 本发明涉及可用于光伏(PV)装置的溶液相制造的材料(和用于其制备的方法)。更具体地,本公开内容描述了一种简单的、可规模化的低温的合成用于在薄膜光伏装置中的潜在应用的Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>纳米粒子的胶体方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,Cu (In,Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS) 材料已得到广泛研究,以用作薄膜光伏装置中的吸收层,这归因于它们可以通过调节元素比率而调节并且良好地匹配太阳光谱(对于CuInSe<sub>2</sub>的1.0eV至对于CuGaSe<sub>2</sub>的1.7eV)的带隙,提供了潜在的高转换效率;在德国的ZSW以及太阳能和氢研究中心 (Centre for Solar Energy and Hydrogen Research) 的研究人员使用 Cu (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>) Se<sub>2</sub>材料实现了20.3%的转换效率(2010年8月)。CIGS材料的一个缺点是高的制造成本,这是由于组成元素的高成本导致的。

[0003] Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) 材料可以用作传统Cu (In,Ga) Se<sub>2</sub>的低成本替代物,这归因于与Ga和更加稀有的In相比廉价得多的Zn和Sn的丰度和低毒性。据报道,CZTS具有在1.45至1.6eV之间的带隙[H. Katagiri等,Appl. Phys. Express, 2008, 1, 041201; K. Ito等, Jpn. J. Appl. Phys., 1988, 27 (Part 1), 2094; T. M. Friedlmeier等, Proc. 14<sup>th</sup> European PVSEC, Barcelona, Spain, 30 June 1997, p. 1242]和高的光学吸收系数(高达10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>) [G. S. Babu等,J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41, 205305],它们类似于CuInGaSe<sub>2</sub>的带隙和光学吸收系数。目前记录的纯Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>的8.4%的转换效率[B. Shin等, Prog. Photovolt.: Res. Appl., 2013, 21, 72]显示了这种材料的巨大潜力。

[0004] 最高效率CZTS和CIGS太阳能电池是利用基于真空的沉积方法制备的。基于真空的途径典型地提供高的均匀性,这转化为高品质膜。然而,这些技术通常也是昂贵的,材料消耗和能量使用高。基于非真空的途径的吸引力在于,它们典型地是较高生产量的方法,具有较低的沉积成本。一种这样的方法是基于纳米粒子的沉积途径。可以制备CZTS材料的纳米粒子,然后随后加工成墨水或浆料,其可以利用低成本印刷技术如旋涂、狭缝涂布、刮刀、喷墨打印等印刷在基底上。然后在升高的温度下将该膜烧结以诱导较大晶粒的生长,较大晶粒对于实现高功率转换效率来说是必要的,因为载荷子的重新组合可以在晶界发生。纳米粒子是有利的,因为它们相对于块状材料具有降低的熔点,有利于较低温度装置加工;纳米粒子越小,熔点越低。均匀粒度分布也是有利的,因为相同尺寸的粒子将均匀地熔化。

[0005] 可以由自上而下的或自下而上的途径合成纳米粒子。在自上而下的途径中,加工大粒子,例如,使用研磨技术,以形成纳米粒子。粒子典型地是不可溶的,因此难以加工,并且在研磨的情况下,尺寸分布可能是大的。使用自下而上的途径,由此一个原子挨一个原子地生长纳米粒子,可以生产具有均匀尺寸分布的较小粒子。可以采用胶体合成以在溶液中生长纳米粒子,其可以用有机配体进行表面钝化,以提供溶解性和因此的溶液加工性。

[0006] 在现有技术中所描述的制备CZTS纳米粒子材料的胶体方法具有一个或多个缺点。例如,这些方法使用热注入、高沸点封端剂、长反应时间和 /或对于商业过程不利的试剂,

和/或可能形成杂质相。

[0007] 热注入技术可以用于合成具有均匀尺寸分布的小纳米粒子。该技术依赖于在升高的温度下将小体积的前体注入到大体积的溶剂中。高温导致前体的分解,引起纳米粒子的成核。然而,该技术导致低的反应收率/体积溶剂,因此使该反应难以规模化至商业体积。

[0008] 其他现有技术的工艺利用了高沸点配体,如油胺。有机配体有助于溶解纳米粒子,从而促进溶液加工性,但在烧结前,必须例如通过蒸发将它们移除,因为残留的碳可能对吸收层的性能有损害。因此,有利的是,任何一种或多种封端配体的沸点应当显著低于CZTS膜的烧结温度。

[0009] 用来生产纳米粒子的相对较短反应时间是有利的,以最小化从纳米粒子合成至发挥PV装置的功能的总加工时间。

[0010] 在现有技术中,当CZTS纳米粒子合成在低于180℃的温度进行时,已经观察到杂质相[T.Kameyama等,J.Mater.Chem.,2010,20,5319]。为了实现均匀烧结温度并由此实现高品质膜,相纯度是优选的。

[0011] 现有技术中的一些方法利用对于商业生产是不利的前体。例如,Liu 等人描述了 $(ZnS)_x(Cu_2SnS_3)_{1-x}$ 纳米粒子的合成[Q.Liu等,Chem.Comm., 2011,47,964],其中利用了使用二硫化碳制备的二丁基二硫代氨基甲酸前体溶液。二硫化碳不仅是高度易燃的,而且在反复暴露后还可能影响生育力并且引起器官损害;这些因素涉及该合成的规模化。

[0012] 因此,对于利用可以在工业规模安全地处理的试剂和适合于较低温度 PV装置加工的相对较低沸点封端剂的CZTS纳米粒子的商业规模化合成,存在着需要。

### [0013] 概述

[0014] 本文公开了用于制备在薄膜PV电池中使用的CZTS层的材料和方法。该CZTS材料通过胶体合成制备。所公开的方法与现有技术相比是有利的,因为它们可规模化用于PV材料的大量制备(kg规模)。可规模化归因于高的收率/反应溶液体积。本文描述的用于制备CZTS纳米粒子的方法优于现有技术中描述的热注入方法,因为如上所述的,热注入难以达到超过毫克收率生产的规模,这是由于所需的高的前体稀释条件所致。

[0015] 对于薄膜光伏应用,将有机-封端的纳米粒子溶解或分散在溶液中,然后利用印刷或涂布技术沉积在基底上。在烧结之前,必须通过在装置加工条件内退火除去配体,以从膜中去除碳。这样,配体必须是不稳定的 (labile)。有机硫醇封端剂在相对较低温度(<300℃)易于除去,而其他方法使用较高沸点封端剂,其会需要超过300℃的退火温度来将它们除去。由于单质硫的沸点低于450℃,所以高沸点配体的使用存在在装置加工期间在退火以除去配体的同时伴随硫损失的严重风险。此外,有机硫醇前体具有充当硫源和配体二者的双重功能,使得该合成简单并且对于制备目的具有吸引力。

[0016] 总的来说,本发明方法可以用来以高收率合成CZTS纳米粒子材料,提供对于CIGS纳米粒子材料的较低成本替代方案,其可以通过简单印刷技术容易地加工以形成光伏电池中的吸收层。

[0017] 纳米粒子,如这里描述的那些纳米粒子,相对于用于薄膜光伏应用的块状材料,提供若干益处。首先,可以将少量的纳米粒子材料溶解或分散在溶剂中,然后例如通过旋涂、狭缝涂布或刮刀印刷在基底上;气相或蒸发技术昂贵得多,需要高的温度和/或压力。其次,纳米粒子能够密实填塞,有利于它们在熔化后聚结。在聚结后,粒子可以形成大的颗粒。此

外,纳米粒子的熔点比块状材料的熔点低,允许用于装置制造的较低加工温度。最后,本文描述的纳米粒子用挥发性封端剂封端;这有助于使粒子溶解,从而有利于材料的加工性,而该封端剂在加工期间可以在相对较低温度下容易地除去,从而除去全部可能对装置性能具有有害影响的碳。

[0018] 附图简述

[0019] 图1是概述了在合成CZTS纳米粒子中涉及的步骤的流程图。

[0020] 图2是概述了在由CZTS纳米粒子制备用于PV装置的CZTS吸收层中涉及的步骤的流程图。

[0021] 图3显示了在实施例中合成的CZTS纳米粒子的X射线衍射(XRD)图案。

[0022] 图4显示了在实施例中合成的CZTS纳米粒子的吸收光谱。

[0023] 图5显示了在实施例中合成的CZTS纳米粒子的热重分析(TGA)。

[0024] 描述

[0025] 如本文所使用的,术语“CZTS”是指Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>。如本文所使用的,“低温合成”指的是合成的升温方法(heating-up method),其中将反应溶液在300℃以下,更特别地250℃以下,或240℃以下的温度加热,以实现前体向纳米粒子的转化。在升温方法中,在适中的温度,例如,在室温至200℃之间,纳米粒子合并(混合,combine),并且随后将反应溶液加热以诱导纳米粒子形成。因此,低温合成与热注入合成不同,因为前体在显著较低的温度合并,并且反应溶液中前体的浓度显著高于热注入反应的情况。如本文所使用的,术语“不稳定的有机硫醇配体”指的是沸点低于300℃的有机硫醇配体。根据某些实施方案,多于50%的配体在将纳米粒子加热至350℃时从纳米粒子表面除去。

[0026] 相比于现有技术中描述的传统热注入方法(其典型地需要大反应体积来生成相对较少量的产物),在所公开方法中使用的相对较低温度允许显著更安全的、商业规模化的合成。此外,所述合成避免使用引火材料。所有的试剂都可商购获得,这是在影响大规模的材料的成本和制造方面的关键因素。可以在不需要昂贵的高温或真空退火技术的情况下将纳米粒子加工成薄膜光伏(PV)装置。

[0027] 因此,本文公开的方法包括使用可商购获得的试剂,以相对较高收率的CZTS纳米粒子的相对较低温度的、安全的合成。该材料可以用作作为薄膜PV装置中的吸收层的CIGS材料的替代物。

[0028] 本文中,描述了用于制备CZTS纳米粒子的方法,其包括使铜、锌和锡前体在不稳定的有机硫醇配体存在下反应。根据一个实施方案,所述方法包括以下步骤:在第一温度将所述铜、锌和锡前体以及有机硫醇配体在第一溶剂中搅拌以形成混合物;将该混合物加热至第二温度以蒸馏第一溶剂;将混合物加热至第三温度持续一个时间间隔以形成CZTS纳米粒子;冷却反应混合物;和分离CZTS纳米粒子。该方法概述在图1中。

[0029] 合适的铜前体包括但不限于乙酸盐、氯化物、溴化物、碘化物或乙酰丙酮化物。特别合适的铜前体是乙酸铜(I)。

[0030] 锌前体可以包括但不限于乙酸盐、氯化物、溴化物、碘化物或乙酰丙酮化物。特别合适的锌前体是乙酸锌(II)。

[0031] 锡前体可以包括但不限于氯化锡(IV)溶液、发烟氯化锡(IV)或五水合氯化锡(IV)。特别合适的锡前体是作为在二氯甲烷中的溶液的氯化锡(IV),这是由于其处理中的

相对方便和安全性。二氯甲烷溶剂可以在纳米粒子合成期间通过蒸馏除去。

[0032] 有机硫醇化合物同时用作硫源和纳米粒子封端配体。该配体提供在非极性有机溶剂中的分散性或溶解性,允许纳米粒子加工成可以使用传统技术印刷或涂布的墨水。碳对于装置性能可能有害,所以该配体必须是足够不稳定的以使其可以在装置加工方案内的温度下例如通过蒸发除去。在一些实施方案中,可能期望的是,配体的沸点显著低于单质硫的沸点,以防止在蒸分配体的同时硫从CZTS膜损失。合适的不稳定有机硫醇配体包括但不限于烷烃硫醇、烯烃硫醇或芳族硫醇。在一些实施方案中,有机硫醇配体具有在范围190–300 °C内的沸点。合适的不稳定有机硫醇配体的一个实例是1-十二碳烷硫醇,其具有的沸点为260 °C。

[0033] 在一些实施方案中,用来分散铜、锌和锡前体的第一溶剂是二氯甲烷。搅拌铜、锌和锡前体的第一温度必须显著低于第一溶剂的沸点。在其中第一溶剂是二氯甲烷的情况下,第一温度可以例如为室温。对于本领域技术人员将明显的是,第二温度取决于第一溶剂的沸点。在其中第一溶剂是二氯甲烷的情况下,合适的第二温度或温度范围处于50至55 °C之间。

[0034] 在一些实施方案中,第三温度高于180 °C,以避免形成一种或多种杂质相。为了在烧结期间生长大的、纯相的晶粒,避免形成杂质相以实现均匀熔点是很重要的。在一些实施方案中,第三温度处于范围200–250 °C内,例如大约240 °C。将反应在第三温度保持的时间间隔可以例如处于范围30分钟–3小时内。例如,该时间间隔可以为大约60分钟。

[0035] 在合成后,纳米粒子可以通过本领域技术人员已知的任何方法分离并收集。在一些实施方案中,经由添加一种或多种有机溶剂以诱导絮凝,接着离心,来进行纳米粒子分离。合适的用于分离有机硫醇-封端的CZTS 纳米粒子的有机溶剂的组合是氯仿和丙酮。

[0036] 分离的纳米粒子可以加工以形成用于PV装置的吸收层。用于加工CZTS纳米粒子以形成用于PV装置的吸收层的方法概述在图2中。该方法包括:将CZTS纳米粒子溶解或分散在一种或多种溶剂中以形成墨水;将该墨水沉积在基底上;在惰性气氛下,在第一温度退火达第一时间间隔,以除去配体;在惰性气氛下,在第二温度退火达第二时间间隔,以诱导膜的结晶;和任选地在富硒和/或富硫气氛下,在第三温度退火达第三时间间隔。然后可以沉积后续的层以形成光伏装置。

[0037] 可以以本领域技术人员已知的任何方法将CZTS纳米粒子溶解或分散在一种或多种溶剂中,所述方法包括摇动、搅拌或超声处理。在一些实施方案中,所述一种溶剂或多种溶剂是非极性的。实例包括但不限于甲苯,烷烃(例如己烷),氯化溶剂例如(二氯甲烷、氯仿等),酮(例如异佛尔酮),醚(例如茴香醚),和萜烯(例如 $\alpha$ -萜烯、柠檬烯等)。任选地,可以将其他添加剂,如粘合剂、流变调节剂等并入到墨水制剂中,以改变其涂布性质。

[0038] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法将墨水沉积在基底上。实例包括但不限于旋涂、狭缝涂布、滴落流延(drop-casting)、刮刀、和喷墨印刷。

[0039] 在沉积之后,将墨水在第一温度退火,以除去溶剂、配体和墨水制剂的有机组分。这从膜中消除了可能对装置性能有损害的碳残留物。本领域技术人员将理解的是,第一退火温度取决于纳米粒子墨水的有机组分的沸点。在一些实施方案中,第一退火温度处于260–350 °C的范围内,例如大约300 °C。第一时间间隔可以处于3–10分钟的范围内,例如大约5分钟。在一些实施方案中,在惰性气氛下进行第一退火步骤。

[0040] 将膜在第二温度退火,以诱导CZTS层的结晶(烧结)。在一些实施方案中,第二退火温度处于350-440℃的范围内,例如大约400℃。第二时间间隔可以处于3-10分钟的范围内,例如大约5分钟。在一些实施方案中,在惰性气氛下进行烧结步骤。

[0041] 可以重复墨水沉积、第一和第二退火步骤,直至达到所需的膜厚度。

[0042] 任选地,可以在富硫或富硒气氛下将膜退火。合适的硫化源包括H<sub>2</sub>S 和单质硫。合适的硒源包括H<sub>2</sub>Se和单质Se。第三退火温度优选处于范围 500-600℃内,更优选为大约550℃。第三时间间隔优选处于范围30分钟-3小时内,最优选大约1-2小时。

[0043] 可以在CZTS的顶上沉积另外的层,以形成PV装置。

## 实施例

[0044] 在装配有磁力搅拌器和具有侧臂的冷凝器的50mL三颈圆底烧瓶中,在室温搅拌1.00g的Cu (ac) (8.16mmol; ac=乙酸根)、0.74g的Zn (ac)<sub>2</sub> (4.03mmol) 和4.1mL的SnCl<sub>4</sub>在二氯甲烷 (4.1mmol) 中的1M溶液。加入 5mL的二氯甲烷以溶解/悬浮所述盐,形成灰色溶液。通过在室温鼓泡通过氮,使混合物脱气。在氮气下搅拌<sup>1</sup>/<sub>2</sub>小时之后,溶液变成米色/奶油色。将15.5mL的1-十二碳烷硫醇 (65.1mmol) 快速注入烧瓶;混合物立即变成亮橙色并且温度升高至34℃。将温度升至50-55℃并保持7分钟,以允许在冷凝器侧臂中收集的二氯甲烷蒸馏馏掉。然后将温度在31分钟内逐渐升至240℃;溶液变为深橙色,然后红色,然后最终为褐色。在烧瓶达到240℃后,反应混合物已形成深褐色悬浮液。将温度在240℃保持60 分钟,随后冷却至室温。利用氯仿和丙酮从黑色反应浆料中分离产物,其是一种褐色固体。通过离心收集该固体。粒子在非极性溶剂中是可分散的。

[0045] 通过电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 进行的元素分析给出了以下元素比率:C 13.49%;H 2.27%;Cu 27.63%;Zn 13.20%;Sn 17.97%;S 18.83%。这给出了Cu<sub>2.87</sub>Zn<sub>1.33</sub>Sn<sub>1.00</sub>S<sub>3.88</sub>的化学计量,表明该材料是稍微富铜和锌的。可以通过改变金属前体的比率而调节化学计量。

[0046] 图3显示对于CZTS纳米粒子的X-射线衍射 (XRD) 图 (虚线);峰位置和强度良好匹配如在文献中报道的CZTS的锌黄锡矿结晶结构的那些峰位置和强度 [P.Bonazzi等, Canadian Mineral., 2003, 41, 639] (以黑色显示和指数化的)。观察到另外的低强度峰,其表明少量纤锌矿相存在 [X.Lu等, Chem.Commun., 2011, 47, 3141] (以灰色显示和指数化的)。

[0047] 图4显示CZTS纳米粒子的吸收光谱 (甲苯中)。该光谱具有跨紫外至近红外区的宽吸收。

[0048] 图5显示在实施例中合成的CZTS纳米粒子的热重分析 (TGA),显示两个台阶;第一台阶可能是对表面封端的1-十二碳烷硫醇配体的损失,表明无机(物)含量为90%。第二台阶可能是由于无机硫(沸点444.7℃)从纳米粒子内的损失所致;这表明低于400℃的退火温度对于装置加工是期望的以避免硫从膜中损失。

[0049] 已经公开了可用于溶液相制备光伏 (PV) 装置的具体组合物和方法。然而,对于本领域技术人员应当明显的是,除了已经描述的那些之外,在没有背离本文的发明构思的情况下,许多更多的更改是可能的。因此,发明主题不受所公开的实施方案的限制。此外,在解释本公开内容中,所有术语应以与上下文一致的最宽可能方式进行解释。特别地,术语“包括”和“包含”应解释为是指以非排他方式的要素、组分或步骤,表明所提及的要素、组分或

步骤可以与没有明确提及的其他要素、组件或步骤一起存在、或利用、或组合。

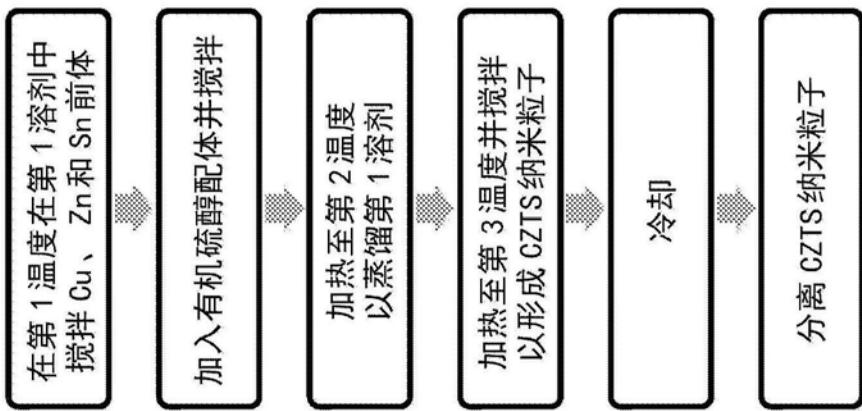


图1

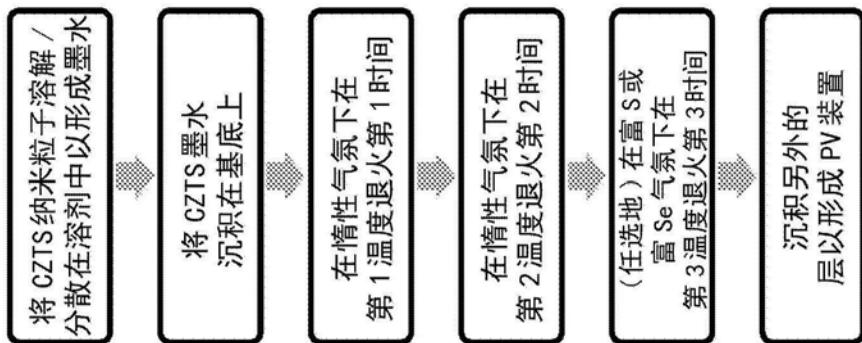


图2

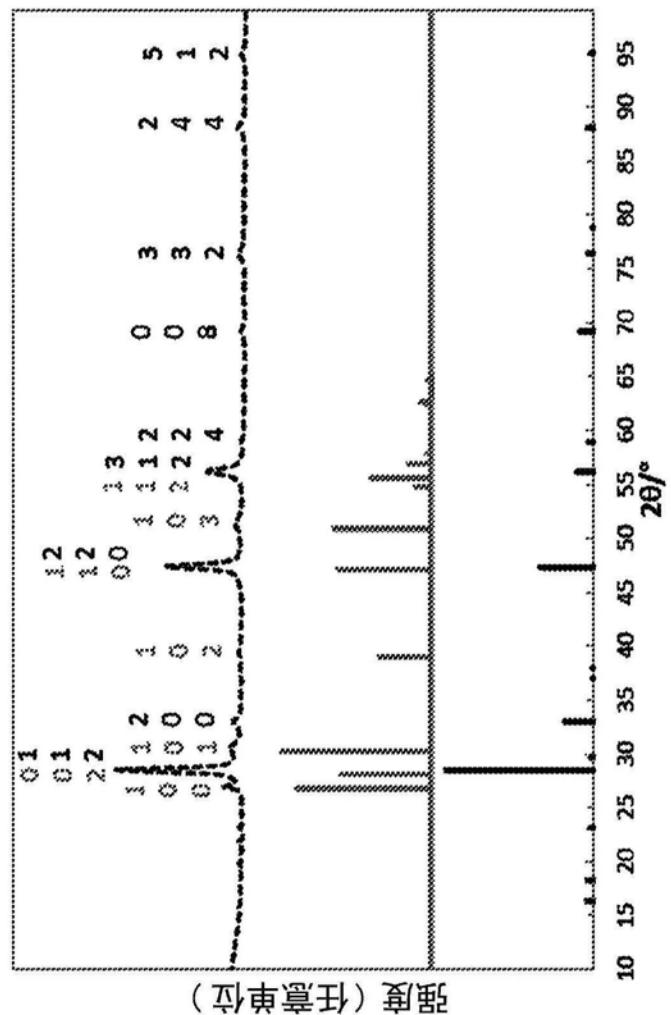


图3

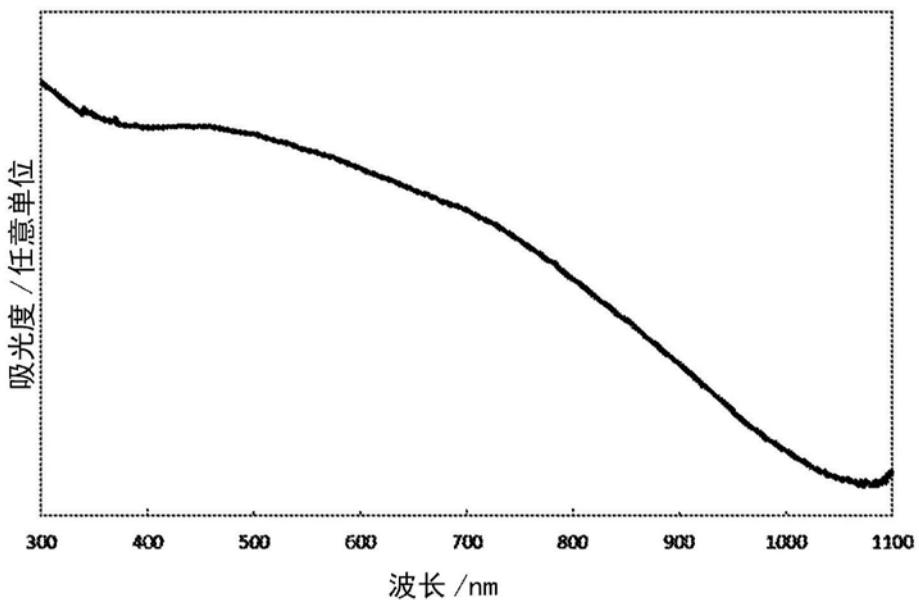


图4

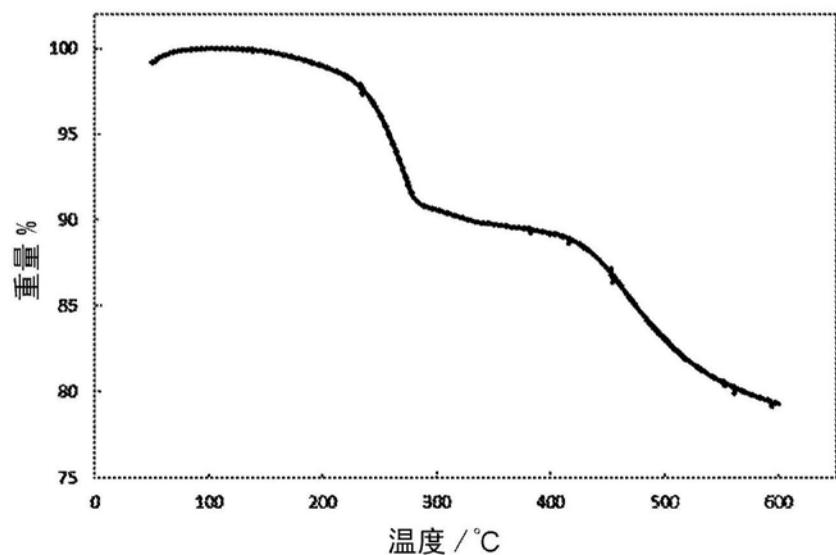


图5