



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108807694 A

(43)申请公布日 2018.11.13

(21)申请号 201810518927.2

(22)申请日 2018.05.25

(71)申请人 河南大学

地址 475001 河南省开封市明伦街85号

(72)发明人 李福民 陈冲 岳根田 徐梦琦

朱良欣 翁玉娟

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新 张丽

(51) Int. Cl.

H01L 51/48(2006.01)

H01L 51/42(2006.01)

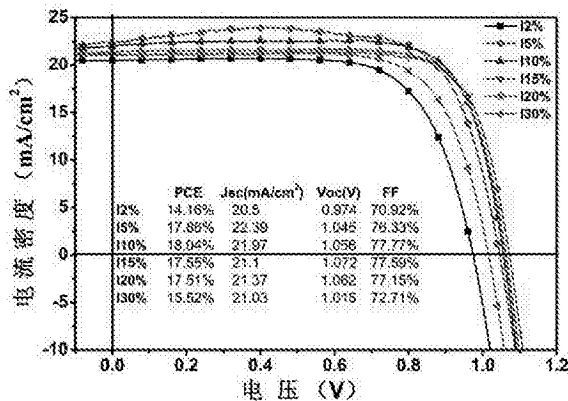
权利要求书1页 说明书7页 附图9页

(54)发明名称

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池及其制备方法

(57)摘要

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池及其制备方法,属于新型太阳能电池材料及器件技术领域,包括以下步骤:(1)在导电玻璃上旋涂SnO₂致密层,然后进行紫外臭氧处理;(2)制备钙钛矿前驱体溶液;(3)将步骤(2)所得钙钛矿前驱体溶液旋涂至步骤(1)所得样品上,旋涂结束前将反溶剂滴加到所述钙钛矿前驱体薄膜上,退火处理,所得样品记为ITO/SnO₂/MAPbI₃或FTO/SnO₂/MAPbI₃;(4)在钙钛矿层上制备Spiro-OMeTAD空穴传输层;(5)在空穴传输层上蒸镀一层60-150nm金电极,即得到平板钙钛矿太阳能电池。



1. 一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
(1) 在洁净的ITO或FTO导电玻璃上旋涂SnO₂致密层,然后进行紫外臭氧处理;

(2) 向由体积比为1-9:1的DMF和DMSO组成的混合溶剂中加入CH₃NH₃I和PbI₂,搅拌均匀即得到钙钛矿前驱体溶液;其中,CH₃NH₃I和PbI₂两者的添加量之和为混合溶剂质量的40-45%,CH₃NH₃I和PbI₂的摩尔比(1~1.2):1;

(3) 将步骤(2)所得钙钛矿前驱体溶液旋涂至步骤(1)所得样品上,旋涂结束前将反溶剂滴加到所述钙钛矿前驱体薄膜上,退火处理,所得样品记为ITO/SnO₂/MAPbI₃或FTO/SnO₂/MAPbI₃;

(4) 在钙钛矿层上制备Spiro-OMeTAD空穴传输层;

(5) 在空穴传输层上蒸镀一层60-150nm金电极,即得到平板钙钛矿太阳能电池。

2. 根据权利要求1所述的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中SnO₂致密层的制备过程如下:在样品瓶中加入浓度为15wt%的SnO₂原溶液,滴加去离子水将溶液稀释成浓度为0.5wt%-15wt%SnO₂溶液;或者将浓度为15wt%的SnO₂原溶液浓缩为15wt%-30wt%胶体溶液;将0.5wt%-30wt%SnO₂溶液旋涂至ITO或FTO导电玻璃上。

3. 根据权利要求2所述的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述旋涂是以每分钟2000-8500转旋涂10-60秒。

4. 根据权利要求1所述的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中紫外臭氧处理的温度40-55℃,处理时间为15-120分钟。

5. 根据权利要求1所述的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中旋涂时以每分钟2000-6000转旋涂8-50秒。

6. 根据权利要求1所述的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中退火处理温度为60-80℃,处理时间为5-90分钟。

7. 根据权利要求1所述的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,Spiro-OMeTAD空穴传输层的具体制备过程如下:将20-75mg的Spiro-OMeTAD、10-30mg的四叔丁基吡啶、1-30μl 520mg/ml的双三氟甲烷磺酰亚胺锂的乙腈溶液与1ml氯苯混合均匀,得到空穴传输材料溶液;将空穴传输材料溶液滴到步骤4)所得样品上,匀胶旋涂,得到空穴传输层。

8. 根据权利要求7所述的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述旋涂时以每分钟2000-6500转旋涂10-60秒。

9. 根据权利要求1所述的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中洁净的ITO或FTO导电玻璃具体操作过程如下:将ITO或FTO导电玻璃预先用清洗液浸泡24小时,然后依次用丙酮、无水乙醇、异丙醇、去离子水各超声清洗5-30分钟,然后进行紫外臭氧清洗15-60分钟。

10. 权利要求1至9任一所述的制备方法制得的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池。

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新型太阳能电池材料及器件技术领域,具体涉及一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 太阳能作为绿色能源代表具有清洁、取之不尽、用之不竭等特点,备受关注。太阳能电池是直接将太阳能转为电能的一种重要装置,是利用太阳能的最佳方式。卤化甲胺铅(MAPbX_3 , $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)钙钛矿材料具有光吸收范围宽、光生载流子的扩散距离长、制作生产成本低、性能高等优势,利用这种材料制备太阳能电池是目前的最有效方法之一。然而钙钛矿太阳能电池仍然存在一些问题需要进一步改善,如制备器件需要部分高温条件、电池器件不够稳定、电池制备周期比较长(常规制备周期为两天)等(参考:Yang et al., Science, 2017, 356 (6345):1376, DOI: 10.1126/science.aan2301; M. et al., science, 2016, 354 (6309):206. DOI: 10.1126/science.aah5557; X. Li et al., Science 2016, 353 (6294):58. DOI: 1126/science.aaf8060)。

[0003] 本发明针对超低温制作稳定的电池器件方面,提供一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池。本发明使用紫外光处理氧化锡薄膜,作为电子传输层修饰电池阴极,制作平板钙钛矿电池。已有类似制备电池的研究工作,然而这些研究都需要高温处理电子传输层(大于 180°C),不能达到超低温要求(制备过程均小于 80°C) (参考:方国家等,中国专利,2017, CN201710022910.3;方国家等,中国专利,2014, CN201420832467.8; Hang et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 7169, DOI: 10.1021/acsami.6b15820; Wang et al., ACS Energy Lett. 2017, 2, 2118, DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00644; Qi et al., Nat. Energy, 2016, 2, 16177, DOI: 10.1038/NENERGY.2016.177等),同时这些研究中都没提供器件稳定性方面的测试工作,器件稳定性有待商榷。本发明提供一种超低温制备工艺制作钙钛矿太阳能电池,对器件的稳定性进行测试,结果显示器件非常稳定。

发明内容

[0004] 本发明目的在于克服现有技术缺陷,提供一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池,该太阳能电池在超低温(全部制备过程温度均小于 80°C)条件下制备获得,整体能耗非常低且电池效率很高,电池器件在空气环境中稳定性非常好。

[0005] 本发明还提供了上述超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种超低温平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其具体包括以下步骤:

1) SnO_2 致密层的制备:在样品瓶中加入浓度为15%的 SnO_2 胶体溶液,滴加适量的去离子水将溶液稀释成浓度为0.5wt%-15wt%之间任意浓度,得到胶体溶液;或者将原溶液进行加热浓缩,使得溶液中固体含量为15wt%-30wt%之间任意浓度,得到浅蓝色的胶体溶液;

2) 将0.5wt%-30wt%的 SnO_2 的胶体溶液滴到洁净的ITO或FTO导电玻璃上,匀胶旋涂,然

后进行紫外臭氧处理,所得样品记为ITO/ SnO₂或FTO / SnO₂;

3) 钙钛矿前驱体溶液的制备:向由DMF和DMSO(体积比为4-9:1)组成的混合溶剂中加入CH₃NH₃I粉体和PbI₂粉体,CH₃NH₃I和PbI₂的摩尔比(1~1.2):1,搅拌均匀即得到钙钛矿前驱体溶液;其中,CH₃NH₃I粉体和PbI₂粉体两者的添加量之和为混合溶剂质量的40-45%;本步骤中的搅拌优选40~60℃或者45~55℃搅拌10~15h,更优选50℃、10~15h;

4) 将步骤3)所得钙钛矿前驱体溶液滴到步骤2)所得样品上,匀胶旋涂,旋涂结束前向样品上滴加反溶剂使其结晶成膜,然后放置热台上进行退火处理,所得样品记为ITO/SnO₂/MAPbI₃或FTO/ SnO₂/MAPbI₃;

5) 制备空穴传输层:将20-75mg的Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴)、10-30mg的tBP(四叔丁基吡啶)以及1-30μl 520mg/ml的锂盐(Li-TFSI,双三氟甲烷磺酰亚胺锂)乙腈溶液与1ml氯苯混合均匀,得到空穴传输材料溶液;将空穴传输材料溶液滴到步骤4)所得样品上,匀胶旋涂,得到空穴传输层,所得样品记为ITO/SnO₂/MAPbI₃/ Spiro-OMeTAD或FTO/ SnO₂/MAPbI₃/ Spiro-OMeTAD;

6) 将步骤5)所得样品转移至真空蒸发镀膜机中,蒸镀一层厚60-150nm的金属Au作为顶端正电极,即得到平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为ITO/SnO₂/MAPbI₃/ Spiro-OMeTAD/Au或FTO/SnO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。

[0007] 进一步优选的,步骤2)中所述ITO或FTO导电玻璃预先用清洗液浸泡24小时,然后依次用丙酮、无水乙醇、异丙醇、去离子水各超声清洗5-30分钟,氮气吹干,然后进行紫外臭氧清洗15-60分钟。

[0008] 具体的,所述步骤2)中匀胶旋涂时的具体操作是将导电玻璃放置到匀胶机上以每分钟2000-8500转旋涂10-60秒;所述步骤4)中旋涂时的具体操作是将样品放置到匀胶机上以每分钟2000-6000转旋涂8-50秒;所述步骤5)中匀胶旋涂时的具体操作是将样品放置到匀胶机上以每分钟2000-7000转旋涂10-60秒。

[0009] 具体的,所述步骤2)中紫外臭氧处理温度40-65℃,处理时间15-120分钟。紫外臭氧处理温度具体地,如为40~50℃,50~55℃,45~55℃,40~60℃,45~60℃中的任意范围,处理时间具体地,如为30~60min、50~70min,55~65min,50~90min,40~100min,30~120min中的任意范围。紫外光波波长范围为160nm-300nm,臭氧的浓度范围为738~778ppm。

[0010] 具体的,所述步骤4)中反溶剂为乙酸乙酯、无水乙醚、甲苯、氯苯或1,2-二氯苯,优选乙酸乙酯,滴定的时间为旋涂结束前3-35秒,退火处理温度为60-80℃,处理时间为10-90分钟。反溶剂的滴加时间,具体地,可以为3~8s,5~10s,3~10s,4~15s等的任意范围,退火处理的温度具体可为70~80℃,75~80℃,处理时间具体可为30~90min,40~90min,50~90min,60~90min,70~90min,80~90min,85~90min;将反溶剂滴到旋涂中的钙钛矿材料上,使钙钛矿快速结晶。

[0011] 本发明提供了采用上述方法制备得到的超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池。

[0012] 和现有技术相比,本发明产生的有益效果如下:

1) 本发明制备方法的操作工艺流程极其简单,对设备要求非常低,制作过程温度很低,均小于80℃,整体能耗低,试验成本非常低;

2) 本发明使用紫外光处理致密SnO₂,适合作为平板钙钛矿太阳能电池的电子传输层,同时钙钛矿前驱体溶液在紫外处理后的薄膜上润湿性非常好,适合制备高质量活性层薄

膜。能够满足工业领域低成本制备稳定性好、性能高的平板钙钛矿太阳能电池；

3) 本发明使用ITO或FTO导电玻璃衬底,高温条件下(温度大于350℃)导电玻璃的导电率及透光率都出现不同程度的降低,而低温条件下导电玻璃的导电率及透光率不发生改变。本发明的实验过程全部在低温条件下完成。能够满足制备低温高性能的平板钙钛矿太阳能电池。

附图说明

[0013] 图1为本发明超低温制得的SnO₂致密层截面扫描电镜(SEM)图；

标尺长度为100nm,放大倍率为100000倍,图中a、b、c、d 分别对应实施例5、实施例7、实施例9、实施例11中薄膜ITO/SnO₂(x%) (x=10, 15, 20, 30)的截面SEM图。ITO厚度约130nm, SnO₂浓度分别为10%, 15%, 20%, 30%时,制备的SnO₂致密层的厚度分别为:34nm, 48nm, 66nm, 97nm。

[0014] 图2为本发明超低温制得的SnO₂致密层表面扫描电镜(SEM)图；

标尺长度为100nm,放大倍率为50000倍,图中a、b、c、d 分别对应实施例5、实施例7、实施例9、实施例11中ITO/SnO₂(x%) (x=10, 15, 20, 30)致密层的表面SEM图。由图2可知,SnO₂颗粒大小非常均匀,致密层平整度非常好,这有利于在其表面制备高质量的钙钛矿吸光材料。

[0015] 图3为本发明超低温制得的SnO₂致密层的能谱图、元素及其含量统计；

图3为实施例9中ITO/SnO₂(20%)薄膜通过低温紫外清洗后的取样SEM图、对应的能谱图以及各元素的含量分布。由图3可知,致密层的平整度及均一性都非常好,经过紫外处理后薄膜中氧及锡含量超过99.5%,说明这种处理方式能够处理掉绝大部分的原溶液中的溶剂,得到高纯度的SnO₂晶体致密层。

[0016] 图4为本发明制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压特性曲线；

图5为本发明制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压特性曲线；

图6为实施例5制得钙钛矿太阳能电池的稳定性测试曲线；

图7为实施例5制得钙钛矿太阳能电池的稳定性测试曲线；

图8为实施例13制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压特性曲线；

图9为本发明超低温制得的SnO₂致密层的能谱图、元素及其含量统计。

具体实施方式

[0017] 以下结合实施例对本发明的技术方案作进一步地详细介绍,但本发明的保护范围并不局限于此。

[0018] 下述实施例中的旋涂均在匀胶机上进行,SnO₂的浓度均为质量浓度。

[0019] 实施例1

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

1) 使用盐酸加锌粉湿法刻蚀方法刻蚀ITO导电玻璃,得到合适面积的导电区域,用于控制电池的有效面积。将刻蚀好的ITO导电玻璃用玻璃水清洗剂浸泡24小时,然后依次用丙酮、无水乙醇、异丙醇、去离子水各超声清洗20分钟,氮气吹干,然后将其放置到紫外臭氧清洗机中处理,处理15分钟后得到洁净的ITO导电玻璃衬底;

2) SnO₂致密层的制备:在样品瓶中加入2ml浓度为15%的SnO₂(Alfa Aesar,阿法埃莎(中国)化学有限公司),滴加13ml去离子水将溶液稀释成浓度为2%,室温下磁力搅拌2小时后得到浅蓝色的透明胶体溶液;

3)将胶体溶液滴到洁净的ITO导电玻璃上,匀胶旋涂,5000转/分钟下旋涂30秒。然后在紫外臭氧清洗机中进行紫外臭氧处理(该紫外臭氧清洗机发射的紫外光波主要波长范围为160nm-300nm,波峰185nm,253.7nm,臭氧的浓度范围为738~778ppm,一般是开机30min,臭氧趋于相对稳定后才把旋涂有SnO₂胶体溶液的导电玻璃放入紫外臭氧清洗机中进行紫外臭氧处理的,臭氧浓度变化情况具体如表1所示),处理温度为50℃,处理时间为1小时,所得样品记为ITO / SnO₂(2%);

表1 紫外臭氧清洗机开机 30min 后,持续 90min 所测试原始数据

时长(min)	5	10	15	20	25	30
臭氧浓度(ppm)	599.5	713.8	722.9	692.1	648.9	738.8
时长(min)	35	40	45	50	55	60
臭氧浓度(ppm)	758.7	771.5	777.33	771.8	763.9	765.9
时长(min)	65	70	75	80	85	90
臭氧浓度(ppm)	768.4	771.9	779.2	769.7	775.5	770.8

4)钙钛矿前驱体溶液的制备:向由体积比为9:1的DMF和DMSO(99.9%,色谱级,aladdin,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)组成的混合溶剂中加入CH₃NH₃I粉体(99.9%,西安宝莱特光电科技有限公司)和PbI₂粉体(99.9%,西安宝莱特光电科技有限公司),50℃搅拌12小时得到均匀的钙钛矿前驱体溶液;其中,CH₃NH₃I粉体和PbI₂粉体两者的添加量之和为混合溶剂质量的40%,CH₃NH₃I粉体和PbI₂粉体的摩尔比为1:1;

5)将步骤4)所得钙钛矿前驱体溶液滴到步骤3)所得样品上,匀胶旋涂,旋涂转速为3000转/分钟,旋涂时间为30秒,旋涂结束前5秒时向样品上滴加60微升乙酸乙酯,使材料快速结晶成膜,然后将样品转移放置到平板加热台上,80℃退火处理90分钟,所得样品记为ITO/SnO₂(2%)/MAPbI₃;

6)制备空穴传输材料溶液:将70mg的Spiro-OMeTAD(99.95%,西安宝莱特光电科技有限公司)、28.8mg的tBP(99.9%,色谱级,aladdin,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)以及17.7μl 520mg/ml的锂盐(Li-TFSI,双三氟甲烷磺酰亚胺锂,99.9%,色谱级,aladdin,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)乙腈溶液加入到盛有1ml氯苯(99.99%,aladdin,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)的小瓶中,空气环境中常温搅拌24小时,得到空穴传输材料溶液。

[0020] 7)将空穴传输材料溶液滴到步骤5)所得样品ITO/SnO₂(2%)/MAPbI₃上,然后匀胶旋涂,3000转/分钟下旋涂10秒,得到空穴传输层,所得样品记为ITO/SnO₂(2%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD;

8)将步骤7)所得样品转移至真空蒸发镀膜机中,蒸镀一层厚80nm的金属Au作为顶端正电极,即得到平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为ITO/SnO₂(2%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:I2%。

[0021] 实施例2

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其使用FTO导电玻璃衬底代替ITO导电玻璃衬底,其他同实施例1,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为FTO/SnO₂

(2%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:F2%。

[0022] 实施例3

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其中,步骤2)为:

SnO₂致密层的制备:在样品瓶中加入1ml浓度为15%的SnO₂,滴加2ml去离子水将溶液稀释成浓度为5%,室温下磁力搅拌2小时后得到浅蓝色的透明胶体溶液;其它步骤同实施例1,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为ITO/SnO₂(5%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:I5%。

[0023] 实施例4

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其使用FTO导电玻璃衬底代替ITO导电玻璃衬底,其他同实施例3,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为FTO/SnO₂(5%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:F5%。

[0024] 实施例5

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其中,步骤2)为:

致密SnO₂层的制备:在样品瓶中加入2ml浓度为15%的SnO₂,滴加1ml去离子水将溶液稀释成浓度为10%,室温下磁力搅拌2小时后得到浅蓝色的透明胶体溶液;其它步骤同实施例1,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为ITO/SnO₂(10%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:I10%。

[0025] 实施例6

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其使用FTO导电玻璃衬底代替ITO导电玻璃衬底,其他同实施例5步骤,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为FTO/SnO₂(10%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:F10%。

[0026] 实施例7

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其中,步骤2)为:

致密SnO₂层的制备:在样品瓶中加入1ml浓度为15%的SnO₂,不进行稀释或者浓缩处理,室温下磁力搅拌2小时后备用;其它步骤同实施例1,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为ITO/SnO₂(15%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:I15%。

[0027] 实施例8

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其使用FTO导电玻璃衬底代替ITO导电玻璃衬底,其他同实施例7,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为FTO/SnO₂(15%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:F15%。

[0028] 实施例9

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其中,步骤2)为:

致密SnO₂层的制备:在样品瓶中加入4ml浓度为15%的SnO₂,恒温水浴条件下浓缩溶液,溶液量浓缩到3ml,溶液浓度为20%,室温下磁力搅拌2小时后得到浅蓝色的透明胶体溶液;其它步骤同实施例1,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为ITO/SnO₂(20%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:I20%。

[0029] 实施例10

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其使用FTO导电玻璃衬底代替ITO导电玻璃衬底,其他同实施例9,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为FTO/SnO₂

(20%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:F20%。

[0030] 实施例11

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其中,步骤2)为:

致密SnO₂层的制备:在样品瓶中加入6ml浓度为15%的SnO₂,恒温水浴80℃条件下浓缩溶液,溶液量浓缩到3ml,溶液浓度为30%,室温下磁力搅拌2小时后得到浅蓝色的透明胶体溶液;其它步骤同实施例1,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为ITO/SnO₂(30%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:I30%。

[0031] 实施例12

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其使用FTO导电玻璃衬底代替ITO导电玻璃衬底,其他同实施例11,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为FTO/SnO₂(30%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:F30%。

[0032] 实施例13

一种超低温稳定的平板钙钛矿太阳能电池的制备方法,其中,步骤2、步骤3)为:

步骤2:致密SnO₂层的制备:在样品瓶中加入4ml浓度为15%的SnO₂,恒温水浴条件下浓缩溶液,溶液量浓缩到3ml,溶液浓度为20%,室温下磁力搅拌2小时后得到浅蓝色的透明胶体溶液;

步骤3:将胶体溶液滴到洁净的ITO导电玻璃上,匀胶旋涂,5000转/分钟下旋涂30秒。然后热台上加热处理,处理温度为50℃,处理时间为1小时,其它步骤同实施例1,制作平板钙钛矿太阳能电池,电池结构为ITO/SnO₂(H20%)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au。所得样品记为:未光处理I20%。

[0033] 检测实施例1至12所述的钙钛矿太阳能电池的光电转换情况,绘制成电流-电压特性曲线,如图4、图5所示。图4中I2%、I5%、I10%、I15%、I20%、I30%分别对应的是实施例1、实施例3、实施例5、实施例7、实施例9、实施例11所制备电池的电流密度-电压特性曲线,插入的表格为器件重要参数计算统计结果。I5%的电流密度最大,I15%的开路电压最大,I10%的能量转换效率最大。随着SnO₂的浓度的增加,电池能量转换效率先增加后减小。图5中F2%、F5%、F10%、F15%、F20%、F30%分别对应的是实施例2、实施例4、实施例6、实施例8、实施例10、实施例12所制备电池的电流密度-电压特性曲线,插入的表格为器件重要参数计算统计结果。F5%的电流密度最大,I20%的开路电压最大,F10%的能量转换效率最大。类似ITO衬底,使用FTO作为衬底,电池的能量转换效率随着SnO₂的浓度的增加,先增加后减小。

[0034] 对实施例5中电池的稳定性进行测试,电池在连续光照600s中,测量其电流密度,所加偏压为-0.84V,结果如图6所示。由图6可以看出电池连续光照下稳定性非常好,电流密度基本没有变化。对应的电池能量转换效率在600s内持续不变,约18%。

[0035] 将实施例5制得的电池保存在手套箱中,一定时间取出,在空气中测试其电流密度-电压特性,计算其能量转换效率。得到电池的能量转换效率随着时间的变化规律,时间以天(days)作为单位,结果如图7所示。插图为一周内连续测试的稳定性曲线。由图7可以看出电池在一周内其效率基本没有变化,保持在18%附近。第八天开始电池出现衰减,衰减幅度比较小,之后出现连续衰减趋势,持续测试135天后电池的能量转换效率从18.042%衰减到13.328%,衰减率为26.13%。

[0036] 检测实施例13所述的钙钛矿太阳能电池的光电转换情况,绘制成电流-电压特性

曲线,如图8所示,插入的表格为器件重要参数计算统计结果。由图8可知,电池的开路电压为0.924V,短路电流密度为1.133mA/cm²,填充因子为27.80%,能量转换效率为0.291%。

[0037] 对比实施例9,经过紫外光处理后电池的开路电压为1.062V,短路电流密度为21.37 mA/cm²,填充因子为77.15%,能量转换效率为17.51%。可以看出经过紫外光处理后电池性能得到质的提升。主要原因是:低温热处理不能将SnO₂原溶液中的有机溶剂处理掉,而残留的溶剂电阻率非常高,限制了光生电荷的输运,电荷不能正常输运到ITO电极得以收集;经过光处理后,溶剂基本被清洗干净,使得光生电荷能够通过电子传输层SnO₂,高效的被ITO电极收集。

[0038] 对实施例13的SnO₂致密层进行电镜扫描,得到对应的能谱图以及各元素的含量分布,具体如图9所示。由图9可知,致密层的平整度及均一性都一般,晶体颗粒不清洗,出现相互交联现象,未经紫外处理薄膜中碳含量超过10.4%,说明只进行低温加热处理,不能将原溶液中的溶剂全部去除,得到的SnO₂薄膜中含有大量的有机物,这些有机物电阻率都非常高,影响电池的光电流输出。

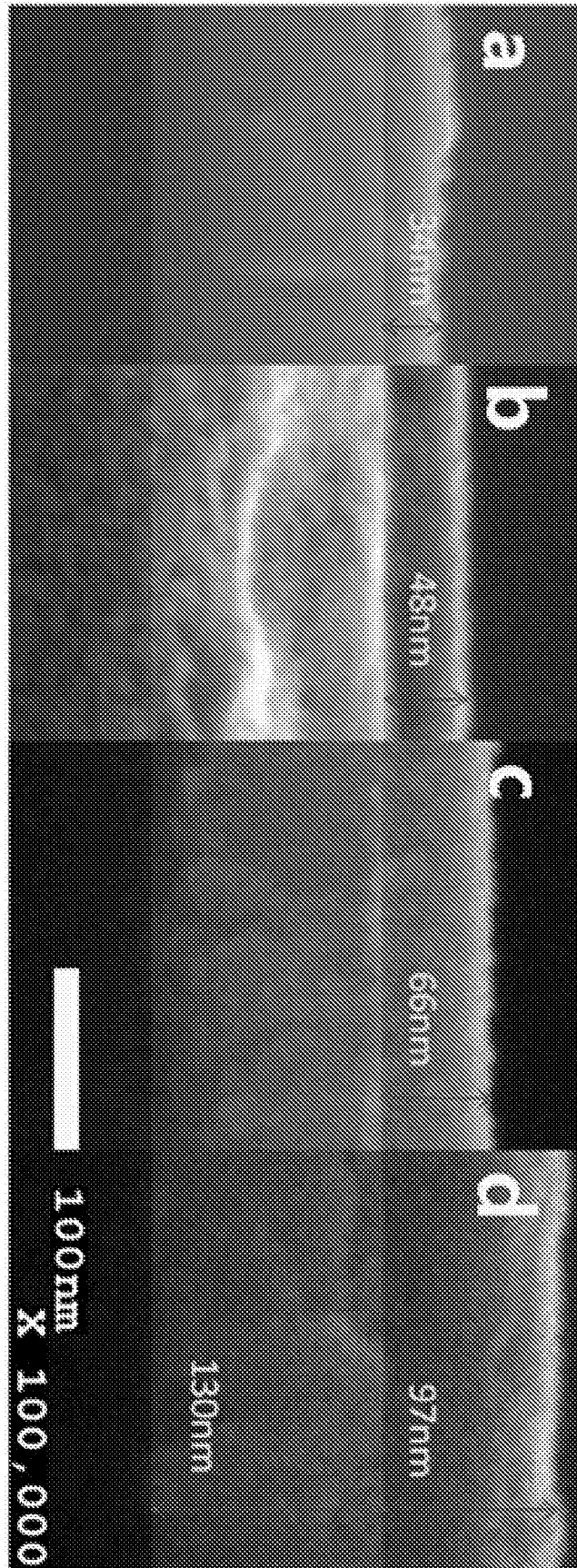


图 1

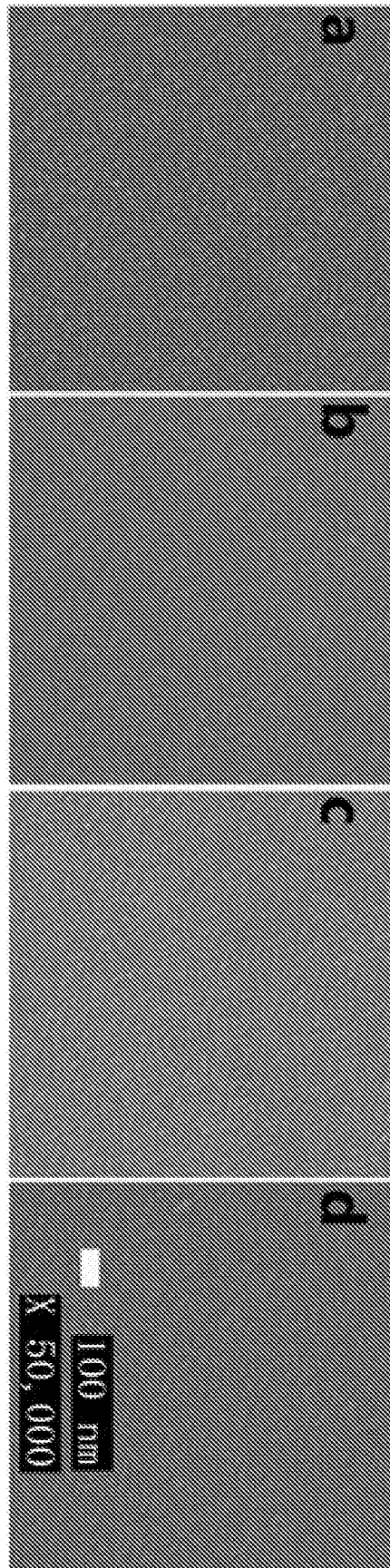


图 2

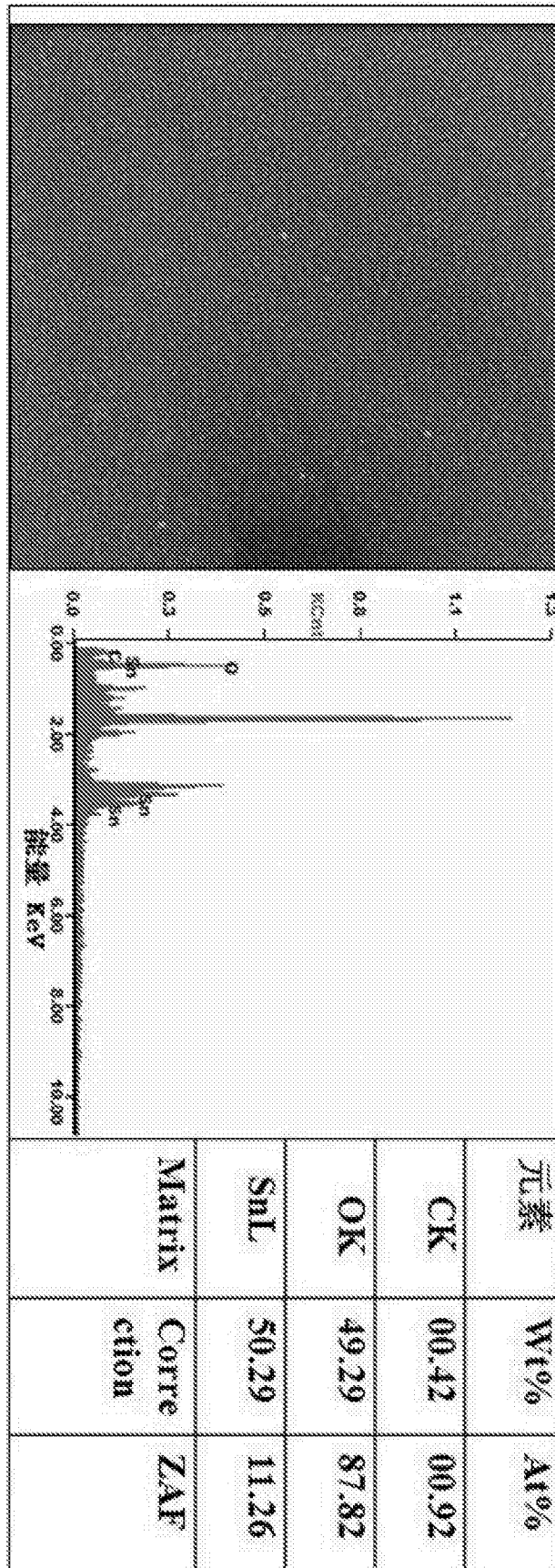


图 3

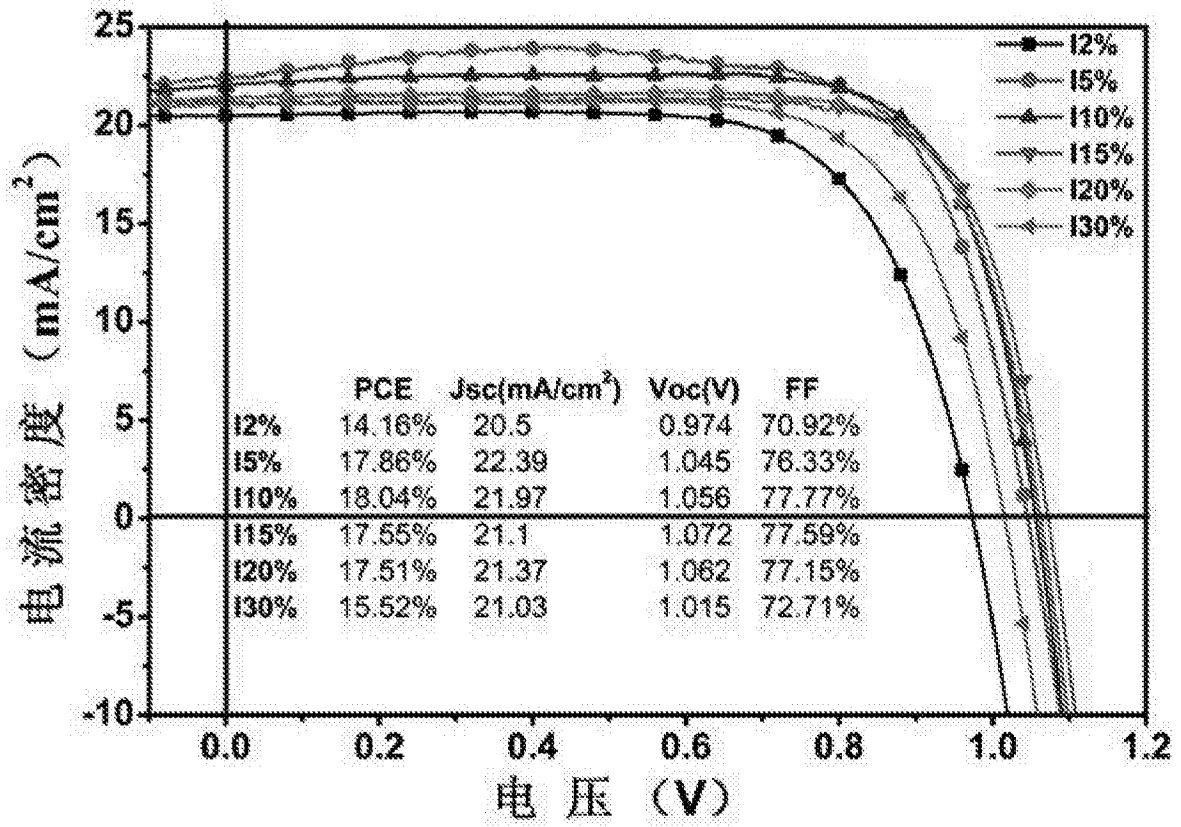


图 4

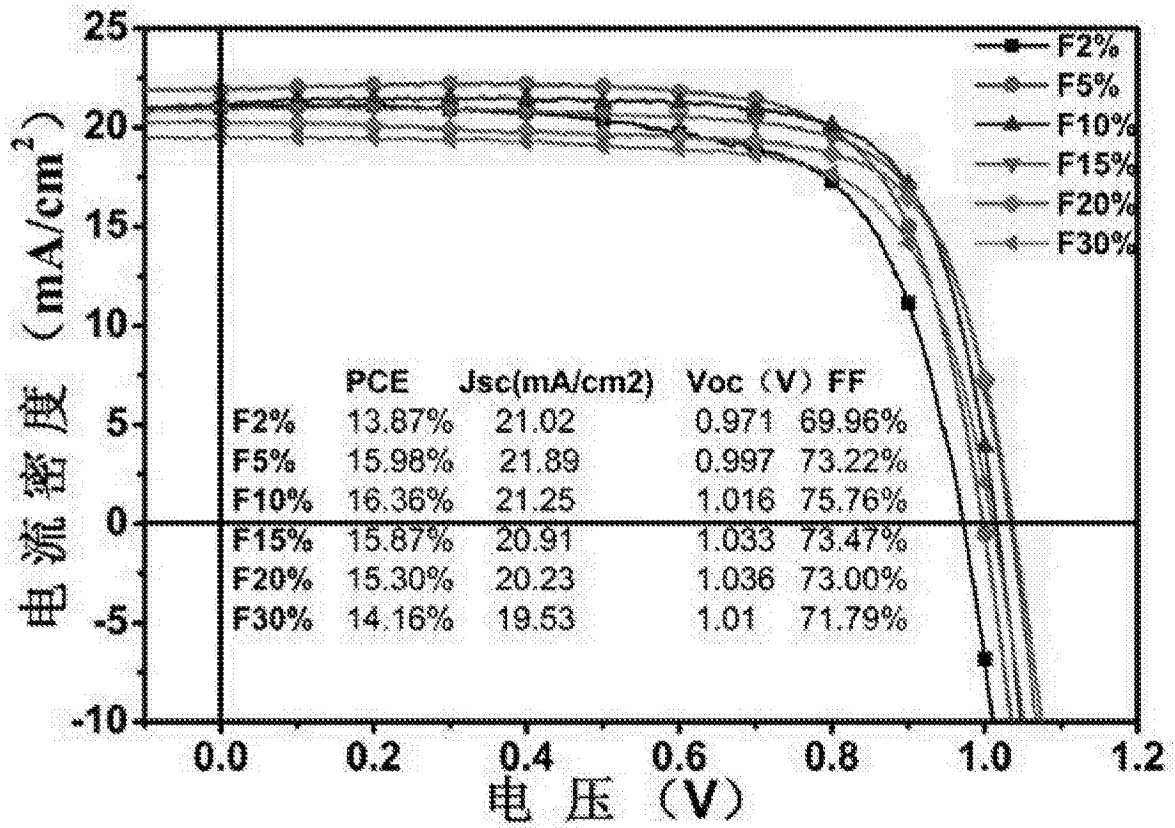


图 5

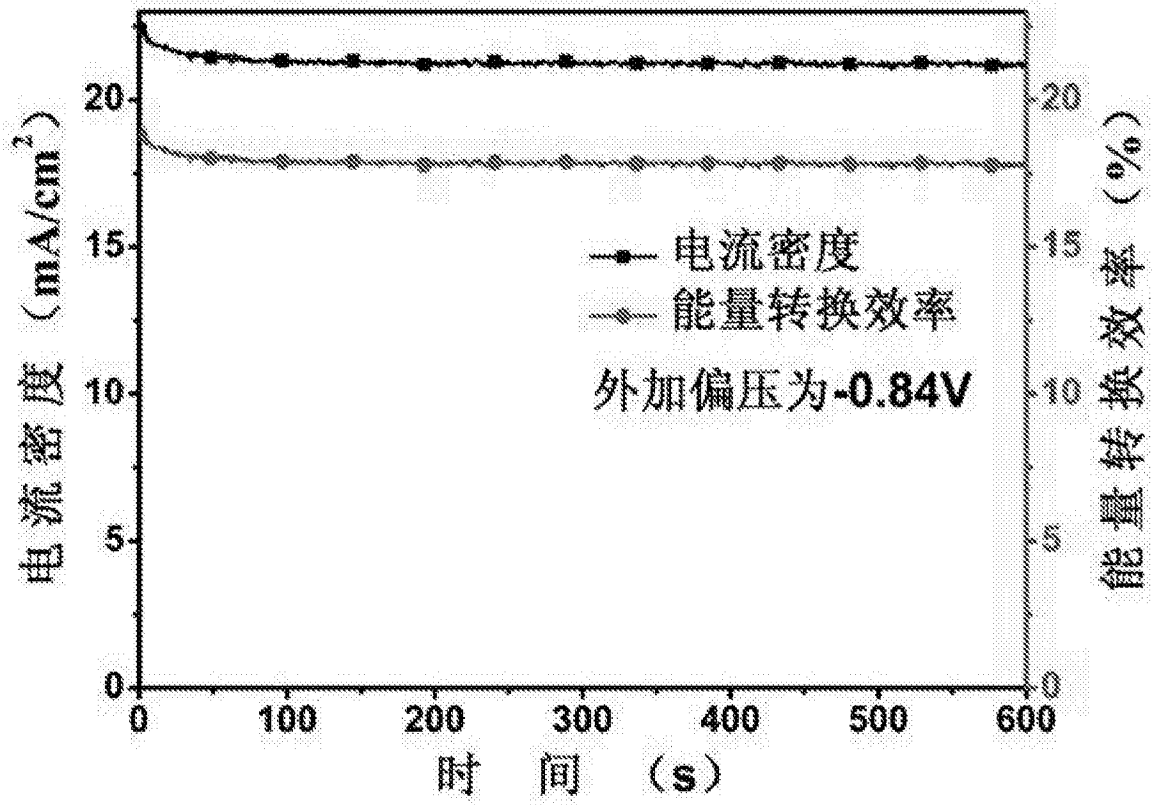


图 6

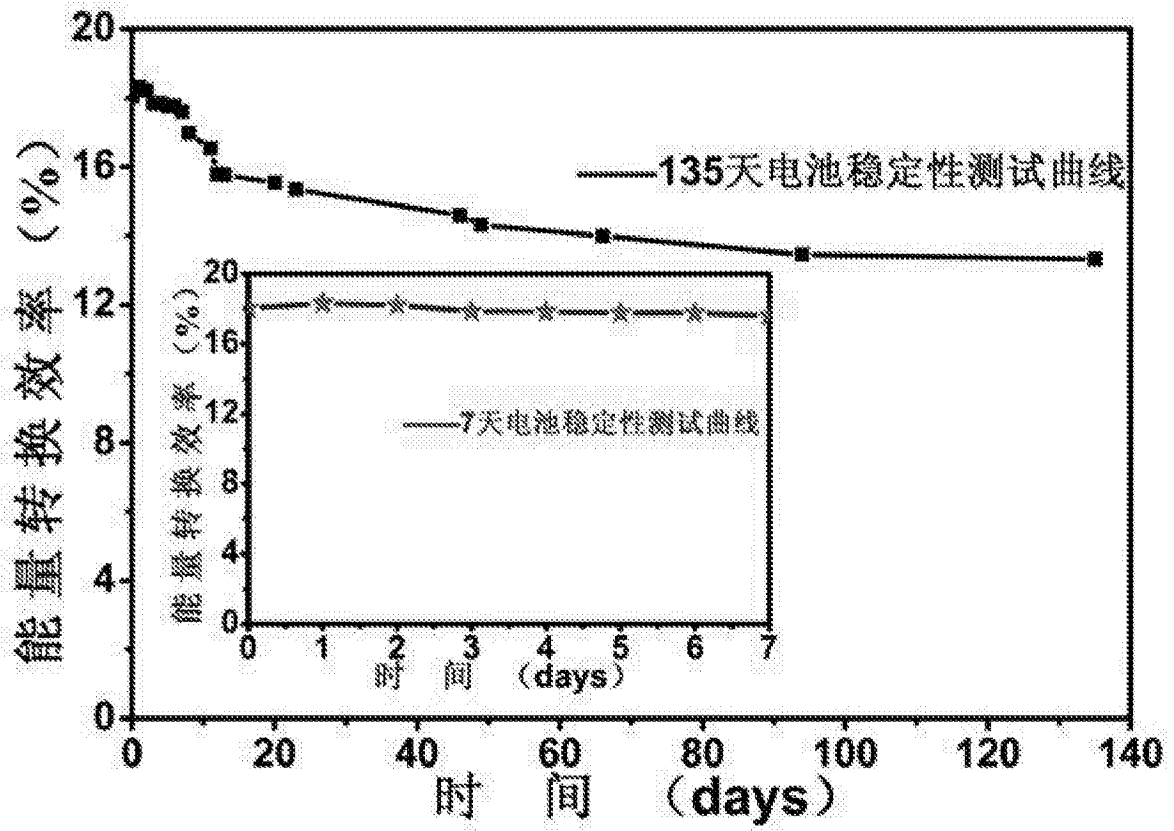


图 7

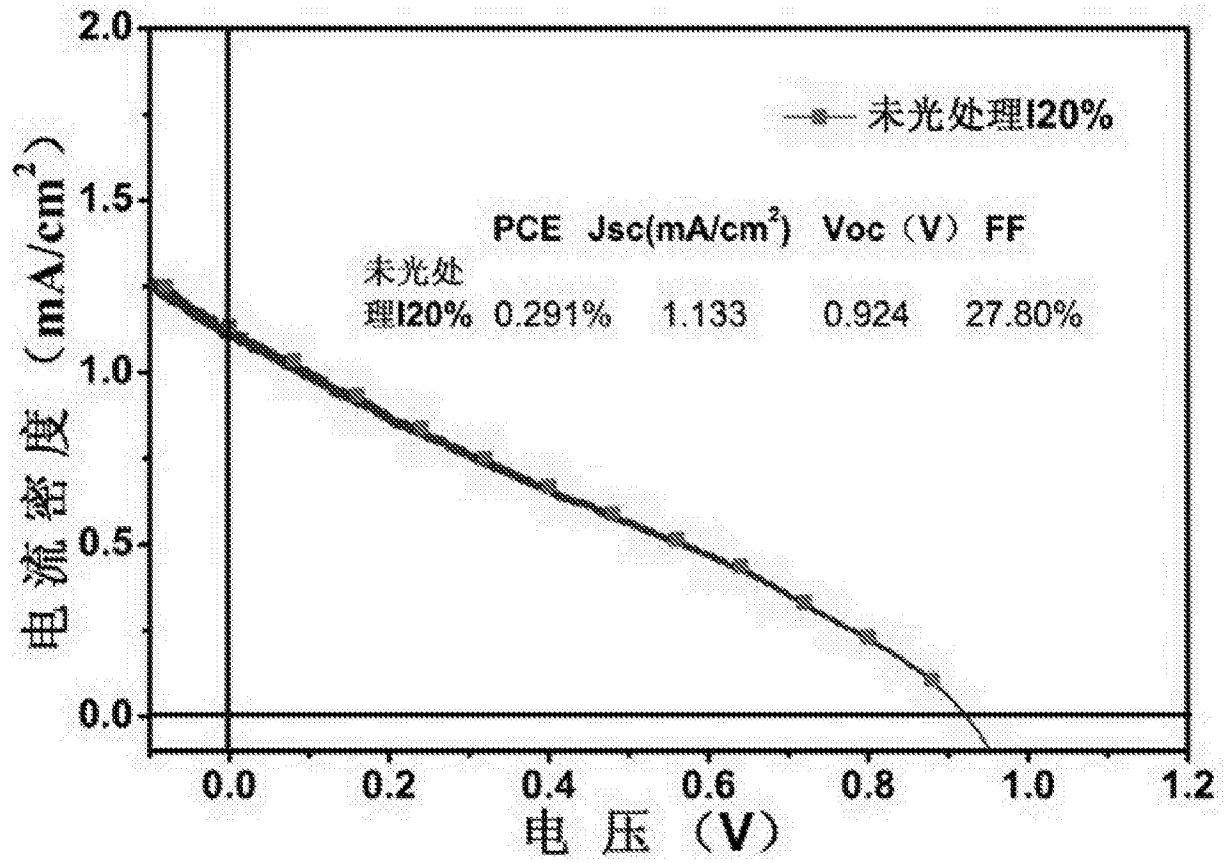


图 8

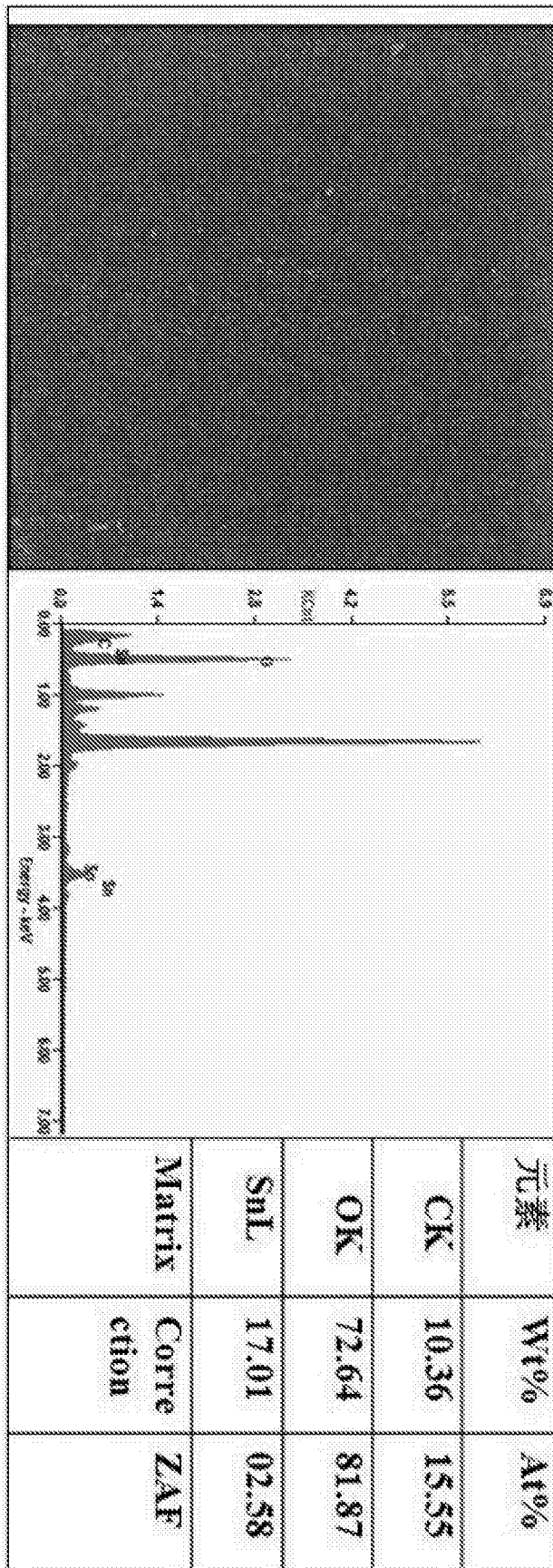


图 9