



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108470833 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201810165850.5

(22)申请日 2018.02.28

(71)申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东  
路46号

(72)发明人 杨纪恩 张琼 张彬 刘志勇  
刘海瑞

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代  
理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

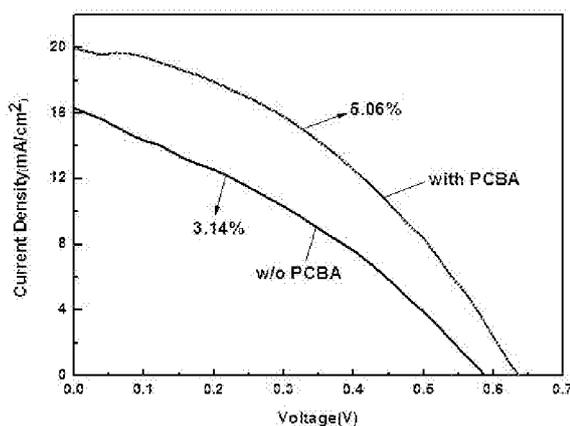
(54)发明名称

界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用

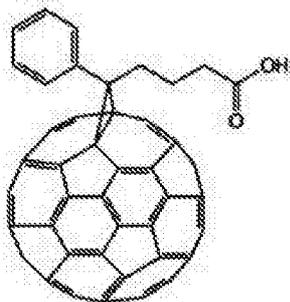
(57)摘要

本发明公开了一种界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用,属于钙钛矿太阳能电池技术领域。本发明的技术方案要点为:通过水浴法在透明衬底上生长出均匀排列的氧化锌纳米棒阵列,再在氧化锌纳米棒阵列上旋涂PCBA溶液修饰界面,然后在界面修饰后的氧化锌纳米棒阵列上依次旋涂钙钛矿吸光层和空穴传输层,最后蒸镀电极制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池,其中PCBA的结构式为:

后的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层制得的钙钛矿太阳能电池能够有效提高太阳光的吸收、增加载流子的传输及减少电子空穴的复合,进而提升钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

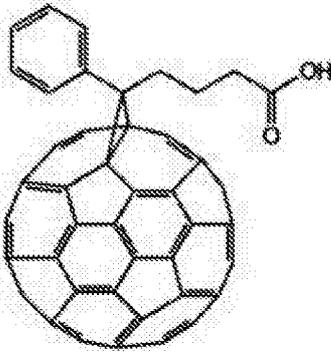


CN 108470833 A



。经PCBA进行界面修饰

1. 界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用, 其特征在于: 通过水浴法在透明衬底上生长出均匀排列的氧化锌纳米棒阵列, 再在氧化锌纳米棒阵列上旋涂PCBA溶液修饰界面, 然后在界面修饰后的氧化锌纳米棒阵列上依次旋涂钙钛矿吸光层和空穴传输层, 最后蒸镀电极制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池, 其中PCBA的结构式为:



经PCBA进行界面修饰后的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层制得的钙钛矿太阳能电池能够有效提高太阳光的吸收、增加载流子的传输及减少电子空穴的复合, 进而提升钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

2. 根据权利要求1所述的界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用, 其特征在于具体过程为:

#### 步骤(1)、制备电子传输层

将二水合乙酸锌溶解于乙二醇甲醚中并于常温下搅拌均匀, 再向上述溶液中滴加与二水合乙酸锌等摩尔量的乙醇胺, 并于60℃搅拌混合均匀得到种子层溶液, 将种子层溶液旋涂于清洗干净的导电玻璃表面, 在转速为4000rpm的条件下甩膜30s, 然后置于马弗炉中于300℃加热10min后再于500℃加热1h涂覆氧化锌种子层的导电玻璃;

将六水合硝酸锌与氢氧化钠的水溶液混合均匀后放入上述制得的涂覆氧化锌种子层的导电玻璃, 于83℃水浴加热10min, 用去离子水和无水乙醇冲洗薄膜表面, 然后置于马弗炉中于450℃退火30min在导电玻璃上生长出均匀排列的氧化锌纳米棒阵列, 再在氧化锌纳米棒阵列表面旋涂PCBA溶液, 旋涂时转速为3000rpm, 旋涂时间为30s, 旋涂结束后于80℃加热10min制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列薄膜即电子传输层;

#### 步骤(2)、制备吸光层

将钙钛矿的前驱体溶液 $PbI_2$ 与 $CH_3NH_3I$ 溶解于体积比为4:1的DMF与DMSO的混合溶液中得到旋涂液, 其中 $PbI_2$ 的浓度为645mg/mL,  $CH_3NH_3I$ 的浓度为223mg/mL, 将25 $\mu$ L旋涂液旋涂于电子传输层表面, 旋涂时转速为6000rpm, 旋涂时间为20s, 在旋涂7s后滴加氯苯溶液, 旋涂结束后于80℃加热10min制得棕黑色薄膜即吸光层;

#### 步骤(3)、制备空穴传输层

在棕黑色薄膜的表面旋涂一层空穴传输层材料, 旋涂时转速为4000rpm, 旋涂时间为30s, 旋涂结束后静置使空穴传输层材料充分渗透制得空穴传输层, 其中空穴传输层材料的组成为Spiro-OMeTAD, 溶剂为氯苯;

#### 步骤(4)、制备对电极

在空穴传输层表面进行真空镀银, 蒸银的电流为400A, 真空度在 $5.0 \times 10^{-4}$ Pa以下, 最终

制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池,该钙钛矿太阳能电池的光电转换效率为5.06%。

## 界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于钙钛矿太阳能电池技术领域,具体涉及一种界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用。

### 背景技术

[0002] 随着人类社会的发展,能源短缺与环境恶化已经成为人类所面临的重大问题。太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的绿色环保能源受到人们越来越多的关注和研究。

[0003] 钙钛矿太阳能电池是近年来发展起来的一种新型太阳能电池,主要是用有机/无机杂化的具有钙钛矿晶型的 $ABX_3$ 作为活性层,具有制备工艺简单、成本低廉、载流子扩散距离长及光吸收范围宽等优点,其光电转换效率不断攀升,目前得到认证的效率为22.7%。因此,钙钛矿太阳能电池具有良好的商业应用前景,进而引起了科研工作者的广泛关注。

[0004] 钙钛矿太阳能电池的结构一般为p-i-n型或n-i-p型,其核心构成是活性层(i层),同时n层和p层也非常重要。N层即为电子传输层,它的基本作用是和钙钛矿吸收层形成电子选择性接触,提高光生电子抽取效率,并有效地阻挡空穴向阴极方向迁移;p层即为空穴传输层,其主要作用是传输空穴阻挡电子。到目前为止,作为钙钛矿太阳能电池的电子传输材料主要有金属氧化物类以及富勒烯类的有机电子传输材料两大类,其中氧化钛是钙钛矿太阳能电池中应用最广泛的电子传输材料,其CBM低于钙钛矿的LUMO[1],这样有利于电子的注入,同时宽带隙使其VBM处于一个较深的位置,能够有效阻挡空穴的注入。然而高质量的氧化钛层通常需要在高温下制备,因为在低温下制备的氧化钛得到钙钛矿太阳能电池的界面较差,缺陷较多,导致复合电阻严重,从而降低太阳能电池器件的效率。但是氧化锌与钙钛矿的LUMO能级和HOMO能级相当匹配[2],保证了电子的提取效率,同时氧化锌无需高温烧结,易于制备,相比氧化钛具有更高的电子迁移率[3]。而纳米棒相较于纳米颗粒可以利用C轴方向的内建电场增强电子传输,使电子在纳米棒上传输时可以避免界面电阻造成的复合损失。然而,氧化锌纳米棒阵列的钙钛矿太阳能电池会存在覆盖性较差的问题,为克服这一问题,通常采取掺杂电极或修饰阵列表面以提高其稳定性[4]。

[0005] [1] Jung, H.S. and N.G.Park, *Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices*. 2014. 10&ndash;25。

[0006] [2] Kim, J., et al., *Efficient planar-heterojunction perovskite solar cells achieved via interfacial modification of a sol-gel ZnO electron collection layer*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. 2(41): p. 17291-17296。

[0007] [3] Zhang, Q., et al., *ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells*. *Advanced Materials*, 2010. 21(41): p. 4087-4108。

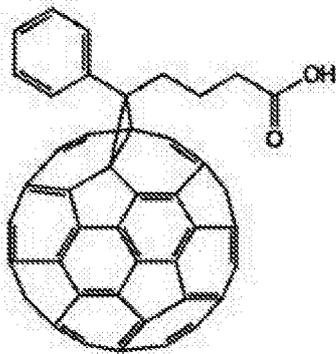
[0008] [4] Xu, Y., et al., *Performance Improvement of Perovskite Solar Cells Based on PCBM-Modified ZnO-Nanorod Arrays*. *IEEE Journal of Photovoltaics*,

2016. 6 (6): p. 1530-1536。

### 发明内容

[0009] 本发明解决的技术问题是提供了一种界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用,该过程工艺简单且成本低廉,通过PCBA进行界面修饰使得修饰后的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率等参数都有明显的提升。

[0010] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用,其特征在于:通过水浴法在透明衬底上生长出均匀排列的氧化锌纳米棒阵列,再在氧化锌纳米棒阵列上旋涂PCBA溶液修饰界面,然后在界面修饰后的氧化锌纳米棒阵列上依次旋涂钙钛矿吸光层和空穴传输层,最后蒸镀电极制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池,其中PCBA的结构式为:



经PCBA进行界面修饰后的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层制得的钙钛矿太阳能电池能够有效提高太阳光的吸收、增加载流子的传输及减少电子空穴的复合,进而提升钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

[0011] 本发明所述的界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层在制备钙钛矿太阳能电池中的应用,其特征在于具体过程为:

#### 步骤(1)、制备电子传输层

将二水合乙酸锌溶解于乙二醇甲醚中并于常温下搅拌均匀,再向上述溶液中滴加与二水合乙酸锌等摩尔量的乙醇胺,并于60℃搅拌混合均匀得到种子层溶液,将种子层溶液旋涂于清洗干净的导电玻璃表面,在转速为4000rpm的条件下甩膜30s,然后置于马弗炉中于300℃加热10min后再于500℃加热1h涂覆氧化锌种子层的导电玻璃;

将六水合硝酸锌与氢氧化钠的水溶液混合均匀后放入上述制得的涂覆氧化锌种子层的导电玻璃,于83℃水浴加热10min,用去离子水和无水乙醇冲洗薄膜表面,然后置于马弗炉中于450℃退火30min在导电玻璃上生长出均匀排列的氧化锌纳米棒阵列,再在氧化锌纳米棒阵列表面旋涂PCBA溶液,旋涂时转速为3000rpm,旋涂时间为30s,旋涂结束后于80℃加热10min制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列薄膜即电子传输层;

#### 步骤(2)、制备吸光层

将钙钛矿的前驱体溶液 $PbI_2$ 与 $CH_3NH_3I$ 溶解于体积比为4:1的DMF与DMSO的混合溶液中得到旋涂液,其中 $PbI_2$ 的浓度为645mg/mL, $CH_3NH_3I$ 的浓度为223mg/mL,将25 $\mu$ L旋涂液旋涂于电子传输层表面,旋涂时转速为6000rpm,旋涂时间为20s,在旋涂7s后滴加氯苯溶液,旋涂

结束后于80℃加热10min制得棕黑色薄膜即吸光层；

#### 步骤(3)、制备空穴传输层

在棕黑色薄膜的表面旋涂一层空穴传输层材料,旋涂时转速为4000rpm,旋涂时间为30s,旋涂结束后静置使空穴传输层材料充分渗透制得空穴传输层,其中空穴传输层材料的组成为Spiro-OMeTAD,溶剂为氯苯；

#### 步骤(4)、制备对电极

在空穴传输层表面进行真空镀银,蒸银的电流为400A,真空度在 $5.0 \times 10^{-4}$ Pa以下,最终制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池,该钙钛矿太阳能电池的光电转换效率为5.06%。

[0012] 本发明针对氧化锌纳米棒阵列,通过PCBA对氧化锌纳米棒阵列进行界面修饰使得修饰后的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率等参数都有明显的提升,同时经界面修饰后的氧化锌纳米棒阵列还能提高光的吸收、增加载流子的传输及减少电子空穴的复合。

### 附图说明

[0013] 图1是实施例制得钙钛矿太阳能电池的结构示意图；

图2是实施例与对比例所制得钙钛矿太阳能电池的光电转换效率图。

### 具体实施方式

[0014] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0015] 对比例

#### 步骤(1)、制备电子传输层

将二水合乙酸锌溶解于乙二醇甲醚中并于常温下搅拌均匀,再向上述溶液中滴加与二水合乙酸锌等摩尔量的乙醇胺,并于60℃搅拌混合均匀得到种子层溶液,将种子层溶液旋涂于清洗干净的导电玻璃表面,在转速为4000rpm的条件下甩膜30s,然后置于马弗炉中于300℃加热10min后再于500℃加热1h得到涂覆氧化锌种子层的导电玻璃；

将六水合硝酸锌与氢氧化钠的水溶液混合均匀后放入上述制得的涂覆氧化锌种子层的导电玻璃,于83℃水浴加热10min,用去离子水和无水乙醇冲洗薄膜表面,然后置于马弗炉中于450℃退火30min制得氧化锌纳米棒阵列薄膜即电子传输层；

#### 步骤(2)、制备吸光层

将钙钛矿的前驱体溶液 $PbI_2$ 与 $CH_3NH_3I$ 溶解于体积比为4:1的DMF与DMSO的混合溶液中得到旋涂液,其中 $PbI_2$ 的浓度为645mg/mL, $CH_3NH_3I$ 的浓度为223mg/mL,将25 $\mu$ L旋涂液旋涂于电子传输层表面,旋涂时转速为6000rpm,旋涂时间为20s,在旋涂7s后滴加氯苯溶液,旋涂结束后于80℃加热10min制得棕黑色薄膜即吸光层；

#### 步骤(3)、制备空穴传输层

在棕黑色薄膜的表面旋涂一层空穴传输层材料,旋涂时转速为4000rpm,旋涂时间为30s,旋涂结束后静置使空穴传输层材料充分渗透制得空穴传输层,其中空穴传输层材料的组成为Spiro-OMeTAD,溶剂为氯苯；

#### 步骤(4)、制备对电极

在空穴传输层表面进行真空镀银,蒸银的电流为400A,真空度在 $5.0 \times 10^{-4}$ Pa以下,最终制得钙钛矿太阳能电池。

[0016] 未经修饰的氧化锌纳米棒阵列制得的钙钛矿太阳能电池可能会出现短路电流密度小的问题,其主要可能的原因是钙钛矿在作为电子传输层的氧化锌纳米棒阵列上出现覆盖性较差的现象,因此最终制得的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率为3.14%。

### 实施例

#### [0017] 步骤(1)、制备电子传输层

将二水合乙酸锌溶解于乙二醇甲醚中并于常温下搅拌均匀,再向上述溶液中滴加与二水合乙酸锌等摩尔量的乙醇胺,并于60℃搅拌混合均匀得到种子层溶液,将种子层溶液旋涂于清洗干净的导电玻璃表面,在转速为4000rpm的条件下甩膜30s,然后置于马弗炉中于300℃加热10min后再于500℃加热1h得到涂覆氧化锌种子层的导电玻璃;

将六水合硝酸锌与氢氧化钠的水溶液混合均匀后放入上述制得的涂覆氧化锌种子层的导电玻璃,于83℃水浴加热10min,用去离子水和无水乙醇冲洗薄膜表面,然后置于马弗炉中于450℃退火30min在导电玻璃上生长出均匀排列的氧化锌纳米棒阵列,再在氧化锌纳米棒阵列表面旋涂PCBA溶液,旋涂时转速为3000rpm,旋涂时间为30s,旋涂结束后于80℃加热10min制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列薄膜即电子传输层;

#### 步骤(2)、制备吸光层

将钙钛矿的前驱体溶液 $PbI_2$ 与 $CH_3NH_3I$ 溶解于体积比为4:1的DMF与DMSO的混合溶液中得到旋涂液,其中 $PbI_2$ 的浓度为645mg/mL, $CH_3NH_3I$ 的浓度为223mg/mL,将25 $\mu$ L旋涂液旋涂于电子传输层表面,旋涂时转速为6000rpm,旋涂时间为20s,在旋涂7s后滴加氯苯溶液,旋涂结束后于80℃加热10min制得棕黑色薄膜即吸光层;

#### 步骤(3)、制备空穴传输层

在棕黑色薄膜的表面旋涂一层空穴传输层材料,旋涂时转速为4000rpm,旋涂时间为30s,旋涂结束后静置使空穴传输层材料充分渗透制得空穴传输层,其中空穴传输层材料的组成为Spiro-OMeTAD,溶剂为氯苯;

#### 步骤(4)、制备对电极

在空穴传输层表面进行真空镀银,蒸银的电流为400A,真空度在 $5.0 \times 10^{-4}$ Pa以下,最终制得界面修饰的氧化锌纳米棒阵列作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池。

[0018] 通过PCBA对氧化锌纳米棒阵列进行界面修饰使得修饰后的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率等参数都有明显的提升,其中钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提升至5.06%,同时经界面修饰后的氧化锌纳米棒阵列还能够提高光的吸收、增加载流子的传输及减少电子空穴的复合。

[0019] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

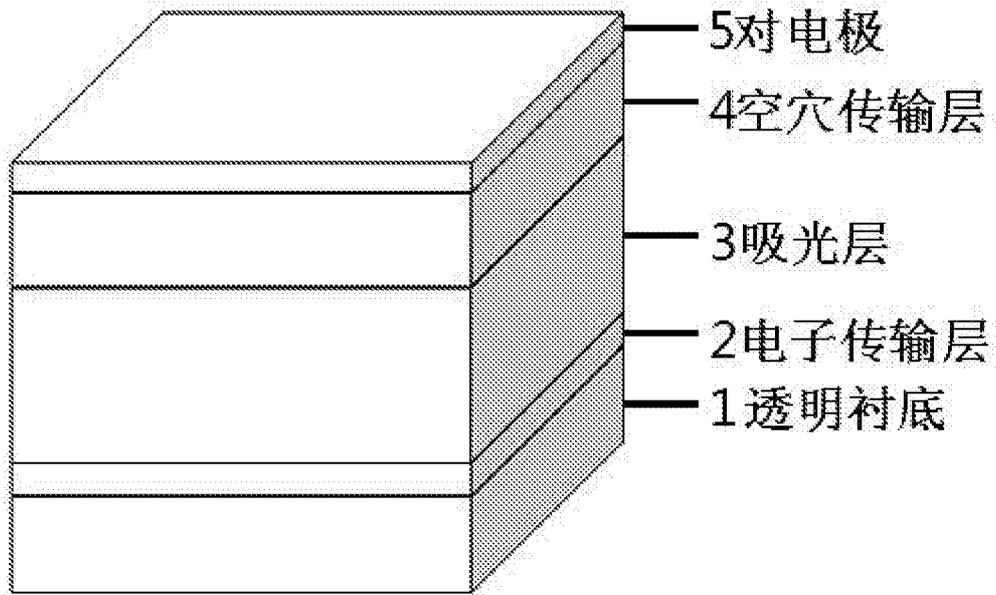


图1

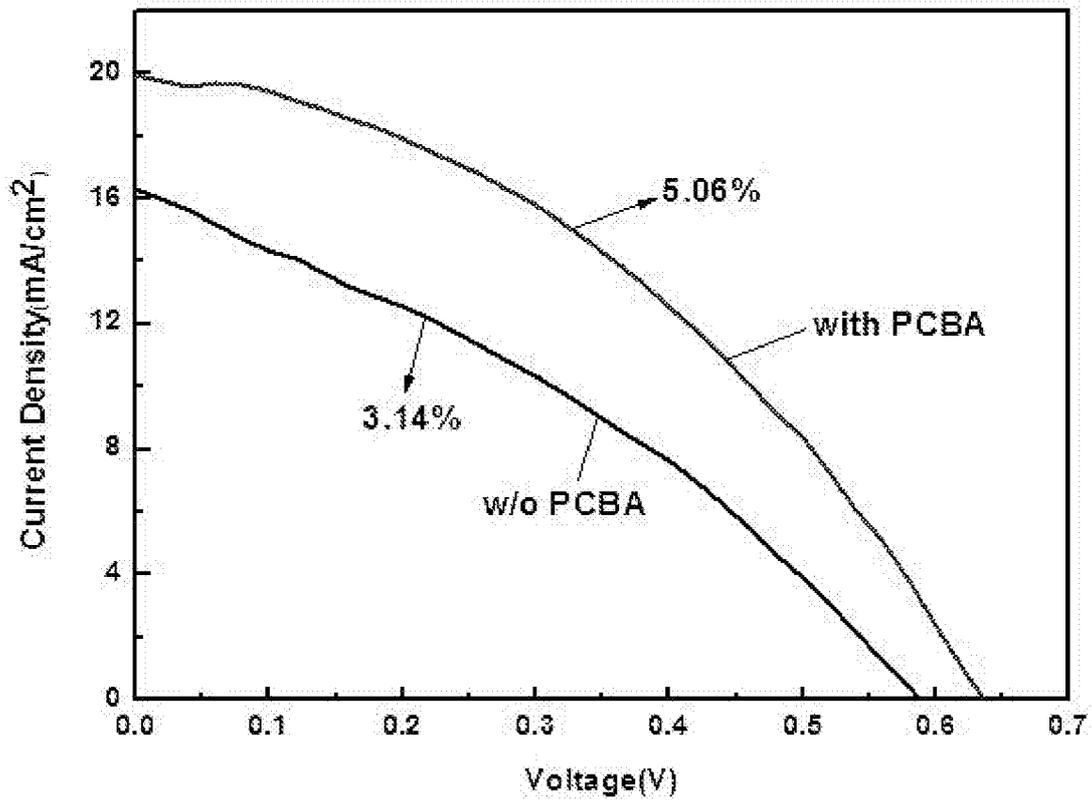


图2