



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110880552 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 18

(21) 申请号 201811028147.6

H10K 30/40 (2023.01)

(22) 申请日 2018.09.05

H10K 30/50 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110880552 A

(56) 对比文件

CN 208955020 U, 2019.06.07

(43) 申请公布日 2020.03.13

审查员 洪小燕

(73) 专利权人 杭州纤纳光电科技有限公司

地址 311121 浙江省杭州市余杭区仓前街
道龙潭路7号B幢209室

(72) 发明人 请求不公布姓名 请求不公布姓名
请求不公布姓名

(74) 专利代理机构 杭州奥创知识产权代理有限公司 33272

专利代理师 杨文华

(51) Int. Cl.

H10K 71/12 (2023.01)

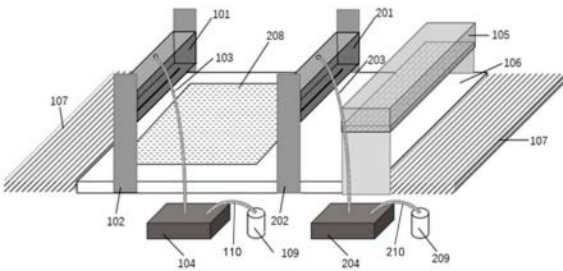
权利要求书4页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备及其方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备,包括后处理装置、涂布平台以及传送装置,在传送装置的前部设置两组涂布装置,每组涂布装置包括涂布模头、模头升降台、注射泵以及原料瓶,涂布模头通过导管与注射泵接通,注射泵通过管路与原料瓶接通,在两个原料瓶中分别装有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液;在传送装置的驱动下,模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,放置在涂布平台上的待涂布的基底分别先后被两个涂布模头涂布后被传送装置输送到后处理装置处进行后处理。本发明还公开该涂布设备的使用方法及其应用。本发明提高涂膜的覆盖率和涂膜表面的平整度,得到膜厚分布更加均匀的钙钛矿薄膜。



1. 一种钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,其特征在于,所述钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备包括涂布平台、涂布装置、传送装置和后处理装置,其中涂布装置有两组,两组涂布装置相互独立,所述后处理装置设置在传送装置的后部且位于涂布平台的上方,所述的两组涂布装置设置在传送装置的前部,每组所述涂布装置包括涂布模头、模头升降台、注射泵以及原料瓶,所述涂布模头设置在其对应的模头升降台上且位于涂布平台的上方,所述模头升降台调节涂布模头与待涂布的基底之间的高度,所述涂布模头通过导管与注射泵接通,所述注射泵通过管路与原料瓶接通,在两个所述原料瓶中分别盛装有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液;在所述传送装置的驱动下,两组的所述模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,放置在涂布平台上的待涂布的基底分别先后被两个涂布模头涂布后被传送装置输送到后处理装置处进行后处理;

所述使用方法包括如下步骤:

第一步,将配制好的表面活性剂溶液和钙钛矿溶液分别倒入不同的原料瓶中,位于前面第一组涂布装置的一组的原料瓶中盛装的是钙钛矿溶液,位于后面的第二组涂布装置的二组的原料瓶中盛装的是表面活性剂溶液;

第二步,将待涂布的基底放置在涂布平台上,开启第一组涂布装置的一组的注射泵,开启传送装置,钙钛矿溶液通过一组的导管被输送至一组的涂布模头处,在所述传送装置的驱动下,所述一组的模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,一组的涂布模头对基底表面进行第一次涂布;

第三步,接着开启第二组涂布装置的二组的注射泵,表面活性剂溶液通过二组的导管被输送至二组的涂布模头处,开启传送装置将已涂覆有钙钛矿溶液的基底输送到二组的涂布模头处,同时,在所述传送装置的驱动下,所述二组的模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,二组的涂布模头对基底表面进行第二次涂布,基底表面先后涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的湿膜;

第四步,开启后处理装置,涂覆有湿膜的基底被传送装置输送到后处理装置处进行后处理,从而在基底表面制备出钙钛矿薄膜层;

在第一步中,所述钙钛矿溶液的浓度为 $0.5-1.5\text{mol/L}$,所述钙钛矿溶液包括钙钛矿溶质和稀释溶剂,所述钙钛矿溶质简称为 ABX_3 ,其中A为 MA^+ 、 FA^+ 、 Cs^+ 中的至少一种,B为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zr^{2+} 中的至少一种,X为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的至少一种;所述稀释溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮和 γ -丁内酯中的至少一种;所述表面活性剂溶液与钙钛矿溶液的质量比为 $0.01-10\%$,所述表面活性剂溶液包括活性剂溶质和活性剂溶剂,所述活性剂溶质为非离子型、阳离子型、阴离子型、双性表面活性剂,所述活性剂溶剂为石油醚、四氯化碳、三氯乙烷、苯、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮中的至少一种;

在第三步中,二组的涂布模头要在基底表面的被第一组涂布装置涂覆的钙钛矿溶液湿膜呈半凝固半流动的状态下才涂布表面活性剂溶液。

2. 如权利要求1所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,其特征在于,在第四步中,后处理装置开启前,基底表面的湿膜处于流平状态。

3. 如权利要求1所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,其特征在于,在第一步中,钙钛矿溶液和表面活性剂溶液放置顺序根据需要相互互换,在第二步和第三步中的钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的涂布顺序和涂布次数也根据需要调整。

4.如权利要求1所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,其特征在于,在第二步和第三步中,两组所述涂布模头的工作设定参数条件是:狭缝宽度为20-300 μm 、涂布液量为0.2-2 u1/cm^2 ,涂布速度为0.5-50 cm/s ,涂布模头的出液温度为25-180 $^{\circ}\text{C}$ 、涂布温度为25-180 $^{\circ}\text{C}$;两组所述涂布模头涂布时还满足以下环境条件:环境温度15-30 $^{\circ}\text{C}$,环境湿度0-50%RH,处于一般大气环境或惰性保护气氛的环境中。

5.如权利要求1所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,其特征在于,在每组所述模头升降台上还设置有在该组的涂布模头涂布结束后的0-60s时间内对基底表面刚被涂覆的湿膜进行成膜处理的成膜装置,每组的所述成膜装置包括加热器以及吹风机或抽风机,或者加热器以及真空泵。

6.如权利要求5所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,其特征在于,所述成膜处理包括热处理或干燥处理,所述热处理是指将每次涂覆结束后的基底放置在低真空压强 10^{-5} - 10^5Pa 、空气温度25-150 $^{\circ}\text{C}$ 下,放置10-600s时间进行退火处理;所述干燥处理是指通过采用吹风或抽风方式造成的空气对流给每次涂覆结束后的基底表面的湿膜进行快速干燥,所述吹风或抽风造成空气流动的风速为0.5-10 m/s ,流动空气的温度为25-150 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.如权利要求1所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,其特征在于,在第四步中,所述后处理装置所进行的后处理过程包括:将涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液湿膜的基底放置于真空、干燥空气、氮气、水、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮中至少一种气体作用的环境下,环境压强 10^{-5} - 10^6Pa ,环境温度为100-150 $^{\circ}\text{C}$,静置时间为5-120min,使湿膜干燥成干膜,从而在基底表面制备出钙钛矿薄膜层。

8.一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,在制备该钙钛矿太阳能电池的过程中使用钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备,所述钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备包括涂布平台、涂布装置、传送装置和后处理装置,其中涂布装置有两组,两组涂布装置相互独立,所述后处理装置设置在传送装置的后部且位于涂布平台的上方,所述的两组涂布装置设置在传送装置的前部,每组所述涂布装置包括涂布模头、模头升降台、注射泵以及原料瓶,所述涂布模头设置在其对应的模头升降台上且位于涂布平台的上方,所述模头升降台调节涂布模头与待涂布的基底之间的高度,所述涂布模头通过导管与注射泵接通,所述注射泵通过管路与原料瓶接通,在两个所述原料瓶中分别盛装有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液;在所述传送装置的驱动下,两组的所述模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,放置在涂布平台上的待涂布的基底分别先后被两个涂布模头涂布后被传送装置输送到后处理装置处进行后处理;

所述钙钛矿太阳能电池的制备方法包括如下步骤:

S1、将配制好的表面活性剂溶液和钙钛矿溶液分别倒入不同的原料瓶中,位于前面第一组涂布装置的一组的原料瓶中盛装的是钙钛矿溶液,位于后面的第二组涂布装置的二组的原料瓶中盛装的是表面活性剂溶液;

S2、将在表面已经制备了导电层和电子/空穴传输层的基底放置在涂布平台上,开启第一组涂布装置的一组的注射泵,开启传送装置,钙钛矿溶液通过一组的导管被输送至一组的涂布模头处,在所述传送装置的驱动下,所述一组的模头升降台与涂布平台之间产生相

对移动,一组的涂布模头对基底表面进行第一次涂布;

S3、接着开启第二组涂布装置的二组的注射泵,表面活性剂溶液通过二组的导管被输送至二组的涂布模头处,开启传送装置将已涂覆有钙钛矿溶液的基底输送到二组的涂布模头处,同时,在所述传送装置的驱动下,所述二组的模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,二组的涂布模头对基底表面进行第二次涂布,基底表面先后涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的湿膜;

S4、开启后处理装置,涂覆有湿膜的基底被传送装置输送到后处理装置处进行后处理,从而在基底的电子/空穴传输层上面再制备出一层钙钛矿薄膜层;

S5、在基底的钙钛矿薄膜层表面继续制备空穴/电子传输层和背电极层,直至完成钙钛矿太阳能电池的制备。

9.如权利要求8所述的一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,在S3中,二组的涂布模头要在基底表面的被第一组涂布装置涂覆的钙钛矿溶液湿膜呈半凝固半流动的状态下才涂布表面活性剂溶液。

10.如权利要求8所述的一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,在S4中,后处理装置开启前,基底表面的湿膜处于流平状态。

11.如权利要求8所述的一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,在S1中,钙钛矿溶液和表面活性剂溶液放置顺序根据需要相互互换,在S2和S3中的钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的涂布顺序和涂布次数也根据需要调整。

12.如权利要求8所述的一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,在S1中,所述钙钛矿溶液的浓度为0.5-1.5mol/L,所述钙钛矿溶液包括钙钛矿溶质和稀释溶剂,所述钙钛矿溶质简称为 ABX_3 ,其中A为 MA^+ 、 FA^+ 、 Cs^+ 中的至少一种,B为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ze^{2+} 中的至少一种,X为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的至少一种;所述稀释溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮和 γ -丁内酯中的至少一种;所述表面活性剂溶液与钙钛矿溶液的质量比为0.01-10%,所述表面活性剂溶液包括活性剂溶质和活性剂溶剂,所述活性剂溶质为非离子型、阳离子型、阴离子型、两性表面活性剂,所述活性剂溶剂为石油醚、四氯化碳、三氯乙烷、苯、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮中的至少一种。

13.如权利要求8所述的一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,在S2和S3中,两组所述涂布模头的工作设定参数条件是:狭缝宽度为20-300 μm 、涂布液量为0.2-2 $u1/cm^2$,涂布速度为0.5-50cm/s,涂布模头的出液温度为25-180 $^{\circ}C$,涂布温度为25-180 $^{\circ}C$;两组所述涂布模头涂布时还满足以下环境条件:环境温度15-30 $^{\circ}C$,环境湿度0-50%RH,处于一般大气环境或惰性保护气氛的环境中。

14.如权利要求8所述的一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,在每组所述模头升降台上还设置有在该组的涂布模头涂布结束后的0-60s时间内对基底表面刚被涂覆的湿膜进行成膜处理的成膜装置,所述成膜装置包括加热器以及吹风机或抽风机,或者加热器以及真空泵。

15.如权利要求14所述的一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述成膜处理包括热处理或干燥处理,所述热处理是指将每次涂覆结束后的基底放置在低真空压强 10^{-5} - $10^5 Pa$ 、空气温度25-150 $^{\circ}C$ 下,放置10-600s时间进行退火处理;所述干燥处理是指通过采用吹风或抽风方式造成的空气对流给每次涂覆结束后的基底表面的湿膜进行快速干燥,

所述吹风或抽风造成空气流动的风速为0.5-10m/s,流动空气的温度为25-150℃。

16.如权利要求8所述的一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,在S4中,所述后处理装置所进行的后处理过程包括:将涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液湿膜的基底放置于真空、干燥空气、氮气、水、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮中至少一种气体作用的环境下,环境压强 10^{-5} - 10^6 Pa,环境温度为100-150℃,静置时间为5-120min,使湿膜干燥成干膜,从而在基底表面制备出钙钛矿薄膜层。

17.一种钙钛矿太阳能电池,包括钙钛矿薄膜层,其特征在于,所述钙钛矿薄膜层采用如权利要求1至7中任意一项所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法来制备的,或者采用如权利要求8至16中任意一项所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法来制备的。

钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备及其方法

技术领域

[0001] 本发明属于钙钛矿太阳能电池制备技术领域,特别涉及一种钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备及其方法。

背景技术

[0002] 目前大面积制备钙钛矿太阳能电池的主要有喷涂法、刮涂法、狭缝式涂布、油墨印刷法和喷墨打印法等等。狭缝式涂布(Slot Die Coating)是工业化大面积制备钙钛矿太阳能电池的最为简便的方法之一,具有制备工艺周期短、原料节省、工艺操作简单等优点。但传统的狭缝式涂布制备钙钛矿太阳能电池具有存在较多的孔洞和薄膜膜厚严重不均等缺陷,严重制约着狭缝式涂布用于钙钛矿电池的大面积制备和商业化应用。

[0003] 在公开号为CN105647530A、专利名称为一种金属卤化物无机钙钛矿量子点的制备方法的中国专利中,通过使用不同的表面活性剂和反应溶剂改变金属卤化物无机钙钛矿量子点的形貌,调控电池性能。虽然该方法可以有效调控钙钛矿量子点的形貌,但无法调控钙钛矿溶液涂布成膜的膜面平整度和孔洞缺陷等。

[0004] 如图1所示,是现有的钙钛矿溶液涂布后的电池各层截面的示意图,其中,11是基底,在导电层11上制备了亲油性的电子/空穴传输层12-2,亲油性的电子/空穴传输层12-2采用如聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)、聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT)中任意一项原料制成。16是钙钛矿溶液的涂布层。正常涂布情况下,钙钛矿溶液是亲水性,对亲油性的电子/空穴传输层难以浸润,无法铺平电子/空穴传输层表面,钙钛矿溶液涂布后容易产生很多缩口。若在较高的制备温度下,例如:100-180℃,就很容易产生很多的针孔,不仅严重影响钙钛矿电池的质量,而且也降低钙钛矿电池的转换效率。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于,提供一种钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备及其方法,提高涂膜的覆盖率和涂膜表面的平整度,得到膜厚分布更加均匀的钙钛矿薄膜。

[0006] 本发明是这样实现的,提供一种钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备,包括涂布平台、涂布装置、传送装置和后处理装置,其中涂布装置有两组,两组涂布装置相互独立,所述后处理装置设置在传送装置的后部且位于涂布平台的上方,所述的两组涂布装置设置在传送装置的前部,每组所述涂布装置包括涂布模头、模头升降台、注射泵以及原料瓶,所述涂布模头设置在其对应的模头升降台上且位于涂布平台的上方,所述模头升降台调节涂布模头与待涂布的基底之间的高度,所述涂布模头通过导管与注射泵接通,所述注射泵通过管路与原料瓶接通,在两个所述原料瓶中分别盛装有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液;在所述传送装置的驱动下,两组的所述模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,放置在涂布平台上的待涂布的基底分别先后被两个涂布模头涂布后被传送装置输送到后处理装置处进行后处理。

[0007] 本发明是这样实现的,提供一种如前所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,包括如下步骤:

[0008] 第一步,将配制好的表面活性剂溶液和钙钛矿溶液分别倒入不同的原料瓶中,位于前面第一组涂布装置的一组的原料瓶中盛装的是钙钛矿溶液,位于后面的第二组涂布装置的二组的原料瓶中盛装的是表面活性剂溶液;

[0009] 第二步,将待涂布的基底放置在涂布平台上,开启第一组涂布装置的一组的注射泵,开启传送装置,钙钛矿溶液通过一组的导管被输送至一组的涂布模头处,在所述传送装置的驱动下,所述一组的模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,一组的涂布模头对基底表面进行第一次涂布;

[0010] 第三步,接着开启第二组涂布装置的二组的注射泵,表面活性剂溶液通过二组的导管被输送至二组的涂布模头处,开启传送装置将已涂覆有钙钛矿溶液的基底输送到二组的涂布模头处,同时,在所述传送装置的驱动下,所述二组的模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,二组的涂布模头对基底表面进行第二次涂布,基底表面先后涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的湿膜;

[0011] 第四步,开启后处理装置,涂覆有湿膜的基底被传送装置输送到后处理装置处进行后处理,促使湿膜中的溶剂成分进一步挥发得到干膜,从而在基底表面制备出钙钛矿薄膜层。

[0012] 本发明是这样实现的,提供一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,在制备该钙钛矿太阳能电池的过程中使用如前所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备,包括如下步骤:

[0013] S1、将配制好的表面活性剂溶液和钙钛矿溶液分别倒入不同的原料瓶中,位于前面第一组涂布装置的一组的原料瓶中盛装的是钙钛矿溶液,位于后面的第二组涂布装置的二组的原料瓶中盛装的是表面活性剂溶液;

[0014] S2、将在表面已经制备了导电层和电子/空穴传输层的基底放置在涂布平台上,开启第一组涂布装置的一组的注射泵,开启传送装置,钙钛矿溶液通过一组的导管被输送至一组的涂布模头处,在所述传送装置的驱动下,所述一组的模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,一组的涂布模头对基底表面进行第一次涂布;

[0015] S3、接着开启第二组涂布装置的二组的注射泵,表面活性剂溶液通过二组的导管被输送至二组的涂布模头处,开启传送装置将已涂覆有钙钛矿溶液的基底输送到二组的涂布模头处,同时,在所述传送装置的驱动下,所述二组的模头升降台与涂布平台之间产生相对移动,二组的涂布模头对基底表面进行第二次涂布,基底表面先后涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的湿膜;

[0016] S4、开启后处理装置,涂覆有湿膜的基底被传送装置输送到后处理装置处进行后处理,促使湿膜中的溶剂进一步挥发得到干膜,从而在基底的电子/空穴传输层上面再制备出一层钙钛矿薄膜层;

[0017] S5、在基底的钙钛矿薄膜层表面继续制备空穴/电子传输层和背电极层,直至完成钙钛矿太阳能电池的制备。

[0018] 本发明是这样实现的,提供一种钙钛矿太阳能电池,包括钙钛矿薄膜层,所述钙钛矿薄膜层采用如前所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备来制备的,或者采用如前

所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法来制备的,或者采用如前所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法来制备的。

[0019] 与现有技术相比,本发明的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备及其方法,在涂布制备钙钛矿薄膜层时将钙钛矿溶液和表面活性剂溶液单独分开、分步涂布。本发明的该种涂布方法的表面活性剂均匀分布存在于钙钛矿层与传输层的界面,有利于钝化钙钛矿层与传输层之间的界面缺陷,而不影响载流子在钙钛矿层内的迁移。此外,该种涂布方法可以有效避免部分表面活性剂难溶于钙钛矿溶液造成溶液不稳定、不宜存储的问题。表面活性剂溶液和钙钛矿溶液用两个独立的涂布模头分别涂布,避免两者溶液间的相互污染,也有利于两者溶液组分的调节和优化。因此,本发明的工艺方法拓宽了表面活性剂的溶液体系和涂布工艺,有利于调节钙钛矿成膜性能和优化钙钛矿成膜的均匀性。本发明的涂布设备及其方法不仅应用于钙钛矿太阳能电池技术领域,还广泛地应用于有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池和量子点太阳能电池技术领域。

附图说明

[0020] 图1为现有技术的钙钛矿薄膜层涂布后的截面示意图;

[0021] 图2为常用的钙钛矿太阳能电池的截面结构示意图;

[0022] 图3为本发明的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的一较佳实施例的立体示意图;

[0023] 图4为采用现有技术方法制备钙钛矿薄膜层的形貌示意图;

[0024] 图5为本发明的钙钛矿溶液与表面活性剂溶液分步涂布制成的钙钛矿薄膜层的截面示意图;

[0025] 图6为采用本发明的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备制备钙钛矿薄膜层的形貌示意图;

[0026] 图7为本发明的实施例一和实施例二制成钙钛矿太阳能电池后的效率对比示意图。

具体实施方式

[0027] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0028] 请参照图2所示,是常用的钙钛矿太阳能电池的截面结构示意图。在基底上依次制备了导电层11、电子/空穴传输层12、钙钛矿薄膜层13、空穴/电子传输层14、背电极层15,其中最关键的是钙钛矿薄膜层13的制备。

[0029] 本发明首先公开一种制备钙钛矿薄膜层13的涂布设备,该涂布设备用于在电子/空穴传输层12上涂布含有表面活性剂的钙钛矿溶液以制成钙钛矿薄膜层13。

[0030] 请同时参照图3所示,本发明的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的较佳实施例,包括涂布平台16、涂布装置、传送装置107和后处理装置105,其中涂布装置有两组,两组涂布装置相互独立。所述后处理装置105设置在传送装置107的后部且位于涂布平台106的上方。

[0031] 所述的两组涂布装置设置在传送装置107的前部,位于前面的第一组涂布装置包括一组的涂布模头101、一组的模头升降台102、一组的导管103、一组的注射泵104、一组的原料瓶109以及一组的管路110,位于后面的第二组涂布装置包括二组的涂布模头201、二组的模头升降台202、二组的导管203、二组的注射泵204、二组的原料瓶209以及二组的管路210。

[0032] 以第一组涂布装置为例说明其组装方式,第二组的涂布装置与其完全相同。所述一组的涂布模头101设置在其对应的一组的模头升降台102上且位于一组的涂布平台106的上方,所述一组的模头升降台102调节一组的涂布模头101与待涂布的基底208之间的高度。所述一组的模头升降台102设置在涂布平台106两侧。所述一组的涂布模头101通过一组的导管103与一组的注射泵104接通,所述一组的注射泵104通过一组的管路110与一组的原料瓶109接通。在两个所述原料瓶中分别盛装有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液。

[0033] 在所述传送装置107的驱动下,两组的所述模头升降台与涂布平台106之间产生相对移动,放置在涂布平台上的待涂布的基底208分别先后被两个涂布模头涂布后被传送装置107输送到后处理装置105处进行后处理。

[0034] 所述传送装置107带动涂布平台106移动,两组的所述模头升降台分别保持静止,每组所述模头升降台与涂布平台106之间均产生相对移动。

[0035] 所述传送装置107带动两组的模头升降台同时移动,所述涂布平台106保持静止,每组所述模头升降台与涂布平台106之间均产生相对移动。

[0036] 在每组所述模头升降台上还设置有在该组的涂布模头涂布结束后的0-60s时间内对基底208表面刚被涂覆的湿膜进行成膜处理的成膜装置(图中未示出)。所述成膜装置包括加热器以及吹风机或抽风机,或者加热器以及真空泵。

[0037] 所述后处理装置105包括加热器、真空泵以及便于开启和闭合的密闭腔。所述后处理装置105设置有对基底208表面被涂覆的湿膜进行干燥处理的干燥装置或对基底表面被涂覆的湿膜进行退火处理的退火装置。

[0038] 所述钙钛矿溶液的浓度为0.5-1.5mol/L,所述钙钛矿溶液包括钙钛矿溶质和稀释溶剂。所述钙钛矿溶质简称为 ABX_3 ,其中A为 MA^+ 、 FA^+ 、 Cs^+ 中的至少一种,B为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ze^{2+} 中的至少一种,X为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的至少一种;所述稀释溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 γ -丁内酯(GBL)中的至少一种。

[0039] 所述表面活性剂溶液与钙钛矿溶液的质量比为0.01-10%,所述表面活性剂溶液包括活性剂溶质和活性剂溶剂。所述活性剂溶质为非离子型、阳离子型、阴离子型、两性表面活性剂,所述活性剂溶剂为石油醚、四氯化碳、三氯乙烷、苯、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮中的任意一种。所述活性剂溶质为聚乙二醇单油酸酯、二椰子二甲基氯化铵、二甲基二氢化牛脂基氯化铵、二甲基二氢化牛脂基甲硫酸铵、双牛脂季铵盐、聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基溴化吡啶、十六烷基氯化吡啶、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、聚甘油脂肪酸酯、聚甘油多聚蓖麻醇酸酯、三甲基大豆油基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、二甲基二氢化牛脂基氯化铵、二甲基二椰子基氯化铵、三甲基牛脂基氯化铵、N-牛脂基五甲基丙烷二氯化二铵、L- α -磷脂酰胆碱、十二烷基硫酸钠、双十二烷基二甲基溴化铵、烷基聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、直链醇聚氧乙烯醚、磺基琥

珀酸二辛酯钠盐、N-十八烷基磺化琥珀酰胺二钠盐、椰子酰胺丙基甜菜碱、乙氧基化磺基琥珀酸酯二钠盐、烷基乙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠盐、烷基磺化琥珀酸酯二钠盐、脂肪醇 硫酸酯铵盐、烷基酚聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐和铵盐、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯醚磷酸酯、异辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯脂肪酰胺、脂肪醇磷酸酯、失水山梨醇单硬脂酸酯、失水山梨醇单油酸酯、十四烷基二甲基氧化铵、十六烷基二甲基氧化铵、十八烷基二甲基氧化铵、C8~18烷基二甲基氧化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵、二椰子基二甲基氯化铵、聚乙二醇山梨醇月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇油酸酯、聚氧乙烯山梨醇妥儿油四酯、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯丙二醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酯、聚氧乙烯山梨醇四油酸酯、聚氧乙烯山梨醇六油酸酯、硬脂酸聚氧乙烯酯、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯脂肪胺、椰子油脂环氧乙烷加成物、聚氧乙烯蓖麻油、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、烷芳基聚氧乙烯醚、烷基聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、硬脂醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯脂肪胺、聚氧乙烯脂肪胺、2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇、烷基二甲基乙苄基氯化铵、N-烷基二甲基苄基氯化铵、N-十四烷基二甲基苄基氯化铵、N-烷基二甲基-1-萘甲基氯化铵、椰子脂肪酸二乙醇酰胺、烷芳基磺酸钠、直链烷基苯磺酸钠、丙二醇单脂肪酸酯、羧基聚甲烯化合物、直链醇聚氧乙烯醚、月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯铵盐、月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐、壬基酚聚氧乙烯醚、十二烷基醇聚氧乙烯醚、N,N-二甲基羟乙基十八酰氨基硝酸季铵盐、N,N-二甲基羟乙基十八酰氨基磷酸季铵盐、聚醚、葡萄糖基氨基丙基二甲基-2-羟乙基氯化铵、2-羟乙基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、烷基三甲基溴化铵、脂肪醇聚氧乙烯醚、丙二醇与合脂酸、聚乙二醇硬脂酸酯、聚氧乙烯蓖麻油、壬基酚聚氧乙烯醚、硬脂酸聚氧乙烯酯、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基萘磺酸钠、烷基萘磺酸钾、烷芳基磺酸单钙盐、十三甲基硅氧基硅酸酯、壬基酚聚氧乙烯醚、C10~13脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基苯磺酸钠、聚氧乙烯烷基胺、椰子脂肪酸聚氧乙烯酯、丙二醇聚氧丙炔聚氧乙烯醚、烷基酚醛树脂聚醚、蔗糖脂肪酸酯、壬基酚聚氧乙烯醚、十二烷基二苯醚二磺酸钠、正癸基二苯醚二磺酸钠、4-十二烷基-2,3-氧代-双苯磺酸二钠、环氧丙烷环氧乙烷嵌段共聚物、烷基苯磺酸钠、椰子基-1,3-丙二胺二乙酸盐、N-牛脂基-1,3-丙二胺二乙酸盐、N-椰子基-1,3-丙二胺、N-牛脂基-1,3-丙二胺、月桂基硫酸二乙醇胺、烷基聚乙二醇醚、脂肪酸烷基酰胺磺基琥珀酸单酯钠、脂肪醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸单酯钠、聚氧乙烯脂肪酸烷醇酰胺磺基琥珀酸单酯钠、脂肪醇磷酸酯、烷基聚氧乙烯醚磷酸酯钠盐、烷芳基聚氧乙烯醚、烷基磷酸酯钠盐、磺基琥珀酸二钠盐、磺基琥珀酸二烷基醇酰胺、烷芳基磺酸盐、烷基二甲基甜菜碱、烷基氧化叔胺、油酸聚氧乙烯酯、脂肪酸聚乙二醇酯、烷基聚乙二醇醚、聚氧乙烯脂肪胺、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、十三烷氧基聚氧乙烯乙醇、脂肪醇聚氧乙烯醚、油酸聚氧乙烯酯、脂肪醇聚氧乙烯醚、硬脂酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯蓖麻油、 α -烯基磺酸盐、聚氧乙烯椰子油酰胺、聚氧乙烯油酰胺、壬基酚聚氧乙烯醚、丙二醇聚氧丙炔聚氧乙烯醚、聚氧乙烯脂肪胺、改性的烷基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚乙二醇醚、脂肪醇聚乙二醇醚、十八烷基氯化吡啶、十六烷基溴化吡啶、十四烷基溴化吡啶、鲸蜡基三甲基溴化铵、丙二醇单蓖麻醇酸酯、甘油单蓖麻醇酸酯、乙二醇单蓖麻醇酸酯、全氟烷基磺酸铵、全氟烷基磺酸钾、氟代烷基

羧酸钾、氟代烷基季铵磺人物、全氟烷基羧酸铵、氟代烷基聚氧乙烯醚、氟代烷基烷氧基化物、全氟烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚、聚氧乙烯山梨醇六油酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯聚氧丙烯单硬脂酸酯、聚氧乙烯椰子脂肪胺、烷基二甲基氯化铵、烷基聚乙二醇醚硫酸酯钠盐、丙二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、咪唑烷基脲、聚氧乙烯甲基葡萄糖甙倍半硬脂酸酯、脂肪醇磷酸酯、混合有机磷酸酯、 α -烯烴磺酸钠、仲链烷磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯二异丁基苯氧基乙基二甲基苄基氯化铵、直链脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、二壬基酚聚氧乙烯醚、十二烷基酚聚氧乙烯醚、油酰氧乙磺酸钠、N-棕榈酰基-N-环己基牛磺酸钠、N-甲基-N-油酰基磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、3-三氟甲基-4,4'-二氯-N,N-二苯脲、聚丙二醇、聚乙二醇、N-烷基三甲基氯化铵、聚乙二醇脂肪酸酯、有机硅酮、聚氧乙烯脂肪胺、脂肪酸聚乙二醇酯、烷基酚聚乙二醇醚、椰酰基烷基甜菜碱、椰子酰基水解动物蛋白质钾盐、丙二醇脂肪酸酯及其钾盐、聚氧乙烯蓖麻油、壬基酚聚氧乙烯醚、油醇聚氧乙烯醚、硬脂酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯妥尔油、油酰氨基苯磺酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、十二烷醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、皂角甙、烷基苯磺酸烷醇胺盐、烷基酚聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐、阳离子型改性聚氧乙烯脂肪酸酯、羧甲基纤维素、聚乙二醇硬脂酸酯、壬基酚聚氧乙烯醚、烷基醇聚氧乙烯醚、聚季碱化乙烯醇、单羧化的椰子基咪唑啉衍生物、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、烷基苯磺酸钠和脂肪酸聚乙二醇酯的混合物、烷基酚醛树脂聚醚、烷基酚醛树脂聚醚、烷基萘磺酸钠、烷基萘磺酸钠、仲醇聚氧乙烯醚、C13~15仲醇聚氧乙烯醚、仲醇聚氧乙烯醚硫酸酯盐、失水山梨醇硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇硬脂酸酯、壬基酚聚氧乙烯醚、十六烷醇聚氧乙烯醚、C8脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐、环氧丙烷环氧乙烷嵌段共聚物、环氧丙烷环氧乙烷嵌段共聚物、鲸蜡醇聚氧乙烯醚、月桂醇聚氧乙烯醚、油醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚二磷酸酯、壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、蔗糖单月桂酸酯、蔗糖单油酸酯、蔗糖单棕榈酸酯、蔗糖二硬脂酸酯、蔗糖单、二硬脂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、油醇/鲸蜡醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、油醇聚氧乙烯醚、油酸聚氧乙烯酯、油醇聚氧乙烯醚、二十烷酸聚氧乙烯酯、4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰甲烷、2-乙基己基对甲氧基月桂酸酯、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基甲基聚氧乙烯醚季铵盐、二甲基聚硅氧烷聚醚、尼泊金甲酯、尼泊金丙酯和乙醇单苯醚烷基磷酸酯钾、烷基磷酸酯钾、丙二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚、丙二醇聚氧丙烯聚氧乙醚、乙二胺聚氧丙烯聚氧乙醚、硬脂醇聚氧乙烯醚与硬脂醇的复配物、甘油聚氧丙烯氧乙醚、乙氧基化纤维素的季氨基醚、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯、C16~20脂肪酸聚氧乙烯酯、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、乙二胺聚氧乙烯聚氧丙烯醚、石油磺酸盐、季铵化的汕咪唑啉、硬脂酰乳酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚、月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐、羊毛脂类甾醇的衍生物、十二烷基苯磺酸钠、二聚酸二异丙酯、烷基氧化胺、烷基二乙醇酰胺、聚氧乙烯型非离子表面活性剂、丙二醇环氧丙烷环氧乙烷嵌段共聚物、烷基酚醛树脂聚醚、二甲基硅氧烷、壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、鲸蜡醇聚氧乙烯醚、月桂醇硬酸三乙醇胺、月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐、聚氧乙烯合成脂肪酸单乙醇酰胺、伯醇聚氧乙烯醚、烷基聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙醚混合物、季铵盐、二甲基二硬脂酰氯化胺、聚氧乙烯脂肪酰胺、硬脂酸聚氧乙烯酯、中性卵磷脂、失水山梨醇单月桂酸酯、失水山梨醇单棕榈酸酯、失水山梨醇单硬脂酸酯、失水山梨醇三硬脂酸酯、失水山梨醇单油

酯、失水山梨醇三油酸酯、椰子酸二乙醇酰胺、月桂酸二乙醇酰胺、咪唑淋衍生物、脂肪酸聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、十二烷基苯磺酸钠、烷基苯磺酸盐、仲烷基硫酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚、乙二胺聚氧丙烯聚氧乙烯醚、十三烷醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐、月桂醇二乙醇酰胺、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚琥珀酸酯中至少一种。

[0040] 在钙钛矿溶液与一定量的表面活性剂溶液分步涂布后,改善涂布时电子/空穴传输层表面的亲水性、调整钙钛矿溶液成膜后与空气接触表面的平整度和调节钙钛矿溶液中的溶剂的挥发速度,从而降低涂布时造成的缩孔、针孔和膜厚不均等缺陷。制备成完整的太阳能电池后,还可以钝化钙钛矿层与传输层间的界面缺陷和钙钛矿层内部缺陷,有效提升钙钛矿太阳能电池的载流子传输性能,并抑制电子-空穴载流子对的复合,从而提高钙钛矿太阳能电池的效率。

[0041] 利用本发明的涂布设备进行狭缝式涂布过程中,表面活性剂起到对钙钛矿溶液的流平作用,减少形成的钙钛矿薄膜的膜厚不均匀、孔洞缺陷,提高制成的钙钛矿太阳能电池的效率。与现有技术相比,本发明并涉及表面活性剂在钙钛矿溶液中起到乳化、增溶和助悬的功能。

[0042] 本发明还公开一种如前所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法,包括如下步骤:

[0043] 第一步,将配制好的表面活性剂溶液和钙钛矿溶液分别倒入不同的原料瓶中,位于前面第一组涂布装置的一组的原料瓶109中盛装的是钙钛矿溶液,位于后面的第二组涂布装置的二组的原料瓶209中盛装的是表面活性剂溶液。

[0044] 第二步,将待涂布的基底208放置在涂布平台106上。首先开启第一组涂布装置的一组的注射泵104,开启传送装置107,钙钛矿溶液通过一组的导管103被输送至一组的涂布模头101处。在所述传送装置107的驱动下,所述一组的模头升降台102与涂布平台106之间产生相对移动,通过一组的模头升降台102调节一组的涂布模头101与待涂布的基底208之间的高度,一组的涂布模头101对放置在涂布平台106上的待涂布的基底208表面进行第一次涂布。

[0045] 第三步,接着开启第二组涂布装置的二组的注射泵204,表面活性剂溶液通过二组的导管203被输送至二组的涂布模头201处。开启传送装置107将已涂覆有钙钛矿溶液的基底208输送到第二组涂布装置的二组的涂布模头201处。同时,在所述传送装置107的驱动下,所述二组的模头升降台202与涂布平台106之间产生相对移动,通过二组的模头升降台202调节二组的涂布模头201与待涂布的基底208之间的高度,二组的涂布模头201对放置在涂布平台106上的已涂覆有钙钛矿溶液的基底208表面进行第二次涂布,基底208表面先后涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的湿膜。

[0046] 第四步,开启后处理装置105,涂覆有湿膜的基底208被传送装置107输送到后处理装置105处进行后处理,促使湿膜中的溶剂成分进一步挥发得到干膜,从而在基底208表面制备出钙钛矿薄膜层。

[0047] 具体地,在第三步中,二组的涂布模头201要在基底208表面的被第一组涂布装置涂覆的钙钛矿溶液湿膜呈半凝固半流动的状态下才涂布表面活性剂溶液。所述的半凝固半流动的状态是指钙钛矿溶液的部分溶剂挥发了且开始有溶质结晶析出,目视表现为在基底

的表面形成一层溶质沉积层,而在溶质沉积层上仍有一层可流动的钙钛矿溶液。在钙钛矿溶液湿膜呈半凝固半流动的状态下涂布一层表面活性剂层的目的是降低钙钛矿溶液的表面张力,使钙钛矿溶液流平而干燥成膜后得到比较均匀的钙钛矿薄膜层。由于表面活性剂铺满钙钛矿溶液表面后,阻碍了钙钛矿溶液中溶剂的挥发,因此,在钙钛矿溶液成膜的过程中,表面活性剂也起到调控钙钛矿溶液成膜的作用。

[0048] 具体地,在第四步中,后处理装置105开启前,基底208表面的湿膜处于流平状态。

[0049] 具体地,在第一步中,钙钛矿溶液和表面活性剂溶液放置顺序根据需要相互互换,在第二步和第三步中的钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的涂布顺序和涂布次数也根据需要调整。

[0050] 实际使用时,应根据根据钙钛矿溶液对基底的浸润性的好坏决定溶液涂布的工艺和顺序。对于亲水性基底,在涂布钙钛矿溶液后,马上涂布一层表面活性剂层溶液,待表面活性剂层溶液在基底上进一步流平后,再干燥成膜得到平整的钙钛矿薄膜层。而对于亲油性基底,亲水性的钙钛矿溶液直接涂布后由于钙钛矿溶液的内聚力大于与基底接触部分表面的附着力造成钙钛矿溶液有“收缩”的趋势从而造成缩孔缺陷。因此,在亲油性基底上涂布钙钛矿溶液前,先涂布一层表面活性剂溶液后,再来涂覆钙钛矿溶液,最后再涂布一层表面活性剂溶液,待表面活性剂溶液在基底上进一步流平后,再干燥成膜得到平整的钙钛矿薄膜层。

[0051] 亲水性基底包括:氧化铜、氧化镍、氧化钼、氧化锌中至少一种。

[0052] 亲油性基底包括:PTAA(聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺])、P3HT(聚(3-己基噻吩-2,5-二基))、PCBM([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯)、石墨烯中至少一种。

[0053] 具体地,在第一步中,所述钙钛矿溶液的浓度为0.5-1.5mol/L,所述钙钛矿溶液包括钙钛矿溶质和稀释溶剂,所述钙钛矿溶质简称为 ABX_3 ,其中A为 MA^+ 、 FA^+ 、 Cs^+ 中的至少一种,B为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ze^{2+} 中的至少一种,X为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的至少一种。所述稀释溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 γ -丁内酯(GBL)中的至少一种。所述表面活性剂溶液与钙钛矿溶液的质量比为0.01-10%,所述表面活性剂溶液包括活性剂溶质和活性剂溶剂,所述活性剂溶质为非离子型、阳离子型、阴离子型、两性表面活性剂,所述活性剂溶剂为石油醚、四氯化碳、三氯乙烷、苯、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮中的至少一种。

[0054] 具体地,在第二步和第三步中,两组所述涂布模头的工作设定参数条件是:狭缝宽度为20-300 μm 、涂布液量为0.2-2 $\mu l/cm^2$ 、涂布速度为0.5-50cm/s,涂布模头的出液温度为25-180 $^{\circ}C$ 、涂布温度为25-180 $^{\circ}C$ 。两组所述涂布模头涂布时还满足以下环境条件:环境温度15-30 $^{\circ}C$,环境湿度0-50%RH,处于一般大气环境或惰性保护气氛的环境中。一组的涂布模头101和二组的涂布模头201的涂布参数和涂布位置都是相互独立设置的。

[0055] 具体地,在每组所述模头升降台上还设置有在该组的涂布模头涂布结束后的0-60s时间内对基底208表面刚被涂覆的湿膜进行成膜处理的成膜装置(图中未示出)。每组的所述成膜装置包括加热器以及吹风机或抽风机,或者加热器以及真空泵。

[0056] 具体地,所述成膜处理包括热处理或干燥处理。所述热处理是指将每次涂覆结束后的基底放置在低真空压强 10^{-5} - $10^5 Pa$ 、空气温度25-150 $^{\circ}C$ 下,放置10-600s时间进行退火处理。所述干燥处理是指通过采用吹风或抽风方式造成的空气对流给每次涂覆结束后的基

底表面的湿膜进行快速干燥,所述吹风或抽风造成空气流动的风速为0.5-10m/s,流动空气的温度为25-150℃。

[0057] 具体地,在第四步中,所述后处理装置105所进行的后处理过程包括:将涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液湿膜的基底208放置于真空、干燥空气、 H_2O (水)、DMF(N,N-二甲基甲酰胺)、DMSO(二甲基亚砷)、GBL(γ -丁内酯)、NMP(N-甲基吡咯烷酮)中至少一种气体作用的环境下,环境压强 10^{-5} - 10^6 Pa,环境温度为100-150℃,静置时间为5-120min,使湿膜干燥成干膜,从而在基底表面制备出钙钛矿薄膜层。

[0058] 本发明还公开一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,在制备该钙钛矿太阳能电池的过程中使用如前所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备,包括如下步骤:

[0059] S1、将配制好的表面活性剂溶液和钙钛矿溶液分别倒入不同的原料瓶中,位于前面第一组涂布装置的一组的原料瓶109中盛装的是钙钛矿溶液,位于后面的第二组涂布装置的二组的原料瓶209中盛装的是表面活性剂溶液。

[0060] S2、将在表面已经制备了导电层和电子/空穴传输层的基底208放置在涂布平台106上。首先开启第一组涂布装置的一组的注射泵104,开启传送装置107,钙钛矿溶液通过一组的导管103被输送至一组的涂布模头101处。在所述传送装置107的驱动下,所述一组的模头升降台102与涂布平台106之间产生相对移动,通过二组的模头升降台102调节一组的涂布模头101与待涂布的基底208之间的高度,一组的涂布模头101对放置在涂布平台106上的待涂布的基底208表面进行第一次涂布。

[0061] S3、接着开启第二组涂布装置的二组的注射泵204,表面活性剂溶液通过二组的导管203被输送至二组的涂布模头201处,开启传送装置107将已涂覆有钙钛矿溶液的基底208输送到第二组涂布装置的二组的涂布模头201处。同时,在所述传送装置107的驱动下,所述二组的模头升降台202与涂布平台106之间产生相对移动,通过二组的模头升降台202调节二组的涂布模头201与待涂布的基底208之间的高度,二组的涂布模头201对放置在涂布平台106上的已涂覆有钙钛矿溶液的基底208表面进行第二次涂布,基底208表面先后涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的湿膜。

[0062] S4、开启后处理装置105,涂覆有湿膜的基底208被传送装置107输送到后处理装置105处进行后处理,促使湿膜中的溶剂进一步挥发得到干膜,从而在基底208的电子/空穴传输层上面再制备出一层钙钛矿薄膜层。

[0063] S5、在基底208的钙钛矿薄膜层表面继续制备空穴/电子传输层和背电极层,直至完成钙钛矿太阳能电池的制备。

[0064] 具体地,在S3中,二组的涂布模头201要在基底208表面的被第一组涂布装置涂覆的钙钛矿溶液湿膜呈半凝固半流动的状态下才涂布表面活性剂溶液。

[0065] 具体地,在S4中,后处理装置105开启前,基底208表面的湿膜处于流平状态。

[0066] 具体地,在S1中,钙钛矿溶液和表面活性剂溶液放置顺序根据需要相互互换,在S2和S3中的钙钛矿溶液和表面活性剂溶液的涂布顺序和涂布次数也根据需要调整。

[0067] 具体地,在S1中,所述钙钛矿溶液的浓度为0.5-1.5mol/L,所述钙钛矿溶液包括钙钛矿溶质和稀释溶剂,所述钙钛矿溶质简称为 ABX_3 ,其中A为 MA^+ 、 FA^+ 、 Cs^+ 中的至少一种,B为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ze^{2+} 中的至少一种,X为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的至少一种。所述稀释溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 γ -丁内酯(GBL)中的至少一种。所

述表面活性剂溶液与钙钛矿溶液的质量比为0.01-10%,所述表面活性剂溶液包括活性剂溶质和活性剂溶剂。所述活性剂溶质为非离子型、阳离子型、阴离子型、双性表面活性剂,所述活性剂溶剂为石油醚、四氯化碳、三氯乙烷、苯、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮中的至少一种。

[0068] 具体地,在S2和S3中,两组所述涂布模头的工作设定参数条件是:狭缝宽度为20-300 μm 、涂布液量为0.2-2 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$,涂布速度为0.5-50 cm/s ,涂布模头的出液温度为25-180 $^{\circ}\text{C}$ 、涂布温度为25-180 $^{\circ}\text{C}$ 。两组所述涂布模头涂布时还满足以下环境条件:环境温度15-30 $^{\circ}\text{C}$,环境湿度0-50%RH,处于一般大气环境或惰性保护气氛的环境中。一组的涂布模头101和二组的涂布模头201的参数相互单独设置,不一定相同。

[0069] 具体地,在每组所述模头升降台上还设置有在该组的涂布模头涂布结束后的0-60s时间内对基底208表面刚被涂覆的湿膜进行成膜处理的成膜装置(图中未示出)。所述成膜装置包括加热器以及吹风机或抽风机,或者加热器以及真空泵。

[0070] 具体地,所述成膜处理包括热处理或干燥处理。所述热处理是指将每次涂覆结束后的基底放置在低真空压强 10^{-5} - 10^5Pa 、空气温度25-150 $^{\circ}\text{C}$ 下,放置10-600s时间进行退火处理。所述干燥处理是指通过采用吹风或抽风方式造成的空气对流给每次涂覆结束后的基底表面的湿膜进行快速干燥,所述吹风或抽风造成空气流动的风速为0.5-10 m/s ,流动空气的温度为25-150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0071] 具体地,在S4中,所述后处理装置105所进行的后处理过程包括:将涂覆有钙钛矿溶液和表面活性剂溶液湿膜的基底208放置于真空、干燥空气、氮气、 H_2O (水)、DMF(N,N-二甲基甲酰胺)、DMSO(二甲基亚砜)、GBL(γ -丁内酯)、NMP(N-甲基吡咯烷酮)中至少一种气体作用的环境下,环境压强 10^{-5} - 10^6Pa ,环境温度为100-150 $^{\circ}\text{C}$,静置时间为5-120min,使湿膜干燥成干膜,从而在基底表面制备出钙钛矿薄膜层。

[0072] 本发明还公开了一种钙钛矿太阳能电池,包括钙钛矿薄膜层,所述钙钛矿薄膜层采用如前所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备来制备的,或者采用如前所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备的使用方法来制备的,或者采用如前所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法来制备的。

[0073] 下面结合具体实施来进一步说明本发明的技术方案。

[0074] 实施例一

[0075] 采用现有技术的方法制备钙钛矿薄膜层,从而制备钙钛矿太阳能电池。在PTAA电子/空穴传输层的基底上采用狭缝式涂布方式涂布1 mol/L 的 MAPbI_3 钙钛矿溶液、其中钙钛矿溶液中所含的稀释溶剂为DMF和DMSO,DMF和DMSO的体积比为9:1,然后,对涂布后的基底进行加热干燥得到的含有钙钛矿薄膜层的基底。

[0076] 其中,狭缝式涂布条件:在温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度为30%RH下,涂布液量为0.7 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$,狭缝宽度为100 μm ,涂布速度为5 cm/s 。涂布后的干燥条件:热吹风干燥,基底表面附近的风速为2 m/s ,基底表面附近的温度为60 $^{\circ}\text{C}$,涂布后将含有 MAPbI_3 薄膜的基底在100 $^{\circ}\text{C}$ 下退火10min。

[0077] 请参考图4所示,钙钛矿薄膜层内有很多白色孔洞,这是由于在涂布 MAPbI_3 溶液时,亲水性的 MAPbI_3 溶液难以浸润亲油性的PTAA电子/空穴传输层表面, MAPbI_3 溶液的内聚力大于与PTAA电子/空穴传输层接触部分表面的附着力,导致 MAPbI_3 溶液有“收缩”的趋势,

从而造成很多孔洞。

[0078] 实施例二

[0079] 如果在涂布钙钛矿溶液前先涂布一层表面活性剂溶液,等涂布完钙钛矿溶液再涂布一层表面活性剂溶液,就得到如图5所示的钙钛矿薄膜层涂布后的截面示意图。在基底上依次制备导电层11和电子/空穴传输层12-2,在电子/空穴传输层12-2上涂布含有表面活性剂的钙钛矿溶液16,在钙钛矿溶液16的上下表面分别有表面活性剂17。图示中,表面活性剂17的小圆点为亲水性基团、曲线为亲油性基团。亲水性基团分布在靠近钙钛矿溶液16一侧,而亲油性基团则分布在亲油性电子/空穴传输层12-2和钙钛矿溶液16的空气侧。表面活性剂17的加入有效提高了钙钛矿溶液16对亲油性电子/空穴传输层12-2的浸润性,并且改善了与空气接触的钙钛矿溶液表面的平整度,提高钙钛矿薄膜对电子/空穴传输层12-2的覆盖率和薄膜膜厚的均匀性。

[0080] 采用本发明的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备来制备钙钛矿薄膜层的实施例,包括如下步骤:

[0081] 首先,配制以DMF(N,N-二甲基甲酰胺)为溶剂,1mol/L MAPbI_3 的钙钛矿溶液;配制DMF(N,N-二甲基甲酰胺)为溶剂,与 MAPbI_3 钙钛矿溶液的质量分数为10%的SDS(十二烷基硫酸钠)表面活性剂溶液。

[0082] 其次,将SDS表面活性剂溶液和 MAPbI_3 钙钛矿溶液分别装入两个原料瓶中。

[0083] 接着,使用如前所述的钙钛矿溶液与表面活性剂分步涂布设备,在PTAA电子/空穴传输层基底上狭缝式涂布一层SDS表面活性剂溶液,待其干燥成膜后,再涂布一层 MAPbI_3 钙钛矿溶液,待 MAPbI_3 钙钛矿溶液呈半凝固半流动的状态下再狭缝式涂布一层SDS表面活性剂溶液。

[0084] 其中,SDS表面活性剂溶液狭缝式涂布的条件:在温度为25℃、湿度为30%RH下,涂布液量为 $0.4\text{ul}/\text{cm}^2$,狭缝宽度为100um,涂布速度为5cm/s,涂布温度为70℃和热吹风下涂布(热吹风涂布的基片表面附近的风速为2m/s,基片表面附近的温度为60℃)。

[0085] 其中, MAPbI_3 钙钛矿溶液的狭缝式涂布条件:在温度为25℃,湿度为30%RH下,涂布液量为 $0.7\text{ul}/\text{cm}^2$,狭缝宽度为100um,涂布速度为5cm/s,涂布温度为130℃和热吹风下涂布(热吹风涂布的基片表面附近的风速为2m/s,基片表面附近的温度为60℃)。

[0086] 接着,对涂布后的基底使用后处理装置进行后处理,得到含有钙钛矿薄膜层的基底。其中,后处理条件:涂布有 MAPbI_3 薄膜的基底放置在温度100℃、压强 10^3Pa 、干燥空气环境下退火10min。

[0087] 请参照图6所示,从图中可以清楚地看出,相比实施例一,已经消除了缩孔等缺陷,本实施例的钙钛矿薄膜层对亲油性的PTAA电子/空穴传输层基底的覆盖率有很大提高,其外表面更加平整光滑。

[0088] 请参照图7所示,是将实施例一和实施例二的钙钛矿薄膜层采用相同的方式完整地制备成钙钛矿太阳能电池后的效率图。制成的钙钛矿太阳能电池的结构为:ITO/空穴传输层/钙钛矿层/ C_{60} /BCP/Cu,测试有效电池面积为 1cm^2 。试验得到实施例一和实施例二的电池效率分别为:6.5%、17.3%。

[0089] 从图7中可以看出,由于实施例一中钙钛矿薄膜内具有大量的缩孔,导致钙钛矿层在电子/空穴传输层基底上的覆盖率较低,导致电池的短路电流密度JSC和填充因子FF很

差。由于孔洞的存在也可能造成电池的漏电,导致开路电压VOC也较差。

[0090] 相比实施例一,在实施例二中添加表面活性剂后,钙钛矿薄膜在电子/空穴传输层基底上的覆盖率明显有很大提高,从而使得其电池效率也大幅度地提高。

[0091] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

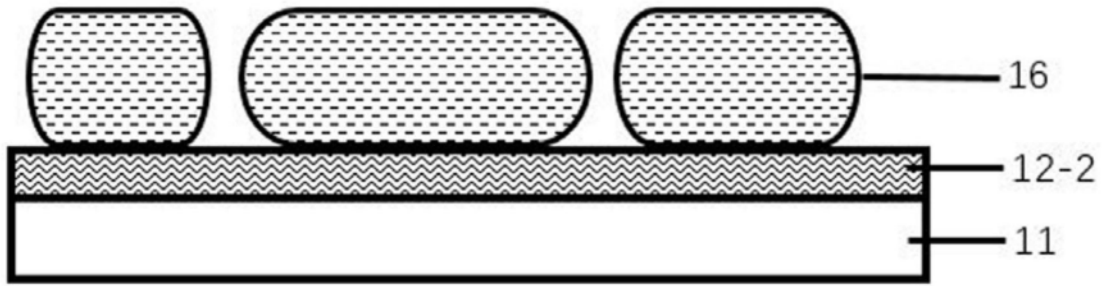


图1

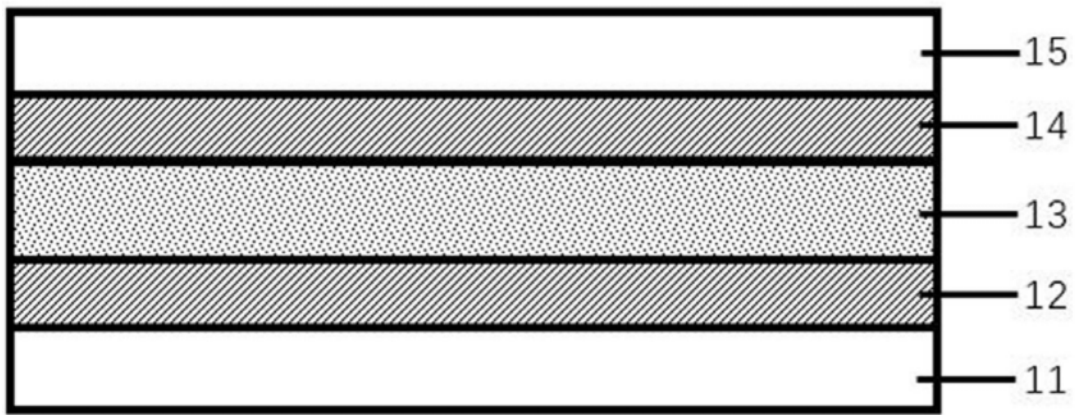


图2

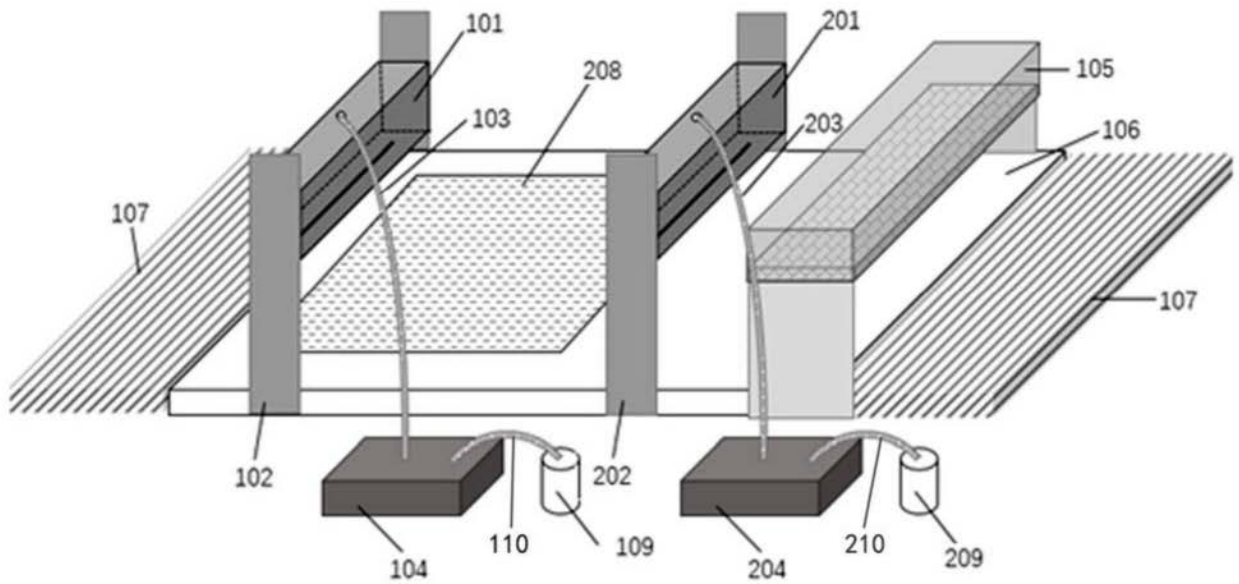


图3



图4

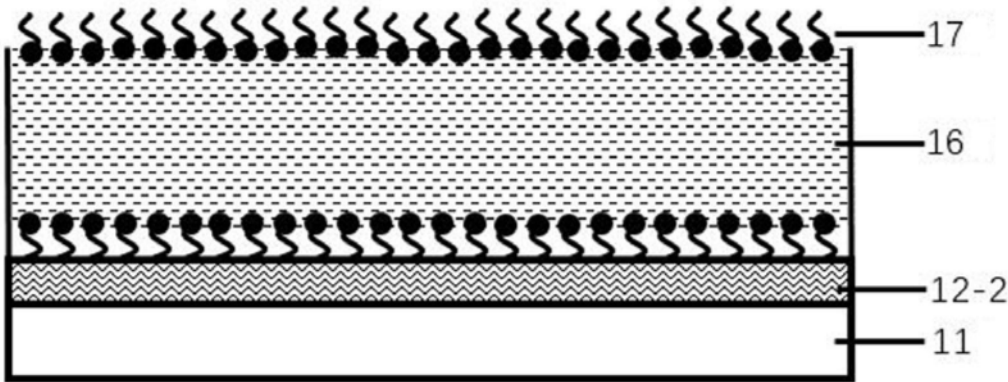


图5



图6

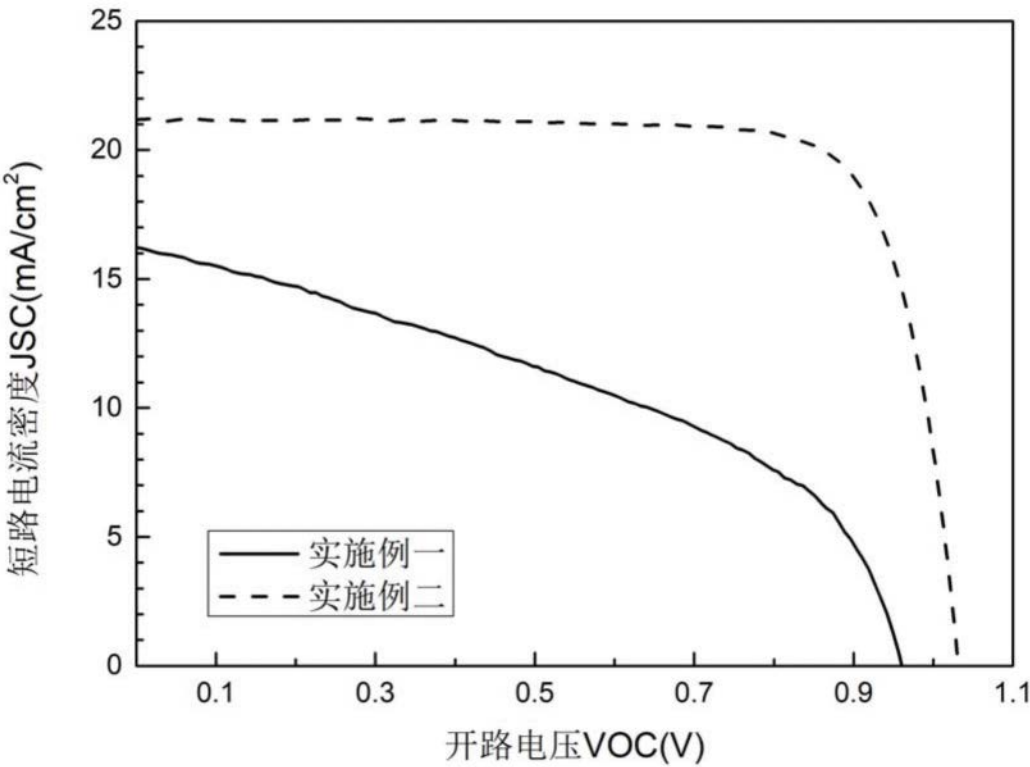


图7