



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114805150 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 24

(21) 申请号 202210501227.9

审查员 邹雯

(22) 申请日 2022.05.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114805150 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(73) 专利权人 山西大学

地址 030006 山西省太原市坞城路92号

(72) 发明人 毕欢 侯文静 韩高义

(74) 专利代理机构 太原申立德知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 14115

专利代理师 程园园

(51) Int.Cl.

G07C 323/25 (2006.01)

H10K 30/50 (2023.01)

H10K 85/60 (2023.01)

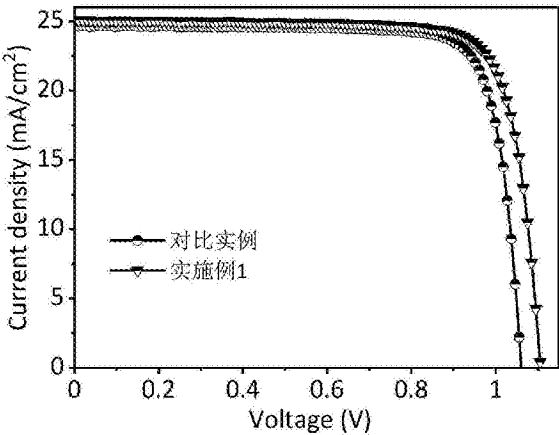
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种应用于铅基钙钛矿太阳能电池的界面修饰分子

(57) 摘要

本发明属于太阳能电池技术领域,具体涉及一种应用于铅基钙钛矿太阳能电池的界面修饰分子。为解决钙钛矿太阳能湿度稳定性差以及效率低下的问题,本发明将巯基乙胺碘作为一种新型界面修饰分子,溶解于异丙醇中配置成修饰层溶液,旋涂于钙钛矿层上,从而有效地减少了钙钛矿层的薄膜缺陷,提高了钙钛矿薄膜的平均载流子寿命,减少了器件的界面复合损失,同时改善了器件的能级排布,从而提高了太阳能器件的功率转换效率,同时器件的湿度稳定性也有了显著的改善,促进了钙钛矿太阳能电池的大规模和商业进程。



1. 一种含有界面修饰分子的铅基钙钛矿太阳能电池, 从下至上依次为导电玻璃、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层以及金属背电极, 其特征在于, 在所述钙钛矿吸光层与电子传输层之间或者空穴传输层之间旋涂有界面修饰分子, 所述界面修饰分子为巯基乙胺氢碘酸盐, 化学式为 $C_2H_5NSI$ 。

2. 一种权利要求1所述铅基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) 将导电玻璃依次经洗涤剂、去离子水、无水乙醇超声处理后用氩气吹干, 然后经紫外臭氧处理, 冷却备用;

(2) 使用水对四氯化钛溶液进行稀释, 然后将臭氧处理后的导电玻璃浸泡在稀释后的四氯化钛溶液中, 保温后, 取出来吹干并进行紫外臭氧处理, 制得电子传输层;

(3) 将钙钛矿吸光层材料溶解在DMF和DMSO混合液中, 震荡后得到钙钛矿溶液, 将钙钛矿溶液旋涂到步骤(2)中制得的电子传输层上, 随后退火, 其中, 在钙钛矿溶液旋涂结束前滴加完氯苯, 制得钙钛矿吸光层;

(4) 将巯基乙胺氢碘酸盐溶解于异丙醇中配置成修饰层溶液, 然后将其旋涂于钙钛矿吸光层上;

(5) 将空穴传输层材料溶解在氯苯中, 并加入含有TBP和Li-TFSI的无水乙腈溶液, 混匀后旋涂到步骤(4)中旋涂有修饰层溶液的钙钛矿吸光层, 制得空穴传输层;

(6) 在高真空中, 通过热蒸发在步骤(4)中制得的空穴传输层上蒸镀金属背电极。

3. 根据权利要求2所述的一种铅基钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(1)中导电玻璃为ITO或FTO, 所述超声处理的时间为30min, 所述臭氧处理的时间为30min。

4. 根据权利要求2所述的一种铅基钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(2)中所述保温的温度为75℃, 时间为45min。

5. 根据权利要求2所述的一种铅基钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(3)中钙钛矿吸光层材料为机胺盐和卤化铅盐, 所述DMF和DMSO的体积比为4:1。

6. 根据权利要求2所述的一种铅基钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(3)中所述震荡的时间为5min, 所述旋涂的速度为4000rpm, 时间为30s, 所述退火的温度为130℃, 时间为28min。

7. 根据权利要求2所述的一种铅基钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(4)中修饰层溶液的浓度为0.01~5mg/mL。

8. 根据权利要求2所述的一种铅基钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(5)中空穴传输层材料为2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴, Li-TFSI的无水乙腈溶液的浓度为520mg/mL, 所述旋涂的速度为3000rpm, 时间为30s。

9. 根据权利要求2所述的一种铅基钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(6)中金属背电极为金、银、铜或铝, 所述蒸镀厚度为100nm。

## 一种应用于铅基钙钛矿太阳能电池的界面修饰分子

### 技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,具体涉及一种应用于铅基钙钛矿太阳能电池的界面修饰分子。

### 背景技术

[0002] 近年来,有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(PSC)由于具有高的载流子迁移率,长的载流子扩散长度,带隙可调以及高的摩尔吸光系数等,广泛被研究人员所关注,同时,作为第三代太阳能电池的主力军,被认为是最有可能替代传统的硅基太阳能电池。目前,单节钙钛矿太阳能电池的认证光电转换效率为25.7%。然而,由于其薄膜内部存在大量的缺陷,同时界面处的严重复合,都使得器件效率严重降低。因此,如何进一步减少薄膜缺陷,降低表界面处的非辐射复合对于开发高效稳定商用的钙钛矿太阳能电池十分重要。

[0003] 专利CN112802965B介绍了一种具有界面修饰层的钙钛矿太阳能电池。该方法只是能钝化钙钛矿薄膜的缺陷,并且钝化分子的作用相对单一。这种具有单位点钝化的分子比比皆是,所以该工作还是有很大的局限性。目前,寻找具有多功能界面修饰材料刻不容缓。

### 发明内容

[0004] 针对上述问题本发明提供了一种应用于铅基钙钛矿太阳能电池的界面修饰分子。

[0005] 为了达到上述目的,本发明采用了下列技术方案:

[0006] 一种应用于铅基钙钛矿太阳能电池的界面修饰分子为巯基乙胺碘,分子式为: $C_2H_8NSI$ 。

[0007] 一种含有所述界面修饰分子的铅基钙钛矿太阳能电池,从下至上依次为导电玻璃、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层以及金属背电极,在所述钙钛矿吸光层与电子传输层之间或者空穴传输层之间旋涂有界面修饰分子。

[0008] 一种所述铅基钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1)将导电玻璃依次经洗涤剂、去离子水、无水乙醇超声处理后用氩气吹干,然后经紫外臭氧处理,冷却备用;

[0010] (2)使用水对四氯化钛溶液进行稀释,然后将臭氧处理后的导电玻璃浸泡在稀释后的四氯化钛溶液中,保温后,取出来吹干并进行紫外臭氧处理,制得电子传输层;

[0011] (3)将钙钛矿吸光层材料溶解在DMF和DMSO混合液中,震荡后得到钙钛矿溶液,将钙钛矿溶液旋涂到步骤(2)中制得的电子传输层上,随后退火,其中,在钙钛矿溶液旋涂结束前滴加完氯苯,制得钙钛矿吸光层;

[0012] (4)将巯基乙胺碘溶解于异丙醇中配置成修饰层溶液,然后将其旋涂于钙钛矿吸光层上;

[0013] (5)将空穴传输层材料溶解在氯苯中,并加入含有TBP和Li-TFSI的无水乙腈溶液,混匀后旋涂到步骤(4)中旋涂有修饰层溶液的钙钛矿吸光层,制得空穴传输层;

[0014] (6)在高真空下,通过热蒸发在步骤(4)中制得的空穴传输层上蒸镀金属背电极。

[0015] 进一步,所述步骤1中导电玻璃为ITO或FTO,所述超声处理的时间为30min,所述臭氧处理的时间为30min。

[0016] 进一步,所述步骤2中所述保温的温度为75℃,时间为45min。

[0017] 进一步,所述步骤3中钙钛矿吸光层材料为机胺盐和卤化铅盐,所述DMF和DMSO的体积比为4:1。

[0018] 进一步,所述步骤3中所述震荡的时间为5min,所述旋涂的速度为4000rpm,时间为30s,所述退火的温度为130℃,时间为28min。

[0019] 进一步,所述步骤4中修饰层溶液的浓度为0.01~5mg/mL。

[0020] 进一步,所述步骤5中空穴传输层材料为2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴,Li-TFSI的无水乙腈溶液的浓度为520mg/mL,所述旋涂的速度为3000rpm,时间为30s。

[0021] 进一步,所述步骤6中金属背电极为金、银、铜或铝,所述蒸镀厚度为100nm与现有技术相比本发明具有以下优点:

[0022] 本发明通过将修饰分子旋涂于钙钛矿层上,从而有效地减少了钙钛矿层的薄膜缺陷,提高了钙钛矿薄膜的平均载流子寿命,减少了器件的界面复合损失,同时降低了钙钛矿薄膜的粗糙度,改善了器件的能级排布,从而提高了太阳能器件的功率转换效率,同时器件的湿度稳定性也有了显著的改善,促进了钙钛矿太阳能电池的大规模 and 商业化进程。

## 附图说明

[0023] 图1为对比实例和实施例1中钙钛矿太阳能电池的电流-电压曲线图;

[0024] 图2为对比实例和实施例1中钙钛矿太阳能电池的钙钛矿吸光层缺陷图;

[0025] 图3为对比实例和实施例1中钙钛矿太阳能电池的荧光光谱图;

[0026] 图4为对比实例和实施例1中钙钛矿太阳能电池在相对湿度为40%-55%情况下的适度稳定性测试;

[0027] 图5为实施例2中钙钛矿太阳能电池的电流-电压扫描曲线图;

[0028] 图6为实施例3中钙钛矿太阳能电池的电流-电压扫描曲线图;

[0029] 图7为实施例4中钙钛矿太阳能电池的电流-电压扫描曲线图;

[0030] 图8为实施例5中钙钛矿太阳能电池的电流-电压扫描曲线图。

## 具体实施方式

[0031] 对比实例

[0032] 制备钙钛矿太阳能电池的方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 将FTO导电基底依次经洗涤剂、去离子水、无水乙醇超声处理30min后用氩气吹干,然后经紫外臭氧处理30min,冷却备用;

[0034] (2) 使用水对四氯化钛溶液进行稀释,然后将臭氧处理后的FTO浸泡在稀释后的四氯化钛溶液中,70℃保温45分钟后,吹干并进行紫外臭氧处理;

[0035] (3) 将FAI (248mg)、PbBr<sub>2</sub> (8.5mg)、RbI (6.6mg)、MACl (35.0mg)、PbI<sub>2</sub> (682.7mg)、CsI (19.7mg) 和PbCl<sub>2</sub> (12.7mg) 溶解在DMF和DMSO混合液中 ( $V_{DMF}:V_{DMSO}=4:1$ ),震荡5min后,将钙钛矿溶液滴加到步骤(2)中制得的电子传输层上,以4000rpm的速度旋涂30s,随后在130℃

下退火28min,其中,在钙钛矿溶液旋涂结束前16s,在2s内滴加完80 $\mu$ L氯苯,制得钙钛矿吸光层;

[0036] (4) 将72.3mg的2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)溶解在1mL的氯苯中,并加入29 $\mu$ L的TBP和18 $\mu$ L的Li-TFSI(浓度为520mg/mL,溶剂为无水乙腈),混匀后滴加到步骤(3)中制得的钙钛矿吸光层上,以3000rpm的速度旋涂30s,制得空穴传输层;

[0037] (5) 在高真空( $10^{-4}$ Pa)下,通过热蒸发在步骤(4)中制得的空穴传输层上蒸镀厚度为100nm的Ag电极,即可。

[0038] 实施例1

[0039] 制备钙钛矿太阳能电池的方法:

[0040] 与对比实例的区别在于,在步骤(4)之前需要进行如下操作:

[0041] 将巯基乙胺碘溶解于异丙醇中配置成浓度为0.1mg/mL的修饰层溶液,然后将其旋涂于钙钛矿薄膜上,条件为:5000rpm,30s。旋涂结束后100 $^{\circ}$ C退火10min,从而得到修饰层。

[0042] 图1为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池的电流-电压扫描曲线图,由图1可知实施实例1中钙钛矿太阳能电池的效率显著提升。

[0043] 图2为对比实例和实施例1中钙钛矿太阳能电池的吸光层缺陷图,可知实施实例1中钙钛矿薄膜的缺陷密度显著降低。

[0044] 图3为对比实例和实施例1中钙钛矿太阳能电池的荧光光谱图,可知实施实例1中钙钛矿薄膜的缺陷显著降低。

[0045] 图4为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池在相对湿度为40%-55%情况下的适度稳定性测试,结果显示在100个小时之后,实施例1的器件仍能保持较高的效率,而对对比实例的器件效率急剧下降。

[0046] 实施例2

[0047] 与实施实例1的区别在于,将巯基乙胺碘的浓度变为0.75mg/mL,其余不变。

[0048] 图5为实施例2中钙钛矿太阳能电池的电流-电压正扫曲线图,可知该电池的效率为22.16%,相比于对比实例中电池的效率(20.51%),器件效率有明显的提升。

[0049] 实施例3

[0050] 与实施实例1的区别在于,将巯基乙胺碘的浓度变为1mg/mL,其余不变。

[0051] 图6为实施例3中钙钛矿太阳能电池的电流-电压正扫曲线图,可知该电池的效率为21.85%,相比于对比实例中电池的效率(20.51%),器件效率有明显的提升。

[0052] 实施例4

[0053] 与实施实例1的区别在于,将巯基乙胺碘的浓度变为0.01mg/mL,其余不变。

[0054] 图7为实施例4中钙钛矿太阳能电池的电流-电压正扫曲线图,可知该电池的效率为22.35%,相比于对比实例中电池的效率(20.51%),器件效率有明显的提升。

[0055] 实施例5

[0056] 与实施实例1的区别在于,将巯基乙胺碘的浓度变为5mg/mL,其余不变。

[0057] 图8为实施例5中钙钛矿太阳能电池的电流-电压正扫曲线图,可知该电池的效率为22.05%,相比于对比实例中电池的效率(20.51%),器件效率有明显的提升。

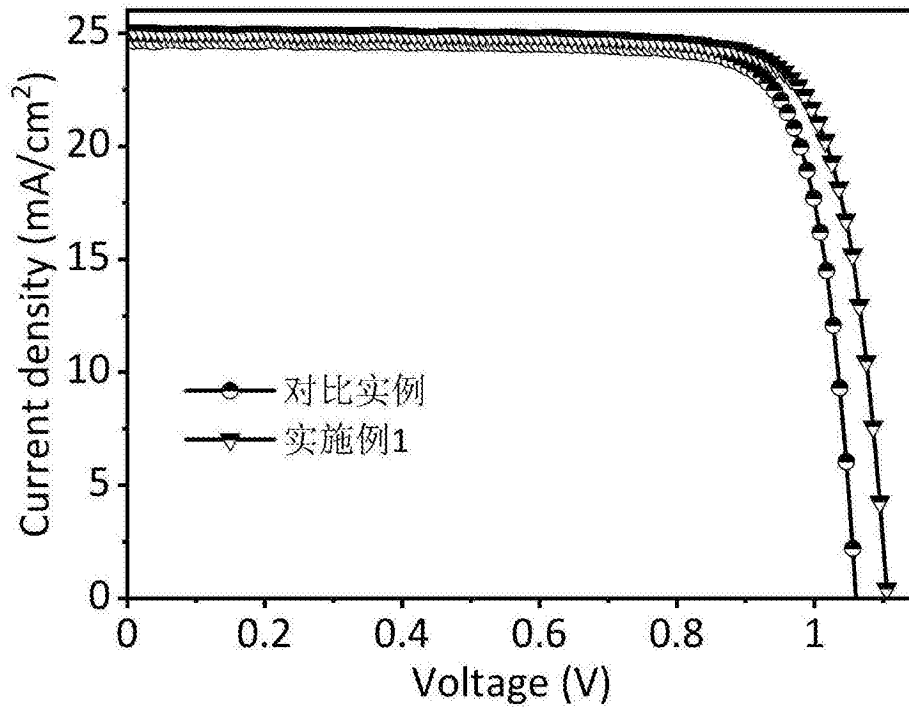


图1

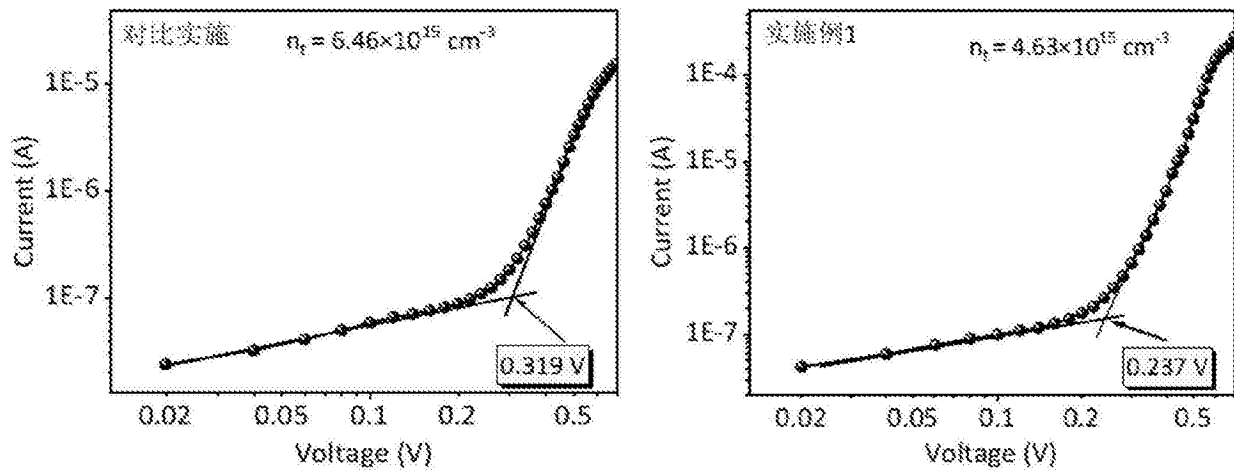


图2

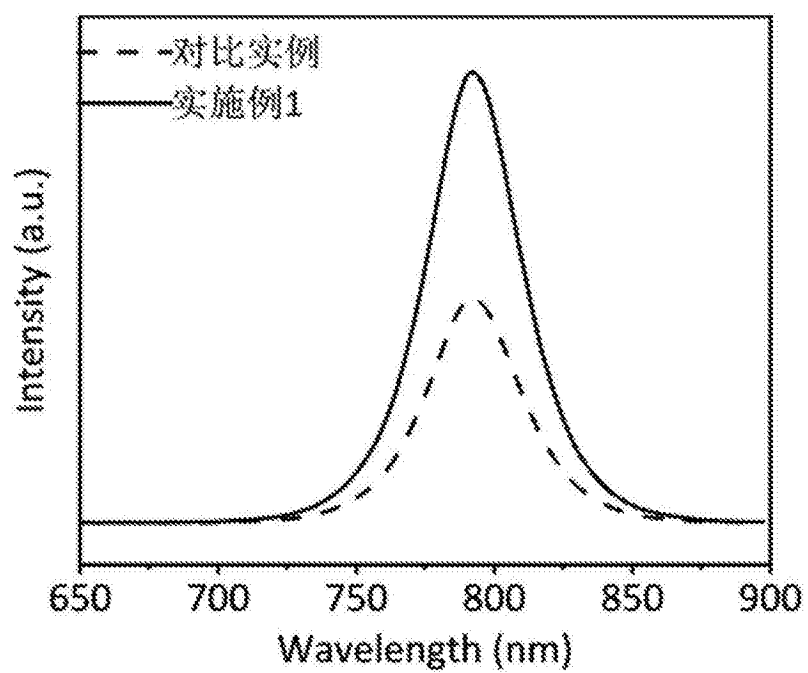


图3

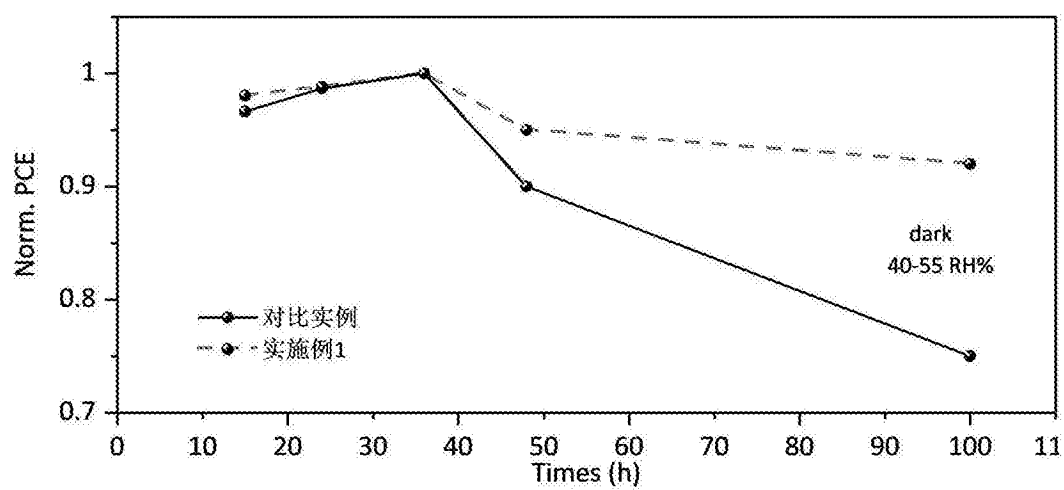


图4

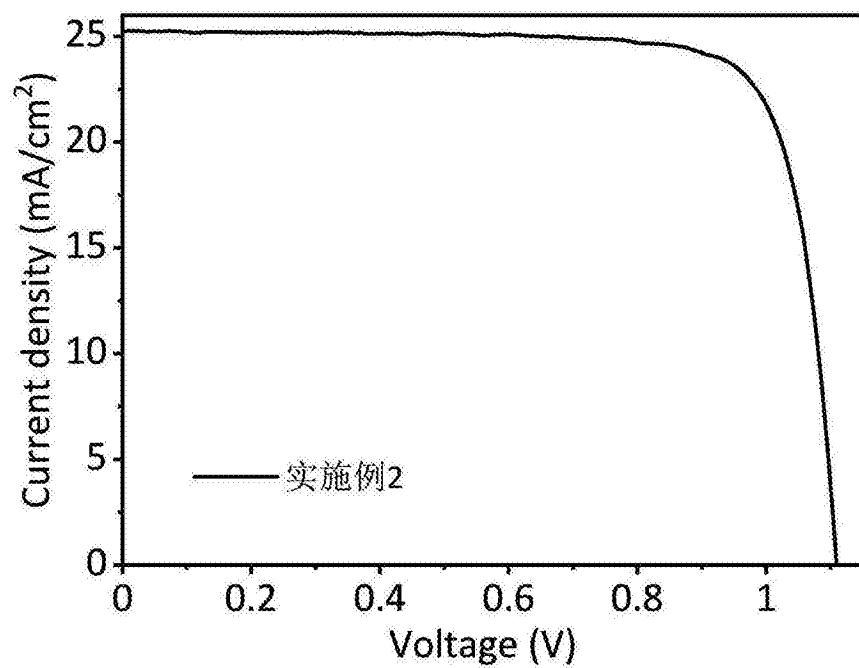


图5

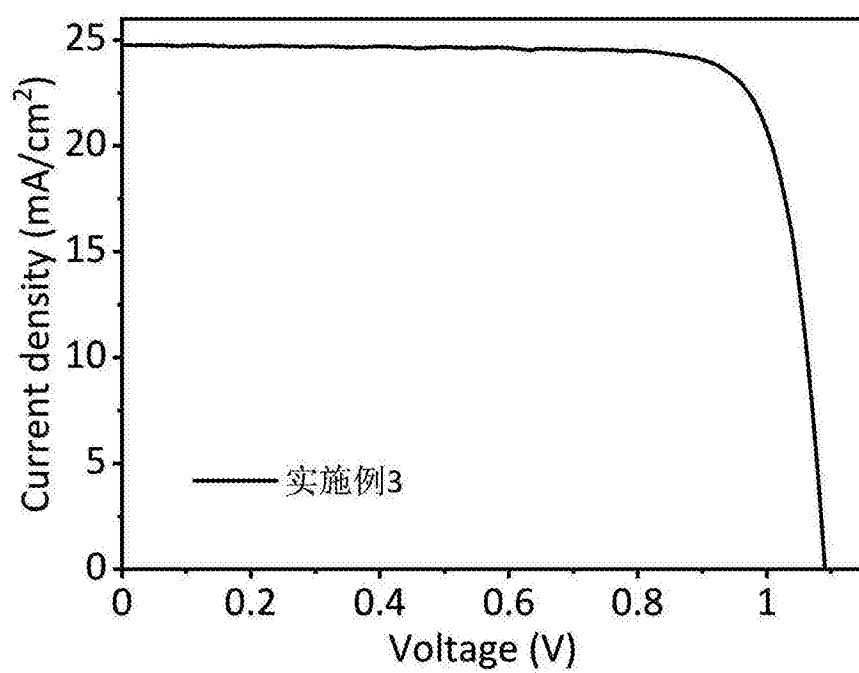


图6



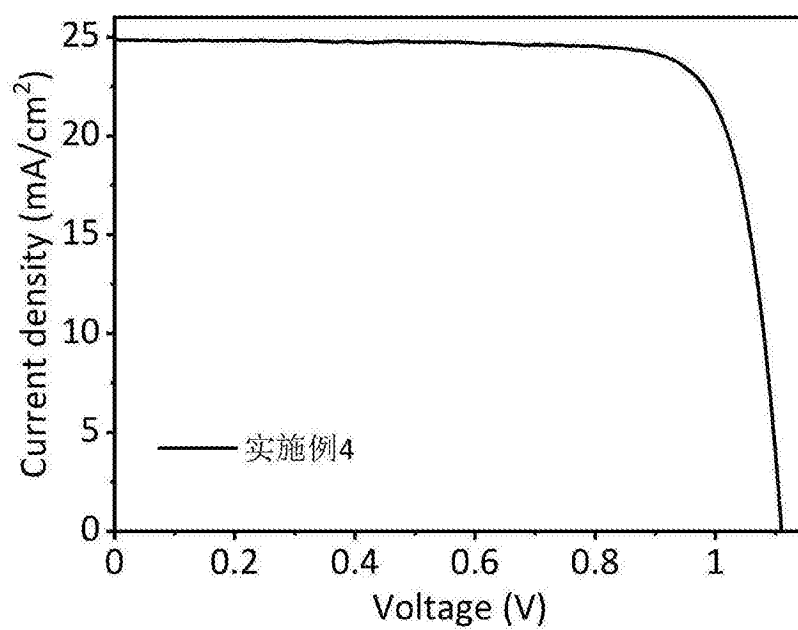


图7

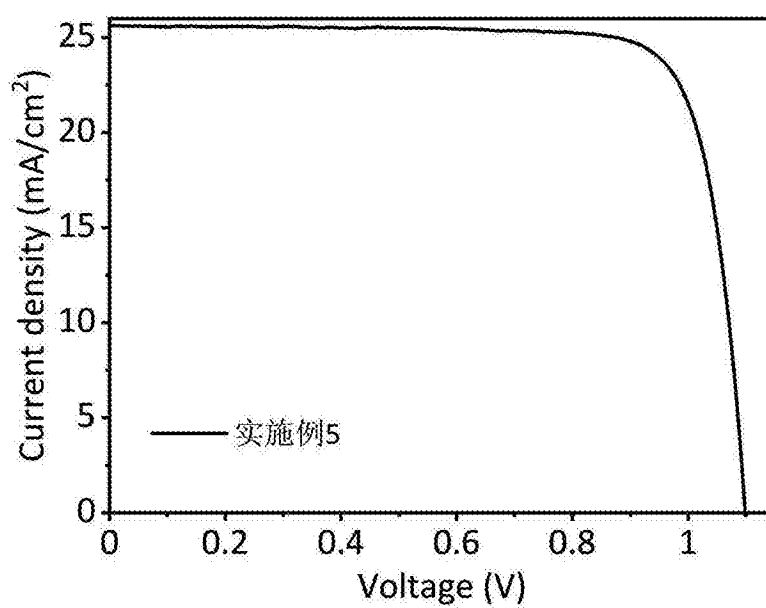


图8