



(21) 申请号 202110169284.7

(22) 申请日 2021.02.07

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112993167 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(73) 专利权人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙坪坝正街
174号

(72) 发明人 陈江照 毕欢

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有
限公司 11275

专利代理师 董林利

(51) Int. Cl.

H10K 30/15 (2023.01)

H10K 30/50 (2023.01)

H10K 85/60 (2023.01)

H10K 71/00 (2023.01)

B82Y 10/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 110504362 A, 2019.11.26

CN 110880550 A, 2020.03.13

CN 112018242 A, 2020.12.01

CN 106848068 A, 2017.06.13

CN 111180587 A, 2020.05.19

CN 105489769 A, 2016.04.13

CN 106784329 A, 2017.05.31

姬超,梁春军,由芳田,何志群.界面修饰对
有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响.
《物理学报》.2020,028402-1至028402-30页.

审查员 赵洋

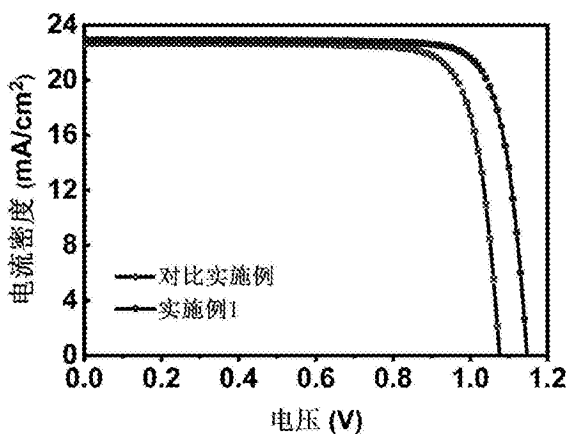
权利要求书2页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒在正置
钙钛矿太阳能电池中的应用及器件的制备方法

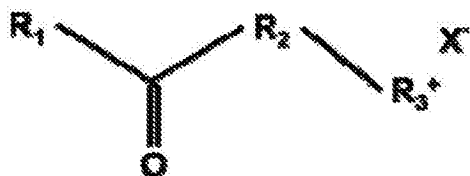
(57) 摘要

本发明涉及有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒在正置钙钛矿太阳能电池中的应用及器件的制备方法,属于太阳能电池技术领域。本发明将有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒用于制备正置钙钛矿太阳能电池的电子传输层。首先,通过有机铵盐改性,能够抑制纳米颗粒团聚,改善电子传输层的电学性能。此外,有机铵盐改性能够降低电子传输层的粗糙度,改善其薄膜润湿性,有利于后期钙钛矿晶体的生长,增加钙钛矿薄膜的晶粒尺寸,取向更好,从而有利于载流子的传输。最后,有机铵盐能够钝化电子传输层/钙钛矿层界面的缺陷,改善界面电接触。总之,有机铵盐改性能够改善载流子输运和收集效率,从而抑制体相和界面载流子非辐射复合损失,最终同时提升器件的功率转换效率和稳定性。



1. 有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒在正置钙钛矿太阳能电池中的应用, 其特征在于, 所述应用具体为: 有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒用于制备正置钙钛矿太阳能电池的电子传输层;

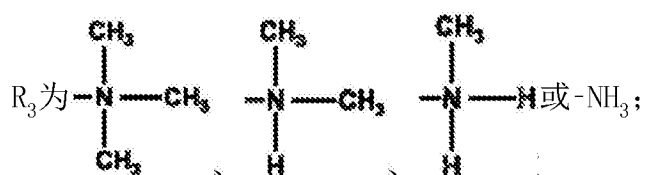
所述有机铵盐的结构式如下:



式中:

R_1 为 $-NH-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-NH_2$;

R_2 为 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$;



X 为 Cl 、 Br 、 I 、 BF_4 、 PF_6 或 CF_3SO_3 。

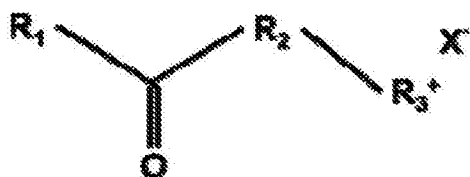
2. 如权利要求1所述的应用, 其特征在于, 所述金属氧化物纳米颗粒为 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 或 CeO_2 中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的应用, 其特征在于, 有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒的方法如下: 将有机铵盐水溶液加入金属氧化物纳米颗粒分散液中, 震荡后即可。

4. 如权利要求3所述的应用, 其特征在于, 所述有机铵盐与金属氧化物纳米颗粒的质量比为 $0.05-50:100$, 所述震荡的时间为 $5min-48h$ 。

5. 一种正置钙钛矿太阳能电池, 所述电池由下往上依次由导电基底层、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属背电极层叠组成, 其特征在于, 所述电子传输层由有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒制备;

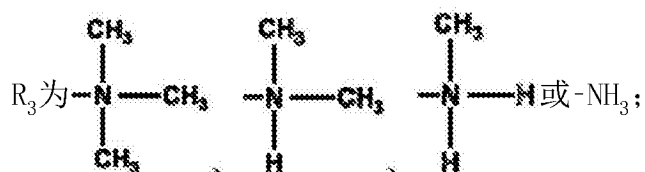
所述有机铵盐的结构式如下:



式中:

R_1 为 $-NH-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-NH_2$;

R_2 为 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$;



X 为 Cl 、 Br 、 I 、 BF_4 、 PF_6 或 CF_3SO_3 。

6. 如权利要求5所述的一种正置钙钛矿太阳能电池, 其特征在于, 所述导电基底层为

ITO或FTO中的一种;所述钙钛矿吸光层为 ABX_3 钙钛矿吸光层,其中A为 $CH_3NH_3^+$ 、 $CH(NH_2)_2^+$ 、 Cs^+ 或 Rb^+ 中的至少一种,B为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 或 Ge^{2+} 中的至少一种,X为 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 中的至少一种;所述空穴传输层为2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]、聚(3-己基噻吩-2,5-二基)、硫氰酸亚铜、碘化亚铜或氧化镍中的至少一种;所述金属背电极为Au、Cu或Ag中的一种。

7. 权利要求5所述的一种正置钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述方法如下:

(1) 对导电基底进行预处理;

(2) 将有机铵盐水溶液加入金属氧化物纳米颗粒分散液中,震荡后,在经步骤(1)处理后的导电基底上旋涂制备电子传输层,随后对所述电子传输层进行紫外臭氧照射处理;

(3) 在步骤(2)中电子传输层上旋涂制备钙钛矿吸光层;

(4) 在步骤(3)中钙钛矿吸光层上旋涂制备空穴传输层;

(5) 在步骤(4)中空穴传输层上蒸镀金属背电极,即可。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述紫外臭氧照射处理的时间为10-40min。

有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒在正置钙钛矿太阳能电池中的应用及器件的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,具体涉及有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒在正置钙钛矿太阳能电池中的应用及器件的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,有机-无机杂化钙钛矿材料因其具有摩尔消光系数高、带隙可调、激子结合能低、缺陷容忍度高、载流子扩散长度长、可溶液加工、成本低、可柔性制备等优点而被广泛应用于各种各样的光电器件,如太阳能电池、发光二极管、激光、光电探测器等。其中,在太阳能电池中的应用已经取得了巨大的研究进展。迄今为止,钙钛矿太阳能电池(PSC)已经取得了25.5%的记录认证功率转换效率(PCE)。然而,目前PSC差的运行稳定性严重阻碍了其大规模商业化应用。大量研究表明,体相和界面非辐射复合损失是PCE和稳定性损失的主要原因。因此,通过将体相和界面非辐射复合损失最小化来进一步提高PCE和稳定性迫在眉睫。

[0003] 专利CN 112201756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。然而,器件效率和稳定性的损失不仅仅来源于钙钛矿光吸收层,其他功能层的质量也会影响器件的性能。因此,该方法仍然具有较大的局限性。

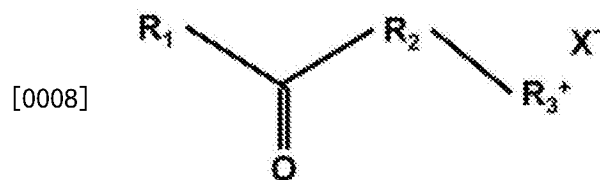
发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的之一在于提供有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒在正置钙钛矿太阳能电池中的应用;目的之二在于提供一种正置钙钛矿太阳能电池;目的之三在于提供正置钙钛矿太阳能电池的制备方法。

[0005] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0006] 1、有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒在正置钙钛矿太阳能电池中的应用,所述应用具体为:有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒用于制备正置钙钛矿太阳能电池的电子传输层。

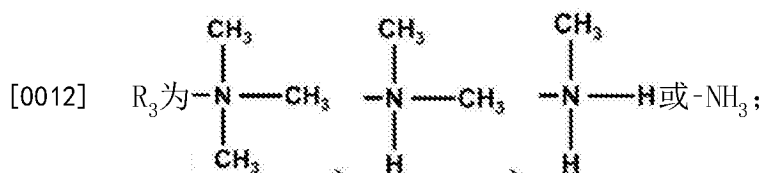
[0007] 优选地,所述有机铵盐的结构式如下:



[0009] 式中:

[0010] R_1 为 $-NH-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-NH_2$;

[0011] R_2 为 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$;



[0013] X为Cl、Br、I、BF₄、PF₆或CF₃SO₃。

[0014] 优选地,所述金属氧化物纳米颗粒为ZnO、TiO₂、SnO₂或CeO₂中的至少一种。

[0015] 优选地,有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒的方法如下:将有机铵盐水溶液加入金属氧化物纳米颗粒分散液中,震荡后即可。

[0016] 优选地,所述有机铵盐与金属氧化物纳米颗粒的质量比为0.05-50:100,所述震荡的时间为5min-48h。

[0017] 2、一种正置钙钛矿太阳能电池,所述电池由下往上依次由导电基底层、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属背电极层叠组成,所述电子传输层由有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒制备。

[0018] 优选地,所述导电基底层为ITO或FTO中的一种;所述钙钛矿吸光层为ABX₃钙钛矿吸光层,其中A为CH₃NH₃⁺、CH(NH₂)₂⁺、Cs⁺或Rb⁺中的至少一种,B为Pb²⁺、Sn²⁺或Ge²⁺中的至少一种,X为Cl⁻、Br⁻或I⁻中的至少一种;所述空穴传输材料为2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]、聚(3-己基噻吩-2,5-二基)、硫氰酸亚铜、碘化亚铜或氧化镍中的至少一种;所述金属背电极为Au、Cu或Ag中的一种。

[0019] 3、所述的一种正置钙钛矿太阳能电池的制备方法,所述方法如下:

[0020] (1) 对导电基底进行预处理;

[0021] (2) 将有机铵盐水溶液加入金属氧化物纳米颗粒分散液中,震荡后,在经步骤(1)处理后的导电基底上旋涂制备电子传输层,随后对所述电子传输层进行紫外臭氧照射处理;

[0022] (3) 在步骤(2)中电子传输层上旋涂制备钙钛矿吸光层;

[0023] (4) 在步骤(3)中钙钛矿吸光层上旋涂制备空穴传输层;

[0024] (5) 在步骤(4)中空穴传输层上蒸镀金属背电极,即可。

[0025] 优选地,步骤(2)中,所述紫外臭氧照射处理的时间为10-40min。

[0026] 本发明的有益效果在于:本发明提供了有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒在正置钙钛矿太阳能电池中的应用及器件的制备方法,以有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒制备正置钙钛矿太阳能电池电子传输层。首先,通过有机铵盐改性,能够抑制纳米颗粒团聚,改善电子传输层的电学性能。此外,有机铵盐改性能够降低电子传输层的粗糙度,改善其薄膜润湿性,有利于后期钙钛矿晶体的生长,增加钙钛矿薄膜的晶粒尺寸,取向更好,从而有利于载流子的传输。最后,有机铵盐能够钝化电子传输层/钙钛矿层界面的缺陷,改善界面电接触。总之,有机铵盐改性能够改善载流子输运和收集效率,从而抑制体相和界面载流子非辐射复合损失,最终同时提升器件的功率转换效率和稳定性。而且有机铵盐改性减少电池的J-V迟滞。以有机铵盐改性金属氧化物纳米颗粒制备电子传输层时工艺简单且重复性好,在推动钙钛矿太阳能电池的产业化进程方面具有十分重要的意义。

[0027] 本发明的其他优点、目标和特征在某种程度上将在随后的说明书中进行阐述,并

且在某种程度上,基于对下文的考察研究对本领域技术人员而言将是显而易见的,或者可以从本发明的实践中得到教导。本发明的目标和其他优点可以通过下面的说明书来实现和获得。

附图说明

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作优选的详细描述,其中:

[0029] 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-电压曲线图;

[0030] 图2为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池的迟滞因子统计图;

[0031] 图3为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池低湿度稳定性以及热稳定性统计图(图3中(a)为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池低湿度稳定性统计图,图3中(b)为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池热稳定性统计图);

[0032] 图4为实施例2中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图;

[0033] 图5为实施例3中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图;

[0034] 图6为实施例4中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图;

[0035] 图7为实施例5中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图;

[0036] 图8为实施例6中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图;

[0037] 图9为实施例7中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

具体实施方式

[0038] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0039] 对比实施例

[0040] 制备钙钛矿太阳能电池

[0041] (1) 将ITO导电基底依次经洗涤剂、去离子水、无水乙醇超声清洗20min后以氮气吹干,然后经紫外臭氧处理20min,冷却备用;

[0042] (2) 向质量分数为15%的 SnO_2 纳米颗粒分散液中加入去离子水($V_{\text{SnO}_2}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:4$),混匀后滴加到经步骤(1)处理后的ITO导电基底上,然后以4000rpm的转速旋涂30s,随后在150℃下退火30min,制得电子传输层,随后对电子传输层进行紫外臭氧照射处理10min;

[0043] (3) 将FAI (232.8mg)、MABr (8.0mg)、RbI (15.9mg)、MACl (36.0mg)、 PbI_2 (656.9mg)和 PbBr_2 (27.5mg)溶解在DMF和DMSO混合溶剂中($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DMSO}}=8:1$),震荡10min,得到浓度为1.5mol/L的钙钛矿溶液,将钙钛矿溶液滴加到步骤(2)中制得的电子传输层上,以4000rpm的转速旋涂30s,在旋涂结束前第14s滴加80 μL 氯苯,随后在155℃下退火23min,制得钙钛矿吸光层;

[0044] (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1 mL的氯苯中,并加入29 μL 的TBP和18 μL 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的转速

旋涂30s,制得空穴传输层;

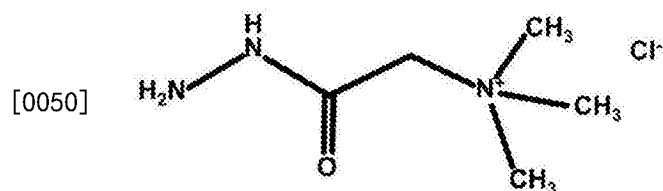
[0045] (5)在高真空(10^{-4} Pa)下,通过热蒸发在步骤(4)中制得的空穴传输层上蒸镀厚度为80nm的Au电极,即可。

[0046] 实施例1

[0047] 制备钙钛矿太阳能电池

[0048] 与对比实施例的区别在于,步骤(2)具体为:

[0049] 向质量分数为15%的 SnO_2 纳米颗粒分散液中加入浓度为0.5mg/mL的有机铵盐A的水溶液($V_{\text{SnO}_2}:V_{\text{改性剂A}}=1:8$),使有机铵盐A与 SnO_2 纳米颗粒的质量比为2.5:100,震荡5min后滴加到经步骤(1)处理后的ITO导电基底上,然后以4000rpm的转速旋涂30s,随后在150℃下退火30min,制得电子传输层,随后对电子传输层进行紫外臭氧照射处理10min。



[0051] 有机铵盐A

[0052] 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密度-电压曲线图,并根据该图获得两种电池的各光伏参数,结果见表1,由图1和表1可知实施例1中钙钛矿太阳能电池的效率显著提升。

[0053] 表1

	扫描方向	短路电流密度	开路电压	填充因子	PCE (%)
		(mA/cm^2)	(V)		
[0054] 对比实施例	正扫	22.64	1.075	0.812	19.77
	反扫	22.45	1.068	0.798	18.77
实施例 1	正扫	22.92	1.146	0.823	21.63
	反扫	22.91	1.141	0.812	21.26

[0055] 图2为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池的迟滞因子统计图,可知实施例1中钙钛矿太阳能电池的迟滞因子显著降低。

[0056] 图3为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池低湿度稳定性以及热稳定性统计图,其中,图3中(a)为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池低湿度稳定性统计图,图3中(b)为对比实施例和实施例1中钙钛矿太阳能电池热稳定性统计图,可知实施例1中钙钛矿太阳能电池无论是低湿度(5%-10%)还是60℃的环境中,均表现出优异的稳定性。

[0057] 实施例2

[0058] 与实施例1的区别在于,步骤(3)中钙钛矿溶液的浓度为1.55mol/L。

[0059] 图4为实施例2中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图,该电池的效率为20.88%,相比于对比实施例中电池的效率(19.77%),器件效率得到明显的提升。

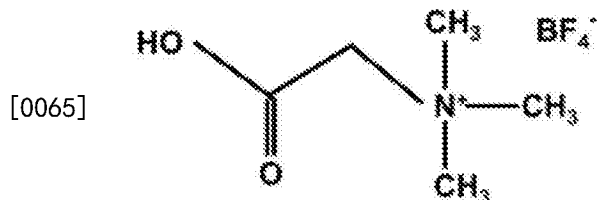
[0060] 实施例3

[0061] 与实施例1的区别在于,步骤(3)中钙钛矿溶液的浓度为1.6mol/L。

[0062] 图5为实施例3中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图,该电池的效率为21.08%,相比于对比实施例中电池的效率(19.77%),器件效率获得明显的提升。

[0063] 实施例4

[0064] 与实施例1的区别在于,将步骤(2)中浓度为0.5mg/mL的有机铵盐A的水溶液替换为浓度为5mg/mL的有机铵盐B的水溶液($V_{\text{SnO}_2}:V_{\text{改性剂B}}=1:8$),使有机铵盐B与 SnO_2 纳米颗粒的质量比为25:100。

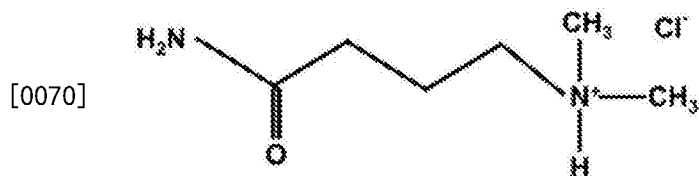


[0066] 有机铵盐B

[0067] 图6为实施例4中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图,该电池的效率为20.72%,相比于对比实施例中电池的效率(19.77%),器件效率有明显的提升。

[0068] 实施例5

[0069] 与实施例1的区别在于,将步骤(2)中浓度为0.5mg/mL的有机铵盐A的水溶液替换为浓度为1mg/mL的有机铵盐C的水溶液($V_{\text{SnO}_2}:V_{\text{改性剂B}}=1:8$),使有机铵盐C与 SnO_2 纳米颗粒的质量比为5:100。



[0071] 有机铵盐C

[0072] 图7为实施例5中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图,该电池的效率为20.68%,相比于对比实施例中电池的效率(19.77%),器件效率有明显的提升。

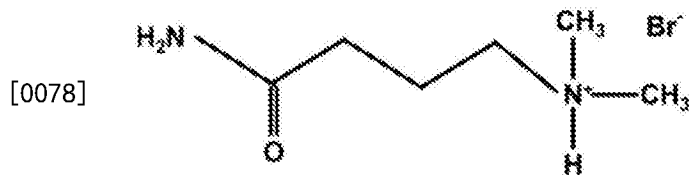
[0073] 实施例6

[0074] 与实施例1的区别在于,步骤(2)中,将质量分数为15%的 SnO_2 纳米颗粒分散液替换为质量分数为15%的 ZnO 纳米颗粒分散液。

[0075] 图8为实施例6中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图,该电池的效率为20.55%,相比于对比实施例中电池的效率(19.77%),器件效率有明显的提升。

[0076] 实施例7

[0077] 与实施例2的区别在于,步骤(2)中,将有机铵盐A替换为有机铵盐D。



[0079] 有机铵盐D

[0080] 图9为实施例7中钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图,该电池的效率为

21.15%，相比于对比实施例中电池的效率(19.77%)，器件效率有明显的提升。

[0081] 最后说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本技术方案的宗旨和范围，其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

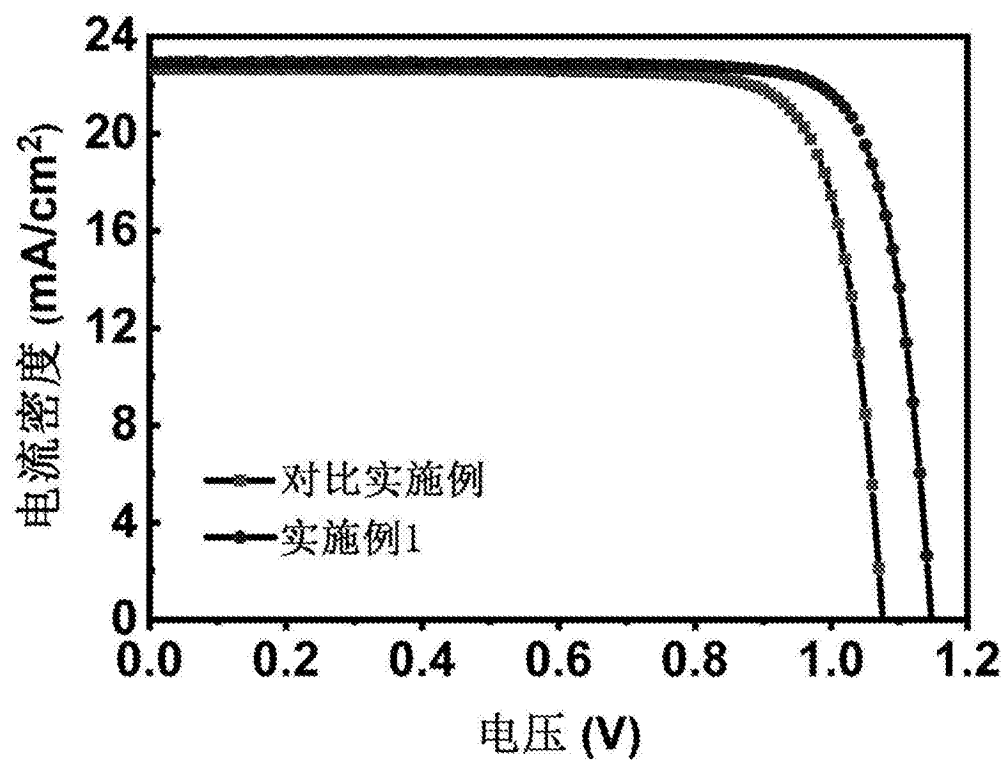


图1

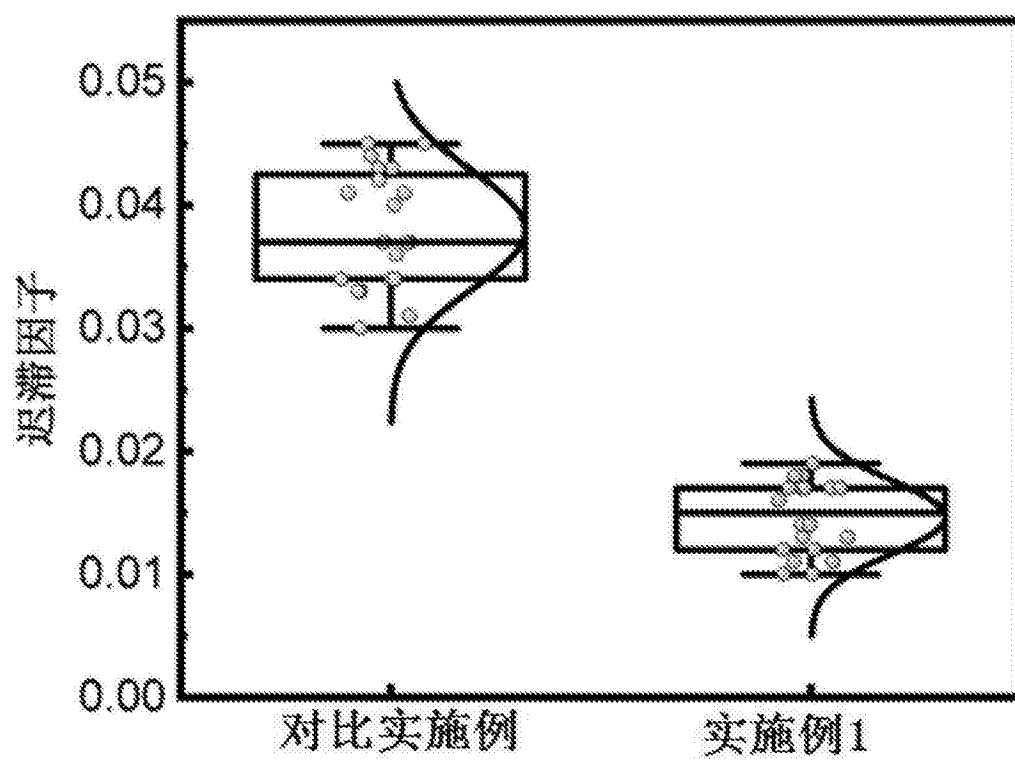


图2

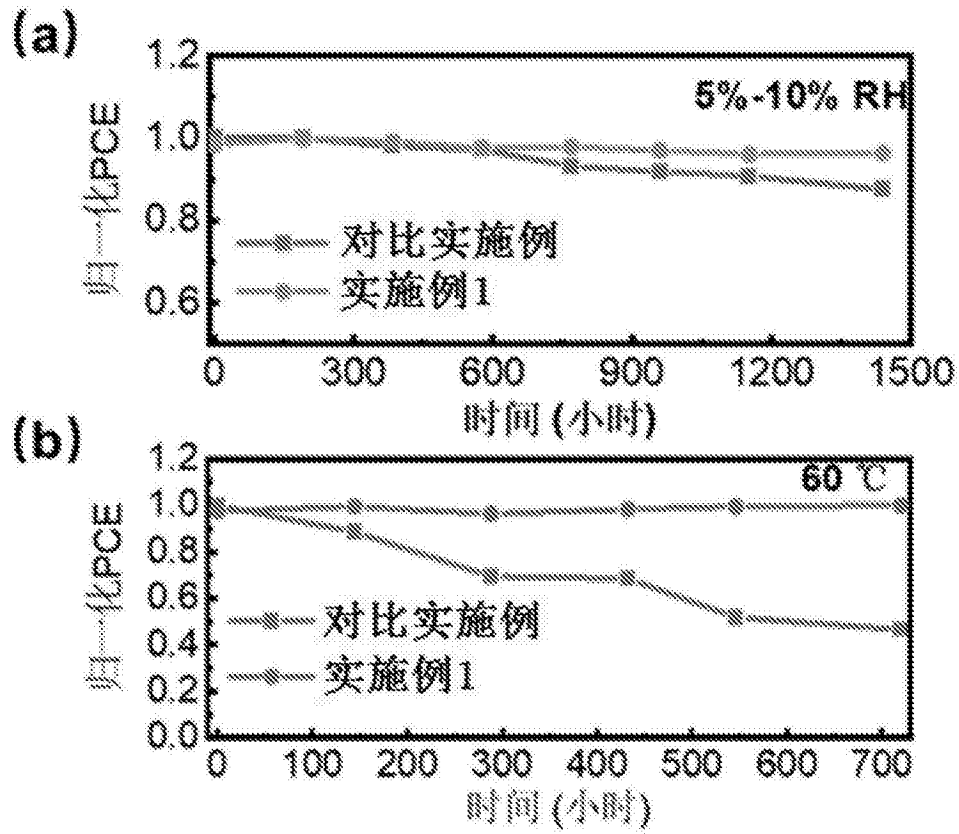


图3

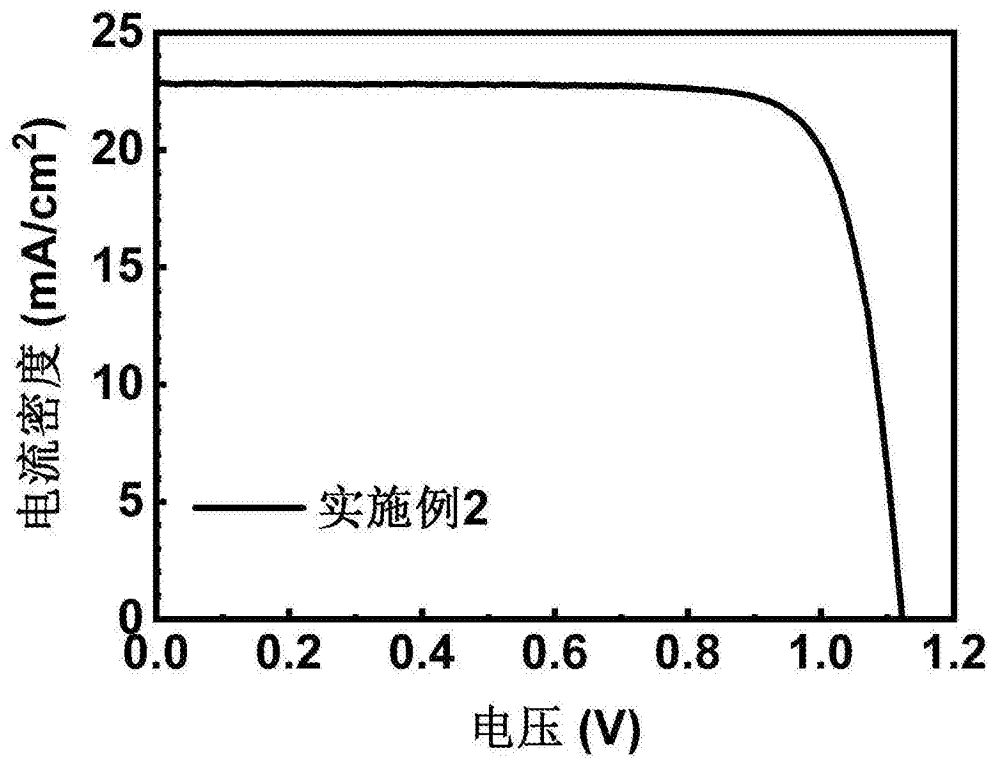


图4

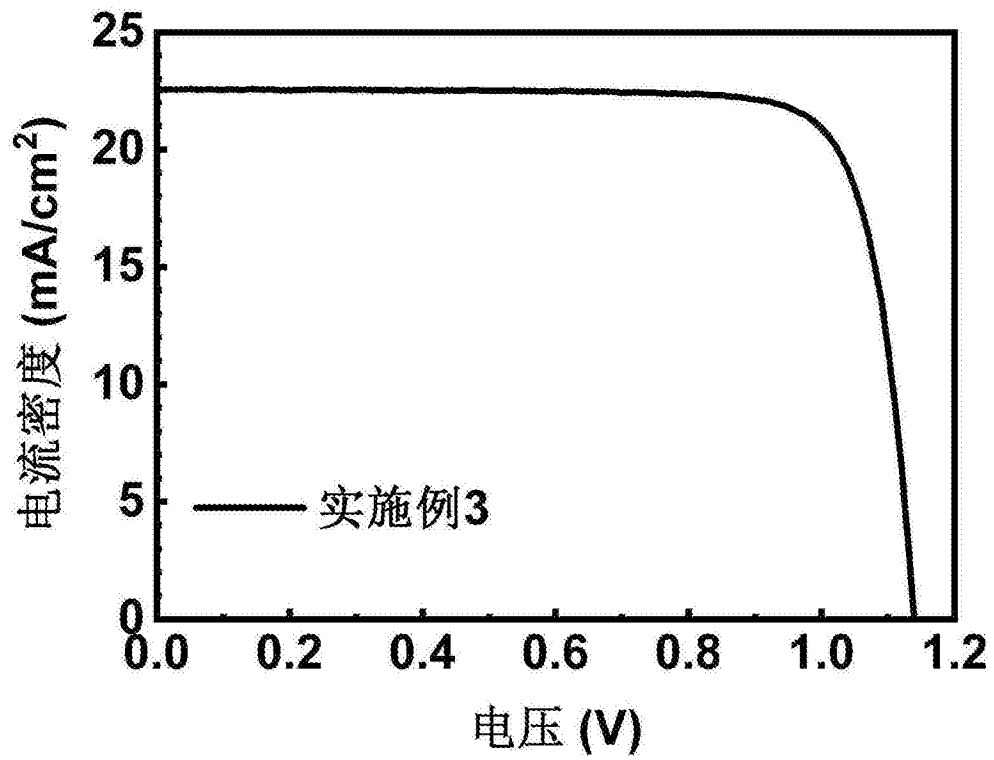


图5

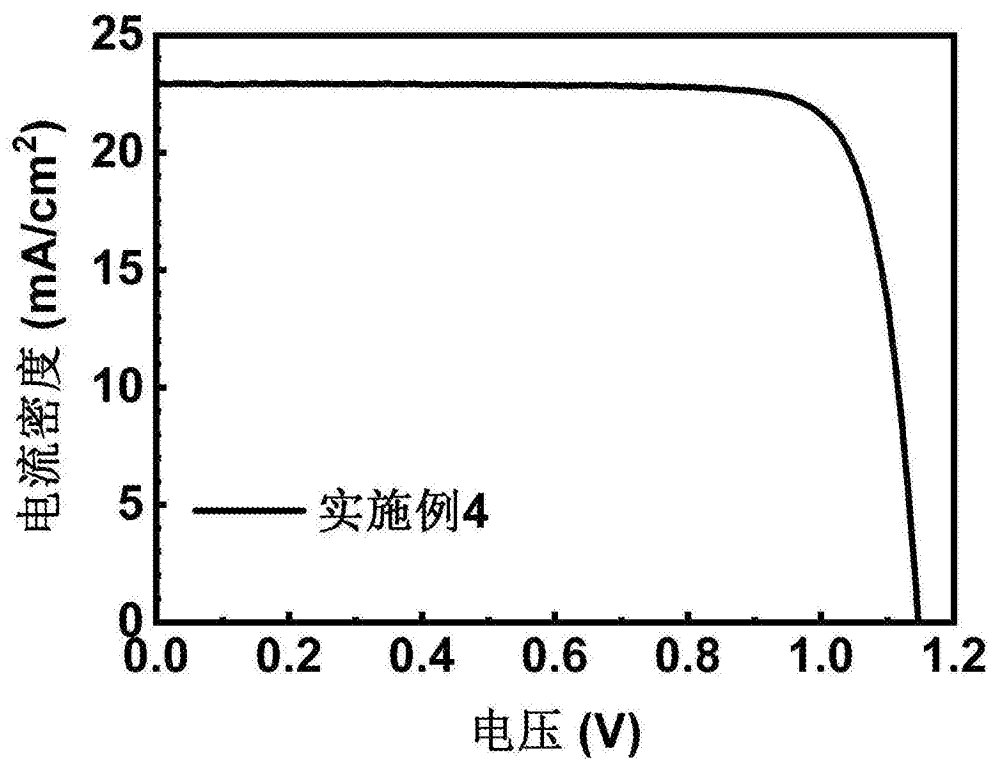


图6

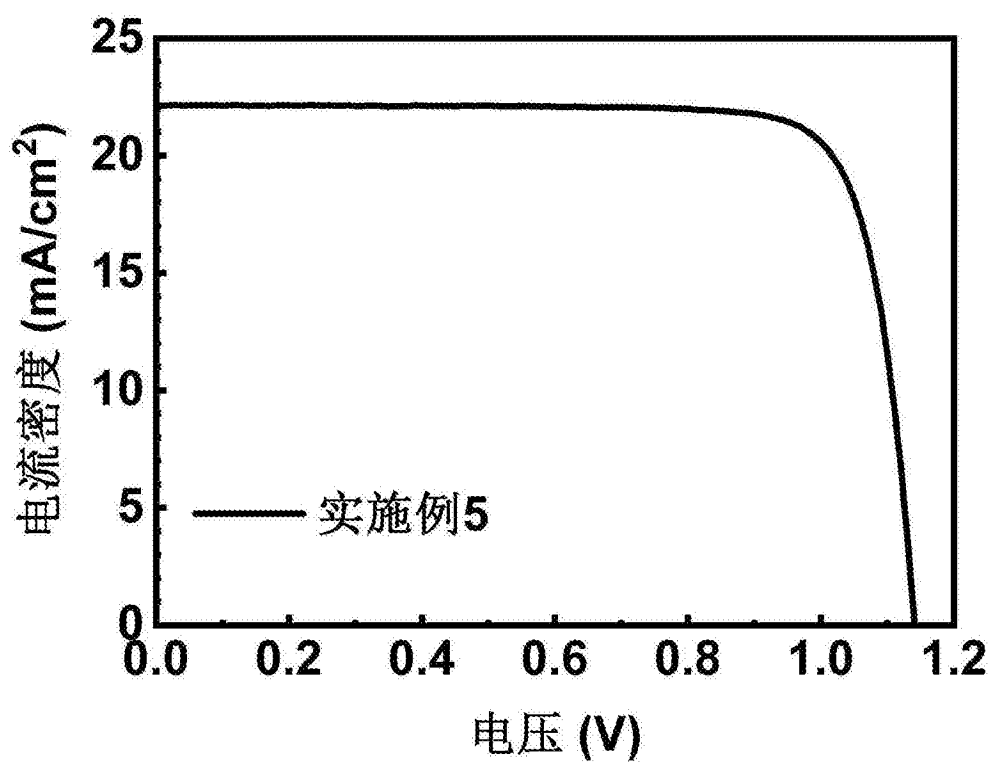


图7

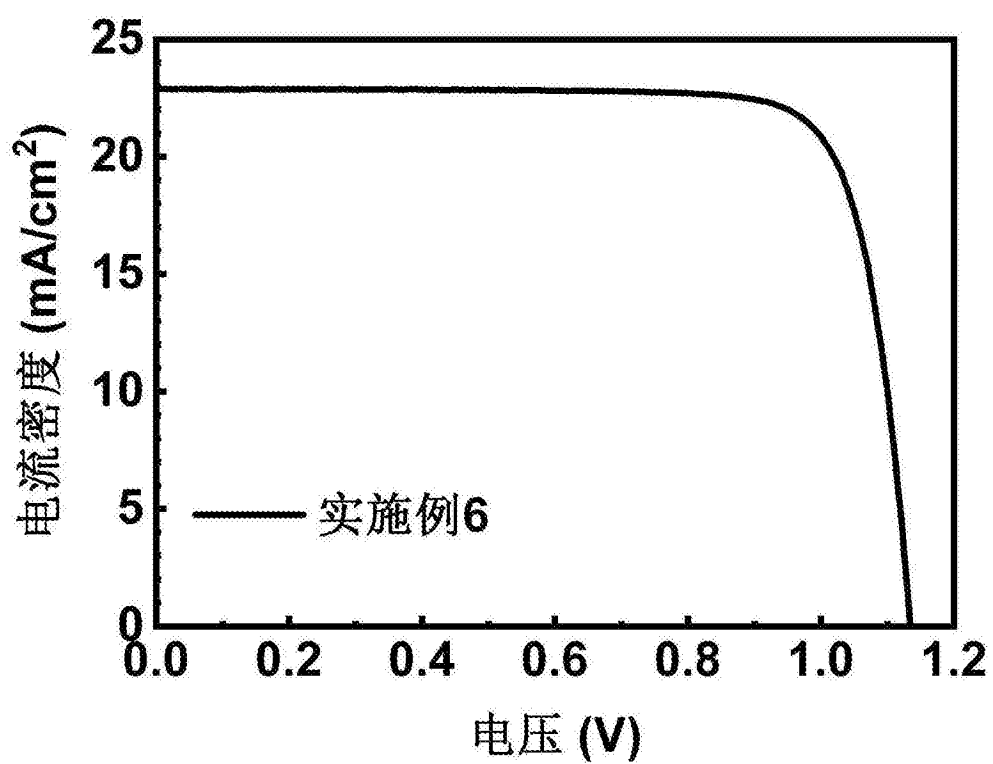


图8

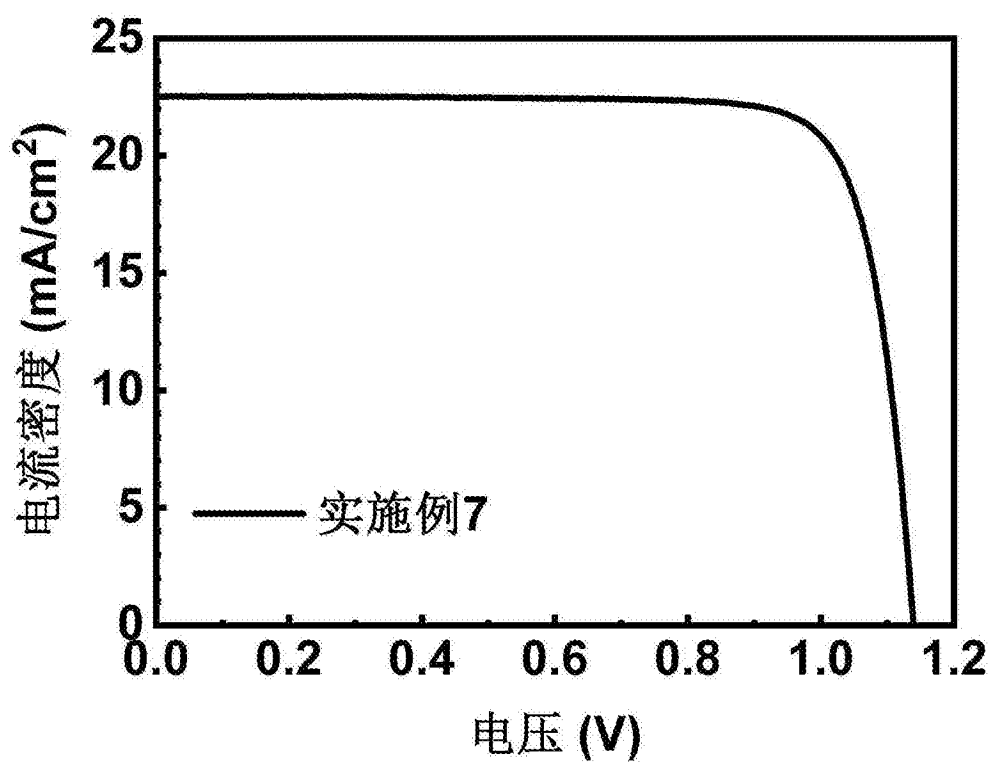


图9