



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108493345 B

(45)授权公告日 2020.02.18

(21)申请号 201810366137.7

H01L 51/46(2006.01)

(22)申请日 2018.04.23

H01L 51/48(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B82Y 30/00(2011.01)

申请公布号 CN 108493345 A

审查员 朱波

(43)申请公布日 2018.09.04

(73)专利权人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)

西源大道2006号

(72)发明人 熊杰 孙浩轩 杜新川 晏超贻

邬春阳 戴丽萍

(74)专利代理机构 电子科技大学专利中心

51203

代理人 吴姗姗

(51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

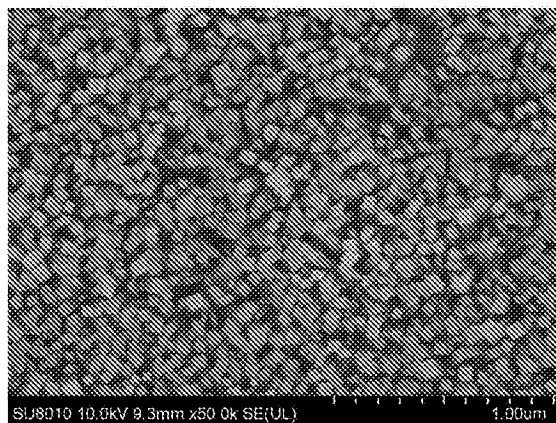
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池及其制备方法

(57)摘要

一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池及其制备方法,属于太阳能电池制备技术领域。所述钙钛矿太阳能电池包括导电玻璃,依次形成于导电玻璃之上的介孔导电层、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极层,所述介孔导电层为导电氧化物(TCO)纳米材料形成的纳米颗粒或纳米棒结构。本发明通过在导电玻璃衬底上形成一层纳米TCO介孔导电层,使得导电玻璃衬底本身具有高比表面积和增加光程的效果,从而有效提高钙钛矿太阳能电池的性能。



1. 一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

步骤1、导电玻璃的清洗;

步骤2、以氯化亚锡为锡源、聚乙二醇为造孔剂、乙二醇甲醚为溶剂,配制种子层前驱液;其中,种子层前驱液中氯化亚锡的质量浓度为 $0.04\sim 0.06\text{g/mL}$ ,聚乙二醇的质量浓度为 $0.02\sim 0.03\text{g/mL}$ ;

步骤3、将步骤2得到的种子层前驱液滴加于步骤1清洗干净的导电玻璃上,以 $3000\text{rpm}$ 的转速旋涂 $30\sim 50\text{s}$ ,旋涂完成后,经退火处理形成种子层;其中,种子层前驱液的滴加量为 $10\sim 17\mu\text{L}/\text{cm}^2$ ;

步骤4、以四氯化锡为锡源、三氯化铋为掺杂剂、体积比为 $1:1$ 的去离子水和乙醇的混合液为溶剂,配制铋掺杂浓度为 $4.7\text{mol}\%\sim 10.3\text{mol}\%$ 的介孔导电层前驱液;其中,介孔导电层前驱液中四氯化锡的质量浓度为 $2.2\sim 3.7\text{mg/mL}$ ;

步骤5、将步骤4配制得到的介孔导电层前驱液转移至水热反应釜中,然后放入步骤3得到的带种子层的导电玻璃,在 $200^\circ\text{C}$ 温度下水热反应 $6\sim 18\text{h}$ ,即可在导电玻璃上形成介孔导电层;

步骤6、在步骤5得到的带介孔导电层的导电玻璃上依次形成电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极层,得到所述钙钛矿太阳能电池。

## 基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池制备技术领域,具体涉及一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 继1839年物理学家Alexandre-Edmund Becquerel发现光伏现象,1883年成功制备世界上首例效率为1%的金-半结电池起,太阳能电池便进入了研究者的视野。现今,随着科技的发展,人类对能源的需求和消耗量日益增大,而传统化石能源却日益枯竭,同时,化石能源带来的环境问题亦不容忽视。能源的需求和环保的要求决定了新型可再生的清洁能源必将成为未来的主要能量来源;因此,针对可再生清洁能源,特别是太阳能的研究愈发迫切。而太阳能电池作为一种直接有效的太阳能利用手段,在近几年引起了各国学者的研究热潮。按技术的成熟度,太阳能电池可分为三代,第一代硅基太阳能电池,第二代薄膜电池,第三代新概念电池。

[0003] 钙钛矿太阳能电池作为新概念电池的一员,自2009年被提出,至2018年短短不到10年的发展时间内,其光电转化效率从最初的3.8%飙升至23%,被誉为迄今为止发展速度最快的太阳能电池。基于钙钛矿的太阳能电池根据结构不同可以分为介孔型钙钛矿太阳能电池与平面型钙钛矿太阳能电池。虽然平面型钙钛矿太阳能电池具有器件结构简单、易于制备的优势,但是在光电转换效率上依然不及介孔型太阳能电池。

[0004] 针对介孔型钙钛矿太阳能电池,最为关键的是介孔材料的选取与介孔层的制备。传统的介孔层材料主要是氧化物半导体纳米颗粒,如氧化钛、氧化锌等;但是受限于这些氧化物载流子浓度低、迁移率低等先天劣势,所制成的器件饱受短路电流低、迟滞大的困扰。目前已有报导通过对这些氧化物进行掺杂改性等方式来改善上述缺陷,但并未能从根本上解决问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于,针对目前介孔型钙钛矿太阳能电池存在的缺陷,提出了一种新型的基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,包括导电玻璃,依次形成于导电玻璃之上的介孔导电层、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极层,所述介孔导电层为导电氧化物(TCO)纳米材料形成的纳米颗粒或纳米棒结构。

[0008] 进一步地,所述导电氧化物(TCO)为氟掺杂的 $\text{SnO}_2$ (FTO)、铟掺杂的 $\text{SnO}_2$ (ATO)或者铝掺杂的 $\text{ZnO}$ (AZO)等纳米材料。

[0009] 进一步地,所述介孔导电层为垂直于导电玻璃的纳米棒结构。

[0010] 一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池的制备方法,具体包括以下步骤:

[0011] 步骤1、导电玻璃的清洗;

[0012] 步骤2、以氯化亚锡为锡源、聚乙二醇为造孔剂、乙二醇甲醚为溶剂,配制种子层前驱液;其中,种子层前驱液中氯化亚锡的质量浓度为 $0.04\sim 0.06\text{g/mL}$ ,聚乙二醇的质量浓度为 $0.02\sim 0.03\text{g/mL}$ ;

[0013] 步骤3、将步骤2得到的种子层前驱液滴加于步骤1清洗干净的导电玻璃上,以 $3000\text{rpm}$ 的转速旋涂 $30\sim 50\text{s}$ ,旋涂完成后,经退火处理形成种子层;其中,种子层前驱液的滴加量为 $10\sim 17\mu\text{L}/\text{cm}^2$ ;

[0014] 步骤4、以结晶的四氯化锡为锡源、三氯化铋为掺杂剂、体积比为1:1的去离子水和乙醇的混合液为溶剂,配制铋掺杂浓度为 $4.7\text{mol}\%\sim 10.3\text{mol}\%$ 的介孔导电层前驱液;其中,介孔导电层前驱液中四氯化锡的质量浓度为 $2.2\sim 3.7\text{mg/mL}$ ;

[0015] 步骤5、将步骤4配制得到的介孔导电层前驱液转移至水热反应釜中,然后放入步骤3得到的带种子层的导电玻璃,在 $200^\circ\text{C}$ 温度下水热反应 $6\sim 18\text{h}$ ,即可在导电玻璃上形成介孔导电层;

[0016] 步骤6、在步骤5得到的带介孔导电层的导电玻璃上依次形成电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极层,得到所述钙钛矿太阳能电池。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0018] 1、本发明提供一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池中,通过在导电玻璃衬底上形成一层纳米TCO(具体为FTO、ATO、AZO等)介孔导电层,使得导电玻璃衬底本身具有高比表面积和增加光程的效果,从而有效提高钙钛矿太阳能电池的性能。

[0019] 2、本发明提供一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池,有效提高了电池的短路电流,最高可达 $23.81\text{mA}/\text{cm}^2$ (图5a),使得电池的光电转换效率提升至 $20.1\%$ ;同时,基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池提高了对 $500\sim 750\text{nm}$ 范围内的单色光利用率(图5c)。

[0020] 3、本发明提供一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池,有效提高了光利用率,如图5c所示,实施例1得到的太阳能电池的平均光量子效率为 $80\%$ 左右,最高可达 $90\%$ ;图5d显示实施例1得到的太阳能电池载流子传输电阻低至 $123\Omega$ ,复合电阻高达 $8\text{K}\Omega$ 欧姆,载流子更易传输。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1得到的介孔导电层的SEM图;

[0022] 图2为纯的 $\text{SnO}_2$ ,以及实施例3掺杂量为 $4.7\text{mol}\%$ 、 $7.8\text{mol}\%$ 、 $9.0\text{mol}\%$ 、 $10.3\text{mol}\%$ 得到的介孔导电层的X射线衍射图谱;

[0023] 图3为纯的 $\text{SnO}_2$ ,以及实施例3掺杂量为 $4.7\text{mol}\%$ 、 $7.8\text{mol}\%$ 、 $9.0\text{mol}\%$ 、 $10.3\text{mol}\%$ 得到的介孔导电层的方阻大小;

[0024] 图4为实施例1得到的钙钛矿太阳能电池截面的SEM图;

[0025] 图5为实施例1得到的带介孔导电层的钙钛矿太阳能电池,以及传统的不带介孔导电层的钙钛矿太阳能电池的性能对比图;

[0026] 图6为实施例2水热反应时间为 $0\text{h}$ 、 $6\text{h}$ 、 $12\text{h}$ 、 $18\text{h}$ 得到的介孔导电层的截面SEM(a,b,c)以及性能对比曲线(d)。

## 具体实施方式

[0027] 下面结合附图和实施例,详述本发明的技术方案。

[0028] 一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,包括导电玻璃,依次形成于导电玻璃之上的介孔导电层、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极层,所述介孔导电层材料为导电氧化物(TCO)纳米材料,结构为纳米颗粒或纳米棒,所述纳米颗粒或者纳米棒的平均直径小于100nm。

[0029] 进一步地,所述导电氧化物(TCO)为氟掺杂的 $\text{SnO}_2$ (FTO)、铟掺杂的 $\text{SnO}_2$ (ATO)或者铝掺杂的 $\text{ZnO}$ (AZO)等纳米材料。

[0030] 进一步地,所述介孔导电层为垂直于导电玻璃的纳米棒结构。

[0031] 一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池的制备方法,具体包括以下步骤:

[0032] 步骤1、导电玻璃的清洗;将导电玻璃依次在丙酮、酒精和去离子水中超声清洗,烘干待用;

[0033] 步骤2、以氯化亚锡为锡源、聚乙二醇为造孔剂、乙二醇甲醚为溶剂,配制种子层前驱液;具体过程为:将氯化亚锡、聚乙二醇加入乙二醇甲醚溶剂中,搅拌至澄清透明溶液,得到种子层前驱液;其中,种子层前驱液中氯化亚锡的质量浓度为 $0.04\sim 0.06\text{g/mL}$ ,聚乙二醇的质量浓度为 $0.02\sim 0.03\text{g/mL}$ ;

[0034] 步骤3、将步骤2得到的种子层前驱液滴加于步骤1清洗干净的导电玻璃上,以3000rpm的转速旋涂30~50s,旋涂完成后,在空气气氛中 $550^\circ\text{C}$ 退火30min以上,形成种子层;其中,种子层前驱液的滴加量为 $10\sim 17\mu\text{L}/\text{cm}^2$ ;

[0035] 步骤4、以结晶的四氯化锡为锡源、三氯化铟为掺杂剂、体积比为1:1的去离子水和乙醇的混合液为溶剂,配制铟掺杂浓度为 $4.7\text{mol}\%\sim 10.3\text{mol}\%$ 的介孔导电层前驱液;具体过程为:将四氯化锡、三氯化铟加入体积比为1:1的去离子水和乙醇形成的混合溶剂中,搅拌混合,然后加入3~5vol%的盐酸调控水解速度,得到介孔导电层前驱液;其中,介孔导电层前驱液中四氯化锡的质量浓度为 $2.2\sim 3.7\text{mg/mL}$ ,铟的掺杂量为 $4.7\text{mol}\%\sim 10.3\text{mol}\%$ ;

[0036] 步骤5、将步骤4配制得到的介孔导电层前驱液转移至水热反应釜中,然后放入步骤3得到的带种子层的导电玻璃,在 $200^\circ\text{C}$ 温度下水热反应6~18h,即可在导电玻璃上形成介孔导电层;

[0037] 步骤6、在步骤5得到的带介孔导电层的导电玻璃上依次形成电子传输层(如氧化钛等)、钙钛矿吸光层(如 $\text{MAPbI}_3$ 等)、空穴传输层(如Spiro-OMeTAD等)和金属电极层(如Au等),得到所述钙钛矿太阳能电池。

[0038] 实施例1

[0039] 一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池的制备方法,具体包括以下步骤:

[0040] 步骤1、导电玻璃的清洗;将FTO导电玻璃依次在丙酮、酒精和去离子水中分别超声清洗20min,在真空干燥箱中烘干待用;

[0041] 步骤2、依次取0.564g氯化亚锡、0.25g聚乙二醇(分子量6000)加入10mL乙二醇甲醚溶剂中,搅拌至澄清透明溶液,得到种子层前驱液;

[0042] 步骤3、将步骤2得到的种子层前驱液滴加于步骤1清洗干净的FTO导电玻璃上,以3000rpm的转速旋涂30s,旋涂完成后,在空气气氛中 $550^\circ\text{C}$ 下退火120min,形成种子层;其中,种子层前驱液的滴加量为 $16.6\mu\text{L}/\text{cm}^2$ ;

[0043] 步骤4、将450mg结晶的四氯化锡( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、22.8mg三氯化铋加入50mL去离子水和50mL乙醇的混合溶剂中,搅拌混合,然后加入4mL的盐酸调控水解速度,得到介孔导电层前驱液;其中,铋的掺杂量为7.8mol%;

[0044] 步骤5、将步骤4配制得到的介孔导电层前驱液转移至水热反应釜中,然后放入步骤3得到的带种子层的导电玻璃,在200℃温度下水热反应12h;取出后在空气中500℃下退火30min,即可在导电玻璃上形成介孔导电层;

[0045] 步骤6、在步骤5得到的带介孔导电层的导电玻璃上依次采用原子层沉积制备10nm氧化钛作为电子传输层,采用旋涂法制备钙钛矿吸光层,采用旋涂法制备Spiro-OMeTAD空穴传输层,采用电阻式蒸发法制备90nm的Au电极层,即可得到所述钙钛矿太阳能电池。

[0046] 实施例2

[0047] 按照实施例1的步骤制备介孔导电层,将步骤5中水热反应的时间设置为:0h、6h、12h、18h,其余步骤不变。制备得到的介孔导电层的截面SEM及性能如图6所示。

[0048] 实施例3

[0049] 按照实施例1的步骤制备介孔导电层,将步骤4中铋的掺杂量设置为:4.7mol%、7.8mol%、9.0mol%、10.3mol%,其余步骤不变。制备得到的介孔导电层的X射线衍射图谱和方阻分别如图2和图3所示。

[0050] 如图1所示,为本发明实施例1得到的介孔导电层表面的SEM图;由图1可知,实施例1得到的介孔导电层为均匀覆盖于FTO玻璃表面、且垂直于FTO玻璃的一层纳米棒结构,纳米棒高度小于500nm,纳米棒平均直径小于100nm。。

[0051] 如图2所示,为纯的 $\text{SnO}_2$ ,以及实施例3掺杂量为4.7mol%、7.8mol%、9.0mol%、10.3mol%得到的介孔导电层的X射线衍射图谱;由图2可知,实施例3掺杂铋得到的介孔导电层与不掺杂(纯的 $\text{SnO}_2$ )得到的介孔导电层均为四方相金红石结构。

[0052] 如图3所示,为纯的 $\text{SnO}_2$ ,以及实施例3掺杂量为4.7mol%、7.8mol%、9.0mol%、10.3mol%得到的介孔导电层的方阻大小,0%即为纯的 $\text{SnO}_2$ ;由图3可知,随着掺杂浓度的升高,介孔导电层衬底的方阻骤降并趋于不变。表明,本发明通过进行铋掺杂,有效减小了衬底的方阻。

[0053] 如图4所示,为实施例1得到的钙钛矿太阳能电池截面的SEM图;由图4可知,实施例1得到的钙钛矿太阳能电池,自下而上依次为FTO导电玻璃、ATO纳米棒介孔导电层和10nm ALD氧化钛电子传输层(ATONRs+ETL)、钙钛矿吸光层(PVK)、Spiro-OMeTAD空穴传输层和Au电极层。

[0054] 图5为实施例1得到的带介孔导电层的钙钛矿太阳能电池,以及传统的不带介孔导电层的钙钛矿太阳能电池(包括导电玻璃、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极层)的性能对比图;其中,(a)为实施例1得到的带介孔导电层(Mesoporous)的钙钛矿太阳能电池的J-V扫描图,Forward为正向扫描,reverse为反向扫描;(b)为传统的不带介孔导电层(Planar)的钙钛矿太阳能电池的J-V扫描图,Forward为正向扫描,reverse为反向扫描;(c)为实施例1得到的带介孔导电层(Mesoporous)的钙钛矿太阳能电池,以及传统的不带介孔导电层(Planar)的钙钛矿太阳能电池的外量子效率(EQE)对比图;(d)为实施例1得到的带介孔导电层(Mesoporous)的钙钛矿太阳能电池,以及传统的不带介孔导电层(Planar)的钙钛矿太阳能电池的电化学阻抗图谱。由图5(a)和(b)对比可知,实施例1采用

带介孔导电层的衬底可以有效提高钙钛矿太阳能电池的短路电流进而提高效率。由图5(c)可知,实施例1得到的带介孔导电层的钙钛矿太阳能电池在可见-红外波段对光的利用率明显大于传统的不带介孔导电层的电池,根据太阳光光谱对外量子效率进行积分,可得到积分电流密度(Integrated Jsc)曲线,进而可以得到实施例1得到的带介孔导电层的钙钛矿太阳能电池的短路电流高于传统太阳能电池。由图5(d)可知,阻抗谱中第一个圆弧的曲率半径与器件传输电阻正相关,可以明显看出实施例1得到的带介孔导电层的钙钛矿太阳能电池的传输电阻小于传统太阳能电池,有利于载流子的传输。

[0055] 如图6所示,为实施例2水热反应时间为0h、6h、12h、18h得到的介孔导电层的截面SEM(a,b,c)以及性能对比曲线(d)。由图6可知,随着水热反应时间的增加,介孔导电层纳米棒厚度从6h的248nm(a)增加到12h的313nm(b),最后到18h的388nm(c)。与之相对应的J-V扫描曲线如图(d),详细参数见图中表格,可以看出,无论水热反应的时间为多少,其效率均高于传统的太阳能电池(0hour),其中反应12h性能最优。

[0056] 本发明提供的一种基于介孔导电层衬底的钙钛矿太阳能电池中,通过在导电玻璃衬底上形成一层纳米TCO(具体为FTO、ATO、AZO等)介孔导电层,纳米TCO具有高的比表面积和对光的散射能量,在保证介孔结构的同时规避了传统介孔材料的缺陷,得到了短路电流高、效率高、光子利用率高的钙钛矿太阳能电池。

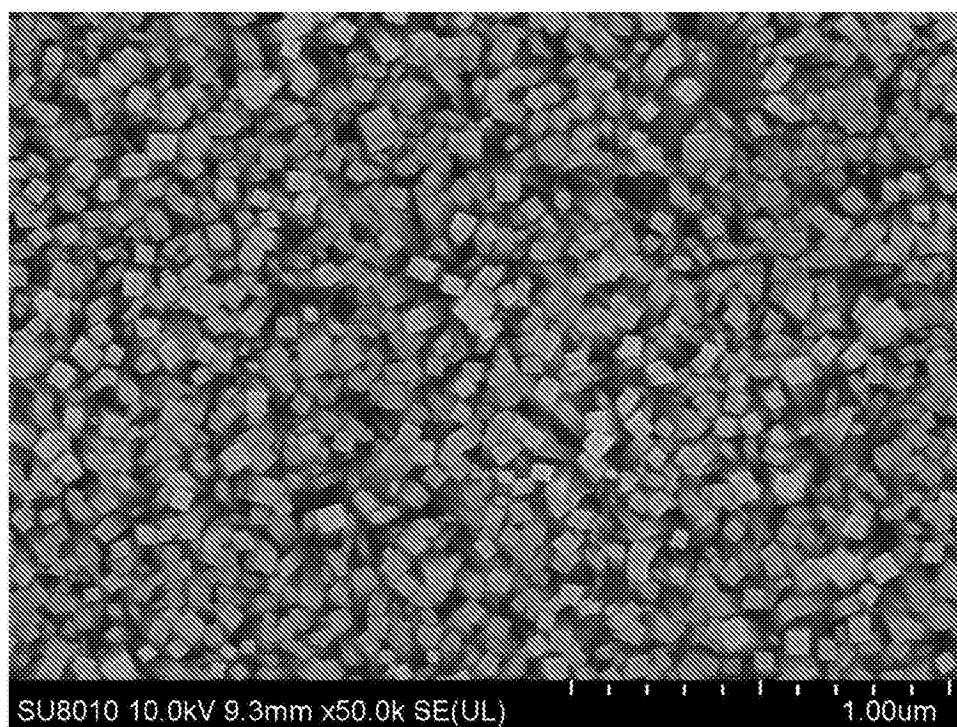


图1

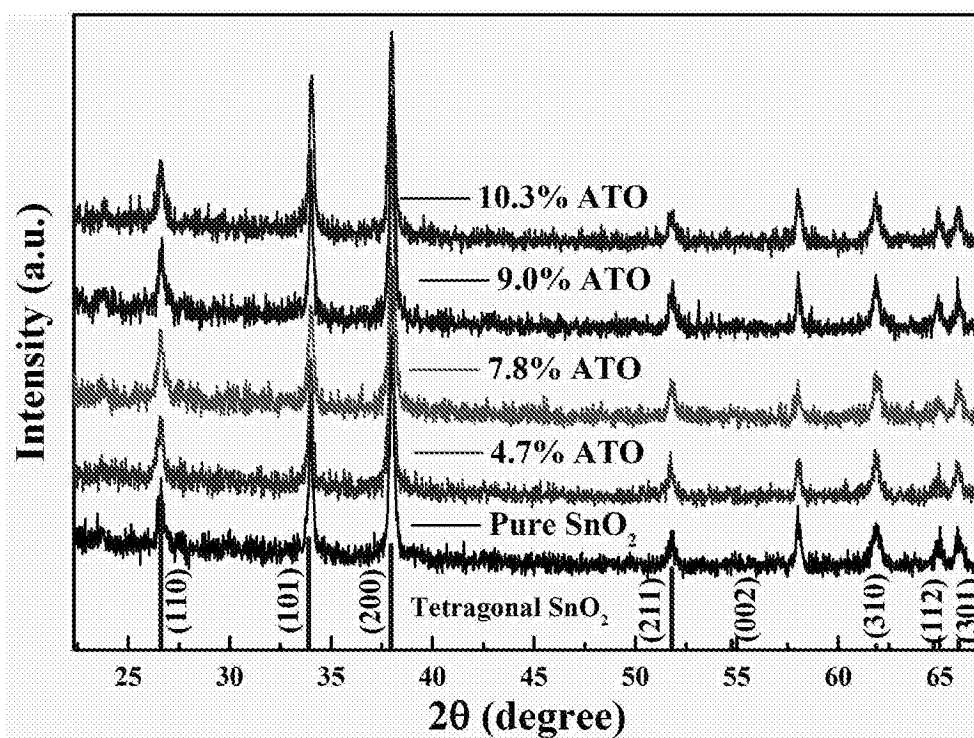


图2



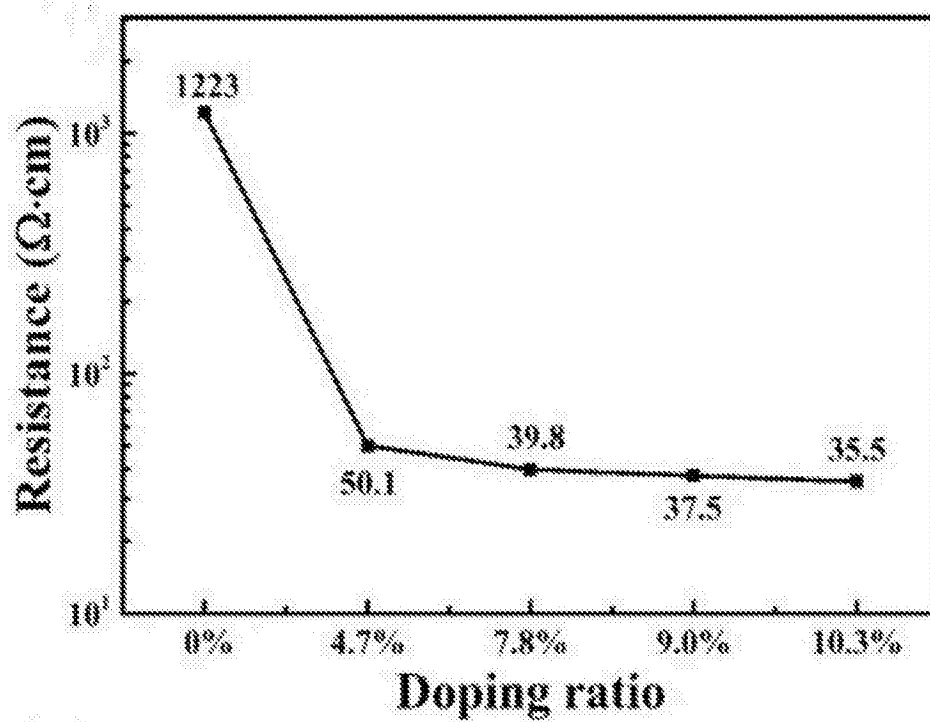


图3

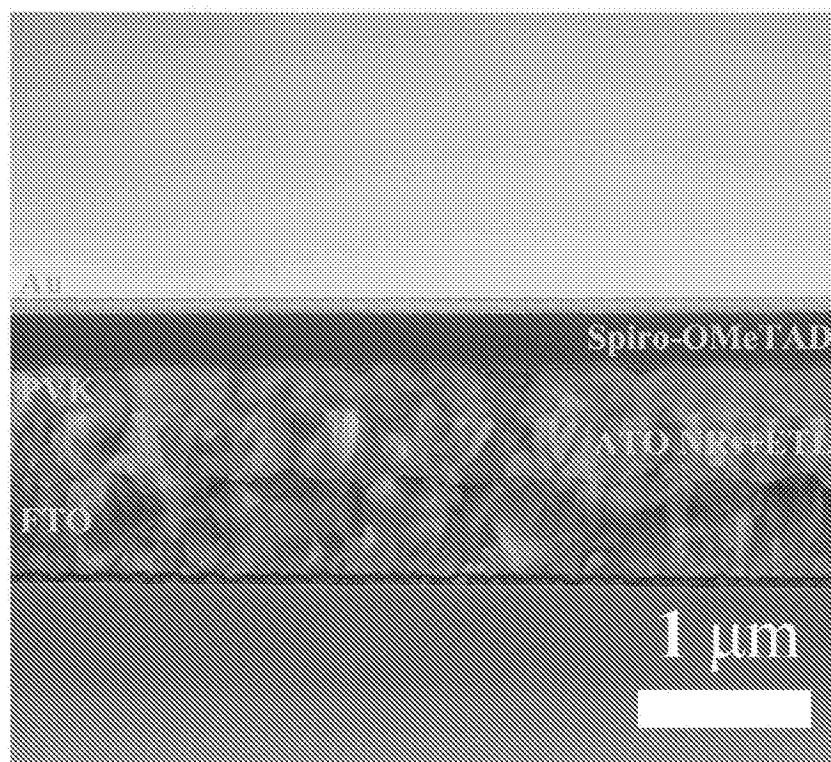


图4

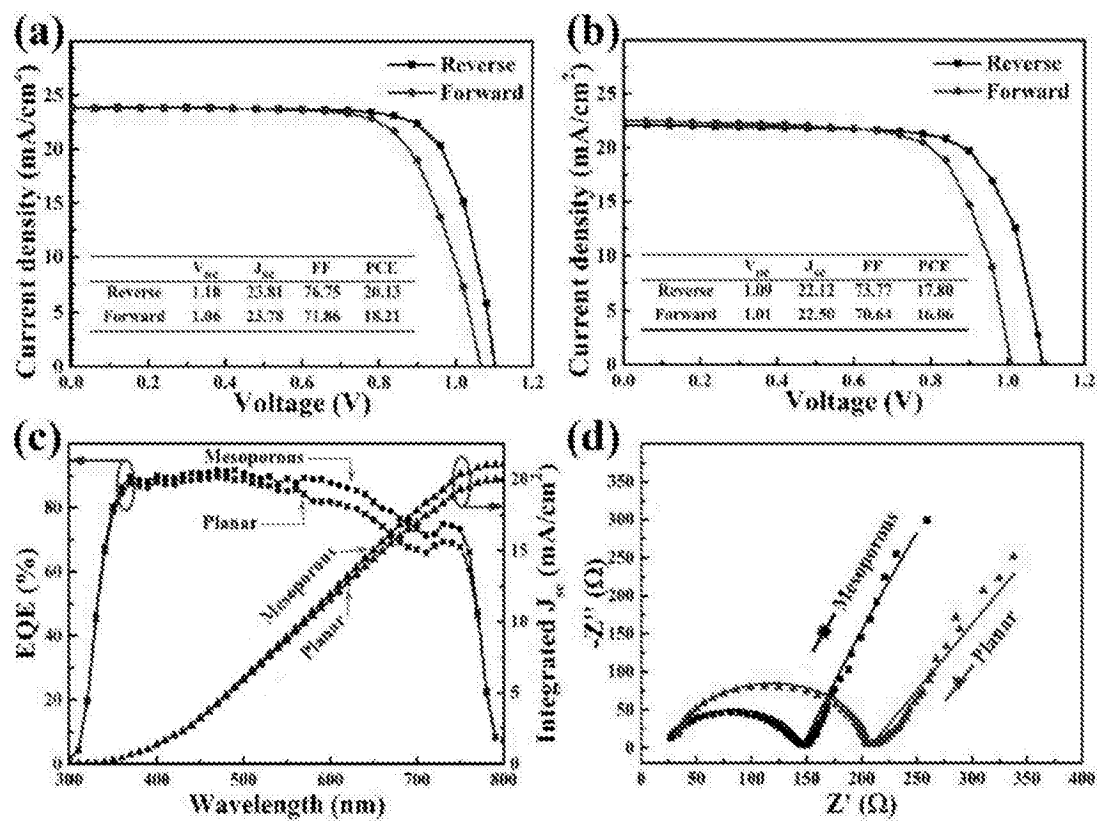


图5

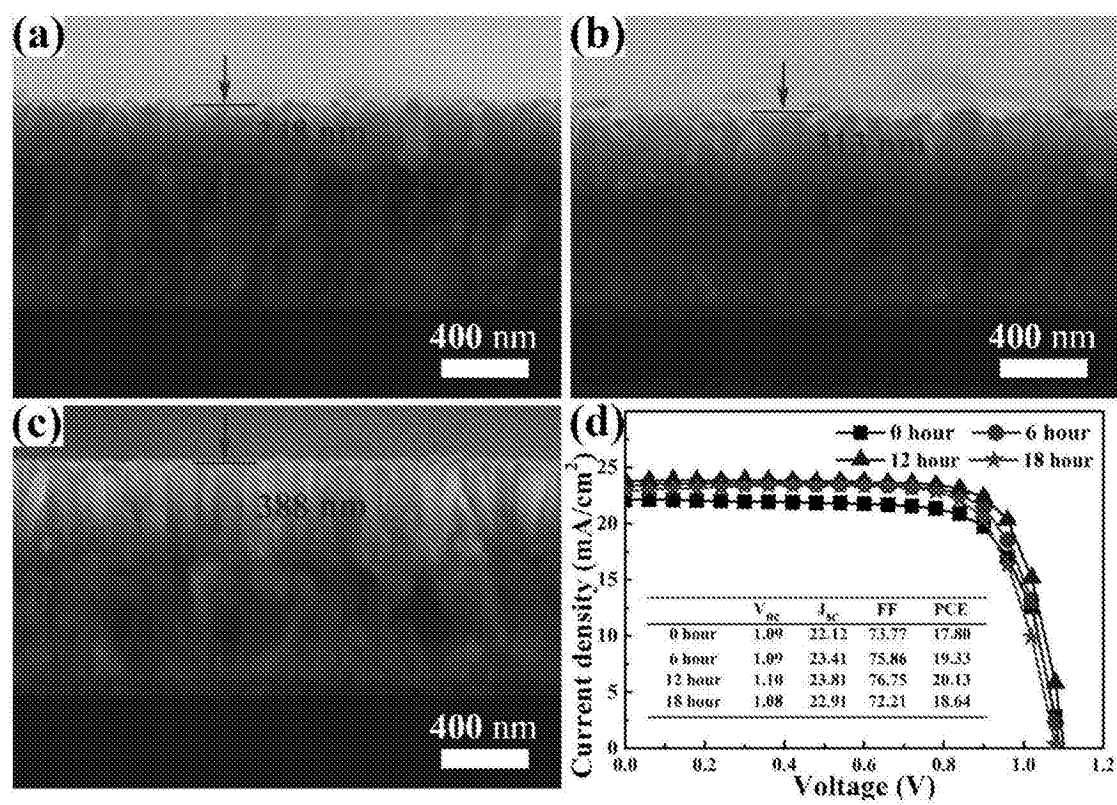


图6