



(21) 申请号 202311648795.2

(22) 申请日 2023.12.04

(71) 申请人 电子科技大学长三角研究院(湖州)

地址 313001 浙江省湖州市西塞山路819号
南太湖科技创新综合体B1幢8层

(72) 发明人 李严波 刘欣 刘栋梁

(51) Int. Cl.

H10K 30/40 (2023.01)

H10K 30/50 (2023.01)

H10K 71/00 (2023.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于光伏器件技术领域,公开了一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件及其制备方法。所述p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件包括依次层叠的衬底、阳极(ITO)、空穴传输层(PEDOT:PSS或 NiO_x)、钙钛矿光吸收层、电子传输层(Nb_2O_5)和阴极。每一个对应的功能层都是由能够充当相应功能的有机半导体材料或金属氧化物半导体材料。本发明的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件及其制备方法获得了较高的能量转化效率和较高的开路电压,且具备较低的加工成本和能够实现大面积加工,因而在钙钛矿太阳能电池领域具有良好的应用前景。

阴极
电子传输层(Nb_2O_5)
钙钛矿光吸收层
空穴传输层(PEDOT:PSS)
阳极
衬底

1. 一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件结构,其特征在于:所述p-i-n型电池器件结构包括依次层叠的衬底、阳极ITO、空穴传输层PEDOT:PSS、钙钛矿光活性层、电子传输层 Nb_2O_5 和阴极Ag。

2. 一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件结构,其特征在于:所述p-i-n型电池器件结构包括依次层叠的衬底、阳极ITO、空穴传输层 NiO_x 、钙钛矿光活性层、电子传输层 Nb_2O_5 和阴极Ag。

3. 根据权利要求1、2所述的一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件及其制备方法,其特征在于:所述的衬底为玻璃、石英、蓝宝石、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、金属、合金或不锈钢薄膜;所述的阳极和阴极为金属、金属氧化物、聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)或其改性产物。

4. 根据权利要求1、2所述的一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件及其制备方法,其特征在于:所述的金属是指铝、银、金或银镁合金等可用于充当电极的金属;所述的金属氧化物是指氧化铟锡、掺氟二氧化锡、氧化锌和铟镓锌氧化物等可充当电极的金属氧化物中的一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求1、2所述的一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件及其制备方法,其特征在于:所述的空穴传输层不限于单层,包括加入电子、激子阻挡层的多层情形。

6. 根据权利要求1、2所述的一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件,其特征在于:所述钙钛矿光活性层的制备材料为共混或者非共混的钙钛矿光吸收材料;光吸收层为单层或多层。

7. 根据权利要求1、2所述的一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件,其特征在于所述的电子传输层不限于单层,包括加入的空穴、激子阻挡层的多层情形。

8. 根据权利要求1、2所述的一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件,其特征在于:所述的阳极与空穴传输层之间还加入一层阳极缓冲层;所述阴极与电子传输层之间还可加入一层阴极缓冲层。

9. 权利要求1~8任一项所述的一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件及其制备方法,其特征在于,包括以下步骤:取带有阳极层的衬底材料,然后在阳极层上依次制备空穴传输层、钙钛矿光活性层、电子传输层和阴极,得到所述p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件。

10. 根据权利要求9所述的一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件及其制备方法,其特征在于:所述制备的方法包括电子束蒸镀、热蒸镀、旋涂、刷涂、喷涂、浸涂、辊涂、印刷或喷墨打印中一种或两种以上相结合的方法。

一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于光伏器件技术领域,具体涉及一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 早在2006年日本桐荫横滨大学的Miyasaka教授课题组尝试将钙钛矿材料作为光吸收材料用于染料敏化太阳能电池中,他们于2009年首次报道了太阳能转化效率为3-4%的染料敏化钙钛矿太阳能电池(J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050)。接着韩国成均馆大学的Nam-Gyu Park教授课题组通过优化前驱体溶液浓度和退火温度,使能量转化效率提升了近一倍(Nanoscale, 2011, 3, 4088),而钙钛矿太阳能电池真正得到关注是他们将钙钛矿材料用于类似有机薄膜太阳能电池的全固态结构中,并使得能量转换效率和稳定性得到了大大的提高(Sci. Rep., 2012, 2, 591)。由于钙钛矿太阳能电池具有原料及制造成本低等显著优势,并且随着相关领域研究力量的大量投入,钙钛矿太阳能电池的能量转换效率在近几年得到了迅速的提高。

[0003] 这类钙钛矿材料一般具有 ABX_3 的基本化学式,其中 A^+ 一般为有机阳离子(最常见的是甲胺离子, $CH_3NH_3^+$, MA^+), B^{2+} 为无机阳离子(一般为 Pb^{2+}), X^- 为卤素阴离子(一般为 I^- 、 Cl^- 或 Br^- : $MAPb(I, Br, Cl)_3$)。所使用的卤素元素种类的不同,钙钛矿材料的带隙可以在1.6至3.2电子伏特内连续调控。使用甲脒离子($CH(NH_2)_2^+$, FA^+)替换 MA^+ 或使用 Sn^{2+} 来替换 Pb^{2+} 或采用混合型离子等方法可以进一步的调控钙钛矿材料的带隙,实现更宽范围的太阳光吸收。因钙钛矿太阳能电池最初是由染料敏化太阳能电池所演变而来的,因而介孔型结构较为常见。在这一结构当中,在致密的 TiO_2 选择性电子传输层上还有一层由 TiO_2 纳米颗粒组成的介孔层。这一介孔层一方面作为沉积钙钛矿薄膜的骨架,另一方便可以减少电子扩散的距离,进而提高电子采集效率。在最初的研究中使用的介孔厚度约为500-600纳米,钙钛矿光吸收材料完全渗透到介孔骨架当中。然而随着研究的深入,人们发现可以使用较薄的介孔层约为150-200纳米,同时在其上面形成一层连续致密的钙钛矿光吸收层可以得到更好的器件性能。由于电子和空穴在钙钛矿材料中的扩散长度都很长,因而当完全去除介孔层后使用平面型的结构也可以得到效率较高的钙钛矿太阳能电池,而且结构更简单的平面型钙钛矿太阳能电池相比于介孔型的钙钛矿太阳能电池在制备结构上具有明显的优势,因而平面型的钙钛矿太阳能电池最终更易实现商业化。

[0004] 目前常见的钙钛矿太阳能电池器件结构包括介孔型、平面型(n-i-p)和平面反型(p-i-n)。当前平面型结构中使用的n型电子传输材料一般是金属氧化物半导体材料,p型空穴传输材料一般是有机空穴传输材料,而使用的有机空穴传输材料因其迁移率较低而往往需要掺杂其它的物质器件才能获得较高的能量转化效率,这限制了其进一步的商业应用。目前在平面反型结构中使用的n型电子传输材料一般是富勒烯及其衍生物,这类材料具有生产成本低、提纯不易等制约其大规模生产的缺点。因而开发低成本大面积稳定的平面型钙钛矿太阳能电池器件及其结构迫在眉睫。

发明内容

[0005] 为了解决以上现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件所使用的传输层材料制备方法。

[0007] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0008] 一种p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件,包括依次层叠的衬底、阳极、空穴传输层、钙钛矿光吸收层、电子传输层和阴极,其层列结构示意图如图1和图2所示。

[0009] 所述的衬底为硬性衬底如玻璃、石英、蓝宝石等,以及柔性衬底如聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯对苯二酸脂、聚萘二甲酸乙二醇酯或其它聚酯类材料以及金属、合金或不锈钢薄膜等。

[0010] 所述的阳极和阴极为金属或者金属氧化物或者聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)类及其改性产物;所述的金属优选铝、银镁合金、银、金;所述的金属氧化物优选氧化铟锡(ITO)、掺氟二氧化锡(FTO)、氧化锌(ZnO)和铟镓锌氧化物(IGZO)中的一种或两种以上的组合。

[0011] 所述的空穴传输层可为单一传输层或包含电子、激子阻挡层的多层情况。

[0012] 所述钙钛矿光吸收材料的制备材料为共混或者非共混的钙钛矿光吸收材料;钙钛矿材料光吸收层可以为单层或多层修饰层。

[0013] 所述的电子传输层可为单一传输层或包含空穴、激子阻挡层的多层情况。

[0014] 所述的阳极与空穴传输层之间还可加入一层阳极缓冲层(又称阳极界面层);所述阴极与电子传输层之间还可加入一层阴极缓冲层(又称阴极界面层)。

[0015] 上述p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的制备方法,包括以下步骤:

[0016] 取带有阳极层的衬底材料,然后在阳极层上依次制备空穴传输层、钙钛矿光吸收层、电子传输层和阴极,得到所述p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件。

[0017] 所述制备的方法包括电子束蒸镀、热蒸镀、旋涂、刷涂、喷涂、浸涂、辊涂、印刷或喷墨打印中一种或两种以上相结合的方法。

[0018] 本发明的制备方法及所得到的器件具有如下优点及有益效果:

[0019] (1) 本发明所涉及的器件可低温大面积制备,利于降低制备器件的成本;

[0020] (2) 本发明所涉及的器件的空穴传输层可在较低温度下制备,为实现柔性p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件提供了可行的实施方案;

[0021] (3) 本发明所涉及的器件的电子传输层可在较低温度下大面积制备,为实现p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件提供了可行的实施方案。

[0022] (4) 本发明所涉及的器件p-i-n型钙钛矿电池能够获得较高的开路电压,为光伏器件获得高开路电压提供了可行的实施方案。

附图说明

[0023] 图1为本发明的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的层叠结构示意图,依次为ITO/PEDOT:PSS/Active layer/Nb₂O₅/Ag;

[0024] 图2为本发明的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的层叠结构示意图,依次为ITO/

$\text{NiO}_x/\text{Active layer}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ag}$;

[0025] 图3为实施例1得到的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的电流密度-电压特性曲线图;

[0026] 图4为实施例2得到的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的电流密度-电压特性曲线图;

[0027] 图5为实施例3得到的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的电流密度-电压特性曲线图;

[0028] 图6为实施例3得到的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件电流密度稳定曲线图;

具体实施方式

[0029] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0030] 实施例1

[0031] 取同批号ITO导电玻璃衬底若干,规格为14毫米×16毫米,ITO厚度约为90纳米,其方块电阻约为20欧姆/方块。依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清洗15分钟,以除去衬底表面的污垢。随后放入恒温箱中80摄氏度烘干。烘干后的ITO衬底用等离子体(plasma)设备处理15分钟,进一步除去表面附着的有机杂质。随后用旋涂的方法在ITO衬底上制备PEDOT:PSS作为空穴传输层,旋涂好后在加热台上125摄氏度加热15分钟后转移到无水无氧、充满高纯氮气的手套箱内。在此手套箱中,用一步法旋涂制备组分是 $\text{CsMAFAPbI}\text{Br}$ 的混合型钙钛矿光活性层,然后在加热台上110摄氏度加热60分钟,随后把器件装入电子束蒸镀设备中,开启冷却泵,当蒸镀腔内真空度小于 5×10^{-4} Pa后开始电子束蒸镀薄膜。利用特定的掩膜版,依次蒸镀电子传输层五氧化二铌(Nb_2O_5),通过调节电子传输层 Nb_2O_5 的厚度为40-100纳米进而优化钙钛矿电池器件的能量转化效率,因使用电子束蒸镀设备制备电子传输层 Nb_2O_5 可以实现低温大面积,因而可以通过使用不同的掩膜版制备大面积的柔性电池器件;用电子束蒸镀金属银作为器件的阴极。蒸镀的各个功能层的蒸镀速率和厚度由石英晶振膜厚检测仪实时监控,分别控制电子传输层的厚度为80纳米、阴极层材料金属银的厚度为不小于80纳米。得到p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的结构为:ITO玻璃衬底/PEDOT:PSS(40纳米)/钙钛矿层(550纳米)/ Nb_2O_5 (80纳米)/银(100纳米)。

[0032] 本实施例得到的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件进行光电性能测试:

[0033] 器件制备完成后,把器件从蒸镀腔体中取出来。然后在空气中进行测试,测试设备为SAN-ELECTRIC(XES-40S2-CE)太阳光模拟灯,器件电流电压信息由吉时利公司(Keithley)生产的2400电源表测定。通过电流、电压和光强等信息可分别推算出器件的电流密度、填充因子、功率转化效率。

[0034] 本实施得到的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件:ITO玻璃衬底/PEDOT:PSS(40纳米)/钙钛矿层(550纳米)/ Nb_2O_5 (80纳米)/银(100纳米)的电流密度-电压特性曲线图如图3所示。

[0035] 本实施例得到的为高效的钙钛矿太阳能电池器件。在p-i-n型钙钛矿电池器件结构中表现了较高的能量转化效率。

[0036] 实施例2

[0037] 制备过程如同实施例1,取同批号ITO导电玻璃衬底若干,规格为14毫米×16毫米,ITO厚度约为90纳米,其方块电阻约为20欧姆/方块。依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清洗15分钟,以除去衬底表面的污垢。随后放入恒温箱中80摄氏度烘干。烘干后的ITO衬底用等离子体(plasma)设备处理15分钟,进一步除去表面附着的有机杂质。随后用旋涂的方法在ITO衬底上制备PEDOT:PSS作为空穴传输层,旋涂好后在加热台上125摄氏度加热15分钟后转移到无水无氧、充满高纯氮气的手套箱内。在此手套箱中,用一步法旋涂制备组分是CsMAFAPbIBr的混合型钙钛矿活性层,然后在加热台上110摄氏度加热60分钟,随后把器件装入电子束蒸镀设备中,开启冷却泵,当蒸镀腔内真空度小于 5×10^{-4} Pa后开始电子束蒸镀薄膜。利用特定的掩膜版,依次蒸镀电子传输层五氧化二铌(Nb_2O_5),通过调节电子传输层 Nb_2O_5 的厚度为40-100纳米进而优化钙钛矿电池器件的能量转化效率,因使用电子束蒸发设备制备电子传输层 Nb_2O_5 可以实现低温大面积,因而可以通过使用不同的掩膜版制备大面积的电池器件;用电子束蒸镀金属银作为器件的阴极。蒸镀的各个功能层的蒸镀速率和厚度由石英晶振膜厚检测仪实时监控,分别控制电子传输层的厚度为70纳米、阴极层材料金属银的厚度为不小于80纳米。得到p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的结构为:ITO玻璃衬底/PEDOT:PSS(40纳米)/钙钛矿层(550纳米)/ Nb_2O_5 (70纳米)/银(100纳米)。

[0038] 本实施得到的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件:ITO玻璃衬底/PEDOT:PSS(40纳米)/钙钛矿层(550纳米)/ Nb_2O_5 (70纳米)/银(100纳米)的电流密度-电压特性曲线图如图4所示。

[0039] 本实施例得到的为高效的钙钛矿太阳能电池器件。在p-i-n型钙钛矿电池器件结构中表现了较高的能量转化效率。

[0040] 实施例3

[0041] 制备过程如同实施例1,取同批号ITO导电玻璃衬底若干,规格为14毫米×16毫米,ITO厚度约为90纳米,其方块电阻约为20欧姆/方块。依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清洗15分钟,以除去衬底表面的污垢。随后放入恒温箱中80摄氏度烘干。烘干后的ITO衬底用等离子体(plasma)设备处理15分钟,进一步除去表面附着的有机杂质。随后用旋涂的方法在ITO衬底上制备氧化镍(NiO_x)层,氧化镍前驱体溶液制备方法如下:乙酸镍四水合物溶于乙二醇中,浓度为0.5M,加入乙二醇胺溶液,其摩尔比与 Ni^{2+} 为1:1,旋涂好后在加热台上160摄氏度加热10分钟后,随后在加热台上加热300摄氏度加热60分钟,冷却后转移到无水无氧、充满高纯氮气的手套箱内。在此手套箱中,用一步法旋涂制备组分是CsMAFAPbIBr的混合型钙钛矿光活性层,然后在加热台上110摄氏度加热60分钟,随后把器件装入电子束蒸镀设备中,开启冷却泵,当蒸镀腔内真空度小于 5×10^{-4} Pa后开始电子束蒸镀薄膜。利用特定的掩膜版,依次蒸镀电子传输层五氧化二铌(Nb_2O_5),通过调节电子传输层 Nb_2O_5 的厚度为40-100纳米进而优化钙钛矿电池器件的能量转化效率,因使用电子束蒸发设备制备电子传输层 Nb_2O_5 可以实现低温大面积,因而可以通过使用不同的掩膜版制备大面积的电池器件;用电子束蒸镀金属银材料作为器件的阴极。蒸镀的各个功能层的蒸镀速率和厚度由石英晶振膜厚检测仪实时监控,分别控制电子传输层的厚度为70纳米、阴极层金属银的厚度为不小于80纳米。得到p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件的结构为:ITO玻璃衬底/ NiO_x (70纳米)/钙钛矿层(550纳米)/ Nb_2O_5 (70纳米)/银(100纳米)。

[0042] 本实施得到的p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件:ITO玻璃衬底/ NiO_x (70纳米)/钙钛矿层 (550纳米)/ Nb_2O_5 (70纳米)/银 (100纳米) 的电流密度-电压特性曲线图如图5所示。

[0043] 本实施例得到的为高效的钙钛矿太阳能电池器件,尤其是开路电压表现了较高的值,在p-i-n型钙钛矿太阳能电池器件中开路电压一般都较低。在p-i-n型钙钛矿电池器件结构中表现了较高的能量转化效率。

[0044] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。



图1



图2

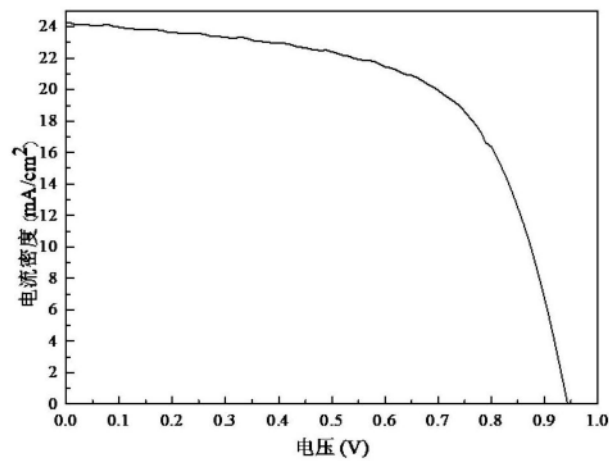


图3

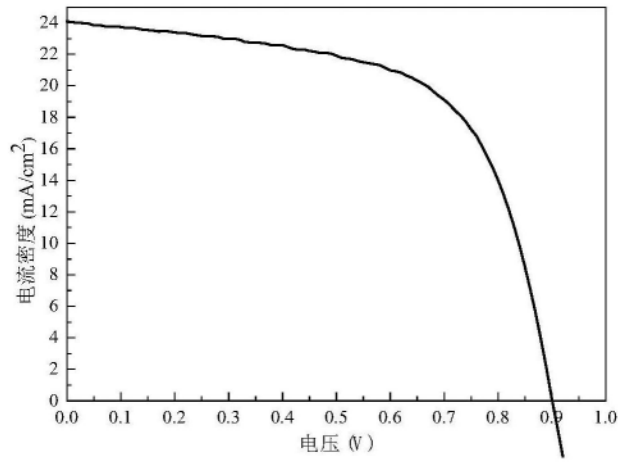


图4

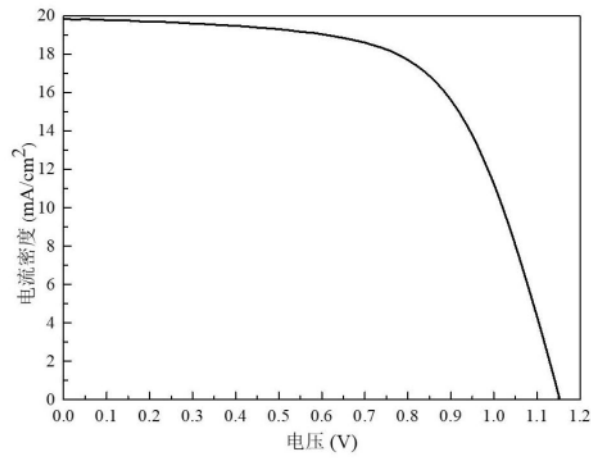


图5

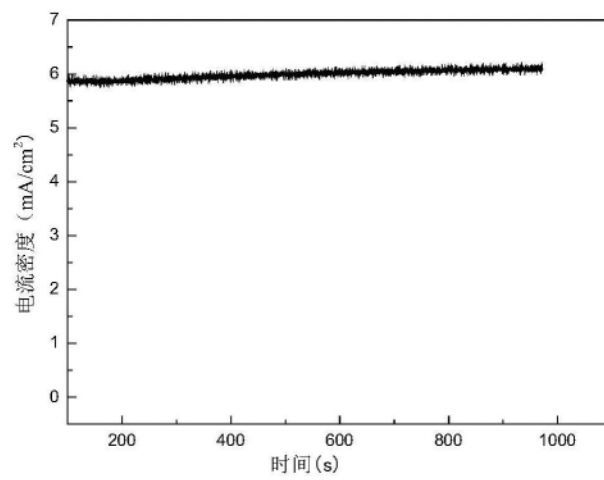


图6