



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107093672 A

(43)申请公布日 2017.08.25

(21)申请号 201710296525.8

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 商丘师范学院

地址 476000 河南省商丘市文化路298号

(72)发明人 丁艳丽 尹乃强 乔红贞 王蒙

王莎莎

(74)专利代理机构 郑州天阳专利事务所(普通合伙) 41113

代理人 聂孟民

(51) Int. Cl.

H01L 51/48(2006.01)

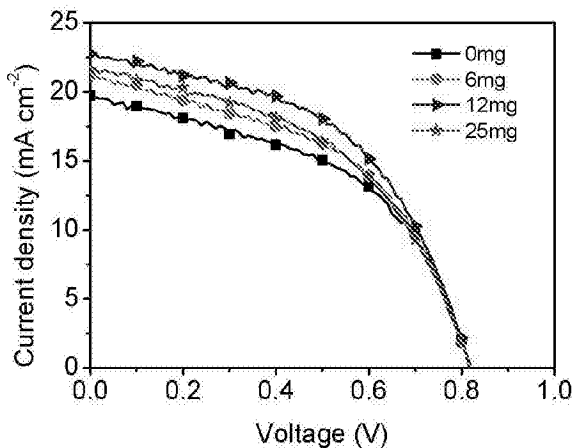
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

## (54)发明名称

一种光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法

## (57)摘要

本发明涉及光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法,可有效解决利用光-光上转换空穴传输层来减少钙钛矿薄膜太阳能电池近红外光透过损失,提升光电流的问题,方法是,在清洁的透明导电薄膜FTO玻璃衬底上制备致密层,作为电子阻挡层;在电子阻挡层上,采用旋涂法制备多孔层,作为支架层;采用旋涂法制备钙钛矿薄膜,作为有源层;在钙钛矿薄膜上旋涂光-光上转换空穴传输层,在空穴传输层上热蒸发一层Au、Ag或Al金属薄膜作为背电极,即成光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池。本发明工艺简单,易操作,成本低,效果好,是太阳能电池上的创新,有良好的经济和社会效益。



1. 一种光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 在清洁的透明导电薄膜FTO玻璃衬底上制备致密层,导电薄膜FTO厚度为330-370nm,致密层厚度30-50nm,作为电子阻挡层;

2) 制备支架层:在电子阻挡层上,采用旋涂法制备多孔层,多孔层厚度为300-600nm,作为支架层;

3) 制备有源层:采用旋涂法制备钙钛矿薄膜,钙钛矿薄膜厚度为300-600nm,作为有源层;

4) 在钙钛矿薄膜上旋涂光-光上转换空穴传输层:由上转换发光粉末均匀溶于空穴传输层的Spiro-OMeTAD空穴传输层溶液中,旋涂而成,上转换发光粉末在空穴传输层中的浓度为0-25mg/mL,空穴传输层的厚度为200-300nm;

所述的Spiro-OMeTAD空穴传输层溶液是,将520mg双三氟甲烷磺酰亚胺锂溶于1mL乙腈溶液中,再将80mg Spiro-OMeTAD、28.5 $\mu$ L 4-叔丁基吡啶、17.5 $\mu$ L Li-TFSI溶液共溶于1mL氯苯制成;

5) 采用热蒸发制备背电极:在空穴传输层上热蒸发一层Au、Ag或Al金属薄膜作为背电极,背电极厚度为50-200nm,即成光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池。

2. 根据权利要求1所述的光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)、制备电子阻挡层:在清洁的FTO衬底上制备TiO<sub>2</sub>致密层,用0.04mol/L的TiCl<sub>4</sub>水溶液在烤箱中70℃加热30min,冲洗干净,500℃退火45min,得到厚度为30nm的TiO<sub>2</sub>致密层,作为电子阻挡层;

2)、制备支架层:将多孔TiO<sub>2</sub>与无水乙醇按照重量比1:4稀释,在致密层上旋涂稀释好的多孔TiO<sub>2</sub>,5000转/分旋转60s,旋涂两次,500℃退火45min,得到厚度为400nm的多孔TiO<sub>2</sub>层,作为支架层;

3)、制备有源层:将1mol/L的碘化铅3000转/分旋涂在多孔衬底上,40℃干燥5min,将浓度为0.5mol/L的甲基碘化铵溶液旋涂在碘化铅薄膜上,100℃退火5min,得到钙钛矿薄膜,作为有源层;

4)、在钙钛矿薄膜上旋涂光-光上转换空穴传输层:将NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er,Li-Ag@SiO<sub>2</sub>上转换粉末均匀溶于Spiro-OMeTAD空穴传输层溶液,上转换发光粉末在空穴传输层溶液中的浓度为10-15mg/mL,5000转/分旋转60s,旋涂两次;

5)、采用热蒸发制备背电极:在热蒸发一层Au电极,厚度为200nm,即成光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池。

3. 根据权利要求1所述的光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)、制备电子阻挡层:在清洁的FTO衬底上制备TiO<sub>2</sub>致密层,用0.04mol/L的TiCl<sub>4</sub>水溶液在烤箱中70℃加热30min,冲洗干净,500℃退火45min,得到厚度为30nm的TiO<sub>2</sub>致密层,作为电子阻挡层;

2)、制备支架层:将多孔TiO<sub>2</sub>与无水乙醇按照重量比1:4稀释,在致密层上旋涂稀释好的多孔TiO<sub>2</sub>,5000转/分旋转60s,旋涂两次,500℃退火45min,得到厚度为400nm的多孔TiO<sub>2</sub>层,作为支架层;

3)、制备有源层:将1mol/L的碘化铅3000转/分旋涂在多孔衬底上,40℃干燥5min,将浓度为0.5mol/L的甲基碘化铵溶液旋涂在碘化铅薄膜上,100℃退火5min,得到钙钛矿薄膜,作为有源层;

4)、在钙钛矿薄膜上旋涂光-光上转换空穴传输层:将NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er,Li-Ag@SiO<sub>2</sub>上转换粉末均匀溶于Spiro-OMeTAD空穴传输层溶液,上转换发光粉末在空穴传输层溶液中的浓度为6mg/mL,5000转/分旋转60s,旋涂两次;

5)、采用热蒸发制备背电极:在热蒸发一层Au电极,厚度为200nm,即成光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池。

4.根据权利要求1所述的光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述的步骤4)上转换发光粉末在空穴传输层溶液中的浓度为12mg/mL,其它步骤同权利要求2。

5.根据权利要求1所述的光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述的步骤4)上转换发光粉末在空穴传输层溶液中的浓度为25mg/mL,其它步骤同权利要求2。

## 一种光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能,特别是一种光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法。

### 背景技术

[0002] 光伏作为未来能源的一个发展方向,必须大幅提高效率、降低成本才能满足现实应用的要求。钙钛矿型薄膜太阳能电池以其结构简单、制备成本低廉且易生产等优点吸引了众多科研工作者的极大兴趣。在短短六年时间里,以有机-无机杂化钙钛矿作为光吸收层的太阳能电池,其光电转换效率已由最初2009年的3.8%迅速提升到当前的最高纪录22.1%,成为较具潜力的太阳能电池之一。

[0003] 目前,高效钙钛矿太阳能电池的最高外量子效率已接近100%,最大光电流密度也达到 $22.75\text{mA}/\text{cm}^2$ ,十分接近单结钙钛矿太阳能电池的理想光电流。要想进一步提高单结钙钛矿太阳能电池的效率,单从工艺优化上已很难实现。但由于钙钛矿薄膜的光学带隙约为 $1.5\text{eV}$ ,其光谱响应长波截止波长约为 $800\text{nm}$ 。也就是说,波长大于 $800\text{nm}$ 的低能光子不能对光生载流子的产生做出贡献。若能将这些长波光子转换为可被电池吸收利用的可见光,则可大大提高钙钛矿太阳能电池的光谱利用率,进而提升电池的光电转换效率。

[0004] 现有的理论和实验研究已经证明光谱上转换是减少太阳能电池亚带隙光子能量透过损失的有效途径。上转换发光材料可通过两光子或多光子过程将近红外光转换为能被电池吸收利用的可见光。关于这种材料独特的发光特性对太阳能电池的影响,研究者们已经做了大量的实验和理论工作,在非晶硅薄膜、染料敏化等太阳能电池中的应用已取得了初步的成果。但对于上转换发光材料在钙钛矿太阳能电池中的应用,尚未展开深入研究。由钙钛矿材料的光学带隙可知,上转换发光材料在减少钙钛矿太阳能电池的亚带隙损失中具有巨大的应用潜力。若能将二者结合起来,则能有效拓宽钙钛矿太阳能电池的光谱响应范围,提升其对太阳光的利用率,进而进一步提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

### 发明内容

[0005] 针对上述情况,为克服现有技术之缺陷,本发明之目的就是提供一种光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池的制备方法,可有效解决利用光-光上转换空穴传输层来减少钙钛矿薄膜太阳能电池近红外光透过损失,提升光电流的问题。

[0006] 本发明解决的技术方案是,包括以下步骤:

- 1) 在清洁的透明导电薄膜FTO玻璃衬底上制备致密层,导电薄膜FTO厚度为 $330\text{--}370\text{nm}$ ,致密层厚度 $30\text{--}50\text{nm}$ ,作为电子阻挡层;
- 2) 制备支架层:在电子阻挡层上,采用旋涂法制备多孔层,多孔层厚度为 $300\text{--}600\text{nm}$ ,作为支架层;
- 3) 制备有源层:采用旋涂法制备钙钛矿薄膜,钙钛矿薄膜厚度为 $300\text{--}600\text{nm}$ ,作为有源层;
- 4) 在钙钛矿薄膜上旋涂光-光上转换空穴传输层:由上转换发光粉末均匀溶于空穴传

输层的Spiro-OMeTAD空穴传输层(HTM)溶液中,旋涂而成,上转换发光粉末在空穴传输层中的浓度为0-25mg/mL,空穴传输层的厚度为200-300nm;

所述的Spiro-OMeTAD空穴传输层(HTM)溶液是,将520mg双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li-TFSI)溶于1mL乙腈溶液中,再将80mg Spiro-OMeTAD、28.5 $\mu$ L 4-叔丁基吡啶、17.5 $\mu$ L Li-TFSI溶液共溶于1mL氯苯制成;

5)采用热蒸发制备背电极:在空穴传输层上热蒸发一层Au、Ag或Al金属薄膜作为背电极,背电极厚度为50-200nm,即成光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池。

[0007] 本发明工艺简单,易操作,成本低,效果好,有效克服了利用光-光上转换空穴传输层来减少钙钛矿薄膜太阳能电池近红外光透过损失,提升光电流的问题,是太阳能电池上的创新,有良好的经济和社会效益。

## 附图说明

[0008] 图1为本发明上转换-钙钛矿太阳能电池的I-V曲线图。

## 具体实施方式

[0009] 以下结合实施例和具体情况对本发明的具体实施方式作详细说明。

[0010] 本发明在具体实施中,可由以下实施例给出。

[0011] 实施例1

本发明在具体实施中,包括以下步骤:

1)、制备电子阻挡层:在清洁的FTO衬底上制备TiO<sub>2</sub>致密层,用0.04mol/L的TiCl<sub>4</sub>水溶液在烤箱中70℃加热30min,冲洗干净,500℃退火45min,得到厚度为30nm的TiO<sub>2</sub>致密层,作为电子阻挡层;

2)、制备支架层:将多孔TiO<sub>2</sub>与无水乙醇按照重量比1:4稀释,在致密层上旋涂稀释好的多孔TiO<sub>2</sub>,5000转/分旋转60s,旋涂两次,500℃退火45min,得到厚度为400nm的多孔TiO<sub>2</sub>层,作为支架层;

3)、制备有源层:将1mol/L的碘化铅(PbI<sub>2</sub>)3000转/分旋涂在多孔衬底上,40℃干燥5min,将浓度为0.5mol/L的甲基碘化铵(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I)溶液旋涂在碘化铅薄膜上,100℃退火5min,得到钙钛矿薄膜,作为有源层;

4)、在钙钛矿薄膜上旋涂光-光上转换空穴传输层:将NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er,Li-Ag@SiO<sub>2</sub>上转换粉末均匀溶于Spiro-OMeTAD空穴传输层(HTM)溶液,上转换发光粉末在空穴传输层溶液中的浓度为10-15mg/mL,5000转/分旋转60s,旋涂两次;

5)、采用热蒸发制备背电极:在热蒸发一层Au电极,厚度为200nm,即成光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池。

[0012] 所制备得到的太阳能电池经测试,J<sub>sc</sub>、V<sub>oc</sub>和FF分别为19.73 mA/cm<sup>2</sup>、0.81 V、49.0%,光电转换效率 $\eta$ 为7.83%。在功率密度3W/cm<sup>2</sup>的980nm激光激发下,电池的光电流密度为0。

[0013] 实施例2

本发明在具体实施中,包括以下步骤:

1)、制备电子阻挡层:在清洁的FTO衬底上制备TiO<sub>2</sub>致密层,用0.04mol/L的TiCl<sub>4</sub>水溶液

液在烤箱中70℃加热30min,冲洗干净,500℃退火45min,得到厚度为30nm的TiO<sub>2</sub>致密层,作为电子阻挡层;

2)、制备支架层:将多孔TiO<sub>2</sub>与无水乙醇按照重量比1:4稀释,在致密层上旋涂稀释好的多孔TiO<sub>2</sub>,5000转/分旋转60s,旋涂两次,500℃退火45min,得到厚度为400nm的多孔TiO<sub>2</sub>层,作为支架层;

3)、制备有源层:将1mol/L的碘化铅(PbI<sub>2</sub>) 3000转/分旋涂在多孔衬底上,40℃干燥5min,将浓度为0.5mol/L的甲基碘化铵(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I)溶液旋涂在碘化铅薄膜上,100℃退火5min,得到钙钛矿薄膜,作为有源层;

4)、在钙钛矿薄膜上旋涂光-光上转换空穴传输层:将NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er,Li-Ag@SiO<sub>2</sub>上转换粉末均匀溶于Spiro-OMeTAD空穴传输层(HTM)溶液,上转换发光粉末在空穴传输层溶液中的浓度为6mg/mL,5000转/分旋转60s,旋涂两次;

5)、采用热蒸发制备背电极:在热蒸发一层Au电极,厚度为200nm,即成光-光上转换钙钛矿薄膜太阳能电池。

[0014] 所制备得到的太阳能电池经测试, $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  和 FF分别为21.1 mA/cm<sup>2</sup>、0.81 V、49.0%,光电转换效率 $\eta$ 为8.45%。在功率密度3W/cm<sup>2</sup>的980nm激光激发下,电池的光电流密度为6.4 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>。

#### [0015] 实施例3

本发明在具体实施,所述的步骤4)上转换发光粉末在空穴传输层溶液中的浓度为12mg/mL,其它步骤同实施例1。

[0016] 所制备得到的太阳能电池经测试, $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  和 FF分别为22.76 mA/cm<sup>2</sup>、0.81 V、50.0%,光电转换效率 $\eta$ 为9.34%。在功率密度3W/cm<sup>2</sup>的980nm激光激发下,电池的光电流密度为20 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>。

#### [0017] 实施例4

本发明在具体实施,所述的步骤4)上转换发光粉末在空穴传输层溶液中的浓度为25mg/mL,其它步骤同实施例1。

[0018] 所制备得到的太阳能电池经测试, $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  和 FF分别为21.62 mA/cm<sup>2</sup>、0.81 V、48.0%,光电转换效率 $\eta$ 为8.47%。在功率密度3W/cm<sup>2</sup>的980nm激光激发下,电池的光电流密度为3.4 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>。

[0019] 本发明方法实地试验和应用,能够减少钙钛矿太阳能电池的近红外光透过损失,进而改善钙钛矿太阳能电池的光电性能。利用上转换发光材料可将近红外光转换为可见光的独特特点,将上转换发光粉末均匀混合到空穴传输层溶液中。在近红外光激发下,上转换材料将透过有源层的近红外光转换为可见光,再被背反层反射回电池的有源层中吸收利用,产生电子-空穴对,进而改善电池的光电性能。

[0020] 本发明相对现有技术,具有如下的优点及有益效果:

采用本发明制备的光-光上转换空穴传输层,可将透过电池的近红外光转换为可被电池吸收的可见光。能有效减少钙钛矿太阳能电池的亚带隙光透过损失,提高电池的太阳光谱利用率,进而改善钙钛矿太阳能电池的光电特性。由光-光上转换空穴传输层制备的电池器件,在980nm激光激发下,电池的电流密度为20 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>,本发明可有效减少钙钛矿太阳能电池的亚带隙透过能量损失,提高光谱利用率,使得电池的光电性能得到改善,通过利用上转换

发光材料来减少钙钛矿太阳能电池亚带隙透过损失,进而改善电池光电性能,该方法简单易行,通过在空穴传输层溶液中均匀混合上转换发光粉末,使透过电池的亚带隙光子转换为可被电池吸收的可见光子,提升钙钛矿太阳能电池的光谱利用率,改善光电性能,为低成本、高效钙钛矿薄膜太阳能电池的研制提供了技术支持,为工业化生产太阳能电池提供了可靠的技术保证,经济和社会效益巨大。

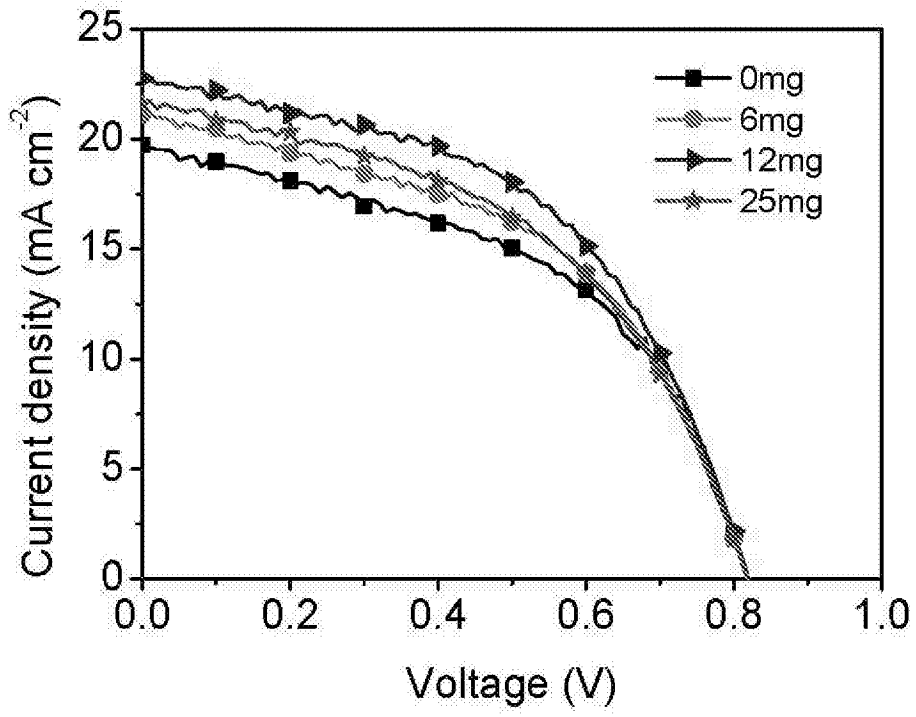


图1