



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106410036 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201610931679.5

(22)申请日 2016.10.25

(71)申请人 天津市职业大学

地址 300410 天津市河北区志成道2号

(72)发明人 李建生 王韬 赵燕禹 刘炳光

王少杰 刘雅楠 刘美红

(51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种大面积钙钛矿太阳电池及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种大面积钙钛矿太阳电池,由减反射镀膜玻璃、纳米二氧化硅过渡层、氧化锡透明导电薄膜、二氧化钛致密层、光吸收层多孔骨架、钙钛矿光吸收材料、空穴传输层、纳米银背电极、密封薄膜和电池背板叠合组成,其特征是大面积钙钛矿太阳电池由长度为200-300mm,宽度为15-30mm,间隔为1mm的长条状电池内部串联集成组成;光吸收层多孔骨架为低电阻金属氧化物掺杂的二氧化钛薄膜,薄膜孔隙率为30%-50%,薄膜厚度为400-800nm,表面方块电阻为 $10^2-10^4 \Omega$,低电阻金属是 Ag_2O 、 CuO 、 MnO_2 、 PbO_2 、 WO_3 、 MoO_3 或 Bi_2O_3 。本发明能够降低薄膜电池尺寸效应,提高钙钛矿太阳电池光电转换效率。

1. 一种大面积钙钛矿太阳电池,由减反射镀膜玻璃、纳米二氧化硅过渡层、氧化锡透明导电薄膜、致密层、光吸收层多孔骨架、钙钛矿光吸收材料、空穴传输层、纳米银背电极、密封薄膜和电池背板叠合组成,其特征是大面积钙钛矿太阳电池由长度为200-300mm,宽度为15-30mm,间隔为1mm的长条状电池内部串联集成组成,并采用了低电阻金属氧化物掺杂二氧化钛作为光吸收层骨架材料,能够克服薄膜电池尺寸效应,稳定和提高了大面积钙钛矿太阳电池光电转换效率。

2. 如权利要求1所述大面积钙钛矿太阳电池,其特征是光吸收层多孔骨架是将粒径为30-50nm的 TiO_2 粒子与低电阻金属氧化物烧结形成的掺杂二氧化钛薄膜,薄膜孔隙率为30%-50%,薄膜厚度为400-800nm,表面方块电阻为 $10^2-10^4 \Omega$,其化学组成为: $MO(TiO_2)_x$, $x=5-15$,分子式中MO是所述低电阻金属氧化物 Ag_2O 、 CuO 、 MnO_2 、 PbO_2 、 WO_3 、 MoO_3 或 Bi_2O_3 。

3. 如权利要求1所述大面积钙钛矿太阳电池,其特征是钙钛矿光吸收材料为平滑均匀的 $CH_3NH_2PbI_3$ 结晶膜,由碘化铅甲胺的二甲基甲酰胺溶液填充到掺杂二氧化钛薄膜孔隙中形成结晶,加热干燥成膜而成,其厚度等于光吸收层多孔骨架厚度。

4. 如权利要求1所述大面积钙钛矿太阳电池,其特征是空穴传输层为碘化亚铜的乙腈溶液填充在钙钛矿光吸收层孔隙中形成, CuI 与光吸收层形成良好接触,表面膜层厚度为20-30 nm,表面方块电阻 $10^2-10^3 \Omega$ 。

5. 一种权利要求1所述大面积钙钛矿太阳电池的制备方法,由减反射导电玻璃制备、二氧化钛致密层制备、钙钛矿光吸收层制备、空穴传输层制备、纳米银背电极制备和电池封装六部分组成,其特征是钙钛矿光吸收层制备方法为:

(1) 将无机钛盐在pH7-9下水解形成水合二氧化钛沉淀,沉淀分散在pH为1-3的有机酸水溶液中,在60-80℃下胶溶8-12h,形成粒径为30-50nm,质量百分浓度为5%-7%的纳米二氧化钛水溶胶,所述有机酸是乙醇酸、二羟基乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸和水杨酸等羟基羧酸;

(2) 将低电阻金属盐在pH8-9下水解形成低电阻金属水合氧化物沉淀,沉淀分散在pH为1-3的有机酸水溶液中,在60-80℃下完全胶溶,形成粒径为5-20nm,质量百分浓度为5%-7%的低电阻金属氧化物纳米水溶胶,所述有机酸是乙醇酸、二羟基乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸和水杨酸等羟基羧酸,所述低电阻金属氧化物是 Ag_2O 、 CuO 、 MnO_2 、 PbO_2 、 WO_3 、 MoO_3 或 Bi_2O_3 ;

(3) 将纳米二氧化钛水溶胶与低电阻金属氧化物纳米水溶胶混合,在100℃下水热处理8-12h,形成掺杂二氧化钛水溶胶,控制低电阻金属氧化物和二氧化钛投料摩尔比为1:5-15;

(4) 在衬底材料的二氧化钛致密层上涂布掺杂二氧化钛水溶胶1-3次,在150℃下加热烘干,然后在450-500℃下热处理0.5-1.0h,烧结形成厚度为400-800nm的光吸收层多孔骨架,薄膜孔隙率为30%-50%,表面方块电阻为 $10^2-10^4 \Omega$;

(5) 在光吸收层多孔骨架上涂布质量百分浓度为10%的碘化铅甲胺二甲基甲酰胺溶液2-3次,使钙钛矿光吸收材料厚度等于光吸收层多孔骨架厚度,在150℃下加热干燥2-3h,填充到掺杂二氧化钛骨架层中的碘化铅甲胺形成钙钛矿光吸收层。

6. 一种权利要求5所述大面积钙钛矿太阳电池的制备方法,其特征是空穴传输层的制备方法是在钙钛矿光吸收层上涂布饱和碘化亚铜的乙腈溶液,将碘化亚铜填充在钙钛矿光吸收层薄膜孔隙中, CuI 与光吸收层形成良好接触,在150℃下干燥制得厚度为20-30 nm

的空穴传输层,表面方块电阻 $10^2-10^3 \Omega$ 。

一种大面积钙钛矿太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种大面积钙钛矿太阳能电池及其制备方法,特别是一种用低电阻金属氧化物掺杂二氧化钛作为光吸收层骨架材料,各层功能薄膜均采用低成本的溶胶-凝胶法制备的大面积钙钛矿太阳能电池及其制备方法,属于新能源和新材料技术领域。

技术背景

[0002] 钙钛矿太阳能电池通常是由透明导电玻璃、致密层、钙钛矿光吸收层、空穴传输层和背电极五部分组成。钙钛矿光吸收层由钙钛矿光吸收材料和作为骨架的多孔纳米材料膜构成,钙钛矿光吸收层是钙钛矿太阳能电池的核心部分,由光吸收层骨架和钙钛矿光吸收材料组成,其厚度一般为200-600nm,主要作用是吸收太阳光并产生电子-空穴对,并能高效传输电子-空穴对。

[0003] 常用的钙钛矿光吸收层骨架纳米材料包括纳米TiO₂、SnO₂、ZnO、WO₃、ReO₃、BaSnO₃、SrTiO₃等半导体材料和Al₂O₃、ZrO₂、SiO₂等绝缘体材料,最常用的是纳米TiO₂半导体材料。骨架纳米材料的组成、形貌结构和制备工艺对钙钛矿光吸收层性能影响很大。

[0004] 钙钛矿光吸收层骨架纳米TiO₂膜制备方法是先将纳米TiO₂浆料或胶体涂布在玻璃基体上,在400-500 °C下高温处理,使其烧结固定在玻璃基体上形成。例如,在瑞士洛桑联邦理工学院公开的制备纳米TiO₂膜的发明专利US20150200377(2015-07-16)中,先将四丁醇钛和氢氟酸在180 °C下混合反应24 h,冷却后将所得白色沉淀离心分离,再用乙醇和去离子水洗涤,干燥后制得边长为30 nm、厚度为7 nm的片状纳米TiO₂粒子。将纳米TiO₂粒子分散后旋涂在导电玻璃的致密层上,厚度约为500 nm,在500 °C退火处理0.5 h,在70 °C下用TiCl₄水溶液处理0.5 h,用乙醇和去离子水洗涤后再在500 °C退火处理0.5 h,得到有纳米TiO₂骨架层的衬底材料。

[0005] 在韩国化学技术研究所公开的制备纳米TiO₂膜的发明专利US 20160005547(2016-01-07)中,将钛过氧化物热分解得到的平均粒径为50 nm的TiO₂粒子,再与松油醇混合分散得到纳米TiO₂膏体,丝网印刷在导电玻璃致密层上,厚度约为600 nm。在500 °C退火处理0.5 h,在60 °C下用TiCl₄水溶液处理以提高纳米TiO₂骨架层表面积,再在500 °C退火处理0.5 h,得到有纳米TiO₂骨架层的衬底材料,纳米TiO₂骨架层表面积为40 m²/g。

[0006] 在日本理光公司公开的制备纳米TiO₂膜的发明专利US2015279573(2015-10-01)中,使用Dyesol公司制作的18NR-T型纳米TiO₂浆料,将其旋涂在导电玻璃的致密层上,厚度约为300 nm,在150 °C下热风干燥,再在500 °C退火处理0.5h,得到有纳米TiO₂骨架层的衬底材料。

[0007] 在华中科技大学发明专利CN103441217(2013-12-11)中,采用纳米TiO₂/钙钛矿光吸收材料/纳米ZrO₂双层骨架结构制备钙钛矿光吸收层,虽然纳米材料骨架没有经过高温烧结过程,光电转换效率仍大于6.6%。可能是引入ZrO₂绝缘层可以降低光生电子复合率,提高了光吸收层性能稳定性。

[0008] 在清华大学发明专利CN104733183(2015-06-24)中,采用纳米TiO₂/钙钛矿光吸收

材料/纳米 Al_2O_3 双层骨架,其中纳米 Al_2O_3 层仅几个纳米厚度,主要起保护层作用,可阻止与空气中的水分接触而产生性能衰退,从而使光电转换效率达到10%。

[0009] 在常州大学发明专利CN104538192(2015-04-22)中,在纳米 TiO_2 溶胶中掺入稀土上转换材料铒(Er)和镱(Yb)的硝酸盐,制备出稀土元素掺杂的纳米 TiO_2 骨架材料,然后在其上涂布钙钛矿光吸收材料,因骨架材料具有将红外光转换为可见光的功能,原理上能拓展钙钛矿光吸收层的吸光范围和提高光电转换效率。

[0010] 在华北电力大学发明专利105070836(2015-11-18)中,以 BaSnO_3 代替 TiO_2 作为钙钛矿光吸收层骨架纳米材料,制备的钙钛矿光吸收层光电转换效率最大为11.5%,可能是 BaSnO_3 的电子迁移率要明显高于 TiO_2 电子迁移率。

[0011] 在英国ISIS INNOVATION LIMITED公司发明专利US20150249170(2015-09-03)和US20150129034(2015-05-14)中,采用纳米 Al_2O_3 代替纳米 TiO_2 作为钙钛矿光吸收材料骨架,将退火处理温度降低到150℃以下。纳米 Al_2O_3 代替纳米 TiO_2 防止了纳米 TiO_2 对有机钙钛矿光吸收材料的光催化分解,从而使光吸收层光电转换效率维持在较高水平,并免除了高温烧结处理过程。

[0012] 以 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbI}_3$ 为代表的钙钛矿光吸收材料也是半导体材料,自身具有一定的电子或空穴传输能力,在微小面积和超薄的钙钛矿太阳能电池中,即使不采用骨架材料或采用绝缘体骨架材料时也具有较高的光电转换效率。对于大面积和较厚的钙钛矿太阳能电池,骨架材料还作为电子或空穴的快速传输通道,如果骨架材料的内阻过大会导致电子和空穴在光吸收层内部的大量复合。

[0013] 分析现有专利技术可以发现,钙钛矿太阳能电池中的骨架纳米材料主要作为钙钛矿光吸收材料的支持骨架和增大钙钛矿光吸收材料表面积,有时也利用其纳米微观结构改善光吸收材料的结晶结构,并没有充分发挥其传输电子或空穴功能来提升钙钛矿光吸收层的光电转换效率。

[0014] 分析现有专利技术发现,没有多孔骨架存在时钙钛矿太阳能电池的光电转换效率就会大大降低;采用半导体骨架材料时的光电转换效率普遍大于采用绝缘体骨架材料时的光电转换效率。目前还不清楚具有哪些技术指标的半导体骨架材料使钙钛矿太阳能电池具有最佳的光电转换效率。

发明内容

[0015] 本发明的目的是提供一种大面积钙钛矿太阳能电池,由减反射镀膜玻璃、纳米二氧化硅过渡层、氧化锡透明导电薄膜、致密层、光吸收层多孔骨架、钙钛矿光吸收材料、空穴传输层、银背电极、密封薄膜和电池背板叠合组成,其特征是大面积钙钛矿太阳能电池由长度为200-300mm,宽度为15-30mm,间隔为1mm的长条状电池内部串联集成组成,并采用了低电阻金属氧化物掺杂二氧化钛作为光吸收层骨架材料,能够克服薄膜电池尺寸效应,稳定和提提高大面积钙钛矿太阳能电池光电转换效率。

[0016] 本发明中减反射镀膜玻璃是厚度为1.0-3.2mm,单面涂布纳米二氧化硅减反射膜的太阳能电池玻璃,可见光透光率为93.8%-94.2%。

[0017] 本发明中纳米二氧化硅过渡层是厚度为20-100nm,粒径为5-10nm的致密二氧化硅薄膜。

[0018] 本发明中氧化锡透明导电薄膜化学组成为： $\text{SnO}_2\text{F}_x\text{Ag}_y$ ， $x=0.1-0.5$ ， $y=0.05-0.2$ ，表面方块电阻 $5-10\ \Omega$ ，是在溶胶凝胶法制备的氟掺杂氧化锡凝胶膜上填充可溶性银盐和氯化亚锡还原剂，在 $450-500\ ^\circ\text{C}$ 下热处理制备得到，所述可溶性银盐是硝酸银、银氨络合物、醋酸银、水杨酸银、乙醛酸银和柠檬酸银。

[0019] 本发明中致密层是厚度为 $20-50\text{nm}$ ，粒径为 $2-5\text{nm}$ 的致密二氧化钛薄膜。

[0020] 本发明中光吸收层多孔骨架是将粒径为 $30-50\text{nm}$ 的 TiO_2 粒子与低电阻金属氧化物烧结形成的掺杂二氧化钛薄膜，薄膜孔隙率为 $30\%-50\%$ ，薄膜厚度为 $400-800\text{nm}$ ，表面方块电阻为 $10^2-10^4\ \Omega$ ，其化学组成为： $\text{M}0(\text{TiO}_2)_x$ ， $x=5-15$ ，分子式中 $\text{M}0$ 是低电阻金属氧化物 Ag_2O 、 CuO 、 MnO_2 、 PbO_2 、 WO_3 、 MoO_3 或 Bi_2O_3 。

[0021] 本发明中钙钛矿光吸收材料为平滑均匀的 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbI}_3$ 结晶膜，由碘化铅甲胺二甲基甲酰胺溶液填充到掺杂二氧化钛薄膜孔隙中形成结晶，在 $100-200\ ^\circ\text{C}$ 下干燥成膜而成。

[0022] 本发明中空穴传输层是将碘化亚铜的乙腈溶液填充在钙钛矿光吸收层孔隙中形成， CuI 与光吸收层形成良好接触，表面膜层厚度为 $20-30\ \text{nm}$ ，表面方块电阻 $10^2-10^3\ \Omega$ 。

[0023] 本发明中背电极为纳米银线或片状纳米银粒子为导电组分与高分子粘合剂组成的导电银胶，在 $100-200\ ^\circ\text{C}$ 下烧结形成银背电极，表面方块电阻为 $1-5\ \Omega$ 。

[0024] 本发明中密封膜是聚乙烯-醋酸乙烯或聚乙烯醇缩丁醛热熔膜。

[0025] 本发明中电池背板是 $1-3\text{mm}$ 的平板玻璃或高分子材料平板。

[0026] 本发明的另一目的是提供一种大面积钙钛矿太阳电池的制备方法，由减反射导电玻璃制备、二氧化钛致密层制备、钙钛矿光吸收层制备、空穴传输层制备、纳米银背电极制备和电池封装六部分组成，制备过程包括以下步骤：

(1) 在减反射镀膜太阳电池玻璃的未镀膜面上涂布正硅酸乙酯酸性水解形成的粒径为 $5-10\text{nm}$ ，质量百分浓度为 5% 的纳米二氧化硅水溶胶，镀膜层在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下干燥固化，形成厚度为 $50-100\ \text{nm}$ 的纳米二氧化硅过渡层；

(2) 在纳米二氧化硅过渡层上涂布锡盐氨水水解-草酸胶溶法制备，并添加氟化铵的氧化锡质量百分浓度为 5% 的掺氟氧化锡纳米水溶胶，镀膜层在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下干燥固化，形成掺氟氧化锡凝胶膜，膜层厚度 $600-800\text{nm}$ ；在掺氟氧化锡凝胶膜上涂布可溶性银盐溶液 $2-3$ 次，使其填充到凝胶膜孔隙中，进一步涂布质量百分浓度为 10% 的氯化亚锡乙醇溶液，原位还原形成纳米银粒子，在 $450-500\ ^\circ\text{C}$ 下热处理 $0.5-1\text{h}$ ，使氟掺杂进入氧化锡晶格和使纳米银粒子烧结，形成的氧化锡透明导电薄膜化学组成为： $\text{SnO}_2\text{F}_x\text{Ag}_y$ ， $x=0.1-0.5$ ， $y=0.05-0.2$ ，表面方块电阻 $5-10\ \Omega$ ；

(3) 将掺杂氧化锡透明导电膜划成宽度为 $15-30\text{mm}$ ，间隔 1mm 的长条状，分成一系列待制备的子电池，涂布钛酸四丁酯在乙醇水溶液中酸性水解制备的粒径为 $2-5\text{nm}$ 的纳米二氧化钛水溶胶，镀膜层在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下固化干燥，形成厚度为 $20-50\text{nm}$ 的二氧化钛致密层；

(4) 将无机钛盐在 $\text{pH}7-9$ 下水解形成水合二氧化钛沉淀，沉淀分散在 pH 为 $1-3$ 的有机酸水溶液中，在 $60-80\ ^\circ\text{C}$ 下胶溶 $8-12\text{h}$ ，形成粒径为 $30-50\text{nm}$ ，质量百分浓度为 $5\%-7\%$ 的纳米二氧化钛水溶胶，所述有机酸是乙醇酸、二羟基乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸和水杨酸等羟基羧酸；

(5) 将低电阻金属氧化物的无机盐在 $\text{pH}8-9$ 下水解形成水合氧化物沉淀，沉淀分散在 pH 为 $1-3$ 的有机酸水溶液中，在 $60-80\ ^\circ\text{C}$ 下完全胶溶，形成粒径为 $5-20\text{nm}$ ，质量百分浓度为 $5\%-$

7%的低电阻金属氧化物纳米水溶胶,所述有机酸是乙醇酸、二羟基乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸和水杨酸等羟基羧酸,所述低电阻金属氧化物 Ag_2O 、 CuO 、 MnO_2 、 PbO_2 、 WO_3 、 MoO_3 或 Bi_2O_3 ;

(6)将纳米二氧化钛水溶胶与低电阻金属纳米氧化物水溶胶混合,在 100°C 下水热处理8-12h,形成掺杂二氧化钛水溶胶,控制低电阻金属氧化物和二氧化钛投料摩尔比为1:5-15;

(7)在衬底材料的二氧化钛致密层上涂布掺杂二氧化钛水溶胶1-3次, 150°C 下加热烘干,然后在 $450-500^\circ\text{C}$ 下热处理0.5-1.0h,烧结形成厚度为400-800nm的光吸收层多孔骨架,薄膜孔隙率为30%-50%,表面方块电阻为 $10^2-10^4\ \Omega$;

(8)在光吸收层多孔骨架上涂布质量百分浓度为10%的碘化铅甲胺二甲基甲酰胺溶液2-3次,使钙钛矿光吸收材料厚度等于光吸收层多孔骨架厚度,在 150°C 下加热干燥2-3h,填充到掺杂二氧化钛骨架层中的碘化铅甲胺形成钙钛矿光吸收层;

(9)在钙钛矿光吸收层上涂布饱和碘化亚铜乙腈溶液,将碘化亚铜填充在钙钛矿光吸收层薄膜孔隙中, CuI 与光吸收层形成良好接触,在 150°C 下干燥制得厚度为20-30 nm的空穴传输层,表面方块电阻 $10^2-10^3\ \Omega$;

(10)在空穴传输层上进行第二次开槽,刻蚀深度至掺氟氧化锡透明导电层,将空穴传输层划成宽度为15-30mm,间隔1mm的长条状,便于子电池串联;涂布厚度为800-1200nm的导电银胶,在 $100-200^\circ\text{C}$ 下热处理0.5-1h,纳米银烧结形成银背电极,表面方块电阻为1-5 Ω ;

(11)将纳米银背电极进行第三次开槽刻蚀,深度至空穴传输层,完成子电池的串联连接,从第一个和最后一个子电池的集电极引出外连接导线;

(12)在银背电极表面上铺一张聚醋酸乙烯或聚乙烯醇缩丁醛热熔膜,再覆盖一块电池背板,加热层压封装组成电池组件,钙钛矿太阳电池组件光电转换效率为12%-13%。

[0027] 本发明所用的实验原料正硅酸乙酯、四氯化锡、氯化亚锡、氯化铜、氯化镍、氯化铋、碘化铅、碘甲胺、钛酸四丁酯、氨水、氟化铵、草酸、乙醇酸、二羟基乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、水杨酸、硝酸银、硝酸、乙醇、二甲基甲酰胺和乙腈均为市售化学纯试剂;太阳电池玻璃和导电银胶为市售商品。

[0028] 本发明从多方面采取措施优化解决电池尺寸效应引起的太阳电池光电转换效率下降,具体包括:(1)采用减反射镀膜太阳电池玻璃;(2)采用纳米银填充的掺氟氧化锡透明电极降低方块电阻;(3)采用低电阻金属氧化物掺杂二氧化钛光吸收层骨架作为光生电子或空穴快速传输通道,降低光吸收材料面积和厚度的影响;(4)采用容易工程扩大的溶胶凝胶法制备太阳电池功能膜;(5)大面积太阳电池采用内部条状单元电池串联集成方式,大大降低欧姆损耗。

[0029] 本发明中透明薄膜材料的透光率用 Lambda 920 型分光光度计测试样品在400-760nm可见光范围的透过率计算;薄膜材料的方块电阻用ST2258C型四探针方阻计测试。太阳电池效率采用定制的小型太阳电池组件测试仪用模拟太阳光测试。

[0030] 本发明的有益效果体现在:

(1)本发明采用低电阻金属氧化物掺杂二氧化钛作为光吸收层多孔骨架材料,能够克服薄膜电池尺寸效应,稳定和提高大面积钙钛矿太阳电池光电转换效率;

(2)本发明通过降低光吸收层多孔骨架电阻,为光生电子或空穴提供快速传输通道,能

够提高大面积和较厚的钙钛矿太阳电池的光电转换效率；

(3) 本发明中由于光吸收层骨架电阻降低,可使大面积太阳电池串联集成的单元电池宽度扩大到15-30mm,简化了大面积太阳电池制备工艺;

(4) 本发明采用工艺设备简单和成本低廉的溶胶凝胶法制备太阳电池功能薄膜,容易进行太阳电池扩大和实现产业化应用。

具体实施方式

[0031] 实施例1

在一块200mm×300mm的减反射镀膜太阳电池玻璃的未镀膜面上用涂布棒涂布正硅酸乙酯在乙醇水溶液中酸性水解形成的粒径为5-10nm,质量百分浓度为5%的纳米二氧化硅水溶胶,镀膜层在150℃下干燥固化,形成厚度为100 nm 的纳米二氧化硅过渡层,玻璃透光率增加到95.5%。进一步涂布四氯化锡氨水水解和草酸胶溶,并添加氟化铵的二氧化锡质量百分浓度为5%的掺氟氧化锡纳米水溶胶,镀膜层在150℃下干燥固化,形成厚度为600nm的掺氟氧化锡凝胶膜。在掺氟氧化锡凝胶膜上涂布质量百分浓度为10%的硝酸银的乙醇溶液3次,再涂布质量百分浓度为10%的氯化亚锡的乙醇溶液,在450-500℃下热处理0.5h,形成氧化锡透明导电薄膜,表面方块电阻5.9Ω。

[0032] 将掺杂氧化锡透明导电膜划成200mm×15mm,间隔 1mm 的长条状,分成一系列待制备的子电池;涂布钛酸四丁酯在乙醇水溶液中酸性水解形成的粒径为2-5nm的纳米二氧化钛水溶胶,镀膜层在 150℃下固化干燥,形成厚度为20nm的二氧化钛致密层。

[0033] 向硫酸钛溶液中加入稀氨水至溶液pH8-9,钛盐完全水解形成水合二氧化钛沉淀,用去离子水洗涤沉淀至无硫酸根。沉淀分散在去离子水中,加入酒石酸溶液至溶液pH1-3,在60-80℃下加热胶溶8h,同时纳米TiO₂粒子不断长大,形成的粒径为50nm,质量百分浓度为7%的纳米二氧化钛水溶胶。

[0034] 向氯化铋溶液中加入稀氨水至溶液pH8-9,水解形成水合氧化铋沉淀,用去离子水洗涤沉淀至无氯离子,将沉淀分散在去离子水中,加入酒石酸溶液至沉淀完全胶溶,形成的粒径为5nm的纳米氧化铋水溶胶。将纳米氧化铋水溶胶与纳米二氧化钛水溶胶以摩尔比1:10混合,在100℃下水热处理12h,形成铋掺杂二氧化钛水溶胶。

[0035] 在衬底材料的二氧化钛致密层上涂布氧化铋掺杂二氧化钛水溶胶3次,150℃下加热烘干,然后在450-500℃下热处理0.5h,烧结形成厚度为600nm的光吸收层多孔骨架,薄膜孔隙率为45%,表面方块电阻为1250Ω。

[0036] 用棒涂法在光吸收层多孔骨架上涂布质量百分浓度为10%的碘化铅甲胺二甲基甲酰胺溶液2次,在 150℃下加热干燥2-3h,填充到掺杂二氧化钛骨架层中的碘化铅甲胺形成黑色钙钛矿光吸收层。

[0037] 在钙钛矿光吸收层上涂布饱和碘化亚铜乙腈溶液,使碘化亚铜填充在钙钛矿光吸收层薄膜孔隙中,CuI与光吸收层形成良好接触,溶剂挥发后在 150℃下干燥,制得厚度为20-30 nm 的空穴传输层,表面方块电阻220Ω。

[0038] 在空穴传输层上进行第二次开槽,刻蚀深度至掺氟氧化锡透明导电层,将空穴传输层划成宽度为15mm,间隔 1mm 的长条状,涂布了厚度1000nm的导电银胶,在180℃下热处理0.5h,纳米银烧结形成银背电极,表面方块电阻为2.5Ω。

[0039] 将纳米银背电极进行第三次开槽刻蚀,划成 $200\text{mm}\times 15\text{mm}$,间隔 1mm 的矩形,深度至空穴传输层,完成子电池的串联连接,从第一个和最后一个子电池的集电极引出外连接导线。

[0040] 在银背电极表面上铺一张聚醋酸乙烯热熔膜,再覆盖一块玻璃背板,加热层压封装组成电池组件,用小型太阳能电池组件测试仪测得电池组件光电转换效率为 12.2% 。

[0041] 实施例2

先按实施例1完成减反射导电玻璃和二氧化钛致密层制备,准备好光吸收层衬底材料。

[0042] 用氯化铜水解制备水合氧化铜,用柠檬酸中和水合氧化铜得到柠檬酸铜溶液。将柠檬酸铜溶液与纳米二氧化钛水溶胶以摩尔比 $1:10$ 混合,在 100°C 下水热处理 12h ,形成铜掺杂二氧化钛水溶胶。

[0043] 在衬底材料的二氧化钛致密层上涂布氧化铜掺杂二氧化钛水溶胶3次, 150°C 下加热烘干,然后在 $450\text{--}500^\circ\text{C}$ 下热处理 0.5h ,烧结形成厚度为 700nm 的光吸收层多孔骨架,薄膜孔隙率为 40% ,表面方块电阻为 $2640\ \Omega$ 。

[0044] 用棒涂法在光吸收层多孔骨架上涂布质量百分浓度为 10% 的碘化铅甲胺二甲基甲酰胺溶液2次,在 150°C 下加热干燥 $2\text{--}3\text{h}$,填充到掺杂二氧化钛骨架层中的碘化铅甲胺形成黑色钙钛矿光吸收层。

[0045] 在钙钛矿光吸收层上涂布饱和碘化亚铜乙腈溶液,使碘化亚铜填充在钙钛矿光吸收层薄膜孔隙中,在 150°C 下干燥制得厚度为 $20\text{--}30\ \text{nm}$ 的空穴传输层,CuI与光吸收层材料形成良好接触,表面方块电阻 $240\ \Omega$ 。

[0046] 在空穴传输层上进行第二次开槽,刻蚀深度至掺氟氧化锡透明导电层,将空穴传输层划成宽度为 15mm ,间隔 1mm 的长条状,涂布了厚度 800nm 的导电银胶,在 180°C 下热处理 0.5h ,纳米银烧结形成银背电极,表面方块电阻为 $3.5\ \Omega$ 。

[0047] 将纳米银背电极进行第三次开槽刻蚀,划成 $200\text{mm}\times 15\text{mm}$,间隔 1mm 的矩形,深度至空穴传输层,完成子电池的串联连接,从第一个和最后一个子电池的集电极引出外连接导线。

[0048] 在银背电极表面上铺一张聚醋酸乙烯热熔膜,再覆盖一块玻璃背板,加热层压封装组成电池组件,用小型太阳能电池组件测试仪测得电池组件光电转换效率为 12.4% 。

[0049] 实施例3

先按实施例1完成减反射导电玻璃和二氧化钛致密层制备,准备好光吸收层衬底材料。

[0050] 用硝酸水解制备水合氧化银,用二羟基乙酸中和得到二羟基乙酸银溶液。将二羟基乙酸银溶液与纳米二氧化钛水溶胶以摩尔比 $1:12$ 混合,形成银掺杂二氧化钛水溶胶。

[0051] 在衬底材料的二氧化钛致密层上涂布氧化银掺杂二氧化钛水溶胶3次, 150°C 下加热烘干,然后在 $450\text{--}500^\circ\text{C}$ 下热处理 0.5h ,烧结形成厚度为 1000nm 的光吸收层多孔骨架,薄膜孔隙率为 35% ,表面方块电阻为 $310\ \Omega$ 。

[0052] 用棒涂法在光吸收层多孔骨架上涂布质量百分浓度为 10% 的碘化铅甲胺二甲基甲酰胺溶液2次,在 150°C 下加热干燥 $2\text{--}3\text{h}$,填充到掺杂二氧化钛骨架层中的碘化铅甲胺形成黑色钙钛矿光吸收层。

[0053] 在钙钛矿光吸收层上涂布饱和碘化亚铜乙腈溶液,使碘化亚铜填充在钙钛矿光吸收层薄膜孔隙中,溶剂挥发和 150°C 下干燥制得厚度为 $20\text{--}30\ \text{nm}$ 的空穴传输层,CuI与光

吸收层形成良好接触,表面方块电阻 $200\ \Omega$ 。

[0054] 在空穴传输层上进行第二次开槽,刻蚀深度至掺氟氧化锡透明导电层,将空穴传输层划成宽度为 20mm ,间隔 1mm 的长条状,涂布了厚度 1000nm 的导电银胶,在 180°C 下热处理 0.5h ,纳米银烧结形成银背电极,表面方块电阻为 $1.8\ \Omega$ 。

[0055] 将纳米银背电极进行第三次开槽刻蚀,划成 $200\text{mm}\times 20\text{mm}$,间隔 1mm 的矩形,深度至空穴传输层,完成子电池的串联连接,从第一个和最后一个子电池的集电极引出外连接导线。

[0056] 在银背电极表面上铺一张聚醋酸乙烯热熔膜,再覆盖一块玻璃背板,加热层压封装组成电池组件,用小型太阳能电池组件测试仪测得电池组件光电转换效率为 12.8% 。