



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111244276 A

(43)申请公布日 2020.06.05

(21)申请号 201811434444.0

(22)申请日 2018.11.28

(71)申请人 东泰高科装备科技有限公司  
地址 102200 北京市昌平区科技园区中兴路10号A129-1室

(72)发明人 许吉林 刘琦 梁鹏 辛智渊  
王权 李静文 付红颖

(74)专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11613  
代理人 齐胜杰

(51)Int.Cl.  
H01L 51/42(2006.01)  
H01L 51/48(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种钙钛矿太阳能电池,包括电池本体,电池本体从下至上设有衬底、透明导电电极、致密层、介孔层、钙钛矿活性层、空穴传输层和金属电极层,在介孔层与钙钛矿活性层之间设有硅纳米粒子界面修饰层;或者所述电池本体从下至上设有衬底、透明导电电极、致密层、钙钛矿活性层、空穴传输层和金属电极层,在致密层与钙钛矿活性层之间设有一层硅纳米粒子界面修饰层;其中硅纳米粒子为硅单质的纳米粒子。本发明在不增加钙钛矿活性层厚度的前提下,提高钙钛矿活性层的光捕获能力及光电转换效率。与贵金属纳米粒子相比,硅纳米粒子不会吸收较多能量而导致电池内部升温剧烈,且稳定性更好,使钙钛矿太阳能电池的整体性能更优异。



1. 一种钙钛矿太阳能电池,其包括电池本体,其特征在于:

所述电池本体从下至上设有衬底、透明导电电极、致密层、介孔层、钙钛矿活性层、空穴传输层和金属电极层;其中,在所述介孔层与所述钙钛矿活性层之间设有硅纳米粒子界面修饰层;

或者:

所述电池本体从下至上设有衬底、透明导电电极、致密层、钙钛矿活性层、空穴传输层和金属电极层;其中,在所述致密层与所述钙钛矿活性层之间设有硅纳米粒子界面修饰层;

其中,所述硅纳米粒子为硅单质的纳米粒子。

2. 根据权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述硅纳米粒子为硅纳米球或硅纳米棒,所述硅纳米球的直径为80~200nm,所述硅纳米棒的长度为100~300nm,直径为20~80nm。

3. 根据权利要求2所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述硅纳米粒子界面修饰层的厚度为200~500nm;优选为200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、450nm或500nm。

4. 根据权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述致密层和介孔层的材料为选自TiO<sub>2</sub>、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及SnO<sub>2</sub>中的一种或多种;所述致密层的厚度为50~100nm,所述介孔层的厚度为200~400nm。

5. 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括步骤:

S1: 提供一个从下至上依次设有玻璃衬底、透明导电电极层、致密层和介孔层的太阳能电池半成品组件;

S2: 在所述介孔层上形成硅纳米粒子界面修饰层;

S3: 在所述硅纳米粒子界面修饰层设置钙钛矿活性层,在所述钙钛矿活性层上设置空穴传输层,在所述空穴传输层上设置金属电极层。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤S1还包括对形成有透明导电电极的所述玻璃衬底依次采用丙酮、去离子水、异丙醇进行超声波清洗、然后在透明导电电极层上制备所述致密层和介孔层的步骤。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述硅纳米粒子界面修饰层的厚度为200~500nm;通过将硅纳米粒子悬浊液涂布在所述介孔层上,经烘干制得所述硅纳米粒子界面修饰层;所述硅纳米粒子为硅纳米球或硅纳米棒,所述硅纳米球的直径为80~200nm,所述硅纳米棒的长度为100~300nm,直径为20~80nm。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,将硅纳米粒子分散在甲苯、正丁醇或丙酸乙酯中,配制成浓度为 $1 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-9}$ mol/L的硅纳米粒子悬浊液,然后采用喷涂法、旋涂法、提拉法或丝网印刷法进行涂布。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述涂布按照如下方式进行:将硅纳米粒子悬浊液旋涂在介孔层上,在50~80℃下烘干,然后再次涂布硅纳米粒子的悬浊液,在50~80℃下烘干,如此循环3~5次,最后在70~85℃下烘30~90min,制得硅纳米粒子界面修饰层。

10. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述钙钛矿活性层为MPbX<sub>3</sub>,M为正1价金属离子或有机阳离子,X为Cl、Br或I,形成钙钛矿活性层的工艺为:将钙钛矿前驱体溶液旋涂在所述硅纳米粒子界面修饰层上成膜,然后在80~100℃下退火30~

90min获得钙钛矿活性层,并使厚度介于300~500nm。

## 一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池技术领域,尤其涉及一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着全球生态环境和能源短缺问题的日益严重,清洁可再生能源受到全世界的普遍重视,尤其是太阳能光伏技术。在现有的太阳能技术中,硅基太阳能电池技术是目前最为成熟的、也是市场占有率最高的,但是受制于高耗能、高污染的制备过程,使其并不能成为最理想的太阳能技术,开发低成本和高效率的新型太阳能电池引起人们的研究兴趣。

[0003] 钙钛矿太阳能电池由于具有高效率、低成本及可卷对卷印刷地制备等优势,在光伏领域备受关注,其光电转换效率由最初的3.8%攀升到现在可与硅基电池比拟的23%以上;在光伏屋顶一体化、便携式电子器件电源及航空航天等应用领域有很大的潜力。但是为了推进钙钛矿电池的商业化及规模化生产,还有很多问题需要解决。

[0004] 目前,为提高光电转换效率,最简单且有效的手段就是增加钙钛矿活性层的厚度,以增加光的吸收率。但是,由于载流子在内部的迁移或扩散等因素,增加厚度通常会导致光生载流子在内部的复合,因此限制了以增加活性层厚度来提高钙钛矿电池的效率。通常钙钛矿活性层的厚度在350nm左右,这个厚度不能充分地吸收太阳光。

[0005] 鉴于此,研究人员需要找到一种方法,即在不增加其厚度的前提下,增加钙钛矿活性层的光捕获能力,即通过在钙钛矿活性层中掺入金属纳米粒子,特别是一些贵金属纳米粒子。金属纳米粒子表面会激发等离子共振,会增加光的吸收,从而导致激子产生率的增加,成为很多研究人员的选择应用金属界面修饰技术(ACS Appl.Mater.Interfaces 2017, 9,15;Adv.Sci.2016,3,3)。但是,贵金属纳米粒子仍然具有显著的缺点,例如,它们自身会吸收一些能量,使电池内部升温剧烈、导致电池内部部分材料损坏;一些贵金属纳米粒子稳定性差,很容易发生反应而转变为非单质形态,这些缺点限制了金属纳米粒子在钙钛矿电池中的应用。

### 发明内容

[0006] (一)要解决的技术问题

[0007] 针对钙钛矿电池活性层对光吸收不充分、效率低,而贵金属纳米粒子界面修饰存在的导致电池内部升温、自身容易发生反应等缺点;本发明提出一种设有硅纳米粒子界面修饰层的钙钛矿太阳能电池,借此可在不增加钙钛矿活性层厚度的前提下,提高钙钛矿活性层的光捕获能力及电池转换效率,同时还可避免贵金属纳米粒子界面修饰所带来的问题。

[0008] 本发明还涉及该钙钛矿太阳能电池的制备方法。

[0009] (二)技术方案

[0010] 为了达到上述目的,本发明采用的主要技术方案包括:

[0011] 一种钙钛矿太阳能电池,其包括电池本体,其中:

[0012] 所述电池本体从下至上设有衬底、透明导电电极、致密层、介孔层、钙钛矿活性层、空穴传输层和金属电极层;其中,在所述介孔层与所述钙钛矿活性层之间设有硅纳米粒子界面修饰层;或者:

[0013] 所述电池本体从下至上设有衬底、透明导电电极、致密层、钙钛矿活性层、空穴传输层和金属电极层;其中,在所述致密层与所述钙钛矿活性层之间设有硅纳米粒子界面修饰层;

[0014] 其中,所述硅纳米粒子为硅单质的纳米粒子。

[0015] 作为本发明一个较优选的实施例,其中,所述硅纳米粒子为硅纳米球或硅纳米棒,所述硅纳米球的直径为80~200nm,所述硅纳米棒的长度为100~300nm,直径为20~80nm。优选地,硅纳米球的直径为80nm、90nm、100nm、110nm、120nm、130nm、140nm、150nm、160nm、170nm、180nm、190nm、200nm;硅纳米棒的长度为100~150nm、150~200nm、200~250nm、250~300nm,直径为20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm或80nm。

[0016] 作为本发明一个较优选的实施例,其中,所述致密层和介孔层的材料为同种材料或不同材料,选自 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SnO}_2$ 中的一种或多种;所述致密层的厚度为50~100nm,所述介孔层的厚度为200~400nm。

[0017] 作为本发明一个较优选的实施例,其中,所述硅纳米粒子界面修饰层的厚度为200~500nm,优选为200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、450nm或500nm。

[0018] 作为本发明一个较优选的实施例,其中,所述钙钛矿活性层的材料为金属有机杂化结构的钙钛矿材料,厚度为300~500nm。优选地,所述钙钛矿活性层的材料为 $\text{MPbX}_3$ ,M为正1价金属离子或有机阳离子,X为Cl、Br或I;优选地,所述钙钛矿活性层的材料为 $\text{Cs}_{0.5}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}\text{PbX}_3$ (X=Cl、Br、I)或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl、Br、I)。

[0019] 作为本发明一个较优选的实施例,其中,所述空穴传输层的材料为有机材料或无机材料,所述有机材料选自PEDOT:PSS、spiro-OMeTAD及PTAA(聚三芳香胺)中的任意一种,所述无机材料选自CuI、CuSCN、NiO、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_x$ 和氧化石墨烯中的任意一种;所述空穴传输层的厚度为100~300nm。

[0020] 作为本发明一个较优选的实施例,其中,所述金属电极层的金属材料为选自金、银、铜、铝及镍中的一种或几种,其厚度为100~500nm。

[0021] 本发明还涉及一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其包括步骤:

[0022] S1:提供一个从下至上依次设有玻璃衬底、透明导电电极层、致密层和介孔层的太阳能电池半成品组件;

[0023] S2:在所述介孔层上形成硅纳米粒子界面修饰层;

[0024] S3:在所述硅纳米粒子界面修饰层设置钙钛矿活性层,在所述钙钛矿活性层上设置空穴传输层,在所述空穴传输层上设置金属电极层。

[0025] 作为本发明一个优选的实施例中,步骤S1中:还包括对形成有透明导电电极的所述玻璃衬底依次采用丙酮、去离子水、异丙醇进行超声波清洗的处理以去除玻璃衬底表面的油性污渍和灰尘等,然后在透明导电电极层上制备所述致密层和介孔层。

[0026] 作为本发明一个优选的实施例,所述致密层的材料为 $\text{TiO}_2$ ,厚度为50~100nm,优选为50~80nm,通过将钛酸酯的醇溶液涂布在所述透明导电电极上,然后在高温下退火处

理,获得所述致密层;所述介孔层的材料选自 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SnO}_2$ 中的一种或多种,其厚度为200~400nm,优选为200~300nm,通过将含有所述 $\text{TiO}_2$ 等材料的浆料涂布在所述致密层上,然后在400~500℃下烧结,获得所述介孔层。

[0027] 作为本发明一个优选的实施例,步骤S2中,所述硅纳米粒子界面修饰层的厚度为200~500nm;通过将硅纳米粒子悬浊液涂布在所述介孔层上,经烘干制得所述硅纳米粒子界面修饰层;所述硅纳米粒子为硅纳米球或硅纳米棒,所述硅纳米球的直径为80~200nm,所述硅纳米棒的长度为100~300nm,直径为20~80nm。

[0028] 优选地,步骤S2中,将硅纳米粒子分散在甲苯、正丁醇或丙酸乙酯溶剂中,配制成浓度 $1 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ 的硅纳米粒子悬浊液,然后采用喷涂法、旋涂法、提拉法或丝网印刷法进行涂布。

[0029] 进一步优选地,步骤S2中,采用旋涂方法;所述涂布按照如下方式进行:将硅纳米粒子的悬浊液旋涂在介孔层上,在50~80℃下烘干,然后再次涂布硅纳米粒子的悬浊液,在50~80℃下烘干,如此循环3~5次,最后在70~85℃下烘30~90min,制得硅纳米粒子界面修饰层。

[0030] 作为本发明一个优选的实施例,步骤S3中,其中,所述钙钛矿活性层为 $\text{MPbX}_3$ ,M为正1价金属离子或有机阳离子,X为Cl、Br或I,形成钙钛矿活性层的工艺为:将钙钛矿前驱体溶液旋涂在所述硅纳米粒子界面修饰层上成膜,然后在80~100℃下退火30~90min获得钙钛矿活性层,并使厚度介于300~500nm。优选地,所述钙钛矿活性层的材料为 $\text{Cs}_{0.5}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}\text{PbX}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl、Br、I)。

[0031] 其中,当所述钙钛矿活性层的材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl、Br、I)时,可通过将甲胺碘和 $\text{PbX}_2$ (X=Cl、Br、I)一起溶于溶剂(如DMF)中,来获得钙钛矿前驱体溶液。

[0032] 作为本发明一个优选的实施例,步骤S3中,其中,形成空穴传输层的工艺具体可为:将形成空穴传输层的材料分散在有机溶剂中得到分散液,将分散液通过喷涂法、旋涂法、提拉法或丝网印刷法涂布在所述钙钛矿活性层的表面,获得所述空穴传输层,且其厚度介于100~300nm;所述形成空穴传输层的材料为有机材料或无机材料,所述有机材料选自PEDOT:PSS、spiro-OMeTAD及PTAA中的任意一种,所述无机材料选自CuI、CuSCN、NiO、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_x$ 和氧化石墨烯中的任意一种。

[0033] 作为本发明一个优选的实施例,步骤S3中,所述金属电极层采用真空热蒸镀法制备金属电极层,如纳米银或纳米金电极层,其厚度介于100~500nm,优选为100~200nm。

[0034] (三)有益效果

[0035] 本发明的有益效果是:

[0036] 与传统结构的钙钛矿电池相比,本发明在介孔层和钙钛矿活性层之间增加了一层硅纳米粒子界面修饰层,其带来的技术效果至少包括:

[0037] (1) 由于硅纳米粒子界面修饰层相比于介孔层,表面更平整均匀,以该硅纳米粒子界面修饰层作为基底,由此可得到更加平整、均匀的钙钛矿活性层薄膜。

[0038] (2) 在本发明中,硅纳米粒子可发挥与金属类似的性能,可激发等离子共振效应,增加光吸收效率,从而使激子产生率得以增加,提高短路电流与填充因子的数值,从而具有更高的光转化效率。经实验的测试验证,本发明的钙钛矿太阳能电池的效率可提高10~20%。

[0039] (3)与贵金属纳米粒子相比,硅纳米粒子不会因吸收较多能量而导致电池内部升温过于激烈,导致损坏太阳能电池的内部组件;此外硅纳米粒子的稳定性更好,其自身较不易发生转化反应,所制得的钙钛矿太阳能电池的整体性能更优异。

## 附图说明

[0040] 图1为本发明钙钛矿太阳能电池的多层复合结构示意图。

[0041] 图2为本发明钙钛矿太阳能电池的制备方法流程图。

[0042] 【附图标记说明】

[0043] 100钙钛矿太阳能电池;1:玻璃衬底;2:透明导电电极;3:致密层;4:介孔层;5:硅纳米粒子界面修饰层;6:钙钛矿活性层;7:空穴传输层;8:金属电极层。

## 具体实施方式

[0044] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合附图,通过具体实施方式,对本发明作详细描述。

[0045] 如图1所示,为本发明一种钙钛矿太阳能电池100的多层复合结构示意图,其从下至上以此设有玻璃衬底1、透明导电电极2、致密层3、介孔层4、硅纳米界面修饰层5、钙钛矿活性层6、空穴传输层7和金属电极层8。硅纳米粒子界面修饰层5介于介孔层4和钙钛矿活性层6之间,其下表面连接介孔层4,上表面连接钙钛矿活性层6,且硅纳米粒子界面修饰层5由硅单质的纳米粒子形成。

[0046] 其中,透明导电电极2可优选为ITO(锡铟透明导电电极)或FTO(氟掺杂锡氧化物)。

[0047] 其中,致密层3和介孔层4共同构成电子传输层,介孔层4位于致密层3之上,二者可为同种材料或异种材料,可选自 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SnO}_2$ 中的一种或多种;所述致密层的厚度为50~100nm,优选为50~80nm,所述介孔层的厚度为200~400nm,优选为200~300nm。

[0048] 其中,硅纳米粒子界面修饰层5的厚度为200~500nm,优选为200nm、250nm、300nm、320nm、350nm、400nm、450nm或500nm。其中,硅纳米粒子可为硅纳米球或为硅纳米棒,当为硅纳米球时,其直径约为80~200nm;当为硅纳米棒时,其长度约为100~300nm,直径约为20~80nm。优选地,硅纳米球的直径为80nm、90nm、100nm、110nm、120nm、130nm、140nm、150nm、160nm、170nm、180nm、190nm或200nm;硅纳米棒的长度为100~150nm、150~200nm、200~250nm、250~300nm,直径为20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm或80nm。经在实验中验证,满足前述粒径范围的硅纳米粒子,其等离子共振效应更明显,因而对光的吸收更好,对电池效率更显著。

[0049] 其中,钙钛矿活性层6的材料为金属有机杂化结构的钙钛矿材料,厚度为300~500nm,优选为300nm、350nm、400nm、450nm、500nm。优选地,所述钙钛矿活性层为 $\text{Cs}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbX}_3$ 钙钛矿活性层或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 钙钛矿活性层,其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 或 $\text{I}$ 。

[0050] 其中,空穴传输层7的材料为有机材料或无机材料,有机材料选自PEDOT:PSS、spiro-OMeTAD及PTAA中的任意一种,所述无机材料选自 $\text{CuI}$ 、 $\text{CuSCN}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_x$ 和氧化石墨烯中的任意一种;空穴传输层7的厚度为100~300nm,优选为200~300nm。

[0051] 其中,金属电极层8的金属材料为选自金、银、铜、铝及镍中的一种或几种,其厚度为100~500nm;优选为纳米金或纳米银电极,厚度为100~200nm。

[0052] 需要说明的是,在另一些实施例中,也可不设置该介孔层4,此时将硅纳米粒子界面修饰层5设置在致密层3与钙钛矿活性层6之间。

[0053] 为了制作本发明的钙钛矿太阳能电池100,可按照步骤S1~S4的操作流程和条件进行:

[0054] S1:提供一玻璃衬底1,所述玻璃衬底上形成有透明导电电极层2。

[0055] 对表面设有透明导电电极层2的玻璃衬底1依次采用丙酮、去离子水、异丙醇进行超声波清洗,以去除玻璃衬底表面的油性污渍和灰尘等,使致密层可紧密附着。

[0056] S2:在透明导电电极层2上设置致密层3,在致密层3上设置介孔层4。

[0057] 形成致密层3的材料为 $\text{TiO}_2$ 。通过将钛酸酯(钛酸正丁酯、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯、钛酸正丙酯、钛酸四乙酯等)的醇(乙醇、丙醇、丁醇)溶液涂布在透明导电电极层2上,然后在高温下退火处理,获得致密层3。形成介孔层4的材料是 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SnO}_2$ 中的一种或多种,通过将含有 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 等材料的浆料涂布在致密层3上,然后在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 下烧结 $10\sim 50$ 分钟,获得介孔层4。

[0058] S3:在介孔层4上形成硅纳米粒子界面修饰层5。

[0059] 通过将硅纳米粒子悬浊液涂布在介孔层4上,经烘干制得硅纳米粒子界面修饰层5。优选地,将硅纳米粒子分散在甲苯、正丁醇、丙酸乙酯等溶剂中,配制成浓度为 $1\times 10^{-9}\sim 3\times 10^{-9}\text{mol/L}$ ,如 $1\times 10^{-9}\text{mol/L}$ 或 $1.5\times 10^{-9}\text{mol/L}$ 的硅纳米粒子悬浊液。涂布的方式可为喷涂法、旋涂法、提拉法或丝网印刷法进行涂布,其中优选为旋涂。进一步优选地,在涂布时按照:

[0060] 将硅纳米粒子的甲苯悬浊液旋涂在介孔层4上,在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 下烘干,然后再次旋涂硅纳米粒子悬浊液,在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 下烘干,如此循环 $3\sim 5$ 次,最后在 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 下烘 $30\sim 90\text{min}$ ,制得硅纳米粒子界面修饰层5。分成多次分层的涂布方式,有助于保证得到的硅纳米粒子界面修饰层5的厚度各处更加均匀一致,避免一次涂布至目标厚度时,造成部分区域硅纳米粒子堆积而部分区域未覆盖硅纳米粒子。

[0061] 除通过涂布悬浊液的方式现成该硅纳米粒子界面修饰层5外,还可以通过其他表面处理方法,例如采用冷气动力喷涂技术,利用压缩空气将纳米Si粉末粒子加速到超音速度,使粒子碰撞到介孔层4的表面时发生物理形变并牢固附着,形成硅纳米粒子界面修饰层5。冷气动力喷涂技术具有结合强度非常高、界面间隙小,同时制备工艺速度非常快,适用于大规模生产。

[0062] S4:在所述硅纳米粒子界面修饰层设置钙钛矿活性层,在所述钙钛矿活性层上设置空穴传输层,在所述空穴传输层上设置金属电极层。

[0063] 其中,钙钛矿活性层6可为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ ) 钙钛矿活性层,其工艺具体可为:将甲胺碘材料和 $\text{PbX}_2$  ( $X=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ ) 一起溶于溶剂(如DMF)中,形成前驱体溶液,将前驱体溶液旋涂在所述硅纳米粒子界面修饰层上成膜,然后在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下退火 $30\sim 90\text{min}$ 获得钙钛矿活性层,并使厚度介于 $300\sim 500\text{nm}$ 。例如,合成浓度为 $30\sim 45\text{wt}\%$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $0<x<3$ )的DMF溶液,然后旋涂在待涂布面上成膜,在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 退火 $30\sim 90\text{min}$ 获得钙钛矿活性层。

[0064] 优选地,钙钛矿活性层6可采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $x=0.1\sim 0.5$ ) 钙钛矿活性层作为吸光层、聚三芳香胺为空穴传输材料。使用丁内酯和DMSO的混合溶剂,然后滴涂甲苯,通

过 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{PbI}_2-\text{DMSO}$ 作为中间相,可制备超级均匀和致密的钙钛矿活性层6,太阳能电池的能量转换效率有显著提高。

[0065] 形成空穴传输层7的工艺具体可为:将形成空穴传输层的材料分散在有机溶剂中得到分散液,将分散液通过喷涂法、旋涂法、提拉法或丝网印刷法涂布在所述钙钛矿活性层的表面,获得所述空穴传输层7。

[0066] 金属电极层8可采用真空热蒸镀法制备金属电极层,如纳米银电极层或纳米金电极层。

[0067] 为了进一步说明本发明的技术方案和效果,以下结合具体实施例、对比例以及不同电池的短路电流、填充因子和转换效率的测试结果进行说明。

[0068] 实施例1

[0069] 按照图2所示制备方法流程图制备本实施例的钙钛矿太阳能电池。

[0070] S1:依次采用丙酮、去离子水、异丙醇超声波清洗带有透明导电电极ITO的玻璃衬底。

[0071] S2:在ITO电极上面依次制备80纳米的致密层 $\text{TiO}_2$ 、300纳米的介孔层 $\text{TiO}_2$ ,并在450℃下进行烘干烧结。

[0072] S3:制备浓度为 $1.5 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ 的硅纳米粒子/甲苯悬浊液,其中采用的硅纳米粒子为球形,平均直径尺寸为150纳米;然后采用旋涂法将硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液旋涂在介孔层上,70℃下烘干10分钟;然后再次旋涂硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液,70℃下烘干10分钟,如此循环3次,最后在80℃条件下烘干50分钟,制备好的硅纳米粒子界面修饰层厚度为350纳米。

[0073] S4:在硅纳米粒子界面修饰层上依次旋涂制备300纳米的 $\text{Cs}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbI}_3$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) 钙钛矿活性层、200纳米的空穴传输层PEDOT:PSS;最后转移至真空热蒸镀仪中,制备200纳米银电极。

[0074] 实施例2

[0075] 按照图2所示制备方法流程图制备本实施例的钙钛矿太阳能电池。

[0076] S1:依次采用丙酮、去离子水、异丙醇超声波清洗带有透明导电电极ITO的玻璃衬底。

[0077] S2:在ITO电极上面依次制备100纳米的致密层 $\text{TiO}_2$ 、400纳米的介孔层 $\text{TiO}_2$ ,并在450℃下进行烘干烧结。

[0078] S3:制备浓度为 $1 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ 的硅纳米粒子/甲苯悬浊液,其中采用的硅纳米粒子为球形,平均直径尺寸为120纳米;然后采用旋涂法将硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液旋涂在介孔层上,80℃下烘干10分钟;然后再次旋涂硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液,80℃下烘干10分钟,如此循环5次,最后在80℃条件下烘干60分钟,制备好的硅纳米粒子界面修饰层厚度为320纳米。

[0079] S4:在硅纳米粒子界面修饰层上依次旋涂制备300纳米的 $\text{Cs}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbI}_3$ 钙钛矿活性层 ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )、300纳米的空穴传输层spiro-OMeTAD;最后转移至真空热蒸镀仪中,制备200纳米银电极。

[0080] 实施例3

[0081] 按照图2所示制备方法流程图制备本实施例的钙钛矿太阳能电池。

[0082] S1:依次采用丙酮、去离子水、异丙醇超声波清洗带有透明导电电极FTO的玻璃衬底。

[0083] S2:在FTO电极上面依次制备50纳米的致密层TiO<sub>2</sub>、200纳米的介孔层TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>,并在450℃下进行烘干烧结。

[0084] S3:制备浓度为 $2 \times 10^{-9}$ mol/L的硅纳米粒子/甲苯悬浊液,其中采用的硅纳米粒子为球形,平均直径尺寸为80纳米;然后采用旋涂法将硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液旋涂在介孔层上,50℃下烘干10分钟;然后再次旋涂硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液,50℃下烘干10分钟,如此循环5次,最后在80℃条件下烘干30分钟,制备好的硅纳米粒子界面修饰层厚度为200纳米。

[0085] S4:在硅纳米粒子界面修饰层上依次旋涂制备500纳米的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>钙钛矿活性层、300纳米的空穴传输层氧化石墨烯;最后转移至真空热蒸镀仪中,制备100纳米金电极。

[0086] 实施例4

[0087] 按照图2所示制备方法流程图制备本实施例的钙钛矿太阳能电池。

[0088] S1:依次采用丙酮、去离子水、异丙醇超声波清洗带有透明导电电极FTO的玻璃衬底。

[0089] S2:在FTO电极上面依次制备50纳米的致密层TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>、300纳米的介孔层TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>,并在450℃下进行烘干烧结。

[0090] S3:制备浓度为 $3 \times 10^{-9}$ mol/L的硅纳米粒子/甲苯悬浊液,其中采用的硅纳米粒子为棒形,长度为200纳米,直径为50纳米;然后采用旋涂法将硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液旋涂在介孔层上,80℃下烘干10分钟;然后再次旋涂硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液,80℃下烘干10分钟,如此循环3次,最后在80℃条件下烘干60分钟,制备好的硅纳米粒子界面修饰层厚度为400纳米。

[0091] S4:在硅纳米粒子界面修饰层上依次旋涂制备450纳米的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>钙钛矿活性层、300纳米的空穴传输层氧化镍;最后转移至真空热蒸镀仪中,制备100纳米金电极。

[0092] 实施例5

[0093] 按照图2所示制备方法流程图制备本实施例的钙钛矿太阳能电池。

[0094] S1:依次采用丙酮、去离子水、异丙醇超声波清洗带有透明导电电极FTO的玻璃衬底。

[0095] S2:在FTO电极上面依次制备80纳米的致密层SnO<sub>2</sub>、400纳米的介孔层TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>,并在450℃下进行烘干烧结。

[0096] S3:制备浓度为 $2.5 \times 10^{-9}$ mol/L的硅纳米粒子/甲苯悬浊液,其中采用的硅纳米粒子为棒形,长度为300纳米,直径为30纳米;然后采用旋涂法将硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液旋涂在介孔层上,80℃下烘干10分钟;然后再次旋涂硅纳米粒子/甲苯悬浊液溶液,80℃下烘干10分钟,如此循环3次,最后在80℃条件下烘干60分钟,制备好的硅纳米粒子界面修饰层厚度为400纳米。

[0097] S4:在硅纳米粒子界面修饰层上依次旋涂制备厚度500纳米的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub>(x=0.1~0.5)钙钛矿活性层、制备厚度300纳米的空穴传输层PTAA(聚三芳香胺);最后转移至真空热蒸镀仪中,制备200纳米金电极。

[0098] 实施例6

[0099] 实施例6是在实施例1的基础上,不设置介孔层,而将硅纳米粒子修饰层直接设置在致密层上,介于致密层与钙钛矿活性层之间。具体操作为:

[0100] S1:依次采用丙酮、去离子水、异丙醇超声波清洗带有透明导电电极ITO的玻璃衬底。

[0101] S2:在ITO电极上面依次制备80纳米的致密层TiO<sub>2</sub>,并在450℃下进行烘干烧结。

[0102] S3:制备浓度为 $1.5 \times 10^{-9}$ mol/L的硅纳米粒子/甲苯悬浊液,其中采用的硅纳米粒子为球形,平均直径尺寸为150纳米;然后采用旋涂法将硅纳米粒子/甲苯悬浊液旋涂在致密层TiO<sub>2</sub>上,70℃下烘干10分钟;然后再次旋涂硅纳米粒子/甲苯悬浊液,70℃下烘干10分钟,如此循环3次,最后在80℃条件下烘干50分钟,制备好的硅纳米粒子界面修饰层厚度为350纳米。

[0103] S4:在硅纳米粒子界面修饰层上依次旋涂制备300纳米的Cs<sub>0.5</sub>MA<sub>0.5</sub>PbI<sub>3</sub> (MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 钙钛矿活性层、200纳米的空穴传输层PEDOT:PSS;最后转移至真空热蒸镀仪中,制备200纳米银电极。

[0104] 对比例1

[0105] 本对比例与实施例1的不同之处在于,未形成所述硅纳米粒子界面修饰层5,其它电池层结构和制备工艺与实施例1完全一致。

[0106] 对比例2

[0107] 本对比例与实施例3的不同之处在于:未形成所述硅纳米粒子界面修饰层5,其它电池层结构和制备工艺与实施例3完全一致。

[0108] 测试条件:25℃下,AM1.5G、100mW · cm<sup>-2</sup>。

[0109] 测试设备:太阳光模拟器、标准硅探测器、Keithley 2400源表、IV测试仪等。

[0110] 对以上实施例1~5和对比例1~2太阳能电池的性能测试如下:

[0111]

电池	短路电流 mA/cm <sup>2</sup>	填充因子FF	转换效率η
实施例1	26.3	73.4%	19.4%
实施例2	27.2	73.8%	20.8%
实施例3	25.1	71.8%	18.6%
实施例4	24.5	72.0%	18.2%
实施例5	25.5	74.9%	22.6%

[0112]

实施例6	24.2	71.5%	17.9%
对比例1	23.2	71.2%	17.5%
对比例2	22.0	70.6%	16.1%

[0113] 从上表数据可以看出,实施例1、2与对比例1制得的太阳能电池相比,短路电流、填充因子与光电转换效率都有显著提高。而实施例3、4与对比例2制得的太阳能电池相比,短路电流、填充因子与光电转换效率也都有明显提高,由此说明了硅纳米粒子界面修饰层可有效改善钙钛矿电池性能,显著提高电池的转换效率10%至20%。实施例5相比实施例1-4,优化了钙钛矿活性层和空穴传输层的组成,制得太阳能电池的短路电流、填充因子数值更高,进一步显著提高转换效率。其中,实施例6相对于实施例1-5,缺少介孔层,制得太阳能电池在短路电流、填充因子值、转换效率方面略低于实施例1。

[0114] 以上所述仅是本发明的具体实施方式,使本领域技术人员能够理解或实现本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所申请的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。



图1

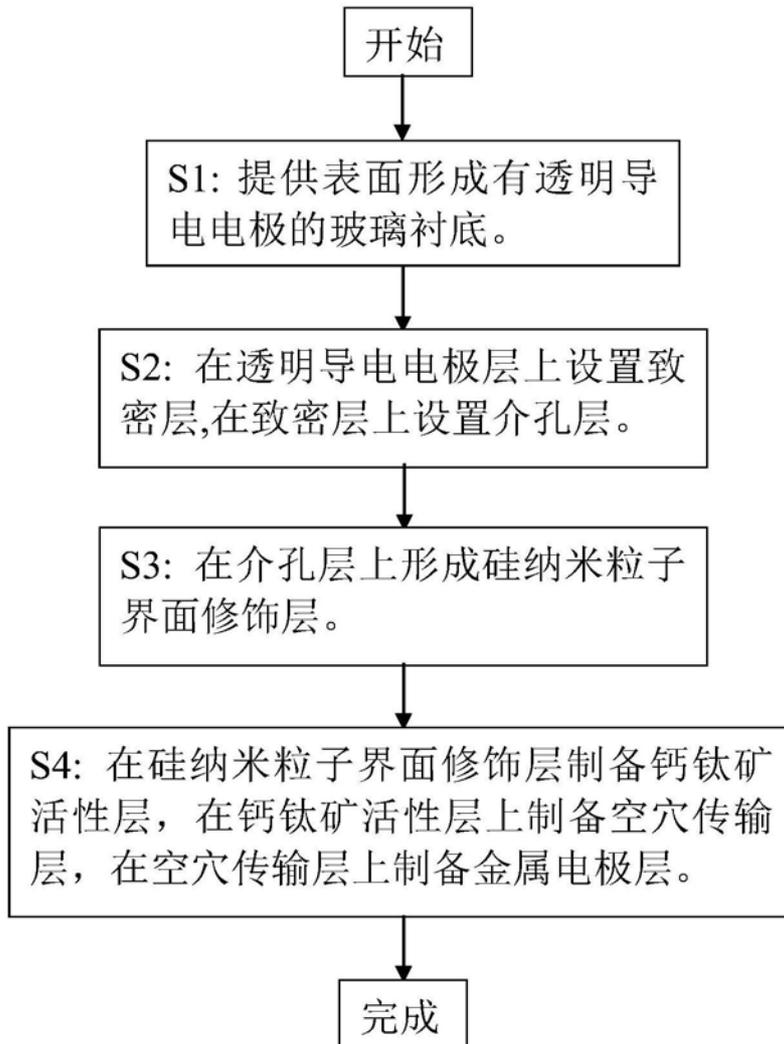


图2