



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105355724 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201510924100.8

审查员 丁光炜

(22)申请日 2015.12.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105355724 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(73)专利权人 宁波大学

地址 315211 浙江省宁波市镇海区风华路
818号

(72)发明人 胡子阳 诸跃进 徐洁 张科

(74)专利代理机构 宁波诚源专利事务所有限公
司 33102

代理人 袁忠卫

(51)Int.Cl.

H01L 31/18(2006.01)

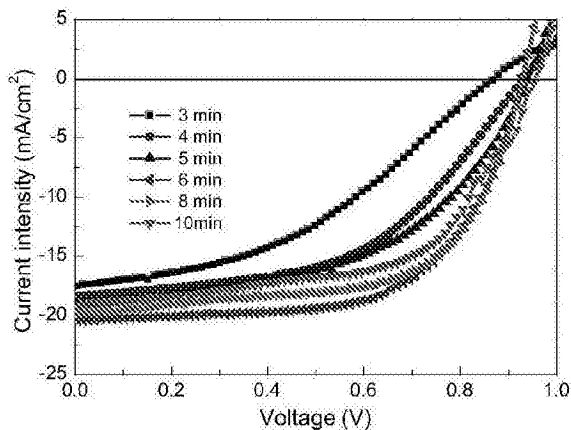
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种钙钛矿薄膜的热处理方法及其基于该技术制备太阳能电池的方法

(57)摘要

一种钙钛矿薄膜的热处理方法,其特征在于:采用微波对钙钛矿薄膜进行热处理,微波采用混模模式,频率为2.45GHz,微波功率为80~640w,处理时间为2.5~15分钟。本发明提供了一种全新的加热技术制备钙钛矿薄膜,采用微波加热方法来制备的钙钛矿薄膜,有效解决了传统的加热板和炉室加热方法耗时长、能量使用率低、接触加热不足的问题,不仅能大大缩减加热的时间、非接触加热,还能有效提高能量的使用效率,减小环境湿度对钙钛矿成膜的影响,而且基于此技术制备的钙钛矿太阳能的性能接近于与传统加热方式制备的太阳能电池的效率。



1. 一种太阳能电池的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 先利用旋涂或者蒸镀的方法制备获得电子传输层,覆盖在清洗过的具有导电层FTO的玻璃衬底上;

2) 按照1:2.5~3.5的摩尔比例将 $PbCl_2$ 和 CH_3NH_3I 混合于有机溶剂中,配置成质量浓度为35~45%的先驱物溶液,然后旋涂在 TiO_2 膜上,在空气中采用微波进行热处理,形成钙钛矿薄膜,微波功率80~640w,处理时间为2.5~15分钟;

3) 再在钙钛矿层上旋涂空穴传输层;

4) 最后采用蒸镀法蒸镀金属电极作为电池的背电极,完成钙钛矿电池的制备。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤1)的电子传输层的材料为 TiO_2 、 ZnO_2 、PCBM或C60;厚度为40-60nm。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤2)的 $PbCl_2$ 和 CH_3NH_3I 的摩尔比为1:3,先驱物溶液的质量浓度为40%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤2)的有机溶剂为二甲基甲酰胺溶液或者丁内酯溶液。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤2)的微波进行热处理的微波功率320W~560W,处理时间3~10分钟,微波采用混模模式,频率为2.45GHz。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤3)的空穴传输层为spiro-OMeTAD、P3HT和PTAA中的一种或者几种材料,厚度为20-500nm。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤4)的金属电极为Au电极或Ag电极,厚度为100-200nm。

一种钙钛矿薄膜的热处理方法及其基于该技术制备太阳能电池的方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,特别涉及一种微波加热处理钙钛矿薄膜的技术及其在太阳能电池中的应用。

背景技术

[0002] 随着全球化石能源的枯竭以及温室效应和环境污染日益加剧,清洁能源及低碳经济已经成为世界各国重要研究的课题。太阳能电池技术受到极大的关注。其中目前市面上的硅基太阳能电池由于制备工艺要求苛刻,导致利用成本居高不下,人们把目光转向低成本的太阳能电池材料和技术。新型薄膜太阳能电池由于低廉的成本和大面积的制备技术越来越受到人们的重视。具有钙钛矿型层状结构的有机金属材料作为一种高光吸收系数以及具有良好电学性能的材料,受到科研工作者的关注。近两年来基于钙钛矿材料的太阳能电池技术发展迅速。目前实验室里最高的钙钛矿电池的效率已经突破20%,完全达到了商业化的要求。

[0003] 目前实验室中使用最多,效率报道最高的钙钛矿电池使用的材料是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, ($0 < x < 3$)。但是此材料需要长时间的加热处理才能使钙钛矿溶液的先驱物转变成结晶的钙钛矿材料,由于加热时间长,为了防止湿度对钙钛矿薄膜生长的破坏,一般必须在保护气体环境中进行。钙钛矿先驱物溶液一般按照 $\text{PbCl}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:3$ 摩尔比例配置并溶于有机溶剂中。传统的加热板和恒温炉加热方式不仅耗时长而且能量使用率极低,并且需要提供直接的热接触加热。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的第一个技术问题是提供一种钙钛矿薄膜的热处理方法,采用微波加热,可实现钙钛矿薄膜快速,非接触加热。

[0005] 本发明所要解决的第二个技术问题是提供一种采用上述热处理方法来制备太阳能电池的方法。

[0006] 本发明解决上述第一个技术问题所采用的技术方案为:一种钙钛矿薄膜的热处理方法,其特征在于:采用微波对钙钛矿薄膜进行热处理,微波功率为80~640w,处理时间为2.5~15分钟。

[0007] 作为改进,所述钙钛矿薄膜的材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, ($0 < x < 3$),钙钛矿薄膜的先驱物溶液为 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 按照1:2.5~3.5摩尔配比溶液。

[0008] 作为优选,所述微波功率为320W~560W,处理时间3~10分钟。微波采用混模模式,频率为2.45GHz。优选微波功率为320W,处理时间6分钟。

[0009] 本发明解决上述第二个技术问题所采用的技术方案为:一种太阳能电池的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0010] 1) 先利用旋涂或者蒸镀制备电子传输层覆盖在清洗过的导电层FTO的玻璃衬底

上;

[0011] 2) 按照1:2.5~3.5的摩尔比例将 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 混合于有机溶剂中,配置成质量浓度为35~45%的先驱物溶液,然后旋涂在电子传输层膜上,在空气中采用微波进行热处理,形成钙钛矿薄膜,微波功率80~640w,处理时间为2.5~15分钟;

[0012] 3) 再在钙钛矿层上旋涂空穴传输层;

[0013] 4) 最后采用蒸镀法蒸镀金属电极作为电池的背电极,完成钙钛矿电池的制备。

[0014] 作为优选,所述步骤1)的电子传输层的材料为 TiO_2 、 ZnO_2 、PCBM或C60;厚度为40~60nm。

[0015] 作为优选,所述步骤2)的 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比为1:3,先驱物溶液的质量浓度为40%。

[0016] 优选地,所述步骤2)的有机溶剂为二甲基甲酰胺溶液或者丁内酯溶液;微波进行热处理的微波功率320W~560W,处理时间3~10分钟。微波采用混模模式,频率为2.45GHz。

[0017] 再优选,所述步骤3)的空穴传输层为sprio-OMeTAD、P3HT和PTAA中的一种或者几种材料,厚度为20~500nm。

[0018] 再优选,所述步骤4)的金属电极为Au电极或Ag电极,厚度为100~200nm。

[0019] 与现有技术相比,本发明的优点在于:提供了一种全新的加热技术制备钙钛矿薄膜,采用微波加热方法来制备的钙钛矿薄膜,有效解决了传统的加热板和炉室加热方法耗时长、能量使用率低、接触加热不足的问题,不仅能大大缩减加热的时间、非接触加热,还能有效提高能量的使用效率,减小环境湿度对钙钛矿成膜的影响,而且基于此技术制备的钙钛矿太阳能的性能接近于与传统加热方式制备的太阳能电池的效率。

附图说明

[0020] 图1(a)-图1(f)是本发明提供的在微波功率320W下,不同时间内钙钛矿薄膜的生长颜色变化趋势的光学形貌图;

[0021] 图2是本发明实施例2提供的在微波功率320W下,不同时间内制备的钙钛矿薄膜电池的电流电压曲线;

[0022] 图3是本发明实施例5提供的在空气中湿度60%下经不同加热方式处理后钙钛矿薄膜的J-V曲线图,其中微波处理(MRAC)、空气中传统加热处理(HAAC)、在手套箱氮气保护下传统加热处理(HAIA);

[0023] 图4是本发明实施例5提供的经不同加热方式处理后钙钛矿薄膜的吸收光谱图,其中(a)为空气中湿度60%下微波处理,(b)为空气中传统加热处理,(c)为在手套箱氮气保护下传统加热处理;

[0024] 图5是本发明实施例5提供的在空气中湿度60%下经不同加热方式处理的钙钛矿薄膜的X射线衍射图,其中微波处理(MRAC),空气中传统加热处理(HAAC),在手套箱氮气保护下传统加热处理(HAIA);

[0025] 图6是本发明实施例5提供的在空气中湿度60%下经不同加热方式处理后钙钛矿薄膜的表面扫描电镜测试图,其中(a)为空气中湿度60%下微波处理,(b)为空气中传统加热处理,(c)为在手套箱氮气保护下传统加热处理;

[0026] 图7是本发明提供的在微波功率320W下,不同的衬底的温度测试与时间的关系图。

具体实施方式

[0027] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0028] 实施例1

[0029] 首先,溶胶凝胶方法制备TiO₂胶体,旋涂在清洗过的导电层FTO的玻璃衬底上,然后500℃加热处理30min,得到致密的电子传输层TiO₂薄膜,厚度约为40nm。按照摩尔比例1:3将PbCl₂和CH₃NH₃I混合于丁内酯的溶液中,配置质量比为40%,然后旋涂在TiO₂膜上。在空气中微波功率80W,处理14分钟,微波采用混模模式,频率为2.45GHz,形成钙钛矿薄膜。再在钙钛矿层上旋涂掺杂的sprio-OMeTAD空穴传输层,厚度约为400nm,最后蒸镀Au电极,厚度约为100nm,完成钙钛矿电池的制备。得到效率为9.04%的光电转换效率,其它性能参数见附表1。

[0030] 实施例2

[0031] 首先,溶胶凝胶方法制备TiO₂胶体,旋涂在清洗过的导电层FTO的玻璃衬底上,然后500℃加热处理30min,得到致密的电子传输层TiO₂薄膜,厚度约为40nm。按照摩尔比例1:3将PbCl₂和CH₃NH₃I混合于dimethylformamide (DMF)的溶液中,配置质量比为40%,然后旋涂在TiO₂膜上。在空气中微波功率320W,分别处理3,4,5,6,8,10分钟,微波采用混模模式,频率为2.45GHz,形成钙钛矿薄膜。钙钛矿薄膜的颜色变化见附图1。再在钙钛矿层上旋涂掺杂的sprio-OMeTAD空穴传输层,厚度约为400nm,最后蒸镀Au电极,厚度约为120nm,完成钙钛矿电池的制备。在6分钟处理的钙钛矿电池得到的最高效率为10.29%,相应的电流电压曲线见附图2。

[0032] 实施例3

[0033] 首先,溶胶凝胶方法制备TiO₂胶体,旋涂在清洗过的导电层FTO的玻璃衬底上,然后500℃加热处理30min,得到致密的电子传输层TiO₂薄膜,厚度约为40nm。按照摩尔比例1:3将PbCl₂和CH₃NH₃I混合于丁内酯的溶液中,配置质量比为40%,然后旋涂在TiO₂膜上。在空气中微波功率480W,处理3分钟,微波采用混模模式,频率为2.45GHz,形成钙钛矿薄膜。再在钙钛矿层上旋涂掺杂的sprio-OMeTAD空穴传输层,厚度约为400nm,最后蒸镀Au电极,厚度约为120nm,完成钙钛矿电池的制备。得到效率效率为8.93%的光电转换效率,其它性能参数见表格1。

[0034] 实施例4

[0035] 首先,溶胶凝胶方法制备ZnO₂胶体,旋涂在清洗过的导电层FTO的玻璃衬底上,然后100℃加热处理30min,得到电子传输层ZnO₂薄膜,厚度约为50nm。按照摩尔比例1:3将PbCl₂和CH₃NH₃I混合于丁内酯的溶液中,配置质量比为40%,然后旋涂在ZnO₂薄膜上。在空气中微波功率560W,处理3分钟,微波采用混模模式,频率为2.45GHz,形成钙钛矿薄膜。再在钙钛矿层上旋涂掺杂的P3HT空穴传输层,厚度约为20nm,最后蒸镀Ag电极,厚度约为100nm,完成钙钛矿电池的制备。得到效率效率为6.59%的光电转换效率,其它性能参数见表格1。

[0036] 实施例5

[0037] 在空气湿度60%,微波条件:320W,6分钟的情况下,与传统加热的加热板加热90分钟处理,以及在手套箱中氮气保护传统加热的加热板加热90分钟处理下,制备的太阳能电池性能比较。空气中传统加热方法制备的电池开路电压(V_{oc})为0.82V,短路电流密度(J_{sc})

为 $9.71\text{mA}/\text{cm}^2$,填充因子(FF)为0.65,光电转换效率(PCE)为5.18%,微波技术制备电池 $\text{PCE}=10.29\%$, $V_{\text{oc}}=0.92\text{V}$, $J_{\text{sc}}=19.98\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF}=0.56$ 。传统加热在手套箱中制备的电池 $\text{PCE}=11.08\%$, $V_{\text{oc}}=0.92\text{V}$, $J_{\text{sc}}=20.07\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF}=0.60$ 。附图3为三个条件下获得的电池最高性能的电位电压曲线。附图4为三个条件下获得的吸收光谱,附图5为三个条件下生成的钙钛矿的X射线谱,附图6为三个条件下生成的钙钛矿薄膜的扫描电镜表面形貌。

[0038] 表格1.在不同时间使用微波功率不同的情况下,处理后的钙钛矿薄膜电池的性能参数。

[0039]

Power (W)	Time (min)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
80	14	17.71	0.92	55.5%	9.04
160	10	18.74	0.85	49.5%	7.89
240	8	18.74	0.83	57.9%	9.00
320	5	20.51	0.90	48.3%	8.93
400	4	18.43	0.88	50.5%	8.20
480	3	17.64	0.89	50.6%	7.94
560	3	16.91	0.83	46.9%	6.59
640	2.5	18.79	0.89	47.0%	7.87

[0040] 从上述具体的实施例的太阳电池的光电转换效率结果可知,微波的功率和时间的调节都会影响电池的最终效率。通过合理的选择时间(6分钟)和功率(320W)。本发明的太阳电池的光电转换效率达到10.29%,接近在手套箱中氮气保护下传统加热板加热90分钟的电池效率(11.08%),远远大于在传统方式下加热的电池效率(5.18%)。由此可见本发明的微波处理技术在钙钛矿薄膜电池中的实用价值。

[0041] 虽然关于示例实施例及其优点已经详细说明,应当理解在不脱离本发明的精神和所附权利要求限定的保护范围的情况下,可以对这些实施例进行各种变化、替换和修改。对于其他例子,本领域的普通技术人员应当容易理解在保持本发明保护范围内的同时,工艺步骤的次序可以变化。

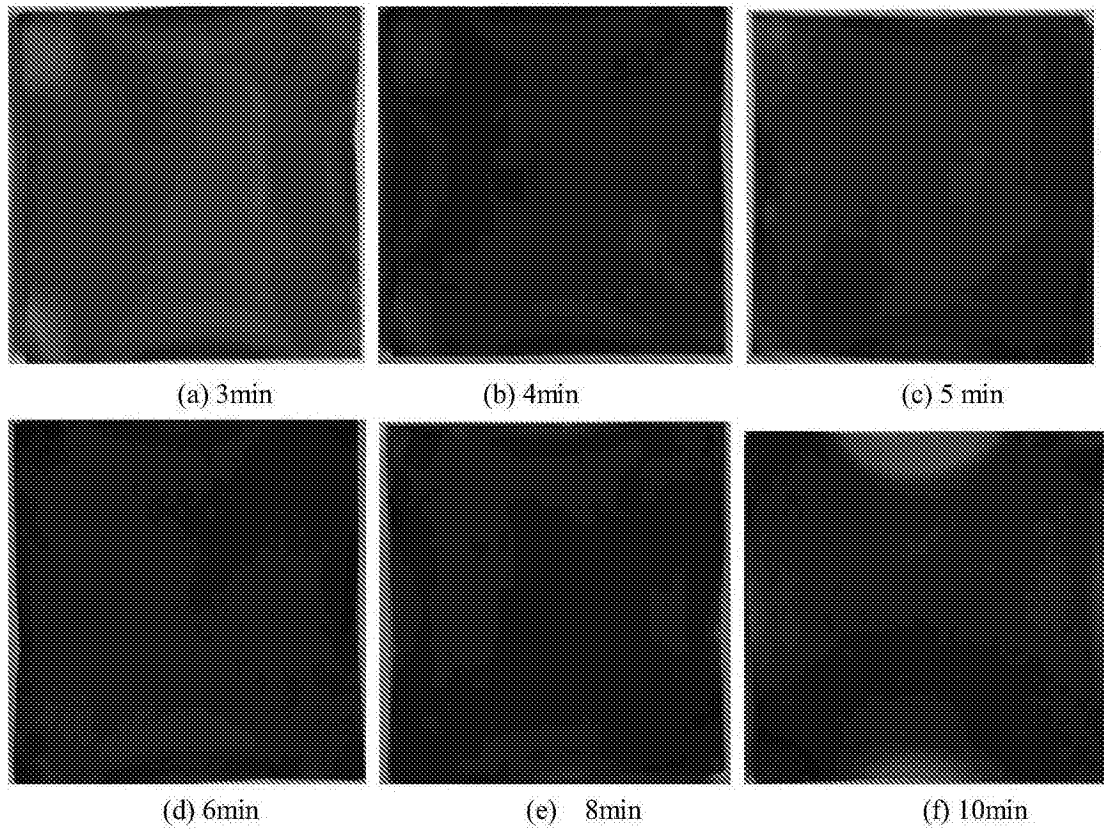


图1

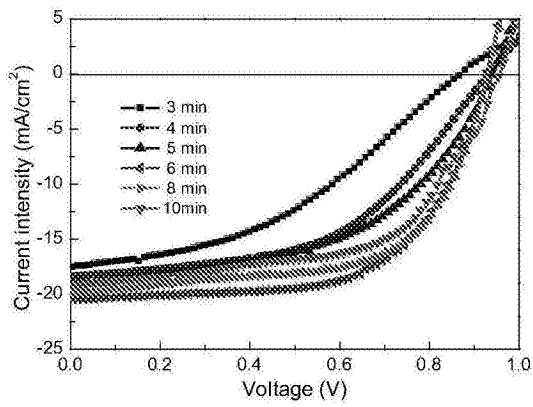


图2

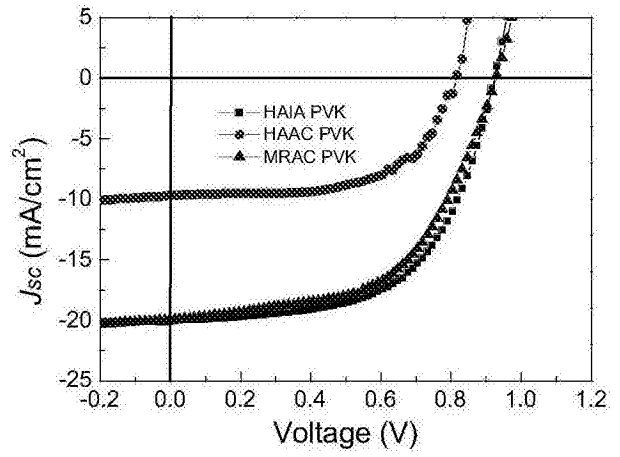


图3

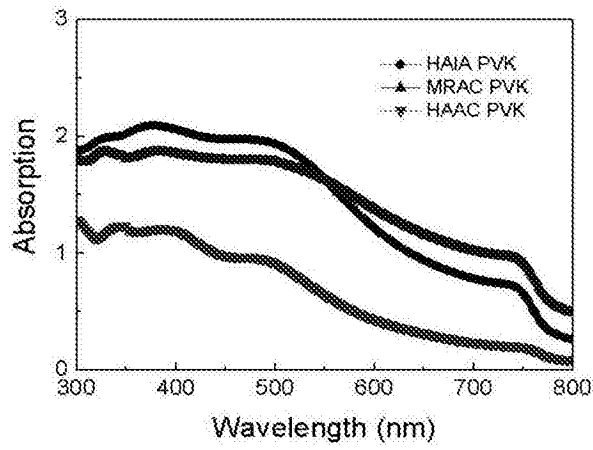


图4

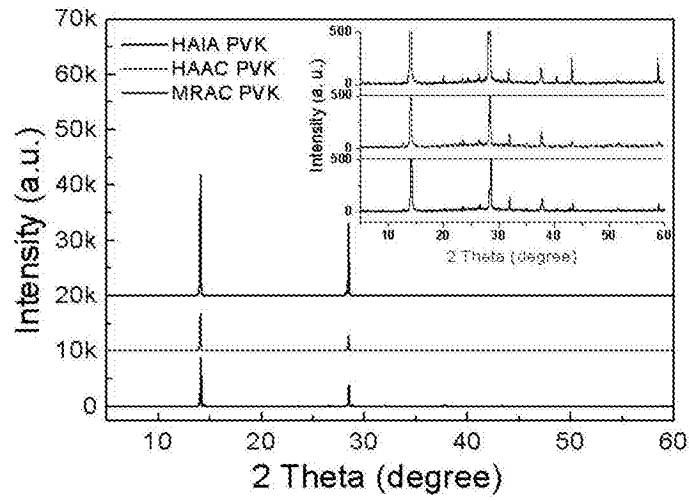


图5

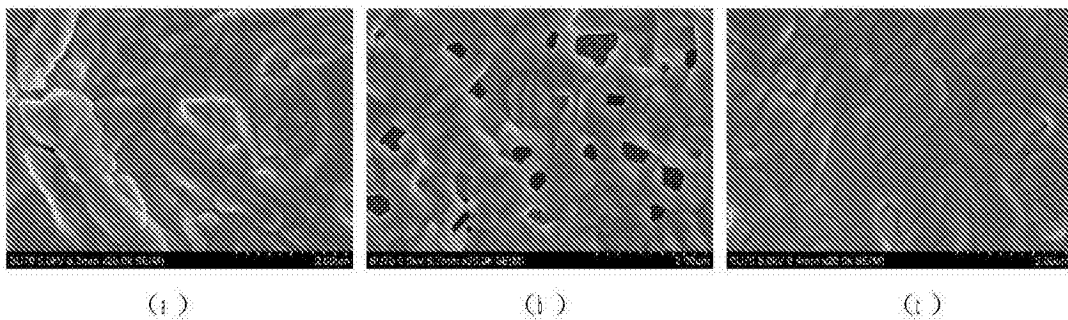


图6

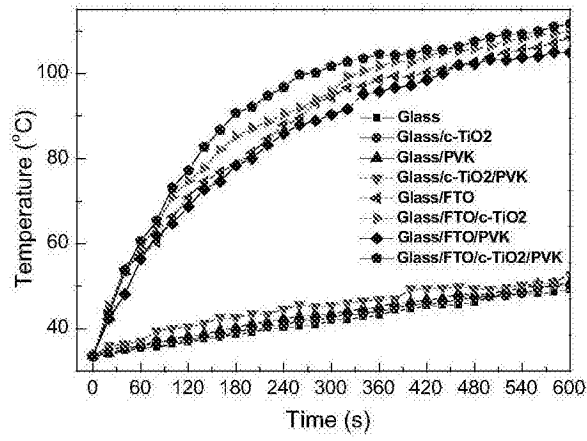


图7