



## (12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 210129523 U

(45)授权公告日 2020.03.06

(21)申请号 201920970530.7

(22)申请日 2019.06.26

(73)专利权人 西交利物浦大学

地址 215000 江苏省苏州市工业园区仁爱  
路111号

(72)发明人 耿显葳 赵春 赵策洲 杨莉  
尹力

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103

代理人 范晴 吴音

(51)Int.Cl.

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

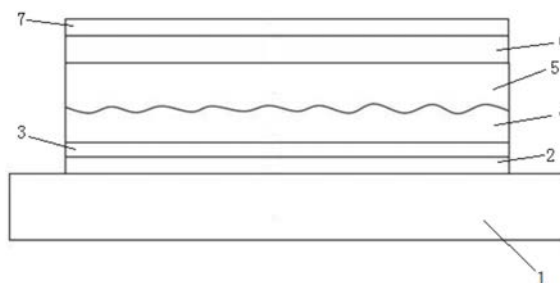
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

### (54)实用新型名称

一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池

### (57)摘要

本实用新型一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池,自下而上包括基片、导电层、 $\text{TiO}_2$ 致密层、 $\text{TiO}_2$ 介孔层、氟和铷掺杂钙钛矿吸光层、空穴传输层和对电极;所述氟和铷掺杂钙钛矿吸光层材料为 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBrI}_{2-y}\text{F}_y$ , $x$ 为0-0.05, $y$ 为0-0.3,厚度为300-500nm。本案有利于提升吸光层的光谱吸收性能和电池的整体效率;电池性能衰减速度大幅度降低;有利于激子的解离和电荷的传输,并且在后期电池衰减中相对稳定;无封装情况下,可以在较高水氧含量中使用,其本征稳定性很好。



1. 一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池,其特征在于:自下而上包括基片、导电层、 $\text{TiO}_2$ 致密层、 $\text{TiO}_2$ 介孔层、氟和铷掺杂钙钛矿吸光层、空穴传输层和对电极;所述氟和铷掺杂钙钛矿吸光层材料为 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBrI}_{2-y}\text{F}_y$ , $x$ 为0-0.05, $y$ 为0-0.3,厚度为300-500nm。

2. 根据权利要求1所述的一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池,其特征在于:所述 $\text{TiO}_2$ 介孔层设置于 $\text{TiO}_2$ 致密层上方; $\text{TiO}_2$ 致密层厚度为25-50nm, $\text{TiO}_2$ 介孔层厚度为200-300nm。

3. 根据权利要求1所述的一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池,其特征在于:所述空穴传输层为2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴的空穴传输层;空穴传输层厚度为100-250nm。

4. 根据权利要求1所述的一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池,其特征在于:所述导电层为掺杂氟的 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃层。

5. 根据权利要求1所述的一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池,其特征在于:所述对电极为Ag材质顶电极,厚度为50-100nm。

## 一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池

### 技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种太阳能电池领域,具体是一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池及制备方法。

### 背景技术

[0002] 科学界对钙钛矿太阳能电池的集中研究已有十年之久,此类太阳能电池不断得到改进逐渐替代硅太阳能电池。然而,以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为基本结构的有机钙钛矿太阳能电池的效率不高,并且稳定性较差,因此此类太阳能电池的改进空间依然巨大。最近几年,人们展开了对基于用 $\text{Cs}^+$ 替换 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 的 $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ 无机钙钛矿太阳能电池体系的研究。这种太阳能电池相对有机体系,稳定性大大增加。因而很有利于推动太阳能电池商业化应用的进程,充分利用太阳能这种清洁能源,实现对自然环境的有效保护。

[0003] 虽然无机钙钛矿太阳能电池的稳定性相对较好,但在不对电池进行封装,有氧气和水分的情况下,效率衰减还是较快,离商业化应用还有一段距离。通过对钙钛矿层元素的掺杂,来进一步提升电池的稳定性,依然是研究者的议题。

[0004] 在钙钛矿 $\text{ABX}_3$ 结构中,X卤素为Cl、Br、I已经被应用的较多,A阳离子在无机体系中主要为Cs。无机钙钛矿太阳能电池的最大问题是,相对有机体系,光电转化效率较低;并且,无封装情况下,稳定性可以进一步提升。因此需要在A和X中,寻找合适的元素进行一定比例的掺杂,解决上述问题。

### 实用新型内容

[0005] 本实用新型目的是:提供一种综合性能优异,性能稳定的氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池。

[0006] 本实用新型的技术方案是:一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池,自下而上包括基片、导电层、 $\text{TiO}_2$ 致密层、 $\text{TiO}_2$ 介孔层、氟和铷掺杂钙钛矿吸光层、空穴传输层和对电极;所述氟和铷掺杂钙钛矿吸光层材料为 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBrI}_{2-y}\text{F}_y$ ,x为0-0.05,y为0-0.3,厚度为300-500nm。

[0007] 优选的,所述 $\text{TiO}_2$ 介孔层设置于 $\text{TiO}_2$ 致密层上方; $\text{TiO}_2$ 致密层厚度为25-50nm, $\text{TiO}_2$ 介孔层厚度为200-300nm。

[0008] 优选的,所述空穴传输层为2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴的空穴传输层;空穴传输层厚度为100-250nm。

[0009] 优选的,所述导电层为掺杂氟的 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃层,称为FTO导电层。

[0010] 优选的,所述对电极为Ag材质顶电极,厚度为50-100nm。

[0011] 一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池的制备方法,具体制备步骤包括:

[0012] A. 导电层的制备:

[0013] 基片为透明玻璃;在基片上通过激光蚀刻形成导电层;

[0014] B.  $\text{TiO}_2$ 致密层和 $\text{TiO}_2$ 介孔层的制备:

[0015] b1、TiO<sub>2</sub>致密层的制备:首先用去离子水、丙酮以及乙醇依次超声清洗导电层,然后进行UV臭氧处理15-25min;接着采用喷雾热解法,在400-500℃下将二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯溶解于无水乙醇中得到的致密层前驱体溶液,浓度0.3-0.5mol/L;沉积在导电层上,形成20-40nm厚的TiO<sub>2</sub>致密层;

[0016] b2、TiO<sub>2</sub>介孔层的制备;在TiO<sub>2</sub>致密层上以3000-5000rpm的转速旋涂稀释的介孔层前驱体溶液;所述介孔层前驱体溶液为二氧化钛浆料,时间为10-30s,400-500℃下退火20-35min,得到200-300nm厚的TiO<sub>2</sub>介孔层;所述介孔层前驱体溶液采用无水乙醇稀释,稀释到介孔层前驱体溶液体积占比为30-50%;

[0017] b3、TiO<sub>2</sub>致密层和TiO<sub>2</sub>介孔层的制备之后,在50-80℃下用0.02-0.04mol/L的TiCl<sub>4</sub>溶液浸泡10-30min以改善TiO<sub>2</sub>介孔结构,然后300-600℃再次退火10-45min;

[0018] C. 氟和铷掺杂钙钛矿吸光层的制备;

[0019] 以CsPbI<sub>2</sub>Br无机体系为基础,将CsBr、PbI<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>和RbI溶于二甲基亚砷和无水N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中,制备得到含氟和铷的掺杂的吸光层前驱体溶液;掺杂的吸光层前驱体溶液需要滴加HI,并且磁搅处理;将掺杂的吸光层前驱体溶液滴到TiO<sub>2</sub>介孔层上,采用一步旋涂法在TiO<sub>2</sub>介孔层上生长得到氟和铷掺杂钙钛矿吸光层;

[0020] 吸光层前驱体溶液的浓度为0.6-1.0mol/L;CsBr、PbI<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>的化学计量比为1:1:0.2:1.7:0.3、2:1.5:0.5或2:1.3:0.7;RbI的化学计量比占总组分的1-5%;无水N,N-二甲基甲酰胺与二甲基亚砷的体积比为8:2-5:5;

[0021] D. 空穴传输层的制备;

[0022] 在形成氟和铷掺杂钙钛矿吸光层后冷却至室温,再以2500-5000rpm的转速旋涂混合有50-80mmol 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴、5-10mmol 双三氟甲烷磺酰亚胺锂和30-60mmol磷酸三丁酯的氯苯溶液15-30s,制得空穴传输层;

[0023] E. 对电极的制备;

[0024] 在 $1 \times 10^{-4}$ - $8 \times 10^{-4}$ Pa真空条件下在空穴传输层上热蒸镀得到50-80nm厚的Ag顶电极;完成太阳能电池的制备。

[0025] 优选的,所述吸光层驱体溶液中滴加的HI的量为20-40ul,浓度为40-57wt%;在室温下磁搅时间为6-12h。

[0026] 优选的,所述一步旋涂法中的旋涂转速为1500-3000rpm,时间为20-35s;退火温度为90-170℃,时间为10-25min。

[0027] 本实用新型的优点是:

[0028] 1) 在钙钛矿吸光层中掺杂铷离子,有利于提升吸光层的光谱吸收性能和电池的整体效率;相比于无机体系CsPbI<sub>2</sub>Br的钙钛矿太阳能电池,制备时吸光层的成膜结晶度更好,大幅度减少表面孔隙;

[0029] 2) 在钙钛矿吸光层中掺杂氟离子,根据容忍因子的计算结果,可以使CsPbI<sub>2</sub>Br太阳能电池中吸光层晶体结构稳定性更好,从而电池性能衰减速度大幅度降低;在一开始就形成 $\alpha$ -/ $\delta$ 相异质结,有利于激子的解离和电荷的传输,并且在后期电池衰减中相对稳定;

[0030] 3) 此铷和铯掺杂的太阳能电池,因其本征稳定性很好,在20%相对湿度的环境中使用,10天后能保持70%的初始光电转化效率,有利于商业化的使用;

[0031] 4) 此类掺杂的无机太阳能电池的综合性能优异;开路电压1.0-1.2V,短路电流密

度 $15\text{--}18\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ ,填充因子 $0.6\text{--}0.8$ ,光电转化效率为 $12\%\text{--}14\%$ ;无封装情况下,可以在较高水氧含量中使用。

## 附图说明

[0032] 下面结合附图及实施例对本实用新型作进一步描述:

[0033] 图1为本案所述的一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池的结构示意图;

[0034] 图2为本案所述的一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池在20%相对湿度下室温时光电转化效率性能图;

[0035] 其中:1、基片;2、导电层;3、 $\text{TiO}_2$ 致密层;4、 $\text{TiO}_2$ 介孔层;5、氟和铷掺杂钙钛矿吸光层;6、空穴传输层;7、对电极。

## 具体实施方式

[0036] 实施例:

[0037] 如附图1-2所示,一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池,自下而上包括基片1、导电层2、 $\text{TiO}_2$ 致密层3、 $\text{TiO}_2$ 介孔层4、氟和铷掺杂钙钛矿吸光层5、空穴传输层6和对电极7;所述氟和铷掺杂钙钛矿吸光层5材料为 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_{1-y}\text{F}_y$ , $x$ 为 $0\text{--}0.05$ , $y$ 为 $0\text{--}0.3$ ,厚度为 $400\text{nm}$ ;底部基片1为玻璃基片,导电层2为掺杂氟的 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃层,称为FTO导电层;基片1顶面上设有宽度比基片略窄的FTO导电层,FTO导电层的长度与基片1一致,FTO导电层顶面上设置有 $\text{TiO}_2$ 致密层3和 $\text{TiO}_2$ 介孔层4; $\text{TiO}_2$ 介孔层4铺满于设置于 $\text{TiO}_2$ 致密层3上方; $\text{TiO}_2$ 致密层3厚度为 $30\text{nm}$ , $\text{TiO}_2$ 介孔层4厚度为 $250\text{nm}$ 。所述 $\text{TiO}_2$ 介孔层4顶面上设有氟和铷掺杂钙钛矿吸光层5,氟和铷掺杂钙钛矿吸光层5顶面上设有空穴传输层6,空穴传输层6顶面上设有对电极7。所述空穴传输层6为2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(称为spiro-OMeTAD)的空穴传输层;空穴传输层厚度为 $150\text{nm}$ 。所述对电极为Ag材质顶电极,厚度为 $60\text{nm}$ 。

[0038] 一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池的制备方法,具体制备步骤包括:

[0039] A、导电层的制备:

[0040] 基片为透明玻璃,厚度为 $2.2\text{mm}$ ;在基片上通过激光蚀刻形成掺杂氟的 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃层,制得导电玻璃;

[0041] B、 $\text{TiO}_2$ 致密层和 $\text{TiO}_2$ 介孔层的制备:

[0042] b1、 $\text{TiO}_2$ 致密层的制备:首先用去离子水、丙酮以及乙醇依次超声清洗FTO导电层,然后进行UV臭氧处理 $20\text{min}$ ;接着采用喷雾热解法,在 $450^\circ\text{C}$ 下将二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯溶解于无水乙醇中得到的致密层前驱体溶液,浓度为 $0.46\text{mol/L}$ ;沉积在FTO导电层上,形成 $30\text{nm}$ 厚的 $\text{TiO}_2$ 致密层;

[0043] b2、 $\text{TiO}_2$ 介孔层的制备:在 $\text{TiO}_2$ 致密层上以 $4000\text{rpm}$ 的转速旋涂稀释的介孔层前驱体溶液;所述介孔层前驱体溶液用无水乙醇稀释到体积占比为 $40\%$ ;所述介孔层前驱体溶液为Dyesol二氧化钛浆料18 NR-T,时间为 $20\text{s}$ , $500^\circ\text{C}$ 下退火 $30\text{min}$ ,得到 $250\text{nm}$ 厚的 $\text{TiO}_2$ 介孔层;

[0044] b3、 $\text{TiO}_2$ 致密层和 $\text{TiO}_2$ 介孔层的制备之后,在 $70^\circ\text{C}$ 下用 $0.03\text{mol/L}$ 的 $\text{TiCl}_4$ 溶液浸泡 $20\text{min}$ 以改善 $\text{TiO}_2$ 介孔结构,然后 $500^\circ\text{C}$ 再次退火 $30\text{min}$ ;

[0045] C、氟和铷掺杂钙钛矿吸光层的制备；

[0046] 以CsPbI<sub>2</sub>Br无机体系为基础，将CsBr、PbI<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>和RbI溶于二甲基亚砷(称为DMSO)和无水N,N-二甲基甲酰胺(称为DMF)的混合溶液中，制备得到含氟和铷的掺杂的吸光层前驱体溶液；掺杂的吸光层前驱体溶液需要滴加少量HI，并且磁搅处理；将掺杂的吸光层前驱体溶液滴到TiO<sub>2</sub>介孔层上，采用一步旋涂法在TiO<sub>2</sub>介孔层上生长得到氟和铷掺杂钙钛矿吸光层；

[0047] 掺杂的吸光层前驱体溶液的浓度为0.8mol/L；CsBr、PbI<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>的化学计量比为2:1.5:0.5；RbI的化学计量比占总组分的1-5%。无水DMF与DMSO的体积比为7:3；

[0048] 所述掺杂的吸光层前驱体溶液中滴加的HI的量为33μl，浓度为57wt%；在室温下磁搅时间为12h；

[0049] 所述一步旋涂法中的旋涂转速为2000rpm，时间为20-35s；退火温度为150℃，时间为20min；

[0050] D、空穴传输层的制备；

[0051] 在形成氟和铷掺杂钙钛矿吸光层后冷却至室温，再以4000rpm的转速旋涂混合有68mmol spiro0-MeTAD、9mmol Li-TFSI和55mmol磷酸三丁酯(称为TBP)的氯苯溶液20s，制得空穴传输层；

[0052] E、对电极的制备；

[0053] 在 $7 \times 10^{-4}$ Pa以下高真空条件下在空穴传输层上热蒸镀得到50-80nm厚的Ag顶电极；完成太阳能电池的制备。

[0054] 将本案的一种氟和铷掺杂钙钛矿太阳能电池置于AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>光照条件下，用Keithley 2400测试电池的J-V性能，得到太阳能电池的开路电压为1.1V，短路电流密度为14.5mA·cm<sup>2</sup>，填充因子为0.69，光电转化效率为13.8%；如图2所示，同时具有氟和铷掺杂的钙钛矿太阳能电池综合性能最好，其效率最高，略高于只有氟掺杂的电池，而稳定性明显高于没有掺杂的无机体系电池；此类掺杂无机太阳能电池有利于商业化的应用。

[0055] 上述实施例仅例示性说明本实用新型的原理及其功效，而非用于限制本实用新型。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本实用新型的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本实用新型的所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本实用新型的权利要求所涵盖。

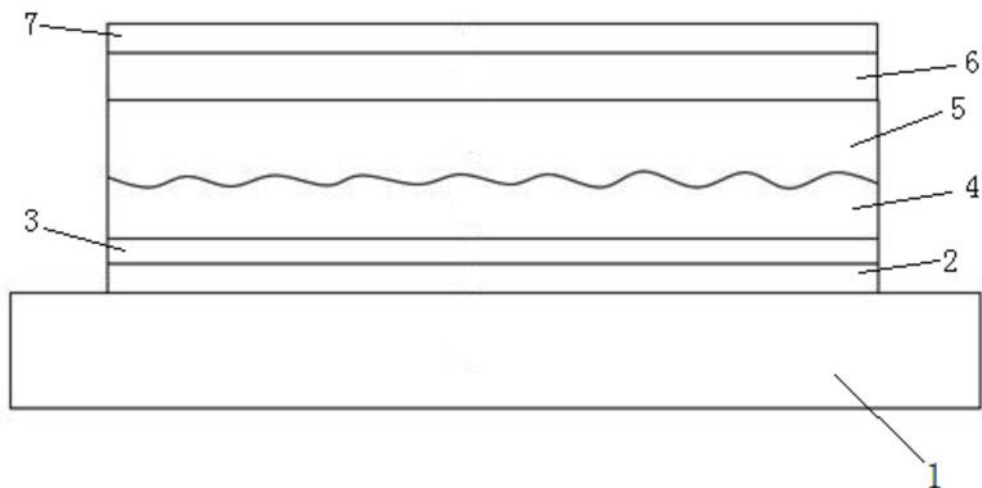


图1

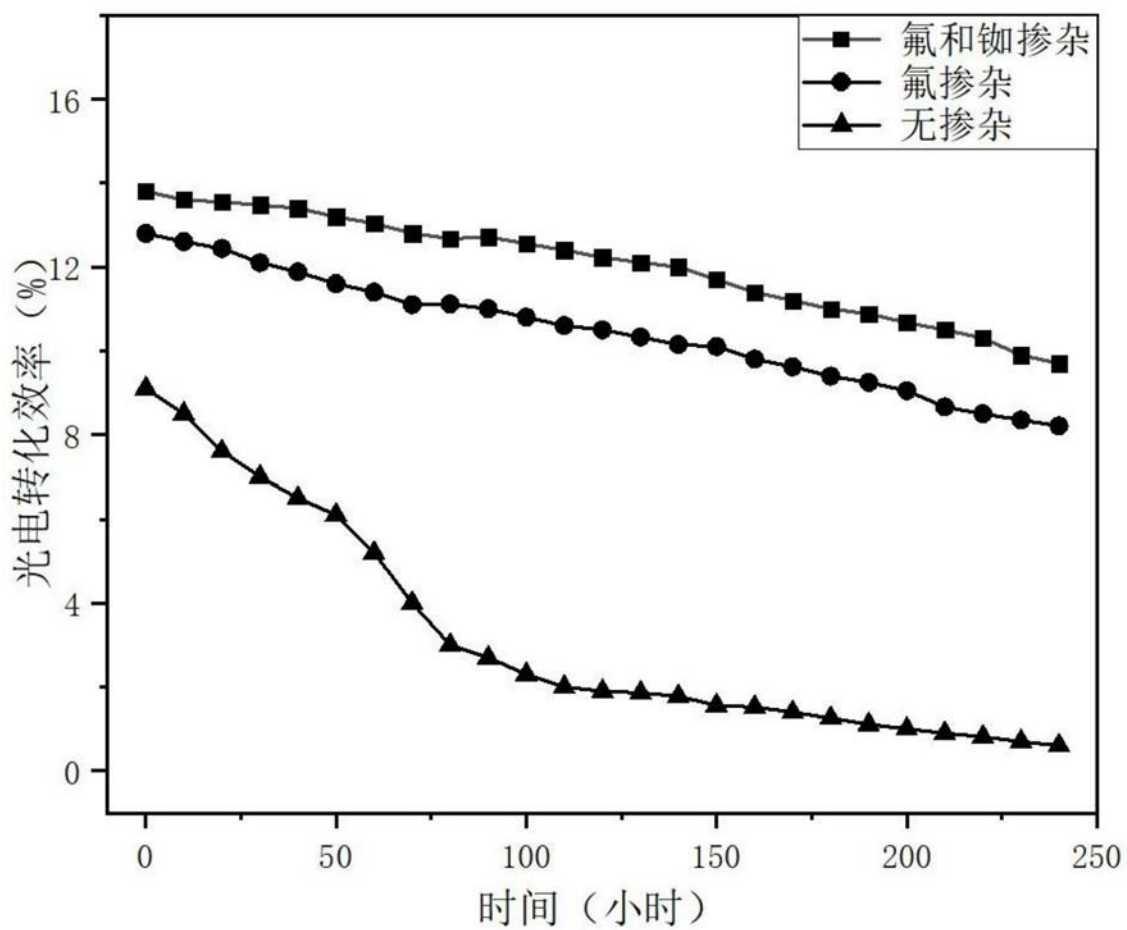


图2