



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 206313736 U

(45)授权公告日 2017.07.07

(21)申请号 201621409780.6

(22)申请日 2016.12.21

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所  
地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路2019号

(72)发明人 杨迎国 阴广志 冯尚蕾 顾月良  
季庚午 张晓楠 程振东 苏圳煌  
高兴宇

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司  
31002  
代理人 邓琪 宋丽荣

(51) Int. Cl.  
H02S 50/10(2014.01)  
H02S 50/15(2014.01)

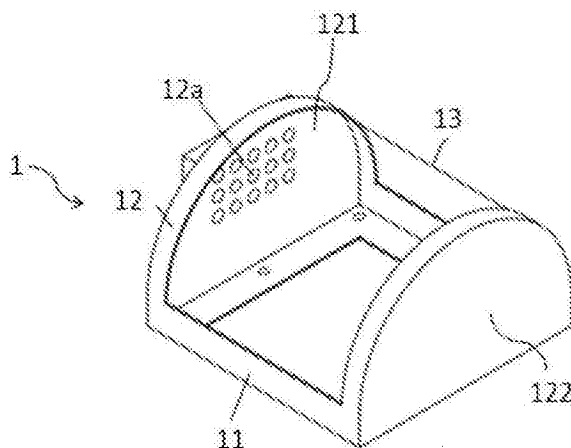
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)实用新型名称

一种钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置

(57)摘要

本实用新型涉及一种钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置,窗口膜为透明开普敦薄膜,其与底框和侧板连接;与密封罩连接限定密闭空间的底座;底板的内部具有空腔,底板的侧壁上具有与空腔连通的冷却水入口和冷却水出口;底板上设置有与密闭空间连通的气体入口和气体出口;底板通过连接板固定安装在同步辐射X射线衍射仪上;加热台嵌套在底板的中心位置,钙钛矿太阳能电池设置于加热台的顶表面上;加热台的中心设置有供太阳光或模拟太阳光通过的透光孔;探针的固定端通过探针座安装于底板上,探针的自由端与太阳能电池的顶表面紧密接触。根据本实用新型的钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置,在同步辐射X射线衍射仪进行原位表征。



1. 一种钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置,其特征在于,包括:

密封罩,其包括底框、罩体和窗口膜;罩体由两块侧板组成,这两块侧板分别垂直于底框所在的平面并相对设置,窗口膜的两端直接与底框连接,窗口膜的两侧直接与侧板连接,该窗口膜为透明开普敦薄膜;

与该密封罩固定连接并限定一个密闭空间的底座,其包括底板、连接板、加热台和探针;底板的内部具有空腔,底板的侧壁上具有冷却水入口和冷却水出口,该冷却水入口和冷却水出口与该空腔连通;底板上设置有气体入口和气体出口,该气体入口和气体出口与该密闭空间连通;该底板通过该连接板固定安装在同步辐射X射线衍射仪上;加热台嵌套在底板的中心位置,钙钛矿太阳能电池设置于该加热台的顶表面上;加热台的中心设置有供太阳光或模拟太阳光通过的通光孔;探针的固定端通过探针座安装于底板上,探针的自由端与钙钛矿太阳能电池的顶表面紧密接触以实现电池光电信号的收集。

2. 根据权利要求1所述的原位实时同步观测装置,其特征在于,底框为矩形框,底板为矩形板。

3. 根据权利要求1所述的原位实时同步观测装置,其特征在于,底框和罩体一体成型。

4. 根据权利要求1所述的原位实时同步观测装置,其特征在于,罩体的内侧壁上固定设置有湿度传感器。

5. 根据权利要求1所述的原位实时同步观测装置,其特征在于,底框和底板之间设置有密封圈。

6. 根据权利要求1所述的原位实时同步观测装置,其特征在于,加热台为直径为4cm的圆台。

7. 根据权利要求1所述的原位实时同步观测装置,其特征在于,通光孔的底部用光学玻璃密封。

8. 根据权利要求1所述的原位实时同步观测装置,其特征在于,通光孔的直径为5mm。

9. 根据权利要求1所述的原位实时同步观测装置,其特征在于,该原位实时同步观测装置进一步包括设置于通光孔前方的Oriel太阳光模拟器。

## 一种钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置

### 技术领域

[0001] 本实用新型涉及钙钛矿太阳能电池的环境工作稳定性与薄膜微结构研究,更具体地涉及一种钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置。

### 背景技术

[0002] 能源在民生经济与国土安全中具有特别重要的战略地位。我国目前能源供需矛盾尖锐,结构不合理;能源利用效率低;造成严重的环境污染,例如近年来困扰我国多数地区的雾霾问题。近些年各国政府与研究机构都把目光聚焦于绿色环保可再生能源——太阳能的开发和利用。各种太阳能电池如商业化单晶硅太阳能、CdTe和CIGS基新型太阳能电池、染料敏化太阳能电池、量子点太阳能电池以及有机薄膜太阳能电池器件得到长足的发展。近年,钙钛矿太阳能电池受到越来越多的关注,主要是由于其优异的性能,如理想光学吸收、较长的载流子传输距离(一般可以达到100nm以上,甚至可以超过1微米)、实验转化效率高22%左右、器件制作工艺简单以及理论转换效率可以达到50%以上等。因而美国《科学》杂志将钙钛矿太阳能电池技术选为2013年度十大科技突破之一。

[0003] 基于目前钙钛矿太阳能电池的研究报道,绝大多数工作主要集中在如何提高器件的光电转换效率方面,如通过使用不同构造的阳极/阴极、电子/空穴传输层、改善制备方法、发展新型钙钛矿前驱体材料来提高器件的光电转换效率。尽管钙钛矿太阳能电池近几年发展迅速,器件效率已达很高,但由于研究时间尚短,仍存在诸多问题亟待解决。其中重要的是器件对光、热等环境因素非常敏感和器件制备良率较低,这大大降低了钙钛矿太阳能电池工作稳定性,限制了钙钛矿太阳能电池的产业化广泛发展。例如,高效率器件的制备及测试都需要在氮气手套箱中完成,在空气中测试器件其转换效率短时间内(数分钟或数小时)衰减的很快,其原因是与钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 和有机材料分别对空气中的活性分子如水和氧气的反应有关。一般认为钙钛矿晶体结构遇水易分解、低温易升华产生的结构降解所致。因此,急需深入展开钙钛矿太阳能电池工作稳定性及其性能退化机制方面的研究。

[0004] 然而,要想明确水汽和光热对钙钛矿太阳能电池器件稳定性方面的影响,对探测技术手段是很大的挑战。例如近期Huang等人在Nature Materials上报道的通过光学显微镜原位实时观测到钙钛矿太阳能电池工作中的薄膜形貌变化,间接证明离子移动引起钙钛矿太阳能电池可转换的光伏效应,但是离子迁移的种类以及迁移对整体材料的微观结构影响还没有深入研究,而且常规实验表征手段也很难解决这一问题。

### 实用新型内容

[0005] 为了解决上述现有技术存在的无法原位研究钙钛矿太阳能电池的环境工作稳定性与薄膜微结构的问题,本实用新型旨在提供一种钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置。

[0006] 本实用新型所述的钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置,包括:密封罩,其包括底框、罩体和窗口膜;罩体由两块侧板组成,这两块侧板分别垂直于底框所在的平面并

相对设置,窗口膜的两端直接与底框连接,窗口膜的两侧直接与侧板连接,该窗口膜为透明开普敦薄膜;与该密封罩固定连接并限定一个密闭空间的底座,其包括底板、连接板、加热台和探针;底板的内部具有空腔,底板的侧壁上具有冷却水入口和冷却水出口,该冷却水入口和冷却水出口与该空腔连通;底板上设置有气体入口和气体出口,该气体入口和气体出口与该密闭空间连通;该底板通过该连接板固定安装在同步辐射X射线衍射仪上;加热台嵌套在底板的中心位置,钙钛矿太阳能电池设置于该加热台的顶表面上;加热台的中心设置有供太阳光或模拟太阳光通过的通光孔;探针的固定端通过探针座安装于底板上,探针的自由端与钙钛矿太阳能电池的顶表面紧密接触以实现电池光电信号的收集。

[0007] 底框为矩形框,底板为矩形板。

[0008] 底框和罩体一体成型。

[0009] 罩体的内侧壁上固定设置有湿度传感器。

[0010] 底框和底板之间设置有密封圈。

[0011] 加热台为直径为4cm的圆台。

[0012] 通光孔的底部用光学玻璃密封。

[0013] 通光孔的直径为5mm。

[0014] 该原位实时同步观测装置进一步包括设置于通光孔前方的Oriel太阳光模拟器。

[0015] 根据本实用新型所述的钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置,基于同步辐射的表征技术,利用第三代同步辐射光源具有通量高、准直性好、分辨率高等优点,从而在同步辐射X射线衍射仪进行原位表征,得到钙钛矿太阳能电池在各个重要过程中的结构和性质等的实时变化。例如通过同步辐射掠入射X射线衍射(GIXRD)和X射线小角散射(GISAXS)结合二维面探测器MarCCD可以快速无损伤的收集到钙钛矿太阳能电池的二维衍射结构信息和微观形貌散射信息,全面实时探测钙钛矿太阳能电池的微结构、孔径大小和分布、薄膜覆盖率、纳米形貌等信息。总之,本实用新型利用基于同步辐射的X射线衍射技术,搭建同步辐射原位装置,从而可进行原位研究平面异结型钙钛矿太阳能电池工作中的钙钛矿薄膜材料微结构与器件性能的构效关系。研究表明,钙钛矿结构在温度或湿度较高的环境下,其晶格易被破坏而导致材料的分解,非常小的晶格膨胀或畸变都会使得材料的对称性和结构稳定性大幅降低。

## 附图说明

[0016] 图1是根据本实用新型的钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置的密封罩的结构示意图;

[0017] 图2是根据本实用新型的钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置的底座的结构示意图;

[0018] 图3是钙钛矿(110)衍射峰附近的一维衍射谱,内插图(\*)衍射峰的放大图;

[0019] 图4是环境湿度实验前后的钙钛矿太阳能电池性能的变化对比。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合附图,给出本实用新型的较佳实施例,并予以详细描述。

[0021] 根据本实用新型的钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置包括彼此连接的

密封罩和底座,从而在密封罩和底座之间限定一个密闭空间。

[0022] 如图1所示,该密封罩1包括底框11、罩体12和窗口膜13。其中,底框11为矩形框。罩体12由两块半圆形侧板121,122组成,这两块半圆形侧板121,122分别垂直于底框11所在的平面,并且分别设置于矩形框的对边上。窗口膜13为拱形膜,其两端直接与矩形框的另两条对边连接,其两侧直接与半圆形侧板121,122的圆弧连接。在本实施例中,该底框11和罩体12一体成型。该窗口膜13为透明开普敦薄膜。该罩体12的内侧壁上可固定设置有湿度传感器12a,从而及时监测密封空间内的湿度。

[0023] 如图2所示,该底座2包括底板21、连接板22、加热台23和探针24。其中,底板21为矩形板,其形状与密封罩1的底框11适配,从而可以通过紧固件(例如螺栓)将底框11与底板21连接,从而将密封罩1固定连接于底座2。为了加强密封罩1和底座2的连接处的密封性,可以在底框11与底板21之间增设密封圈等结构,从而有助于实现模拟太阳能电池的工作环境。该底板21为空心结构,通过侧壁上的冷却水入口21a可以向该底板21内的空腔内通入冷却水,通过侧壁上的冷却水出口21b可以将冷却水从空腔中排出,从而可以通过冷却水保持底板21(整个装置)的温度恒定,避免底板21上所安装的部件(特别是加热台23)在较高温度下受损。另外,该底板21上还可设置有气体入口21c,通过该气体入口21c可以向密闭空间(底板21的上方,密封罩1的下方)通入湿度可控的氮气。该底板21上还可设置有气体出口21d,通过该气体出口21d可以待氮气充满整个密闭空间之后排出,从而可以通过气体入口21c和气体出口21d实现氮气循环,模拟太阳能电池的工作环境。

[0024] 连接板22垂直地固定设置于底板21的一侧,其外表面上固定有安装轴22a,通过该安装轴22a可以将底座2(整个装置)固定安装在同步辐射X射线衍射仪上。

[0025] 加热台23是直径为4cm的圆台,其通过不锈钢金属片包裹后嵌套在底板21的中心位置。该加热台23的顶表面上可固定有薄膜状的太阳能电池,从而通过热传递加热该太阳能电池,其主要工作原理是电阻丝加热并配以稳定性良好的热电偶。该加热台23的中心设有直径为5mm的通光孔23a,从而模拟太阳光透过该通光孔23a到达太阳能电池。该通光孔23a的底部用光学玻璃密封以保持整个密闭空间的密封性能。在本实施例中,该加热台23的加热范围为20-300℃,温度调节精度为±0.1℃,可实现薄膜微结构和性能随温度变化的精密调控,便于监测太阳能电池薄膜可能的相变过程。

[0026] 探针24为薄片状指针结构,其固定端通过探针座24a安装于底板21上,其自由端可与太阳能电池的顶表面紧密接触,从而实现电池光电信号的收集。

[0027] 另外,根据本实用新型的钙钛矿太阳能电池的原位实时同步观测装置还包括有太阳光模拟器。在本实施例中,该太阳光模拟器为Oriel太阳光模拟器(主要功率参数300瓦的氙灯和AM 1.5G过滤片等),模拟AM 1.5G太阳光辐射光谱,从而可以实验观测钙钛矿太阳能电池的光电信号、薄膜微结构随环境湿度、温度的演化情况及其关联。

[0028] 下面提供本实施例的应用示例,证明环境湿度对有机-无机杂化钙钛矿薄膜太阳能电池稳定性有着相当重要的影响,从而通过在湿度环境下原位实时观测钙钛矿薄膜微结构的演化揭示湿度导致的器件性能衰减的微观机制。

[0029] 本应用示例在相对湿度为 $60 \pm 2\%$ 的环境中,采用原位同步辐射掠入射X射线衍射(Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD)首次发现在钙钛矿薄膜暴露湿度环境的最初阶段,其钙钛矿(110)衍射峰附近逐渐出现了中间相结构,应该是来源于部分钙钛矿晶

体结构的逐渐分解所形成的钙钛矿多相结构。从图3示出了随着湿度实验的进行,初始的单一钙钛矿晶体(110)衍射峰附近 $q=9.97\text{nm}^{-1}$ 处逐渐出现明显的伴峰(\*),且从内插图可以明显看出随着时间的增加,钙钛矿伴峰强度逐渐增加,同时原来的钙钛矿(110)衍射峰强度逐渐变弱,这一发现反映了钙钛矿薄膜与水汽的相互作用致使晶体的对称性降低,晶格间应力发生明显变化,导致完全降解出现 $\text{PbI}_2$ 之前产生了新的中间相结构,其来源于原有的钙钛矿晶体结构的初步降解。图4示出了环境湿度实验前后的钙钛矿薄膜的太阳能电池的J-V曲线及相关光伏参数,未经湿度实验处理前的钙钛矿薄膜电池效率高达14.50%,开路电压( $V_{oc}$ )为0.92V,短路电流密度( $J_{sc}$ )为 $21.15\text{mA}/\text{cm}^2$ ,填充因子(FF)为0.75,而使用经湿度实验处理后的钙钛矿薄膜制备的电池效率仅为9.48%, $V_{oc}$ 降为0.88V, $J_{sc}$ 减至 $19.63\text{mA}/\text{cm}^2$ ,FF显著下降为0.55。经过湿度实验后,部分钙钛矿结构转变为中间相结构造成钙钛矿结构减少和结晶性的降低应该是器件性能下降的主要原因,同时由于钙钛矿结构降解导致的钙钛矿薄膜形貌的变差也会导致空穴传输层和电子传输层的直接接触造成器件开路电压降低。

[0030] 以上所述的,仅为本实用新型的较佳实施例,并非用以限定本实用新型的范围,本实用新型的上述实施例还可以做出各种变化。即凡是依据本实用新型申请的权利要求书及说明书内容所作的简单、等效变化与修饰,皆落入本实用新型专利的权利要求保护范围。本实用新型未详尽描述的均为常规技术内容。

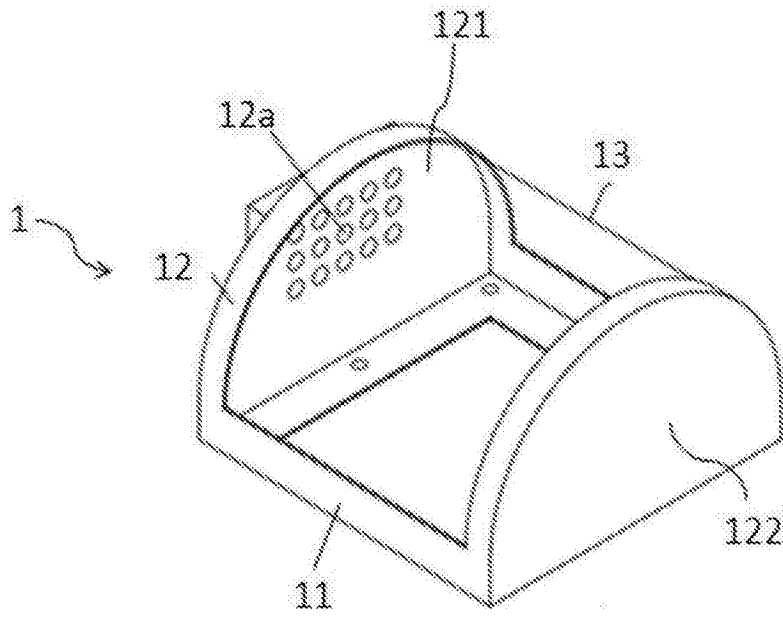


图1

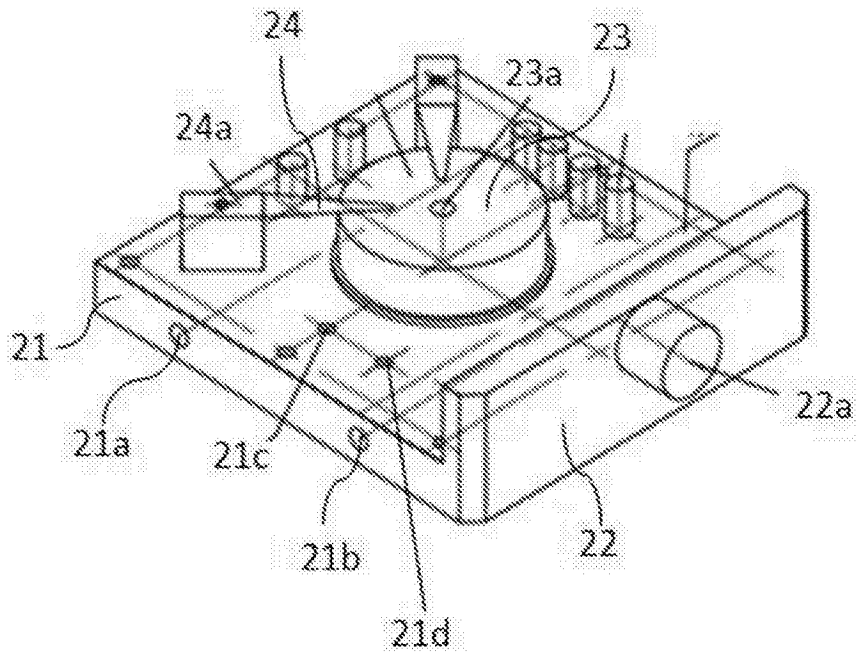


图2

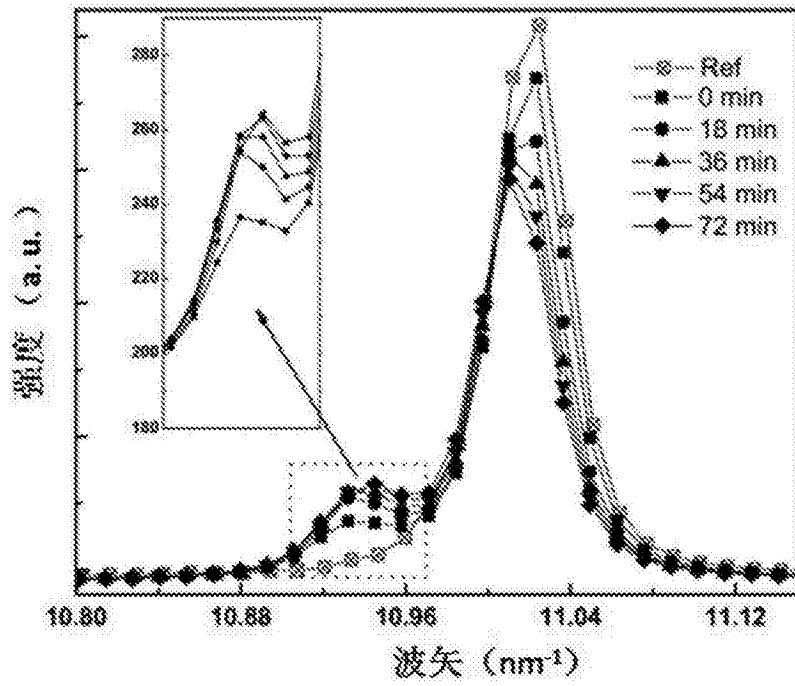


图3

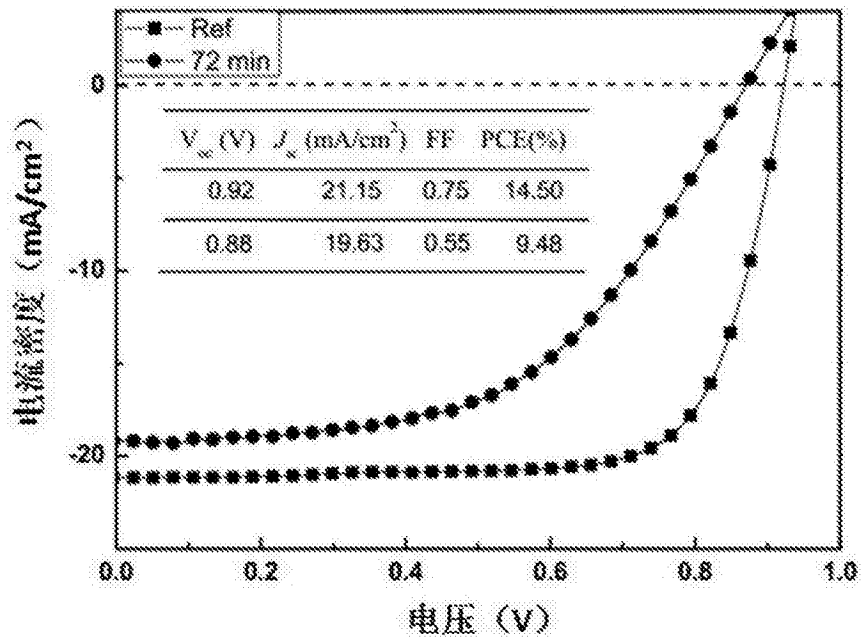


图4