



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105742505 B

(45)授权公告日 2018.01.12

(21)申请号 201610243807.7

H01L 51/46(2006.01)

(22)申请日 2016.04.19

H01L 51/42(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105742505 A

(56)对比文件

CN 103855307 A,2014.06.11,

CN 105098082 A,2015.11.25,

(43)申请公布日 2016.07.06

Da-Young Lee et al..“Graphene oxide/  
PEDOT:PSS composite hole transport layer  
for efficient and stable planar  
heterojunction perovskite solar cells”.  
《Nanoscale》.2015,第8卷第1513-1522页.

(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 冯尚蕾 高兴宇

审查员 王朝政

(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.

H01L 51/44(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

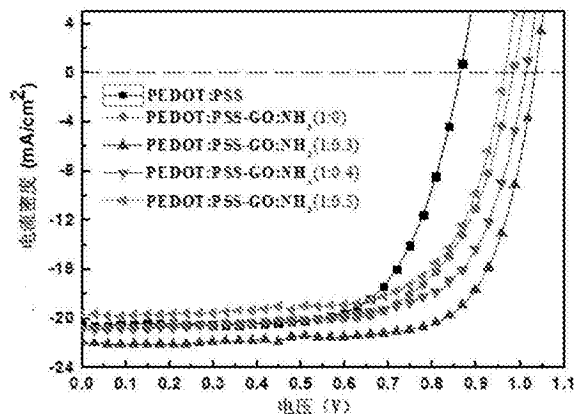
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种高性能钙钛矿太阳能电池及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高性能钙钛矿太阳能电池,其包括依次设置的氧化铟锡电极层、空穴传输层PEDOT:PSS、钙钛矿层 $CH_3NH_3PbI_3-xCl_x$ 、电子传输层PCBM和银电极层,该高性能钙钛矿太阳能电池还包括在空穴传输层PEDOT:PSS和钙钛矿层 $CH_3NH_3PbI_3-xCl_x$ 之间设置的氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>。本发明还提供一种高性能钙钛矿太阳能电池的制备方法。本发明通过在空穴传输层PEDOT:PSS上形成氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>,两者相互协同作用形成一个复合的空穴传输层,能够有效改善钙钛矿太阳能电池的器件性能和稳定性。



1. 一种高性能钙钛矿太阳能电池,其包括依次设置的氧化铟锡电极层、空穴传输层PEDOT:PSS、钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、电子传输层PCBM和银电极层,其特征在于,该高性能钙钛矿太阳能电池还包括在空穴传输层PEDOT:PSS和钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 之间设置的氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>。

2. 根据权利要求1所述的高性能钙钛矿太阳能电池,其特征在于,该氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>的厚度为1-3nm。

3. 根据权利要求1所述的高性能钙钛矿太阳能电池,其特征在于,该高性能钙钛矿太阳能电池还包括在电子传输层PCBM和银电极层之间设置的作为界面层的苯酚层。

4. 一种高性能钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括步骤:

S1,提供氧化铟锡电极层;

S2,在氧化铟锡电极层上提供空穴传输层PEDOT:PSS;

S3,在空穴传输层PEDOT:PSS上旋涂氨改性氧化石墨烯水溶液,110-130℃下退火5-15min得到氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>,其中,氨改性氧化石墨烯水溶液为氧化石墨烯和氨水溶液的混合溶液;

S4,在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上提供钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ;

S5,在钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 上提供电子传输层PCBM;

S6,在电子传输层PCBM上提供银电极层。

5. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于,混合溶液中的氧化石墨烯和氨水溶液的摩尔比为1:0-1:0.5。

6. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于,混合溶液中的氧化石墨烯和氨水溶液的摩尔比为1:0.3或1:0.4。

7. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于,混合溶液中的氧化石墨烯的浓度为0.2mg/ml。

8. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于,所述步骤S5还包括在电子传输层PCBM上旋涂0.4-0.6mg/ml的苯酚得到苯酚层。

9. 根据权利要求8所述制备方法,其特征在于,在苯酚层上提供银电极层。

## 一种高性能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领域,更具体地涉及一种高性能钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 太阳能电池由于其绿色环保而受到人们的关注。其中,钙钛矿太阳能电池由于其优异的器件性能脱颖而出,短短几年之间,此类电池的光电转换效率由起初的3.1%增加到目前的20.3%左右,理论转换效率可以达到25%以上,并且该电池的制备方式可以采用低温全溶程加工和喷墨打印技术快速、大面积地制备器件,制作成本低廉,具有巨大的商业潜力。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。通常,钙钛矿太阳能电池包括氧化铟锡电极层ITO/空穴传输层PEDOT:PSS/钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /电子传输层PCBM/金属电极层Al或Ag,其中,PEDOT:PSS为聚苯乙炔磺酸/聚3,4-乙撑二氧噻吩,PCBM为聚[6,6]苯基-碳61-丁酸甲酯,x为0,1或2。

[0003] 文献(Wu,Z.;Bai,S.;Xiang,J.;Yuan,Z.;Yang,Y.;Cui,W.;Gao,X.;Liu,Z.;Jin,Y.;Sun,B.,Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Employing Graphene Oxide as Hole Conductor.Nanoscale 2014,6(18),10505-10510)报道了一种钙钛矿太阳能电池,其包括氧化铟锡电极层ITO/氧化石墨烯层GO/钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /电子传输层PCBM/铝电极层Al,其通过氧化石墨烯层GO来代替现有的空穴传输层PEDOT:PSS,以提高器件的转换效率。但是,实验表明,该太阳能电池的器件性能和稳定性都有待改善。

### 发明内容

[0004] 为了提高钙钛矿太阳能电池的器件性能和稳定性,本发明旨在提供一种高性能钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

[0005] 本发明提供一种高性能钙钛矿太阳能电池,其包括依次设置的氧化铟锡电极层、空穴传输层PEDOT:PSS、钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、电子传输层PCBM和银电极层,该高性能钙钛矿太阳能电池还包括在空穴传输层PEDOT:PSS和钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 之间设置的氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>。

[0006] 该氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>的厚度为1-3nm。优选为2nm。

[0007] 该高性能钙钛矿太阳能电池还包括在电子传输层PCBM和银电极层之间设置的作为界面层的苯酚层。

[0008] 本发明还提供一种高性能钙钛矿太阳能电池的制备方法,其包括步骤S1,提供氧化铟锡电极层;S2,在氧化铟锡电极层上提供空穴传输层PEDOT:PSS;S3,在空穴传输层PEDOT:PSS上旋涂氨改性氧化石墨烯水溶液,110-130℃下退火5-15min得到氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>,其中,氨改性氧化石墨烯水溶液为氧化石墨烯GO和氨水溶液NH<sub>3</sub>的混合溶液;S4,在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上提供钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ;S5,在钙钛矿层

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>上提供电子传输层PCBM;S6,在电子传输层PCBM上提供银电极层。

[0009] 所述步骤S1具体为用洗涤剂清洗氧化铟锡,在丙酮和乙醇中超声,然后用氮气吹干得到氧化铟锡电极层ITO。

[0010] 所述步骤S2具体为对氧化铟锡电极层ITO进行10-20min的紫外臭氧等离子体处理,用旋涂法在4000-5000转/30-50s旋涂PEDOT:PSS薄膜,110-130℃下退火5-15min得到空穴传输层PEDOT:PSS。

[0011] 所述步骤S3中的混合溶液中的氧化石墨烯GO和氨水溶液NH<sub>3</sub>的摩尔比为1:0-1:0.5。优选地,该摩尔比为1:0.3或1:0.4。

[0012] 混合溶液中的氧化石墨烯GO的浓度为0.2mg/ml。

[0013] 混合溶液中的氨水的质量浓度为70%。

[0014] 所述氧化石墨烯通过Hummer法鳞片膨胀石墨作为原材料制备而成。

[0015] 所述步骤S4具体为在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上以3000-5000转/30-50s的转速旋涂20-40%质量分数的钙钛矿前驱体溶液,室温下静置10-20min,90-110℃下退火50-70min得到钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>。

[0016] 所述步骤S5包括在空穴传输层钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>上以1000-3000转/30-50s的转速旋涂10-30mg/ml的PCBM氯苯溶液得到电子传输层PCBM。

[0017] 所述步骤S5还包括在电子传输层PCBM上旋涂0.4-0.6mg/ml的苯酚乙醇溶液得到苯酚层。

[0018] 所述步骤S6具体为在气压为2×10<sup>-6</sup>托的环境下通过掩模板将90-110nm厚的Ag膜热沉积到电子传输层PCBM或苯酚层上。

[0019] 本发明通过在空穴传输层PEDOT:PSS上形成氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>,两者相互协同作用形成一个复合的空穴传输层,能够有效改善钙钛矿太阳能电池的器件性能和稳定性。其中,本发明的钙钛矿太阳能电池的氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>通过旋涂的方式简单地形成,钙钛矿太阳能电池的转换效率达16.11%,开路电压为1.03V,短路电流密度为22.06mA/cm<sup>2</sup>,填充因子为71%。

## 附图说明

[0020] 图1a是氧化石墨烯层GO的SEM形貌图;

[0021] 图1b是氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>的SEM形貌图;

[0022] 图1c是在空穴传输层PEDOT:PSS上直接形成的钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的SEM形貌图;

[0023] 图1d是在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上形成钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的SEM形貌图;

[0024] 图2是根据本发明的高性能钙钛矿太阳能电池的界面电子结构图;

[0025] 图3a是在空穴传输层PEDOT:PSS上直接形成的钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的二维衍射结构;

[0026] 图3b是在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上形成钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的二维衍射结构;

[0027] 图4是根据本发明的第二实施例的钙钛矿太阳能电池的器件性能示意图;

[0028] 图5是根据本发明的钙钛矿太阳能电池与传统的钙钛矿太阳能电池的器件性能对比示意图；

[0029] 图6a是根据本发明的钙钛矿太阳能电池与传统的钙钛矿太阳能电池的稳定性能对比示意图；

[0030] 图6b是根据本发明的钙钛矿太阳能电池在暴露于空气96小时前后的结构演化示意图；

[0031] 图6c是传统的钙钛矿太阳能电池在暴露于空气96小时前后的结构演化示意图。

### 具体实施方式

[0032] 下面结合附图,给出本发明的较佳实施例,并予以详细描述。

[0033] 图1a是氧化石墨烯层GO的SEM形貌图,图1b是氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>的SEM形貌图,显然,本发明通过旋涂氨改性氧化石墨烯水溶液的方法得到的氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>为均质的分散层,其中,图1b中观察到的明亮的颗粒分布是由于氨NH<sub>3</sub>吸附在氧化石墨烯GO表面上而诱导表面电导率的变化所致,其能够最终提高钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的生长和结晶度。

[0034] 图1c是在空穴传输层PEDOT:PSS上直接形成的钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的SEM形貌图,图1d是在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上形成钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的SEM形貌图,显然,在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上生长的钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>表现出明显的晶粒分布。

[0035] 图2是根据本发明的高性能钙钛矿太阳能电池的界面电子结构图,其中,氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>为5.37eV,高于空穴传输层PEDOT:PSS的5.1eV,可以很好地与氧化铟锡电极层ITO(4.8eV)实现能级匹配,同时与钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>(5.4eV)形成均一的活性层,从而提高氧化铟锡电极层ITO的电荷传输和收集的能力。

[0036] 图3a是在空穴传输层PEDOT:PSS上直接形成的钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的二维衍射结构,图3b是在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上形成钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的二维衍射结构,显然,在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上生长的钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>表现出较好的薄膜结晶性,其衍射斑点更加明亮清晰。因此,氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>有助于形成高质量的钙钛矿薄膜,其具有高度有序的结构以及更好的吸收,从而带来更好的器件性能。

[0037] 实施例1

[0038] 用洗涤剂清洗氧化铟锡,在丙酮和乙醇中超声,然后用氮气吹干得到氧化铟锡电极层ITO。对氧化铟锡电极层ITO进行15min的紫外臭氧等离子体处理,用旋涂法在4500转/40s旋涂PEDOT:PSS薄膜,120℃下退火10min得到空穴传输层PEDOT:PSS。通过Hummer法鳞片膨胀石墨作为原材料制备氧化石墨烯。按照氧化石墨烯GO和氨水溶液NH<sub>3</sub>的摩尔比为1:0形成氨改性氧化石墨烯水溶液。在空穴传输层PEDOT:PSS上旋涂氨改性氧化石墨烯水溶液,120℃下退火10min得到氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>。在氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>上以4000转/40s的转速旋涂30%质量分数的钙钛矿前驱体溶液,室温下静置15min,100℃下退火60min得到钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>,薄膜的颜色变成深棕色。在空穴传输层钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>上以2000转/40s的转速旋涂20mg/ml的PCBM氯苯溶液得到电子传输层PCBM。在电子传输层PCBM上旋涂0.5mg/ml的苯酚乙醇溶液得到苯酚层,无需额外的退火。在气压

为 $2 \times 10^{-6}$ 托的环境下通过掩膜板将100nm厚的Ag膜热沉积到电子传输层PCBM或苯酚层上。

[0039] 测试钙钛矿太阳能电池的器件性能,其转换效率达14.42%,开路电压为0.96V,短路电流密度为 $21.80\text{mA}/\text{cm}^2$ ,填充因子为69%。

[0040] 实施例2

[0041] 参照实施例1的方法制备钙钛矿太阳能电池,不同的是,混合溶液中的氧化石墨烯GO和氨水溶液 $\text{NH}_3$ 的摩尔比为1:0.3。

[0042] 测试钙钛矿太阳能电池的器件性能,其转换效率达16.11%,开路电压为1.03V,短路电流密度为 $22.06\text{mA}/\text{cm}^2$ ,填充因子为71%,如图4所示。

[0043] 实施例3

[0044] 参照实施例1的方法制备钙钛矿太阳能电池,不同的是,混合溶液中的氧化石墨烯GO和氨水溶液 $\text{NH}_3$ 的摩尔比为1:0.4。

[0045] 测试钙钛矿太阳能电池的器件性能,其转换效率达14.49%,开路电压为1.01V,短路电流密度为 $20.90\text{mA}/\text{cm}^2$ ,填充因子为69%。

[0046] 实施例4

[0047] 参照实施例1的方法制备钙钛矿太阳能电池,不同的是,混合溶液中的氧化石墨烯GO和氨水溶液 $\text{NH}_3$ 的摩尔比为1:0.5。

[0048] 测试钙钛矿太阳能电池的器件性能,其转换效率达12.95%,开路电压为0.96V,短路电流密度为 $19.63\text{mA}/\text{cm}^2$ ,填充因子为69%。

[0049] 图5是根据本发明的钙钛矿太阳能电池与传统的钙钛矿太阳能电池的器件性能对比示意图,其中,与传统的包括氧化铟锡电极层ITO/空穴传输层PEDOT:PSS/钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /电子传输层PCBM/铝电极层Al的钙钛矿太阳能电池相比,根据本发明的钙钛矿太阳能电池由于在空穴传输层PEDOT:PSS和钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中设置有氨改性氧化石墨烯层GO: $\text{NH}_3$ 而具有优良的属性。其中,当氨改性氧化石墨烯水溶液中的氧化石墨烯GO和氨水溶液 $\text{NH}_3$ 的摩尔比为1:0.3时,钙钛矿太阳能电池具有最好的性能,其转换效率达16.11%,开路电压为1.03V,短路电流密度为 $22.06\text{mA}/\text{cm}^2$ ,填充因子为71%。事实上,根据本发明的钙钛矿太阳能电池在所有的方面都要优于传统电池,这是因为:(1)钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 具有改进的结晶性和择优取向;(2)由于空穴传输层PEDOT:PSS与钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 之间的能级匹配,更多的载流子可被很容易地收集;(3)钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 形成良好的形貌、覆盖率并表现出大的晶粒分布。

[0050] 图6a是根据本发明的钙钛矿太阳能电池与传统的钙钛矿太阳能电池的稳定性能对比示意图。在封装的环境条件下的96小时后,根据本发明的钙钛矿太阳能电池的转换效率仅下降到初始值的72.2%(从15.1%到10.9%),而传统的钙钛矿太阳能电池下降到初始值的65.6%(从12.5%到8.2%)。显然,根据本发明的钙钛矿太阳能电池通过氨改性氧化石墨烯层GO: $\text{NH}_3$ 可以提高钙钛矿太阳能电池的稳定性,这是由于高度有序的钙钛矿结构的形成可以使得钙钛矿薄膜更加稳定。

[0051] 图6b是根据本发明的钙钛矿太阳能电池在暴露于空气96小时前后的结构演化示意图,图6c是传统的钙钛矿太阳能电池在暴露于空气96小时前后的结构演化示意图。在接触空气96小时后,传统的钙钛矿太阳能电池中的钙钛矿与水分子反应分解,使得衍射图案中显示出明显的碘化铅峰(001)。相对应地,根据本发明的钙钛矿太阳能电池的衍射图案中

并没有出现碘化铅峰 (001), 即本发明通过氨改性氧化石墨烯层GO:NH<sub>3</sub>可以有效地避免水分进入钙钛矿层CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, 提高器件的稳定性。

[0052] 以上所述的, 仅为本发明的较佳实施例, 并非用以限定本发明的范围, 本发明的上述实施例还可以做出各种变化。即凡是依据本发明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, 皆落入本发明专利的权利要求保护范围。本发明未详尽描述的均为常规技术内容。

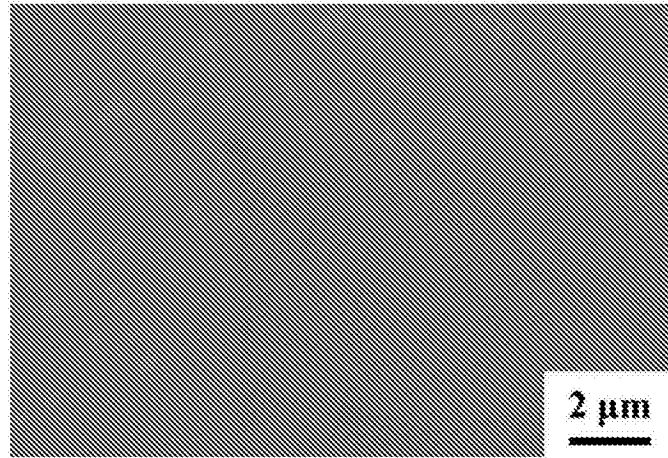


图1a

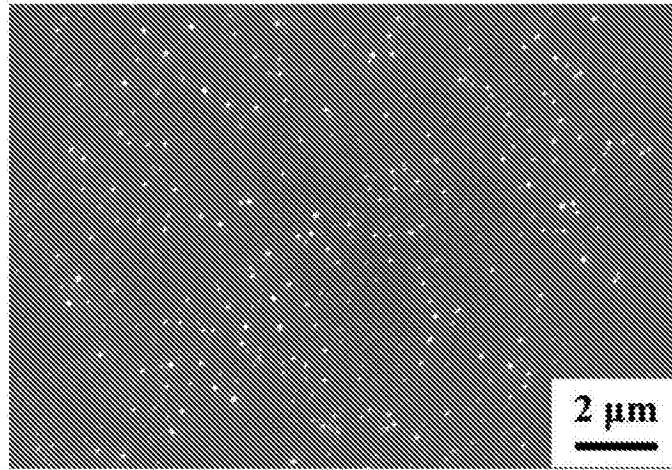


图1b

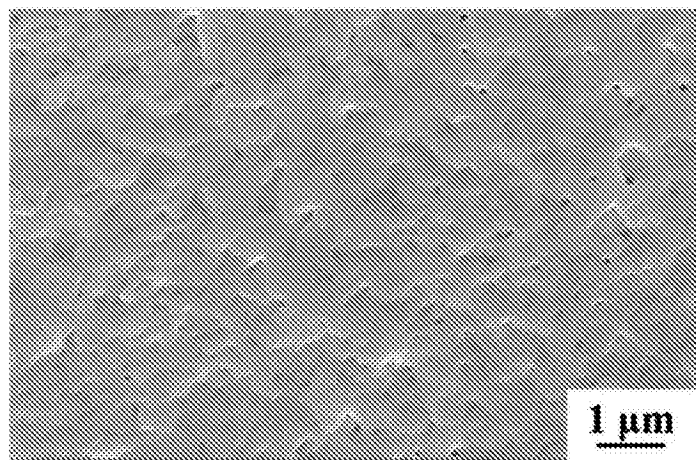


图1c



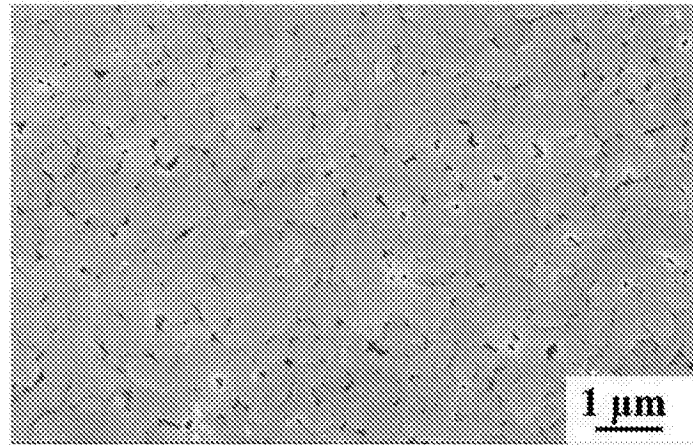


图1d

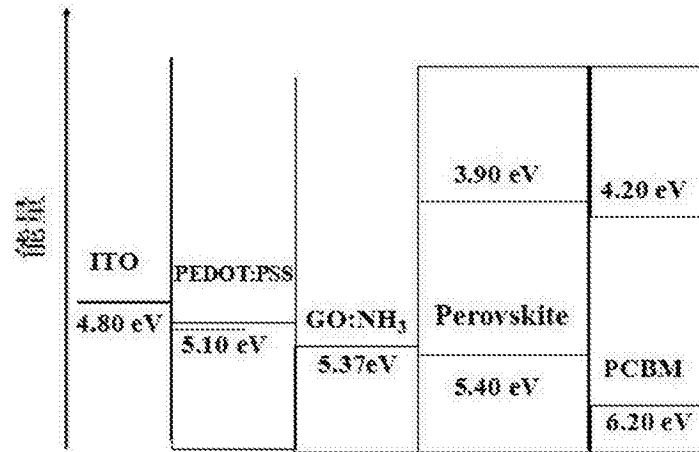


图2

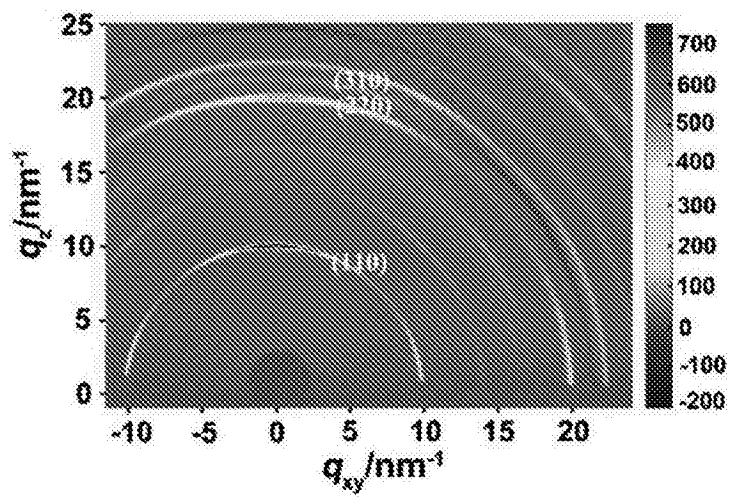


图3a

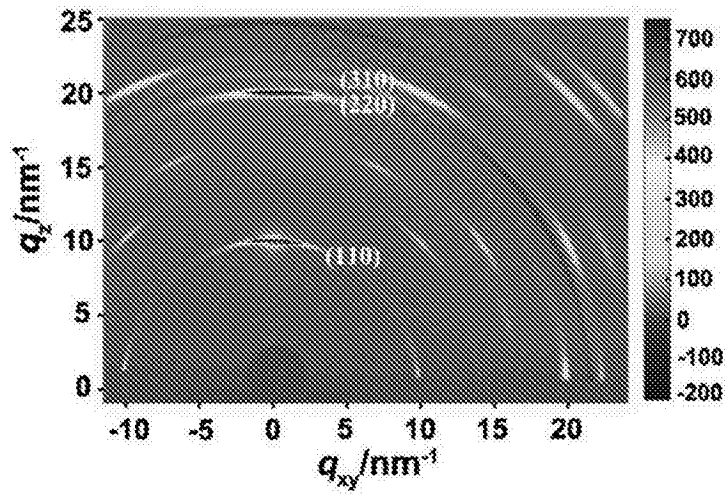


图3b

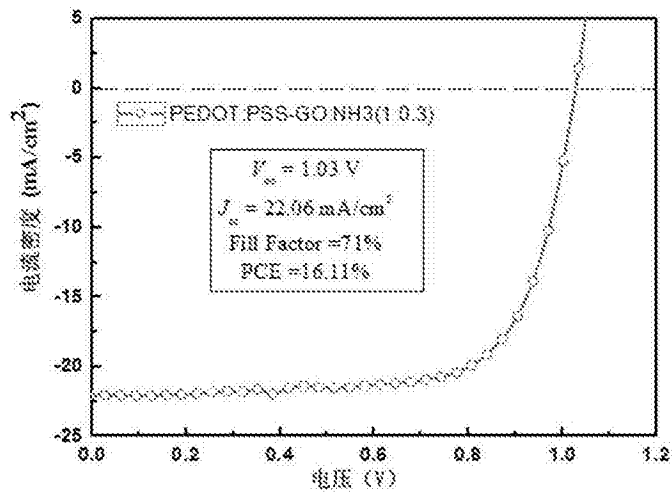


图4

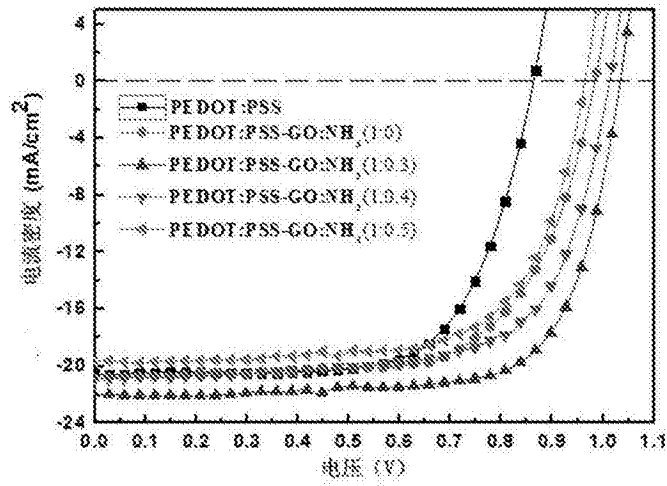


图5

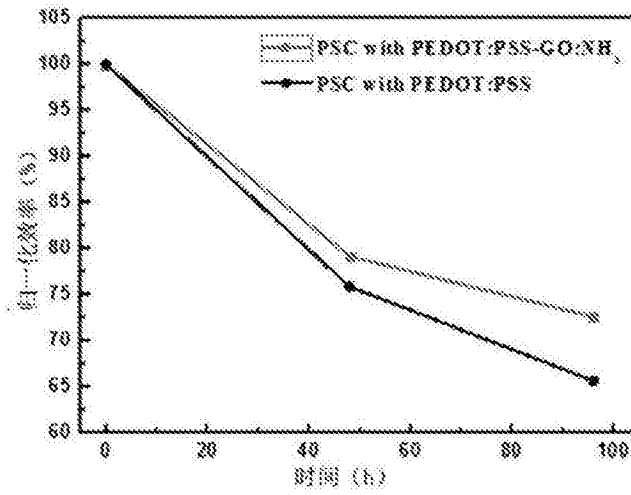


图6a

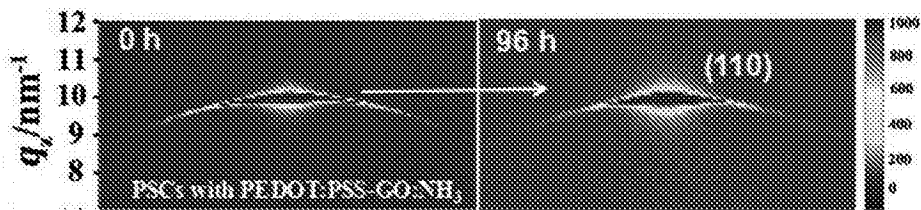


图6b

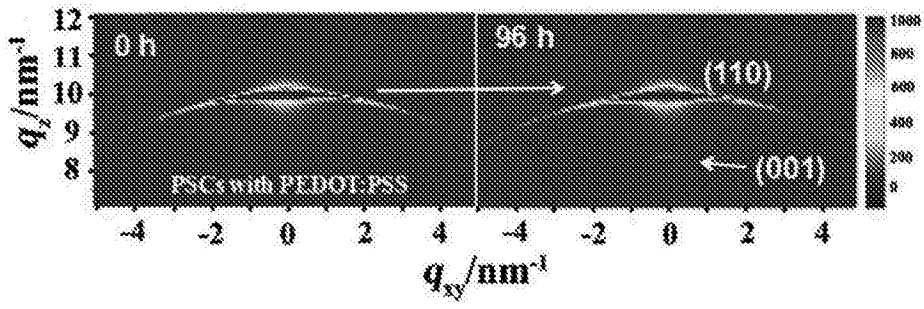


图6c