



(21)申请号 201810652521.3

(22)申请日 2018.06.22

(71)申请人 北京协同创新研究院

地址 100094 北京市海淀区苏家坨镇翠湖
南环路13号院1号楼

(72)发明人 邹德春 董斌 陈补鑫 简蓉

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君 陈征

(51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/44(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种纤维型钙钛矿太阳能电池及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明涉及一种纤维型钙钛矿太阳能电池及其制备方法与应用,该太阳能电池,以作为电极的钛丝为中心,在其径向方向上从内向外依次包括:作为电极的钛丝,二氧化钛致密层,二氧化钛多孔层,钙钛矿晶体层,空穴传输层,以及作为对电极的薄层金。本发明制得的纤维型钙钛矿太阳能电池极大的提升的能量转换效率(可高达9%),并且可以较为容易地进行大尺寸制备,为进一步应用在可穿戴设备、智能家居等领域提供有效的保障。

1. 一种纤维型钙钛矿太阳能电池,其特征在于,以作为负极的金属钛丝为中心,在其径向方向上从内向外依次包括:所述作为负极的金属钛丝,二氧化钛致密层,二氧化钛多孔层,钙钛矿晶体层,空穴传输层,以及作为对电极的薄层金;或者,在所述作为对电极的薄层金上还缠绕有金属丝,用于将电流导出。

2. 根据权利要求1所述的纤维型钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述钛丝的横截面为圆形或近似圆形、椭圆形、方形、多边形或不规则形状;优选地,所述钛丝的横截面为圆形或近似圆形,其直径为200-300 μm ,更优选为250 μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的纤维型钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述二氧化钛致密层、二氧化钛多孔层、钙钛矿晶体层、空穴传输层、薄层金的厚度分别为50-100nm、200-400nm、300-500nm、100-200nm、10-20nm。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的纤维型钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述钙钛矿晶体的结构通式为 ABX_3 ,A为有机阳离子;B为金属阳离子;X为卤素阴离子;和/或,所述构成空穴传输层的物质主要为spiro-OMeTAD;

优选地,A为甲胺或甲脒;和/或,B为 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ;和/或,X为 I^- , Br^- ,或 Cl^- ;

更优选地,所述钙钛矿晶体为甲脒铅碘 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。

5. 一种纤维型钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 取金属钛丝,原位电加热在其表面制备二氧化钛致密层;

2) 在所述二氧化钛致密层上涂覆二氧化钛胶体,制备二氧化钛多孔层;

3) 在所述二氧化钛多孔层上涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液,加热挥发溶剂后制成 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 层; $x=0\sim 0.5$;在真空条件下,将碘甲脒加热升华,与所制成的 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 发生气相反应生成钙钛矿晶体层;

4) 将步骤3)所得的器件浸入空穴传输材料spiro-OMeTAD的氯苯溶液中,制备空穴传输层;

5) 将步骤4)所得的器件表面磁控溅射薄层金作为对电极;

或者,还包括在所述作为对电极的薄层金上缠绕金属丝。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中,所述钛丝直径为200-300 μm ,优选为250 μm ;和/或,原位电加热的温度为400~500 $^{\circ}\text{C}$,加热时间为1~3min。

7. 根据权利要求5或6所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中,所述二氧化钛胶体由二氧化钛浆料与溶剂按质量比1:4~1:8制成;和/或,

涂覆二氧化钛胶体时的温度为120~150 $^{\circ}\text{C}$;旋转速度为0.5~1r/s,移动速度为0.5~3cm/s;涂覆2~14次;和/或,

步骤3)所述 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 浓度为1~1.5mol/L, $x=0\sim 0.5$,溶剂选自DMF、DMSO或GBL;优选地,涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液的方法包括:室温下首先0.5~1cm/s慢速涂覆2~4次,然后1~2cm/s快速涂覆4~8次;和/或,

步骤3)所述真空条件:真空度50Pa以下,优选真空度30~50Pa;反应温度为110-130 $^{\circ}\text{C}$;和/或,

步骤5)所述磁控溅射条件为直流溅射,功率100~150W;时间优选为20~30s;优选地,磁控溅射时,将步骤4)所制得的器件以0.5~2r/s的速度轴向水平转动。

8. 根据权利要求5-7任一项所述的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 取直径为200~300nm、纯度为99%以上的钛丝,使用砂纸打磨,然后依次使用丙酮、乙醇超声清洗干净,固定在涂丝机上,原位电加热在其表面制备二氧化钛致密层;电加热的温度为400~500℃,加热时间为1~3min;

2) 在步骤1) 所得器件加热至120~150℃,使所述器件保持旋转速度0.5~1r/s,在所述器件的二氧化钛致密层上涂覆二氧化钛胶体,制备二氧化钛多孔层;涂覆时,使所述二氧化钛胶体在所述二氧化钛致密层轴向上的移动速度为0.5~3cm/s,涂覆次数为2~14次;所述二氧化钛胶体由18NR-T商业二氧化钛浆料与溶剂按质量比1:4~1:8制成,所述溶剂为乙醇、丙醇或异丙醇;

3) 室温下在步骤2) 所得器件的二氧化钛多孔层上两步涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液:首先使所述 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液在所述二氧化钛多孔层轴向上的移动速度为0.5~1cm/s,涂覆为2~4次;之后调整所述移动速度为1~2cm/s,涂覆为4~8次;涂覆完成后,于100~120℃加热挥干溶剂,制成 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 层;所述 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液浓度为1~1.5mol/L, $x=0\sim0.5$,溶剂为DMF、DMSO或GBL;

4) 将步骤3) 所得器件置于真空加热装置中,抽真空至30~50Pa,加热至110~130℃使碘甲烷升华并与所述器件上的 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 发生气相反应(一般反应时间为3~4小时),生成钙钛矿晶体层;之后,在惰性气体保护下于温度120℃加热以去除表面残留的碘甲烷;

5) 将步骤4) 所得器件浸入空穴传输材料spiro-OMeTAD的氯苯溶液中一段时间后取出,制备空穴传输层;所述spiro-OMeTAD的氯苯溶液由spiro-OMeTAD、LiTFSI、乙腈、TBP和溶剂氯苯制成,其浓度分别为:70~80mg/ml、8~10mg/ml、10~20μl/ml、20~30μl/ml;

6) 将步骤5) 所得器件置于磁控溅射仪中,使所述器件以0.5~2r/s的速度在轴向上水平转动,直流溅射模式下,调整功率为100~150W,时间20~30s,溅射薄层金作为对电极;

或者,进一步在所述作为对电极的薄层金上缠绕金丝。

9. 权利要求5-8任一项所述方法制备的纤维型钙钛矿太阳能电池。

10. 权利要求1-4、9任一项所述纤维型钙钛矿太阳能电池在可穿戴设备、建筑家装材料、室外发电装置领域的应用,具体应用包括:集成纤维太阳能电池的衣物、背包、腕带、眼镜框;集成纤维太阳能电池的窗户、窗帘、遮光板;使用纤维太阳能电池的光伏树。

一种纤维型钙钛矿太阳能电池及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,尤其涉及一种高效大尺寸的纤维型钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 在可穿戴设备快速发展的今天,对于便携式的能源供应设备也提出了更高的要求。目前最常见的能源供应方式是使用锂电池嵌入在可穿戴设备中,但却需要面对时常充电的烦恼。如果能够将太阳能电池等电能产生设备集成到可穿戴设备中,或者编织到衣物中,再配合锂电池或超级电容器等储能设备,就能够实现全天候不间断的工作。而无论是集成到可穿戴设备中,还是编织到衣物中,纤维型的柔性太阳能电池都是最为理想的器件形态,因此发展纤维型太阳能电池是目前一个迫切的需求。

[0003] 在各种太阳能电池技术中,钙钛矿太阳能电池是近几年的一颗新星。一方面,钙钛矿太阳能电池的制备方法简单,对机器设备要求不高,成本较低;而与此同时,还拥有可以与硅太阳能电池相比肩的能量转化效率,目前平面型钙钛矿太阳能电池的能量转化效率最高已经可以达到22%。因此,钙钛矿材料是制备纤维型太阳能电池的理想材料,并且全固态的结构也有利于后期的封装和长期的使用。但是由于纤维曲面成膜与平面成膜差别很大,获得的钙钛矿晶体膜层普遍质量较差,其他功能层也存在严重的缺陷,因而目前器件效率仍然处于一个较低的水平。

[0004] 中国专利公布号CN 104009105 A公开了一种线状钙钛矿太阳能电池及其制备方法,其使用不锈钢丝为一个电极,最后包裹透明碳纳米管栅作为另一个电极,制备同轴的线状钙钛矿太阳能电池。中国专利公布号申请公布号CN 105047822 A公开了一种柔性纤维状钙钛矿太阳能电池及其制备方法,其使用两根碳纳米管纤维分别作为工作电极和对电极相互缠绕组装成柔性纤维状钙钛矿太阳能电池。但它们得到的纤维型钙钛矿太阳能电池的能量转换效率都只有3%左右,还不能较好地满足市场需求。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种高效大尺寸的纤维型钙钛矿太阳能电池及其的制备方法。本发明得到的纤维型钙钛矿太阳能电池极大的提升的能量转换效率(可高达9%),并且可以较为容易地进行大尺寸制备,为进一步应用在可穿戴设备、智能家居等领域提供有效的保障。

[0007] 本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种纤维型钙钛矿太阳能电池,以作为负极的金属钛丝为中心,在其径向方向上从内向外依次包括:所述作为负极的金属钛丝,二氧化钛致密层,二氧化钛多孔层,钙钛矿晶体层,空穴传输层,以及作为对电极的薄层金。

[0009] 进一步地,所述钛丝的横截面可根据需要制成所需的形状,例如圆形或近似圆形、

椭圆形、方形、多边形或不规则形状等,优选为圆形或近似圆形。

[0010] 进一步地,所述钛丝的横截面为圆形或近似圆形,其直径为200-300 μm ,优选为250 μm 。

[0011] 进一步地,所述二氧化钛致密层、二氧化钛多孔层、钙钛矿晶体层、空穴传输层、薄层金的厚度分别为50-100nm、200-400nm、300-500nm、100-200nm、10-20nm。

[0012] 进一步地,所述二氧化钛致密层可直接由作为电极的金属钛丝原位电加热而制得。通过控制加热温度、时间可以制备出不同厚度的二氧化钛致密层。

[0013] 进一步地,所述二氧化钛多孔层可通过在所述二氧化钛致密层上涂覆二氧化钛胶体而制得。通过控制二氧化钛胶体浓度、涂覆温度、涂覆时间、涂覆次数以及涂覆时转速等条件可以制备出不同厚度的二氧化钛多孔层。

[0014] 本发明中,所述钙钛矿晶体层、空穴传输层的含义与本领域常规含义相同。

[0015] 具体地,所述钙钛矿晶体的结构通式为 ABX_3 ,A为有机阳离子如甲胺,甲脒等;B为金属阳离子如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等;X为卤素阴离子如 I^- , Br^- , Cl^- 等。

[0016] 在本发明一个具体实施方式中,所述钙钛矿晶体为甲脒铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)。

[0017] 所述钙钛矿晶体层可按本领域常规方法制备。

[0018] 在本发明一个具体实施方式中,是先在二氧化钛多孔层上涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液,然后加热挥发溶剂,制备成 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 层($x=0\sim 0.5$);然后在真空条件下,与碘甲胺反应生成钙钛矿晶体层。通过适当控制反应条件,可以制备出所需厚度的钙钛矿晶体层。

[0019] 在本发明所述太阳能电池中,钙钛矿晶体层的主要作用是吸收光能,进行光电转化,产生电子和空穴。

[0020] 进一步地,所述构成空穴传输层的物质主要为spiro-OMeTAD,可以通过将上述制备成含有钙钛矿晶体层的器件浸入2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(即spiro-OMeTAD)的氯苯溶液中而制得。

[0021] 进一步地,可通过本领域常规方法(例如磁控溅射,可用磁控溅射仪)制备薄层金。

[0022] 进一步地,在所述作为对电极的薄层金上还缠绕有金属丝(优选为金丝),用于将电流导出。

[0023] 进一步地,所述的纤维型钙钛矿太阳能电池各层的厚度分别为:致密层50-100nm,多孔层200-400nm,钙钛矿晶体层300-500nm,空穴传输层100-200nm,薄层金10-20nm。

[0024] 本发明还提供一种如上所述的纤维型钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括如下步骤:

[0025] 1) 取金属钛丝,原位电加热在其表面制备二氧化钛致密层;

[0026] 2) 在所述二氧化钛致密层上涂覆二氧化钛胶体,制备二氧化钛多孔层;

[0027] 3) 在所述二氧化钛多孔层上涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液,加热挥发溶剂后制成 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 层; $x=0\sim 0.5$;在真空条件下,将碘甲胺加热升华,与所制成的 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 发生气相反应生成钙钛矿晶体层;

[0028] 4) 将步骤3)所得的器件浸入空穴传输材料2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(即spiro-OMeTAD)的氯苯溶液中,制备空穴传输层;

[0029] 5) 将步骤4)所得的器件表面磁控溅射薄层金作为对电极。

[0030] 进一步地,上述方法还或者,还包括在所述作为对电极的薄层金上缠绕金属丝(优

选为金丝)。

[0031] 上述制备方法中:

[0032] 进一步地,步骤1)所述钛丝如上所述,其直径优选为200~300nm;和/或,原位电加热的温度为400~500℃,加热时间为1~3min。本步骤可在涂丝机上实现。

[0033] 进一步地,步骤1)所述钛丝的纯度为99%以上。

[0034] 进一步地,步骤1)可事先将钛丝打磨,然后依次用丙酮、乙醇超声清洗干净。

[0035] 如图2所示,在本发明一个具体实施方式中,所用的自制涂丝机,两端为同步旋转电机,可恒定电流或电压输入,并且具有可调速的往复运动基台。

[0036] 进一步地,步骤2)所述二氧化钛胶体可使用商业二氧化钛浆料稀释制备(例如Dyesol公司18NR-T商业二氧化钛浆料),溶剂为乙醇、丙醇或异丙醇,二氧化钛浆料与溶剂的质量比为1:4~1:8;可在如图2所示的涂丝机上进行涂覆(例如水平涂覆)。为更好地保证涂覆效果,涂覆二氧化钛胶体时温度为120~150℃(可通过加热钛丝达到该温度);进一步地,旋转速度为0.5~1r/s,移动速度为0.5~3cm/s;一般涂覆次数为2~14次。

[0037] 进一步地,步骤3)所述 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 浓度为1~1.5mol/L, ($x=0\sim0.5$),溶剂可使用DMF(N,N-二甲基甲酰胺)、DMSO(二甲基亚砷)或GBL(γ -丁内酯);更进一步地,涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液的方法包括:室温下首先0.5~1cm/s慢速涂覆2~4次,然后1~2cm/s快速涂覆4~8次。加热挥发溶剂的温度为100~120℃;一般加热10min左右即可挥干溶剂。

[0038] 进一步地,步骤3)所述真空条件:真空度50Pa以下,优选真空度30~50Pa;反应温度为110~130℃。反应完成后,可在惰性气氛保护下(例如120℃加热30~60min)以去除表面残留的碘甲烷。

[0039] 具体地,步骤3)可在真空加热装置中进行反应,如图3所示,该真空加热装置具有放置干燥剂和并且可以冷凝碘甲烷的支管,样品管可以被均匀加热,内部具有可以放置纤维器件的支架。

[0040] 进一步地,步骤4)所述spiro-OMeTAD氯苯溶液的成份包括:spiro-OMeTAD、氯苯、LiTFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂)、乙腈、TBP。

[0041] 进一步地,步骤5)所述磁控溅射条件为直流溅射,功率100~150W;时间一般为20~30s;磁控溅射时,为使薄层金更为均匀,可将步骤4)所制得的器件以0.5~2r/s的速度轴向水平转动。

[0042] 具体地,上述纤维型钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括如下步骤:

[0043] 1)取直径为200~300nm、纯度为99%以上的钛丝,使用砂纸(例如5000目)打磨,然后依次使用丙酮、乙醇超声清洗干净,固定在涂丝机上,原位电加热在其表面制备二氧化钛致密层;电加热的温度为400~500℃,加热时间为1~3min;

[0044] 2)在步骤1)所得器件加热至120~150℃,使所述器件保持旋转速度0.5~1r/s,在所述器件的二氧化钛致密层上涂覆二氧化钛胶体,制备二氧化钛多孔层;涂覆时,使所述二氧化钛胶体在所述二氧化钛致密层轴向上的移动速度为0.5~3cm/s,涂覆次数为2~14次;所述二氧化钛胶体由18NR-T商业二氧化钛浆料与溶剂按质量比1:4~1:8制成,所述溶剂为乙醇、丙醇或异丙醇;

[0045] 3)室温下在步骤2)所得器件的二氧化钛多孔层上两步涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液:首先使所述 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液在所述二氧化钛多孔层轴向上的移动速度为0.5~1cm/s,涂覆为2~4

次;之后调整所述移动速度为1~2cm/s,涂覆为4~8次;涂覆完成后,于100~120℃加热挥发溶剂,制成 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 层;所述 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液浓度为1~1.5mol/L, $x=0\sim0.5$,溶剂为DMF、DMSO或GBL;

[0046] 4) 将步骤3) 所得器件置于真空加热装置中,抽真空至30~50Pa,加热至110~130℃使碘甲烷升华并与所述器件上的 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 发生气相反应(一般反应时间为3~4小时),生成钙钛矿晶体层;之后,在惰性气体保护下于温度120℃加热(一般30~60min)以去除表面残留的碘甲烷;

[0047] 5) 将步骤4) 所得器件浸入空穴传输材料spiro-OMeTAD的氯苯溶液中一段时间(例如30~60s)后取出,制备空穴传输层;所述spiro-OMeTAD的氯苯溶液由spiro-OMeTAD、LiTFSI、乙腈、TBP和溶剂氯苯制成,其浓度分别为:70~80mg/ml、8~10mg/ml、10~20 $\mu\text{l}/\text{ml}$ 、20~30 $\mu\text{l}/\text{ml}$;

[0048] 6) 将步骤5) 所得器件置于磁控溅射仪中,使所述器件以0.5~2r/s的速度在轴向上水平转动,直流溅射模式下,调整功率为100~150W,时间20~30s,溅射薄层金作为对电极;

[0049] 或者,进一步在所述作为对电极的薄层金上缠绕金丝。

[0050] 本发明还包括上述方法制备的纤维型钙钛矿太阳能电池。

[0051] 本发明还包括上述纤维型钙钛矿太阳能电池在可穿戴设备、建筑家装材料、室外发电装置领域的应用,具体应用包括:集成纤维太阳能电池的衣物、背包、腕带、眼镜框;集成纤维太阳能电池的窗户、窗帘、遮光板;使用纤维太阳能电池的光伏树等。

[0052] 本发明通过直接在钛丝表面原位电加热氧化制备二氧化钛致密层,更加均匀致密,粘附性好;气相辅助法制备的钙钛矿晶体层,在纤维基底上具有更好的成膜性,并且结晶质量高;使用薄层金作为对电极,能级更加匹配,并且具有更好的电子传输性能。总体而言,与现有技术相比,本发明所述的方法制备出的纤维型钙钛矿太阳能电池具有较大幅度的效率提升,光电转化效率可以达到9%以上,并且制备条件简单,适用于工业化大规模制备。

附图说明

[0053] 图1是本发明纤维型钙钛矿太阳能电池的结构示意图;

[0054] 其中,1:钛丝基底,2:二氧化钛致密层,3:二氧化钛多孔层,4:钙钛矿层,5:空穴传输层,6:金对电极;

[0055] 图2是本发明所用涂丝机结构示意图;

[0056] 其中,7:同步旋转电机,8:可调速移动基台,9:纤维基底;

[0057] 图3是本发明所用真空加热装置示意图;

[0058] 其中,10:加热管,11:样品管,12:样品支架,13:纤维电池器件,14:真空活塞,15:碘甲烷,16:干燥剂;

[0059] 图4是本发明所用真空加热装置的样品支架示意图;

[0060] 其中,17:四氟乙烯板,18:沟槽,19:镂空区域;

[0061] 图5是本发明制备的纤维型钙钛矿太阳能电池的钙钛矿晶体层SEM表面图;

[0062] 图6是本发明制备的纤维型钙钛矿太阳能电池的钙钛矿晶体层SEM截面图;

- [0063] 图7是实施例1制备得到的纤维型钙钛矿太阳能电池的J-V曲线,电池效率为9.8%;
- [0064] 图8是实施例1制备得到的纤维型钙钛矿太阳能电池的持续功率输出曲线;
- [0065] 图9是实施例1制备得到的纤维型钙钛矿太阳能电池的连续弯折性能,在弯折500次后仍然能够保留90%以上的性能;
- [0066] 图10是实施例2制备得到的纤维型钙钛矿太阳能电池的J-V曲线,电池效率为9.2%;
- [0067] 图11是对比例制备得到的纤维型钙钛矿太阳能电池的钙钛矿晶体层SEM表面形貌;
- [0068] 图12是对比例制备得到的纤维型钙钛矿太阳能电池的J-V曲线,电池效率为3.9%。

具体实施方式

[0069] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件,或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可通过正规渠道商购买得到的常规产品。

[0070] 以下制备纤维型钙钛矿太阳能电池所用的涂丝机示意图如图2所示,包括:同步旋转电机7,可调速移动基台8,纤维基底9;进一步地,还包括电源,用以向钛丝基底输入恒定的电流或电压。

[0071] 以下制备纤维型钙钛矿太阳能电池所用的真空加热装置示意图如图3所示,包括:加热管10,样品管11,样品支架12,纤维电池器件13,真空活塞14,碘甲烷15,干燥剂16;其中,样品支架12的示意图如图4所示,四氟乙烯板17,沟槽18,镂空区域19。

[0072] 本发明纤维型钙钛矿太阳能电池的结构如图1所示,以作为电极的钛丝1为中心,在其径向方向上从内向外依次包括:作为电池负极的钛丝1,二氧化钛致密层2,二氧化钛多孔层3,钙钛矿晶体层4,空穴传输层5,以及作为对电极的薄层金6;还包括在金对电极外缠绕的金丝(图中未示),用于将电流导出。其中,钙钛矿晶体层4表面和截面的SEM如图5、图6所示。纤维型钙钛矿太阳能电池各层的厚度分别为:二氧化钛致密层50-100nm,二氧化钛多孔层200-400nm,钙钛矿晶体层300-500nm,空穴传输层100-200nm,薄层金10-20nm。

[0073] 实施例1

[0074] 取直径为250nm,纯度为99.9%的钛丝,使用5000目的砂纸打磨,然后依次使用丙酮、乙醇超声清洗。固定在图2所示的涂丝机上,电加热的温度为500℃,加热时间为1min,原位制备二氧化钛致密层。将18NR-T商业二氧化钛浆料,加入6.5倍质量的乙醇进行稀释,制成二氧化钛胶体;在图2所示的涂丝机上,将钛丝加热至120℃,使钛丝在径向上的旋转速度为0.5r/s,将二氧化钛胶体装载于图2所示的涂丝机上的可调速移动基台8上,使其在钛丝的轴向上移动速度为0.5cm/s,涂覆10次,制备二氧化钛多孔层。使用DMF作为溶剂,配置浓度为1.5mol/L的 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液($\text{PbI}_2:\text{PbCl}_2=4:1$,质量比)。室温下两步涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液:将 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液装载于图2所示的涂丝机上的可调速移动基台8上,首先使其在钛丝的轴向上,首先以0.5cm/s慢速涂覆2次,之后2cm/s快速涂覆4次,然后100℃加热10min挥发溶剂,制备 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 层。在图3所示的真空加热装置中,对反应体系抽真空至50Pa,加热至120℃使

碘甲胺升华并与 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 发生气相反应,反应时间为4小时,生成钙钛矿晶体层;之后,在惰性气体保护下 120°C 加热40min以去除表面残留的碘甲胺。使用spiro-OMeTAD、氯苯、LiTFSI、乙腈、TBP配置空穴传输材料spiro-OMeTAD的氯苯溶液,器件浸入溶液中30-60s后取出,制备空穴传输层。最后,在磁控溅射仪中,以 0.5r/s 的速度轴向水平转动,直流溅射模式下,调整功率为125W,时间25s,溅射薄层金作为对电极;从而制得纤维型钙钛矿太阳能电池。

[0075] 本实施例制备的纤维型钙钛矿太阳能电池在Yamashita Denso YDC-50A的AM1.5模拟太阳光源下,使用Keithley 2000万用表进行器件性能测试。得到的器件的J-V曲线如图7所示,图中,开路电压为 0.97V ,短路电流密度为 $13.92\text{mA}/\text{cm}^2$,填充因子为0.73,光电转化效率为9.86%。同时,得到的纤维型太阳能电池器件可以进行稳定的持续功率输出,持续功率输出曲线如图8所示。

[0076] 通过本实施例的方法制备得到的器件具有更好的稳定性和可弯折性能,如图9所示,连续弯折500次后仍然能够保留90%以上的初始效率。在实际应用时,对于可穿戴设备、室外使用设备、弯曲使用等方面,都具有更好的适应能力。

[0077] 实施例2

[0078] 取直径为250nm,纯度为99.9%的钛丝,使用5000目的砂纸打磨,然后依次使用丙酮、乙醇超声清洗。固定在图2所示的涂丝机上,电加热的温度为 500°C ,加热时间为1min,原位制备二氧化钛致密层。将18NR-T商业二氧化钛浆料,加入8倍质量的乙醇进行稀释,制成二氧化钛胶体;在图2所示的涂丝机上,将钛丝加热至 120°C ,使钛丝在径向上的旋转速度为 0.5r/s ,将二氧化钛胶体装载于图2所示的涂丝机上的可调速移动基台8上,使其在钛丝的轴向上移动速度为 2cm/s ,涂覆8次,制备二氧化钛多孔层。

[0079] 使用DMF:DMSO=5:1(质量比)作为混合溶剂,配置浓度为 1.5mol/L 的 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液($\text{PbI}_2:\text{PbCl}_2=4:1$,质量比)。

[0080] 室温下两步涂覆 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液:将 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 溶液装载于图2所示的涂丝机上的可调速移动基台8上,首先使其在钛丝的轴向上,首先以 0.5cm/s 慢速涂覆2次,之后 2cm/s 快速涂覆4次,然后 120°C 加热10min挥发溶剂,制备 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 层。在图3所示的真空加热装置中,对反应体系抽真空至50Pa,加热至 120°C 使碘甲胺升华并与 $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ 发生气相反应,反应时间为3小时,生成钙钛矿晶体层;之后,在惰性气体保护下 120°C 加热40min以去除表面残留的碘甲胺。使用spiro-OMeTAD、氯苯、LiTFSI、乙腈、TBP配置空穴传输材料spiro-OMeTAD的氯苯溶液,器件浸入溶液中30-60s后取出,制备空穴传输层。最后,在磁控溅射仪中,以 0.5r/s 的速度轴向水平转动,直流溅射模式下,调整功率为125W,时间25s,溅射薄层金作为对电极;从而制得纤维型钙钛矿太阳能电池。电池的器件性能如图10所示,其光电转化效率可以达到9.2%。

[0081] 对比例1

[0082] 使用传统的一步提拉法来制备钙钛矿晶体层,其他功能层的制备方法与实施例1、2相同,具体操作步骤如下:

[0083] 取直径为250nm,纯度为99.9%的钛丝,使用5000目的砂纸打磨,然后依次使用丙酮、乙醇超声清洗。固定在图2所示的涂丝机上,电加热的温度为 500°C ,加热时间为1min,原位制备二氧化钛致密层。将18NR-T商业二氧化钛浆料,加入8倍质量的乙醇进行稀释,制成

二氧化钛胶体;在图2所示的涂丝机上,将钛丝加热至120℃,使钛丝在径向上的旋转速度为0.5r/s,将二氧化钛胶体装载于图2所示的涂丝机上的可调速移动基台8上,使其在钛丝的轴向上移动速度为2cm/s,涂覆8次,制备二氧化钛多孔层。

[0084] 使用DMF作为溶剂,PbCl₂和CH₃NH₃I作为溶质,配置一步法钙钛矿前体溶液,其中PbCl₂的质量分数为15%,CH₃NH₃I的质量分数为25%。室温下一步涂覆钙钛矿前体溶液:将制备好二氧化钛多孔层的器件浸泡进钙钛矿前体溶液中1min,取出挥发溶剂。将前一步涂覆好钙钛矿前体溶液的器件在热台上100℃加热60min,使涂覆的钙钛矿前体膜层转化为钙钛矿晶体膜层,钙钛矿层的SEM表面形貌如图11所示。使用spiro-OMeTAD、氯苯、LiTFSI、乙腈、TBP配置空穴传输材料spiro-OMeTAD的氯苯溶液,器件浸入溶液中30-60s后取出,制备空穴传输层。最后,在磁控溅射仪中,以0.5r/s的速度轴向水平转动,直流溅射模式下,调整功率为125W,时间25s,溅射薄层金作为对电极;从而制得纤维型钙钛矿太阳能电池。电池的器件性能如图12所有,其能量转化效率为3.9%。器件性能不佳的主要原因是晶体转化不完整,且结晶形貌较差,从而无法有效的产生和传输载流子,最终导致电流和电压较低。

[0085] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

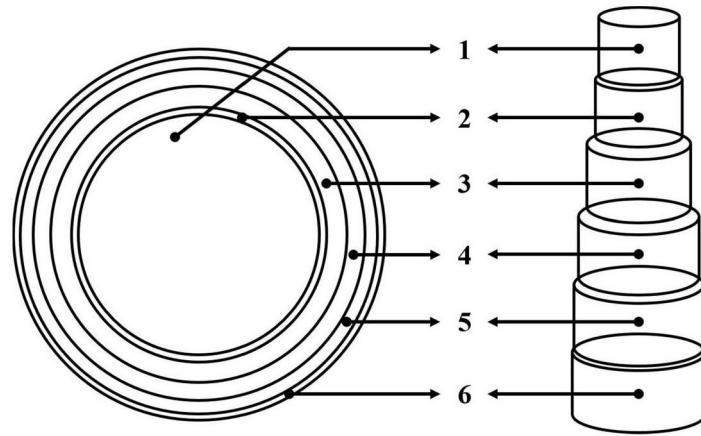


图1

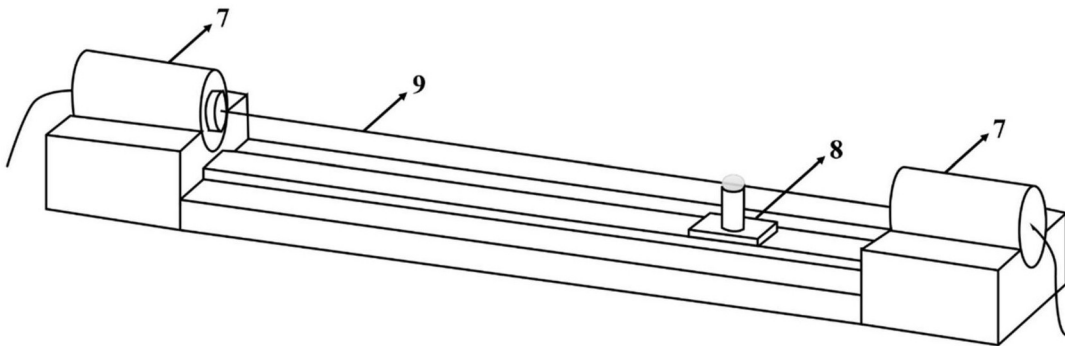


图2

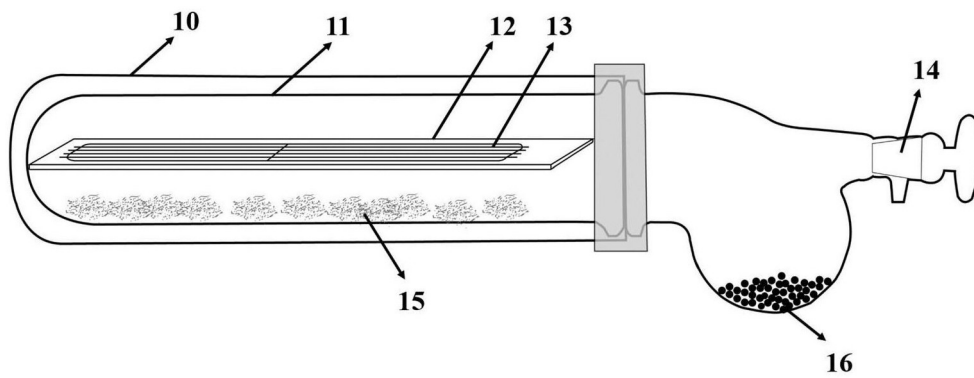


图3

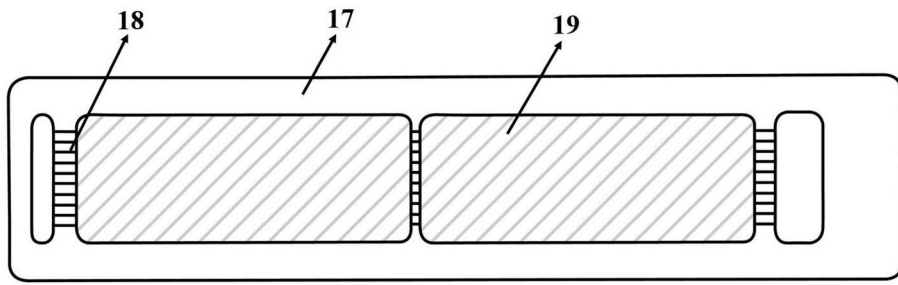


图4

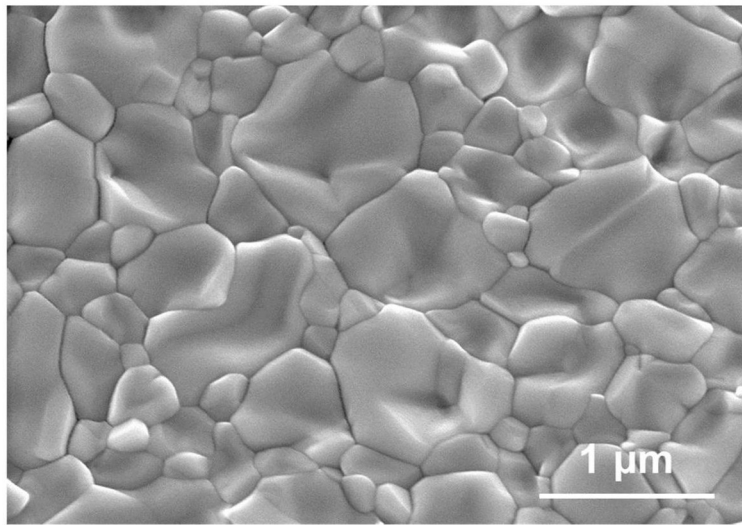


图5

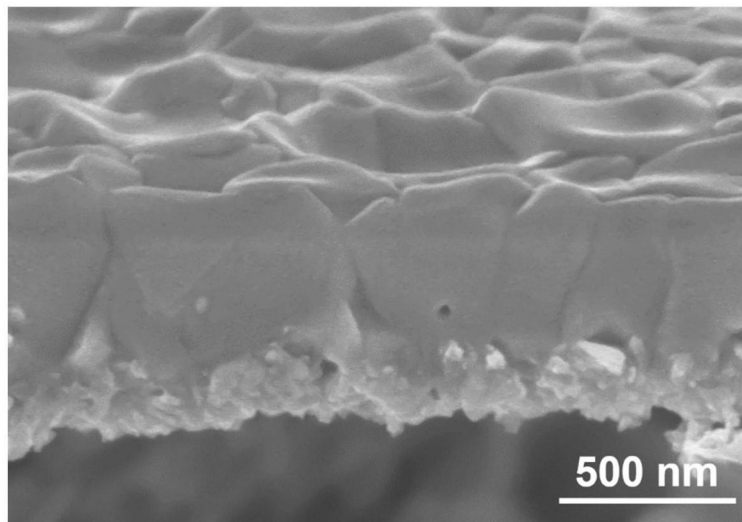


图6

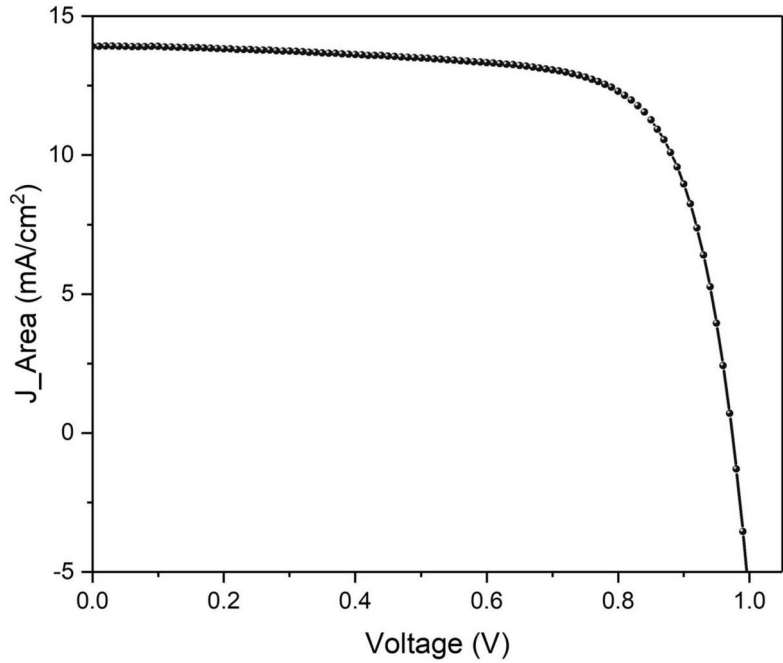


图7

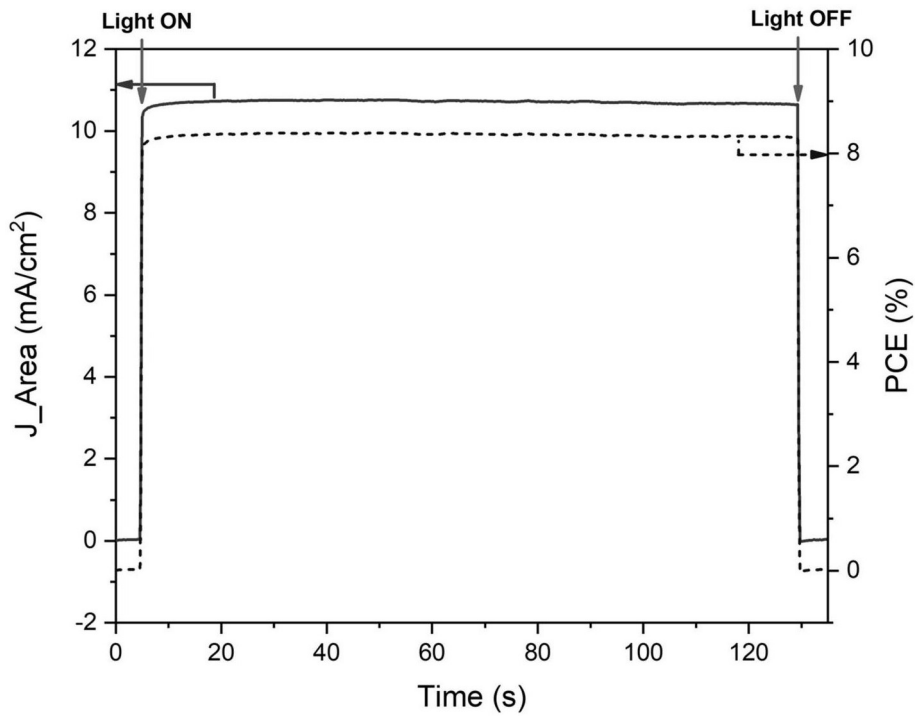


图8

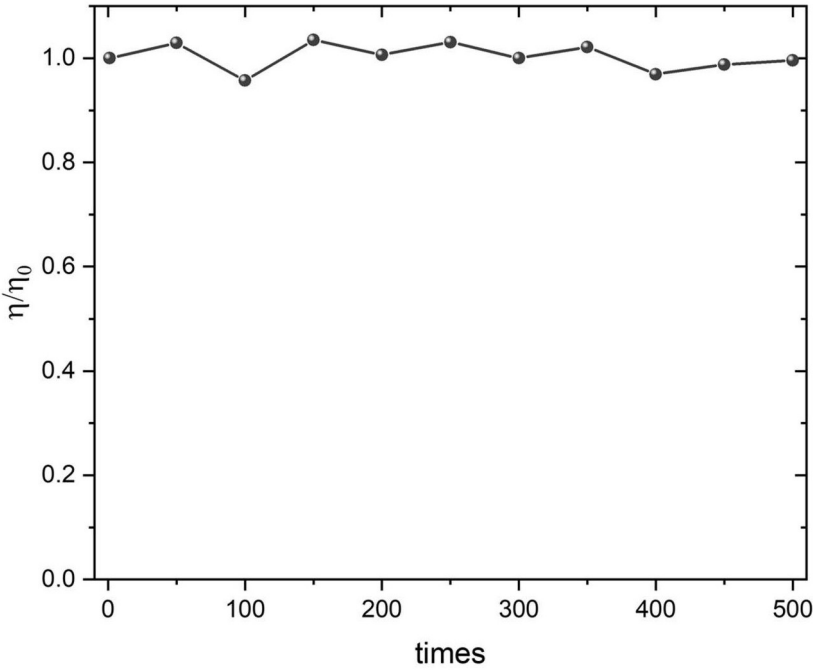


图9

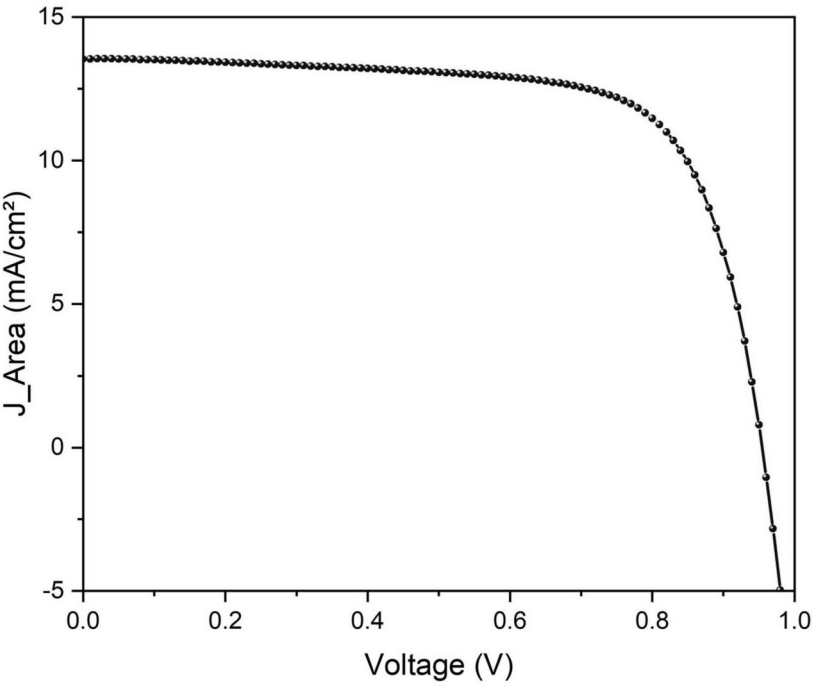


图10

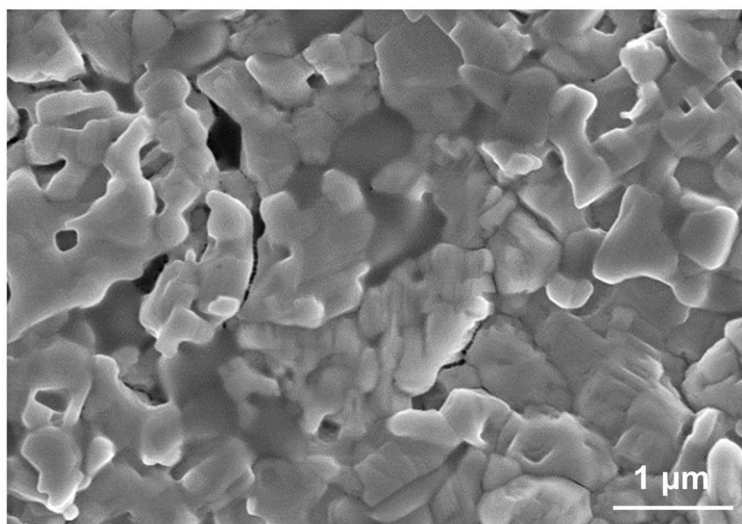


图11

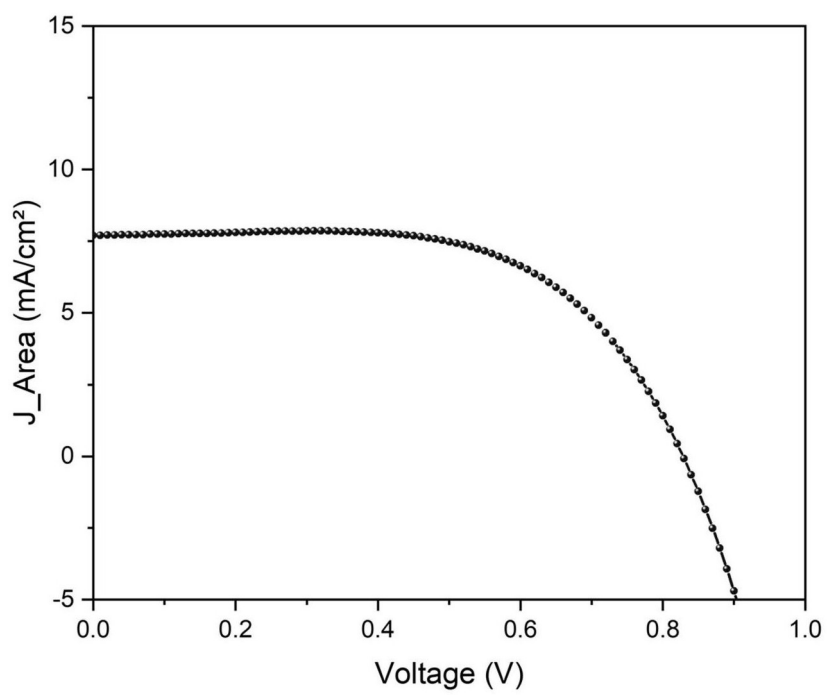


图12