



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105870329 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201610223471.8

(22)申请日 2016.04.12

(71)申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路3888号

(72)发明人 郭晓阳 林逢源 刘星元

(74)专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 张伟

(51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/44(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

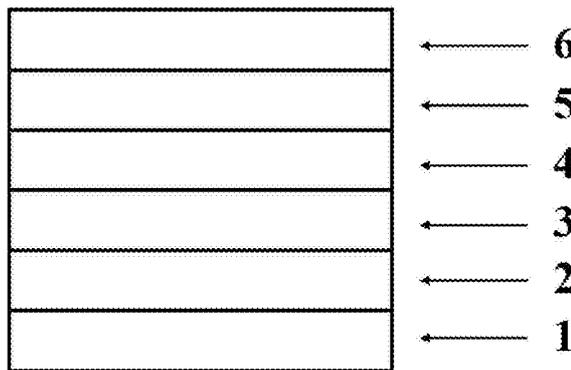
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法,属于太阳能电池技术领域,采用溶液加工方法在透明电极基板上制备一层氟化铷阴极界面层,然后在其上再制备倒置结构的聚合物太阳能电池。本发明一方面解决了传统的采用金属氧化物阴极界面层的器件所产生的光浴问题,另一方面解决了基于金属氟化物的倒置结构聚合物太阳能电池制备工艺复杂,重复性不好的问题。溶液加工的氟化铷界面层可以与聚合物活性层一起采用连续的溶液加工方法制备,更有利于实现大面积柔性聚合物太阳能电池的工业化生产。另外,这种溶液加工的氟化铷界面材料,还可推广应用到更多的光电器件中,如电致发光二极管,钙钛矿太阳能电池和场效应晶体管等。



1. 一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤i、在带有图案化透明电极的刚性或柔性基板上制备氟化铷阴极界面层;所述的氟化铷阴极界面层采用溶液加工方法制备;

步骤ii、在所述的氟化铷阴极界面层上制备活性层;

步骤iii、在所述的活性层上制备阳极界面层及阳极层。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤i中,所述的氟化铷采用去离子水溶解,该氟化铷水溶液重量比浓度为0.1‰-10‰。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤i中,所述的氟化铷阴极界面层厚度为0.1-5纳米。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤i中,所述氟化铷阴极界面层采用的溶液加工方法为旋涂、滴涂、喷涂或刮涂。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤i中,所述的刚性基板材料为玻璃。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤i中,所述的柔性基板材料为塑料。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤i中,所述的图案化电极为ITO透明导电薄膜。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤ii中,所述的活性层材料为聚合物PBDDTT-C-T和富勒烯衍生物[6,6]-2-苯基C71-2-丁酸甲酯的共混物。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤iii中,所述的阳极界面层材料为三氧化钼,所述的阳极层材料为铝。

## 一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池技术领域,具体涉及一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚合物薄膜太阳能电池具有重量轻,成本低,制备工艺简单,易弯曲等优点,然而对于报道的这些聚合物太阳能电池,大多数都采用在铟锡氧化物(ITO)上旋涂一层聚噻吩衍生物聚(3,4-乙炔基二氧噻吩)(PEDOT)作为阳极界面层,而PEDOT是一种具有弱酸性的水分散液,对ITO电极和聚合物活性层有一定的腐蚀作用,因此会对聚合物太阳能电池的性能有负面的影响。并且由于PEDOT在可见光区有吸收,会减弱入射到活性层上的光。为了避免PEDOT对器件性能产生的负面影响,一个有效的方法就是采用倒置结构,倒置结构更有利于活性层对光的吸收。

[0003] 在倒置结构聚合物太阳能电池中,通常采用在ITO上制备一层在可见光区域没有吸收的材料来作为阴极界面层,目前最常用的阴极界面材料有TiO<sub>x</sub>,ZnO等可以溶液加工的金属氧化物,然而这些材料制备的器件存在光浴问题,即器件在初始测试过程中通常性能表现低下,电流-电压特性曲线呈异常的“S”型,器件在经过持续光照后,这种现象才会逐渐减弱。鉴于现有的阴极界面材料对器件工作稳定性有不利的影晌,开发新型可溶液加工的阴极界面材料对倒置结构聚合物太阳能电池有非常重要的意义。

[0004] 在传统的正置结构的聚合物太阳能电池中,金属氟化物是一种常见的阴极界面材料,例如LiF,CsF和BaF<sub>2</sub>等,它们可以与金属电极一起采用真空热蒸发的方法连续制备,然而这种金属氟化物界面材料很少被应用到倒置结构的聚合物太阳能电池中,这一方面是由于金属氟化物不导电,因此需要很薄的一层(1-2纳米)就可以起到降低电极功函数的作用,过厚的金属氟化物反而会降低器件性能,而通过热蒸发的方法很难对其厚度精确控制,从而导致器件重复性降低;另一方面由于这些金属氟化物不溶于水或有机溶剂,因此都需要采用热蒸发的方法制备,然而在倒置结构中,在阴极界面层之上的聚合物活性层需要采用旋涂方法制备,这样就增加了聚合物太阳能电池的制备难度,即需要先热蒸发金属氟化物,再旋涂活性层,最后再热蒸发金属电极。这与传统的正置器件的先旋涂后热蒸发的制备工艺相比,操作更加复杂。

### 发明内容

[0005] 本发明为了解决现有技术中金属氧化物阴极界面层的光浴问题,以及基于金属氟化物的倒置结构聚合物太阳能电池制备工艺复杂,重复性不好的问题,提供一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法。

[0006] 本发明的基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法的技术方案具体如下:

[0007] 一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤i、在带有图案化透明电极的刚性或柔性基板上制备氟化铷阴极界面层;所述的氟化铷阴极界面层采用溶液加工方法制备;

[0009] 步骤ii、在所述的氟化铷阴极界面层上制备活性层;

[0010] 步骤iii、在所述的活性层上制备阳极界面层及阳极层。

[0011] 上述技术方案中,在步骤i中,所述的氟化铷采用去离子水溶解,该氟化铷水溶液重量比浓度为0.1%-10%。

[0012] 上述技术方案中,在步骤i中,所述的氟化铷阴极界面层厚度为0.1-5纳米。

[0013] 上述技术方案中,在步骤i中,所述氟化铷阴极界面层采用的溶液加工方法为旋涂、滴涂、喷涂或刮涂。

[0014] 上述技术方案中,在步骤i中,所述的刚性基板材料为玻璃。

[0015] 上述技术方案中,在步骤i中,所述的柔性基板材料为塑料。

[0016] 上述技术方案中,在步骤i中,所述的图案化电极为ITO透明导电薄膜。

[0017] 上述技术方案中,在步骤ii中,所述的活性层材料为聚合物PBDDTT-C-T和富勒烯衍生物[6,6]-2-苯基C71-2-丁酸甲脂的共混物。

[0018] 上述技术方案中,在步骤iii中,所述的阳极界面层材料为三氧化钼,所述的阳极层材料为铝。

[0019] 本发明的基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法具有以下有益效果:

[0020] 在倒置结构聚合物太阳能电池中,阴极界面材料采用可以溶液加工的氟化铷,一方面解决了传统的采用金属氧化物阴极界面层的器件所产生的光浴问题,另一方面解决了真空热蒸发方法制备金属氟化物时厚度不容易精确控制导致的聚合物太阳能电池重复性差的问题。本发明的方法可以通过溶液浓度的调控来精确控制氟化铷的厚度,所制备的聚合物太阳能电池工艺重复性高。另外,溶液加工的氟化铷同时解决了在倒置结构中,热蒸发方法制备金属氟化物导致聚合物太阳能电池工艺操作复杂的问题,氟化铷界面层可以与聚合物活性层一起采用连续的溶液加工方法制备,更有利于实现大面积柔性工业化生产。

[0021] 另外,这种溶液加工的氟化铷界面材料,还可以推广应用到更多的光电器件中,例如电致发光二极管,钙钛矿太阳能电池和场效应晶体管等。

## 附图说明

[0022] 图1是基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的器件结构示意图。

[0023] 图2是对比例I(曲线1),对比例II(曲线2)和实施例1(曲线3)在100毫瓦/平方厘米的AM1.5G模拟太阳光下测试的电流密度-电压特性曲线。

[0024] 图3是实施例1(曲线1)和对比例II(曲线2)在100毫瓦/平方厘米的AM1.5G模拟太阳光连续照射不同时间所测得的能量转换效率变化曲线。

## 具体实施方式

[0025] 本发明的发明思想为:本发明的基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池

的制备方法,其所涉及的聚合物太阳能电池结构如图1所示:

[0026] 基板1的材料为玻璃,石英等刚性基板,或塑料等柔性基板;

[0027] 图案化电极2的材料为ITO,厚度为100纳米;

[0028] 氟化铷阴极界面层3的材料为氟化铷,厚度为0.1-5纳米,其中溶液加工过程中所采用的氟化铷水溶液重量比浓度为0.1%-10%;

[0029] 活性层4,材料为聚合物PBDTTT-C-T和富勒烯衍生物PC<sub>70</sub>BM的共混物,厚度为120纳米。PC<sub>70</sub>BM的质量占共混物总质量的60%,混合溶液浓度为25毫克/毫升;

[0030] 阳极界面层5的材料为三氧化钼,厚度为10纳米;

[0031] 阳极6,其材料为金属铝,厚度为100纳米。

[0032] 本发明的基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法的工艺步骤和条件如下:

[0033] 步骤i、在带有图案化透明电极的刚性或柔性基板上制备氟化铷阴极界面层;所述的氟化铷阴极界面层采用溶液加工方法制备;

[0034] 步骤ii、在所述的氟化铷阴极界面层上制备活性层;

[0035] 步骤iii、在所述的活性层上制备阳极界面层及阳极层。

[0036] 具体的说,包括以下步骤:

[0037] 1)将带有图案化电极2的基板1清洗干净并烘干;

[0038] 2)将带有图案化电极2的基板1放置在匀胶机的托架上,把配好的浓度为0.1%-10%的氟化铷水溶液采用溶液加工方法制备成膜,得到0.1-5纳米厚的氟化铷阴极界面层3,120度退火10分钟;

[0039] 3)将上述基板转移至手套箱中,并将其放置在匀胶机托架上,把搅拌好的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM的混合溶液均匀滴在基板上,调节匀胶机的转速达到800转每分钟,旋涂2分钟后得到120纳米厚的活性层4;

[0040] 上述的搅拌均匀的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM混合溶液的制备方法如下:以二氯苯为溶剂,浓度为25毫克/毫升,PC<sub>70</sub>BM的质量占总质量的60%,在60度加热搅拌3小时,停止加热,继续搅拌12小时;

[0041] 4)将上述涂有活性层的基板放入真空镀膜机中抽真空,当真空度达 $4 \times 10^{-4}$ 帕斯卡时蒸发10纳米厚的阳极界面层5,再蒸发100纳米厚的阳极层6。

[0042] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明,应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0043] 对比例I:

[0044] 1)将刻蚀好的细条状ITO导电玻璃清洗干净并烘干;

[0045] 2)放置在手套箱中的匀胶机的托架上,把搅拌好的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM的混合溶液均匀滴在ITO导电玻璃基板上,调节匀胶机转速800转每分钟,旋涂2分钟后得到120纳米厚的活性层;

[0046] 上述的搅拌均匀的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM混合溶液的制备方法如下:以二氯苯为溶剂,浓度为25毫克/毫升,PC<sub>70</sub>BM的质量占总质量的60%,在60度加热搅拌3小时,停止加热,继续搅拌12小时;

[0047] 3)将步骤2)得到的制品放入热蒸发真空镀膜机中抽真空,当真空度达 $4 \times 10^{-4}$ 帕斯卡时蒸发10纳米厚的三氧化钼,再蒸发100纳米厚的铝。

[0048] 对比例II:

[0049] 1)将刻蚀好的细条状ITO导电玻璃清洗干净并烘干;

[0050] 2)将上述ITO玻璃放置在匀胶机托架上,把配好的浓度为15毫克/毫升的氧化锌正丁醇溶液均匀滴在ITO玻璃基板上,调节匀胶机转速2000转每分钟,旋涂1分钟后得到10纳米厚的氧化锌阴极界面层,120度退火20分钟;

[0051] 3)将步骤2)得到的制品放置在手套箱中的匀胶机的托架上,把搅拌好的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM的混合溶液均匀滴在ITO导电玻璃基板上,调节匀胶机转速800转每分钟,旋涂2分钟后得到120纳米厚的活性层;

[0052] 上述的搅拌均匀的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM混合溶液的制备方法如下:以二氯苯为溶剂,浓度为25毫克/毫升,PC<sub>70</sub>BM的质量占总质量的60%,在60度加热搅拌3小时,停止加热,继续搅拌12小时;

[0053] 2)将步骤1)得到的制品放入热蒸发真空镀膜机中抽真空,当真空度达 $4 \times 10^{-4}$ 帕斯卡时蒸发10纳米厚的三氧化钼,再蒸发100纳米厚的铝。

[0054] 实施例1:

[0055] 1)将刻蚀好的细条状ITO导电玻璃清洗干净并烘干;

[0056] 2)将上述ITO玻璃放置在匀胶机托架上,把配好的浓度为3‰的氟化铷水溶液均匀滴在基板上,调节匀胶机转速1000转每分钟,旋涂1分钟后得到1.2纳米厚的氟化铷阴极界面层,120度退火10分钟;

[0057] 3)将步骤2)得到的制品放置在手套箱中的匀胶机的托架上,把搅拌好的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM的混合溶液均匀滴在ITO导电玻璃基板上,调节匀胶机转速800转每分钟,旋涂2分钟后得到120纳米厚的活性层;

[0058] 上述的搅拌均匀的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM混合溶液的制备方法如下:以二氯苯为溶剂,浓度为25毫克/毫升,PC<sub>70</sub>BM的质量占总质量的60%,在60度加热搅拌3小时,停止加热,继续搅拌12小时;

[0059] 4)将步骤1)得到的制品放入热蒸发真空镀膜机中抽真空,当真空度达 $4 \times 10^{-4}$ 帕斯卡时蒸发10纳米厚的三氧化钼,再蒸发100纳米厚的铝。

[0060] 实施例2:

[0061] 1)将刻蚀好的细条状ITO导电玻璃清洗干净并烘干;

[0062] 2)将上述ITO玻璃放置在匀胶机托架上,把配好的浓度为0.1‰的氟化铷水溶液均匀滴涂在基板上,120度退火10分钟后得到厚度为0.1纳米的氟化铷阴极界面层;

[0063] 3)将步骤2)得到的制品放置在手套箱中的匀胶机的托架上,把搅拌好的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM的混合溶液均匀滴在ITO导电玻璃基板上,调节匀胶机转速800转每分钟,旋涂2分钟后得到120纳米厚的活性层;

[0064] 上述的搅拌均匀的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM混合溶液的制备方法如下:以二氯苯为溶剂,浓度为25毫克/毫升,PC<sub>70</sub>BM的质量占总质量的60%,在60度加热搅拌3小时,停止加热,继续搅拌12小时;

[0065] 4)将步骤1)得到的制品放入热蒸发真空镀膜机中抽真空,当真空度达 $4 \times 10^{-4}$ 帕斯

卡时蒸发10纳米厚的三氧化钼,再蒸发100纳米厚的铝。

[0066] 实施例3:

[0067] 1)将刻蚀好的细条状ITO塑料柔性基板清洗干净并烘干;

[0068] 2)将上述ITO柔性基板放置在水平台面上,用喷涂方法把配好的浓度为2‰的氟化铷水溶液均匀喷在基板上,得到2纳米厚的氟化铷阴极界面层,120度退火10分钟;

[0069] 3)将步骤2)得到的制品放置在手套箱中的匀胶机的托架上,把搅拌好的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM的混合溶液均匀滴在ITO导电玻璃基板上,调节匀胶机转速800转每分钟,旋涂2分钟后得到120纳米厚的活性层;

[0070] 上述的搅拌均匀的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM混合溶液的制备方法如下:以二氯苯为溶剂,浓度为25毫克/毫升,PC<sub>70</sub>BM的质量占总质量的60%,在60度加热搅拌3小时,停止加热,继续搅拌12小时;

[0071] 4)将步骤1)得到的制品放入热蒸发真空镀膜机中抽真空,当真空度达 $4 \times 10^{-4}$ 帕斯卡时蒸发10纳米厚的三氧化钼,再蒸发100纳米厚的铝。

[0072] 实施例4:

[0073] 1)将刻蚀好的细条状ITO导电石英基板清洗干净并烘干;

[0074] 2)将上述ITO基板放置在刮涂仪上,把配好的浓度为10‰的氟化铷水溶液均匀滴在基板上,调节刮涂仪狭缝为0.1mm,刮涂速率20米每分钟,得到5纳米厚的氟化铷阴极界面层,120度退火10分钟;

[0075] 3)将步骤2)得到的制品放置在手套箱中的匀胶机的托架上,把搅拌好的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM的混合溶液均匀滴在ITO导电玻璃基板上,调节匀胶机转速800转每分钟,旋涂2分钟后得到120纳米厚的活性层;

[0076] 上述的搅拌均匀的PBDTTT-C-T:PC<sub>70</sub>BM混合溶液的制备方法如下:以二氯苯为溶剂,浓度为25毫克/毫升,PC<sub>70</sub>BM的质量占总质量的60%,在60度加热搅拌3小时,停止加热,继续搅拌12小时;

[0077] 4)将步骤1)得到的制品放入热蒸发真空镀膜机中抽真空,当真空度达 $4 \times 10^{-4}$ 帕斯卡时蒸发10纳米厚的三氧化钼,再蒸发100纳米厚的铝。

[0078] 通过以上多个实施例和对比例可以了解到:

[0079] 图2是对比例I(曲线1),对比例II(曲线2)和实施例1(曲线3)在100毫瓦/平方厘米的AM1.5G模拟太阳光下测试的电流密度-电压特性曲线。从图2中可以看出与没加阴极界面层的对比例I(曲线1)相比,引入一薄层氟化铷阴极界面层后的实施例1(曲线3),器件性能有明显提高,其能量转换效率从1.37%提高到了6.82%。这与传统的采用氧化锌作为阴极界面层的对比例II(曲线2)器件的效率接近(6.73%),这说明溶液加工的氟化铷可以起到很好的阴极界面调节作用,并且能够实现与传统氧化锌阴极界面层的器件相当的性能。

[0080] 图3是实施例1(曲线1)和对比例II(曲线2)在100毫瓦/平方厘米的AM1.5G模拟太阳光连续照射不同时间所测得的能量转换效率变化曲线。从图3中可以看出,在传统的氧化锌作为阴极界面层的器件中(对比例II),由于存在光浴问题,因此器件在测试初始的能量转换效率仅有5.19%,而随着光照时间的增加,器件的能量转换效率逐渐提高到6.73%。而在采用氟化铷为界面层的器件中(实施例1),则不存在器件效率随光照时间增加的现象,器件在测试初始就可以实现6.82%的能量转换效率。因此,采用溶液加工的氟化铷代替传统

金属氧化物作为阴极界面层可以解决金属氧化物所带来的光浴问题,从而提高倒置结构聚合物太阳能电池对太阳光的响应速度,更有利于聚合物太阳能电池的实际应用。

[0081] 下面所示的表1给出了对比例I、对比例II和实施例1、2、3、4、的性能参数。

[0082] 表1

	开路电压 (V)	短路电流 (mA/cm <sup>2</sup> )	填充因子	能量转换效率 (%)
对比例 I	0.33	14.70	0.28	1.37
对比例 II	0.76	14.99	0.59	6.73
[0083] 实施例 1	0.75	15.19	0.60	6.82
实施例 2	0.40	14.77	0.30	1.77
实施例 3	0.75	15.07	0.50	5.84
实施例 4	0.66	14.22	0.26	2.44

[0084] 从表1中可以看出,与对比例I相比,采用不同的基底及不同浓度的氟化铷水溶液来制备氟化铷阴极界面层的器件(实施例1、2、3、4),都可以有效的改善器件性能,尤其是通过调节氟化铷水溶液的浓度可以方便且精确的控制氟化铷阴极界面层的厚度,从而使器件获得更高的能量转换效率。更重要的是这种氟化铷界面层还可以和柔性基板结合(实施例3),实现较高能量转换效率(5.84%)的柔性聚合物太阳能电池。由此可以看出本发明的水溶液加工的氟化铷阴极界面层具有在大面积柔性工业化生产中的应用的潜力。

[0085] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

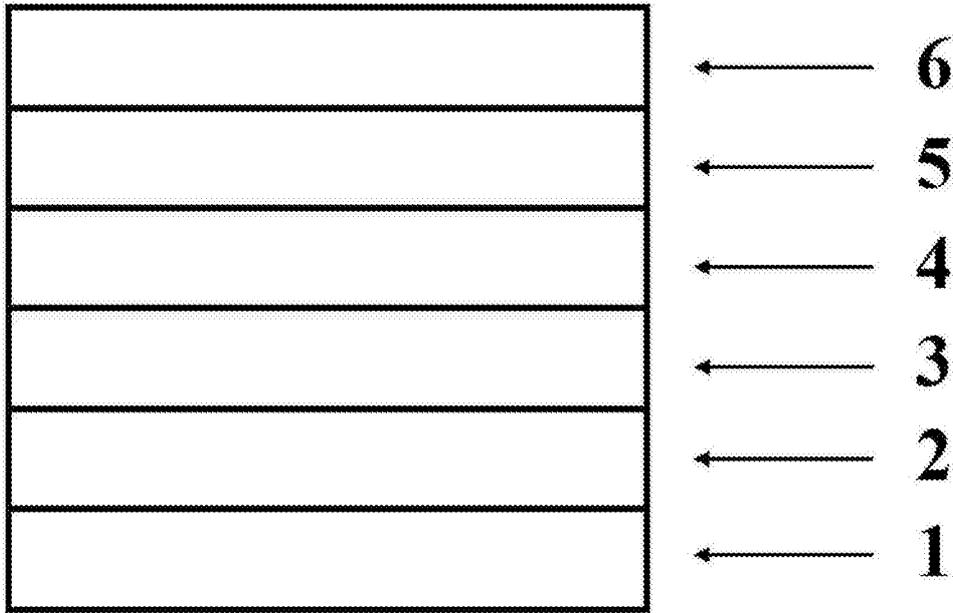


图1

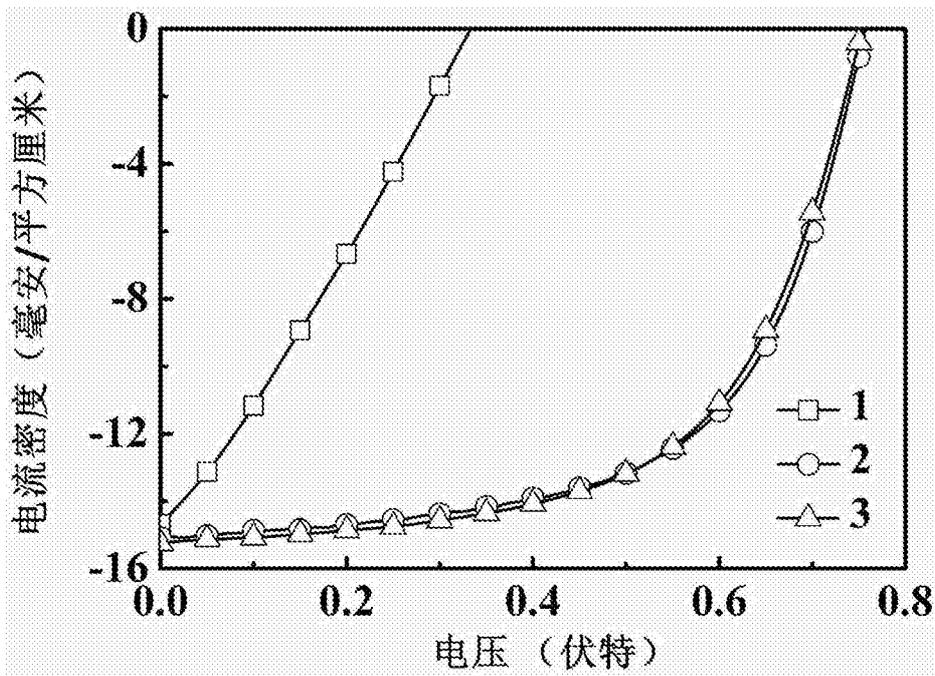


图2

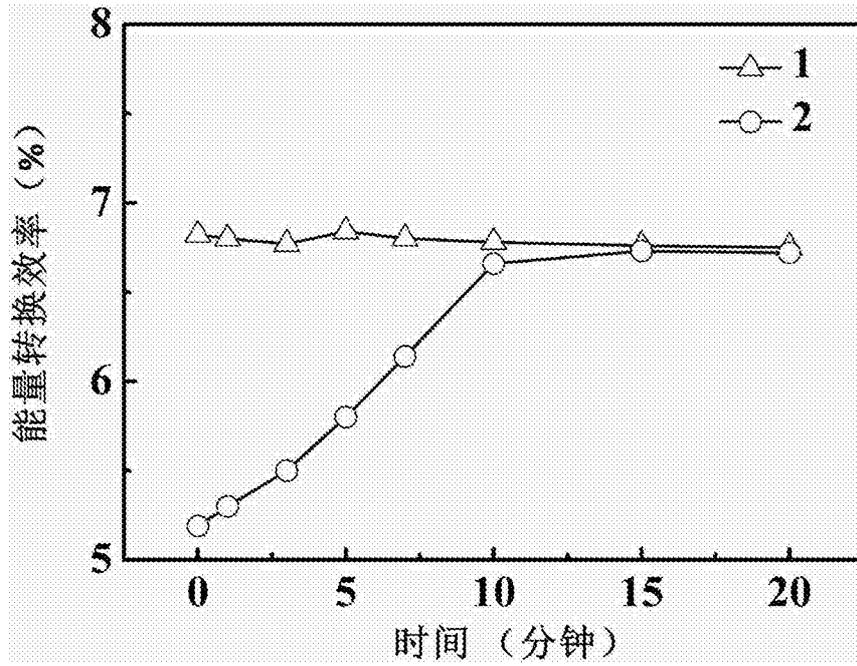


图3

专利名称(译)	一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN105870329A</a>	公开(公告)日	2016-08-17
申请号	CN201610223471.8	申请日	2016-04-12
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春光学精密机械与物理研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春光学精密机械与物理研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春光学精密机械与物理研究所		
[标]发明人	郭晓阳 林逢源 刘星元		
发明人	郭晓阳 林逢源 刘星元		
IPC分类号	H01L51/42 H01L51/44 H01L51/48		
CPC分类号	Y02E10/549 Y02P70/521 H01L51/42 H01L51/441 H01L2251/303		
代理人(译)	张伟		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种基于水溶性氟化铷的倒置结构聚合物太阳能电池的制备方法，属于太阳能电池技术领域，采用溶液加工方法在透明电极基板上制备一层氟化铷阴极界面层，然后在其上再制备倒置结构的聚合物太阳能电池。本发明一方面解决了传统的采用金属氧化物阴极界面层的器件所产生的光浴问题，另一方面解决了基于金属氟化物的倒置结构聚合物太阳能电池制备工艺复杂，重复性不好的问题。溶液加工的氟化铷界面层可以与聚合物活性层一起采用连续的溶液加工方法制备，更有利于实现大面积柔性聚合物太阳能电池的工业化生产。另外，这种溶液加工的氟化铷界面材料，还可推广应用到更多的光电器件中，如电致发光二极管，钙钛矿太阳能电池和场效应晶体管等。

