

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024年9月6日 (06.09.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/178679 A1

- (51) 国际专利分类号:
H10K 85/20 (2023.01) C07C 35/44 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/079072
- (22) 国际申请日: 2023年3月1日 (01.03.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 梁伟风 (LIANG, Weifeng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。苏硕剑 (SU, Shuojian); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈长松 (CHEN, Changsong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。涂保 (TU, Bao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。栾博 (LUAN, Bo); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。郭永胜 (GUO, Yongsheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

- 陈国栋 (CHEN, Guodong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈俊超 (CHEN, Junchao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICES); 中国北京市海淀区知春路7号致真大厦A1403, Beijing 100191 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,

(54) Title: FULLERENE COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, PEROVSKITE SOLAR CELL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 富勒烯复合材料及其制备方法、钙钛矿太阳能电池及其制备方法, 以及用电装置

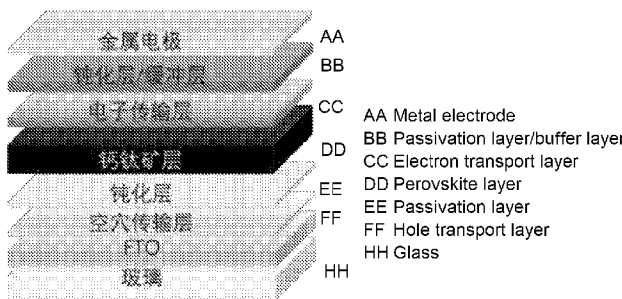


图 1

(57) Abstract: The present application relates to a fullerene composite material and a preparation method therefor, a perovskite solar cell and a preparation method therefor, and an electric device. The fullerene composite material comprises a host material and a dopant material; the host material comprises at least one of first fullerene and a first fullerene derivative; the dopant material is selected from at least one of second fullerene and a second fullerene derivative; part of the molecular structure of the dopant material is embedded in the lattice of the first fullerene and/or the first fullerene derivative.

(57) 摘要: 本申请涉及一种富勒烯复合材料及其制备方法、钙钛矿太阳能电池及其制备方法, 以及用电装置。富勒烯复合材料包括主体材料和掺杂材料, 主体材料包括第一富勒烯和第一富勒烯衍生物中的至少一种, 掺杂材料选自第二富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种, 掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格内。

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称：富勒烯复合材料及其制备方法、钙钛矿太阳能电池及其制备方法，以及用电装置

技术领域

本申请涉及太阳能电池技术领域，特别是涉及一种富勒烯复合材料及其制备方法、钙钛矿太阳能电池及其制备方法，以及用电装置。

背景技术

随着太阳能电池研究的不断发展，钙钛矿太阳能电池因具有光电转换效率较高、制备工艺较为简单而受到广泛关注。

在钙钛矿太阳能电池的结构中，富勒烯及其衍生物是较为常用的电子受体。然而，随着钙钛矿太阳能电池研究的不断深入，以纯的富勒烯及其衍生物来制备钙钛矿太阳能电池的电子传输层得到的电池的光电转换效率还是较低。

发明内容

根据本申请的各实施例，本申请提供一种富勒烯复合材料，包括主体材料和掺杂材料，所述主体材料包括第一富勒烯和第一富勒烯衍生物中的至少一种，所述掺杂材料选自第二富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种，所述掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入所述第一富勒烯和/或所述第一富勒烯衍生物的晶格内。

本申请中通过第二富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种对包括第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的主体材料进行掺杂，可以提高富勒烯复合材料的导电性，改善钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

在一些实施方式中，以占所述第一富勒烯和/或所述第一富勒烯衍生物，以及所述掺杂材料的总质量的百分数计，所述掺杂材料的质量百分数为 0.0001%~1%。掺杂材料的质量百分数过小，掺杂效果较差，掺杂材料的质量百分数过大则可能对主体材料的本征结构造成过大的影响。

在一些实施方式中，所述第一富勒烯包括 C50、C60 以及 C70 中的至少一种，所述第一富勒烯衍生物包括 PC51BM、PC52BM、PC61BM、PC62BM、PC71BM 以及 PC72BM 中的至少一种。这些富勒烯和富勒烯衍生物来源较为广泛，便于获取。

在一些实施方式中，所述第二富勒烯包括 C50、C60 以及 C70 中的至少一种，所述第二富勒烯衍生物包括 PC51BM、PC52BM、PC61BM、PC62BM、PC71BM 以及 PC72BM 中的至少一种。这些富勒烯和富勒烯衍生物来源较为广泛，便于获取。

本申请还提供一种富勒烯复合材料的制备方法，包括如下步骤：

将第一原料与第二原料在第一溶剂中混合，对得到的混合体系进行热处理；

所述第一原料含有第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物和/或用于合成所述第一富勒烯衍生物的原料，所述第二原料含有用于作为掺杂材料的第二富勒烯和第二富勒烯衍生物中的至少一种。

在该制备方法中，将掺杂材料在热处理之前加入到反应体系，可以使掺杂材料更加均匀地分散在反应体系中。在形成的富勒烯复合材料中，掺杂材料更加均匀地掺杂到第一富勒烯衍生物中，可以降低掺杂材料出现团聚的风险，有利于提高掺杂均匀性。

在一些实施方式中，所述用于合成所述第一富勒烯衍生物的原料包括第三富勒烯、5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以及碱；将第一原料与第二原料在溶剂中混合包括：

将所述 5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯和所述碱分散在第一子溶剂中，将所述第二原料和所述第三富勒烯分散在第二子溶剂中，将两个溶液体系混合。

在一些实施方式中，所述第三富勒烯、所述掺杂材料、所述 5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以及所述碱的摩尔比为 1: (10^{-5} ~ 10^{-2}): (1~2): (1~10)。

在一些实施方式中，所述第一子溶剂包括吡啶。

在一些实施方式中，所述第二子溶剂包括甲苯、二甲苯、氯苯以及二氯苯中的至少一种。

在一些实施方式中，所述碱包括甲醇钠、碳酸铯、氢氧化钠以及氢氧化钾中的至少一种。

在一些实施方式中，所述第一溶剂包括甲苯、二甲苯、氯苯以及二氯苯中的至少一种。

在一些实施方式中，所述热处理的温度为 100°C~300°C。

在一些实施方式中，所述热处理的时间为 24h~60h。

在一些实施方式中，所述热处理包括加热回流。

本申请还提供一种钙钛矿太阳能电池，包括依次层叠设置的第一电极、钙钛矿层、电子传输层以及第二电极；

所述电子传输层包括所述富勒烯复合材料，或者，

所述电子传输层包括所述制备方法得到的富勒烯复合材料。

在上述钙钛矿太阳能电池中，电子传输层包括富勒烯复合材料，可以改善钙钛矿太阳能

电池的性能。

在一些实施方式中，所述电子传输层的厚度为 10nm~100nm。

本申请还提供一种钙钛矿太阳能电池的制备方法，包括如下步骤：

在第一电极上制备钙钛矿层；

在所述钙钛矿层上制备电子传输层；

在所述电子传输层上制备第二电极；

所述电子传输层包括富勒烯复合材料，所述富勒烯复合材料包括主体材料和掺杂材料，所述主体材料包括第一富勒烯和第一富勒烯衍生物中的至少一种，所述掺杂材料选自第二富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种，所述掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入所述第一富勒烯和/或所述第一富勒烯衍生物的晶格内。

本申请还提供一种用电装置，包括所述钙钛矿太阳能电池。

附图说明

为了更清楚地说明本申请的技术方案，下面将对本申请中所使用的附图作简单介绍。显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

图 1 为一示例的钙钛矿太阳能电池的结构示意图。

为了更好地描述和说明这里公开的那些发明的实施例和/或示例，可以参考一副或多副附图。用于描述附图的附加细节或示例不应当被认为是对所公开的发明、目前描述的实施例和/或示例以及目前理解的这些发明的最佳模式中的任何一者的范围的限制。

具体实施方式

以下结合具体实施例对本申请的钙钛矿太阳能电池及其制备方法、用电装置作进一步详细的说明。本发明可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施方式。相反地，提供这些实施方式的目的是使对本发明公开内容理解更加透彻全面。

本申请的一个或多个实施例的细节在下面的附图和描述中提出。本申请的其它特征、目的和优点将从说明书、附图以及权利要求书变得明显。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施

例的目的，不是旨在于限制本发明。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3, 4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A, B, 或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“室温”一般指 4°C~30°C，较佳地指 25±5°C。

本申请提供一种富勒烯复合材料，包括主体材料和掺杂材料，主体材料包括第一富勒烯

和第一富勒烯衍生物中的至少一种，掺杂材料选自第二富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种，掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格内。

在本申请的富勒烯复合材料中，通过第二富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种对包括第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的主体材料进行掺杂，在复合材料中，掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格内，可以提高富勒烯复合材料的导电性，改善钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

在富勒烯衍生物中，由于支链的存在，可能会导致分子间距离增大，使得载流子提取困难，制约富勒烯衍生物导电性能的提升。掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格内，可以缩小分子间的距离，提高电子的传输能力，改善富勒烯复合材料的导电性。

可以理解的是，第一富勒烯和第二富勒烯可以相同，也可以不同。第一富勒烯衍生物和第二富勒烯衍生物可以相同，也可以不同。

在一些实施方式中，第一富勒烯包括 C50、C60 以及 C70 中的至少一种。第一富勒烯衍生物包括 PC51BM、PC52BM、PC61BM、PC62BM、PC71BM 以及 PC72BM 中的至少一种。第二富勒烯包括 C50、C60 以及 C70 中的至少一种。第二富勒烯衍生物包括 PC51BM、PC52BM、PC61BM、PC62BM、PC71BM 以及 PC72BM 中的至少一种。这些富勒烯和富勒烯衍生物来源较为广泛，便于获取。

还可以理解的是，富勒烯衍生物通常是由富勒烯通过改性得到，其中富勒烯的晶格通常为球形，使得富勒烯衍生物的晶格主要也表现为具有球形形状。当掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格内时，可以表现为掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的球形晶格内。可选地，当掺杂材料具有侧链时，掺杂材料的侧链嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格内。可理解，富勒烯衍生物通常是由 C50、C60 以及 C70 等富勒烯通过改性得到。

还可以理解的是，当掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格内时，掺杂材料的分子结构的另外的结构可以自第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格伸出，也可以附着在第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格的外表面。

在一些实施方式中，以占第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物，以及掺杂材料的总质量的百分数计，掺杂材料的质量百分数为 0.0001%~1%。可选地，以占第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物，以及掺杂材料的总质量的百分数计，掺杂材料的质量百分数为 0.0001%、0.001%、

0.01%、0.02%、0.03%、0.05%、0.08%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%等。掺杂材料的质量百分数过小，掺杂效果较差，掺杂材料的质量百分数过大则可能对主体材料的本征结构造成过大的影响。

可选地，掺杂材料的种类和含量可以通过液相色谱测得。可选地，液相色谱的条件为：色谱柱为长度为 15cm 的 C18 方向柱，流动相为甲苯:甲醇=1:2，检测器为 DAD 检测器。

在本申请中，可以将以占第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物，以及掺杂材料的总质量的百分数计，掺杂材料的质量百分数记为掺杂材料的掺杂量。

在一些实施方式中，富勒烯复合材料由主体材料和掺杂材料组成，主体材料选自第一富勒烯和第一富勒烯衍生物中的至少一种，掺杂材料选自富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种，掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物的晶格内。可选地，以占第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物，以及掺杂材料的总质量的百分数计，掺杂材料的质量百分数为 0.0001%~1%。可选地，以占第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物，以及掺杂材料的总质量的百分数计，掺杂材料的质量百分数为 0.0001%、0.001%、0.01%、0.02%、0.03%、0.05%、0.08%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%等。

本申请还提供了一种富勒烯复合材料的制备方法。该富勒烯复合材料的制备方法包括如下步骤：将第一原料与第二原料在第一溶剂中混合，对得到的混合体系进行热处理；其中，第一原料含有第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物和/或用于合成所述第一富勒烯衍生物的原料，第二原料含有用于作为掺杂材料的富勒烯和第二富勒烯衍生物中的至少一种。

在制备富勒烯复合材料时，掺杂材料的团聚是影响复合材料性能的一个重要因素，在该制备方法中，将掺杂材料在热处理之前加入到反应体系，可以使掺杂材料更加均匀地分散在反应体系中。在形成的富勒烯复合材料中，掺杂材料更加均匀地掺杂到第一富勒烯衍生物中，可以降低掺杂材料出现团聚的风险，有利于提高掺杂均匀性。

在一些实施方式中，第一原料含有用于合成第一富勒烯衍生物的原料，用于合成第一富勒烯衍生物的原料包括第三富勒烯、5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以及碱；将第一原料与第二原料在溶剂中混合包括：将 5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯和碱分散在第一子溶剂中，将第二原料和第三富勒烯分散在第二子溶剂中，将两个溶液体系混合。

可选地，第三富勒烯包括 C50、C60 以及 C70 中的至少一种。可选地，第一富勒烯、第二富勒烯以及第三富勒烯可以不完全相同，也可以完全相同。

在一些实施方式中，第三富勒烯、掺杂材料、5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以

及碱的摩尔比为 1: (10^{-5} ~ 10^{-2}): (1~2): (1~10)。可选地, 第三富勒烯、掺杂材料、5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以及碱的摩尔比为 1: 10^{-5} : 1: 1、1: 10^{-5} : 1: 5、1: 10^{-5} : 1: 8、1: 10^{-4} : 1: 1、1: 10^{-4} : 1: 5、1: 10^{-4} : 1: 8、1: 10^{-3} : 1: 1、1: 10^{-3} : 1: 5、1: 10^{-3} : 1: 8、1: 10^{-2} : 1: 1、1: 10^{-2} : 1: 5、1: 10^{-2} : 1: 8 等。

在一些实施方式中, 第一子溶剂包括吡啶。

可选地, 第二子溶剂包括甲苯、二甲苯、氯苯以及二氯苯中的至少一种。其中, 二甲苯包括邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯中的至少一种。二氯苯包括邻二氯苯、间二氯苯和对二氯苯中的至少一种。

可选地, 碱包括甲醇钠、碳酸铯、氢氧化钠以及氢氧化钾中的至少一种。

可选地, 用于合成第一富勒烯衍生物的原料包括第三富勒烯、5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以及碱; 将第一原料与第二原料在溶剂中混合包括: 将 5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯加入第一子溶剂中, 然后加入碱, 搅拌, 抽放气, 使溶液体系处于氩气氛围下; 将第二原料和第三富勒烯加入第二子溶剂中, 然后将得到的溶液加入包含第一子溶剂的溶液体系中。

可选地, 用于合成第一富勒烯衍生物的原料包括第三富勒烯、5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以及碱。将第一原料与第二原料在第一溶剂中混合, 对得到的混合体系进行热处理之后还包括: 将经过热处理之后得到的产物除去溶剂, 再将产物进行分离。可选地, 除去溶剂的方式可以采用旋蒸的方式。可选地, 将产物进行分离的方式可以采用柱层析的方式。

在一些实施方式中, 第一原料为第一富勒烯衍生物。以占第一富勒烯衍生物和掺杂材料的总质量的百分数计, 掺杂材料的质量百分数为 0.0001%~1%。可选地, 以占第一富勒烯衍生物和掺杂材料的总质量的百分数计, 掺杂材料的质量百分数为 0.0001%、0.001%、0.01%、0.02%、0.03%、0.05%、0.08%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%等。

可选地, 第一原料为第一富勒烯衍生物。将第一原料与第二原料在第一溶剂中混合, 对得到的混合体系进行热处理之后还包括: 将经过热处理之后得到的产物浓缩, 然后加入甲醇, 沉淀析出。沉淀析出得到富勒烯复合材料。

在一些实施方式中, 第一溶剂包括甲苯、二甲苯、氯苯以及二氯苯中的至少一种。其中, 二甲苯包括邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯中的至少一种。二氯苯包括邻二氯苯、间二氯苯和对二氯苯中的至少一种。

在一些实施方式中，热处理的温度为 100°C~300°C。热处理的时间为 24h~60h。热处理包括加热回流。可选地，热处理的温度为 100°C、120°C、150°C、180°C、200°C、220°C、250°C、280°C、300°C 等。热处理的时间为 24h、30h、36h、48h、60h 等。

在一些实施方式中，5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯的制备方法包括：将 4-苯甲酰基丁酸甲酯、对甲苯磺酰肼和甲醇混合加热回流反应，冷却至室温，遮光保存，后转移至-15°C 遮光过夜，抽滤，产物在甲醇中进行重结晶，产物于 40°C 真空过夜，得到白色固体 5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯。可选地，加热回流反应的时间为 12h，冷却至室温后遮光保存 24h。

在一些实施方式中，4-苯甲酰基丁酸甲酯的制备方法包括：将苯甲酰基丁酸溶于氯苯中，加入甲醇，搅拌至完全溶解，滴加盐酸，继续搅拌，加热回流反应过夜，停止搅拌，用饱和碳酸钠中和至没有气泡，油水分离，然后用乙酸乙酯萃取水相，将有机相合并在一起，用无水氯化钙除水，减压蒸馏除去溶剂，在硅胶柱中将产物洗脱分离，洗脱剂为乙酸乙酯和正己烷，其中乙酸乙酯和正己烷的体积比 3:1，得到淡黄色油状液体 4-苯甲酰基丁酸甲酯。

本申请还提供一种电子传输薄膜。该电子传输薄膜包括上述富勒烯复合材料或者上述富勒烯复合材料的制备方法得到的富勒烯复合材料。可选地，电子传输薄膜的厚度为 10nm~100nm。进一步可选地，电子传输薄膜的厚度为 10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm 等。

本申请还提供一种电子传输浆料。该电子传输浆料包括第二溶剂，还包括上述富勒烯复合材料或者上述富勒烯复合材料的制备方法得到的富勒烯复合材料。可选地，电子传输浆料中第二溶剂包括甲苯、二甲苯、氯苯以及二氯苯中的至少一种。其中，二甲苯包括邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯中的至少一种。二氯苯包括邻二氯苯、间二氯苯和对二氯苯中的至少一种。

本申请还提供一种钙钛矿太阳能电池。该钙钛矿太阳能电池包括依次层叠设置的第一电极层、钙钛矿层、电子传输层以及第二电极层，电子传输层包括上述富勒烯复合材料，或者，电子传输层包括上述制备方法得到的富勒烯复合材料，或者，电子传输层包括上述电子传输薄膜，或者，电子传输层由包括上述电子传输浆料的材料制备而成。在钙钛矿太阳能电池中，电子传输层包括富勒烯复合材料，可以改善钙钛矿太阳能电池的性能。

可选地，电子传输层由包括上述电子传输浆料的材料经过旋涂、退火制备而成。进一步地，电子传输层由上述电子传输浆料经过旋涂、退火制备而成。

可选地,电子传输层的厚度为 10nm~100nm。可选地,电子传输层的厚度为 10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm 等。

可选地,电子传输层由包括上述电子传输浆料的材料经过旋涂、退火得到。

可选地,第一电极为透明电极或金属电极。第二电极为透明电极或金属电极。进一步可选地,第一电极和第二电极不同。可选地,透明电极为透明玻璃电极。

在一些实施方式中,第一电极通常为透明导电玻璃。可选地,第一电极选自氟掺杂的氧化锡 (FTO)、氧化铟锡 (ITO)、掺铝氧化锌 (AZO)、掺硼氧化锌 (BZO)、氧化铟锌 (IZO) 和氧化铟钨 (IWO) 中的至少一种。可选地,第一电极层的厚度为 100nm~1000nm, 可选为 300nm~800nm。

在一些实施方式中,第二电极通常为金属电极。可选地,第二电极选自 Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr、Bi、Pt、Mg、Mo、W 及其合金中的至少一种。可选地,第二电极的厚度为 20nm~200nm, 可选地为 60nm~100nm, 进一步可选地为 70nm~90nm。可以理解的是,钙钛矿层为光吸收层, 由钙钛矿材料组成。可选地,钙钛矿层的材料的化学式为 ABX_3 或 A_2CDX_6 , 其中:

A 为无机或有机或有机-无机混合阳离子, 包含有机胺阳离子、Cs 阳离子、K 阳离子、Rb 阳离子和 Li 阳离子中的至少一种; 所述有机胺阳离子选自 $(NR_1R_2R_3R_4)^+$ 、 $(R_1R_2N=CR_3R_4)^+$ 、 $(R_1R_2N-C(R_5)=NR_3R_4)^+$ 或 $(R_1R_2N-C(NR_5R_6)=R_3R_4)^+$, 其中, R1、R2、R3、R4、R5 和 R6 各自独立地选自 H、取代或非取代的 C1-20 烷基或取代或非取代的芳基; A 可选地为甲胺基 $(CH_3NH_3^+)$ (MA^+), 甲脒基 $(HC(NH_2)_2^+)$ (FA^+), 铯离子 (Cs^+) 和铷 (Rb^+) 中的至少一种, 进一步可选地为甲胺基 $(CH_3NH_3^+)$ 或甲脒基 $(HC(NH_2)_2^+)$ 。

B 为无机或有机或有机-无机混合阳离子, 包括铅、锡、锌、钛、锑、铋、镍、铁、钴、银、铜、镓、锗、镁、钙、铟、铝、锰、铬、钼和铈中的至少一种, 可选地为二价金属离子 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 中的至少一种。

C 为无机或有机或有机-无机混合阳离子, 可选地为一价金属离子 Ag^+ 等。

D 为无机或有机或有机-无机混合阳离子, 可选地为三价金属离子铋阳离子 Bi^{3+} 、锑阳离子 Sb^{3+} 、铟阳离子 In^{3+} 等。

X 为无机或有机或有机-无机混合阴离子, 可选地为卤素阴离子和羧酸根阴离子中的一种或多种, 进一步可选地为溴离子 (Br^-) 或碘离子 (I^-)。

在一些实施方式中,钙钛矿层的带隙为 1.20 eV-2.30 eV。

在一些实施方式中,钙钛矿层的厚度为 200nm~800nm, 可选为 400nm~600nm。

在一些实施方式中，钙钛矿太阳能电池还包括空穴传输层，空穴传输层位于第一电极和钙钛矿层之间。可选地，空穴传输层可以为以下材料及其衍生物及其经掺杂或钝化所得的材料中的至少一种：聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)、聚-3-己基噻吩(P3HT)、三蝶烯为核的三苯胺(H101)、3,4-乙烯二氧噻吩-甲氧基三苯胺(EDOT-OMeTPA)、N-(4-苯胺)吡啶-螺双芴(CzPAF-SBF)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺)(PEDOT:PSS)、聚噻吩、氧化镍(NiO_x)、氧化钼(MoO_3)、碘化亚铜(CuI)、氧化亚铜(CuO)等。

在一些实施方式中，钙钛矿太阳能电池还包括第一钝化层，第一钝化层位于钙钛矿层和空穴传输层之间。可选地，第一钝化层的材料为PTAA。

在一些实施方式中，钙钛矿太阳能电池还包括第二钝化层和/或缓冲层，第二钝化层和/或缓冲层位于电子传输层和第二电极之间。可选地，第二钝化层、缓冲层的材料为浴铜灵(BCP)。

可以理解地，钙钛矿太阳能电池包括正式钙钛矿太阳能电池和反式钙钛矿太阳能电池。对于正式钙钛矿太阳能电池，正式钙钛矿太阳能电池包括透明电极以及依次层叠于透明电极之上的电子传输层、钙钛矿层、空穴传输层和金属电极。对于反式钙钛矿太阳能电池，反式钙钛矿太阳能电池包括透明电极以及依次层叠于透明电极之上的空穴传输层、钙钛矿层、电子传输层和金属电极。在本申请中，可以通过对第一电极和第二电极材料的选择，得到相应的正式钙钛矿太阳能电池和反式钙钛矿太阳能电池。

请参阅图1，其中示出了本申请一实施例中钙钛矿太阳能电池的结构。其中，第一电极为FTO，在第一电极上依次层叠设置空穴传输层、钝化层、钙钛矿层、电子传输层、钝化层或缓冲层以及金属电极。在FTO远离钙钛矿层的表面设有玻璃基底。

本申请还提供了一种钙钛矿太阳能电池的制备方法。该钙钛矿太阳能电池的制备方法包括如下步骤：在第一电极上制备钙钛矿层；在钙钛矿层上制备电子传输层；在电子传输层上制备第二电极；电子传输层包括富勒烯复合材料，富勒烯复合材料包括主体材料和掺杂材料，主体材料包括第一富勒烯衍生物，掺杂材料选自富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种，掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入第一富勒烯衍生物的晶格内。

可选地，通过旋涂、退火的方式制备钙钛矿层。可选地，通过旋涂、退火的方式制备电子传输层。可选地，通过蒸镀的方式制备第二电极。

可选地，通过旋涂上述电子传输浆料，并退火的方式制备电子传输层。

本申请还提供了一种用电装置。该用电装置包括上述钙钛矿太阳能电池。可选地，用电装置例如通信领域、交通领域、工农业领域、照明领域等的用电装置。用电装置例如可包

括卫星、通讯设备、交通信号灯、灯塔、无线电话亭、石油钻探领域的监测设备、电源系统、野营灯、电动汽车、电子设备充电器等。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，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，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1

本实施例中富勒烯复合材料的制备步骤如下：

S101：4-苯甲酰基丁酸甲酯的合成：

取一 500mL 洁净干燥的双口烧瓶，加入苯甲酰基丁酸 19.25g (0.1mol)，溶于 300mL 氯苯中，加入 100mL 甲醇，搅拌至完全溶解，滴加盐酸 30mL，继续搅拌，加热回流反应过夜，点板确定反应完全进行，之后停止搅拌，用饱和碳酸钠中和至没有气泡，油水分离，然后用乙酸乙酯萃取水相，将有机相合并在一起，用无水氯化钙除水，减压蒸馏除去溶剂，在硅胶柱中将产物洗脱分离，洗脱剂为乙酸乙酯 / 正己烷（体积比 3:1），得到淡黄色油状液体 4-苯甲酰基丁酸甲酯 18g。

S102：5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯的合成：

将 4-苯甲酰基丁酸甲酯 10.5g (0.05mol)、对甲苯磺酰肼 11.5g (0.06mol) 和 200ml 甲醇在单口圆底烧瓶中加热回流，反应 12h，冷却至室温，遮光保存 24h，后转移至-15℃遮光过夜，抽滤，产物在甲醇中进行重结晶，产物于 40℃真空过夜，得到白色固体 5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯 18.2g。

S103：F1-OMe 的合成：

取一洁净干燥的 1L 的三口烧瓶，将 5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯 11.25g(0.03mol) 溶于 250mL 吡啶中，加入 1.75g 甲醇钠，搅拌，抽放气，使其保存在氩气氛围下，另取一洁净干燥的圆底烧瓶，加入 10.8gC60，溶于 300mL 邻二氯苯中，将其滴加至上述三口烧瓶中，加热回流 24h，将产物旋蒸除去大部分溶剂，通过柱层析将产物分离，得到产物 F1-OMe 6.83g。

S104：富勒烯复合材料：

将 6.83g F1-OMe 和掺杂材料 C50 溶于邻二氯苯中，加热回流反应 48h，产物浓缩后，加入甲醇中，沉淀析出，得到富勒烯复合材料。在本实施例中，掺杂材料为 C50，主体材料为

PC61BM, 得到的富勒烯复合材料中, 掺杂材料 C50 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.1%, 即掺杂量为 0.1%。

本实施例中钙钛矿太阳能电池, 制备步骤如下:

S201: 取 20 片规格为 2.0cm*2.0cm 的 FTO 导电玻璃, 两端通过激光刻蚀各去掉 0.35cm 的 FTO, 裸露出玻璃基底; 用水、丙酮、异丙醇依次超声清洗刻蚀后的 FTO 导电玻璃; 将清洗后的 FTO 导电玻璃在氮气枪下吹干溶剂, 放入紫外臭氧机中进行紫外臭氧清洗处理。

S202: 在紫外臭氧清洗处理后的 FTO 基片上以 4000rpm 的速率旋涂 10mg/mL 的氧化镍纳米颗粒 (水为溶剂) 在 100°C 热台上退火处理 30 分钟, 形成空穴传输层。

S203: 将 PTAA 按照 1mg/mL 的浓度溶于氯苯中, 搅拌后用 0.45 μ m 的滤膜进行过滤, 取 50 μ L 滴加在空穴传输层上, 以 4000rpm 的速率旋涂, 在 100°C 热台上退火处理 10 分钟, 得到钝化层。

S204: 称取 223mg 碘化铅 PbI₂、80mg 碘甲脒 FAI、15mg 氯甲胺 (MACl) 溶解在 0.8mL DMF 与 0.2mL DMSO 的混合溶液中, 搅拌 3h, 用 0.22 μ m 有机滤膜过滤, 得到钙钛矿前驱体溶液, 在钝化层上以 3000rpm 旋涂钙钛矿前驱液, 120°C 下退火 30 min, 冷却至室温, 形成钙钛矿层, 其中钙钛矿层中的活性物质为 FA 体系, 厚度为 500nm。

S205: 将 S104 中得到的富勒烯复合材料溶于氯苯, 形成浓度为 20mg/mL 的电子传输浆料, 在钙钛矿层上以 1500rpm 旋涂电子传输浆料, 于 100°C 下退火 10min, 形成电子传输层, 厚度为 50nm。紧接着以 5000rpm 旋涂其钝化材料 BCP 溶液, 其中 BCP 溶液是将 BCP 溶于异丙醇, 浓度 0.5mg/mL, 形成钝化层, 厚度为 5nm。然后放入蒸镀机, 蒸镀金属电极 Ag, 获得钙钛矿太阳能电池。

实施例 2

与实施例 1 相比, 本实施例的不同之处在于, 掺杂材料为 PC51BM。其中, PC51BM 通过实施例 1 中 S101~S103, 并将 S103 中 C60 替换成 C50, 制备得到。

在制备富勒烯复合材料时, 将实施例 1 中 S104 中的掺杂材料 C50 替换成 PC51BM。

在本实施例中, 掺杂材料为 PC51BM, 主体材料为 PC61BM, 得到的富勒烯复合材料中, 掺杂材料 PC51BM 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.05%, 即掺杂量为 0.05%。

实施例 3

与实施例 1 相比，本实施例的不同之处在于，将 S103 中 C60 替换成 C50 和 C60，其中 C50 和 C60 的质量之和与实施例 1 中 S103 中 C60 的质量相等，且以占 C50 和 C60 的总质量百分比计，C50 的质量百分数为 0.1%。

本实施例中，掺杂材料为 PC51BM，主体材料为 PC61BM，得到的富勒烯复合材料中，掺杂材料 PC51BM 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.05%，即掺杂量为 0.05%。

实施例 4

与实施例 1 相比，本实施例的不同之处在于，将 S103 中 C60 替换成 C50、C60 和 C70，其中 C50、C60 和 C70 的质量之和与实施例 1 中 S103 中 C60 的质量相等，且以占 C50、C60 和 C70 的总质量百分比计，C50 的质量百分数为 0.1%，C70 的质量百分数为 0.03%。

本实施例中，掺杂材料为 PC51BM 和 PC71BM，主体材料为 PC61BM，得到的富勒烯复合材料中，掺杂材料 PC51BM 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.05%，掺杂材料 PC71BM 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.015%。，即 PC51BM 的掺杂量为 0.05%，PC71BM 的掺杂量为 0.03%。

实施例 5

与实施例 1 相比，本实施例的不同之处在于，调整 S104 中掺杂材料 C50 的加入量。其中，掺杂材料为 C50，主体材料为 PC61BM，得到的富勒烯复合材料中，掺杂材料 C50 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.0001%。

实施例 6

与实施例 1 相比，本实施例的不同之处在于，调整 S104 中掺杂材料 C50 的加入量。其中，掺杂材料为 C50，主体材料为 PC61BM，得到的富勒烯复合材料中，掺杂材料 C50 占富勒烯复合材料的质量百分数为 1%。

实施例 7

与实施例 1 相比，本实施例的不同之处在于，将 C50 替换成 C70。

实施例 8

与实施例 1 相比, 本实施例的不同之处, 调整 S104 中掺杂材料 C50 的加入量。其中, 掺杂材料为 C50, 主体材料为 PC61BM, 得到的富勒烯复合材料中, 掺杂材料 C50 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.00005%。

实施例 9

与实施例 1 相比, 本实施例的不同之处, 调整 S104 中掺杂材料 C50 的加入量。其中, 掺杂材料为 C50, 主体材料为 PC61BM, 得到的富勒烯复合材料中, 掺杂材料 C50 占富勒烯复合材料的质量百分数为 1.3%。

实施例 10

与实施例 1 相比, 本实施例的不同之处, 不进行 S101~S103, 在 S104 中, 将 C60 和掺杂材料 C50 溶于邻二氯苯中, 加热回流反应 48h, 产物浓缩后, 加入甲醇中, 沉淀析出, 得到富勒烯复合材料。其中, 掺杂材料为 C50, 主体材料为 C60, 得到的富勒烯复合材料中, 掺杂材料 C50 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.1%。

对比例 1

与实施例 1 相比, 本对比例的不同之处在于, S104 中不加入 C50, 即对 PC61BM 不进行掺杂。

对比例 2

与实施例 1 相比, 本对比例的不同之处在于, 将 PC61BM 和 C50 直接混合, 得到富勒烯复合材料。其中, C50 占富勒烯复合材料的质量百分数为 0.1%。

对比例 3

与实施例 1 相比, 不进行富勒烯复合材料的制备, 在钙钛矿太阳能电池中, 通过蒸镀 C60 的方式制备电子传输层。

测试例：

在标准模拟太阳光(AM 1.5G, 100mW/cm²)照射下, 对电池性能进行测试, 获取 I-V 曲线。根据 I-V 曲线以及测试设备反馈的数据可以得到短路电流 Jsc (单位 mA/cm²)、开路电压 Voc (单位 V)、最大光输出电流 Jmpp (单位 mA) 和最大光输出电压 Vmpp (单位 V)。通过公式 $FF=Jsc \times Voc / (Jmpp \times Vmpp)$ 计算出电池的填充因子 FF, 单位 %。通过公式 $PCE=Jsc \times Voc \times FF / Pw$ 计算出电池的光电转换效率 PCE, 单位%; Pw 表示输入功率, 单位 mW。

实施例和对比例中掺杂材料的掺杂量、电池的测试结果如表 1 所示。

表 1

	主体材料	掺杂材料和掺杂量	短路电流	开路电压	光电转换效率
实施例 1	PC61BM	C50 0.1%	21.12	1.07	16.85%
实施例 2	PC61BM	PC51BM 0.05%	21.33	1.08	17.01%
实施例 3	PC61BM	PC51BM 0.05%	21.38	1.09	17.21%
实施例 4	PC61BM	PC51BM 0.05% PC71BM 0.03%	21.54	1.1	17.89%
实施例 5	PC61BM	C50 0.0001%	21.01	1.05	16.18%
实施例 6	PC61BM	C50 1%	21.21	1.06	16.99%
实施例 7	PC61BM	C70 0.1%	21.21	1.12	18.01%
实施例 8	PC61BM	C50 0.00005%	20.62	1.03	15.88%
实施例 9	PC61BM	C50 1.3%	21.18	1.06	16.83%
实施例 10	C60	C50 0.1%	21.22	1.07	17.01%
对比例 1	PC61BM	/	20.23	1.05	15.23%
对比例 2	/	/	20.58	1.03	15.42%
对比例 3	/	/	20.49	1.04	15.62%

由表 1 可以看出, 实施例中的钙钛矿太阳能电池相对于对比例获得了更高的光电转换效率。比如, 由实施例、对比例 1、对比例 3 可以看出, 电子传输层包括掺杂材料的钙钛矿太阳能电池具有更高的光电转换效率。由实施例 1、对比例 2 可以看出, 与将 PC61BM 和 C50 直接混合的方式相比, 实施例 1 中的制备方法得到的富勒烯复合材料中应用到电子传输层中, 得到的钙钛矿太阳能电池具有更高的光电转换效率。同时, 当掺杂材料占富勒烯复合材料的

质量百分数为 0.0001%~1%时，能够使钙钛矿太阳能电池获得更高的光电转换效率。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权利要求书

1.一种富勒烯复合材料，其特征在于，包括主体材料和掺杂材料，所述主体材料包括第一富勒烯和第一富勒烯衍生物中的至少一种，所述掺杂材料选自第二富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种，所述掺杂材料的分子结构有部分结构嵌入所述第一富勒烯和/或所述第一富勒烯衍生物的晶格内。

2.根据权利要求1所述的富勒烯复合材料，其特征在于，以占所述第一富勒烯和/或所述第一富勒烯衍生物，以及所述掺杂材料的总质量的百分数计，所述掺杂材料的质量百分数为0.0001%~1%。

3.根据权利要求1~2中任一项所述的富勒烯复合材料，其特征在于，所述第一富勒烯包括C50、C60以及C70中的至少一种，所述第一富勒烯衍生物包括PC51BM、PC52BM、PC61BM、PC62BM、PC71BM以及PC72BM中的至少一种。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的富勒烯复合材料，其特征在于，所述第二富勒烯包括C50、C60以及C70中的至少一种，所述第二富勒烯衍生物包括PC51BM、PC52BM、PC61BM、PC62BM、PC71BM以及PC72BM中的至少一种。

5.一种富勒烯复合材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

将第一原料与第二原料在第一溶剂中混合，对得到的混合体系进行热处理；

所述第一原料含有第一富勒烯和/或第一富勒烯衍生物和/或用于合成所述第一富勒烯衍生物的原料，所述第二原料含有用于作为掺杂材料的第二富勒烯和第二富勒烯衍生物中的至少一种。

6.根据权利要求5所述的富勒烯复合材料的制备方法，其特征在于，所述用于合成所述第一富勒烯衍生物的原料包括第三富勒烯、5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以及碱；将第一原料与第二原料在溶剂中混合包括：

将所述5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯和所述碱分散在第一子溶剂中，将所述第二原料和所述第三富勒烯分散在第二子溶剂中，将两个溶液体系混合。

7.根据权利要求6所述的富勒烯复合材料的制备方法，其特征在于，所述第三富勒烯、所述掺杂材料、所述5-苯基-5-(对甲苯磺酰肼基)戊酸甲酯以及所述

碱的摩尔比为 1: (10^{-5} ~ 10^{-2}): (1~2): (1~10)。

8.根据权利要求 6~7 中任一项所述的富勒烯复合材料的制备方法,其特征在
于,所述第一子溶剂包括吡啶;和/或,

所述第二子溶剂包括甲苯、二甲苯、氯苯以及二氯苯中的至少一种;和/或,
所述碱包括甲醇钠、碳酸铯、氢氧化钠以及氢氧化钾中的至少一种。

9.根据权利要求 5~8 中任一项所述的富勒烯复合材料的制备方法,其特征在
于,所述第一溶剂包括甲苯、二甲苯、氯苯以及二氯苯中的至少一种。

10.根据权利要求 5~8 中任一项所述的富勒烯复合材料的制备方法,其特征
在于,所述热处理满足以下特征中的至少一个:

- (1) 所述热处理的温度为 100°C ~ 300°C ;
- (2) 所述热处理的时间为 24h~60h;
- (3) 所述热处理包括加热回流。

11.一种钙钛矿太阳能电池,其特征在在于,包括依次层叠设置的第一电极、钙
钛矿层、电子传输层以及第二电极;

所述电子传输层包括权利要求 1~4 中任一项所述的富勒烯复合材料,或者,
所述电子传输层包括权利要求 5~10 中任一项所述的制备方法得到的富勒烯
复合材料。

12.根据权利要求 11 所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在在于,所述电子传输
层的厚度为 10nm~100nm。

13.一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在在于,包括如下步骤:

在第一电极上制备钙钛矿层;

在所述钙钛矿层上制备电子传输层;

在所述电子传输层上制备第二电极;

所述电子传输层包括富勒烯复合材料,所述富勒烯复合材料包括主体材料和
掺杂材料,所述主体材料包括第一富勒烯和第一富勒烯衍生物中的至少一种,所
述掺杂材料选自第二富勒烯及第二富勒烯衍生物中的至少一种,所述掺杂材料
的分子结构有部分结构嵌入所述第一富勒烯和/或所述第一富勒烯衍生物的晶
格内。

14.一种用电装置,其特征在在于,包括权利要求 11~12 中任一项所述的钙钛
矿太阳能电池。

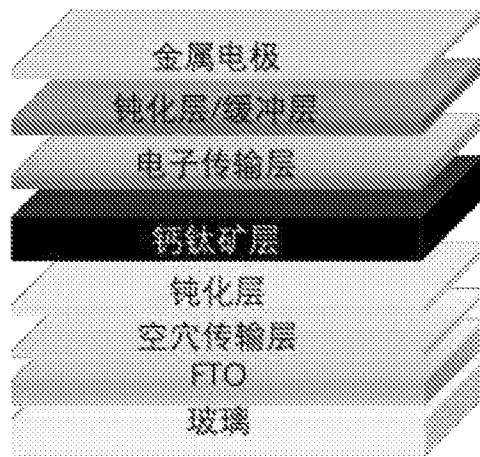


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/079072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H10K85/20(2023.01)i; C07C35/44(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: H10K, C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI; ENTXT: 钙钛矿, 太阳能电池, 富勒烯, 嵌, 晶格, 晶体, 加热, 热处理, perovskite, solar cell, embed+, fullerene, lattice, cryst+, heat+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014116510 A1 (INSTITUTE OF NUCLEAR ENERGY RESEARCH, ATOMIC ENERGY COUNCIL, EXECUTIVE YUAN, R.O.C.) 01 May 2014 (2014-05-01) description, paragraphs 2-36, and figures 1-6	5-12, 14
A	CN 105646561 A (NANO AND ADVANCED MATERIALS INSTITUTE LIMITED) 08 June 2016 (2016-06-08) entire document	1-14
A	CN 105967966 A (HEFEI EXCITON ENERGY TECHNOLOGY CO LTD) 28 September 2016 (2016-09-28) entire document	1-14
A	CN 107074678 A (SHOWA DENKO K.K.) 18 August 2017 (2017-08-18) entire document	1-14
A	CN 107112420 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 29 August 2017 (2017-08-29) entire document	1-14
A	JP H08175813 A (NEC CORP.) 09 July 1996 (1996-07-09) entire document	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
09 November 2023		13 November 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2023/079072

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2014116510	A1	01 May 2014	None			
CN	105646561	A	08 June 2016	None			
CN	105967966	A	28 September 2016	None			
CN	107074678	A	18 August 2017	None			
CN	107112420	A	29 August 2017	None			
JP	H08175813	A	09 July 1996	JP	2737674	B2	08 April 1998

A. 主题的分类 H10K85/20(2023.01)i; C07C35/44(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: H10K, C07C 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT;ENTXTC;DWPI;CNKI;ENTXT: 钙钛矿, 太阳能电池, 富勒烯, 嵌, 晶格, 晶体, 加热, 热处理, perovskite, solar cell, embed+, fullerene, lattice, cryst+, heat+		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	US 2014116510 A1 (INST NUCLEAR ENERGY RES ATOMIC ENERGY CO) 2014年5月1日 (2014 - 05 - 01) 说明书第2-36段, 附图1-6	5-12, 14
A	CN 105646561 A (纳米及先进材料研究院有限公司) 2016年6月8日 (2016 - 06 - 08) 全文	1-14
A	CN 105967966 A (合肥市量子能源技术有限公司) 2016年9月28日 (2016 - 09 - 28) 全文	1-14
A	CN 107074678 A (昭和电工株式会社) 2017年8月18日 (2017 - 08 - 18) 全文	1-14
A	CN 107112420 A (积水化学工业株式会社) 2017年8月29日 (2017 - 08 - 29) 全文	1-14
A	JP H08175813 A (NEC CORP) 1996年7月9日 (1996 - 07 - 09) 全文	1-14
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年11月9日	国际检索报告邮寄日期 2023年11月13日	
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员 李春燕 电话号码 (+86) 62411204	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/079072

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2014116510	A1	2014年5月1日	无			
CN	105646561	A	2016年6月8日	无			
CN	105967966	A	2016年9月28日	无			
CN	107074678	A	2017年8月18日	无			
CN	107112420	A	2017年8月29日	无			
JP	H08175813	A	1996年7月9日	JP	2737674	B2	1998年4月8日