

(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 4 月 25 日 (25.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/082467 A1

- (51) 国际专利分类号:
H10K 71/00 (2023.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/071851
- (22) 国际申请日: 2023 年 1 月 12 日 (12.01.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211265588.4 2022年10月17日 (17.10.2022) CN
- (71) 申请人: 中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司 (**HUANENG CLEAN ENERGY RESEARCH INSTITUTE**) [CN/CN]; 中国北京市昌平区北七家未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。
- (72) 发明人: 李卫东 (**LI, Weidong**); 中国北京市昌平区北七家未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 赵政晶 (**ZHAO, Zhengjing**); 中国北京市昌平区北七家未来科技

城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 赵志国 (**ZHAO, Zhiguo**); 中国北京市昌平区北七家未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 赵东明 (**ZHAO, Dongming**); 中国北京市昌平区北七家未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 秦校军 (**QIN, Xiaojun**); 中国北京市昌平区北七家未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 蔡子贺 (**CAI, Zihe**); 中国北京市昌平区北七家未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 刘云 (**LIU, Yun**); 中国北京市昌平区北七家未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。

(74) 代理人: 北京集佳知识产权代理有限公司 (**UNITALEN ATTORNEYS AT LAW CO., LTD.**); 中国北京市朝阳区建国门外大街22号赛特广场七层, Beijing 100004 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PEROVSKITE SOLAR CELL

(54) 发明名称: 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法

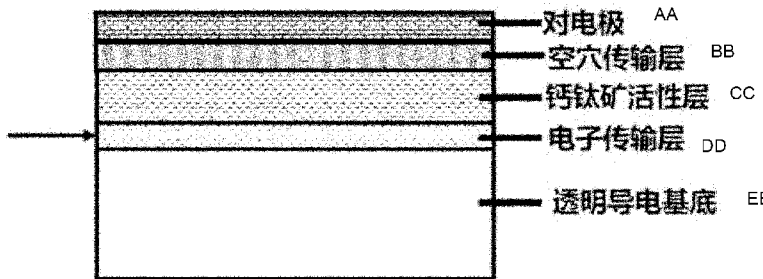


图 1

AA	Counter electrode
BB	Hole transport layer
CC	Perovskite active layer
DD	Electron transport layer
EE	Transparent conductive substrate

(57) Abstract: Provided is a method for preparing a perovskite solar cell, comprising the following steps: sequentially forming an electron transport layer, a perovskite active layer, a hole transport layer and a counter electrode on the surface of a transparent conductive substrate, and obtaining a perovskite solar cell; the electron transport layer is an anoxic VO₂ thin film. Compared with the existing technology, anoxic VO₂ is introduced into a perovskite solar cell in the preparation method provided in the present invention to prepare a perovskite solar cell featuring ultraviolet-near-infrared optical shielding transmission. By using anoxic, non-stoichiometric VO₂ as the material of an electron transport layer, ultraviolet light can be effectively absorbed and near-infrared light can be reflected, thereby achieving effective shielding. In this way, light contact and temperature increase of a perovskite absorption layer are reduced, and the perovskite layer and the device are protected.

(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, 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))。

(57) 摘要: 本发明提供了一种钙钛矿太阳能电池的制备方法, 包括以下步骤: 在透明导电基底表面依次形成电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层和对电极, 得到钙钛矿太阳能电池; 所述电子传输层为缺氧态 VO_2 薄膜。与现有技术相比, 本发明提供的制备方法将缺氧态 VO_2 引入钙钛矿太阳能电池内部, 制备得到紫外-近红外光学屏蔽透过的钙钛矿太阳能电池, 通过采用缺氧态非化学计量比 VO_2 作为电子传输层材料, 能够有效吸收紫外光和反射近红外光, 实现有效遮挡, 降低钙钛矿吸收层光接触与温度升高, 起到保护钙钛矿层和器件的作用。

一种钙钛矿太阳能电池的制备方法

本申请要求于 2022 年 10 月 17 日提交中国专利局、申请号为 202211265588.4、发明名称为“一种钙钛矿太阳能电池的制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

5

技术领域

本发明涉及有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池技术领域，更具体地说，是涉及一种钙钛矿太阳能电池的制备方法。

10 背景技术

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池凭借其优异的光电性能以及制备方便等特征而备受瞩目，其光电转化效率在短短的十年间由 3.8% 迅速提升至 25.7%，有望成为第三代商用太阳能电池。有机无机杂化钙钛矿层为离子晶体材料，离子成分容易在光、电、热条件下发生极化，进而导致钙钛矿层变质和器件失效。钙钛矿能够和水汽作用形成水合物，钙钛矿在液态水的侵蚀下薄膜会迅速分解。钙钛矿中的 A 位阳离子 (FA^+ 、 MA^+) 在高温下不稳定，对热稳定性的影响最大。相比湿稳定性和热稳定性，光稳定性更为重要，首先，光诱导会导致钙钛矿活性层氧化，另一部分是光诱导薄膜组分偏析，二者均会导致钙钛矿层降解和失效。

20

发明内容

有鉴于此，本发明的目的在于提供一种钙钛矿太阳能电池的制备方法，本发明提供的制备方法采用缺氧态非化学计量比 VO_2 作为电子传输层材料，能够有效吸收紫外光和反射近红外光，实现有效遮挡，降低钙钛矿吸收层光接触与温度升高，起到保护钙钛矿层和器件的作用。

25

本发明提供了一种钙钛矿太阳能电池的制备方法，包括以下步骤：

在透明导电基底表面依次形成电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层和对电极，得到钙钛矿太阳能电池；

所述电子传输层为缺氧态 VO_2 薄膜。

30

优选的，所述透明导电基底为 ITO 玻璃、FTO 玻璃、AZO 玻璃或导电 PET。

优选的,所述缺氧态 VO_2 薄膜由含有缺氧态 VO_2 的前驱液涂布后加热成膜得到,或由化学计量比 VO_2 薄膜经缺氧态处理得到。

优选的,所述缺氧态 VO_2 的制备方法具体为:

5 VOSO_4 粉体加入去离子水中,再加入水合肼溶液,在 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 水浴搅拌至形成棕色的悬浊液,待颜色稳定后逐滴滴加 1mol/L NaOH 水溶液,调节悬浊液的 pH 至 $8\sim 12$;然后将悬浊液清洗,重新分散在去离子水中,并转移至反应釜中,升温至 $200^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ 保温 $45\text{h}\sim 50\text{h}$;待自然冷却后,获得黑色粉体;将上述黑色粉体依次使用去离子水、乙醇、异丙醇、丙酮洗涤, $55^\circ\text{C}\sim 65^\circ\text{C}$ 真空干燥 $10\text{h}\sim 15\text{h}$,得到缺氧态 VO_2 。

10 优选的,所述水合肼溶液为 $70\text{wt}\%\sim 90\text{wt}\%$ 的水合肼的水溶液;

所述 VOSO_4 粉体加入到 10 倍 $\sim$ 30 倍质量的去离子水中,所述水合肼溶液与上述去离子水的体积比为 $1:(30\sim 90)$ 。

优选的,所述涂布采用匀胶机,转度为 $1000\text{rpm}\sim 8000\text{rpm}$,时间为 10s 以上;加热成膜的温度为 $60^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$,时间为 3min 以上。

15 优选的,所述化学计量比 VO_2 薄膜的制备方法具体为:

采用磁控溅射,腔室抽真空至压强为 $1\times 10^{-5}\text{Pa}\sim 1\times 10^{-3}\text{Pa}$,样品台升温至 $150^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$,之后调整分子泵抽力并通入氩气,直至腔室内压强稳定为 $0.5\text{Pa}\sim 5\text{Pa}$;溅射过程中 O_2 气和 Ar 气的总流量为 $40\text{sccm}\sim 60\text{sccm}$,其中氧氩比为 $1:(39\sim 59)$,溅射时间为 $1\text{min}\sim 5\text{min}$,直流钨靶功率固定为 $30\text{W}\sim 180\text{W}$,
20 取出样品移至真空快速热处理炉, $400^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$,空气分压 $100\text{Pa}\sim 5000\text{Pa}$,退火 $30\text{s}\sim 3000\text{s}$,得到化学计量比 VO_2 薄膜。

优选的,所述缺氧态处理的过程具体为:

将化学计量比 VO_2 薄膜转移至 $0.5\text{M}\sim 1.5\text{M}$ 抗坏血酸溶液的三口瓶,通入氮气保护, $70^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 保温 $1\text{h}\sim 3\text{h}$,取出薄膜样品分别用乙醇、异丙醇和丙酮
25 各清洗 $25\text{min}\sim 35\text{min}$,用氮气枪吹干,得到缺氧态 VO_2 薄膜。

优选的,所述钙钛矿活性层具有 ABX_3 型晶体结构,其中,A 为有机阳离子和/或无机阳离子,B 为 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ,X 为 I 、 Br 和 Cl 中的一种或多种。

优选的,所述空穴传输层为 Spiro-OMeTAD 层、 NiO_x 层或 CuO_x 层。

本发明提供了一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:在透明
30 导电基底表面依次形成电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层和对电极,得

到钙钛矿太阳能电池；所述电子传输层为缺氧态 VO_2 薄膜。与现有技术相比，本发明提供的制备方法将缺氧态 VO_2 引入钙钛矿太阳能电池内部，制备得到紫外-近红外光学屏蔽透过的钙钛矿太阳能电池，通过采用缺氧态非化学计量比 VO_2 作为电子传输层材料，能够有效吸收紫外光和反射近红外光，实现有效遮挡，降低钙钛矿吸收层光接触与温度升高，起到保护钙钛矿层和器件的作用。

另外，本发明提供的制备方法工艺简单，条件温和、易控，应用前景广阔。

附图说明

- 10 图 1 为本发明实施例提供的钙钛矿太阳能电池的结构示意图；
图 2 为本发明实施例 1 提供的钙钛矿太阳能电池的透光率测试结果图；
图 3 为本发明实施例 1 提供的钙钛矿太阳能电池的电流密度随电压变化曲线；
图 4 为本发明实施例 2 提供的钙钛矿太阳能电池的透光率测试结果图；
15 图 5 为本发明实施例 2 提供的钙钛矿太阳能电池的电流密度随电压变化曲线。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明提供了一种钙钛矿太阳能电池的制备方法，包括以下步骤：

在透明导电基底表面依次形成电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层和对电极，得到钙钛矿太阳能电池；

所述电子传输层为缺氧态 VO_2 薄膜。

请参阅图 1，图 1 为本发明实施例提供的钙钛矿太阳能电池的结构示意图。

在本发明中，所述透明导电基底优选为 ITO 玻璃、FTO 玻璃、AZO 玻璃

或导电 PET, 更优选为 ITO 玻璃。本发明对所述透明导电基底的来源没有特殊限制, 采用本领域技术人员熟知的市售商品即可。在本发明中, 所述透明导电基底使用前优选分别经过乙醇、异丙醇 (IPA) 和丙酮各清洗 20min~40min, 用氮气枪吹干。

5 在本发明中, 所述电子传输层为缺氧态 VO_2 薄膜, 其中, 缺氧态 VO_2 不具备常规化学计量比 VO_2 的变色性质; 所述缺氧态 VO_2 薄膜优选由含有缺氧态 VO_2 的前驱液涂布后加热成膜得到, 或由化学计量比 VO_2 薄膜经缺氧态处理得到; 其中, 所述缺氧态 VO_2 采用一步法制备, 而由化学计量比 VO_2 薄膜经缺氧态处理得到的缺氧态 VO_2 薄膜经过两步法制备而成。

10 在本发明一个优选的实施例中, 所述缺氧态 VO_2 薄膜由含有缺氧态 VO_2 的前驱液涂布后加热成膜得到。

在本发明中, 所述缺氧态 VO_2 的制备方法优选具体为:

15 VOSO_4 粉体加入去离子水中, 再加入水合肼溶液, 在 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 水浴搅拌至形成棕色的悬浊液, 待颜色稳定后逐滴滴加 1mol/L NaOH 水溶液, 调节悬浊液的 pH 至 8~12; 然后将悬浊液清洗, 重新分散在去离子水中, 并转移至反应釜中, 升温至 $200^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ 保温 45h~50h; 待自然冷却后, 获得黑色粉体; 将上述黑色粉体依次使用去离子水、乙醇、异丙醇、丙酮洗涤, $55^\circ\text{C}\sim 65^\circ\text{C}$ 真空干燥 10h~15h, 得到缺氧态 VO_2 ;

更优选为:

20 VOSO_4 粉体加入去离子水中, 再加入水合肼溶液, 在 65°C 水浴搅拌至形成棕色的悬浊液, 待颜色稳定后逐滴滴加 1mol/L NaOH 水溶液, 调节悬浊液的 pH 至 8~12; 然后将悬浊液清洗, 重新分散在去离子水中, 并转移至反应釜中, 升温至 220°C 保温 48h; 待自然冷却后, 获得黑色粉体; 将上述黑色粉体依次使用去离子水、乙醇、异丙醇、丙酮洗涤, 60°C 真空干燥 12h, 得到缺氧态 VO_2 。

25 本发明对所述 VOSO_4 粉体的来源没有特殊限制, 采用本领域技术人员熟知的市售商品即可。

在本发明中, 所述水合肼溶液优选为 70wt%~90wt% 的水合肼的水溶液, 更优选为 80wt% 的水合肼的水溶液。本发明对所述水合肼溶液的来源没有特殊限制, 采用本领域技术人员熟知的市售商品或自制品均可。

30 在本发明中, 所述 VOSO_4 粉体优选加入到 10 倍~30 倍质量的去离子水中,

更优选加入到 20 倍质量的去离子水中；所述水合肼溶液与上述去离子水的体积比优选为 1: (30~90)，更优选为 1: 60；在本发明优选的实施例中，所述 VO_2 粉体的用量为 1.5g，加入到 30g (30ml) 质量的去离子水中，水合肼溶液的用量为 0.5ml。本发明采用上述配比的水合肼溶液，能够保证相对于 VO_2 粉体是足量的，确保后续得到的产物为缺氧态；即通过控制水合肼过量，实现缺陷化效果。

在本发明中，上述升温温度不能高于 250°C ，同样是为了确保后续得到的产物为缺氧态。

在本发明中，所述含有缺氧态 VO_2 的前驱液的制备方法优选具体为：

将缺氧态 VO_2 分散到无水乙醇中，超声分散 10h~15h，获得高分散溶液，再加入 PCBM 和 氯苯，搅拌均匀，得到含有缺氧态 VO_2 的前驱液；

更优选为：

将缺氧态 VO_2 分散到无水乙醇中，超声分散 12h，获得高分散溶液，再加入 PCBM 和 氯苯，搅拌均匀，得到含有缺氧态 VO_2 的前驱液。

在本发明中，所述缺氧态 VO_2 、无水乙醇、PCBM 和 氯苯的用量比优选为 (4mg~6mg): 1ml: (8mg~12mg): 1ml，更优选为 5mg: 1ml: 10mg: 1ml。

在本发明中，所述涂布优选采用匀胶机，转度优选为 1000rpm~8000rpm，更优选为 3000rpm~5000rpm，时间优选为 10s 以上，更优选为 20s~40s；加热成膜的温度优选为 60°C ~ 200°C ，更优选为 110°C ~ 130°C ，时间优选为 3min 以上，更优选为 8min~12min。

在本发明另一个优选的实施例中，所述缺氧态 VO_2 薄膜由化学计量比 VO_2 薄膜经缺氧态处理得到。

在本发明中，所述化学计量比 VO_2 薄膜的制备方法优选具体为：

采用磁控溅射，腔室抽真空至压强为 $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ~ $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，样品台升温至 150°C ~ 550°C ，之后调整分子泵抽力并通入氩气，直至腔室内压强稳定为 0.5Pa ~ 5Pa ；溅射过程中 O_2 气和 Ar 气的总流量为 40sccm~60sccm，其中氧氩比为 1: (39~59)，溅射时间为 1min~5min，直流钨靶功率固定为 30W~180W，取出样品移至真空快速热处理炉， 400°C ~ 550°C ，空气分压 100Pa ~ 5000Pa ，退火 30s~3000s，得到化学计量比 VO_2 薄膜；

更优选为：

采用磁控溅射，腔室抽真空至压强为 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ，样品台升温至 400°C ~ 500°C ，之后调整分子泵抽力并通入氩气（纯度 99.9993%），直至腔室内压强稳定为 0.5Pa ~ 1.5Pa ；溅射过程中 O_2 气和 Ar 气的总流量为 50sccm ，其中氧氩比为 1: 49，溅射时间为 3min，直流钨靶功率固定为 80W ~ 90W ，取出样品移至真空快速热处理炉， 450°C ~ 550°C ，空气分压 900Pa ~ 1100Pa ，退火 550s~650s，得到化学计量比 VO_2 薄膜。

在本发明中，所述缺氧态处理的过程优选具体为：

将化学计量比 VO_2 薄膜转移至 0.5M ~ 1.5M 抗坏血酸溶液的三口瓶，通入氩气保护， 70°C ~ 120°C 保温 1h~3h，取出薄膜样品分别用乙醇、异丙醇和丙酮各清洗 25min~35min，用氮气枪吹干，得到缺氧态 VO_2 薄膜；

更优选为：

将化学计量比 VO_2 薄膜转移至 1M 抗坏血酸溶液的三口瓶，通入氩气保护， 80°C ~ 90°C 保温 2h，取出薄膜样品分别用乙醇、异丙醇和丙酮各清洗 30min，用氮气枪吹干，得到缺氧态 VO_2 薄膜。

本发明按照上述缺氧态 VO_2 薄膜的具体制备方法，在透明导电基底表面形成电子传输层；在本发明中，所述电子传输层的厚度优选为 10nm ~ 50nm ，更优选为 20nm ~ 30nm 。

之后，本发明在形成的电子传输层表面进一步形成钙钛矿活性层；本发明对所述钙钛矿活性层的形成方法没有特殊限制，采用本领域技术人员熟知的制备钙钛矿活性层的技术方案即可。

在本发明中，所述钙钛矿活性层优选具有 ABX_3 型晶体结构，其中，A 为有机阳离子和/或无机阳离子，B 为 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ，X 为 I、Br 和 Cl 中的一种或多种。

在本发明中，所述钙钛矿活性层的厚度优选为 100nm ~ 900nm ，更优选为 300nm ~ 500nm 。

在本发明中，所述空穴传输层优选为 Spiro-OMeTAD 层、 NiOx 层或 CuOx 层，更优选为 Spiro-OMeTAD 层。本发明对所述空穴传输层在钙钛矿活性层上形成的方法没有特殊限制，采用本领域技术人员熟知的空穴传输层的制备方法即可。

在本发明中，所述空穴传输层的厚度优选为 10nm ~ 100nm ，更优选为

40nm~60nm。

本发明对所述对电极的种类和形成方式没有特殊限制,采用本领域技术人员熟知的在空穴传输层上形成对电极的技术方案即可。在本发明优选的实施例中,将空穴传输层转移到热蒸镀设备中,真空度达到 1×10^{-5} Pa的条件下开始蒸
5 镀电极(Au),厚度为100nm;随后置于氧气手套箱中放置一晚,进行氧化,得到钙钛矿太阳能电池。

本发明提供的制备方法将缺氧态 VO_2 引入钙钛矿太阳能电池内部,制备得到紫外-近红外光学屏蔽透过的钙钛矿太阳能电池,通过采用缺氧态非化学
10 计量比 VO_2 作为电子传输层材料,能够有效吸收紫外光和反射近红外光,实现有效遮挡,降低钙钛矿吸收层光接触与温度升高,起到保护钙钛矿层和器件的作用;同时,本发明提供的制备方法工艺简单,条件温和、易控,应用前景广阔。

本发明提供了一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:在透明
15 导电基底表面依次形成电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层和对电极,得到钙钛矿太阳能电池;所述电子传输层为缺氧态 VO_2 薄膜。与现有技术相比,本发明提供的制备方法将缺氧态 VO_2 引入钙钛矿太阳能电池内部,制备得到紫外-近红外光学屏蔽透过的钙钛矿太阳能电池,通过采用缺氧态非化学计量
20 比 VO_2 作为电子传输层材料,能够有效吸收紫外光和反射近红外光,实现有效遮挡,降低钙钛矿吸收层光接触与温度升高,起到保护钙钛矿层和器件的作用。

另外,本发明提供的制备方法工艺简单,条件温和、易控,应用前景广阔。

为了进一步说明本发明,下面通过以下实施例进行详细说明。

实施例1

取1.5g $\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ 粉体加至30ml去离子水中,加入500 μl 水合肼溶液(80wt%
25 的水溶液)(水合肼溶液要足量,确保产物为缺氧态),并65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴搅拌至形成棕色悬浊液,待颜色稳定后逐滴滴加1mol/L NaOH水溶液,调节悬浊液pH至8~12;将悬浊液清洗,重新分散于40ml去离子水中,并转移至50ml反应釜中,室温升温至220 $^{\circ}\text{C}$ (温度不能高于250 $^{\circ}\text{C}$,确保其为缺氧态)并保温48h;待自然冷却后,获得黑色粉体;将上述黑色粉体依次使用去离子水、乙醇、异丙醇、
30 丙酮洗涤,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12h,获得黑色 VO_2 纳米粉体。

将5mg上述VO₂纳米粉体分散到1ml无水乙醇中，超声分散12h，获得分散溶液，再加入10mg PCBM和1ml氯苯，搅拌均匀，得到电子传输层前驱液A。

将1.5cm×1.5cm氧化铟锡(ITO)玻璃(玻璃厚度2mm, ITO膜层厚度100nm)分别经过乙醇、异丙醇(IPA)和丙酮各清洗30分钟，用氮气枪吹干。

5 取40μL电子传输层前驱液A均匀铺在ITO导电玻璃表面，匀胶机参数设置为，转度4000rpm，时间30s；随后置于120℃热台上退火10min，得到缺氧态VO₂薄膜电子传输层(30nm)。

称量6g碘化铅(PbI₂)和60mg碘化铯(CsI)溶解于9mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和1mL二甲基亚砷(DMSO)溶液中，70℃加热搅拌使之充分溶解，
10 得到PbI₂前驱体溶液B；将80mg甲脒氢碘酸盐(FAI)、8mg氯化甲胺(MACl)溶解于1mL的IPA溶液中，搅拌使之充分溶解，得到有机盐溶液C。

取60μL的溶液B均匀铺在上述退火后的电子传输层薄膜表面，匀胶机参数设置为，速度2000rpm时间30s；随后置于75℃热台1min，形成涂层；取80μL的溶液C均匀铺在制备好的溶液B后形成的涂层表面，匀胶机参数设置为，
15 速度3000rpm，时间30s；随后置于150℃热台退火15min，得到钙钛矿薄膜(400nm)。

称量260mg双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐(Li-TFSI)溶于1mL乙腈(CAN)中，充分搅拌后得到Li-TFSI溶液；然后称量80mg 2,2,7,7-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(Spiro-MeOTAD)溶于1mL氯苯中，充分搅拌待溶解；再
20 加入30μL 4-叔丁基吡啶(TBP)溶液和35μL Li-TFSI溶液，充分搅拌后得到空穴传输层溶液。

取50μL的空穴传输层溶液均匀铺在上述钙钛矿薄膜表面，匀胶机参数设置为，速度3000rpm，时间30s，得到空穴传输层(50nm)。

将空穴传输层转移到热蒸镀设备中，真空度达到1×10⁻⁵Pa的条件下开始蒸
25 镀电极(Au)，厚度为100nm；随后置于氧气手套箱中放置一晚，进行氧化，得到钙钛矿太阳能电池。

性能测试：

采用PCE测试实施例1制备的钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压(JV)曲线，测试在kethley 2400系统测试完成；测试条件：模拟光强为100mW cm⁻²(AM
30 1.5G)扫描速率为0.1V s⁻¹(步长为0.02V，时间延迟为200ms)，扫描区间为1.2V

到-0.2V，氙灯的功率输出由NERL（National Renewable Energy Laboratory）标准的KG5标准Si电池校准。

采用安捷伦Carry Series UV-Vis-NIR光谱仪测试进行透过率测试，波长测试范围为200nm~2000nm。

5 测试结果参见表 1 及图 2~3 所示，其中，图 2 为本发明实施例 1 提供的钙钛矿太阳能电池的透光率测试结果图，图 3 为本发明实施例 1 提供的钙钛矿太阳能电池的电流密度随电压变化曲线。

表1 实施例1制备的钙钛矿太阳能电池的性能检测结果

	开路电压（V）	填充因子（%）	电流密度（mA cm ⁻² ）	光电转换效率（%）
实施例 1	1.09	72.23	24.47	19.41

实施例2

10 将1.5cm×1.5cm氧化铟锡（ITO）玻璃（玻璃厚度2mm，ITO膜层厚度100nm）分别经过乙醇、异丙醇（IPA）和丙酮各清洗30分钟，用氮气枪吹干。

将清洗好的基片固定于磁控溅射样品台上，并放置到磁控溅射设备中；磁控溅射腔室抽真空至压强为1×10⁻⁴Pa，样品台升温至450℃，之后调整分子泵抽力并通入氩气（纯度99.9993%）直至腔室内压强稳定1Pa；溅射过程中O₂气和
15 Ar气的总流量为50sccm（氧氩比为1：49），溅射时间为3min，直流（钨靶）功率固定为85W，取出样品移至真空快速热处理炉，500℃，空气分压1000Pa，退火600s，获得化学计量比VO₂薄膜（厚度20nm）的基底；将上述薄膜转移至1M抗坏血酸溶液的三口瓶，通入氮气保护，80℃保温2h，取出薄膜样品分别用乙醇、异丙醇（IPA）和丙酮各清洗30分钟，用氮气枪吹干，得到缺氧态VO₂
20 薄膜电子传输层。

称量6g碘化铅（PbI₂）和60mg碘化铯（CsI）溶解于9mL N,N-二甲基甲酰胺（DMF）和1mL二甲基亚砷（DMSO）溶液中，70℃加热搅拌使之充分溶解，得到PbI₂前驱体溶液B；将80mg甲脒氢碘酸盐（FAI）、8mg氯化甲胺（MACl）溶解于1mL的IPA溶液中，搅拌使之充分溶解，得到有机盐溶液C。

25 取60μL的溶液B均匀铺在上述退火后的电子传输层薄膜表面，匀胶机参数设置为，速度2000rpm时间30s；随后置于75℃热台1min，形成涂层；取80μL的溶液C均匀铺在制备好的溶液B后形成的涂层表面，匀胶机参数设置为，速度3000rpm，时间30s；随后置于150℃热台退火15min，得到钙钛矿薄膜

(400nm)。

称量260mg双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐 (Li-TFSI) 溶于1mL乙腈 (CAN) 中，充分搅拌后得到Li-TFSI溶液；然后称量80mg 2,2,7,7-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴 (Spiro-MeOTAD) 溶于1mL氯苯中，充分搅拌待溶解；再加入30μL 4-叔丁基吡啶 (TBP) 溶液和35μL Li-TFSI溶液，充分搅拌后得到空穴传输层溶液。

取50μL的空穴传输层溶液均匀铺在上述钙钛矿薄膜表面，匀胶机参数设置为，速度3000rpm，时间30s，得到空穴传输层 (50nm)。

将空穴传输层转移到热蒸镀设备中，真空度达到 1×10^{-5} Pa的条件下开始蒸镀电极 (Au)，厚度为100nm；随后置于氧气手套箱中放置一晚，进行氧化，得到钙钛矿太阳能电池。

测试结果参见表 2 及图 4~5 所示，其中，图 4 为本发明实施例 2 提供的钙钛矿太阳能电池的透光率测试结果图，图 5 为本发明实施例 2 提供的钙钛矿太阳能电池的电流密度随电压变化曲线。

表2 实施例2制备的钙钛矿太阳能电池的性能检测结果

	开路电压 (V)	填充因子 (%)	电流密度 (mA cm ⁻²)	光电转换效率 (%)
实施例 2	0.99	73.04	21.68	15.80

以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权 利 要 求

1、一种钙钛矿太阳能电池的制备方法，包括以下步骤：

在透明导电基底表面依次形成电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层和
5 对电极，得到钙钛矿太阳能电池；

所述电子传输层为缺氧态 VO_2 薄膜。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述透明导电基底为
ITO 玻璃、FTO 玻璃、AZO 玻璃或导电 PET。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述缺氧态 VO_2 薄膜
10 由含有缺氧态 VO_2 的前驱液涂布后加热成膜得到，或由化学计量比 VO_2 薄膜
经缺氧态处理得到。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述缺氧态 VO_2 的制
备方法具体为：

VOSO_4 粉体加入去离子水中，再加入水合肼溶液，在 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 水浴搅拌
15 至形成棕色的悬浊液，待颜色稳定后逐滴滴加 1mol/L NaOH 水溶液，调节悬浊
液的 pH 至 $8\sim 12$ ；然后将悬浊液清洗，重新分散在去离子水中，并转移至反应
釜中，升温至 $200^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ 保温 $45\text{h}\sim 50\text{h}$ ；待自然冷却后，获得黑色粉体；将上
述黑色粉体依次使用去离子水、乙醇、异丙醇、丙酮洗涤， $55^\circ\text{C}\sim 65^\circ\text{C}$ 真空干
燥 $10\text{h}\sim 15\text{h}$ ，得到缺氧态 VO_2 。

20 5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述水合肼溶液为
 $70\text{wt}\%\sim 90\text{wt}\%$ 的水合肼的水溶液；

所述 VOSO_4 粉体加入到 10 倍 $\sim$ 30 倍质量的去离子水中，所述水合肼溶液
与上述去离子水的体积比为 1: (30 $\sim$ 90)。

6、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述涂布采用匀胶机，
25 转度为 $1000\text{rpm}\sim 8000\text{rpm}$ ，时间为 10s 以上；加热成膜的温度为 $60^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ，
时间为 3min 以上。

7、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述化学计量比 VO_2
薄膜的制备方法具体为：

采用磁控溅射，腔室抽真空至压强为 $1\times 10^{-5}\text{Pa}\sim 1\times 10^{-3}\text{Pa}$ ，样品台升温至
30 $150^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ ，之后调整分子泵抽力并通入氩气，直至腔室内压强稳定为

0.5Pa~5Pa；溅射过程中 O₂ 气和 Ar 气的总流量为 40sccm~60sccm，其中氧氩比为 1: (39~59)，溅射时间为 1min~5min，直流钨靶功率固定为 30W~180W，取出样品移至真空快速热处理炉，400°C~550°C，空气分压 100Pa~5000Pa，退火 30s~3000s，得到化学计量比 VO₂ 薄膜。

- 5 8、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述缺氧态处理的过程具体为：

将化学计量比 VO₂ 薄膜转移至 0.5M~1.5M 抗坏血酸溶液的三口瓶，通入氮气保护，70°C~120°C 保温 1h~3h，取出薄膜样品分别用乙醇、异丙醇和丙酮各清洗 25min~35min，用氮气枪吹干，得到缺氧态 VO₂ 薄膜。

- 10 9、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述钙钛矿活性层具有 ABX₃ 型晶体结构，其中，A 为有机阳离子和/或无机阳离子，B 为 Pb²⁺ 或 Sn²⁺，X 为 I、Br 和 Cl 中的一种或多种。

10、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述空穴传输层为 Spiro-OMeTAD 层、NiO_x 层或 CuO_x 层。

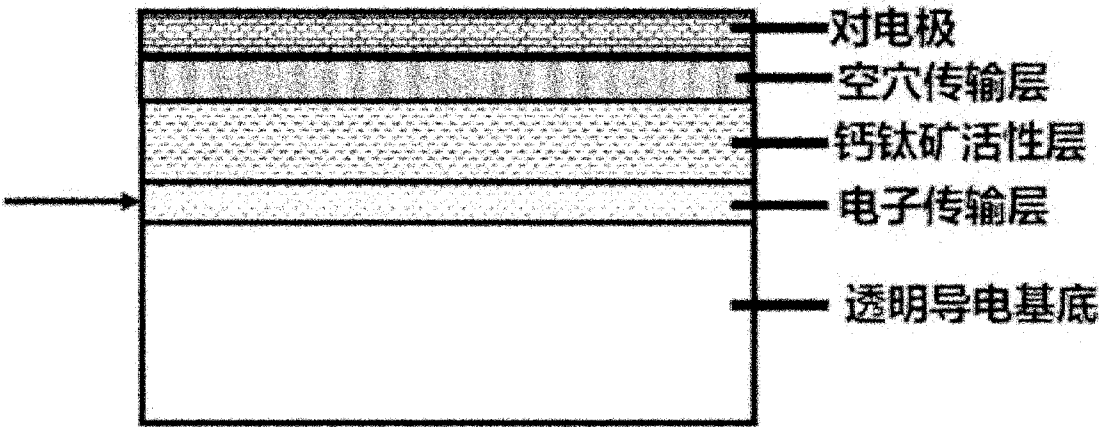


图 1

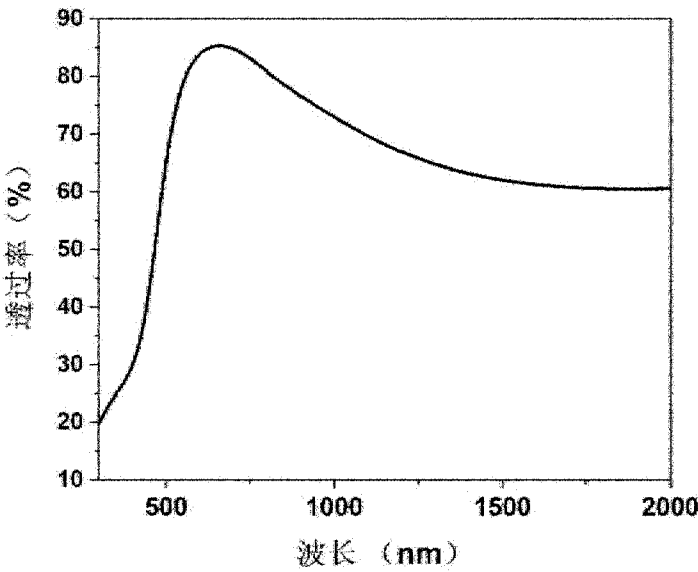


图 2

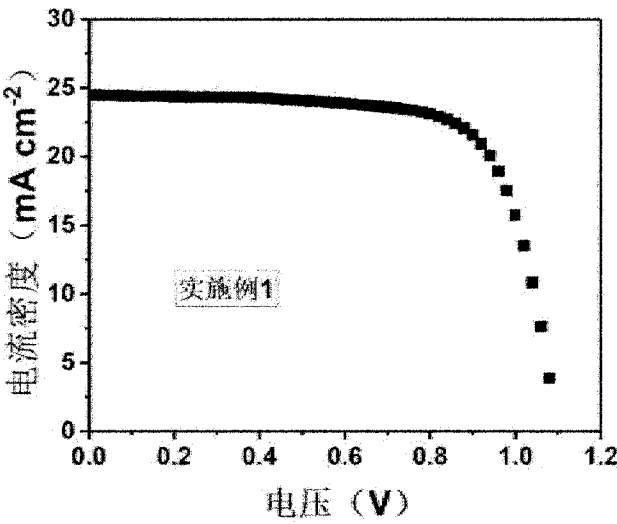


图 3

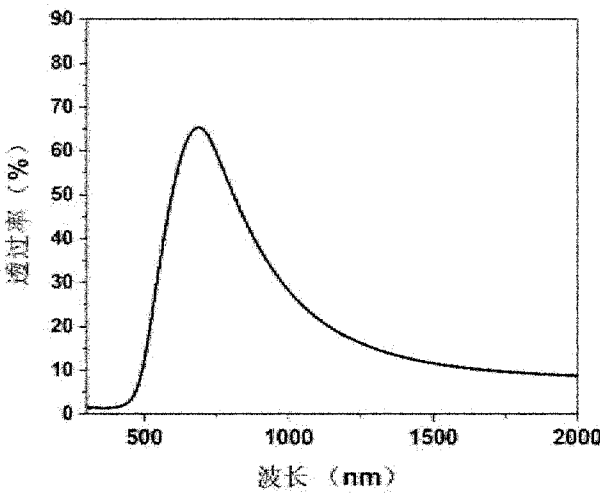


图 4

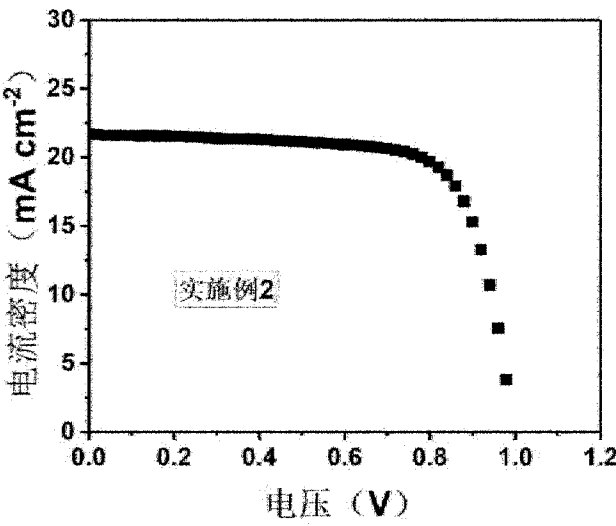


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/071851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H10K71/00(2023.01)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, H01L 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, ENTXT, DWPI, CNKI: 太阳能, 电池, 钙钛矿, 电子传输, 电子输运, 二氧化钒, 氧化钒, 钒的氧化物, 钒氧化物, solar, battery, perovskite, electron transport, vanadium dioxide, vanadium oxide														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 113314672 A (JIANGSU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 August 2021 (2021-08-27) description, paragraphs 0006-0061, and figures 1-4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115117247 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 27 September 2022 (2022-09-27) entire document</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 212934664 U (HANGZHOU MICROQUANTA CO., LTD.) 09 April 2021 (2021-04-09) entire document</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 113314672 A (JIANGSU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 August 2021 (2021-08-27) description, paragraphs 0006-0061, and figures 1-4	1-10	A	CN 115117247 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 27 September 2022 (2022-09-27) entire document	1-10	A	CN 212934664 U (HANGZHOU MICROQUANTA CO., LTD.) 09 April 2021 (2021-04-09) entire document	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	CN 113314672 A (JIANGSU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 August 2021 (2021-08-27) description, paragraphs 0006-0061, and figures 1-4	1-10												
A	CN 115117247 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 27 September 2022 (2022-09-27) entire document	1-10												
A	CN 212934664 U (HANGZHOU MICROQUANTA CO., LTD.) 09 April 2021 (2021-04-09) entire document	1-10												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 25 June 2023		Date of mailing of the international search report 26 June 2023												
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/071851

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113314672	A	27 August 2021	None			
CN	115117247	A	27 September 2022	None			
CN	212934664	U	09 April 2021	CN	113571641	A	29 October 2021
				WO	2021218522	A1	04 November 2021

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/071851

A. 主题的分类 H10K71/00 (2023.01) 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, H01L 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, ENTXT, DWPI, CNKI: 太阳能, 电池, 钙钛矿, 电子传输, 电子输运, 二氧化钒, 氧化钒, 钒的氧化物, 钒氧化物, solar, battery, perovskite, electron transport, vanadium dioxide, vanadium oxide		
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	CN 113314672 A (江苏科技大学) 2021年8月27日 (2021 - 08 - 27) 说明书第0006-0061段, 图1-4	1-10
A	CN 115117247 A (中国科学技术大学) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 全文	1-10
A	CN 212934664 U (杭州纤纳光电科技有限公司) 2021年4月9日 (2021 - 04 - 09) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 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6月25日		国际检索报告邮寄日期 2023年6月26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 王鹏 电话号码 (+86) 62412105

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/071851

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)
CN	113314672	A	2021年8月27日	无	
CN	115117247	A	2022年9月27日	无	
CN	212934664	U	2021年4月9日	CN	113571641 A 2021年10月29日
				WO	2021218522 A1 2021年11月4日