(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
2023 年 7 月 6 日 (06.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/123390 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/42 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/143771

(22) 国际申请日: 2021 年 12 月 31 日 (31.12.2021)

(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)。 孙娟娟 (**SUN, Juanjuan**); 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)。 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)。 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)。

(74) 代理人: 北京尚诚知识产权代理有限公司 (**SHANGCHENG & PARTNERS**); 中国北京市西城区平安里西大街28号光大国际中心18层1801, Beijing 100034 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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。

(54) **Title:** PEROVSKITE SOLAR CELL AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 钙钛矿太阳能电池、其制备方法以及用电设备

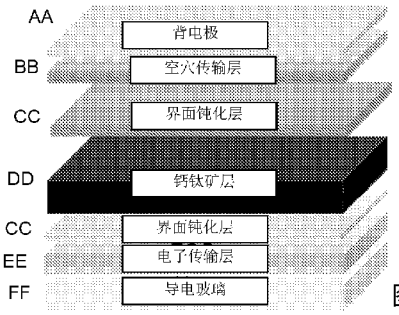


图 1

AA Back electrode
BB Hole transport layer
CC Interface passivation layer
DD Perovskite layer
EE Electron transport layer
FF Conductive glass

(57) **Abstract:** The present application provides a perovskite solar cell and a preparation method therefor and an electric device. The perovskite solar cell sequentially comprises a back electrode, a hole transport layer, an interface passivation layer, a perovskite layer, an interface passivation layer, an electron transport layer, and conductive glass. The HOMO energy level of an interface between the perovskite layer and the interface passivation layer is 0.01-0.4 eV, and the energy band gap between the HOMO energy level and the LUMO energy level is 0.01-0.4 eV. The interface passivation layer contains organic amine salts of biphenyl compounds and/or organic amine salts of benzene compounds. According to the perovskite solar cell, the organic amine salts of the biphenyl compounds and the benzene compounds are adopted to passivate the perovskite layer in the perovskite solar cell, the VBM of the perovskite layer can be improved, hole extraction is facilitated, the carrier transport efficiency is improved, and therefore the efficiency and stability of the perovskite solar cell can be greatly improved.

WO 2023/123390 A1

[见续页]

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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：本申请提供一种钙钛矿太阳能电池、其制备方法、以及用电设备。本申请的钙钛矿太阳能电池依次具备：背电极、空穴传输层、界面钝化层、钙钛矿层、界面钝化层、电子传输层、导电玻璃，钙钛矿层和界面钝化层之间界面的HOMO能级为0.01-0.4eV，HOMO能级与LUMO能级之间的能带隙为0.01-0.4eV，所述界面钝化层含有：联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐。根据本申请的钙钛矿太阳能电池，通过采用联苯类化合物、并苯类化合物的有机胺盐对其中的钙钛矿层进行钝化，会使钙钛矿层VBM的提升，利于空穴的提取，提高载流子的传输效率，从而能够极大提高钙钛矿太阳能电池的效率与稳定性。

钙钛矿太阳能电池、其制备方法以及用电设备

技术领域

本申请涉及电池领域，尤其涉及一种钙钛矿太阳能电池、其制备方法、以及用电设备。

背景技术

在现有的钙钛矿太阳能电池中，利用噻吩类化合物、吡啶类化合物、环状醚化合物、富勒烯等钝化材料对钙钛矿表面进行钝化，从而提高钙钛矿太阳能电池的光电转化效率。

但是，采用噻吩类化合物、吡啶类化合物、环状醚化合物等单环类有机小分子结构的钝化材料，仅能起到单纯的界面钝化效果，并不能解决在钙钛矿太阳能电池制备过程以及器件运行过程会存在深能级与浅能级缺陷问题，这些缺陷会严重影响电池的效率与长期稳定性。

且采用富勒烯等材料时，其结构会有较大的空间位阻，会导致载流子的复合，严重影响器件的性能。

发明内容

本申请人发现，联苯类化合物与并苯类化合物的有机胺盐不但可以很好地钝化钙钛矿表面的缺陷，而且可以实现能级调节，因此能够极大提高钙钛矿太阳能电池的效率与稳定性。

因此，本申请是鉴于上述技术问题而进行的，其目的在于，提供一种钙钛矿太阳能电池、其制备方法、以及用电设备，能够显著提升钙钛矿太阳能电池的电池性能和长期稳定性。

为了实现上述目的，本申请第一方面在于提供一种钙钛矿太阳能电池，其中，所述钙钛矿太阳能电池依次具备：背电极、空穴传输层、界面钝化层、钙钛矿层、界面钝化层、电子传输层、导电玻璃， 钙钛矿层和界面钝化层之间界面的 HOMO 能级为 0.01-0.4eV，HOMO 能级与 LUMO 能级之间的能带隙为 0.01-0.4eV，所述界面钝化层含有：联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐。

通过采用多苯结构来调节钙钛矿能级，能够使 HOMO 能级提高，而 LUMO 能级变化较小。

在一些实施方式中，所述联苯类化合物的有机胺盐具备：选自联苯、邻三联苯、间三联苯和对三联苯中的 1 种以上作为母核。在用多苯结构来调节钙钛矿能级时，随着苯环数目的增加，扩展π共轭体系（或π范围）会增加耦合分子轨道的数量，并增强π离域的程度，因此 HOMO 能级提高，而 LUMO 能级变化较小。

在一些实施方式中，所述并苯类化合物的有机胺盐具备：选自萘、蒽、菲、并四苯、并五苯中的 1 种以上作为母核。在用多苯结构来调节钙钛矿能级时，随着苯环数目的增加，扩展π共轭体系（或π范围）会增加耦合分子轨道的数量，并增强π离域的程度，因此 HOMO 能级提高，而 LUMO 能级变化较小。

在一些实施方式中，所述联苯类化合物的有机胺盐和/或所述并苯类化合物的有机胺盐还具备：给电子基团、吸电子基团和烷基胺，通过在母核上引入不同的吸电子与给电子官能团，起到能级调节的作用。

所述给电子基团为选自超强给电子基团、强给电子基团、中给电子基团、弱给电子基团中的 1 种以上，其中，

所述超强给电子基团为氧代基，

所述强给电子基团为二烷基氨基、烷基氨基、氨基、羟基、或烷氧基，其中，所述烷基的碳原子数为 1~10，

所述中给电子基团为酰胺基、或酰氧基，

所述弱给电子基团为烷基、羧甲基、或苯基；并且，

所述吸电子基团为选自强吸电子基团、中吸电子基团、和弱吸电子基团中的 1 种以上，其中，

所述强吸电子基团为叔胺基、硝基、或三卤甲基，

所述中吸电子基团为氰基、或磺酸基，

所述弱吸电子基团为酰基、或羧基。

给电子基团可以提高其 HOMO 能级，而吸电子基团可以降低其 LUMO 能级，通过不同基团的配合，可以达到调节其能级位置与带隙的作用，调节该分子的能级位置可以对钙钛矿表面的电子结构进行调整，从而调节钙钛矿的能级，使之与空穴传输层能级更加匹配。

在一些实施方式中，联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐还具备：选自磺酸根离子、硝酸根离子、醋酸根离子、磷酸根离子、氟离子、碘离子、溴离子、氯离子中的 1 种以上作为阴离子。阴离子可以一方面提高与阳离子的静电作用，另一方面可以提高与钙钛矿层中 A 位与 B 位的结合能力，稳定钙钛矿层的结构。

本申请第二方面在于提供一种钙钛矿太阳能电池的制备方法，其中，所述钙钛矿太阳能电池的制备方法依序包括：(I)电子传输层的制备工序、(II)钙钛矿层与钝化层的制备工序、(III)空穴传输层的制备工序以及(IV)背电极的制备工序，由此制备第一方面所述的钙钛矿太阳能

电池，

其中，(II)钙钛矿层与钝化层的制备工序包括：

(1)分别配置钙钛矿前驱体溶液和界面钝化材料的反溶剂溶液；

(2)在旋涂有电子传输层的导电玻璃上，先滴加钙钛矿前驱体溶液进行旋涂，然后滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，进而一并进行旋涂；

(3)退火，由此形成钙钛矿层与钝化层。

在一些实施方式中，所述工序(1)中，将钙钛矿前驱体溶解于溶剂中，从而得到钙钛矿前驱体溶液，其中，所述钙钛矿前驱体包括：选自 CsBr、FABr、MABr、CsI、FAI、MAI、CsCl、FACl、MACl 中的 1 种以上；和选自 $PbBr_2$、$SnBr_2$、PbI_2、SnI_2、$PbCl_2$、$SnCl_2$ 中的 1 种以上，所述溶剂为选自 DMF、DMSO、NMP、GBL 中的 1 种以上。所述这些溶剂能够有效溶解所述钙钛矿前驱体而得到钙钛矿前驱体溶液。

在一些实施方式中，所述工序(1)中，将界面钝化材料溶解于反溶剂中，从而得到界面钝化材料的反溶剂溶液，所述反溶剂为选自甲苯、氯苯、二氯苯、乙酸乙酯和乙醚中的 1 种。

将界面钝化材料加入到反溶剂中而形成界面钝化材料的反溶剂溶液，可以减少制备界面钝化层的繁琐过程，避免了多次退火对各层的影响。并且，界面钝化材料可以在界面处与钙钛矿层更好的键合，稳定钙钛矿层，且可以同时钝化钙钛矿层的晶界和表面，可以防止载流子在晶界和界面处复合。

在一些实施方式中，所述界面钝化材料的反溶剂溶液中，作为其它溶剂，进一步添加选自苯、无水乙醇、异丙醇、丁醇、氯仿、丁酸甲酯、苯甲醚、二甲苯、三甲苯中的 1 种以上。

在一些实施方式中，所述界面钝化材料的反溶剂溶液中，所述界面钝化材料的浓度为 0.1~40mmol/L。如果所述界面钝化材料的浓度超过 40mmol/L，则由于钝化材料为有机小分子，带隙较宽，若其较厚，载流子难以穿过，导致电流下降会造成，如果低于 0.1mmol/L，则由于钙钛矿表面的缺陷若太多，低浓度的钝化材料难以完全钝化其缺陷，因此，通过使所述界面钝化材料的浓度在 0.1~40mmol/L 的范围内，从而既可以完全钝化其缺陷，也可以避免因钝化材料太厚导致的载流子难以隧穿。

在一些实施方式中，所述工序(2)中，所述钙钛矿前驱体溶液的旋涂周期为 10~120 秒。如果所述钙钛矿前驱体溶液的旋涂周期超过 120 秒，则由于钙钛矿层太薄，导致无法充分吸收太阳光，使电流过低，如果低于 10 秒，则由于湿膜厚度太高，钙钛矿难以实现较好的结晶，因此 ,通过使所述钙钛矿前驱体溶液的旋涂周期在 10~120 秒的范围内，从而能够使钙钛矿在合适的厚度范围，可以得到结晶质量较好的钙钛矿薄膜，不至于过薄，无法吸收太阳光；也不至于过厚，钙钛矿结晶太差。

在一些实施方式中，所述工序(2)中，在旋涂钙钛矿前驱体溶液的过程中滴加界面钝化材料的反溶剂溶液。

在一些实施方式中，在所述工序(3)的退火之前，任选地进行预退火，预退火温度为 60~150℃，预退火时间为 30 分钟以下。如果所述预

退火温度超过 150℃，则会造成钙钛矿与钝化材料不耐受高温而分解，如果低于 60℃，则会造成溶剂难以挥发，使下一层难以铺展，因此，通过使所述预退火温度在 60~150℃的范围内，从而能够使得溶剂可以完全挥发，在不影响钙钛矿相的前提下，可以使钝化材料较好的铺展在钙钛矿表面。并且，如果预退火时间超过 30 分钟，则会造成钙钛矿开始分解，因此使其在 30 分钟以下。

在一些实施方式中，所述工序(3)中，退火温度为 100~200℃，退火时间为 10~120 分钟。如果所述退火温度超过 200℃，则会造成钙钛矿相因不受高温而分解，如果低于 100℃，则会造成难以形成可以实现光电转化的钙钛矿相，因此，通过使所述退火温度在 100~200℃的范围内，从而能够得到高质量结晶的钙钛矿。并且，如果退火时间超过 120 分钟，则会造成钙钛矿开始分解，如果退火时间低于 10 分钟，则会造成溶剂难以挥发完全，具有光电转化的钙钛矿相难以形成，因此通过使所述退火时间在 10~120 分钟的范围内，从而能够得到得到高质量的钙钛矿层。

在一些实施方式中，在(I)电子传输层的制备工序中，在导电玻璃表面旋涂电子传输层材料溶液后，退火，得到所述电子传输层。

在一些实施方式中，在(III)空穴传输层的制备工序中，在钙钛矿层与钝化层表面旋涂空穴传输层材料溶液，得到所述空穴传输层。

在一些实施方式中，在(IV)背电极的制备工序中，刮出电极位置，蒸镀银，得到所述背电极。

本申请第三方面在于提供一种用电设备，该用电设备具备根据本申请第一方面所述的钙钛矿太阳能电池作为所述用电设备的电源或能

量存储单元。

根据本申请的钙钛矿太阳能电池，既能够很好地钝化钙钛矿表面的缺陷，又能够实现能级调节，因此能够极大提高钙钛矿太阳能电池的效率与稳定性。

附图说明

图 1 是本申请一个实施方式的钙钛矿太阳能电池的结构示意图。

图 2 是本申请另一个实施方式的钙钛矿太阳能电池的能级图。

图 3 是本申请又一个实施方式的界面钝化材料能级图。

图 4a 是本申请另一个实施方式的钝化层的 SEM 图，图 4b 是图 4a 的局部放大图。

图 5 是图 1 所示的钙钛矿太阳能电池的平面图。

图 6 是图 1 所示的钙钛矿太阳能电池的截面图。

图 7 是本申请一个实施方式的钙钛矿太阳能电池的钝化原理图。

图 8 是本申请一个实施方式的钙钛矿太阳能电池中，钙钛矿层与界面钝化层的制备过程示意图。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的钙钛矿天阳能电池及其制备方法、电池模块、电池包和电学装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不

旨在限定权利要求书所记载的主题。

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，除非有其它说明，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它组分，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）。

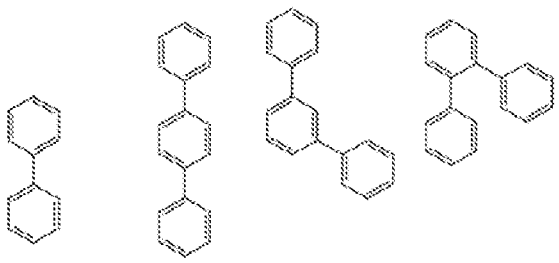
钙钛矿太阳能电池

参照图 1 ,本申请的钙钛矿太阳能电池从上而下可以依次为(金属）背电极、电子/空穴传输层、钝化层、钙钛矿层、钝化层、空穴/电子传输层、导电玻璃。

在本申请的钙钛矿太阳能电池中，通过界面钝化材料对钙钛矿层的表面进行钝化而形成界面钝化层，钙钛矿层和界面钝化层之间界面的 HOMO 能级为 0.01-0.4eV，HOMO 能级与 LUMO 能级之间的能带隙为 0.01-0.4eV，所述界面钝化材料含有：联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐。

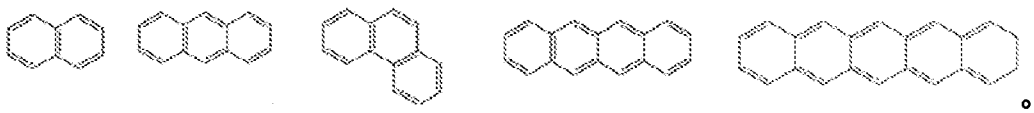
参照图 2，以 FAPbI3（钙钛矿层）与 Spiro（空穴传输层）为例，两者的 VBM 分别为-5.5 与-5.2，较大的能级差会导致开压的下降，而采用联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐，会使钙钛矿层 VBM 的提升，利于空穴的提取，提高载流子的传输效率。

在本申请中，联苯类化合物包括联苯、邻三联苯、间三联苯和对三联苯，它们的结构式从左到右依次如下：



。

在本申请中，并苯类化合物包括萘、蒽、菲、并四苯、并五苯，它们的结构式从左到右依次如下：



。

现有的界面钝化材料对电池效率与稳定性的提升有一定的效果，与之对比，发现联苯类化合物、并苯类化合物所构成的有机铵盐对电池性能与长期稳定性有着更显著的提升。

具体而言，联苯类化合物、并苯类化合物均为多苯环的化合物，通过多苯环的使用，可提高有机杂化钙钛矿表面的价带能级位置，使其与空穴传输层具有更优异的能级匹配，有利于载流子传输来提升电池效率。参照图 3，通过采用具备多苯结构的界面钝化材料来调节钙钛矿能级，随着苯环数目的增加，扩展π共轭体系（或π范围）会增加耦合分子轨道的数量，并增强π离域的程度，因此 HOMO 能级提高，而 LUMO 能级变化较小。

能级检测方式是采用紫外光电子能谱（UPS）进行，通过设备表征后，通过其费米边与截至边，计算其能级位置。此外，利用紫外-可见分光光度计通过设备测其光谱吸收，根据公式转化，测其带隙。

进而，联苯类化合物以及并苯类化合物中的多苯环作为给电子官能团的引入一方面可以提升界面钝化材料在缺陷位点的结合能，同时提升界面钝化材料本身结合质子能力进而提升其固有的稳定性。

并且，多苯环作为疏水官能团覆盖在钙钛矿层表面，会形成一层致密的疏水层，可提高钙钛矿层的水稳定性。参照图 4a 和 4b，钙钛矿层表面覆盖的钝化层是致密的疏水层，由此提高钙钛矿层的水稳定性。能级匹配后，利于空穴的提取，空穴传输层对钙钛矿空穴提取能力上升。

参照图 5 和图 6 也可以看出，本申请的钙钛矿太阳能电池所包括

的钝化层致密，由此可以提高钙钛矿层的水稳定性。

综上所述，本申请的钙钛矿太阳能电池通过利用含有联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐的界面钝化材料对钙钛矿层的表面进行钝化而形成界面钝化层，并且，钙钛矿层和界面钝化层之间界面的 HOMO 能级为 0.01-0.4eV，HOMO 能级与 LUMO 能级之间的能带隙为 0.01-0.4eV，即，进行能级匹配后，器件开压增加，缺陷钝化后，载流子复合减少，电流提升，缺陷的钝化、以及官能团对钙钛矿的锚合，使钙钛矿的相稳定性增加，不易分解，多苯结构会使钙钛矿太阳能电池的水稳定性增加，对其长期稳定性有明显的提升。

在本申请的钙钛矿太阳能电池中，对界面钝化材料所含的联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐，通过引入不同的给电子基团与吸电子基团，起到能级调节的作用，其中：

给电子基团为选自超强给电子基团、强给电子基团、中给电子基团、弱给电子基团中的 1 种以上：

超强给电子基团：氧负离子（-O-）；

强给电子基团：二烷基氨基（$-NR_2$）、烷基氨基（-NHR）、氨基（$-NH_2$）、羟基（-OH）、烷氧基（-OR）；

中给电子基团：酰胺基（-NHCOR）、酰氧基（-OCOR）；

弱给电子基团：烷基（-R）、羧基甲基（$-CH_2COOH$）、苯基（-Ph），上述烷基的碳原子数为 1~10。

并且，吸电子基团为选自强吸电子基团、中吸电子基团、和弱吸电子基团中的 1 种以上：

强吸电子基团：叔胺正离子（$-N^+R_3$）、硝基（$-NO_2$）、三卤甲基（$-CX_3$）

X=F、Cl；

中吸电子基团：氰基（-CN）、磺酸基（$-SO_3H$）；

弱吸电子基团：甲酰基（-CHO）、酰基（-COR）、羧基（-COOH）。

随着联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐的苯环数目的增加，对于合成的难度会越来越高，且较大的结构会导致空间位阻的增加，此时可以通过在苯环上增加给电子基团和吸电子基团来调节能级的位置，总体而言，给电子基团可以提高其 HOMO 能级，而吸电子基团可以降低其 LUMO 能级，通过不同基团的配合，可以达到调节其能级位置与带隙的作用，调节该分子的能级位置可以对钙钛矿层表面的电子结构进行调整，从而调节钙钛矿层的能级，使之与空穴传输层能级更加匹配。

进而，在本申请的钙钛矿太阳能电池中，联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐还具备选自磺酸根离子（$^{-}SO_3H$）、硝酸根离子（NO_3^-）、醋酸根离子（CH_3COO^-）、磷酸根离子（PO_4^{3-}）、氟离子（F^-）、碘离子（I^-）、溴离子（Br^-）、氯离子（Cl^-）中的 1 种以上作为阴离子。

通过将联苯类化合物、并苯类化合物的有机胺化合物做成盐，联苯、并苯作为阳离子；阴离子部分为含 O、S、P、N、F、I、Br、Cl 的烷基酸，例如油酸、烷基磺酸等，优选含 O、S、P、N、Cl、Br、I 酸根离子，含有 O、S、P、N、Cl、Br、I 酸根离子一方面可以与钙钛矿中 A 位形成氢键，稳定有机阳离子，而一些含 O、S 的酸根离子可以锚合 Pb，相互作用可以很好的稳定钙钛矿相，对太阳能电池的长期稳定性有着较好的效果。更优选酸根离子为 Cl、Br、I，特别优选具有

烷基链的有机酸盐作为阴离子。

阴离子部分对于能级调节与界面钝化是一定的，如果选用卤素离子作为阴离子，可以弥补钙钛矿层表面的卤素空位。如果采用烷基链的有机酸盐作为阴离子，该烷基链有给电子的能力，会使阴离子的电负性增大，一方面可以提高与阳离子的静电作用，另一方面可以提高与钙钛矿中 A 位与 B 位的结合能力，稳定钙钛矿的结构。

此外，以图 7 为例，阴离子对钝化效果有着一定的影响，卤素阴离子可以弥补 X 位的缺陷其中 F 离子可以与 A 位阳离子形成氢键，稳定 A 位阳离子。而含氧酸根如醋酸根离子、磷酸根离子可以更好的螯合 Pb 离子，且相对于碘离子而言可抗氧化，避免有害物质碘单质的形成。

钙钛矿太阳能电池的制备方法

本申请的钙钛矿太阳能电池的制备方法，其中，依序包括：(I)电子传输层的制备工序、(II)钙钛矿层与钝化层的制备工序、(III)空穴传输层的制备工序以及(IV)背电极的制备工序，由此制备得到本申请的钙钛矿太阳能电池。

其中，(II)钙钛矿层与钝化层的制备工序包括：

(1)分别配置钙钛矿前驱体溶液和界面钝化材料的反溶剂溶液；

(2)在旋涂有电子传输层的导电玻璃上，先滴加钙钛矿前驱体溶液进行旋涂，然后滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，进而一并进行旋涂；

(3)退火，由此形成钙钛矿层与钝化层。

所述工序(1)中，将钙钛矿前驱体溶解于溶剂中，从而得到钙钛矿前驱体溶液，所述钙钛矿前驱体包括：选自 CsBr、FABr、MABr、CsI、

FAI、MAI、CsCl、FACl、MACl 中的 1 种以上；和选自 $PbBr_2$、$SnBr_2$、PbI_2、SnI_2、$PbCl_2$、$SnCl_2$ 中的 1 种以上，所述溶剂为选自 DMF、DMSO、NMP、GBL 中的 1 种以上。其中，从控制结晶的观点出发，优选所述钙钛矿前驱体包括：PbI_2 与 FAI 的组合、PbI_2 与 FAI 和 MACl 的组合、MAI 与 PbI_2 的组合、CsI 与 PbI_2 的组合；从控制结晶的观点出发，优选所述溶剂为选自 DMF、DMSO、NMP、GBL 中两种或两种以上，例如：DMF 与 DMSO 的组合、DMF 与 NMP 的组合。

所述工序(1)中，将界面钝化材料溶解于反溶剂中，从而得到界面钝化材料的反溶剂溶液，其中，从界面钝化的观点出发，所述界面钝化材料优选为选自对氟苯乙胺、萘乙胺、蒽乙胺、2-甲氧基萘乙胺氢碘酸盐、2-甲氧基萘乙胺醋酸盐中的 1 种以上，更优选为选自萘乙胺、蒽乙胺、和 2-甲氧基萘乙胺氢碘酸盐中的 1 种以上。进而，从对钙钛矿前驱体溶液中溶剂的相溶难易程度、以及对界面钝化材料的溶解度的观点出发，优选所述反溶剂为选自甲苯、氯苯、二氯苯、乙酸乙酯和乙醚中的 1 种。

钙钛矿层的制备过程是将钙钛矿前驱体溶液滴加至电子传输层上，先旋涂，然后在旋涂的过程滴加溶解有界面钝化材料的反溶剂溶液，一并进行旋涂。反溶剂能够将钙钛矿前驱体溶液中的溶剂萃取出来，溶质结晶析出，即为钙钛矿层。进一步以图 8 为例，钙钛矿层与界面钝化层在制备过程中，首先是滴加钙钛矿前驱体溶液，进行旋涂，在旋涂一段时间后，滴加溶解有界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂，在旋涂过程中同时形成钙钛矿与界面钝化层。

界面钝化层是在钙钛矿层上旋涂一层界面钝化材料，退火后形成

界面钝化层，兼具钝化与界面调控的作用，从而实现较高的光电转化效率与稳定性。

从溶解度、对钙钛矿的溶解情况与溶剂的难易的观点出发，所述界面钝化材料的反溶剂溶液中，作为其它溶剂，进一步添加选自苯、无水乙醇、异丙醇、丁醇、氯仿、丁酸甲酯、苯甲醚、二甲苯、三甲苯中的 1 种以上。从而可以在不影响钙钛矿层的前提下，可以很好的萃取钙钛矿前驱体溶液的溶剂，使钙钛矿很好的结晶。

此外，所述界面钝化材料的反溶剂溶液中，所述界面钝化材料的浓度为 0.1~40mmol/L，从对钙钛矿层界面钝化的观点出发，优选为 0.5~2 mmol/L，更优选为 0.5~1 mmol/L。

此外 ,所述工序(2)中 ,钙钛矿前驱体溶液的旋涂周期为 10~120 秒。从得到优异的钙钛矿层的观点出发，旋涂周期优选为 10~40 秒，更优选为 15~30 秒。

并且，所述工序(2)中，在旋涂钙钛矿前驱体溶液的过程中滴加界面钝化材料的反溶剂溶液。例如，如果钙钛矿前驱体溶液的旋涂周期为 45 秒，那么在整个周期的第 0 秒，一次性滴入钙钛矿前驱体溶液，然后在第 0~25 秒，先仅旋涂钙钛矿前驱体溶液，在第 25 秒，一次性滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，在第 25~45 秒，同时旋涂钙钛矿前驱体溶液和界面钝化材料的反溶剂溶液。

将钝化材料加入到反溶剂中，通过浓度与旋涂周期可以控制在钙钛矿表面形成的钝化层的厚度，此做法可以减少制备钝化层的繁琐过程，避免了多次退火对薄膜的影响。由此可以在钙钛矿结晶的过程中实现钝化，此时钝化材料可以在晶界和界面处与钙钛矿更好的键合，

稳定钙钛矿相，且可以同时钝化晶界和表面，可以防止载流子在晶界和界面处复合，若晶界较小，常规的界面钝化材料难以深入至晶界深处，钝化效果不好，难以全方面钝化缺陷，本申请是在钙钛矿相未稳定时加入，较容易弥补各个位置的缺陷。

所述工序(3)中，退火温度为 100~200℃，退火时间为 10~120 分钟。此外，在所述工序(3)的退火之前，可选地进行预退火，预退火温度为 60~150℃，预退火时间为 30 分钟以下。在本申请中可以只进行一次退火，或者可选的在退火之前进行一次预退火，避免了现有技术中钙钛矿的多次退火，节省了时间成本，提高电池制备的效率。

此外，在本申请的钙钛矿太阳能电池的制备方法，在(I)电子传输层的制备工序中，在导电玻璃表面旋涂电子传输层材料溶液后，退火，得到所述电子传输层；在(III)空穴传输层的制备工序中，在钙钛矿层与钝化层表面旋涂空穴传输层材料溶液，得到所述空穴传输层；在(IV)背电极的制备工序中，刮出电极位置，蒸镀银，得到所述背电极，通过上述工序(I)~(IV)，由此得到本申请的钙钛矿太阳能电池。

用电设备

另外，本申请还提供一种用电设备，所述用电设备包括本申请提供的钙钛矿太阳能电池。所述钙钛矿太阳能电池可以用作所述用电设备的电源，也可以用作所述用电设备的能量存储单元。所述用电设备可以包括：(1)用户太阳能电源：小型电源 10~100W 不等，用于边远无电地区如高原、海岛、牧区、边防哨所等军民生活用电，如照明、电视、收录机等，3~5KW 家庭屋顶并网发电系统，光伏水泵：解决无电地区的深水井饮用、灌溉。(2)交通领域：如航标灯、交通/铁路信号灯、

交通警示/标志灯、路灯、高空障碍灯、高速公路/铁路无线电话亭、无人值守道班供电等；(3)通讯/通信领域：太阳能无人值守微波中继站、光缆维护站、广播/通讯/寻呼电源系统；农村载波电话光伏系统、小型通信机、士兵 GPS 供电等；(4)石油、海洋、气象领域：石油管道和水库闸门阴极保护太阳能电源系统、石油钻井平台生活及应急电源、海洋检测设备、气象/水文观测设备等；(5)家庭灯具电源：如庭院灯、路灯、手提灯、野营灯、登山灯、垂钓灯、黑光灯、割胶灯、节能灯等；(6)光伏电站：10KW~50MW 独立光伏电站、风光(柴)互补电站、各种大型停车厂充电站等；(7)太阳能建筑：将太阳能发电与建筑材料相结合，使得未来的大型建筑实现电力自给等，但不限于此。

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

实施例 1 所涉及的钙钛矿太阳能电池的制备方法，首先按照常规方法对导电玻璃进行处理，然后，依序进行：(I)电子传输层的制备、(II)钙钛矿层与钝化层的制备、(III)空穴传输层的制备以及(IV)背电极的制备，由此得到实施例 1 所涉及的钙钛矿太阳能电池。具体而言，

【导电玻璃的处理】

取 20 片规格为 2.0*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 导电玻璃数次。

FTO 导电玻璃在氮气枪下吹干溶剂，放入紫外臭氧机中进一步清洗。

【(I)电子传输层的制备】

将 30%的氧化锡胶体与去离子水按照 1:3 混合成为 10mg/mL 的氧化锡胶体水溶液，室温搅拌 1h，取 70μL 作为电子传输层溶液，以 4000rpm/s 的速率旋涂在紫外臭氧处理后的 FTO 导电玻璃表面，于 150℃加热 15min，在 150℃热台上退火处理 15 分钟，得到电子传输层。

此外，氧化锡胶体水溶液的配合比例可以在 30%的氧化锡胶体：水=1：1~5 的范围内调节。

【(II)钙钛矿层与钝化层的制备】

按照表 1 所示，配制钙钛矿前驱体溶液，将其在室温下磁力搅拌 1h，过滤待用。并且，将界面钝化材料溶于反溶剂中得到界面钝化材料的反溶剂溶液，由此，分别配置得到钙钛矿前驱体溶液和界面钝化材料的反溶剂溶液。在上述旋涂有电子传输层的 FTO 导电玻璃上，UV 照射 15min，先在 FTO 导电玻璃上滴加 60μL 钙钛矿前驱体溶液进行旋涂，按表 1 所示，旋涂一段时间后，然后滴加界面钝化材料的反溶剂溶液 600μL，一并进行旋涂，接着，150℃退火 1h。

可选地，可以在退火之前进行预退火。

【(III)空穴传输层的制备】

在 spiro 中加入 Li-TFSI、tBP、FK209，搅拌 1h，过滤作为空穴传

输层材料溶液待用，在上述旋涂完钙钛矿层和钝化层的导电玻璃上滴加 60μL spiro，旋涂空穴传输层材料溶液，得到空穴传输层。

【(IV)背电极的制备】

将上述旋涂完空穴传输层的电池刮出电极位置，并用洗液擦去残留的功能层，放入蒸镀 Mask 中，在真空蒸镀设备中蒸镀 80nm 的银，得到本申请的钙钛矿太阳能电池。

实施例 2~20

在实施例 2~20 中，按照实施例 1 相同的方法制备钙钛矿太阳能电池，区别在于如表 1 所示，分别变更：钙钛矿前驱体的材料、溶解钙钛矿前驱体的溶剂、钙钛矿前驱体溶液的旋涂周期、界面钝化材料、反溶剂、界面钝化材料的反溶剂溶液的浓度、界面钝化材料的反溶剂溶液的滴加时机、可选的预退火温度和时间、以及退火温度和时间。

对比例 1

在对比例 1 中，按照实施例 1 相同的方法制备钙钛矿太阳能电池，区别在于：反溶剂中未加入界面钝化材料。

对比例 2

在对比例 2 中，按照实施例 5 相同的方法制备钙钛矿太阳能电池，区别在于：界面钝化材料为丁基碘化胺。

电池性能测试

对实施例 1~20 以及对比例 1~2 所得到的钙钛矿太阳能电池进行如下电池效率的测试，结果一并示于表 1 中。

电池效率测试条件

光谱：AM 1.5G 光谱；光强：1000W/m^2；室温 25℃

电池效率测试过程

将太阳能电池分别与数字源表的正负极连接，测其光电转化效率。

表 1

实验项	钙钛矿层			钝化层				预退火		退火		电池效率
	钙钛矿前驱体	溶剂	旋涂周期	界面钝化材料	反溶剂	浓度(mmol/L)	滴加时机	温度	时间	温度	时间	
实施例 1	FAI 与 PbI2 的组合	DMF 与 NMP 的组合	45 秒(其中 第 0~25 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	对氟苯乙胺	氯苯	0.5	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 25 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 25~45 秒。	-	-	150℃	60 分钟	22.32
实施例 2	FAI 与 PbI2 的组合	DMF 与 NMP 的组合	45 秒(其中 第 0~25 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	对氟苯乙胺	甲苯	0.5	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 25 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 25~45 秒。	-	-	150℃	60 分钟	22.12
实施例 3	FAI 与 PbI2 的组合	DMF 与 NMP 的组合	45 秒(其中 第 0~25 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	对氟苯乙胺	氯苯	1	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 25 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 25~45 秒。	-	-	150℃	60 分钟	22.82
实施例 4	FAI 与 PbI2 的组合	DMF 与 NMP 的组合	45 秒(其中 第 0~25 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	对氟苯乙胺	氯苯	2	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 25 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 25~45 秒。	-	-	150℃	60 分钟	22.10
实施例 5	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	萘乙胺	氯苯	0.5	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	23.88
实施例 6	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	萘乙胺	乙酸乙酯	0.5	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	23.65
实施例 7	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	萘乙胺	氯苯	1	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	24.09
实施例 8	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	萘乙胺	氯苯	2	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	23.53
实施例 9	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	蒽乙胺	氯苯	0.5	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	22.65

实施例 10	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	蒽乙胺	乙酸乙酯	0.5	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	22.42
实施例 11	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	蒽乙胺	氯苯	1	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	23.62
实施例 12	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	蒽乙胺	氯苯	2	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	22.12
实施例 13	GBL 与 NMP 的组合	GBL 与 NMP 的组合	90 秒(其中 第 0~50 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	2-甲氧基萘乙胺氢碘酸盐	氯苯	0.5	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 50 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 50~90 秒。	70℃	15 分钟	150℃	90 分钟	23.88
实施例 14	GBL 与 NMP 的组合	GBL 与 NMP 的组合	90 秒(其中 第 0~50 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	2-甲氧基萘乙胺氢碘酸盐	乙醚	0.5	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 50 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 50~90 秒。	70℃	15 分钟	150℃	90 分钟	24.03
实施例 15	GBL 与 NMP 的组合	GBL 与 NMP 的组合	90 秒(其中 第 0~50 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	2-甲氧基萘乙胺氢碘酸盐	氯苯	1	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 50 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 50~90 秒。	70℃	15 分钟	150℃	90 分钟	24.32
实施例 16	GBL 与 NMP 的组合	GBL 与 NMP 的组合	90 秒(其中 第 0~50 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	2-甲氧基萘乙胺氢碘酸盐	氯苯	2	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 50 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 50~90 秒。	70℃	15 分钟	150℃	90 分钟	23.01
实施例 17	CsI、SnBr2 与 SnI2 的组合	GBL	10 秒(其中，第 0~5 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	2-甲氧基萘乙胺醋酸盐	氯苯	1	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 5 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 5~10 秒。	40℃	5 分钟	100℃	10 分钟	10.32
实施例 18	CsI 与 PbI_2 的组合	DMF	45 秒(其中 第 0~25 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	对氟苯乙胺	氯苯	0.1	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 25 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 25~45 秒。	-	-	150℃	60 分钟	20.63
实施例 19	CsI 与 PbI_2 的组合	DMF	45 秒(其中 第 0~25 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	对氟苯乙胺	氯苯	20	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 25 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 25~45 秒。	-	-	150℃	60 分钟	23.46
实施例 20	CsI 与 PbI_2 的组合	DMF	45 秒(其中 第 0~25 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	对氟苯乙胺	氯苯	40	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 25 秒时，滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 25~45 秒。	-	-	150℃	60 分钟	22.02

对比例 1	FAI 与 PbI2 的组合	DMF 与 NMP 的组合	45 秒(其中 第 0~25 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	-	氯苯	-	在旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 25 秒时，滴加反溶剂，然后一并旋涂整个旋涂周期的第 25~45 秒。	-	150℃	60 分钟	19.52
对比例 2	FAI、PbI2 与 MACl 的组合	DMF 与 DMSO 的组合	120 秒(其中，第 0~70 秒仅旋涂钙钛矿前驱体溶液)	丁基碘化胺	氯苯	0.5	旋涂钙钛矿前驱体溶液的第 70 秒时 滴加界面钝化材料的反溶剂溶液 然后一并旋涂整个旋涂周期的第 70~120 秒。	100℃	30 分钟	200℃	120 分钟	20.03

从表 1 可以看出：

在实施例 1~20 中，在钙钛矿太阳能电池的制备中，关于钙钛矿层与钝化层的制备工序，先滴加钙钛矿前驱体溶液，旋涂一段时间后，再滴加溶解有界面钝化材料的反溶剂溶液，退火，由此获得钙钛矿层与钝化层，一次性得到两种层，避免二次退火。

由实施例 1~20 可知，在本申请的钙钛矿太阳能电池中，通过使用特定的钙钛矿前驱体材料、特定的溶剂、特定的界面钝化材料、特定的反溶剂、控制界面钝化材料在反溶剂中的浓度、特定的钙钛矿前驱体材料溶液的旋涂周期、特定的界面钝化材料的反溶剂溶液的滴加时机、可选的预退火温度和时间、退火温度和时间均在特定范围内、，可以大幅提高电池效率。

在对比例 1 中，在钙钛矿太阳能电池的制备中，先滴加钙钛矿前驱体溶液，旋涂一段时间后，再滴加反溶剂，反溶剂为纯氯苯，不含界面钝化材料，退火，得到钙钛矿层，没有形成钝化层。在对比例 2 中，在钙钛矿太阳能电池的制备中，先滴加钙钛矿前驱体溶液，旋涂一段时间后，再滴加反溶剂，反溶剂为纯氯苯，界面钝化材料为丁基碘化胺，退火，得到钙钛矿层，形成钝化层，与实施例 1~20 相比较，电池效率低下。

需要说明的是，本申请不限定于上述实施方式。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

1．一种钙钛矿太阳能电池，其中，

所述钙钛矿太阳能电池依次具备：背电极、空穴传输层、界面钝化层、钙钛矿层、界面钝化层、电子传输层、导电玻璃，

钙钛矿层和界面钝化层之间界面的 HOMO 能级为 0.01-0.4eV，HOMO 能级与 LUMO 能级之间的能带隙为 0.01-0.4eV，

所述界面钝化层含有：联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐。

2．根据权利要求 1 所述的钙钛矿太阳能电池，其中，

所述联苯类化合物的有机胺盐具备：选自联苯、邻三联苯、间三联苯和对三联苯中的 1 种以上作为母核。

3．根据权利要求 2 所述的钙钛矿太阳能电池，其中，

所述并苯类化合物的有机胺盐具备：选自萘、蒽、菲、并四苯、并五苯中的 1 种以上作为母核。

4．根据权利要求 1~3 中任一项所述的钙钛矿太阳能电池，其中，

所述联苯类化合物的有机胺盐和/或所述并苯类化合物的有机胺盐还具备：给电子基团、吸电子基团和烷基胺，

所述给电子基团为选自超强给电子基团、强给电子基团、中给电子基团、弱给电子基团中的 1 种以上，其中，

所述超强给电子基团为氧代基，

所述强给电子基团为二烷基氨基、烷基氨基、氨基、羟基、或烷

氧基，其中，所述烷基的碳原子数为 1~10，

所述中给电子基团为酰胺基、或酰氧基，

所述弱给电子基团为烷基、羧甲基、或苯基；并且，

所述吸电子基团为选自强吸电子基团、中吸电子基团、和弱吸电子基团中的 1 种以上，其中，

所述强吸电子基团为叔胺基、硝基、或三卤甲基，

所述中吸电子基团为氰基、或磺酸基，

所述弱吸电子基团为酰基、或羧基。

5．根据权利要求 1~3 中任一项所述的钙钛矿太阳能电池，其中，

联苯类化合物的有机胺盐和/或并苯类化合物的有机胺盐还具备：选自磺酸根离子、硝酸根离子、醋酸根离子、磷酸根离子、氟离子、碘离子、溴离子、氯离子中的 1 种以上作为阴离子。

6．一种钙钛矿太阳能电池的制备方法，其中，

所述钙钛矿太阳能电池的制备方法依序包括：(I)电子传输层的制备工序、(II)钙钛矿层与钝化层的制备工序、(III)空穴传输层的制备工序以及(IV)背电极的制备工序，由此制备权利要求 1~5 中任一项所述的钙钛矿太阳能电池，

其中，(II)钙钛矿层与钝化层的制备工序包括：

(1)分别配置钙钛矿前驱体溶液和界面钝化材料的反溶剂溶液；

(2)在旋涂有电子传输层的导电玻璃上，先滴加钙钛矿前驱体溶液进行旋涂，然后滴加界面钝化材料的反溶剂溶液，进而一并进行旋涂；

(3)退火，由此形成钙钛矿层与钝化层。

7．根据权利要求 6 所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法，其中，

所述界面钝化材料的反溶剂溶液中，所述界面钝化材料的浓度为 0.1~40mmol/L。

8．根据权利要求 6 所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法，其中，

所述工序(2)中，钙钛矿前驱体溶液的旋涂周期为 10~120 秒。

9．根据权利要求 6~8 中任一项所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法，其中，

所述工序(3)中，退火温度为 100~200℃，退火时间为 10~120 分钟。

10．根据权利要求 9 所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法，其中，

在所述工序(3)的退火之前，可选地进行预退火，预退火温度为 60~150℃，预退火时间为 30 分钟以下。

11．一种用电设备，其中，

所述用电设备具备权利要 1~5 中任一项所述的钙钛矿太阳能电池，所述钙钛矿太阳能电池作为所述用电设备的电源或能量存储单元。

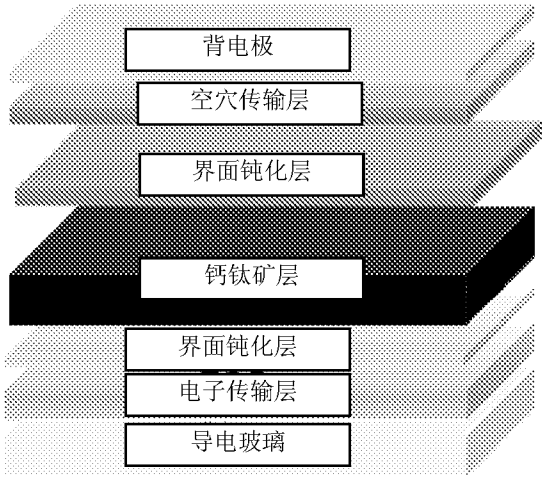

背电极
空穴传输层
界面钝化层
钙钛矿层
界面钝化层
电子传输层
导电玻璃

图 1

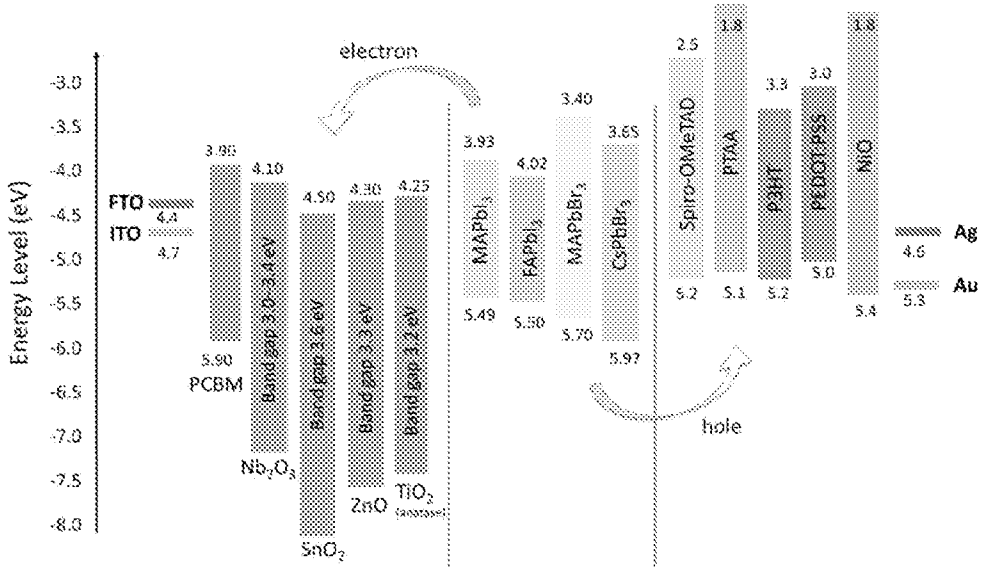

Energy Level (eV)
-3.0
-3.5
-4.0
-4.5
-5.0
-5.5
-6.0
-6.5
-7.0
-7.5
-8.0
electron
hole
FTO
ITO
4.4
4.7
3.96
5.90
PCBM
4.10
Band gap 3.9-3.4 eV
Nb2O5
4.50
Band gap 3.6 eV
SnO2
4.30
Band gap 3 eV
ZnO
4.25
Band gap 3.2 eV
TiO2
3.93
5.49
MAPbI3
4.02
5.50
FAPbI3
3.40
5.70
MAPbBr3
3.65
5.97
CsPbBr3
2.5
5.2
Spiro-OMeTAD
1.8
5.1
PTAA
3.3
5.2
P3HT
3.0
5.0
PEDOT:PSS
1.8
5.4
NiO
4.6
Ag
5.3
Au

图 2

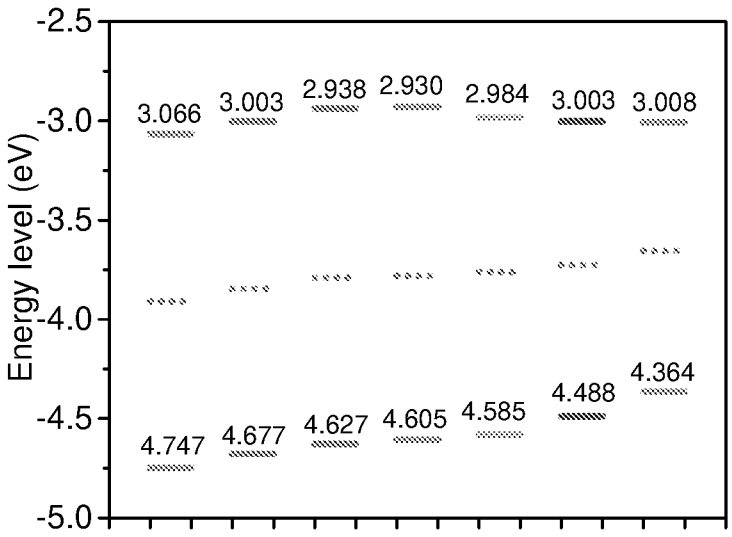

-2.5
-3.0
-3.5
-4.0
-4.5
-5.0
Energy level (eV)
3.066
3.003
2.938
2.930
2.984
3.003
3.008
4.747
4.677
4.627
4.605
4.585
4.488
4.364

图 3

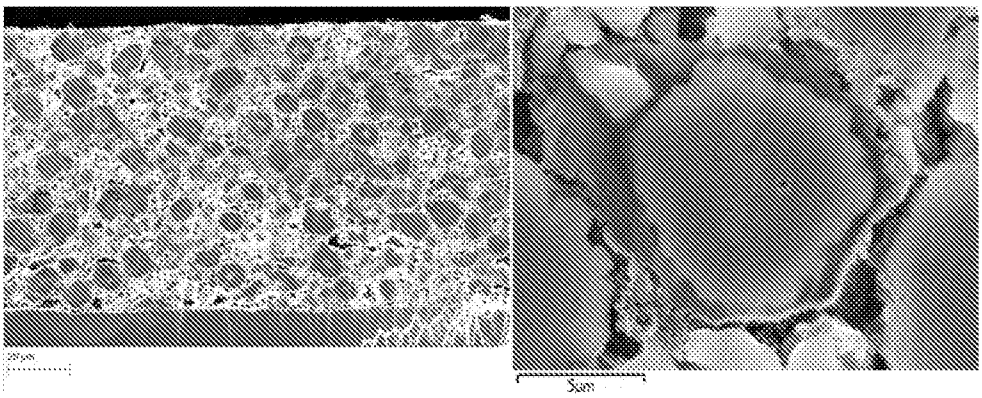


图 4a 图 4b

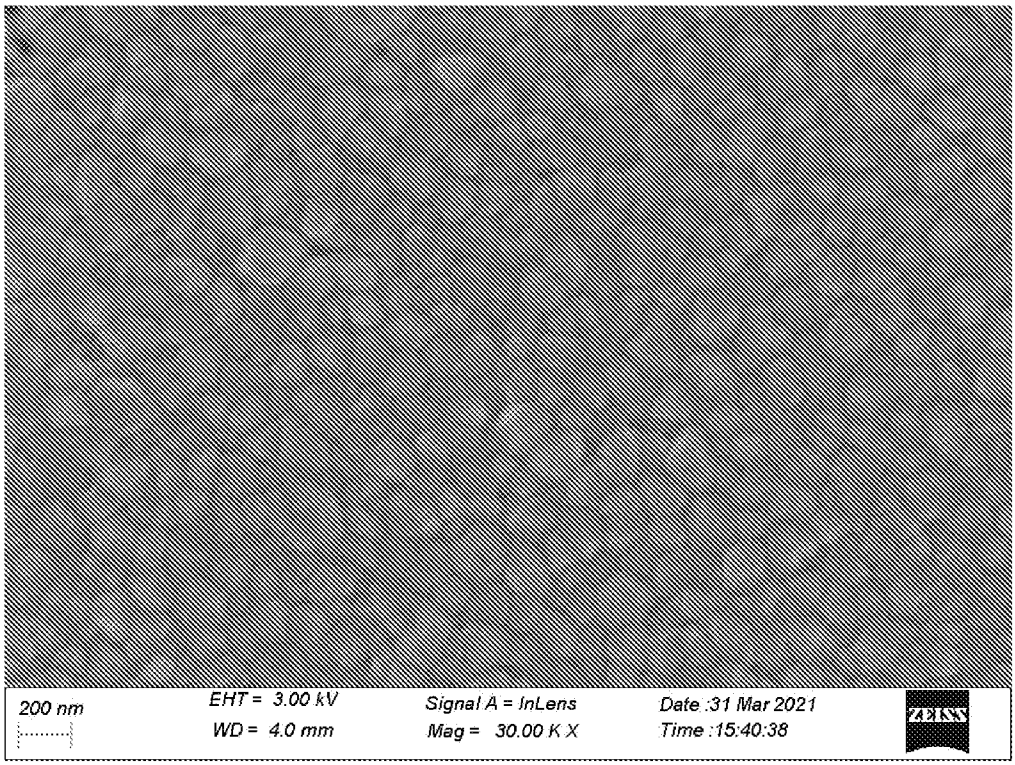

200 nm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.0 mm
Signal A = InLens
Mag = 30.00 K X
Date :31 Mar 2021
Time :15:40:38
ZEISS

图 5

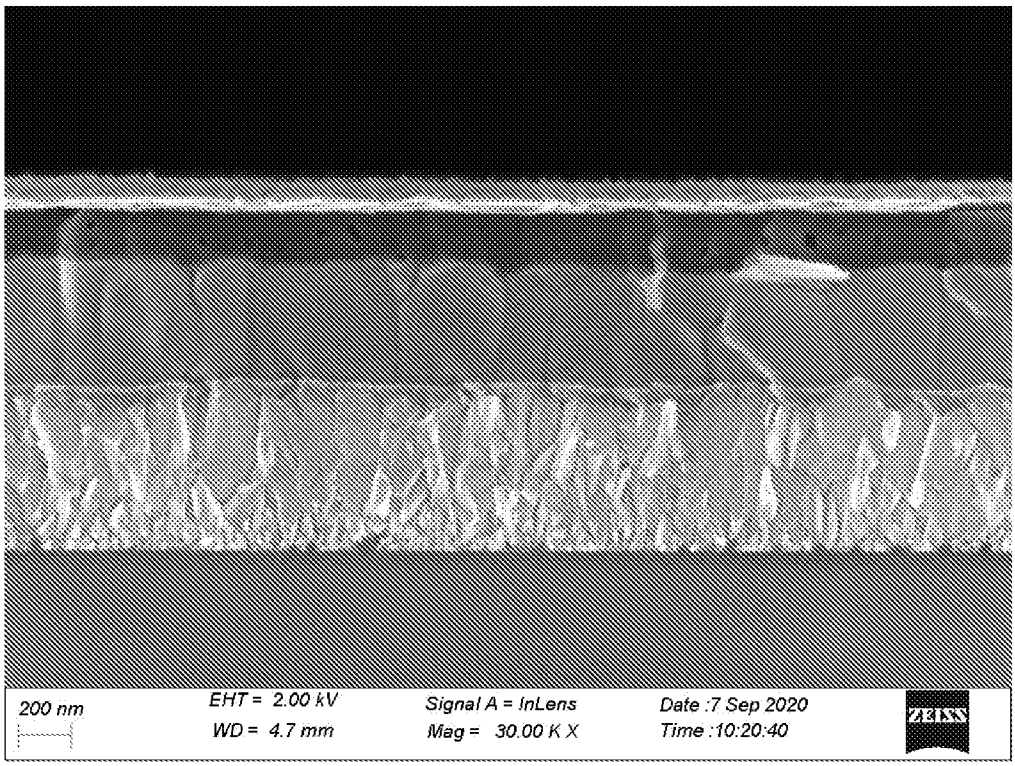

200 nm
EHT = 2.00 kV
WD = 4.7 mm
Signal A = InLens
Mag = 30.00 K X
Date :7 Sep 2020
Time :10:20:40
ZEISS

图 6

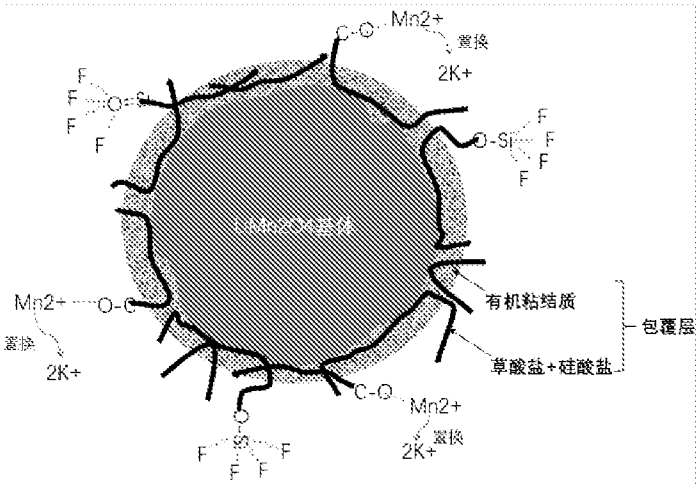
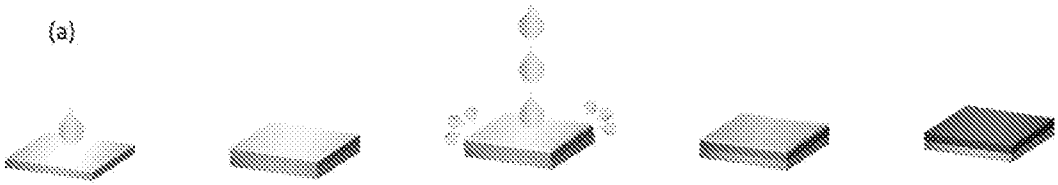


图 7



钙钛矿层与钝化层的制备

图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/143771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(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)

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 电池, 太阳能, 钙钛矿, 联苯, 多苯, 多个苯, 共轭, 有机铵盐, 萘乙胺, 蒽乙胺, battery, cell, solar, perovskite, biphenyl, mutil, benzenes, phenyl, alkylamine, amino, naphthyl, ethylamine, conjugat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WANG, Feng et al. "Phenylalkylamine Passivation of Organolead Halide Perovskites Enabling High-Efficiency and Air-Stable Photovoltaic Cells" *Advanced materials*, Vol. 28, 28 September 2016 (2016-09-28), ISSN: 0935-9648, page 9986, right column, lines 10 to page 9992, left column, line 8	1-11
Y	CN 113809246 A (TCL TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 17 December 2021 (2021-12-17) description, paragraphs 20-30	1-11
Y	CN 113363390 A (NANKAI UNIVERSITY) 07 September 2021 (2021-09-07) description, paragraphs 6-86, and figures 1-4	1-11
Y	CN 111540808 A (SOUTH CHINA NORMAL UNIVERSITY) 14 August 2020 (2020-08-14) description, paragraphs 3-71	1-11
A	CN 105900255 A (ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE (EPFL) et al.) 24 August 2016 (2016-08-24) entire document	1-11

☑ 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
"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
20 September 2022	**29 September 2022**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/143771

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112864325 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 28 May 2021 (2021-05-28) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/143771

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 113809246 A	17 December 2021	None	
CN 113363390 A	07 September 2021	None	
CN 111540808 A	14 August 2020	CN 111540808 B	15 October 2021
CN 105900255 A	24 August 2016	EP 2846371 A1	11 March 2015
		US 2016226011 A1	04 August 2016
		PL 3044817 T3	09 May 2022
		DK 3044817 T3	28 February 2022
		WO 2015036905 A1	19 March 2015
		ES 2907076 T3	21 April 2022
		EP 3044817 A1	20 July 2016
		JP 2016532314 A	13 October 2016
		CN 105900255 B	14 September 2018
		JP 6526013 B2	05 June 2019
		US 10665800 B2	26 May 2020
		EP 3044817 B1	15 December 2021
		EP 3044817 B9	02 March 2022
CN 112864325 A	28 May 2021	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/143771

A. 主题的分类

H01L 51/42(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)

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））

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE：电池，太阳能，钙钛矿，联苯，多苯，多个苯，共轭，有机铵盐，萘乙胺，蒽乙胺，battery, cell, solar, perovskite, biphenyl, mutil, benzenes, phenyl, alkylamine, amino, naphthyl, ethylamine, conjugat+

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
Y	WANG, Feng 等. "Phenylalkylamine Passivation of Organolead Halide Perovskites Enabling High-Efficiency and Air-Stable Photovoltaic Cells" Advanced materials, 第28卷，2016年9月28日 (2016-09-28), ISSN：0935-9648, P9986右栏第10行到P9992左栏第8行	1-11
Y	CN 113809246 A (TCL科技集团股份有限公司) 2021年12月17日 (2021-12-17) 说明书第20-30段	1-11
Y	CN 113363390 A (南开大学) 2021年9月7日 (2021-09-07) 说明书第6-86段、图1-4	1-11
Y	CN 111540808 A (华南师范大学) 2020年8月14日 (2020-08-14) 说明书第3-71段	1-11
A	CN 105900255 A (洛桑联邦理工学院 等) 2016年8月24日 (2016-08-24) 全文	1-11
A	CN 112864325 A (中国石油大学华东) 2021年5月28日 (2021-05-28) 全文	1-11

☐ 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

"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	国际检索报告邮寄日期
2022年9月20日	2022年9月29日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王兴娟 电话号码 86-(10)-53961465

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/143771

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	113809246	A	2021年12月17日	无			
CN	113363390	A	2021年9月7日	无			
CN	111540808	A	2020年8月14日	CN	111540808	B	2021年10月15日
CN	105900255	A	2016年8月24日	EP	2846371	A1	2015年3月11日
				US	2016226011	A1	2016年8月4日
				PL	3044817	T3	2022年5月9日
				DK	3044817	T3	2022年2月28日
				WO	2015036905	A1	2015年3月19日
				ES	2907076	T3	2022年4月21日
				EP	3044817	A1	2016年7月20日
				JP	2016532314	A	2016年10月13日
				CN	105900255	B	2018年9月14日
				JP	6526013	B2	2019年6月5日
				US	10665800	B2	2020年5月26日
				EP	3044817	B1	2021年12月15日
				EP	3044817	B9	2022年3月2日
CN	112864325	A	2021年5月28日	无			