

# (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)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/123394 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*H01L 51/44* (2006.01) *H01L 51/48* (2006.01)  
*H01L 51/46* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/143789

(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)。 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)。 郭文明 (GUO, Wenming); 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)。 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)。

(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,

(54) Title: PEROVSKITE SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD

(54) 发明名称: 钙钛矿太阳能电池和制造方法

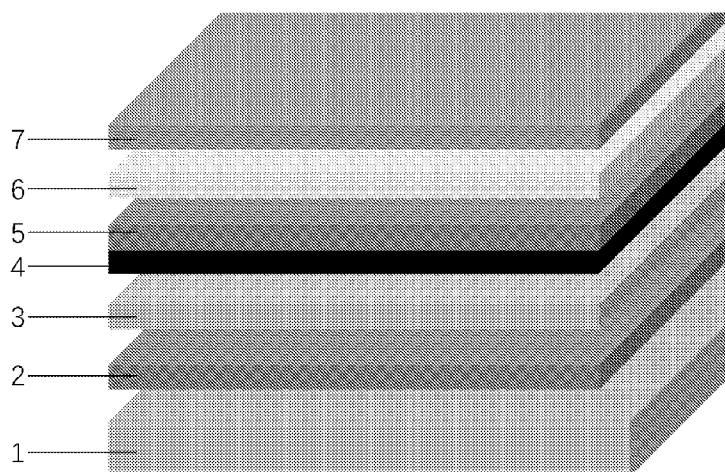


图1

(57) Abstract: The present invention provides a perovskite solar cell, at least comprising an electrode, an electron transport layer, a hole transport layer, a perovskite layer, and a passivation layer. The passivation layer contains a passivator; the passivator comprises an aza-fused bicyclic compound and/or an organic salt formed by the aza-fused bicyclic compound and an acid; each fused ring of the aza-fused bicyclic compound is independently a five-membered or six-membered saturated ring, unsaturated ring or aromatic ring; the fused ring of the aza-fused bicyclic compound comprises 1-5 nitrogen atoms, and the fused ring is an unsubstituted ring or is substituted with one or two substituents having 1-3 carbon atoms.



WO 2023/123394 A1

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。

**(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:** 本发明提供一种至少包括电极、电子传输层、空穴传输层、钙钛矿层和钝化层的钙钛矿太阳能电池。其中, 钝化层中含有钝化剂, 钝化剂包括氮杂稠合双环化合物和/或由氮杂稠合双环化合物与酸形成的有机盐, 氮杂稠合双环化合物的每个稠环独立地为五元或六元的饱和环、不饱和环或芳香环, 且氮杂稠合双环化合物的稠环包含1~5个氮原子, 上述稠环为无取代基的环或者为取代有1或2个碳原子数为1~3的取代基。

## 钙钛矿太阳能电池和制造方法

### 5 技术领域

本发明涉及一种提高了稳定性的钙钛矿太阳能电池，以及钙钛矿太阳能电池的制造方法。

### 背景技术

10 随着减缓地球变暖的趋势和生态文明建设成为受到越来越多的关注，能源的多元化和绿色能源的开发也受到越来越多的瞩目。其中，将太阳能转换成电能的太阳能发电在能量转换时没有碳排放，并且设备的设置自由度高，因而得到广泛的应用。但是，目前主流的太阳能发电装置为使用了基于单晶硅或多晶硅的硅基太阳能电池板，这样的硅基  
15 太阳能电池板存在电池板重量大、生产工艺复杂、生产过程中能耗和成本较大等的问题。

为了解决上述问题，提出了能够利用溶液工艺制作的太阳能电池。这些之中，包含钙钛矿型结晶结构作为光转换层的太阳能电池由于其接近硅基太阳能电池的转换效率而备受关注。

20 但是，由于钙钛矿型结晶结构较为脆弱，在使用环境下不易长时间维持晶格形态的不变，成为显著影响钙钛矿太阳能电池寿命的因素。

为了提高钙钛矿型结晶的稳定性，CN 106062983 A 中提出，在制造钙钛矿太阳能电池时，在析出的钙钛矿层上进一步形成含有噻吩、吡啶等钝化剂的钝化层。但是本发明人发现，现有技术中的钝化剂选择方面  
25 还存在改进余地。

另外，现有技术中，作为形成钝化层的方法通常是在承载钙钛矿层的层上涂布含有钙钛矿前驱体的溶液，之后涂布反溶剂萃取钙钛矿溶剂，使钙钛矿结构析出，加热除去过量溶剂，并使钙钛矿变成有效钙钛矿相，在钙钛矿表面涂布钝化剂，最后退火除去溶剂，在钙钛矿层上形  
30 成钝化层。但是，这样的生成钝化层的方法也存在进一步简易化的余地。

## 发明内容

### 发明所要解决的课题

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，这些缺陷严重影响电池的效率与长期稳定性，实验发现，有机小分子铵盐可以钝化钙钛矿表面的缺陷，提高器件效率与稳定性。然而，目前存在的钝化剂，多为单环类有机小分子胺，其在提高电池器件效率和稳定性方面效果效果仍不够令人满意。

本发明所要解决的课题在于，提供一种的钙钛矿太阳能电池，其包含在提高电池效率与稳定性方面效果更佳的钝化层，以及含有该钝化层的钙钛矿太阳能电池的制造方法。

### 用于解决课题的技术方案

本发明的一个方面为一种钙钛矿太阳能电池，其至少包括电极、电子传输层、空穴传输层、钙钛矿层和钝化层，

上述钝化层中含有钝化剂，钝化剂包括氮杂稠合双环化合物和/或由氮杂稠合双环化合物与酸形成的有机盐，氮杂稠合双环化合物的每个稠环独立地为五元或六元的饱和环、不饱和环或芳香环，且氮杂稠合双环化合物的稠环包含1~5个氮原子，上述稠环为无取代基的环或者为取代有1或2个碳原子数为1~3的取代基的环。

上述钙钛矿太阳能电池中，优选上述氮杂稠合双环化合物选自蝶啶、1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯、喹啉、喹啉、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、咪唑并[1,2-a]嘧啶、5,6,7,8-四氢吡嗪、1-甲基-2,3-二氢-1H-吡咯里嗪和2,4-二甲基喹啉中的一种。

上述钙钛矿太阳能电池中，优选有机盐中的酸根离子选自含O、S、P、N、F、I、Br、Cl、C和H的酸根离子中的一种。

上述钙钛矿太阳能电池中，优选酸根离子选自来自醋酸、磷酸、硝酸、氯酸、磺酸、硫酸、氢氟酸、氢氯酸、氢溴酸和氢碘酸中的一种的酸根离子。

上述钙钛矿太阳能电池中，优选钝化层是通过将溶解有钝化剂的反溶剂涂布于钙钛矿层上而形成的层。反溶剂选自甲苯、氯苯、二氯苯、乙酸乙酯、乙醚、苯、无水乙醇、异丙醇、丁醇、氯仿、丁酸甲酯、苯

甲醚、二甲苯和三甲苯中的至少一种。

上述钙钛矿太阳能电池中，优选钙钛矿层中的钙钛矿与钝化层中的钝化剂的摩尔量之比为 100~800，可以为 200~600 或 250~400。

5 由此，通过使用上述钝化剂，能够得到提高了电池效率与稳定性的钙钛矿太阳能电池。

本发明的另一个方面在于提供一种使用了上述钙钛矿太阳能电池的一种发电装置。由此，能够提供提高了效率与稳定性的发电装置。

10 本发明的另一个方面在于提供一种使用了上述钙钛矿太阳能电池的一种用电装置。由此，能够提供提高了效率与稳定性的用电装置。

本发明的另一个方面在于提供一种形成上述钙钛矿太阳能电池中的钝化层的方法，该方法的特征在于包括以下步骤：

15 在承载钙钛矿层的层上涂布钙钛矿前驱体溶液后，直接涂布含有钝化剂的反溶剂，之后进行退火的步骤；

其中，钝化剂包括氮杂稠合双环化合物和/或由氮杂稠合双环化合物与酸形成的有机盐，氮杂稠合双环化合物的每个稠环独立地为五元或六元的饱和环、不饱和环或芳香环，且氮杂稠合双环化合物的稠环包含 1~5 个氮原子，上述稠环为无取代基的环或者为取代有 1 或 2 个碳原子数为 1~3 的取代基的环。

上述方法中，优选氮杂稠合双环化合物选自蝶啶、1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯、喹唑啉、喹啉、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、咪唑并[1,2-a]嘧啶、5,6,7,8-四氢吲嗪、1-甲基-2,3-二氢-1H-吡咯里嗪和 2,4-二甲基喹啉中的一种。

25 上述方法中，优选有机盐中的酸根离子选自含 O、S、P、N、F、I、Br、Cl、C 和 H 的酸根离子中的一种。

上述方法中，优选酸根离子选自来自醋酸、磷酸、硝酸、氯酸、磺酸、硫酸、氢氟酸、氢氯酸、氢溴酸和氢碘酸的酸根离子中的一种。

30 上述方法中，优选反溶剂选自甲苯、氯苯、二氯苯、乙酸乙酯、乙醚、苯、无水乙醇、异丙醇、丁醇、氯仿、丁酸甲酯、苯甲醚、二甲苯和三甲苯中的至少一种。

上述方法中，优选反溶剂中，钝化剂的浓度为 0.1~10 mmol/mL。

上述方法中，优选钙钛矿前驱体溶液中的钙钛矿前驱体与反溶剂中的钝化剂的摩尔量之比为 200~8000，可以为 800~1600 或 1000~1200。

5 由此，能够利用更简便的方法形成钝化层，对钙钛矿结构的表面和晶界全方位地钝化，提供电池效率与稳定性更好的钙钛矿太阳能电池。

### 发明效果

10 根据本发明的钙钛矿太阳能电池，能够提高电池效率与稳定性，并且根据本发明的制造方法，能够以更加简便的方式提供具有上述优点的钙钛矿太阳能电池。

### 附图说明

图 1 是钙钛矿太阳能电池的结构示意图。

15 图 2 是钙钛矿结构结构示意图。

### 符号说明

1: 基底; 2: 第一电极; 3: 电子/空穴传导层; 4: 钙钛矿层; 5: 钝化层; 6: 空穴/电子传导层; 7: 第二电极

20

### 具体实施方式

为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合附图及实施例，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仅用以解释本发明，并不用于限定本

25

#### 1 钙钛矿太阳能电池

首先对于本发明的钙钛矿太阳能电池进行简述。如图 1 所示，本发明的钙钛矿太阳能电池中依次包括第一电极层 2、电子传输层 3、钙钛矿层 4、钝化层 5、空穴传输层 6 和第二电极层 7。在当光照射到钙

30

钛矿层上时，钙钛矿结构吸收光子的能量，产生自由电子和空穴（以下有时将电子和空穴统称为“载流子”），产生的自由电子与空穴分别通

过电子传输层和空穴传输层被传导至第一电极和第二电极，在第一电极和第二电极之间产生电压，由此实现光电之间的能量转化。需要说明的是，图 1 仅为示意性地表示在钙钛矿层 4 的一侧形成钝化层 5 的一种实施方式，但本发明不限于此结构，例如也可以在钙钛矿层 4 的任

5 一侧或两侧形成有钝化层 5。

### 1.1 钙钛矿层 4

钙钛矿层中含有钙钛矿结构的晶体，具有图 2 所示结晶的结构。常规用于太阳能电池的钙钛矿结构可以表述为  $ABX_3$  结构，其中 A 为具有一定大小且带正电的离子，例如有铯等碱金属的离子，甲胺

10  $(CH_3NH_2)$ 、甲脒  $(HNCHNH_2)$  等小分子含氮有机物的离子等；B 位为过渡金属元素的离子，例如 Pb 或 Sn 的离子；X 位为卤素离子，例如 Br 或 I 的离子。

需要说明的是，在常见的  $ABX_3$  结构中，在由 B 和 X 构成的 B-X 八面体中填充 A，由此形成晶格结构，因此对 A 位阳离子有一定的尺寸的要求，通常将该尺寸要求称为“容忍因子”，该容忍因子需要在 0.8

15 -1.2 之间。该容忍因子过大或过小时，都会显著影响晶格结构的稳定性，或者无法形成所期待的结构。

关于钙钛矿结构的不稳定性，具体而言，与钙钛矿太阳能电池制备过程以及器件运行过程存在的深能级与浅能级缺陷有关，这些缺陷严重影响

20 电池的效率和长期稳定性。另外，钙结构的不稳定性还来源于在遇到水时容易发生水解。

### 1.2 钝化层 5

钝化层是为了提高钙钛矿结构的稳定性和太阳能电池设备的寿命，而在钙钛矿层与电子传输层和/或空穴传输层之间设置的层，其中含有钝化剂。

25

本发明人发现，与现有的钝化剂相比，使用下述钝化剂时，对于提升电池效率、延长电池寿命的效果更好。本发明中的钝化剂包括氮杂稠合双环化合物和/或由氮杂稠合双环化合物与酸形成的有机盐，氮杂稠合双环化合物的每个稠环独立地为五元或六元的饱和环、不饱和环或芳香环，且氮杂稠合双环化合物的稠环包含 1~5 个氮原子，上述稠环

30

为无取代基的环或者为取代有 1 或 2 个碳原子数为 1~3 的取代基的环。

5 作为上述稠环上的取代基,可以为烃基、醇基、醚基、酯基、醛基、酮基、羧基、羰基、酰胺基、酰亚胺基、或它们的组合,具体来说可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基;甲醇基、乙醇基、正丙醇基、异丙醇基;甲醚基、乙醚基、丙醚基;甲酯基、乙酯基、丙酯基;甲醛基、乙醛基、丙醛基;甲酮基、乙酮基、丙酮基;甲酸基、乙酸基、丙酸基;甲酰胺基、乙酰胺基、丙酰胺基。

10 在 A 位使用了例如甲脒的情况下,甲脒作为有机成分,因太阳直射的高温 and 缺陷导致的非辐射复合都会导致器件升温,会导致甲脒的挥发,导致 A 位的缺陷。现有的界面钝化剂大多是形成二维结构,阻止 A 位阳离子的挥发,但 A 位可能发生移位,形成多处缺陷。而缺陷的增多,会因捕获自由电子或者空穴等载流子,导致器件的内阻增加,载流子提取难度增加,短路电流减小。而钙钛矿的分解会导致器件稳定性的降低。因此利用现有钝化剂进行的钝化对于提升器件的长期稳定性效果不佳。

而在本发明中,采用上述含有氮杂稠合双环化合物和/或其与酸形成的有机盐的钝化剂来钝化钙钛矿晶界和表面的缺陷。

20 本发明的钝化剂中的上述氮杂稠合双环化合物和/或其与酸形成的有机盐中的环上的氮原子具有较强的结合质子能力,与 A 位形成一个强的化学键,可以防止 A 位阳离子因各种原因导致的分解或者挥发,在使用过程中不易产生有害的氢空位,提升了钝化的稳定性以及器件的效率。

25 该氮杂稠合双环化合物的具体例可以举出实施例中所使用的物质,但本发明并不限于这些化合物。

其原理并不确定,但可以推测是与现有技术相比,本发明所使用的化合物中的环的个数增多,提高了材料的疏水性能,能够引入作为疏水官能团,可显著提升钙钛矿的水稳定性。另外由于氮杂环上的氮与钙钛矿 A 位有着较强的质子结合能,可以抑制 A 位离子的流失,由此增强了钝化效果。

与上述化合物形成的有机盐中的酸根离子选自含 O、S、P、N、F、

I、Br、Cl、C 和 H 的酸根离子中的一种。

具体而言可以列举选自来自醋酸、磷酸、硝酸、氯酸、磺酸、硫酸、氢氟酸、氢氯酸、氢溴酸和氢碘酸中的一种酸根离子。

5 酸根离子优选来自选自氢氟酸、氢氯酸、氢溴酸和氢碘酸中的一种，这是由于在选用卤素作为酸根离子时，可以弥补钙钛矿表面的卤素空位。从能够弥补 X 位的缺陷、能够与 A 位阳离子形成氢键从而稳定 A 位阳离子的方面出发，酸根离子较优选来自氢氟酸。

10 另外酸根离子优选来自含氧、硫、磷等酸中的一种，例如来自羧酸、磺酸、硫酸和磷酸中的一种。这是由于来自这些酸的酸根离子能够与 A 位的离子形成氢键，同时可以锚合 B 位的离子，从而稳定 A 位和 B 位的离子，进一步达到稳定钙钛矿结构，提升电池器件的长期稳定性的效果。

15 上述钙钛矿太阳能电池中，优选钙钛矿层中的钙钛矿与钝化层中的钝化剂的摩尔量之比（钙钛矿的摩尔量/钝化剂的摩尔量）为 100~800，可以为 200~600 或 300~400。相对于钙钛矿，钝化剂的量过少时无法充分对钙钛矿结构的缺陷进行钝化，也无法赋予理想的疏水性。而钝化剂的量过多时，钝化的效果达到饱和而费效比降低，另外有可能造成妨碍载流子传输、内阻增大甚至电池失效等不良影响。

### 20 1.3 电子传输层 3 和空穴传输层 6

25 电子传输层和空穴传输层是成于钙钛矿层和钝化层两侧的层，其分别用于传输在钙钛矿层上通过生成的自由电子和空穴。通过将电子与空穴分离并进一步传输至第一电极和第二电极，避免空穴和电子复合而使转换效率降低。需要说明的是，图 1 中仅示出了本发明可以采取的一种情况，本发明的电子传输层和空穴传输层的位置也可以互换。

电子传输层和空穴传输层中的至少一方在可见光波段的透光率在 50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、95%以上。

30 作为电子传输层，该层由常规的电子传输材料构成，本领域技术人员能够在有利于转换效率的范围内适当选取。例如可以使用氧化锡、氧化钛、PCBM、C60，优选氧化锡。另外关于该层的制备方法，能够通

过适当组合涂布、蒸镀、退火等常规方法制备。

5 作为空穴传输层，该层由常规的空穴传输材料构成，本领域技术人员能够在有利于转换效率的范围内适当选取。例如可以使用 PTAA、spiro、PEDOT:PSS，优选 spiro。另外关于该层的制备方法，能够通过适当组合涂布、蒸镀、退火等常规方法制备。

#### 1.4 第一电极 2 和第二电极 7

10 第一电极叠层于电子传输层的与钙钛矿层方向相反的方向，是将电子传输层所传导出来的电子引导至外部以供利用的电极。第二电极叠层于空穴传输层的与钙钛矿层方向相反的方向，是将空穴传输层所传导出来的空穴引导至外部以供利用的电极。需要说明的是，图 1 中仅示出了本发明可以采取的一种情况，本发明的第一电极和第二电极的位置也可以互换。

15 作为第一电极和第二电极，在其为非透明电极时，可以由常规的用于电极的材料构成，本领域技术人员能够在有利于转换效率的范围内适当选取。例如可以使用金、银、铜、铝等，优选金。另外关于该层的制备方法，能够通过适当组合涂布、蒸镀、退火等常规方法制备。

20 第一电极和第二电极中的至少一方为透明电极，该透明电极在可见光波段的透光率在 50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、95%以上。作为透明电极时，可以由常规的用于透明电极的材料构成，本领域技术人员能够在有利于转换效率的范围内适当选取。例如可以使用导电氧化物、金属网格、超薄金属层、纳米金属线、碳基透明材料、聚合物等。从透光性高的方面出发优选导电氧化物。另外关于该电极的制备方法，能够通过适当组合涂布、蒸镀、退火等常规方法制备。

25

#### 1.5 基底 1

在需要的情况下，在第一电极和/或第二电极的外侧还可以具有基底。基底用于支撑钙钛矿太阳能电池整体，方便操作和组装等。

30 该基底可以为聚酰亚胺 (PI)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PET)、聚酰胺 (PA)、聚碳酸酯 (PC)、超薄玻璃等有机或无机的柔性材质，或者也可以为玻璃板、金属板等刚性材质。

在第一电极和第二电极的外侧均具有基底的情况下，至少一个基底在可见光波段的透光率在 50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、95%以上。并且该透光的基底配置在透明的电极一侧。

另外，在第一电极和/或第二电极具有足以支撑钙钛矿太阳能电池的能力时，基底也可以省略。

## 2 钙钛矿太阳能电池的制造方法

本发明的钙钛矿太阳能电池的制造方法包括：

在承载钙钛矿层的层上涂布钙钛矿前驱体溶液（步骤 1），在钙钛矿前驱体溶液层之上直接涂布含有上述钝化剂的反溶剂（步骤 2），进行退火（步骤 3）。其中，步骤 1 和步骤 2 的涂布可以采用旋涂、刮涂、辊涂、喷涂等常规方法，但从能够较好地控制厚度的观点出发，优选旋涂。

这样的制造方法能够简化制备钝化层的步骤，避免多次退火对钙钛矿结构的影响。并且能够在形成钙钛矿结构的过程中实现钝化。

具体而言，本发明的方法与现有技术相比，减少了退火处理的次数，避免了钙钛矿的多次退火，能够节省时间成本、提高制备效率。

并且，本发明的方法中，在钙钛矿相未稳定时加入钝化剂，钝化剂可以在晶界和表面处与钙钛矿更好地键合，使钙钛矿相更加稳定。

由于钝化剂不仅存在于钙钛矿层表面，还能够深入至晶界深处，因此能够同时钝化晶界和表面，实现全方位的钝化。这样能够更有效地防止电子与空穴在晶界和表面处复合。而且，即使在晶界较小的情况下，利用本发明的方法，也能够使分子体积较大的钝化剂进入晶界深处。同时，由于钝化剂仅存在于反溶剂中，该钝化剂并不会影响钙钛矿结构的形成。这是利用现有技术难以实现的。

### 2.1 钙钛矿前驱体溶液

钙钛矿前驱体溶液中包含钙钛矿前驱体和溶剂。具体来说，钙钛矿前驱体是包含 A 离子、B 离子和 X 离子的物质。钙钛矿前驱体溶液可以列举例如  $BX_2$  与 AX 在溶剂中的混合物。其中，A 如前面所述，可以为选自铯等碱金属或甲胺、甲脒等小分子含氮有机物化合物，B 为

Sn 或 Pb, X 为卤素。

关于钙钛矿前驱体溶液中的溶剂,只要能够溶解  $BX_2$  与 AX、与反溶剂互溶,并且能够通过加热除去即可,可以从目前常规使用的溶剂中适当选择。本领域技术人员可以从现有技术中选择任意适当的组合来  
5 制备钙钛矿前驱体溶液。

关于以摩尔计的  $BX_2$  与 AX 之比 ( $BX_2/AX$ ),从能够充分形成钙钛矿层结构的角度考虑,该比为 1 以上、1.01 以上、1.02 以上、1.03 以上、1.04 以上、1.05 以上,从节约成本的角度考虑 1.5 以下、1.4 以下、1.3 以下、1.2 以下、1.1 以下。

10 钙钛矿前驱体溶液中,钙钛矿前驱体的浓度用于调节所形成的钙钛矿层的厚度,关于其理想的浓度,以  $BX_2$  浓度计算,为 0.2~5mmol/mL、0.3~4mmol/mL、0.4~3mmol/mL、0.5~2mmol/mL。在该浓度时,有利于形成令人满意的钙钛矿结构。

需要说明的是,A 离子的容许因子需要为 0.8~1.2,如果因离子体积过大导致容许因子超出 1.2,会导致晶格变形,或者难以填充至 B-X 八面体结构进而导致无法形成钙钛矿结构的担忧。即使能够形成该结构,也会因钙钛矿在结晶的过程被阻断,导致钙钛矿结晶质量降低,形成过多的晶界,产生深能级缺陷,捕获载流子,导致光电转化效率和稳定性的降低担忧。  
15

20 在含有两种以上 A 离子时,优选其容许因子均为 0.8~1.2。这是由于若存在较大分子,会与上述一样破坏结晶结构,即使作为添加剂使用,也会因较大的结构,导致结晶质量差,难以达到良好的稳定性。

## 2.2 含有钝化剂的溶液

25 本方法中的含有钝化剂的溶液包括反溶剂和钝化剂。

反溶剂是用于使钙钛矿前驱体转变为钙钛矿结构的溶剂。本发明中的反溶剂是钙钛矿前驱体的溶解度小的溶剂,选自甲苯、氯苯、二氯苯、乙酸乙酯、乙醚、苯、无水乙醇、异丙醇、丁醇、氯仿、丁酸甲酯、苯甲醚、二甲苯和三甲苯中的至少一种。反溶剂优选为向选自甲苯、氯苯、二氯苯和乙酸乙酯中的至少一种第一反溶剂中添加选自乙醚、苯、  
30 无水乙醇、异丙醇、丁醇、氯仿、丁酸甲酯、苯甲醚、二甲苯和三甲苯

中的至少一种的第二反溶剂而成的混合溶剂。

通过调节反溶剂中第一反溶剂与第二反溶剂的比例，能够调节前驱体对于反溶剂的溶解性，由此在反溶剂与前驱体溶液中的前驱体接触时，能够控制钙钛矿结构的析出速度和结晶尺寸。

5 反溶剂中，第一反溶剂与第二反溶剂之比(体积)为 100:0~100:50，优选 100:0~100:10。以这样的比例混合制造反溶剂时，能够有利地控制钙钛矿结构的析出速度和结晶尺寸。

本发明的反溶剂中含有本发明的钝化剂，在此不再进行重复说明。需要说明的是，即使是现有技术中的钝化剂，也可以用于本发明的钝化层的形方法。作为现有技术中的钝化剂。

10 在反溶剂中，钝化剂的浓度为 0.1~10 mmol/mL，可以为 0.5~8 mmol/mL、1~5 mmol/mL、2~3 mmol/mL。在上述范围内时，能够在不影响钙钛矿结构析出的同时，便于控制钝化层中钝化剂的含量。

钙钛矿前驱体溶液中的钙钛矿前驱体与反溶剂中的钝化剂的摩尔量之比(R)为 200~8000，可以为 800~1600 或 1000~1200。相对于钙钛矿前驱体，钝化剂的量过少时无法充分对钙钛矿结构的缺陷进行钝化，也无法赋予理想的疏水性。而钝化剂的量过多时，钝化的效果达到饱和而费效比降低，另外有可能造成妨碍载流子传输、内阻增大甚至电池失效等不良影响。

20

### 2.3 退火

本发明中，在涂布完钙钛矿前驱体溶液和反溶剂后，进行退火处理。退火处理过程中，前驱体溶液中的溶剂和反溶剂挥发，前驱体析出形成钙钛矿结构形成钙钛矿层和钝化层，同时钝化剂将钙钛矿结构的晶界和表面钝化。

25

退火处理的条件可以依照所使用的溶剂种类和退火设备参数适当设定，没有特别限定。但从能够获取良好秩序的钙钛矿结构的角度出发，可以为在 80°C~200°C退火 10 分钟~2 小时。例如可以采后述实施例中的退火条件。

30

## 3 发电装置

本发明的发电装置是包含上述钙钛矿太阳能电池的发电装置，该钙钛矿太阳能电池可以是一个或多个。该发电装置还具有控制系统和传输系统。本发明的发电装置通过控制系统和传输系统，将从上述太阳能电池产生的电能调整为能够匹配用电设备的电能。需要说明的是，这里所说“包含”是指发电装置与太阳能电池存在电连接的情况。

#### 4 用电装置

本发明的用电装置是包含上述钙钛矿太阳能电池的用电装置，该钙钛矿太阳能电池可以是一个或多个。该用电装置还具有利用从上述钙钛矿太阳能电池产生的电能的系统。该利用电能的系统可以列举例如将电能转换成动能、内能、光能或化学能等的系统。需要说明的是，这里所说“包含”是指用电装置与太阳能电池存在电连接的情况。

#### 实施例

下面将对本申请技术方案的实施例进行详细的描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本申请的技术方案，因此只作为示例，而不能以此来限制本申请的保护范围。

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申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同；本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请；本申请的说明书和权利要求书及上述附图说明中的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形，意图在于覆盖不排他的含有。

在本申请实施例的描述中，技术术语“第一”“第二”等仅用于区别不同对象，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量、特定顺序或主次关系。在本申请实施例的描述中，“多个”的含义是两个以上，除非另有明确具体的限定。

在本文中提及“实施例”意味着，结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例，也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是，本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

在本申请实施例的描述中，术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如 A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

5        在本申请实施例的描述中，技术术语“内”“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请实施例和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请实施例的限制。

10       本申请实施例中仅示出常规结构的钙钛矿太阳能电池，但本发明也能够适用于倒置结构的钙钛矿太阳能电池。

### 钙钛矿太阳能电池的制作

#### 实施例 1

##### **【电子传输层的制备】**

15       将 15% 氧化锡溶液与去离子水按照 1:3 混合，室温搅拌 1h，取 70  $\mu\text{L}$ ，旋涂在导电玻璃表面，于 150°C 加热 15 分钟。

##### **【钙钛矿层与钝化层的制备】**

20       将作为 AX 的碘甲脒和氯甲胺与作为  $\text{BX}_2$  的碘化铅以 ( $\text{BX}_2/\text{AX}=1.05$ ) 添加至 DMF 与 DMSO 的混合溶液 (DMF:DMSO=4:1) 中，配制钙钛矿溶液，室温下磁力搅拌 1h，过滤待用。溶液中钙钛矿前驱体的最终浓度以碘化铅计为 1.5mmol/mL。将后述表 1 和表 2 中的钝化材料溶于反溶剂中。向旋涂完电子传输层的导电玻璃 UV 照射 15 分钟，在玻璃上滴加 60  $\mu\text{L}$  钙钛矿溶液，加入溶解钝化材料的反溶剂 600  $\mu\text{L}$ ，150°C 退火 1h，由此同时形成钙钛矿层与钝化层，最终形成厚度为 500nm 的钙钛矿层和厚度为 2nm 的钝化层。钙钛矿相对于钝化剂的量之比（摩尔比）为 300。

##### **【空穴传输层的制备】**

30       在 spiro 中加入 Li-TFSI、tBP、FK209，搅拌 1h，过滤待用。在形成有钙钛矿层和钝化层的导电玻璃上滴加 60  $\mu\text{L}$  spiro，旋涂，形成空穴传输层。

##### **【背电极的制备】**

在上述旋涂形成的空穴传输层之上，通过常规方法形成在真空蒸镀设备中蒸镀厚度为 80nm 的银，得到完整的钙钛矿太阳能电池。

#### 实施例 2~16

- 5 除了将钙钛矿层与钝化层的形成条件替换为表 1、表 2 所示以外，均以与实施例 1 相同方式制作了钙钛矿太阳能电池。

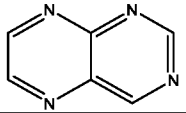
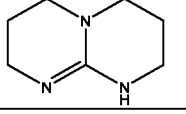
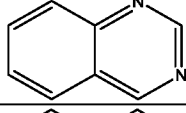
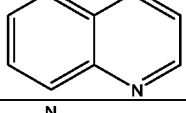
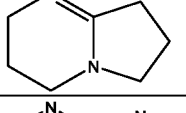
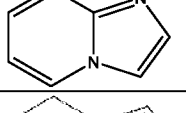
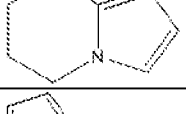
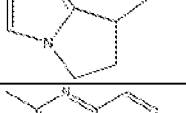
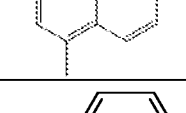
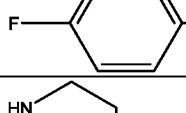
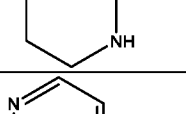
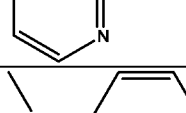
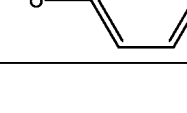
#### 比较例 1~3

- 10 除了将表 1、表 2 所示钝化剂添加至钙钛矿前驱体溶液中，并且在反溶剂中未添加钝化剂以外，均以与实施例 1 相同方式制作了钙钛矿太阳能电池。

#### 比较例 4

- 15 除了未添加钝化剂以外，均以与实施例 1 相同方式制作了钙钛矿太阳能电池。

【表 1】

化合物标号	名称	结构式
(实施例) (1)-1	蝶啶	
(1)-2	1,5,7-三叠氮双 环(4.4.0)癸-5-烯	
(1)-3	喹唑啉	
(1)-4	喹啉	
(1)-5	1,5-二氮杂双环[4.3.0]- 5-壬烯	
(1)-6	咪唑并[1,2-a]嘧啶	
(1)-7	5,6,7,8-四氢吲嗪	
(1)-8	1-甲基-2,3-二氢-1H-吡 咯里嗪	
(1)-9	2,4-二甲基喹啉	
(比较例) (2)-1	对氟苯乙胺	
(2)-2	哌嗪	
(2)-3	吡嗪	
(2)-4	对甲氧基苯乙胺	

【表 2】

	钝化剂		浓度	反溶剂
	化合物	酸根	mmol/mL	
实施例1	(1)-1	HI	1	氯苯
实施例2	(1)-2	HI	1	氯苯
实施例3	(1)-3	HI	1	氯苯
实施例4	(1)-4	HI	1	氯苯
实施例5	(1)-5	HI	1	氯苯
实施例6	(1)-6	HI	1	氯苯
实施例7	(1)-1	未使用	1	氯苯
实施例8	(1)-1	HF	1	氯苯
实施例9	(1)-1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	氯苯
实施例10	(1)-1	甲基二磺酸	1	氯苯
实施例11	(1)-1	丙烯酸	1	氯苯
实施例12	(1)-1	CH <sub>3</sub> COOH	1	氯苯
实施例13	(1)-1	HI	1	乙醚
实施例14	(1)-1	HI	1	氯苯/氯仿(100:5)
实施例15	(1)-1	HI	0.5	氯苯/无水乙醇(100:5)
实施例16	(1)-1	HI	2	氯苯/二甲苯(100:5)
比较例1	(2)-1	HI	1	氯苯
比较例2	(2)-2	HI	1	氯苯
比较例3	(2)-3	HI	1	氯苯
比较例4	(2)-4	HI	1	氯苯
比较例5	未使用	未使用		

#### 电池特性测试 (I-V 测试)

对于通过上述方式得到的各实施例和比较例的太阳能电池各 20 个，  
 5 利用光焱公司太阳光模拟器，在 25°C 一个太阳光强度下进行了 I-V 测试，将各个实施例和比较例的太阳能电池的测试结果的平均值示于下表 3。

【表 3】

I-V测试结果				
	开路电压 Voc (V)	短路电流 Isc (A)	填充因子 FF	转换效率 PCE (%)
实施例1	1.15	24.25	0.79	22.03
实施例2	1.17	24.56	0.78	22.41
实施例3	1.13	24.25	0.77	21.10
实施例4	1.12	24.36	0.79	21.55
实施例5	1.15	24.28	0.80	22.34
实施例6	1.16	24.25	0.77	21.66
实施例7	1.10	24.35	0.75	20.09
实施例8	1.15	24.35	0.78	21.84
实施例9	1.16	24.33	0.78	22.01
实施例10	1.17	24.88	0.79	23.00
实施例11	1.17	24.89	0.78	22.71
实施例12	1.18	24.79	0.79	23.11
实施例13	1.14	24.35	0.80	22.21
实施例14	1.15	24.30	0.79	22.08
实施例15	1.13	24.25	0.80	21.92
实施例16	1.15	23.39	0.78	20.98
比较例1	1.13	24.25	0.80	21.92
比较例2	1.14	23.39	0.78	20.80
比较例3	1.12	22.15	0.72	17.86
比较例4	1.14	23.98	0.78	21.32
比较例5	1.09	23.25	0.81	20.53

### 稳定性试验

- 5 将通过上述方式得到的各实施例和比较例的太阳能电池各 20 个，储存在可控制湿度的手套箱中，以恒温 25 摄氏度，恒湿 60%RH 的条件下进行了 30 天的老化处理，由此进行了稳定性测试，将各实施例、比较例和参考例在稳定性试验后未损坏的电池的 I-V 测试结果的平均值、效率保持率、损坏电池的个数以及损坏率示于下表 4。

【表 4】

稳定性测试结果					
	老化前 平均转换效率 (%) (n=20)	老化后 平均转换效率 (%) (n=20-损坏个数)	效率 维持率	电池损 坏个数	电池 损坏率
实施例1	22.03	21.98	99.8%	2	10%
实施例2	22.41	22.5	100.4%	1	5%
实施例3	21.10	21.12	100.1%	2	10%
实施例4	21.55	21.5	99.8%	2	10%
实施例5	22.34	22.42	100.4%	3	15%
实施例6	21.66	22.01	101.6%	1	5%
实施例7	20.09	20.55	102.3%	7	35%
实施例8	21.84	21.96	100.5%	3	15%
实施例9	22.01	21.98	99.8%	3	15%
实施例10	23.00	23.01	100.1%	1	5%
实施例11	22.71	22.82	100.5%	1	5%
实施例12	23.11	23.05	99.7%	1	5%
实施例13	22.21	22.19	99.9%	2	10%
实施例14	22.08	21.89	99.2%	3	15%
实施例15	21.92	22.05	100.6%	3	15%
实施例16	20.98	20.77	99.0%	5	25%
比较例1	21.92	20.88	95.2%	4	20%
比较例2	20.80	19.19	92.3%	5	25%
比较例3	17.86	15.23	85.3%	8	40%
比较例4	21.32	20.58	96.5%	5	25%
比较例5	20.53	12.25	59.7%	8	40%

从上述表 3 和 4 的结果可知，使用了本发明的钝化剂的钙钛矿太阳能电池与未使用本发明钝化剂的相比，在提高器件效率与稳定性方面有着更明显的效果，不进行钝化的电池在放置一段时间后，电池效率衰减明显；在阳离子相同的情况下，采用含 O、S、P、N 等元素的有机酸作为酸根离子钝化效果更佳。并且，使用了本发明钝化剂的钙钛矿太阳能电池在放置一段时间后的电池损坏率得到了显著抑制。

另外还发现，使用了本发明的钝化层与钙钛矿层的制造方法得到的钙钛矿太阳能电池与未使用本发明的方法的相比，钙钛矿避免了二次加热退火，器件稳定性较好；而且在湿膜的情况下加钝化材料，控制结晶，可以使钝化材料更好的填充在晶界与表面，钙钛矿得到更好的保护，钙钛矿的稳定性增加。

产业上的可利用性

本发明能够提供一种能量转化效率高并且稳定性优异的钙钛矿太阳能电池，以及制造该太阳能电池的方法。这对于应对气候变化、建设生态文明具有极为重要的意义。

## 权利要求书

1.一种钙钛矿太阳能电池，其特征在于，

至少包括电极、电子传输层、空穴传输层、钙钛矿层和钝化层，以及任选的基底层，所述钝化层中含有钝化剂，所述钝化剂包括氮杂稠合双环化合物和/或由所述氮杂稠合双环化合物与酸形成的有机盐，所述氮杂稠合双环化合物的每个稠环独立地为五元或六元的饱和环、不饱和环或芳香环，且所述氮杂稠合双环化合物的稠环包含1~5个氮原子，所述稠环为无取代基的环或者为取代有1或2个碳原子数为1~3的取代基的环。

2.如权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池，其特征在于，

所述氮杂稠合双环化合物选自蝶啶、1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯、喹唑啉、喹啉、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、咪唑并[1,2-a]嘧啶、5,6,7,8-四氢吡嗪、1-甲基-2,3-二氢-1H-吡咯里嗪和2,4-二甲基喹啉中的一种。

3.如权利要求1或2所述的钙钛矿太阳能电池，其特征在于，

所述有机盐中的酸根离子选自含O、S、P、N、F、I、Br、Cl、C和H的酸根离子中的一种。

4.如权利要求3所述的钙钛矿太阳能电池，其特征在于，

所述酸根离子选自来自醋酸、磷酸、硝酸、氯酸、磺酸、硫酸、氢氟酸、氢氯酸、氢溴酸和氢碘酸中的一种的酸根离子。

5.如权利要求1~4中任一项所述的钙钛矿太阳能电池，其特征在于，

所述钝化层是通过将溶解有所述钝化剂的反溶剂涂布于所述钙钛矿层上而形成的层，

所述反溶剂选自甲苯、氯苯、二氯苯、乙酸乙酯、乙醚、苯、无水乙醇、异丙醇、丁醇、氯仿、丁酸甲酯、苯甲醚、二甲苯和三甲苯中的

至少一种。

6.如权利要求 1~5 中任一项所述的钙钛矿太阳能电池，其特征在于，

5 所述钙钛矿层中的钙钛矿与所述钝化层中的所述钝化剂的摩尔量之比为 100~800，可以为 200~600 或 250~400。

7.一种发电装置，其特征在于，

包含权利要求 1~6 中任一项所述的钙钛矿太阳能电池。

10

8.一种用电装置，其特征在于，

包含权利要求 1~6 中任一项所述的钙钛矿太阳能电池。

9.一种钙钛矿太阳能电池的制造方法，其特征在于，包括

15 在承载钙钛矿层的层上涂布钙钛矿前驱体溶液后，直接涂布含有钝化剂的反溶剂，之后进行退火的步骤；

所述钝化剂包括氮杂稠合双环化合物或由所述氮杂稠合双环化合物与酸形成的有机盐，

20 所述氮杂稠合双环化合物的每个稠环独立地为五元或六元的饱和环、不饱和环或芳香环，且所述氮杂稠合双环化合物的稠环包含 1~5 个氮原子，

所述稠环为无取代基的环或者为取代有 1 或 2 个碳原子数为 1~3 的取代基的环。

25 10.如权利要求 9 所述的制造方法，其特征在于，

所述氮杂稠合双环化合物选自蝶啶、1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯、喹唑啉、喹啉、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、咪唑并[1,2-a]嘧啶、5,6,7,8-四氢吡嗪、1-甲基-2,3-二氢-1H-吡咯里嗪和 2,4-二甲基喹啉中的一种。

30

11.如权利要求 9 或 10 所述的制造方法，其特征在于，

所述有机盐中的酸根离子选自含 O、S、P、N、F、I、Br、Cl、C

和 H 的酸根离子中的一种。

12.如权利要求 11 中所述的制造方法，其特征在于，

5 所述酸根离子选自来自醋酸、磷酸、硝酸、氯酸、磺酸、硫酸、氢氟酸、氢氯酸、氢溴酸和氢碘酸中的一种的酸根离子。

13.如权利要求 9~12 中任一项所述的制造方法，其特征在于，

10 所述反溶剂选自甲苯、氯苯、二氯苯、乙酸乙酯、乙醚、苯、无水乙醇、异丙醇、丁醇、氯仿、丁酸甲酯、苯甲醚、二甲苯和三甲苯中的至少一种。

14.如权利要求 9~13 中任一项所述的制造方法，其特征在于，

在所述反溶剂中，所述钝化剂的浓度为 0.1~10 mmol/mL。

15 15.如权利要求 9~14 中任一项所述的制造方法，其特征在于，

所述钙钛矿前驱体溶液中的钙钛矿前驱体与所述反溶剂中的所述钝化剂的摩尔量之比为 200~8000, 可以为 800~1600 或 1000~1200。

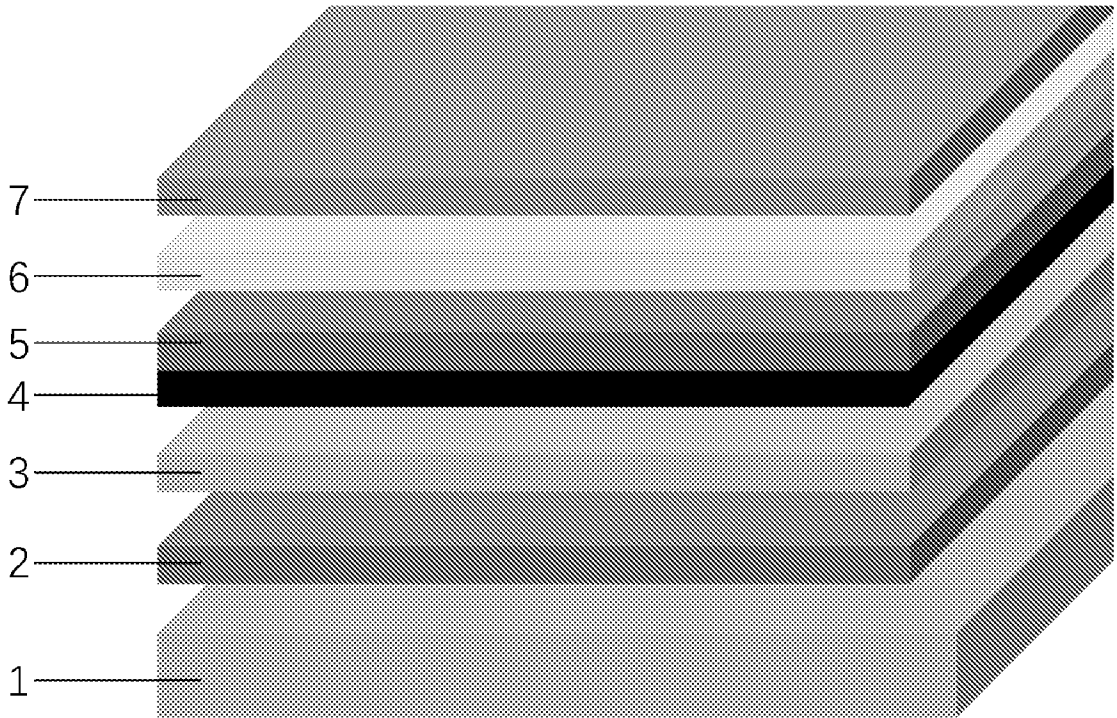


图1

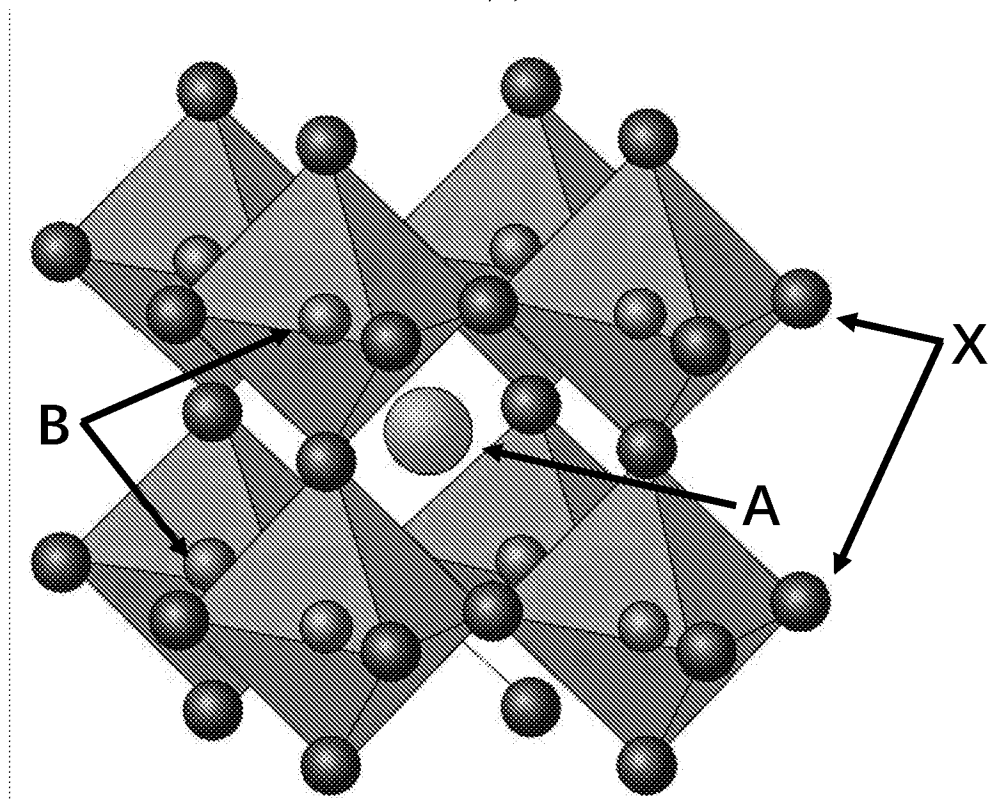


图2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/143789

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01L 51/44(2006.01)i; H01L 51/46(2006.01)i; H01L 51/48(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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)		
CNTXT, ENTXTC, ENTXT, VEN, CNKI: 钙钛矿, 太阳能电池, 钝化, 改性, 界面, 反溶剂, 稠环, 双环, perovskite, solar, cell, battery, passivant, modified, interface, anti-solvent, condensed nucleus, bicyclic		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106062983 A (ISIS INNOVATION LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) description, paragraphs 7-466, and figures 1-23	1-4, 6-8
Y	CN 106062983 A (ISIS INNOVATION LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) description, paragraphs 7-466, and figures 1-23	5-15
Y	CN 111333654 A (JIANGSU UNIVERSITY) 26 June 2020 (2020-06-26) description, paragraph [0074]	5-15
A	CN 113193002 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 30 July 2021 (2021-07-30) entire document	1-15
<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 "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
07 September 2022		16 September 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/143789**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106062983	A	26 October 2016	KR	20210075194	A	22 June 2021
				JP	2019091908	A	13 June 2019
				EP	3667751	A1	17 June 2020
				ES	2776161	T3	29 July 2020
				CN	110061139	A	26 July 2019
				JP	2019096891	A	20 June 2019
				EP	3084854	A1	26 October 2016
				US	2016380125	A1	29 December 2016
				KR	20160100355	A	23 August 2016
				US	2021057591	A1	25 February 2021
				WO	2015092397	A1	25 June 2015
				JP	2017501576	A	12 January 2017
				PL	3084854	T3	13 July 2020
				US	2021028319	A1	28 January 2021
CN	111333654	A	26 June 2020	CN	111333654	B	22 March 2022
CN	113193002	A	30 July 2021		None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/143789

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01L 51/44(2006.01)i; H01L 51/46(2006.01)i; H01L 51/48(2006.01)i</p> <p>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</p>																	
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNXTX, ENTXTC, ENTXT, VEN, CNKI: 钙钛矿, 太阳能电池, 钝化, 改性, 界面, 反溶剂, 稠环, 双环, perovskite, solar, cell, battery, passivant, modified, interface, anti-solvent, condensed nucleus, bicyclic</p>																	
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 106062983 A (埃西斯创新有限公司) 2016年10月26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-466段, 图1-23</td> <td>1-4, 6-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106062983 A (埃西斯创新有限公司) 2016年10月26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-466段, 图1-23</td> <td>5-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111333654 A (江苏大学) 2020年6月26日 (2020 - 06 - 26) 说明书第74段</td> <td>5-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113193002 A (电子科技大学) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 106062983 A (埃西斯创新有限公司) 2016年10月26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-466段, 图1-23	1-4, 6-8	Y	CN 106062983 A (埃西斯创新有限公司) 2016年10月26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-466段, 图1-23	5-15	Y	CN 111333654 A (江苏大学) 2020年6月26日 (2020 - 06 - 26) 说明书第74段	5-15	A	CN 113193002 A (电子科技大学) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 106062983 A (埃西斯创新有限公司) 2016年10月26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-466段, 图1-23	1-4, 6-8															
Y	CN 106062983 A (埃西斯创新有限公司) 2016年10月26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-466段, 图1-23	5-15															
Y	CN 111333654 A (江苏大学) 2020年6月26日 (2020 - 06 - 26) 说明书第74段	5-15															
A	CN 113193002 A (电子科技大学) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 全文	1-15															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年9月7日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年9月16日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>王鹏</p> <p>电话号码 86-(010)-62412105</p>															

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/143789

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	106062983	A	2016年10月26日	KR	20210075194	A	2021年6月22日
				JP	2019091908	A	2019年6月13日
				EP	3667751	A1	2020年6月17日
				ES	2776161	T3	2020年7月29日
				CN	110061139	A	2019年7月26日
				JP	2019096891	A	2019年6月20日
				EP	3084854	A1	2016年10月26日
				US	2016380125	A1	2016年12月29日
				KR	20160100355	A	2016年8月23日
				US	2021057591	A1	2021年2月25日
				WO	2015092397	A1	2015年6月25日
				JP	2017501576	A	2017年1月12日
				PL	3084854	T3	2020年7月13日
				US	2021028319	A1	2021年1月28日
CN	111333654	A	2020年6月26日	CN	111333654	B	2022年3月22日
CN	113193002	A	2021年7月30日		无		