

(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  
2025 年 7 月 10 日 (10.07.2025)



(10) 国际公布号  
**WO 2025/145604 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
**H10K 30/15** (2023.01) **H10K 30/50** (2023.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/112538
- (22) 国际申请日: 2024 年 8 月 15 日 (15.08.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202410008007.1 2024年1月2日 (02.01.2024) CN
- (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 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 陈长松 (**CHEN, Changsong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。马俊福 (**MA, Junfu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。刘霄 (**LIU, Xiao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。梁伟风 (**LIANG, Weifeng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。史若璇 (**SHI, Ruoxuan**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。谢巧文 (**XIE,**

**Qiaowen**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 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 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 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京维飞联创知识产权代理有限公司 (**BEIJING WEIFEI LIANCHUANG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.**); 中国北京市海淀区北四环西路 68 号 15 层 1515A 室 100080 (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, MU, 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 BATTERY, LAMINATED SOLAR CELL, PHOTOVOLTAIC MODULE, PHOTOVOLTAIC POWER GENERATION SYSTEM AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 发明名称: 钙钛矿电池、叠层太阳能电池、光伏组件、光伏发电系统及用电设备

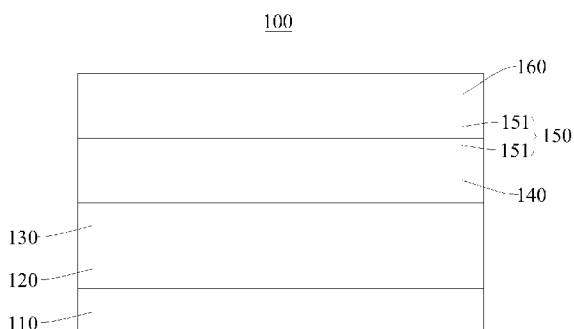


图 1

(57) **Abstract:** A perovskite battery, a laminated solar cell, a photovoltaic module, a photovoltaic power generation system and an electrical device, belonging to the technical field of photovoltaics. The perovskite battery comprises a perovskite light absorption layer and an electron transport layer comprising at least two transport sub-layers. The material of the transport sub-layers comprises metal oxide  $M_xO_y$ , M representing a metal element. The ratio of the number of metal atoms to the number of oxygen atoms in the transport sub-layers is x/y, and in the direction from the perovskite light absorption layer to the electron transport layer, the value of x/y of the transport sub-layers successively increases. Regulating the ratio of the number of metal atoms to the number of oxygen atoms of the metal oxide in the multiple transport sub-layers of the perovskite battery can successively decrease the energy level structure in the electron transport layer in the direction from the perovskite light absorption layer to the electron transport layer, improve the transport capability of carriers in the electron transport layer, and increase the current of the perovskite battery, allowing the perovskite battery to have relatively high photovoltaic energy conversion efficiency.

(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: 一种钙钛矿电池、叠层太阳能电池、光伏组件、光伏发电系统及用电设备, 属于光伏技术领域。钙钛矿电池包括钙钛矿吸光层以及包括至少两个传输子层的电子传输层; 传输子层的材质包括金属氧化物 $M_xO_y$ ,  $M$ 表示金属元素; 传输子层中的金属原子与氧原子的原子数目之比为 $x/y$ , 沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向, 传输子层的 $x/y$ 的值依次增大。所述的钙钛矿电池通过对多层传输子层中金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比进行调控, 可使得沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向, 电子传输层中的能级结构依次降低, 可提高电子传输层中载流子的传输能力, 提高钙钛矿电池的电流, 使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。

# 钙钛矿电池、叠层太阳能电池、光伏组件、光伏发电系统及用电设备

## 交叉引用

- 5 [0001] 本申请要求享有于 2024 年 01 月 02 日提交的名称为“钙钛矿电池、叠层太阳能电池、光伏组件、光伏发电系统及用电设备”的中国专利申请 202410008007.1 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

## 技术领域

- 10 [0002] 本申请涉及光伏技术领域，具体而言，涉及一种钙钛矿电池、叠层太阳能电池、光伏组件、光伏发电系统及用电设备。

## 背景技术

- 15 [0003] 钙钛矿电池以其具有良好的光学吸收系数、发光量子效率、较高的缺陷态容限、长程的电荷输运以及低成本的制造工艺等诸多优点，受到广泛关注，具有强大的应用潜力。
- [0004] 目前的钙钛矿电池的光电能量转换效率相对较低，严重地阻碍了钙钛矿电池存的产业化道路。

## 发明内容

- 20 [0005] 针对现有技术的不足，本申请提供一种钙钛矿电池、叠层太阳能电池、光伏组件、光伏发电系统及用电设备，以提高钙钛矿电池的光电能量转换效率。
- [0006] 第一方面，本申请提供了一种钙钛矿电池，该钙钛矿电池包括钙钛矿吸光层以及电子传输层，且电子传输层包括至少两个传输子层；传输子层的材质包括金属氧化物  $M_xO_y$ ，M 表示金属元素；传输子层中的金属原子与氧原子的原子数目之比为  $x/y$ ，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，传输子层的  $x/y$  的值依次增大。
- 25 [0007] 本申请提供的钙钛矿电池中，电子传输层中具有至少两个传输子层，本申请通过对多层传输子层中金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比进行调控，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，设置传输子层中的金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比依次增大，可以调控电子传输层中的能级结构，使得沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，电子传输层中的能级结构依次降低，可提高电子传输层中载流子的传输能力，进而提高钙钛矿电池的电流，使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。
- 30 [0008] 在一些实施例中，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，至少两个传输子层的厚度比为  $(2\sim 5):1$ ；可使得电子传输层中载流子的传输能力较高，使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。
- 35 [0009] 在一些实施例中，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，至少两个传输子层的厚度分别为  $13\text{nm}\sim 30\text{nm}$  以及  $5\text{nm}\sim 15\text{nm}$ ；可使得电子传输层中载流子的传输能力较高，使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。
- [0010] 在一些实施例中， $y:x\leq 0.5\times z$ ，z 为 M 的最高价氧化态。
- 40 [0011] 在一些实施例中， $0.4\times z\leq y:x\leq 0.5\times z$ 。传输子层中金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比满足上述范围时，有利于充分收集钙钛矿吸光层在光照条件下吸收光子产生的电子或空穴，进而有利于进一步提高电子传输层中载流子的传输能力，也可进一步提高电子传输层与钙钛矿吸光层之间的能级匹配，也可减小电子传输层的光学损失。
- [0012] 在一些实施例中，当一个传输子层中的  $y:x$  为  $0.5\times z$  时， $y:x$  为  $0.5\times z$  的传输子层在电子传

传输层中的厚度占比 $\leq 75\%$ 。当其中一个传输子层中金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比  $1:(0.5 \times z)$  时 ( $z$  为金属元素的最高价氧化态)，通过对该传输子层在整个电子传输层中的厚度占比进行调控，有利于进一步提高电子传输层中载流子的传输能力，进而提高钙钛矿电池的电流，使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。

5 [0013] 在一些实施例中，金属氧化物中的金属元素包括 Sn、Ti、Zn、W、Nb、In、Zr、Ce、Cr、Ba、Sr、Fe 以及 Li 中的至少一种。金属氧化物中的金属元素选自上述元素，可有效阻隔离子的迁移，有利于避免钙钛矿电池中的离子迁移而导致的膜层降解或变质，有利于提高钙钛矿电池的使用寿命。

[0014] 在一些实施例中，金属氧化物中的金属元素包括 Zn、Ti 以及 Sn 中的至少一种。

10 [0015] 在一些实施例中，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，传输子层的能级依次降低。上述设置方式，可提高电子传输层中载流子的传输能力，进而提高钙钛矿电池的电流，使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。

[0016] 在一些实施例中，相邻的两个传输子层的能级差 $\leq 0.2\text{eV}$ 。相邻的两个传输子层的能级差在上述范围内，有利于提高载流子的提取效率，进而提高钙钛矿电池的光电能量转换效率。

15 [0017] 在一些实施例中，钙钛矿吸光层和电子传输层之间设置有中间层；中间层的材质包括含有碳元素的导电材料。中间层的设置，可以对钙钛矿吸光层表面的缺陷起到钝化作用，提高钙钛矿电池（特别是反式结构的钙钛矿电池）中钙钛矿吸光层与电子传输层之间的界面能级匹配度，有利于避免钙钛矿电池发生迟滞效应，可提高载流子的传输能力，可提高钙钛矿电池的光电能量转换效率。

20 [0018] 在一些实施例中，中间层的材质包括富勒烯及其衍生物、酰亚胺类化合物、醌类化合物、吡咯烷酮类化合物、异靛蓝类化合物、靛蓝类化合物、苯并双噻二唑类化合物、六氮杂蔡类化合物、茚并噻吩类化合物、四苯乙烯类化合物以及共轭聚合物中的至少一种。中间层的材质包括上述物质，有利于避免钙钛矿电池发生迟滞效应，可提高钙钛矿电池的光电能量转换效率。

25 [0019] 在一些实施例中，中间层的能级  $M_1$  小于与中间层相邻的传输子层的能级  $M_2$ ，且  $M_2 - M_1 \leq 0.2\text{eV}$ 。可提高钙钛矿电池（特别是反式结构的钙钛矿电池）中钙钛矿吸光层与电子传输层之间的界面能级匹配度，有利于避免钙钛矿电池发生迟滞效应，可提高载流子的传输能力，可提高钙钛矿电池的光电能量转换效率。

[0020] 在一些实施例中，中间层与电子传输层的厚度比为  $(0.01 \sim 50):1$ ；可以使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。

30 [0021] 在一些实施例中，中间层与电子传输层的厚度比为  $(1 \sim 3):1$ 。可充分发挥中间层和电子传输层的优势，有利于进一步提高钙钛矿电池的光电能量转换效率。

35 [0022] 在一些实施例中，钙钛矿电池包括依次设置的透明基底层、空穴传输层、钙钛矿吸光层、中间层、电子传输层以及电极层；或，钙钛矿电池包括依次设置的透明基底层、电子传输层、中间层、钙钛矿吸光层、空穴传输层以及电极层。该反式结构或正式结构的钙钛矿电池中，钙钛矿吸光层与电子传输层之间的界面能级匹配度较高，可提高反式结构或正式结构的钙钛矿电池的光电能量转换效率。

[0023] 第二方面，本申请提供了一种叠层太阳能电池，该叠层太阳能电池包括如第一方面任一项提供的钙钛矿电池。

40 [0024] 第三方面，本申请提供了一种光伏组件，该光伏组件包括上述第一方面任一项提供的钙钛矿电池或上述第二方面提供的叠层太阳能电池。

[0025] 第四方面，本申请提供了一种光伏发电系统，该光伏发电系统包括若干个电性连接的上述第三方面提供的光伏组件。

[0026] 第五方面，本申请提供了一种用电设备，该用电设备包括若干个电性连接的上述第四方面提供的光伏发电系统。

[0027] 上述说明仅是本申请技术方案的概述，为了能够更清楚了解本申请的技术手段，而可依照说明书的内容予以实施，并且为了让本申请的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂，以下特举本申请的具体实施方式。

## 5 附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本申请的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，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，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

10 [0029] 图 1 为本申请一些实施例提供的第一种钙钛矿电池的结构示意图；

[0030] 图 2 为本申请一些实施例提供的第二种钙钛矿电池的结构示意图；

[0031] 图 3 为本申请一些实施例提供的一种光伏组件的结构示意图。

[0032] 图标：

[0033] 1000-光伏组件；

15 [0034] 1100-电池串；1200-正面玻璃；1300-正面封装胶膜；1400-背面封装胶膜；1500-背面玻璃；

[0035] 100-钙钛矿电池；

[0036] 110-透明基层；120-空穴传输层；130-钙钛矿吸光层；140-中间层；150-电子传输层；151-传输子层；160-电极层。

20

## 具体实施方式

[0037] 下面将结合附图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。

25 [0038] 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包含。

30 [0039] 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。

[0040] 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。

35 [0041] 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。

[0042] 在本申请实施例的描述中，术语“多个”指的是两个以上（包括两个），同理，“多组”指的是两组以上（包括两组），“多片”指的是两片以上（包括两片）。

40 [0043] 在本申请实施例的描述中，技术术语“中心”“纵向”“横向”“长度”“宽度”“厚度”“上”“下”“前”“后”“左”“右”“竖直”“水平”“顶”“底”“内”“外”“顺时针”“逆时针”“轴向”“径向”“周向”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。

[0044] 在本申请实施例的描述中，除非另有明确的规定和限定，技术术语“安装”“相连”“连接”“固定”等术语应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或成一体；也可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本申请实施例中的具体含义。

[0045] 太阳能电池作为绿色能源电池，目前，从市场形势的发展来看，太阳能电池的应用越加广泛。其中，太阳能电池不仅被应用于太阳能电站等光伏发电系统，而且还逐渐被应用于电动汽车等用电设备。随着太阳能电池应用领域的不断扩大，其市场的需求量也在不断地扩增。

[0046] 钙钛矿电池由于具有良好的光学吸收系数、发光量子效率、较高的缺陷态容限、长程的电荷输运以及低成本的制造工艺等诸多优点，成为了近几年研究和应用较为广泛的太阳能电池。

[0047] 钙钛矿电池中，通常包括透明基底层、空穴传输层、钙钛矿吸光层、电子传输层以及电极层等功能层。钙钛矿吸光层主要由钙钛矿材料组成，在接受太阳光照射时，钙钛矿吸光层首先吸收光子产生电子-空穴对（激子），在  $p-n$  结电场的作用下，激子首先被分离成为电子与空穴并分别向阴极和阳极输运，光生空穴流向  $p$  区，光生电子流向  $n$  区，接通电路就形成电流。

[0048] 但是，目前的钙钛矿电池的光电能量转换效率相对较低，严重地阻碍了钙钛矿电池的产业化道路。发明人经研究发现，钙钛矿电池的光电能量转换效率相对较低的原因是：电子传输层中的载流子传输受阻，电子传输层中载流子的传输能力相对较低，导致钙钛矿电池的电流较低，进而影响钙钛矿电池的光电能量转换效率。

[0049] 基于以上考虑，为了提高钙钛矿电池的光电能量转换效率，本申请设计了一种钙钛矿电池，该钙钛矿电池包括钙钛矿吸光层以及电子传输层，且电子传输层包括至少两个传输子层；传输子层的材质包括金属氧化物  $M_xO_y$ ， $M$  表示金属元素；传输子层中的金属原子与氧原子的原子数目之比为  $x/y$ ，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，传输子层的  $x/y$  的值依次增大。

[0050] 在本申请提供的钙钛矿电池中，电子传输层中具有至少两个传输子层，本申请通过对多层传输子层中金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比进行调控，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，设置传输子层中的金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比依次增大，可以调控电子传输层中的能级结构，使得沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，电子传输层中的能级结构依次降低，可提高电子传输层中载流子的传输能力，进而提高钙钛矿电池的电流，使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。

[0051] 以下，将结合实施例对本申请的技术方案进行示例性的说明。

[0052] 请参阅图 1 和图 2，本申请提供了一种钙钛矿电池 100，该钙钛矿电池 100 包括钙钛矿吸光层 130 以及电子传输层 150，且电子传输层 150 包括至少两个传输子层 151；传输子层 151 的材质包括金属氧化物；沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，传输子层 151 中的金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比依次增大。

[0053] 钙钛矿电池 100 即钙钛矿太阳能电池，其通常包括透明基底层 110、空穴传输层 120、钙钛矿吸光层 130、电子传输层 150 以及电极层 160 等功能层。

[0054] 本申请实施例提供的钙钛矿电池 100 可以是正式结构的钙钛矿电池 100，也可以是反式结构的钙钛矿电池 100，均可以提升相应的钙钛矿电池 100 的器件效率（即光电能量转换效率）和商业价值。

[0055] 请参阅图 1，反式结构的钙钛矿电池 100 中，透明基底层 110、空穴传输层 120、钙钛矿吸光层 130、电子传输层 150 以及电极层 160 依次；请参阅图 2，正式结构的钙钛矿电池 100 中，透明基底层 110、电子传输层 150、钙钛矿吸光层 130、空穴传输层 120 以及电极层 160 依次设置。

[0056] 本申请实施例提供的钙钛矿电池 100，除了对电子传输层 150 进行改进，其他功能层的规

格和材料种类可以根据需要进行选择或设计。

[0057] 透明基底层 110 作为导电率高、可见光透过率高的电极，是钙钛矿电池 100 的一个输出端。透明基底层 110 的种类例如但不限于为 FTO（掺杂氟的  $\text{SnO}_2$  透明导电玻璃）、ITO（氧化铟锡透明导电玻璃）、AZO（铝掺杂的氧化锌透明导电玻璃）、BZO（苯二氮卓透明导电玻璃）、IZO（氧化铟锌透明导电玻璃）等。

[0058] 空穴传输层 120 作为钙钛矿电池 100 重要的组成部分，主要作用是收集并传输空穴，实现电子-空穴有效分离，同时保护钙钛矿吸光层 130 免受氧气和水汽的侵蚀，对钙钛矿电池 100 的效率及稳定性起到重要的影响。空穴传输层 120 中的空穴传输材料例如为以下材料、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、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-苯基)吡啶-螺双苄（CzPAF-SBF）、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙炔磺)（PEDOT:PSS）、聚噻吩、氧化镍（ $\text{NiO}_x$ ）、氧化钼（ $\text{MoO}_3$ ）、碘化亚铜（ $\text{CuI}$ ）、氧化亚铜（ $\text{CuO}$ ）、2,2',7,7'-四(N,N'-对甲氧苯胺基)-9,9'-螺二苄、甲氧基三苯胺-氟代甲脒、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、聚苯乙炔磺酸、三蝶烯为核的三苯胺、磷酸基单分子、羧酸基单分子、吡啶基单分子、磺酸基单分子、三苯胺基单分子、芳香基单分子、金属氧化物、硫氰酸亚铜等；其中空穴传输材料中选择的金属氧化物中的金属元素包括 Ni、Mo 和 Cu 中的至少一种。

[0059] 作为示例性地，空穴传输层 120 的厚度例如为 5~500nm，可选为 10~20nm。

[0060] 钙钛矿吸光层 130 是钙钛矿电池 100 的核心部件，用于吸收太阳光的光子能量，产生电子-空穴对，并在内建电场作用下使电子-空穴对分离成自由的电子和空穴，空穴通过空穴传输层 120 被透明电极收集，电子通过被电极层 160 收集，透明电极和电极层 160 连接成电路从而产生光电流。

[0061] 钙钛矿吸光层 130 中的钙钛矿材料的化学式满足  $\text{ABX}_3$ ，其中，A 为无机、有机或有机无机混合阳离子，B 为无机、有机或有机无机混合阳离子，X 为无机、有机或有机无机混合阴离子。A 选自  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ （简写为  $\text{MA}^+$ ）、 $\text{CH}(\text{NH}_2)^{2+}$ （简写为  $\text{FA}^+$ ）、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  和  $\text{Cs}^+$  中的至少一种；可选地，M 选自  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{CH}(\text{NH}_2)^{2+}$  和  $\text{Cs}^+$  中的至少一种。B 选自  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  中的至少一种；可选地，B 选自  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  中的一种或两种。X 选自  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  中的至少一种；可选地，X 选自  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  中的至少一种。

[0062] 作为示例性地，钙钛矿材料包括但不限于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ （简写为  $\text{MAPbI}_3$ ）、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ （简写为  $\text{FAPbI}_3$ ）、 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ （简写为  $\text{CsFAMA}$ ）、 $\text{CsPbI}_3$ 、 $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ 、 $\text{CsPbIBr}_2$  中的至少一种。

[0063] 作为示例性地，钙钛矿吸光层 130 的带隙在 1.20eV~2.30eV，带隙测量方法例如包括：通过紫外吸收光谱测试获得紫外吸收曲线，然后通过  $T_{\text{auc}}$  方程进行计算得到钙钛矿带隙。钙钛矿吸光层 130 的厚度在 100nm~1000nm 之间，例如但不限于为 100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm 和 1000nm 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值；其中，钙钛矿吸光层 130 的厚度是指钙钛矿吸光层 130 在钙钛矿电池 100 的厚度方向上的尺寸，该钙钛矿电池 100 的厚度方向也是指各功能层依次层叠设置的方向。

[0064] 电极层 160 作为钙钛矿电池 100 的另一个输出端。电极层 160 为有机、无机或有机无机混合的导电材料，导电材料为有机导电材料、无机导电材料中的至少一种；其中，有机导电材料可以为导电聚合物，导电聚合物包括但不限于聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）、聚噻吩、聚乙炔中的至少一种；无机导电材料包括但不限于透明导电氧化物、金属、碳衍生物中的至少一种，无机导电材料具体例如为 Ag、Cu、C、Au、Al、ITO、AZO、BZO、IZO 等。

[0065] 作为示例性地，电极层 160 的厚度例如为 10nm~1000nm。

[0066] 电子传输层 150 用于收集钙钛矿吸光层 130 在光照条件下吸收光子产生的电子或空穴，在传输电子、阻挡电子空穴复合方面发挥着重要的作用。电子传输层 150 在钙钛矿电池 100 中具有重要作用，其性能直接影响电池的性能。

[0067] 在本申请中，电子传输层 150 包括至少两个传输子层 151；传输子层 151 的材质包括金属氧化物  $M_xO_y$ ，M 表示金属元素；传输子层中的金属原子与氧原子的原子数目之比为  $x/y$ ，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，传输子层的  $x/y$  的值依次增大。

5 [0068] 其中，“ $M_xO_y$ ”中的“O”即为氧元素，“ $M_xO_y$ ”中的“x”和“y”分别代表金属氧化物中的金属原子的数目和氧原子的数目。

[0069] “沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，传输子层 151 的  $x/y$  的值依次增大”是指：所有传输子层 151 中的“金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比  $x/y$ ”互不相同，且沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，传输子层 151 对应的“ $x/y$  的值”呈依次增大的关系。

10 [0070] 本申请不对电子传输层 150 中的传输子层 151 的数目进行限定，其数目可以为 2 个、3 个或者更多个。

[0071] 需要说明的是，电子传输层 150 中每个传输子层 151 中的金属原子与氧原子的原子数目之比为  $x/y$ ，可以通过飞行时间二次离子质谱仪（TOF-SIMS）分析并确定。

15 [0072] 本申请通过对电子传输层 150 中所具有的传输子层 151 中金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比进行调控，沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，设置传输子层 151 中的金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比依次增大，可以调控电子传输层 150 中的能级结构，使得沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，电子传输层 150 中的能级结构依次降低，可提高电子传输层 150 中载流子的传输能力，进而提高钙钛矿电池 100 的电流，使得钙钛矿电池 100 具有较高的光电能量转换效率。

20 [0073] 在一些实施例中，沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，至少两个传输子层 151 的厚度比为（2~5）:1；可使得电子传输层 150 中载流子的传输能力较高，使得钙钛矿电池 100 具有较高的光电能量转换效率。

25 [0074] 其中，“沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，至少两个传输子层 151 的厚度比”是指：“至少两个传输子层 151 中，靠近钙钛矿吸光层 130 的传输子层 151（记为第一子层）”的厚度和“至少两个传输子层 151 中，与前述第一子层相邻并位于远离钙钛矿吸光层 130 的一侧的传输子层 151”的厚度之比。

[0075] 作为示例性地，沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，至少两个传输子层 151 的厚度比可以为 2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1、4.5:1 和 5:1 中任意一点值或任意两者之间的范围值。

30 [0076] 在一些实施例中，沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，至少两个传输子层 151 的厚度分别为 13nm~30nm 以及 5nm~15nm；可使得电子传输层 150 中载流子的传输能力较高，使得钙钛矿电池 100 具有较高的光电能量转换效率。

35 [0077] 其中，“沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向，至少两个传输子层 151 的厚度分别为 13nm~30nm 以及 5nm~15nm”是指：“至少两个传输子层 151 中，靠近钙钛矿吸光层 130 的传输子层 151（记为第一子层）”的厚度为 13nm~30nm，“至少两个传输子层 151 中，与前述第一子层相邻并位于远离钙钛矿吸光层 130 的一侧的传输子层 151”的厚度为 5nm~15nm。

40 [0078] 作为示例性地，“至少两个传输子层 151 中，靠近钙钛矿吸光层 130 的传输子层 151（记为第一子层）”的厚度可以为 13nm、13.3nm、15nm、17.5nm、20nm、22.5nm、25nm、27.5nm 和 30nm 中任意一点值或任意两者之间的范围值；“至少两个传输子层 151 中，与前述第一子层相邻并位于远离钙钛矿吸光层 130 的一侧的传输子层 151”的厚度可以为 5nm、5.5nm、6nm、6.5nm、7nm、7.5nm、8nm、8.5nm、9nm、9.5nm、10nm、10.5nm、11nm、11.5nm、12nm、12.5nm、13nm、13.5nm、14nm、14.5nm 和 15nm 中任意一点值或任意两者之间的范围值。

[0079] 在一些实施例中，金属氧化物的表达通式为  $M_xO_y$ ，M 表示金属元素， $y:x \leq 0.5 \times z$ ，z 为 M 的最高价氧化态。

[0080] 其中，“M 的最高价氧化态”是指：将 M 对应的金属元素的价电子全部失去或转移（电子

对偏离于该原子)时对应的化合价态即为最高价氧化态。

[0081] “ $0.5 \times z$ ”中的“ $\times$ ”为乘号,“ $0.5 \times z$ ”对应的数值是“ $z$  对应的数值”的 0.5 倍。以下涉及的“ $\times$ ”均为乘号。

[0082] 在一些实施例中,  $0.4 \times z \leq y:x \leq 0.5 \times z$ 。 $M_xO_y$  中的“ $y$ ”和“ $x$ ”的比值  $y:x$  在上述范围内,有利于充分收集钙钛矿吸光层 130 在光照条件下吸收光子产生的电子或空穴,进而有利于进一步提高电子传输层 150 中载流子的传输能力,也可进一步提高电子传输层 150 与钙钛矿吸光层 130 之间的能级匹配,也可减小电子传输层 150 的光学损失。

[0083] 作为示例性地,  $M_xO_y$  中的“ $y$ ”和“ $x$ ”的比值  $y:x$  可以为  $0.4 \times z$ 、 $0.42 \times z$ 、 $0.425 \times z$ 、 $0.43 \times z$ 、 $0.44 \times z$ 、 $0.45 \times z$ 、 $0.46 \times z$ 、 $0.47 \times z$ 、 $0.48 \times z$ 、 $0.49 \times z$  和  $0.5 \times z$  中任意一点值或任意两者之间的范围值。

[0084] 在一些实施例中,当电子传输层 150 中具有“ $y:x$  为  $0.5 \times z$ ”的传输子层 151 时,  $y:x$  为  $0.5 \times z$  的传输子层 151 在电子传输层 150 中的厚度占比  $\leq 75\%$ 。

[0085] 可以理解的是,在其他可行的实施方式中,也可以存在电子传输层 150 中不具有“ $y:x$  为  $0.5 \times z$ ”的传输子层 151,即电子传输层 150 中的传输子层 151 的  $y:x$  均小于  $0.5 \times z$ 。

[0086] 当其中一个传输子层 151 中金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比 1: ( $0.5 \times z$ ) 时 ( $z$  为金属元素的最高价氧化态),通过该传输子层 151 在整个电子传输层 150 中的厚度占比进行调控至  $\leq 75\%$ ,有利于进一步提高电子传输层 150 中载流子的传输能力,进而提高钙钛矿电池 100 的电流,使得钙钛矿电池 100 具有较高的光电能量转换效率。

[0087] 作为示例性地,当电子传输层 150 中具有“ $y:x$  为  $0.5 \times z$ ”的传输子层 151 时,  $y:x$  为  $0.5 \times z$  的传输子层 151 在电子传输层 150 中的厚度占比可以为 1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%和 75%中任意一点值或任意两者之间的范围值。

[0088] 在一些实施例中,相比于所有传输子层 151 的  $y:x$  均小于  $0.5 \times z$ ,当一个传输子层 151 的  $y:x$  为  $0.5 \times z$  时,有利于进一步提高提高电子传输层 150 中载流子的传输能力,进而提高钙钛矿电池 100 的电流,使得钙钛矿电池 100 具有较高的光电能量转换效率。

[0089] 在一些实施例中,金属氧化物中的金属元素包括 Sn、Ti、Zn、W、Nb、In、Zr、Ce、Cr、Ba、Sr、Fe 以及 Li 中的至少一种。可有效阻隔离子的迁移,有利于避免钙钛矿电池 100 中的离子迁移而导致的膜层降解或变质,有利于提高钙钛矿电池 100 的使用寿命。

[0090] 在一些实施例中,金属氧化物中的金属元素包括 Zn、Ti 以及 Sn 中的至少一种。

[0091] 在一些实施例中,当金属氧化物中的金属元素包括 Sn 时, Sn 的最高价氧化态为 4,对应的  $Sn_xO_y$  中的“ $y$ ”和“ $x$ ”的比值  $y:x \leq 2$  (即  $0.5 \times 4$ );进一步地,  $Sn_xO_y$  中的“ $y$ ”和“ $x$ ”的比值满足:  $1.7 \leq y:x \leq 2$ 。

[0092] 作为示例性地,当金属氧化物中的金属元素包括 Sn 时,各个传输子层 151 中的金属氧化物  $Sn_xO_y$  中的“ $y$ ”和“ $x$ ”的比值  $y:x$  可以为 2、1.9、1.8、1.7、1.6 和 1.5 中任意一点值或任意两者之间的范围值;例如,各个传输子层 151 中的金属氧化物  $Sn_xO_y$  可以分别为  $SnO_2$ 、 $SnO_{1.9}$ 、 $SnO_{1.8}$ 、 $SnO_{1.7}$  或者  $SnO_{1.6}$  等等。

[0093] 在一些实施例中,传输子层 151 中除了具有金属氧化物外,还可以具有其他电子传输材料,其他电子传输材料例如为以下材料、其衍生物及其经掺杂或钝化所得的材料中的至少一种:亚胺类化合物、醌类化合物、富勒烯及其衍生物、氧化硅、钛酸锶、钛酸钙、氟化锂和氟化钙中的至少一种;作为示例性地,其他电子传输材料可以选自[6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯(PC61BM)、[6,6]-苯基 C71 丁酸甲酯(PC71BM)、富勒烯 C<sub>60</sub>、富勒烯 C<sub>61</sub>、富勒烯 C<sub>70</sub>、浴铜灵等。

[0094] 作为示例性地,电子传输层 150 的厚度例如可以为 5~200nm,可选为 20~50nm。

[0095] 在一些实施例中,沿钙钛矿吸光层 130 指向电子传输层 150 的方向,传输子层 151 的能级依次降低。上述设置方式,可提高电子传输层 150 中载流子的传输能力,进而提高钙钛矿电池 100

的电流,使得钙钛矿电池 100 具有较高的光电能量转换效率。

[0096] 在一些实施例中,相邻的两个传输子层 151 的能级差 $\leq 0.2\text{eV}$ 。有利于提高载流子的提取效率,进而提高钙钛矿电池 100 的光电能量转换效率。

5 [0097] 作为示例性地,相邻的两个传输子层 151 的能级差可以为  $0.01\text{eV}$ 、 $0.02\text{eV}$ 、 $0.05\text{eV}$ 、 $0.07\text{eV}$ 、 $0.1\text{eV}$ 、 $0.12\text{eV}$ 、 $0.15\text{eV}$ 、 $0.17\text{eV}$  和  $0.2\text{eV}$  中任意一点值或任意两者之间的范围值。

[0098] 在一些实施例中,钙钛矿吸光层 130 和电子传输层 150 之间设置有中间层 140;中间层 140 的材质包括含有碳元素的导电材料。

[0099] 其中,“含有碳元素的导电材料”是指:该材料中含有碳原子,且该材料具有可提取或迁移电子的能力。

10 [0100] 由于钙钛矿吸光层 130 均为多晶薄膜,其表面不可避免的包含较多的缺陷,主要包括未配位的离子以及晶界和晶体表面的悬挂键。钙钛矿吸光层 130 表面的缺陷,会引起钙钛矿电池 100 发生迟滞效应。

15 [0101] 迟滞效应是指在钙钛矿电池 100 的输出电流与输入光照强度之间存在定的滞后关系。具体来说,当光照强度从低到高变化时,钙钛矿电池 100 的输出电流并不会立即跟随变化,而是会有一定的延迟。这种现象会导致钙钛矿电池 100 的输出电流与输入光照强度之间存在一定的非线性关系,从而影响太阳能电池的性能和效率。

20 [0102] 本申请通过在钙钛矿吸光层 130 和电子传输层 150 之间设置中间层 140,可以对钙钛矿吸光层 130 表面的缺陷起到钝化作用,提高钙钛矿电池 100 (特别是反式结构的钙钛矿电池 100) 中钙钛矿吸光层 130 与电子传输层 150 之间的界面能级匹配度,有利于避免钙钛矿电池 100 发生迟滞效应,可提高载流子的传输能力,可提高钙钛矿电池 100 的光电能量转换效率。

[0103] 在一些实施例中,中间层 140 的材质包括富勒烯及其衍生物、酰亚胺类化合物、醌类化合物、吡咯烷酮类化合物、异靛蓝类化合物、靛蓝类化合物、苯并双噻二唑类化合物、六氮杂萘类化合物、茚并噻吩类化合物、四苯乙烯类化合物以及共轭聚合物中的至少一种。其中,共轭聚合物包括 PFN-2TNDI、PBDT-PDI、NDP-V、P(NDI2DT-TTCN)、PN-F 以及 PF-PDI 中的至少一种。

25 [0104] 中间层 140 的材质包括上述物质,有利于避免钙钛矿电池 100 发生迟滞效应,可提高钙钛矿电池 100 的光电能量转换效率。

30 [0105] 在一些实施例中,中间层 140 的能级  $M_1$  小于与中间层 140 相邻的传输子层 151 的能级  $M_2$ ,且  $M_2-M_1 \leq 0.2\text{eV}$ 。上述设置方式,可提高钙钛矿电池 100 (特别是反式结构的钙钛矿电池 100) 中钙钛矿吸光层 130 与电子传输层 150 之间的界面能级匹配度,有利于避免钙钛矿电池 100 发生迟滞效应,可提高载流子的传输能力,可提高钙钛矿电池 100 的光电能量转换效率。

[0106] 作为示例性地, $M_2-M_1$  可以为  $0.01\text{eV}$ 、 $0.02\text{eV}$ 、 $0.05\text{eV}$ 、 $0.07\text{eV}$ 、 $0.1\text{eV}$ 、 $0.12\text{eV}$ 、 $0.15\text{eV}$ 、 $0.17\text{eV}$  和  $0.2\text{eV}$  中任意一点值或任意两者之间的范围值。

[0107] 在一些实施例中,中间层 140 与电子传输层 150 的厚度比为  $(0.01\sim 50):1$ ;可以使得钙钛矿电池具有较高的光电能量转换效率。

35 [0108] 其中,“中间层 140 与电子传输层 150 的厚度比”是指:中间层 140 的厚度与整个电子传输层 150 的厚度之比。

[0109] 作为示例性地,中间层 140 与电子传输层 150 厚度比可以为  $0.01:1$ 、 $1:1$ 、 $5:1$ 、 $10:1$ 、 $20:1$ 、 $30:1$ 、 $40:1$  和  $50:1$  中任意一点值或任意两者之间的范围值。

[0110] 在一些实施例中,中间层 140 与电子传输层 150 的厚度比为  $(1\sim 3):1$ 。

40 [0111] 中间层 140 与电子传输层 150 的厚度比为  $(1\sim 3):1$ ,可充分发挥中间层 140 和电子传输层 150 的优势,有利于进一步提高钙钛矿电池 100 的光电能量转换效率。

[0112] 作为示例性地,中间层 140 与电子传输层 150 厚度比可以为  $1:1$ 、 $1.2:1$ 、 $1.5:1$ 、 $1.7:1$ 、 $2:1$ 、 $2.2:1$ 、 $2.5:1$ 、 $2.7:1$  和  $3:1$  中任意一点值或任意两者之间的范围值。

[00113] 作为示例性地，中间层 140 的厚度例如可以为 5nm~100nm。

[00114] 基于上述实施方式，反式结构的钙钛矿电池 100 的制备过程示例性地包括：

[00115] 步骤 1：清洗透明基底层 110，吹干备用；

[00116] 步骤 2：在透明基底层 110 上制备空穴传输层 120，备用；

5 [00117] 步骤 3：在空穴传输层 120 上制备钙钛矿吸光层 130，备用；

[00118] 步骤 4：在钙钛矿吸光层 130 上制备中间层 140，备用；

[00119] 步骤 5：在中间层 140 上制备电子传输层 150（包括至少两个传输子层 151），备用；

[00120] 步骤 6：在电子传输层 150 上制备电极层 160，清边测试。

10 [00121] 其中，在一些实施例中，也可以不进行中间层 140 的制备，而是在钙钛矿吸光层 130 上直接制备电子传输层 150。

[00122] 正式结构的钙钛矿电池 100 的制备过程示例性地包括：

[00123] 步骤 1：清洗透明基底层 110，吹干备用；

[00124] 步骤 2：在透明基底层 110 上制备电子传输层 150（包括至少两个传输子层 151），备用；

15 [00125] 步骤 3：在电子传输层 150 上制备中间层 140，备用；

[00126] 步骤 4：在中间层 140 上制备钙钛矿吸光层 130，备用；

[00127] 步骤 5：在钙钛矿吸光层 130 上制备空穴传输层 120，备用；

[00128] 步骤 6：在空穴传输层 120 上制备电极层 160，清边测试。

20 [00129] 其中，在一些实施例中，也可以不进行中间层 140 的制备，而是在电子传输层 150 上直接制备钙钛矿吸光层 130。

[00130] 该实施例中，透明基底层 110、空穴传输层 120、钙钛矿吸光层 130、中间层 140、电子传输层 150 以及电极层 160 具有合适的排列顺序，方便各层结构的形成，使得工艺便捷。

25 [00131] 可以理解的是，上述各层的制备方式包括但不限于化学浴沉积法、电化学沉积法、化学气相沉积方法、物理外延生长方法、热蒸镀共蒸方法、原子层沉积方法、磁控溅射方法、前驱液涂布法、前驱液狭缝涂布法、前驱液刮涂法等中的任一种，本领域技术人员可根据实际的需求进行选择，并且除了上述设置方式以外，也可以采用机械压合方法一次形成至少两层互相连接的功能层。

[00132] 可选地，各层的制备方式为热蒸镀法或前驱液涂布法，其中前驱液涂布法可为旋涂法。

30 [00133] 作为示例性地，反式结构的钙钛矿电池 100 的方式包括：采用磁控溅射方法在透明基底表面沉积空穴传输层 120；以 3000rpm~4500rpm 的旋转速度在空穴传输层 120 的表面旋涂钙钛矿吸光层 130 浆料，之后在恒温热台上以例如 100~200℃干燥，获得钙钛矿吸光层 130；然后采用真空蒸镀法，在真空热蒸镀设备中，在  $4 \times 10^{-14}$ Pa 的真空条件下，在钙钛矿吸光层 130 的表面沉积中间层 140；采用原子沉积方法，在中间层 140 的表面沉积电子传输层 150（包括至少两个传输子层 151）；然后在真空镀膜机，在  $5 \times 10^{-4}$ Pa 的真空条件下，在电子传输层 150 的表面蒸镀电极层 160。

35 [00134] 作为示例性地，正式结构的钙钛矿电池 100 的方式包括：采用原子沉积方法在透明基底表面沉积电子传输层 150（包括至少两个传输子层 151）；然后采用真空蒸镀法，在真空热蒸镀设备中，在  $4 \times 10^{-4}$ Pa 的真空条件下，在电子传输层 150 的表面沉积中间层 140；以 3000rpm~4500rpm 的旋转速度在中间层 140 的表面旋涂钙钛矿吸光层 130 浆料，之后在恒温热台上以例如 100~200℃干燥，获得钙钛矿吸光层 130；采用磁控溅射方法在钙钛矿吸光层 130 的表面沉积空穴传输层 120；然后在真空镀膜机，在  $5 \times 10^{-4}$ Pa 的真空条件下，在空穴传输层 120 的表面蒸镀电极层 160。

40

[00135] 根据本申请的一些实施例，本申请还提供了一种叠层太阳能电池，其包括以上任一方案提供的钙钛矿电池 100。请参阅图 3，根据本申请的一些实施例，本申请还提供了一种光伏组件 1000，其包括以上任一方案提供的钙钛矿电池 100。

[00136] 光伏组件 1000 指太阳能电池组件，即包括多个钙钛矿电池 100 的整体组件。其中，包括若干个电池串 1100，每个电池串 1100 包括通过焊带等连接器进行串联的多个钙钛矿电池 100。若干个是指一个、两个及以上整数个的数量。

[00137] 在光伏组件 1000 中，除了电池串 1100 之外，还可以包括正面玻璃 1200、正面封装胶膜 1300、背面封装胶膜 1400、背面玻璃 1500 等，作为示例，光伏组件 1000 包括沿厚度方向依次层叠分布的正面玻璃 1200、正面封装胶膜 1300、电池串 1100、背面封装胶膜 1400 以及背面玻璃 1500。

[00138] 根据本申请的一些实施例，本申请还提供了一种光伏组件 1000，其包括上述提供的叠层太阳能电池。

[00139] 根据本申请的一些实施例，本申请还提供了一种光伏发电系统，其包括若干个电性连接的光伏组件 1000。

[00140] 若干个是指一个、两个及以上整数个的数量。

[00141] 光伏发电系统是指利用光生伏特效应将太阳辐射能直接转换成电能的发电系统，分为独立光伏发电系统（Stand-alone PV System）和并网光伏发电系统（Grid-connected PV System），独立光伏发电系统由光伏组件 1000 组成的太阳能光伏阵列、蓄电池组、充电控制器、电力电子变换器（逆变器）、负载等组成，并网光伏发电系统由光伏阵列、高频 DC/DC 升压电路、电力电子变换器（逆变器）和系统监控部分组成。

[00142] 根据本申请的一些实施例，本申请还提供了一种用电设备，其包括以上方案提供的光伏发电系统，并且光伏发电系统用于为用电设备提供电能。

[00143] 用电设备可以为多种形式，例如为电动汽车、轮船、航天器、太阳能热水器、太阳能等。

[00144] 用电设备的供电方式可以是光伏组件 1000 单一供电，也可以是光伏组件 1000 和储能电池配合供电，即用电设备同时安装有光伏组件 1000 和储能电池。储能电池不限于一次电池和二次电池，例如但不限于为锂离子二次电池、钠离子二次电池等。

[00145] 接下来参照下面的示例更详细地描述一个或多个实施例。当然，这些示例并不限制一个或多个实施例的范围。

[00146] 实施例 1

[00147] 如图 1 所示的钙钛矿电池 100，其制备方法包括：

[00148] （1）制备透明基底层 110：

[00149] 将规格为 2.0cm×2.0cm 的 FTO 导电玻璃表面依次用丙酮和异丙醇清洗 2 次，浸入去离子水中超声处理 10min，再在鼓风干燥箱中干燥后，放置手套箱中（N<sub>2</sub> 氛围），将其作为透明基底层 110。

[00150] （2）制备空穴传输层 120：

[00151] 使用磁控溅射方法在导电玻璃表面沉积氧化镍，形成空穴传输层 120，厚度为 15nm。

[00152] （3）制备钙钛矿吸光层 130：

[00153] 以 4000rpm 的速度在所得到的空穴传输层 120 上旋涂 5mg/mL 的 CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 纳米胶体与 1.5mol/L 的 FAPbI<sub>3</sub> 的混合 DMF 溶液，之后移至恒温热台上，以 100℃ 加热 30min，冷却至室温后，形成钙钛矿吸光层 130，厚度为 500nm。

[00154] 制备中间层 140：

[00155] 将上述制备的器件放入真空热蒸镀设备中，抽真空至  $4\times10^{-4}\text{Pa}$ ，在钙钛矿吸光层 130 的表面沉积 30nm 的材质为  $\text{C}_{60}$  的中间层 140。

[00156] (5) 制备电子传输层 150:

[00157] 利用原子层沉积方法在中间层 140 的表面依次沉积两层材质为锡氧化物的传输子层 151，且两层传输子层 151 中的锡氧化物的锡原子与氧原子之比 Sn/O 比依次为 1:2.0、1:1.7，两层传输子层 151 的厚度分别为 20nm、10nm。

[00158] (6) 制备电极层 160:

[00159] 将上述制备的器件放入真空镀膜机，在  $5\times10^{-4}\text{Pa}$  的真空条件下，在电子传输层 150 的表面蒸镀 Cu 电极，蒸镀速率未 0.1 埃/s，形成电极层 160，厚度为 80nm。

[00160] 实施例 2

[00161] 如图 2 所示的钙钛矿电池 100，其制备方法包括:

[00162] (1) 制备透明基底层 110:

[00163] 将规格为  $2.0\text{cm}\times2.0\text{cm}$  的 FTO 导电玻璃表面依次用丙酮和异丙醇清洗 2 次，浸入去离子水中超声处理 10min，再在鼓风干燥箱中干燥后，放置在手套箱中 ( $\text{N}_2$  氛围)，将其作为透明基底层 110。

[00164] (2) 制备电子传输层 150:

[00165] 利用原子层沉积方法在透明基底层 110 的表面依次沉积两层材质为锡氧化物的传输子层 151，且两层传输子层 151 中的锡氧化物的锡原子与氧原子之比 Sn/O 比依次为 1:1.7、1:2.0，两层传输子层 151 的厚度分别为 10nm、20nm。

[00166] (3) 制备中间层 140:

[00167] 将上述制备的器件放入真空热蒸镀设备中，抽真空至  $4\times10^{-4}\text{Pa}$ ，在电子传输层 150 的表面沉积 30nm 的材质为  $\text{C}_{60}$  的中间层 140。

[00168] (4) 制备钙钛矿吸光层 130:

[00169] 以 4000rpm 的速度在所得到的中间层 140 上旋涂 5mg/mL 的  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  纳米胶体与 1.5mol/L 的  $\text{FAPbI}_3$  的混合 DMF 溶液，之后移至恒温热台上，以  $100^\circ\text{C}$  加热 30min，冷却至室温后，形成钙钛矿吸光层 130，厚度为 500nm。

[00170] (5) 制备空穴传输层 120:

[00171] 使用磁控溅射方法在钙钛矿吸光层 130 的表面以 3000rpm 的速度旋涂 73mg/mL 的 Spiro-OMeTAD 的氯苯溶液，形成空穴传输层 120，厚度为 30nm。

[00172] (6) 制备电极层 160:

[00173] 将上述制备的器件放入真空镀膜机，在  $5\times10^{-4}\text{Pa}$  的真空条件下，在空穴传输层 120 的表面蒸镀 Cu 电极，蒸镀速率未 0.1 埃/s，形成电极层 160，厚度为 80nm。

[00174] 实施例 3~26 以及对比例 1~8

[00175] 实施例 3~14 以及对比例 1~4 与实施例 1 的区别如表 1 和表 2 所示，实施例 15~26 以及对比例 5~8 与实施例 2 的区别如表 1 和表 2 所示。

[00176] 表 1 钙钛矿电池的电子传输层的参数。

|  | 第一传输子层的<br>材质 | 第一传输<br>子层的厚<br>度 (nm) | 第二传输<br>子层的材<br>质 | 第二传输<br>子层的厚<br>度 (nm) | 第三传输<br>子层的材<br>质 | 第三传输<br>子层的厚<br>度 (nm) |
|--|---------------|------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|
|  |               |                        |                   |                        |                   |                        |

|        |                                                    |      |                    |     |                    |   |
|--------|----------------------------------------------------|------|--------------------|-----|--------------------|---|
| 实施例 1  | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 3  | SnO <sub>1.9</sub>                                 | 20   | SnO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 4  | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.6</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 5  | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.5</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 6  | SnO <sub>2</sub>                                   | 22.5 | SnO <sub>1.7</sub> | 7.5 | /                  | / |
| 实施例 7  | SnO <sub>2</sub>                                   | 25   | SnO <sub>1.7</sub> | 5   | /                  | / |
| 实施例 8  | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.9</sub> | 6   | SnO <sub>1.7</sub> | 4 |
| 实施例 9  | TiO <sub>2</sub>                                   | 20   | TiO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 10 | SnO <sub>2</sub>                                   | 30   | SnO <sub>1.7</sub> | 15  | /                  | / |
| 实施例 11 | SnO <sub>2</sub>                                   | 15   | SnO <sub>1.7</sub> | 7.5 | /                  | / |
| 实施例 12 | SnO <sub>2</sub>                                   | 15   | SnO <sub>1.7</sub> | 7.5 | /                  | / |
| 实施例 13 | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 14 | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 对比例 1  | SnO <sub>2</sub>                                   | 30   | /                  | /   | /                  | / |
| 对比例 2  | SnO <sub>2</sub> 与 SnO <sub>1.7</sub><br>质量比为 2:1  | 30   | /                  | /   | /                  | / |
| 对比例 3  | TiO <sub>2</sub>                                   | 30   | /                  | /   | /                  | / |
| 对比例 4  | TiO <sub>2</sub> 与 TiO <sub>1.7</sub> 质<br>量比为 2:1 | 30   | /                  | /   | /                  | / |
| 实施例 2  | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 15 | SnO <sub>1.9</sub>                                 | 20   | SnO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 16 | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.6</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 17 | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.5</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 18 | SnO <sub>2</sub>                                   | 22.5 | SnO <sub>1.7</sub> | 7.5 | /                  | / |
| 实施例 19 | SnO <sub>2</sub>                                   | 25   | SnO <sub>1.7</sub> | 5   | /                  | / |
| 实施例 20 | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.9</sub> | 6   | SnO <sub>1.7</sub> | 4 |
| 实施例 21 | TiO <sub>2</sub>                                   | 20   | TiO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 22 | SnO <sub>2</sub>                                   | 30   | SnO <sub>1.7</sub> | 15  | /                  | / |
| 实施例 23 | SnO <sub>2</sub>                                   | 15   | SnO <sub>1.7</sub> | 7.5 | /                  | / |
| 实施例 24 | SnO <sub>2</sub>                                   | 15   | SnO <sub>1.7</sub> | 7.5 | /                  | / |
| 实施例 25 | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |
| 实施例 26 | SnO <sub>2</sub>                                   | 20   | SnO <sub>1.7</sub> | 10  | /                  | / |

|       |                                                    |    |   |   |   |   |
|-------|----------------------------------------------------|----|---|---|---|---|
| 对比例 5 | SnO <sub>2</sub>                                   | 30 | / | / | / | / |
| 对比例 6 | SnO <sub>2</sub> 与 SnO <sub>1.7</sub><br>质量比为 2:1  | 30 | / | / | / | / |
| 对比例 7 | TiO <sub>2</sub>                                   | 30 | / | / | / | / |
| 对比例 8 | TiO <sub>2</sub> 与 TiO <sub>1.7</sub> 质<br>量比为 2:1 | 30 | / | / | / | / |

[00177] 表 1 中，“/”是指不存在对应的参数，对比例 2 以及对比例 6 中的“SnO<sub>2</sub>与 SnO<sub>1.7</sub>质量比为 2:1”是指：该传输子层中是质量比为 2:1 的 SnO<sub>2</sub>与 SnO<sub>1.7</sub>的混合物，对比例 4 以及对比例 8 中的“TiO<sub>2</sub>与 TiO<sub>1.7</sub>质量比为 2:1”是指：传输子层中是质量比为 2:1 的 TiO<sub>2</sub>与 TiO<sub>1.7</sub>的混合物。

[00178] 表 2 钙钛矿电池的参数

|        | 电子传输<br>层的总厚<br>度（nm） | 中间层的材<br>质      | 中间层的厚<br>度（nm） | 中间层与电<br>子传输层的<br>厚度比 | 钙钛矿电池的类型       |
|--------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|----------------|
| 实施例 1  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   | 反式结构的钙钛矿<br>电池 |
| 实施例 3  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 4  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 5  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 6  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 7  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 8  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 9  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 10 | 45                    | C <sub>60</sub> | 45             | 1:1                   |                |
| 实施例 11 | 22.5                  | C <sub>60</sub> | 67.5           | 3:1                   |                |
| 实施例 12 | 22.5                  | C <sub>60</sub> | 78.75          | 3.5:1                 |                |
| 实施例 13 | 30                    | PCBM            | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 14 | 30                    | /               | /              | /                     |                |
| 对比例 1  | 30                    | /               | /              | /                     |                |
| 对比例 2  | 30                    | /               | /              | /                     |                |
| 对比例 3  | 30                    | /               | /              | /                     |                |
| 对比例 4  | 30                    | /               | /              | /                     |                |
| 实施例 2  | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   | 正式结构的钙钛矿<br>电池 |
| 实施例 15 | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |
| 实施例 16 | 30                    | C <sub>60</sub> | 60             | 2:1                   |                |

|        |      |                 |       |       |  |
|--------|------|-----------------|-------|-------|--|
| 实施例 17 | 30   | C <sub>60</sub> | 60    | 2:1   |  |
| 实施例 18 | 30   | C <sub>60</sub> | 60    | 2:1   |  |
| 实施例 19 | 30   | C <sub>60</sub> | 60    | 2:1   |  |
| 实施例 20 | 30   | C <sub>60</sub> | 60    | 2:1   |  |
| 实施例 21 | 30   | C <sub>60</sub> | 60    | 2:1   |  |
| 实施例 22 | 45   | C <sub>60</sub> | 45    | 1:1   |  |
| 实施例 23 | 22.5 | C <sub>60</sub> | 67.5  | 3:1   |  |
| 实施例 24 | 22.5 | C <sub>60</sub> | 78.75 | 3.5:1 |  |
| 实施例 25 | 30   | PCBM            | 60    | 2:1   |  |
| 实施例 26 | 30   | /               | /     | /     |  |
| 对比例 5  | 30   | /               | /     | /     |  |
| 对比例 6  | 30   | /               | /     | /     |  |
| 对比例 7  | 30   | /               | /     | /     |  |
| 对比例 8  | 30   | /               | /     | /     |  |

[00179] 表 2 中，PCBM 是指[6,6]-苯基-C61 丁酸甲酯，“/”是指不存在对应的参数。

[00180] 对实施例 1~26 以及对比例 1~8 制备的钙钛矿电池测定能量转换效率，结果如表 3 所示；能量转换效率的测试条件如下：

5 [00181] 大气环境下，太阳光模拟光源使用 AM1.5G 标准光源，使用四通道数字源表（Keithley 2440）测量光源照射下电池的伏安特性曲线，得到钙钛矿电池的电池工作输出功率 P<sub>out</sub>（单位为 mW/cm<sup>2</sup>），由此计算电池的能量转换效率 Eff（Efficiency）；其中，对于 AM1.5G 标准光源，入射光功率 P<sub>opt</sub> 为 100mW/cm<sup>2</sup>。

[00182] 能量转换效率如下计算：Eff=（P<sub>out</sub>/P<sub>opt</sub>）×100%。

[00183] 表 3 钙钛矿电池 100 的测试结果

|       | 工作输出功率<br>P <sub>out</sub> （mW/cm <sup>2</sup> ） | 能量转换效<br>率 Eff<br>（%） |        | 工作输出功率<br>P <sub>out</sub> （mW/cm <sup>2</sup> ） | 能量转换效<br>率 Eff<br>（%） |
|-------|--------------------------------------------------|-----------------------|--------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| 实施例 1 | 22.5                                             | 22.5                  | 实施例 2  | 22.4                                             | 22.4                  |
| 实施例 3 | 22.3                                             | 22.3                  | 实施例 15 | 22.2                                             | 22.2                  |
| 实施例 4 | 21.8                                             | 21.8                  | 实施例 16 | 21.6                                             | 21.6                  |
| 实施例 5 | 21.3                                             | 21.3                  | 实施例 17 | 21.2                                             | 21.2                  |
| 实施例 6 | 22.3                                             | 22.3                  | 实施例 18 | 22.1                                             | 22.1                  |
| 实施例 7 | 22.2                                             | 22.2                  | 实施例 19 | 22                                               | 22                    |
| 实施例 8 | 22.1                                             | 22.1                  | 实施例 20 | 21.9                                             | 21.9                  |
| 实施例 9 | 21                                               | 21                    | 实施例 21 | 21                                               | 21                    |

|        |      |      |        |      |      |
|--------|------|------|--------|------|------|
| 实施例 10 | 21.9 | 21.9 | 实施例 22 | 21.8 | 21.8 |
| 实施例 11 | 21.7 | 21.7 | 实施例 23 | 21.6 | 21.6 |
| 实施例 12 | 22   | 21.6 | 实施例 24 | 21.9 | 21.5 |
| 实施例 13 | 22.3 | 22.3 | 实施例 25 | 22.1 | 22.1 |
| 实施例 14 | 20.6 | 20.6 | 实施例 26 | 20.5 | 20.5 |
| 对比例 1  | 16.6 | 16.6 | 对比例 5  | 16.5 | 16.5 |
| 对比例 2  | 17   | 17   | 对比例 6  | 16.8 | 16.8 |
| 对比例 3  | 15   | 15   | 对比例 7  | 15   | 15   |
| 对比例 4  | 15.3 | 15.3 | 对比例 8  | 15.2 | 15.2 |

[00184] 从表 3 可以看出，实施例 1 以及实施例 3~14 制得的反式结构的钙钛矿电池的能量转换效率均高于对比例 1~4 制得的反式结构的钙钛矿电池的能量转换效率，实施例 2 以及实施例 15~26 制得的正式结构的钙钛矿电池的能量转换效率均高于对比例 5~8 制得的正式结构的钙钛矿电池的能量转换效率；表明：沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，设置传输子层中的金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比依次增大，可提高钙钛矿电池的光电能量转换效率。

[00185] 从实施例 1 与实施例 3 的对比以及实施例 2 与实施例 15 的对比可以看出，当第二传输子层中的金属原子与氧原子的比值相同时，相比于第一传输子层中氧原子与金属原子的原子数目之比  $y/x$  小于  $0.5 \times z$  ( $z$  为金属原子的最高价氧化态)，第一传输子层中氧原子与金属原子的原子数目之比  $y/x$  为  $0.5 \times z$  ( $z$  为金属原子的最高价氧化态) 时，可进一步提高钙钛矿电池的能量转换效率。

[00186] 从实施例 1 与实施例 4~5 的对比以及实施例 2 与实施例 16~17 的对比可以看出，当传输子层中氧原子与锡原子的原子数目之比  $y/x$  满足  $1.7 \leq y:x \leq 2$  时，有利于进一步提高钙钛矿电池的能量转换效率。

[00187] 从实施例 1 与实施例 6~7 的对比以及实施例 2 与实施例 18~19 的对比可以看出，当第一传输子层中氧原子与金属原子的原子数目之比  $y/x$  为  $0.5 \times z$  ( $z$  为金属原子的最高价氧化态) 时，第一传输子层的厚度占电子传输层的总厚度的比例  $\leq 75\%$  时，有利于进一步提高钙钛矿电池的能量转换效率。

[00188] 从实施例 1 与实施例 8 的对比以及实施例 2 与实施例 20 的对比可以看出，当“电子传输层中具有至少两个传输子层（两层或三层），且沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，设置传输子层中的金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比依次增大”时，均可以有效提高钙钛矿电池的能量转换效率。

[00189] 从实施例 1 与实施例 9 的对比以及实施例 2 与实施例 21 的对比可以看出，电子传输层的材质为锡氧化物或钛氧化物，均可以有效提高钙钛矿电池的能量转换效率。

[00190] 从实施例 1 与实施例 10~12 的对比以及实施例 2 与实施例 22~24 的对比可以看出，电子传输层与中间层的厚度比可以进一步影响钙钛矿电池的能量转换效率；当电子传输层与中间层的厚度比为 1: (1~3) 时，有利于进一步提高钙钛矿电池的能量转换效率。

[00191] 从实施例 1 与实施例 13 的对比以及实施例 2 与实施例 25 的对比可以看出，中间层的材质为  $C_{60}$  或 PCBM（即[6,6]-苯基-C61 丁酸甲酯）时，均可以有效提高钙钛矿电池的能量转换效率。

[00192] 从实施例 1 与实施例 14 的对比以及实施例 2 与实施例 26 的对比可以看出，当钙钛矿电池中未设置中间层时，沿钙钛矿吸光层指向电子传输层的方向，设置传输子层中的金属氧化物的金属原子的数目与氧原子的数目之比依次增大，依旧可以有效提高钙钛矿电池的能量转换效率。

[00193] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各

实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围，其均应涵盖在本申请的权利要求和说明书的范围当中。尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

5

## 权 利 要 求 书

1. 一种钙钛矿电池，其中，所述钙钛矿电池包括钙钛矿吸光层以及电子传输层，且所述电子传输层包括至少两个传输子层；

5        所述传输子层的材质包括金属氧化物  $M_xO_y$ ， $M$  表示金属元素；所述传输子层中的金属原子与氧原子的原子数目之比为  $x/y$ ，沿所述钙钛矿吸光层指向所述电子传输层的方向，所述传输子层的  $x/y$  的值依次增大。

2. 根据权利要求 1 所述的钙钛矿电池，其中，沿所述钙钛矿吸光层指向所述电子传输层的方向，至少两个所述传输子层的厚度比为  $(2\sim5):1$ 。

10       3. 根据权利要求 2 所述的钙钛矿电池，其中，沿所述钙钛矿吸光层指向所述电子传输层的方向，至少两个所述传输子层的厚度分别为  $13\text{nm}\sim30\text{nm}$  以及  $5\text{nm}\sim15\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的钙钛矿电池，其中， $y:x\leq 0.5\times z$ ， $z$  为所述  $M$  的最高价氧化态。

5. 根据权利要求 4 所述的钙钛矿电池，其中， $0.4\times z\leq y:x\leq 0.5\times z$ 。

15       6. 根据权利要求 4 所述的钙钛矿电池，其中，当一个所述传输子层中的  $y:x$  为  $0.5\times z$  时， $y:x$  为  $0.5\times z$  的所述传输子层在所述电子传输层中的厚度占比 $\leq 75\%$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的钙钛矿电池，其中，所述金属氧化物中的金属元素包括  $\text{Sn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Fe}$  以及  $\text{Li}$  中的至少一种；

可选地，所述金属氧化物中的所述金属元素包括  $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$  以及  $\text{Sn}$  中的至少一种。

20       8. 根据权利要求 1 所述的钙钛矿电池，其中，沿所述钙钛矿吸光层指向所述电子传输层的方向，所述传输子层的能级依次降低。

9. 根据权利要求 8 所述的钙钛矿电池，其中，相邻的两个所述传输子层的能级差 $\leq 0.2\text{eV}$ 。

10. 根据权利要求 1~9 任一项所述的钙钛矿电池，其中，所述钙钛矿吸光层和所述电子传输层之间设置有中间层；所述中间层的材质包括含有碳元素的导电材料；

25       可选地，所述中间层的材质包括富勒烯及其衍生物、酰亚胺类化合物、醌类化合物、吡咯烷酮类化合物、异靛蓝类化合物、靛蓝类化合物、苯并双噻二唑类化合物、六氮杂萘类化合物、茚并噻吩类化合物、四苯乙烯类化合物以及共轭聚合物中的至少一种。

11. 根据权利要求 10 所述的钙钛矿电池，其中，所述中间层的能级  $M_1$  小于与所述中间层相邻的所述传输子层的能级  $M_2$ ，且  $M_2-M_1\leq 0.2\text{eV}$ 。

30       12. 根据权利要求 10 所述的钙钛矿电池，其中，所述中间层与所述电子传输层的厚度比为  $(0.01\sim50):1$ ；

可选地，所述中间层与所述电子传输层的厚度比为  $(1\sim3):1$ 。

13. 根据权利要求 10 所述的钙钛矿电池，其中，所述钙钛矿电池包括依次设置的透明基底层、空穴传输层、所述钙钛矿吸光层、所述中间层、所述电子传输层以及电极层；

或，所述钙钛矿电池包括依次设置的透明基底层、所述电子传输层、所述中间层、所述钙钛矿吸光层、空穴传输层以及电极层。

14. 一种叠层太阳能电池，其中，所述叠层太阳能电池包括如权利要求 1~13 任一项所述的钙钛矿电池。

5        15. 一种光伏组件，其中，所述光伏组件包括如权利要求 1~13 任一项所述的钙钛矿电池或如权利要求 14 所述的叠层太阳能电池。

16. 一种光伏发电系统，其中，所述光伏发电系统包括若干个电性连接的如权利要求 15 所述的光伏组件。

10       17. 一种用电设备，其中，所述用电设备包括若干个电性连接的如权利要求 16 所述的光伏发电系统。

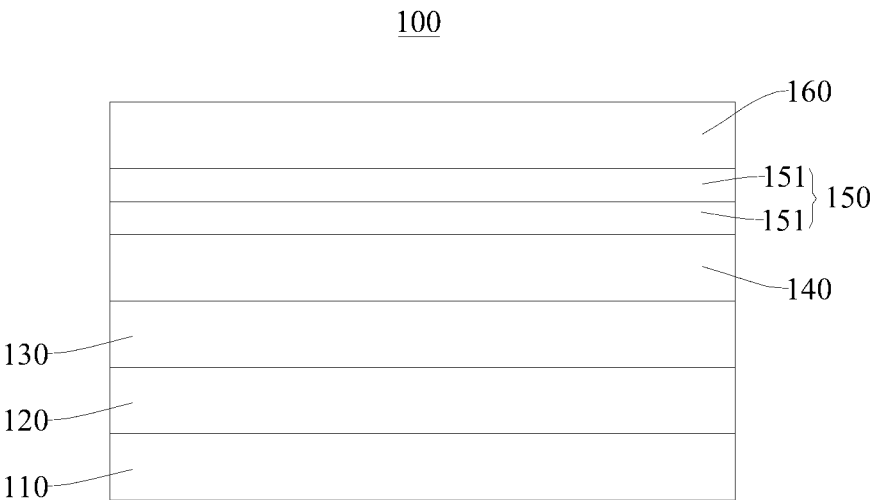


图 1

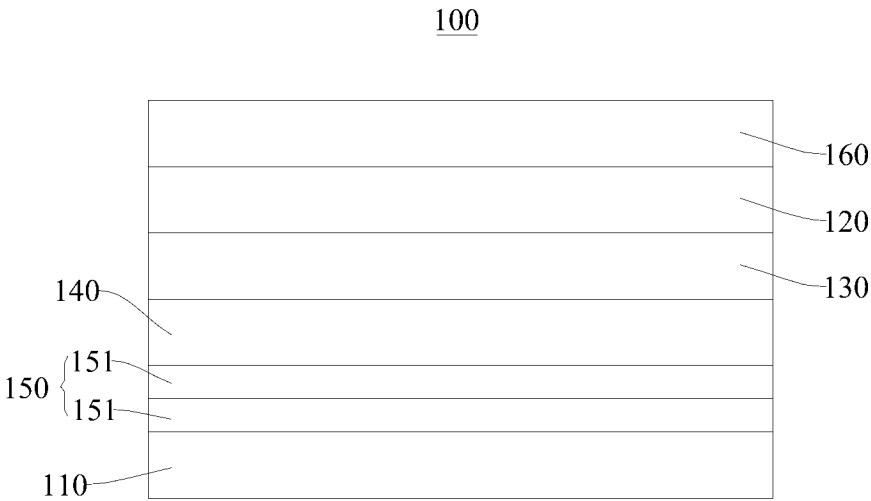


图 2

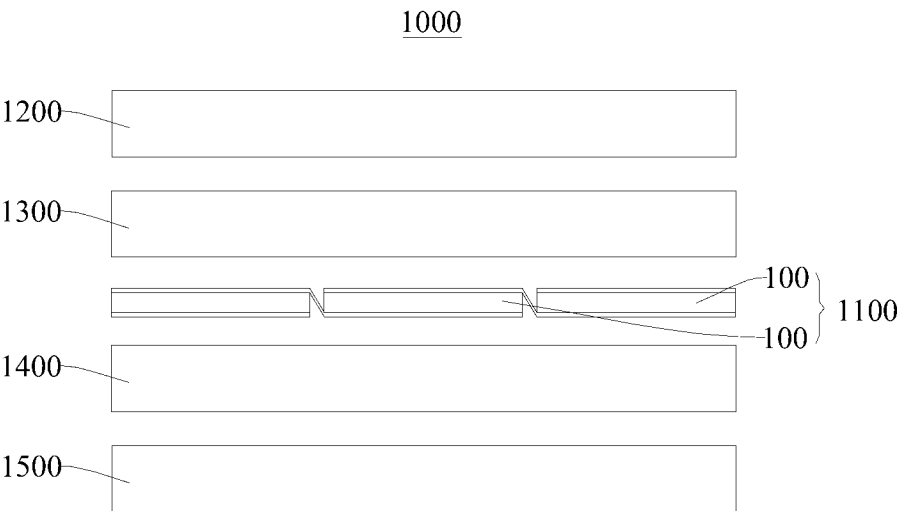


图 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/112538

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                           |                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>H10K30/15(2023.01)i; H10K30/50(2023.01)i<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                           |                                                                              |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC: H10K30/-<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>CNABS, CNTXT, ENTXTC, OETXT, VEN, WPABSC, CNKI, ISI Web of Science: 钙钛矿, 电池, 光伏, 电子传输层, 电子输送层, 电子注入层, 渐变, 不同, 宁德时代新能源, cell+, photovoltaic, electron?, Transport, layer?, film?, ETL, differ+, Perovskite                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                           |                                                                              |
| <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 113481485 A (SOUTHERN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 October 2021 (2021-10-08)<br>description, paragraphs [0006]-[0082]      | 1-17                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | CN 116261336 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 June 2023 (2023-06-13)<br>entire description                                | 1-17                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | CN 113517404 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF ENERGY CONVERSION, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 October 2021 (2021-10-19)<br>entire description | 1-17                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | CN 115440890 A (LONGJI GREEN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 December 2022 (2022-12-06)<br>entire description                             | 1-17                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2023082730 A1 (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA et al.) 19 May 2023 (2023-05-19)<br>entire description         | 1-17                                                                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                           |                                                                              |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |                                                                                                                                           |                                                                              |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>21 October 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                           | Date of mailing of the international search report<br><b>28 October 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN<br><b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)<br/>China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,<br/>Beijing 100088</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                           | Authorized officer<br><br><br>Telephone No.                                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2024/112538**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 20190043316 A (KOREA ELECTRIC POWER CORP.) 26 April 2019 (2019-04-26)<br>entire description | 1-17                  |
| <hr/>     |                                                                                                |                       |

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

International application No.

**PCT/CN2024/112538**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 113481485   | A  | 08 October 2021                      | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 116261336   | A  | 13 June 2023                         | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 113517404   | A  | 19 October 2021                      | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 115440890   | A  | 06 December 2022                     | None                    |            |    |                                      |
| WO                                        | 2023082730  | A1 | 19 May 2023                          | EP                      | 4393929    | A1 | 03 July 2024                         |
|                                           |             |    |                                      | WO                      | 2023082730 | A9 | 16 May 2024                          |
| KR                                        | 20190043316 | A  | 26 April 2019                        | None                    |            |    |                                      |

A. 主题的分类

H10K30/15(2023.01)i; H10K30/50(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: H10K30/-

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))

CNABS,CNXTX,ENTXTC,OETXT,VEN,WPABSC,CNKI,ISI Web of Science: 钙钛矿, 电池, 光伏, 电子传输层, 电子输送层, 电子注入层, 渐变, 不同, 宁德时代新能源,cell+,photovoltaic,electron?,Transport, layer?,film?,ETL,differ+, Perovskite

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 113481485 A (南方科技大学) 2021年10月8日 (2021 - 10 - 08)<br>说明书第[0006]-[0082]段                          | 1-17    |
| A   | CN 116261336 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年6月13日 (2023 - 06 - 13)<br>说明书全文                              | 1-17    |
| A   | CN 113517404 A (中国科学院广州能源研究所) 2021年10月19日 (2021 - 10 - 19)<br>说明书全文                                | 1-17    |
| A   | CN 115440890 A (隆基绿能科技股份有限公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06)<br>说明书全文                                 | 1-17    |
| A   | WO 2023082730 A1 (UNIV. ELECTRONIC SCI. & TECH. CHINA et al.) 2023年5月19日 (2023 - 05 - 19)<br>说明书全文 | 1-17    |
| A   | KR 20190043316 A (KOREA ELECTRIC POWER CORP.) 2019年4月26日 (2019 - 04 - 26)<br>说明书全文                 | 1-17    |

☐ 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

2024年10月21日

国际检索报告邮寄日期

2024年10月28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

张凤侠

电话号码 (+86) 010-53962400

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2024/112538

| 检索报告引用的专利文件 |             |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-------------|----|----------------|------|------------|----|----------------|
| CN          | 113481485   | A  | 2021年10月8日     | 无    |            |    |                |
| CN          | 116261336   | A  | 2023年6月13日     | 无    |            |    |                |
| CN          | 113517404   | A  | 2021年10月19日    | 无    |            |    |                |
| CN          | 115440890   | A  | 2022年12月6日     | 无    |            |    |                |
| WO          | 2023082730  | A1 | 2023年5月19日     | EP   | 4393929    | A1 | 2024年7月3日      |
|             |             |    |                | WO   | 2023082730 | A9 | 2024年5月16日     |
| KR          | 20190043316 | A  | 2019年4月26日     | 无    |            |    |                |