(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 28 日 (28.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/239140 A1

(51) 国际专利分类号:
H10K 30/88 (2023.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/095251

(22) 国际申请日: 2023 年 5 月 19 日 (19.05.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 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)。 马俊福 (**MA, Junfu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 项翎 (**XIANG, Ling**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 林祖超 (**LIN, Zuchao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 周丽美 (**ZHOU, Limei**); 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)。 欧阳楚英 (**OUYANG, Chuying**); 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: 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 (**BEIJING EAST IP LTD.**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (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,

(54) **Title:** PEROVSKITE CELL AND PHOTOVOLTAIC MODULE

(54) 发明名称: 钙钛矿电池、光伏组件

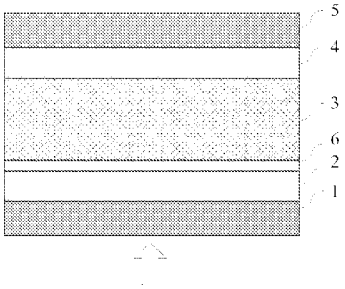


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a perovskite cell and a photovoltaic module. The perovskite cell comprises a first electrode, a second electrode, a light absorbing layer, a hole transport layer, and an electron transport layer. The light absorbing layer is located between the first electrode and the second electrode; the hole transport layer is located between the first electrode and the light absorbing layer; and the electron transport layer is located between the second electrode and the light absorbing layer. The perovskite cell further comprises a passivation layer; the passivation layer is located between the hole transport layer and the light absorbing layer, and/or the passivation layer is located between the electron transport layer and the light absorbing layer; and the passivation layer comprises at least two of an organic molecular passivation material, a metal oxide semiconductor material, and a metal halide.

(57) 摘要: 本申请提供一种钙钛矿电池、光伏组件，钙钛矿电池包括第一电极、第二电极、吸光层、空穴传输层和电子传输层，吸光层位于第一电极与第二电极之间，空穴传输层位于第一电极与吸光层之间，电子传输层位于第二电极与吸光层之间。钙钛矿电池还包括钝化层，钝化层位于空穴传输层与吸光层之间，和/或，钝化层位于电子传输层与吸光层之间；钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种。

WO 2024/239140 A1

[见续页]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

钙钛矿电池、光伏组件

技术领域

本申请涉及一种钙钛矿电池、光伏组件。

背景技术

随着现代工业的发展，全球能源短缺和环境污染问题日益突出，太阳能电池作为理想的可再生能源受到越来越多的重视。钙钛矿（Perovskite）电池是利用钙钛矿材料作为吸光层的太阳能电池，如何进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率是研究者努力的方向。上述的陈述仅用于提供与本申请有关的背景技术信息，而不必然地构成现有技术。

发明内容

本申请提供一种钙钛矿电池、光伏组件，其能提升钙钛矿电池的能量转换效率。

本申请第一方面提供一种钙钛矿电池，包括第一电极、第二电极、吸光层、空穴传输层和电子传输层，所述吸光层位于所述第一电极与所述第二电极之间，所述空穴传输层位于所述第一电极与所述吸光层之间，所述电子传输层位于所述第二电极与所述吸光层之间，其中，所述钙钛矿电池还包括钝化层，所述钝化层位于所述空穴传输层与所述吸光层之间，和/或，所述钝化层位于所述电子传输层与所述吸光层之间；所述钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种。

当钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种时，钝化层可以同时具有能级匹配、界面钝化、优化钙钛矿材料结晶质量的效果，进而有利于提升钙钛矿电池的能量转换效率。另外，当钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种时，钝化层的稳定性较好，并且还可以减少水氧侵蚀钙钛矿材料，由此还可以提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。

在任意实施例中，所述钝化层包括有机分子钝化材料以及金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物。有机分子钝化材料可以同时作为界面连接剂和缺陷钝化剂，由此可以通过有机分子钝化材料增强吸光层与电荷传输层之间的界面接触，还可以通过有机分子钝化材料的配位作用降低钙钛矿材料体相和界面的缺陷态密度，提升吸光层的成膜质量，还可以使有机分子钝化材料嵌入钙钛矿材料体相，起到锚定作用，从而减少卤化物（例如PbI_2等）从钙钛矿材料中析出，进而可以提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。因此，有机分子钝化材料可以起到更好地钝化效果，将其与金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物组合使用时，可以进一步减少缺陷处的非辐射复合，进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率。

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%。

在任意实施例中，所述钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物。当钝化层同时包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物时，可以使钝化层更好地兼顾能级匹配、界面钝化、优化钙钛矿材料结晶质量的效果，进而有利于进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率；还可以进一步减少水氧侵蚀钙钛矿材料，进而还有利于进一步提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%。可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述金属氧化物半导体材料的含量为40-60wt%，更可选为45-55wt%。可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述金属卤化物的含量为20-40wt%，更可选为25-35wt%。

在任意实施例中，所述钝化层包括有机分子钝化材料和金属氧化物半导体材料。可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%。可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述金属氧化物半导体材料的含量为70-90wt%，更可选为75-85wt%。

在任意实施例中，所述钝化层包括有机分子钝化材料和金属卤化物。可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%。可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述金属卤化物的含量为70-90wt%，更可选为75-85wt%。

在任意实施例中，所述钝化层的厚度小于等于30nm，可选为1-22nm。钝化层的厚度在上述范围内时，可以使钙钛矿电池具有较高的能量转换效率和稳定性，还可以使钝化层具有较高的导电性，从而还有助于提升钙钛矿电池的输出性能。

在任意实施例中，所述有机分子钝化材料包括烷基胺及其卤素盐、芳香胺及其卤素盐、芳杂环化合物、聚合物、及其各自的衍生物中的一种或多种。

在任意实施例中，所述芳杂环化合物包括含氮芳杂环及其衍生物中的一种或多种，可选为包括咔唑、吡啶、哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种。芳杂环化合物在上述范围内时，氮原子上具有孤对电子，可以更好地与钙钛矿材料中的金属离子的空轨道进行配位，由此其锚定作用更好，可以通过特定原子和/或官能团嵌入吸光层浅表位置，从而可以进一步减少界面缺陷，进而可以减少缺陷处的非辐射复合，并提升钙钛矿电池的能量转换效率。

在任意实施例中，所述聚合物包括聚苯胺、聚吡啶、聚哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种。聚合物在上述范围内时，氨基或者芳杂环上的氮原子上具有孤对电子，可以更好地与钙钛矿材料中的金属离子的空轨道进行配位，由此其锚定作用更好，可以通过特定原子和/或官能团嵌入吸光层浅表位置，从而可以进一步减少界面缺陷，进而可以减少缺陷处的非辐射复合，并提升钙钛矿电池的能量转换效率。

在任意实施例中，所述有机分子钝化材料包括 N,N-二乙基苯胺、2-苯乙胺氢碘酸盐、多巴胺、9,9-双(4-氨基苯基)芴、[2-(9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸、[2-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸、[4-(3,6-二甲基-9H-咔唑-9-基)丁基]磷酸、4-吡啶羧酸、聚苯胺、聚吡啶、聚哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种。可选地，所述有机分子钝化材料包括[2-(9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸、2-苯乙胺氢碘酸盐、及其各自的衍生物中的一种或多种。

有机分子钝化材料在上述范围内时，可以更好地匹配钙钛矿材料的能级，还可以更好地钝化吸光层与电荷传输层的界面缺陷、钝化钙钛矿材料的本征点缺陷和晶界缺陷，还可以更好地优化钙钛矿材料的结晶质量，由此可以进一步减少缺陷处的非辐射复合，提升钙钛矿电池的能量转换效率。

在任意实施例中，所述金属氧化物半导体材料包括本征金属氧化物半导体材料、N 型金属氧化物半导体材料、P 型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，可选地包括 SnO_2、TiO_2、ZnO、NiO_x、CeO_x、MoO_3、NiMgLiO、$CuGaO_2$、$CuGrO_2$、CuO、Cu_2O、及其各自的掺杂材料中的一种或多种，$1\leqslant x\leqslant 2$。

在任意实施例中，所述钝化层位于所述空穴传输层与所述吸光层之间时，所述金属氧化物半导体材料包括本征金属氧化物半导体材料、P 型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，可选地包括 NiO_x、CeO_x、MoO_3、NiMgLiO、$CuGaO_2$、$CuGrO_2$、CuO、Cu_2O、及其各自的掺杂材料中的一种或多种，$1\leqslant x\leqslant 2$。由此可以更好地传输空穴。

在任意实施例中，所述钝化层位于所述电子传输层与所述吸光层之间时，所述金属氧化物半导体材料包括本征金属氧化物半导体材料、N型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，可选地包括SnO_2、TiO_2、ZnO、及其各自的掺杂材料中的一种或多种。由此可以更好地传输自由电子。

在任意实施例中，所述金属氧化物半导体材料的粒径在100nm以下，可选为50nm以下，更可选为5-10nm。

在任意实施例中，所述金属卤化物中的金属元素包括碱金属元素、碱土金属元素、过渡金属元素中的一种或多种，可选为包括 K、Cs、Pb、Cu 中的一种或多种。

在任意实施例中，所述金属卤化物中的卤素元素包括 F、Cl、Br、I 中的一种或多种。

在任意实施例中，所述金属卤化物包括 CsF、KCl、PbBr、CuI、CuI_2 中的一种或多种，可选为包括 KCl、CuI 中的一种或多种。

在任意实施例中，所述电子传输层中的电子传输材料包括酰亚胺类化合物、醌类化合物、富勒烯及其衍生物、第二金属氧化物、氧化硅、钛酸锶、钛酸钙、氟化锂、氟化钙中的一种或多种，可选地，所述第二金属氧化物中的金属元素包括 Mg、Cd、Zn、In、Pb、W、Sb、Bi、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga 和 Cr 中的一种或多种。

在任意实施例中，所述空穴传输层中的空穴传输材料包括 2,2',7,7'-四(N,N-对甲氧苯胺基)-9,9'-螺二芴、甲氧基三苯胺-氟代甲脒、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸、聚 3-已基噻吩、三蝶烯为核的三苯胺、3,4-乙烯二氧噻吩-甲氧基三苯胺、N-(4-苯胺)咔唑-螺双芴、聚噻吩、磷酸基单分子、咔唑基单分子、磺酸基单分子、三苯胺基单分子、芳香基单分子、第三金属氧化物和硫氰酸亚铜中的一种或多种，所述第三金属氧化物中金属元素包括 Ni、Mo 和 Cu 中的一种或多种。

在任意实施例中，所述吸光层中的钙钛矿材料包括无机卤化物钙钛矿材料、有机卤化物钙钛矿材料、有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料中的一种或多种。

在任意实施例中，所述第一电极和所述第二电极的电极材料分别独立地包括有机导电材料、无机导电材料或有机无机混合导电材料，可选为包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、聚噻吩、聚乙炔、氟掺杂的氧化锡、氧化铟锡、锑掺杂的氧化锡、铝掺杂的氧化锌、硼掺杂的氧化锌、铟掺杂的氧化锌、金、银、铝、铜、碳及其衍生物中的一种或多种。

本申请第二方面提供一种光伏组件，其包括本申请第一方面的钙钛矿电池。

本申请的光伏组件包括本申请提供的钙钛矿电池，因而至少具有与所述钙钛矿电池相同的优势。

附图说明

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

图 1 是本申请一些实施例提供的钙钛矿电池的结构示意图。

图 2 是本申请另一些实施例提供的钙钛矿电池的结构示意图。

图 3 是本申请又一些实施例提供的钙钛矿电池的结构示意图。

图 4 是本申请又一些实施例提供的钙钛矿电池的结构示意图。

图 5 是本申请又一些实施例提供的钙钛矿电池的结构示意图。

图 6 是本申请又一些实施例提供的钙钛矿电池的结构示意图。

在附图中，附图未必按照实际的比例绘制。附图标记说明如下：1、第一电极；2、空穴传输层；3、吸光层；4、电子传输层；5、第二电极；6、钝化层。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的钙钛矿电池、光伏组件的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

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

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是

顺序进行的。例如，所述方法包括步骤（a）和（b），表示所述方法可包括顺序进行的步骤（a）和（b），也可以包括顺序进行的步骤（b）和（a）。例如，所述提到所述方法还可包括步骤（c），表示步骤（c）可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤（a）、（b）和（c），也可包括步骤（a）、（c）和（b），也可以包括步骤（c）、（a）和（b）等。

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

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

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“第一”、“第二”等是用于区别不同对象，而不是用于描述特定顺序或主次关系。

除非另有说明，本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。

除非另有说明，本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测试方法进行测定，例如，可以按照本申请给出的测试方法进行测定。除非另有说明，各参数的测试温度均为 25℃。

本申请实施例提供了一种钙钛矿电池。

图 1 至图 6 是本申请一些实施例提供的钙钛矿电池的结构示意图。

如图 1 至图 6 所示，钙钛矿电池包括第一电极 1、第二电极 5、吸光层 3、空穴传输层 2 和电子传输层 4。吸光层 3 位于第一电极 1 与第二电极 5 之间，空穴传输层 2 位于第一电极 1 与吸光层 3 之间，电子传输层 4 位于第二电极 5 与吸光层 3 之间。

钙钛矿电池还包括钝化层6，钝化层6位于空穴传输层2与吸光层3之间，和/或，钝化层6位于电子传输层4与吸光层3之间。

钝化层6包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种。

钙钛矿电池的工作原理通常为：在光照条件下，吸光层吸收光子能量，在其价带处产生电子-空穴对，电子会被激发到导带处，并在价带处留下空穴。吸光层的导带能级通常高于电子传输层的导带能级，由此电子可以从吸光层的导带位置传输至电子传输层的导带位置，继而传输至导电电极；吸光层的价带能级通常低于空穴传输层的价带能级，由此空穴可以通过空穴传输层传输至导电电极。由此接通外电路后，就会形成完整的回路，产生光生电流。

吸光层包括钙钛矿材料，钙钛矿材料通常采用卤化物钙钛矿材料（例如，无机卤化物钙钛矿材料、有机卤化物钙钛矿材料、有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料），其具有较大的载流子扩散长度、容易调节的带隙、高缺陷容忍度以及低制造成本等优点，因此受到了广泛关注。

但是，钙钛矿材料的结晶质量不佳，主要表现在晶粒尺寸小、晶粒无序堆积、晶界界面多等，由此导致钙钛矿材料具有较多的本征点缺陷（例如空位缺陷、间隙缺陷和反位缺陷等）和晶界缺陷。另外，吸光层还存在较多的表面缺陷，主要表现在孔洞多、裂

纹多等。缺陷会捕获周围的自由电子和空穴，这些被捕获的电子和空穴容易在缺陷中心进行复合（又称为非辐射复合），由此会增加钙钛矿电池的能量损耗，降低钙钛矿电池的性能。并且与本征点缺陷或晶界处的非辐射复合相比，吸光层与电荷传输层（例如空穴传输层或电子传输层）之间的界面处的非辐射复合通常占主导地位。

因此，钙钛矿材料结晶质量不佳、吸光层与电荷传输层界面缺陷多是影响钙钛矿电池性能提升的关键因素。界面钝化是获得高性能钙钛矿电池的有效策略。

本申请实施例提供的钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种。

有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物容易获得与钙钛矿材料匹配的能级结构。

有机分子钝化材料可以同时作为界面连接剂和缺陷钝化剂，由此可以通过有机分子钝化材料增强吸光层与电荷传输层之间的界面接触，还可以通过有机分子钝化材料的配位作用降低钙钛矿材料体相和界面的缺陷态密度，提升吸光层的成膜质量，还可以使有机分子钝化材料嵌入钙钛矿材料体相，起到锚定作用，从而减少卤化物（例如PbI_2等）从钙钛矿材料中析出，进而可以提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。

因此，有机分子钝化材料可以钝化吸光层与电荷传输层界面缺陷，还可以钝化钙钛矿材料的本征点缺陷（包括空位缺陷、间隙缺陷和反位缺陷）和晶界缺陷，从而既可以提升吸光层与电荷传输层的界面性能，还可以优化钙钛矿材料的结晶质量，进而可以减少缺陷处的非辐射复合，提升钙钛矿电池的能量转换效率。另外，有机分子钝化材料还可以提升钝化层的成膜质量，起到有效阻隔水氧、减少水氧侵蚀钙钛矿材料的作用，由此还可以提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。

金属氧化物半导体材料具有高稳定性，另外，其与钙钛矿材料的能级匹配性更好，由此可以更好地促进载流子传输并减少离子迁移。同时，金属氧化物半导体材料还可以有效阻隔水氧，减少水氧侵蚀钙钛矿材料，由此还可以提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。

金属卤化物具有较高的稳定性，还可以起到钝化钙钛矿材料的卤素缺陷的作用，并且还可以优化钙钛矿材料的结晶质量。

因此，当钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种时，钝化层可以同时具有能级匹配、界面钝化、优化钙钛矿材料结晶质量的效果，进而有利于提升钙钛矿电池的能量转换效率。另外，当钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种时，钝化层的稳定性较好，并且还可以减少水氧侵蚀钙钛矿材料，由此还可以提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。

在一些实施例中，有机分子钝化材料可以包括烷基胺及其卤素盐、芳香胺及其卤素盐、芳杂环化合物、聚合物、及其各自的衍生物中的一种或多种。

在一些实施例中，可选地，芳杂环化合物可以包括含氮芳杂环及其衍生物中的一种或多种，更可选为包括咔唑、吡啶、哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种。芳杂环化合物在上述范围内时，氮原子上具有孤对电子，可以更好地与钙钛矿材料中的金属离子的空轨道进行配位，由此其锚定作用更好，可以通过特定原子和/或官能团嵌入吸光层

浅表位置，从而可以进一步减少界面缺陷，进而可以减少缺陷处的非辐射复合，并提升钙钛矿电池的能量转换效率。

在一些实施例中，可选地，聚合物可以包括聚苯胺、聚吡啶、聚哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种。聚合物在上述范围内时，氨基或者芳杂环上的氮原子上具有孤对电子，可以更好地与钙钛矿材料中的金属离子的空轨道进行配位，由此其锚定作用更好，可以通过特定原子和/或官能团嵌入吸光层浅表位置，从而可以进一步减少界面缺陷，进而可以减少缺陷处的非辐射复合，并提升钙钛矿电池的能量转换效率。

在一些实施例中，有机分子钝化材料可以包括N,N-二乙基苯胺（N,N-Diethylaniline，DEA）、2-苯乙胺氢碘酸盐（2-Phenylethylamine Hydroiodide，PEAI）、多巴胺（Dopamine）、9,9-双(4-氨基苯基)芴（9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene，FDA）、[2-(9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸（2PACz）、[2-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸、[4-(3,6-二甲基-9H-咔唑-9-基)丁基]磷酸、4-吡啶羧酸、聚苯胺、聚吡啶、聚哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种。

有机分子钝化材料在上述范围内时，可以更好地匹配钙钛矿材料的能级，还可以更好地钝化吸光层与电荷传输层的界面缺陷、钝化钙钛矿材料的本征点缺陷和晶界缺陷，还可以更好地优化钙钛矿材料的结晶质量，由此可以进一步减少缺陷处的非辐射复合，提升钙钛矿电池的能量转换效率。

上述各有机分子钝化材料的衍生物通常是指有机分子钝化材料中的氢原子或原子团被其他原子或原子团取代而衍生的产物。

在一些实施例中，有机分子钝化材料可以包括[2-(9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸（2PACz）、2-苯乙胺氢碘酸盐（2-Phenylethylamine Hydroiodide，PEAI）、及其各自的衍生物中的一种或多种。

在一些实施例中，金属氧化物半导体材料可以包括本征金属氧化物半导体材料、N型金属氧化物半导体材料、P型金属氧化物半导体材料中的一种或多种。可选地，金属氧化物半导体材料可以包括 SnO_2、TiO_2、ZnO、NiO_x（$1\leqslant x\leqslant 2$）、CeO_x（$1\leqslant x\leqslant 2$）、MoO_3、NiMgLiO、$CuGaO_2$、$CuGrO_2$、CuO、Cu_2O、及其各自的掺杂材料中的一种或多种。

在一些实施例中，钝化层6位于空穴传输层2与吸光层3之间时，金属氧化物半导体材料可以包括本征金属氧化物半导体材料、P型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，由此可以更好地传输空穴。可选地，金属氧化物半导体材料可以包括 NiO_x（$1\leqslant x\leqslant 2$）、CeO_x（$1\leqslant x\leqslant 2$）、MoO_3、NiMgLiO、$CuGaO_2$、$CuGrO_2$、CuO、Cu_2O、及其各自的掺杂材料中的一种或多种。

在一些实施例中，钝化层6位于电子传输层4与吸光层3之间时，金属氧化物半导体材料可以包括本征金属氧化物半导体材料、N型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，由此可以更好地传输自由电子。可选地，金属氧化物半导体材料可以包括SnO_2、TiO_2、ZnO、及其各自的掺杂材料中的一种或多种。

金属氧化物半导体材料在上述范围内时，可以更好地匹配钙钛矿材料的能级，还可以更好地促进载流子传输和减少水氧侵蚀钙钛矿材料，由此有利于提升钙钛矿电池的能量转换效率和/或稳定性。

上述各金属氧化物的掺杂材料可以各自独立地包括碱金属元素、碱土金属元素、过

渡金属元素、贫金属元素、类金属元素、卤素元素、非金属元素、离子液体、羧酸、磷酸、碳衍生物、自组装单分子、聚合物中的一种或多种。可选地，金属氧化物中的掺杂材料的重量含量≤30%。

在一些实施例中，金属氧化物半导体材料的粒径可以在100nm以下，可选为50nm以下，更可选为5-10nm。

在一些实施例中，金属卤化物中的金属元素可以包括碱金属元素、碱土金属元素、过渡金属元素中的一种或多种，可选为包括 K、Cs、Pb、Cu 中的一种或多种。

在一些实施例中，金属卤化物中的卤素元素可以包括 F、Cl、Br、I 中的一种或多种。

在一些实施例中，金属卤化物可以包括 CsF、KCl、PbBr、CuI、CuI_2 中的一种或多种。金属卤化物在上述范围内时，可以更好地匹配钙钛矿材料的能级。

在一些实施例中，金属卤化物可以包括 CsF、KCl、PbBr 中的一种或多种，可选为包括 KCl、PbBr 中的一种或多种。金属卤化物在上述范围内时，卤素阴离子的尺寸较小，可以更好地减少钙钛矿晶体的晶格扭曲，还有利于释放应力，从而可以更好地优化钙钛矿材料的结晶质量。

在一些实施例中，金属卤化物可以包括CuI、CuI_2中的一种或多种。金属卤化物在上述范围内时，可以更好地促进载流子传输。

在一些实施例中，钝化层可以包括有机分子钝化材料以及金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物。

有机分子钝化材料可以同时作为界面连接剂和缺陷钝化剂，由此可以通过有机分子钝化材料增强吸光层与电荷传输层之间的界面接触，还可以通过有机分子钝化材料的配位作用降低钙钛矿材料体相和界面的缺陷态密度，提升吸光层的成膜质量，还可以使有机分子钝化材料嵌入钙钛矿材料体相，起到锚定作用，从而减少卤化物（例如PbI_2等）从钙钛矿材料中析出，进而可以提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。因此，有机分子钝化材料可以起到更好地钝化效果，将其与金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物组合使用时，可以进一步减少缺陷处的非辐射复合，进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率。

可选地，基于钝化层的总重量计，有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，可选为15-25wt%。有机分子钝化材料自身的稳定性稍差，因此当其含量在上述范围内时，还有利于提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。

在一些实施例中，钝化层6可以包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物。当钝化层同时包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物时，可以使钝化层更好地兼顾能级匹配、界面钝化、优化钙钛矿材料结晶质量的效果，进而有利于进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率；还可以进一步减少水氧侵蚀钙钛矿材料，进而还有利于进一步提升钙钛矿电池的稳定性和使用寿命。

可选地，基于钝化层的总重量计，有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%。可选地，基于钝化层的总重量计，金属氧化物半导体材料的含量为40-60wt%，更可选为45-55wt%。可选地，基于钝化层的总重量计，金属卤化物的含量为20-40wt%，更可选为25-35wt%。

有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物的含量在上述范围内时，可以更好地发挥各组分的优势，从而有利于进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率、稳定性和使用寿命。

在一些实施例中，钝化层6可以包括有机分子钝化材料和金属氧化物半导体材料。可选地，基于钝化层的总重量计，有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%。可选地，基于钝化层的总重量计，金属氧化物半导体材料的含量为70-90wt%，更可选为75-85wt%。

在一些实施例中，钝化层6可以包括有机分子钝化材料和金属卤化物。可选地，基于钝化层的总重量计，有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%。可选地，基于钝化层的总重量计，金属卤化物的含量为70-90wt%，更可选为75-85wt%。

在一些实施例中，钝化层6的厚度可以小于等于30nm，可选为1-22nm，1-17nm，2-22nm，2-17nm，4-22nm，4-17nm。钝化层的厚度在上述范围内时，可以使钙钛矿电池具有较高的能量转换效率和稳定性，还可以使钝化层具有较高的导电性，从而还有助于提升钙钛矿电池的输出性能。

在一些实施例中，吸光层 3 可以包括钙钛矿材料。钙钛矿材料作为本征半导体材料既可以传输电子也可以传输空穴。

钙钛矿材料的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。在一些实施例中，吸光层中的钙钛矿材料可以包括无机卤化物钙钛矿材料、有机卤化物钙钛矿材料、有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料中的一种或多种。

钙钛矿材料的分子式可以为 ABX_3，A 表示无机阳离子、有机阳离子、或有机无机混合阳离子，B 表示无机阳离子、有机阳离子、或有机无机混合阳离子，X 表示无机阴离子、有机阴离子、或有机无机混合阴离子。

作为示例，A包括$CH_3NH_3^+$（MA^+）、$CH(NH_2)_2^+$（FA^+）、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+中的一种或多种。可选地，A包括$CH_3NH_3^+$、$CH(NH_2)_2^+$、Cs^+中的一种或多种，

作为示例，B包括Pb^{2+}、Sn^{2+}、Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Zn^{2+}、Ge^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}中的一种或多种。可选地，B包括Pb^{2+}、Sn^{2+}中的一种或两种。

作为示例，X包括F^-、Cl^-、Br^-、I^-中的一种或多种。可选地，X包括Cl^-、Br^-、I^-中的一种或多种。

钙钛矿材料的分子式还可以为 $A'_2CDX'_6$，A’表示无机阳离子、有机阳离子、或有机无机混合阳离子，C 表示一价金属阳离子，D 表示三价金属阳离子，X’表示无机阴离子、有机阴离子、或有机无机混合阴离子。

作为示例，A’包括$CH_3NH_3^+$（MA^+）、$CH(NH_2)_2^+$（FA^+）、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+中的一种或多种。可选地，A’包括$CH_3NH_3^+$、$CH(NH_2)_2^+$、Cs^+中的一种或多种，

作为示例，C包括Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+、Ag^+中的至少一种。

作为示例，D包括In^{3+}、Bi^{3+}中的至少一种。

作为示例，X’包括F^-、Cl^-、Br^-、I^-中的一种或多种。可选地，X’包括Cl^-、Br^-、I^-中的一种或多种。

在一些实施例中，钙钛矿材料可以包括但不限于$CH_3NH_3PbI_3$（$MAPbI_3$）、$CH(NH_2)_2PbI_3$（$FAPbI_3$）、$CsPbI_3$、$CsPbI_2Br$、$CsPbIBr_2$、$Cs_2NaInCl_6$、Cs_2KBiCl_6、

$Cs_2AgInCl_6$中的一种或多种。

吸光层3的厚度不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。例如，在一些实施例中，吸光层3的厚度可以为50-2000nm。

电子传输层 4 包括电子传输材料。电子传输材料的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。例如，电子传输材料可以包括有机电子传输材料、无机电子传输材料、或有机无机杂化电子传输材料。

在一些实施例中，电子传输材料可以包括酰亚胺类化合物、醌类化合物、富勒烯及其衍生物、第二金属氧化物、氧化硅、钛酸锶（$SrTiO_3$）、钛酸钙（$CaTiO_3$）、氟化锂（LiF）、氟化钙（CaF_2）中的一种或多种。可选地，第二金属氧化物中的金属元素可以包括 Mg、Cd、Zn、In、Pb、W、Sb、Bi、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga 和 Cr 中的一种或多种。

可选地，电子传输材料可以包括 SnO_2、TiO_2、[6,6]-苯基 C_{61}-丁酸甲酯（$PC_{61}BM$）、[6,6]-苯基 C_{71}-丁酸甲酯（$PC_{71}BM$）、富勒烯 C60、富勒烯 C70 中的一种或多种。电子传输材料在上述范围内时，其导带底能级与吸光层的导带底能级能更好地匹配，从而有利于促进电子的传输。

电子传输层4的厚度不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。例如，在一些实施例中，电子传输层4的厚度可以为1-300nm。

空穴传输层 2 包括空穴传输材料。空穴传输材料的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。

在一些实施例中，空穴传输材料可以包括 2,2',7,7'-四(N,N-对甲氧苯胺基)-9,9'-螺二芴（Spiro-OMeTAD）、甲氧基三苯胺-氟代甲脒（OMeTPA-FA）、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]（PTAA）、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸（PEDOT:PSS）、聚 3-已基噻吩（P3HT）、三蝶烯为核的三苯胺（H101）、3,4-乙烯二氧噻吩-甲氧基三苯胺（EDOT-OMeTPA）、N-(4-苯胺)咔唑-螺双芴（CzPAF-SBF）、聚噻吩、磷酸基单分子、咔唑基单分子、磺酸基单分子、三苯胺基单分子、芳香基单分子、第三金属氧化物和硫氰酸亚铜（CuSCN）中的一种或多种。可选地，第三金属氧化物中金属元素可以包括 Ni、Mo 和 Cu 中的一种或多种。

空穴传输层2的厚度不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。例如，在一些实施例中，空穴传输层2的厚度可以为5-1000nm。

在一些实施例中，钝化层 6 位于空穴传输层 2 与吸光层 3 之间时，吸光层 3 的价带顶（VBM）能级＜钝化层 6 的价带顶（VBM）能级＜空穴传输层 2 的价带顶（VBM）能级。由此有利于更好地传输空穴。

在一些实施例中，钝化层6位于电子传输层4与吸光层3之间时，电子传输层4的导带底（CBM）能级＜钝化层6的导带底（CBM）能级＜吸光层3的导带底（CBM）能级。由此有利于更好地传输电子。

各膜层的能带分布可通过X射线光电子能谱仪（XPS）、紫外光电子能谱仪（UPS）进行测定。

在一些实施例中，第一电极1和第二电极5的电极材料可以分别独立地包括有机导电材料、无机导电材料或有机无机混合导电材料。例如，第一电极1和第二电极5的电极材

料可以分别独立地包括包括导电聚合物、金属、透明金属导电氧化物、碳及其衍生物中的一种或多种。作为示例，第一电极1和第二电极5的电极材料分别独立地包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩)（PEDOT）、聚噻吩、聚乙炔、氟掺杂的氧化锡（FTO）、氧化铟锡（ITO）、锑掺杂的氧化锡（ATO）、铝掺杂的氧化锌（AZO）、硼掺杂的氧化锌（BZO）、铟掺杂的氧化锌（IZO）、金、银、铝、铜、碳及其衍生物中的一种或多种。

在一些实施例中，第一电极 1 和第二电极 5 中有一个的电极材料可以包括透明金属导电氧化物，可选为包括氟掺杂的氧化锡（FTO）、氧化铟锡（ITO）、锑掺杂的氧化锡（ATO）、铝掺杂的氧化锌（AZO）、硼掺杂的氧化锌（BZO）、铟掺杂的氧化锌（IZO）中的一种或多种。

在一些实施例中，钙钛矿电池还包括基底，例如玻璃基底，基底表面可以设置透明金属导电氧化物。

在一些实施例中，第一电极1和第二电极5中有一个的电极材料可以包括金属、碳及其衍生物中的一种或多种，可选为包括金、银、铝、铜、碳及其衍生物中的一种或多种。

第一电极1的厚度不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。例如，在一些实施例中，第一电极1的厚度可以为10nm-500nm。

第二电极 5 的厚度不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。例如，在一些实施例中，第二电极 5 的厚度可以为 10nm-500nm。

本申请实施例提供的钙钛矿电池可以为正式结构电池，也可以为反式结构电池。

在一些实施例中，如图1所示，第一电极1为入光侧，钙钛矿电池（反式结构电池）依次包括第一电极1、空穴传输层2、钝化层6、吸光层3、电子传输层4和第二电极5。在一些实施例中，如图2所示，第一电极1为入光侧，钙钛矿电池（反式结构电池）依次包括第一电极1、空穴传输层2、吸光层3、钝化层6、电子传输层4和第二电极5。在一些实施例中，如图1所示，第一电极1为入光侧，钙钛矿电池（反式结构电池）依次包括第一电极1、空穴传输层2、钝化层6、吸光层3、钝化层6、电子传输层4和第二电极5。

在一些实施例中，如图4所示，第二电极5为入光侧，钙钛矿电池（正式结构电池）依次包括第二电极5、电子传输层4、钝化层6、吸光层3、空穴传输层2和第一电极1。在一些实施例中，如图5所示，第二电极5为入光侧，钙钛矿电池（正式结构电池）依次包括第二电极5、电子传输层4、吸光层3、钝化层6、空穴传输层2和第一电极1。在一些实施例中，如图6所示，第二电极5为入光侧，钙钛矿电池（正式结构电池）依次包括第二电极5、电子传输层4、钝化层6、吸光层3、钝化层6、空穴传输层2和第一电极1。

可选地，钝化层6位于靠近入光侧的电荷传输层与吸光层之间，对于正式结构电池而言，该电荷传输层为电子传输层，对于反式结构电池而言，该电荷传输层为空穴传输层。此时，吸光层在钝化层之后成膜，由此钝化层可以更好地促进钙钛矿材料结晶，从而可以使钙钛矿电池具有更高的能量转换效率。

在一些实施例中，第一电极1为入光侧，钙钛矿电池（反式结构电池）依次包括第一电极1、空穴传输层2、钝化层6、吸光层3、电子传输层4和第二电极5；钝化层6包括有机分子钝化材料以及金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物；基于钝化层的总重量计，有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，可选为15-25wt%；金属氧化物半导体材料包括本征金属氧化物半导体材料、P型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，可选地包括NiO_x

（1≤x≤2）、CeO_x（1≤x≤2）、MoO_3、NiMgLiO、$CuGaO_2$、$CuGrO_2$、CuO、Cu_2O、及其各自的掺杂材料中的一种或多种。

在一些实施例中，第二电极5为入光侧，钙钛矿电池（正式结构电池）依次包括第二电极5、电子传输层4、钝化层6、吸光层3、钝化层6、空穴传输层2和第一电极1；钝化层6包括有机分子钝化材料以及金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物；基于钝化层的总重量计，有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，可选为15-25wt%；金属氧化物半导体材料包括本征金属氧化物半导体材料、N型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，可选为包括SnO_2、TiO_2、ZnO、及其各自的掺杂材料中的一种或多种。

本申请实施例提供的钙钛矿电池不限于上述结构，还可包含其他功能层。

钙钛矿电池可按照本领域已知的方法制备。

如图1至图3所示，一个示例性制备方法包括步骤：提供第一电极1，在第一电极1上形成空穴传输层2，在空穴传输层2上形成吸光层3，在吸光层3上形成电子传输层4，在电子传输层4上形成第二电极，以及在空穴传输层2上形成钝化层6后再形成吸光层3，和/或，在吸光层3上形成钝化层6后再形成电子传输层4。

如图4至图6所示，另一示例性制备方法包括：提供第二电极5，在第二电极5上形成电子传输层4，在电子传输层4上形成吸光层3，在吸光层3上形成空穴传输层2，在空穴传输层2上形成第一电极1，以及在吸光层3上形成钝化层6后再形成空穴传输层2，和/或，在电子传输层4上形成钝化层6后再形成吸光层3。

上述各膜层的成膜方法不受具体的限制，可采用本领域已知的成膜方法，例如，化学浴沉积法、化学气相沉积法、电化学沉积法、物理外延生长法、热蒸镀法、原子层沉积法、磁控溅射法、前驱液旋涂法、前驱液狭缝涂布法、前驱液刮涂法、机械压合法、溶胶凝胶法、脉冲激光沉积法等，可选为热蒸镀法和前驱液旋涂法。

本申请实施例提供的钙钛矿电池可以作为单结钙钛矿电池单独使用，也可以与钙钛矿型或其他类型的太阳能电池制成叠层电池，例如钙钛矿-钙钛矿叠层电池或钙钛矿-晶硅叠层电池等。

本申请实施例还提供一种光伏组件，光伏组件包括本申请实施例提供的钙钛矿电池，钙钛矿电池可以经串并联和封装等工序后用作光伏组件的电源。

在一些实施例中，光伏组件包括本申请实施例提供的单结钙钛矿电池、钙钛矿-钙钛矿叠层电池或钙钛矿-晶硅叠层电池。

实施例

下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

实施例1-1

制备FTO电极

取规格为 2.0 cm×2.0 cm 的覆盖有 FTO 的玻璃基底，表面依次用丙酮和异丙醇分别清洗 2 次，之后浸入去离子水中超声处理 10 min，再在鼓风干燥箱中干燥后，放置在手套箱

中（N_2氛围）。

制备电子传输层

以4000-6500 rpm的速度在FTO层上旋涂3wt%的SnO_2纳米胶体水溶液，之后在恒温热台上以150℃加热15min，得到电子传输层，厚度为50 nm。

制备钝化层

以5000-6000 rpm的速度在电子传输层上旋涂2wt%的TiO_2纳米胶体-异丙醇溶液、0.2 mg/mL的2PACz-异丙醇溶液以及1 mg/mL的KCl-异丙醇溶液的混合液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为17 nm。钝化层中各组分的重量含量如表1所示。

制备吸光层

以3000-4500 rpm的速度在钝化层上旋涂1.5mol/L的$FAPbI_3$的DMF溶液，之后在恒温热台上以100℃加热30 min，冷却至室温后，得到吸光层，厚度为500 nm。

制备空穴传输层

以3000-4000 rpm的速度在吸光层上旋涂73 mg/mL的Spiro-OMeTAD的氯苯溶液，得到空穴传输层，厚度为150 nm。

制备Ag电极

将前述样品放入真空镀膜机，在5×10^{-4} Pa的真空条件下在空穴传输层表面蒸镀Ag电极，蒸镀速率0.1 埃/s，厚度为80 nm。

实施例1-1最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/TiO_2+2PACz+KCl/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Ag。

实施例1-2至1-6

除钝化层中各组分的重量含量不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同，具体参数详见表1。

实施例1-7至1-11

除钝化层的厚度不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同，具体参数详见表1。

实施例1-12

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在电子传输层上旋涂2wt%的TiO_2纳米胶体-异丙醇溶液与0.2 mg/mL的2PACz-异丙醇溶液的混合液，之后在恒温热台上以150℃加热30min，得到钝化层，厚度为15 nm。钝化层中各组分的重量含量如表1所示。

实施例1-12最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/TiO_2+2PACz/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Ag。

实施例1-13

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在电子传输层上旋涂2wt%的TiO_2纳米胶体-异丙醇溶液与1 mg/mL的KCl-异丙醇溶液的混合液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为15 nm。钝化层中各组分的重量含量如表1所示。

实施例1-13最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/TiO_2+KCl/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Ag。

实施例1-14

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在电子传输层上旋涂0.2 mg/mL的2PACz-异丙醇溶液与1 mg/mL的KCl-异丙醇溶液的混合液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为4 nm。钝化层中各组分的重量含量如表1所示。

实施例1-14最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/2PACz+KCl/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Ag。

对比例1-1

除不包含钝化层之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同。

对比例1-1最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Ag。

对比例1-2

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在电子传输层上旋涂2wt%的TiO_2纳米胶体的异丙醇溶液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为13 nm。

对比例1-2最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/TiO_2/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Ag。

对比例1-3

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在电子传输层上旋涂0.2 mg/mL的2PACz的异丙醇溶液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为2 nm。

对比例1-3最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/2PACz/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Ag。

对比例1-4

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例1-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在电子传输层上旋涂1 mg/mL的KCl的异丙醇溶液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为为2 nm。

对比例1-4最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/KCl/$FAPbI_3$/Spiro-OMeTAD/Ag。

测试部分

在 25℃、大气环境下，使用 AM1.5G 标准光源模拟太阳光，使用四通道数字源表（Keithley 2440）测量光源照射下钙钛矿电池的伏安特性曲线，得到钙钛矿电池的开路电压 Voc、短路电流密度 Jsc、填充因子 FF（Fill Factor），由此计算钙钛矿电池的能量转换效率 Eff（Efficiency）。

$Eff = Pout/Popt = Voc \times Jsc \times (Vmpp \times Jmpp)/(Voc \times Jsc) = Voc \times Jsc \times FF$。

Pout、Popt、Vmpp、Jmpp 分别为钙钛矿电池的工作输出功率、入射光功率、最大功率点电压和最大功率点电流。

表1示出实施例1-1至1-14和对比例1-1至1-4的测试结果。

表1

序号	钝化层组成						钝化层厚度 (nm)	能量转换效率 Eff
	有机分子钝化材料		金属氧化物半导体材料		金属卤化物			
	种类	重量含量	种类	重量含量	种类	重量含量		
实施例 1-1	2PACz	20%	TiO_2	50%	KCl	30%	17	21.9%

实施例 1-2	2PACz	25%	TiO_2	48%	KCl	27%	17	21.8%
实施例 1-3	2PACz	30%	TiO_2	45%	KCl	25%	17	21.7%
实施例 1-4	2PACz	10%	TiO_2	55%	KCl	35%	17	21.6%
实施例 1-5	2PACz	15%	TiO_2	53%	KCl	32%	17	21.6%
实施例 1-6	2PACz	40%	TiO_2	40%	KCl	20%	17	21.2%
实施例 1-7	2PACz	20%	TiO_2	50%	KCl	30%	5	20.7%
实施例 1-8	2PACz	20%	TiO_2	50%	KCl	30%	10	21.7%
实施例 1-9	2PACz	20%	TiO_2	50%	KCl	30%	22	21.7%
实施例 1-10	2PACz	20%	TiO_2	50%	KCl	30%	30	21.2%
实施例 1-11	2PACz	20%	TiO_2	50%	KCl	30%	35	21.0%
实施例 1-12	2PACz	20%	TiO_2	80%	/	/	15	21.6%
实施例 1-13	/	/	TiO_2	60%	KCl	40%	15	21.3%
实施例 1-14	2PACz	20%	/	/	KCl	80%	4	21.7%
比较例 1-1	/	/	/	/	/	/	/	19.5%
比较例 1-2	/	/	TiO_2	100%	/	/	13	20.3%
比较例 1-3	2PACz	100%	/	/	/	/	2	20.4%
比较例 1-4	/	/	/	/	KCl	100%	2	20.0%

实施例2-1

制备FTO电极

取规格为 2.0 cm×2.0 cm 的覆盖有 FTO 的玻璃基底，表面依次用丙酮和异丙醇分别清洗 2 次，之后浸入去离子水中超声处理 10 min，再在鼓风干燥箱中干燥后，放置在手套箱中（N_2 氛围）。

制备电子传输层

以 4000-6500 rpm 的速度在 FTO 层上旋涂 3wt%的 SnO_2 纳米胶体水溶液，之后在恒温热台上以 150℃加热 15min，得到电子传输层，厚度为 50 nm。

制备吸光层

以 3000-4500 rpm 的速度在电子传输层上旋涂 1.5mol/L 的 $FAPbI_3$ 的 DMF 溶液，之后在恒温热台上以 100℃加热 30 min，冷却至室温后，得到吸光层，厚度为 500 nm。

制备钝化层

以5000-6000 rpm的速度在吸光层上旋涂2wt%的CuO纳米胶体-异丙醇溶液、0.2 mg/mL的PEAI-异丙醇溶液以及1 mg/mL的CuI-异丙醇溶液的混合液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为17 nm。钝化层中各组分的重量含量如表2所示。

制备空穴传输层

以 3000-4000 rpm 的速度在钝化层上旋涂 73 mg/mL 的 Spiro-OMeTAD 的氯苯溶液，得到空穴传输层，厚度为 150 nm。

制备Ag电极

将前述样品放入真空镀膜机，在 5×10^{-4} Pa 的真空条件下在空穴传输层表面蒸镀 Ag 电极，蒸镀速率 0.1 埃/s，厚度为 80 nm。

实施例2-1最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/CuO+PEAI+CuI/Spiro-OMeTAD/Ag。

实施例2-2

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例2-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在吸光层上旋涂2wt%的CuO纳米胶体-异丙醇溶液与0.2 mg/mL的PEAI-异丙醇溶液的混合液，之后在恒温热台上以150℃加热30min，得到钝化层，厚度为15 nm。钝化层中各组分的重量含量如表2所示。

实施例2-2最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/CuO+PEAI/Spiro-OMeTAD/Ag。

实施例2-3

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例2-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在吸光层上旋涂2wt%的CuO纳米胶体-异丙醇溶液与1 mg/mL的CuI-异丙醇溶液的混合液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为15 nm。钝化层中各组分的重量含量如表2所示。

实施例2-3最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/CuO+CuI/Spiro-OMeTAD/Ag。

实施例2-4

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例2-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在吸光层上旋涂0.2 mg/mL的PEAI-异丙醇溶液与1 mg/mL的CuI-异丙醇溶液的混合液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为4 nm。钝化层中各组分的重量含量如表2所示。

实施例2-4最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/PEAI+CuI/Spiro-OMeTAD/Ag。

对比例2-1

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例2-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在吸光层上旋涂2wt%的CuO纳米胶体的异丙醇溶液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为13 nm。

对比例2-1最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/CuO/Spiro-OMeTAD/Ag。

对比例2-2

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例2-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在吸光层上旋涂0.2 mg/mL的PEAI的异丙醇溶液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为2 nm。

对比例2-2最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/PEAI/Spiro-OMeTAD/Ag。

对比例2-3

除钝化层的制备不同之外，钙钛矿电池的制备与实施例2-1相同。

以5000-6000 rpm的速度在吸光层上旋涂1 mg/mL的CuI的异丙醇溶液，之后在恒温热台上以100℃加热10min，得到钝化层，厚度为为2 nm。

对比例2-3最终制得的钙钛矿电池结构为FTO/SnO_2/$FAPbI_3$/CuI/Spiro-OMeTAD/Ag。

表2示出实施例2-1至2-4和对比例2-1至2-3的测试结果。钙钛矿电池的测试方法与实施

例1-1至1-14相同。

表2

序号	钝化层组成						钝化层厚度(nm)	能量转换效率Eff
	有机分子钝化材料		金属氧化物半导体材料		金属卤化物			
	种类	重量含量	种类	重量含量	种类	重量含量		
实施例 2-1	PEAI	20%	CuO	50%	CuI	30%	17	21.7%
实施例 2-2	PEAI	20%	CuO	80%	/	/	15	21.2%
实施例 2-3	/	/	CuO	60%	CuI	40%	15	21.0%
实施例 2-4	PEAI	20%	/	/	CuI	80%	4	21.3%
比较例 2-1	/	/	CuO	100%	/	/	13	20.0%
比较例 2-2	PEAI	100%	/	/	/	/	2	20.2%
比较例 2-3	/	/	/	/	CuI	100%	2	20.1%

从表1和表2的测试结果可以看出，对比例1-2至1-4、对比例2-1至2-3分别采用有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料或金属卤化物作为钝化层，与对比例1-1相比，对钙钛矿电池的能量转换效率的提升效果并不明显。

对比例1-2和对比例2-1采用金属氧化物半导体材料作为钝化层，金属氧化物半导体材料具有高结构稳定性，但是其对钙钛矿结晶质量的促进效果有限，特别地，对比例2-1的钝化层在吸光层之后形成，由此会进一步降低对钙钛矿结晶质量的促进效果，导致对于钙钛矿电池的能量转换效率的提升效果不明显。

对比例1-3和对比例2-2采用有机分子钝化材料作为钝化层，有机分子钝化材料的结构稳定性较差，由此导致对于钙钛矿电池的能量转换效率的提升效果不明显。

对比例1-4和对比例2-3采用金属卤化物作为钝化层，KCl的载流子传输能力有限，由此导致对于钙钛矿电池的能量转换效率的提升效果不明显，CuI的界面钝化效果有限，由此导致对于钙钛矿电池的能量转换效率的提升效果不明显。

从表1和表2的测试结果可以看出，通过在空穴传输层与吸光层之间，和/或，电子传输层与吸光层之间设置钝化层，并使钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种，钝化层可以同时具有能级匹配、界面钝化、优化钙钛矿材料结晶质量的效果，进而可以进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率。

从表 1 和表 2 测试结果还可以看出，钝化层包括有机分子钝化材料以及金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物时，可以进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率。这是由于，有机分子钝化材料可以同时作为界面连接剂和缺陷钝化剂，由此可以通过有机分子钝化材料增强吸光层与电荷传输层之间的界面接触，还可以通过有机分子钝化材料的配位作用降低钙钛矿材料体相和界面的缺陷态密度，提升吸光层的成膜质量，还可以使有机分子钝化材料嵌入钙钛矿材料体相，起到锚定作用，从而减少卤化物从钙钛矿材料中析出。因此，将有机分子钝化材料与金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物组合使用时，可以进一步减少缺陷处的非辐射复合，进一步提升钙钛矿电池的能量转换效率。

从表 1 和表 2 测试结果还可以看出，当在靠近入光侧的电荷传输层与吸光层之间设置钝化层时，可以更好地提升钙钛矿电池的能量转换效率。这是由于，钝化层可以更好地

促进钙钛矿材料结晶。

以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到各种等效的修改或替换，这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

权 利 要 求 书

1.一种钙钛矿电池，包括：

第一电极；

第二电极；

吸光层，位于所述第一电极与所述第二电极之间；

空穴传输层，位于所述第一电极与所述吸光层之间；以及

电子传输层，位于所述第二电极与所述吸光层之间，

其中，

所述钙钛矿电池还包括钝化层，所述钝化层位于所述空穴传输层与所述吸光层之间，和/或，所述钝化层位于所述电子传输层与所述吸光层之间；

所述钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物中的至少两种。

2.根据权利要求1所述的钙钛矿电池，其中，

所述钝化层包括有机分子钝化材料以及金属氧化物半导体材料和/或金属卤化物，

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%。

3.根据权利要求1或2所述的钙钛矿电池，其中，所述钝化层包括有机分子钝化材料、金属氧化物半导体材料和金属卤化物，

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%；

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述金属氧化物半导体材料的含量为40-60wt%，更可选为45-55wt%；

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述金属卤化物的含量为20-40wt%，更可选为25-35wt%。

4.根据权利要求1或2所述的钙钛矿电池，其中，所述钝化层包括有机分子钝化材料和金属氧化物半导体材料，

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%；

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述金属氧化物半导体材料的含量为70-90wt%，更可选为75-85wt%。

5.根据权利要求1或2所述的钙钛矿电池，其中，所述钝化层包括有机分子钝化材料和金属卤化物，

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述有机分子钝化材料的含量为10-30wt%，更可选为15-25wt%；

可选地，基于所述钝化层的总重量计，所述金属卤化物的含量为 70-90wt%，更可选为 75-85wt%。

6.根据权利要求1至5任一项所述的钙钛矿电池，其中，所述钝化层的厚度小于等于30nm，可选为1-22nm。

7.根据权利要求 1-6 任一项所述的钙钛矿电池，其中，所述有机分子钝化材料包括烷基胺及其卤素盐、芳香胺及其卤素盐、芳杂环化合物、聚合物、及其各自的衍生物中的一种或多种，

可选地，所述芳杂环化合物包括含氮芳杂环及其衍生物中的一种或多种，更可选为包括咔唑、吡啶、哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种；

可选地，所述聚合物包括聚苯胺、聚吡啶、聚哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种。

8.根据权利要求 7 所述的钙钛矿电池，其中，

所述有机分子钝化材料包括 N,N-二乙基苯胺、2-苯乙胺氢碘酸盐、多巴胺、9,9-双(4-氨基苯基)芴、[2-(9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸、[2-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸、[4-(3,6-二甲基-9H-咔唑-9-基)丁基]磷酸、4-吡啶羧酸、聚苯胺、聚吡啶、聚哌啶、及其各自的衍生物中的一种或多种，

可选地，所述有机分子钝化材料包括[2-(9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸、2-苯乙胺氢碘酸盐、及其各自的衍生物中的一种或多种。

9.根据权利要求 1-8 任一项所述的钙钛矿电池，其中，所述金属氧化物半导体材料包括本征金属氧化物半导体材料、N 型金属氧化物半导体材料、P 型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，可选地包括 SnO_2、TiO_2、ZnO、NiO_x、CeO_x、MoO_3、NiMgLiO、$CuGaO_2$、$CuGrO_2$、CuO、Cu_2O、及其各自的掺杂材料中的一种或多种，$1\leqslant x\leqslant 2$。

10.根据权利要求9所述的钙钛矿电池，其中，

所述钝化层位于所述空穴传输层与所述吸光层之间时，所述金属氧化物半导体材料包括本征金属氧化物半导体材料、P 型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，可选地包括 NiO_x、CeO_x、MoO_3、NiMgLiO、$CuGaO_2$、$CuGrO_2$、CuO、Cu_2O、及其各自的掺杂材料中的一种或多种，$1\leqslant x\leqslant 2$；

所述钝化层位于所述电子传输层与所述吸光层之间时，所述金属氧化物半导体材料包括本征金属氧化物半导体材料、N型金属氧化物半导体材料中的一种或多种，可选地包括SnO_2、TiO_2、ZnO、及其各自的掺杂材料中的一种或多种。

11.根据权利要求1-10任一项所述的钙钛矿电池，其中，所述金属氧化物半导体材料的粒径在100nm以下，可选为50nm以下，更可选为5-10nm。

12.根据权利要求 1-11 任一项所述的钙钛矿电池，其中，

所述金属卤化物中的金属元素包括碱金属元素、碱土金属元素、过渡金属元素中的一种或多种，可选为包括 K、Cs、Pb、Cu 中的一种或多种；和/或，

所述金属卤化物中的卤素元素包括 F、Cl、Br、I 中的一种或多种。

13.根据权利要求 12 所述的钙钛矿电池，其中，所述金属卤化物包括 CsF、KCl、PbBr、CuI、CuI_2 中的一种或多种，可选为包括 KCl、CuI 中的一种或多种。

14.根据权利要求 1-13 任一项所述的钙钛矿电池，其中，

所述电子传输层中的电子传输材料包括酰亚胺类化合物、醌类化合物、富勒烯及其衍生物、第二金属氧化物、氧化硅、钛酸锶、钛酸钙、氟化锂、氟化钙中的一种或多种，可选地，所述第二金属氧化物中的金属元素包括 Mg、Cd、Zn、In、Pb、W、Sb、Bi、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga 和 Cr 中的一种或多种；和/或，

所述空穴传输层中的空穴传输材料包括 2,2',7,7'-四(N,N-对甲氧苯胺基)-9,9'-螺二芴、甲氧基三苯胺-氟代甲脒、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸、聚3-已基噻吩、三蝶烯为核的三苯胺、3,4-乙烯二氧噻吩-甲氧基三苯胺、N-(4-苯胺)咔唑-螺双芴、聚噻吩、磷酸基单分子、咔唑基单分子、磺酸基单分子、三苯胺基单分子、芳香基单分子、第三金属氧化物和硫氰酸亚铜中的一种或多种，所述第三金属氧化物中金属元素包括 Ni、Mo 和 Cu 中的一种或多种；和/或，

所述吸光层中的钙钛矿材料包括无机卤化物钙钛矿材料、有机卤化物钙钛矿材料、有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料中的一种或多种。

15.根据权利要求1-14任一项所述的钙钛矿电池，其中，所述第一电极和所述第二电极的电极材料分别独立地包括有机导电材料、无机导电材料或有机无机混合导电材料，可选为包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、聚噻吩、聚乙炔、氟掺杂的氧化锡、氧化铟锡、锑掺杂的氧化锡、铝掺杂的氧化锌、硼掺杂的氧化锌、铟掺杂的氧化锌、金、银、铝、铜、碳及其衍生物中的一种或多种。

16.一种光伏组件，包括根据权利要求1-15任一项所述的钙钛矿电池。

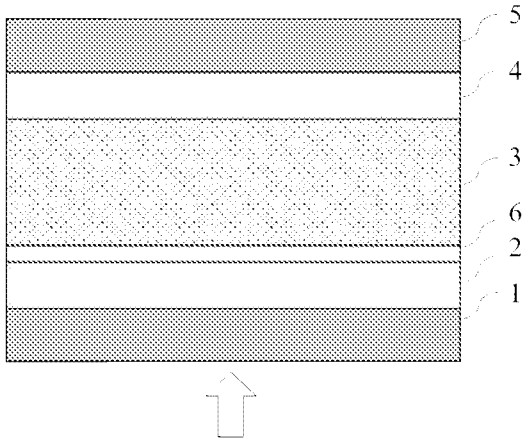


图 1

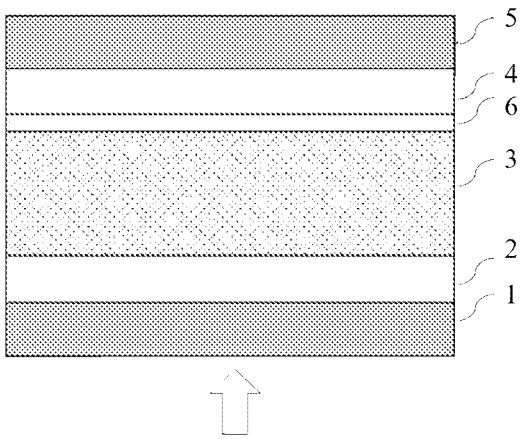


图 2

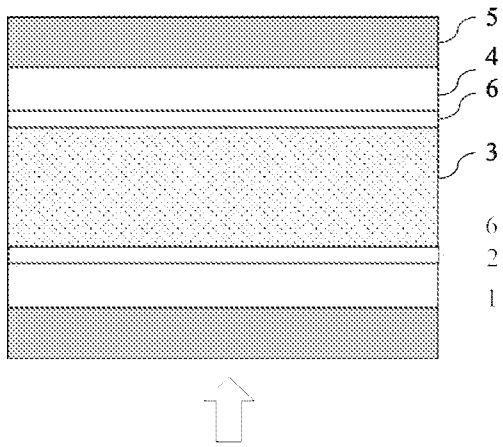


图 3

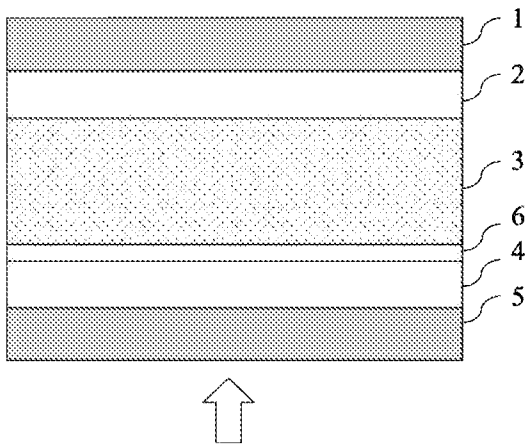


图 4

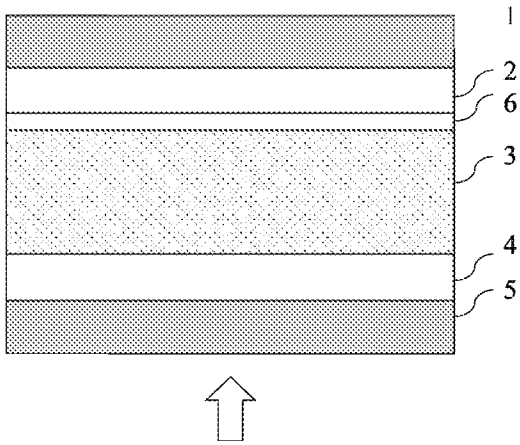


图 5

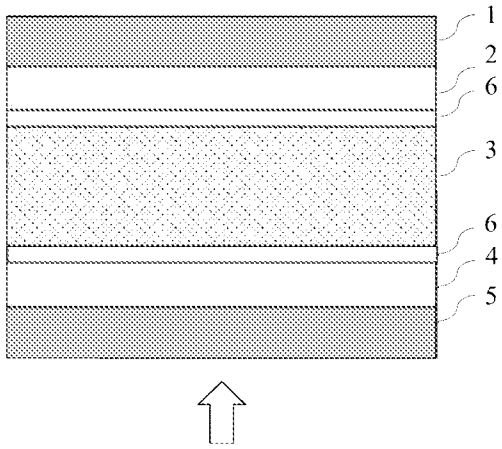


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/095251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K 30/88(2023.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H10K

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)

CNPAT, WPI, IEEE, CNKI: 电池, 钝化, 钝化层, 钙钛矿, 光伏, 碱金属, 金属, 金属卤化物, 金属氧化物, 太阳, 氧化钛, perovskite, passivation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 114420847 A (NANJING UNIVERSITY) 29 April 2022 (2022-04-29) description, paragraphs [0013]-[0029], and figure 1	1-16
X	CN 112117379 A (BEIJING HONGTAI INNOVATION TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 December 2020 (2020-12-22) description, paragraphs [0011]-[0064], and figure 1	1-16
A	CN 109686843 A (SUZHOU GCL NANO TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 April 2019 (2019-04-26) entire document	1-16
A	CN 111564560 A (HANGZHOU MICROQUANTA CO., LTD.) 21 August 2020 (2020-08-21) entire document	1-16
A	CN 114843405 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 02 August 2022 (2022-08-02) entire document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 June 2023	**23 June 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/095251

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 114420847 A	29 April 2022	None	
CN 112117379 A	22 December 2020	None	
CN 109686843 A	26 April 2019	None	
CN 111564560 A	21 August 2020	None	
CN 114843405 A	02 August 2022	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/095251

A. 主题的分类

H10K 30/88(2023.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H10K

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））

CNPAT,WPI,IEEE,CNKI:电池,钝化,钝化层,钙钛矿,光伏,碱金属,金属,金属卤化物,金属氧化物,太阳,氧化钛,perovskite,passivation

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 114420847 A (南京大学) 2022年4月29日 (2022-04-29) 说明书第[0013]-[0029]段、图1	1-16
X	CN 112117379 A (北京宏泰创新科技有限公司) 2020年12月22日 (2020-12-22) 说明书第[0011]-[0064]段、图1	1-16
A	CN 109686843 A (苏州协鑫纳米科技有限公司) 2019年4月26日 (2019-04-26) 全文	1-16
A	CN 111564560 A (杭州纤纳光电科技有限公司) 2020年8月21日 (2020-08-21) 全文	1-16
A	CN 114843405 A (武汉理工大学) 2022年8月2日 (2022-08-02) 全文	1-16

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2023年6月16日	2023年6月23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	受权官员 武建刚 电话号码 (+86) 010-53961218

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/095251

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 114420847 A	2022年4月29日	无	
CN 112117379 A	2020年12月22日	无	
CN 109686843 A	2019年4月26日	无	
CN 111564560 A	2020年8月21日	无	
CN 114843405 A	2022年8月2日	无	