

# Progress on Large-area Perovskite Solar Cells: Toward Photovoltaic Application

Tiebin Yang

Shenzhen Skyworth PV Technology Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong, 518107, China

## Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) have shown huge potential for next generation photovoltaic due to its high power conversion efficiency (PCE) and low costs. However, the PCE of PSCs decrease dramatically from lab-scale small area devices ( $1\text{cm}^2$ ) to large-area modules ( $> 800\text{cm}^2$ ) because of the different fabrication method between spin-coating and slot-die or blade coating. In this review, we summarized the key technologies in large-area PSCs fabrication, including scalable perovskite film deposition method, nucleation engineering, and interfacial passivation strategies. Finally, outlooks and challenges on large-area perovskite module for photovoltaic application were discussed.

## Keywords

perovskite; solar cells; large-area; review; film engineering

## 面向产业应用的大面积钙钛矿组件技术研究进展

杨铁斌

深圳创维光伏科技有限公司, 中国 · 广东 深圳 518107

## 摘要

钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 因其高光电转换效率 (PCE) 制备成本低等优势, 成为下一代光伏技术的有力竞争者。然而, 在从实验室厘米级器件放大至平米级工业化组件过程中, 随着 PSCs 器件面积增大, PCE 出现大幅下降。这主要由于小面积器件的制备难以导入大面积组件的实际生产中。本综述从大面积钙钛矿光伏组件制备的关键技术出发, 重点介绍薄膜沉积工艺、成核工程、添加剂工程以及界面调控策略。分析包括刮涂/狭缝涂布、真空闪蒸、气相辅助沉积、混合两步法等在内的可扩展制备技术, 并探讨溶剂工程、添加剂工程、界面钝化等如何协同解决大面积薄膜的均匀性、缺陷控制及稳定性难题。最后, 对大面积钙钛矿光伏组件技术发展未来和产业化前景进行展望, 旨在为钙钛矿光伏技术的规模化应用提供参考。

## 关键词

钙钛矿; 太阳能电池; 大面积; 综述; 成膜工艺

## 1 引言

本文首先总结大面积钙钛矿组件常用的成膜工艺, 然后从材料体系、添加剂工程、溶剂工程以及界面钝化等方面阐述实现均匀大面积钙钛矿膜层的方法策略, 并展望未来高效钙钛矿组件的应用前景。

## 2 大面积钙钛矿组件的成膜工艺

### 2.1 器件结构

PSCs 有五大功能层组成: 衬底透明导电层、电子传输层 (electron transporting layer, ETL)、钙钛矿层、空穴传输层 (hole transporting layer) 和电极层。按各膜层受到太阳光照射的顺序划分, 可分为 n-i-p 正式和 p-i-n 反式结构,

其 n/p 分别代表 ETL/HTL, 其中反式结构中的 HTL 主要有 NiOx, PEDOT:PSS, PTAA 等, ETL 材料主要有 C60/SnOx/BCP/PCBM 等, 正式电池中 HTL 通常为 spiro-OMeTAD, ETL 则多为 SnOx 和 TiO<sub>2</sub>。早期的 PSCs 由于从染料敏化电池演化而来, 因此延续了其正式的电池结构。但在正式的电池的 ETL 中, TiO<sub>x</sub> 的制备工艺需要高温退火, SnO<sub>2</sub> 的制备则需要长时间的化学浴沉积 (CBD), 高性能的 HTL 材料 spiro-OMeTAD 价格高昂同时需要有机锂盐进行活化, 限制了大面积钙钛矿正式组件的发展<sup>[1-5]</sup>。

相比于正式 PSCs, 反式 PSCs 工艺更为简单, 常用的 HTL 材料 NiOx 可以通过旋涂或磁控溅射实现镀膜, PEDOT:PSS 和 PTAA 可以通过旋涂实现镀膜, 而 ETL 材料 C<sub>60</sub> 等则可以通过真空蒸镀的方式进行沉积, 大大简化了工艺流程并且提升了工艺的稳定性。此外, 近年来科研人员发现反式 PSCs 可以采用一种含有磷酸和咪唑基团的有机分子, 通过自组装形成单分子层 (Self Assemble Monolayer,

【作者简介】杨铁斌 (1997-), 男, 中国黑龙江宁安人, 博士, 从事钙钛矿太阳能电池研究。

SAM) 作为 HTL。SAM 材料具有高的空穴传输性能和内偶极矩, 能够实现界面处空穴和电子的定性传输, 大幅提升了反式 PSCs 的性能, 并在 2024 年后保持 PSCs 器件的效率记录。

## 2.2 可扩展的钙钛矿薄膜沉积工艺

PSCs 小器件的钙钛矿层通常采用一步旋涂法制备, 通过衬底高速旋转形成厚度均匀的钙钛矿湿膜, 随后经过热板退火使钙钛矿成核生长。经过十几年的发展, 在小尺寸器件 ( $0.05\text{-}1\text{cm}^2$ ) 中, 旋涂工艺已经可以保证钙钛矿高质量的结晶过程, 同时通过混合溶剂体系 (N,N 二甲基甲酰胺, DMF 和二甲基亚砜 DMSO)、添加剂工程 (甲基氯化铵, MACl) 控制结晶, 实现超过 27% 的电池效率。此外, 在旋涂过程中通过对转速、反溶剂添加时间的精细控制, 旋涂法也可扩展至  $5\text{x}5\text{cm}^2$  乃至  $10\text{x}10\text{cm}^2$  的钙钛矿小组件。然而, 随着衬底面积扩大, 旋涂过程中的“咖啡环”效应更加严重, 同时由于旋涂过程中 90% 的溶剂被浪费, 限制了其在大面积上的应用。

此外, 钙钛矿膜层还可以通过二步法或全真空法制备, 即先采用真空热蒸镀的方式制备钙钛矿层中的无机盐骨架碘化铅 ( $\text{PbI}_2$ ) 和卤化铯等, 再通过湿法涂布有机盐使无机骨架生长转化成钙钛矿膜层。在全真空法中, 有机盐层也通过真空蒸镀的形式通过相互扩散反应形成钙钛矿膜层。Huang 等人提出一种反向逐层沉积策略, 通过先蒸镀有机甲胺碘 (FAI) 再蒸镀无机前驱体 (碘化铯 ( $\text{CsI}$ ) / 氯化铅 ( $\text{PbCl}_2$ ) / 碘化铅 ( $\text{PbI}_2$ )) 来调控固相前驱体的互扩散。后续退火可显著增强界面接触、提升电荷提取效率, 并实现自上而下、垂直均一性优异的钙钛矿结晶。基于此, 制备出全热蒸发反式钙钛矿太阳能电池, 在  $0.066\text{ cm}^2$  活性面积下实现 25.19% 的光电转换效率,  $1\text{ cm}^2$  器件效率达 23.38%。未封装器件在最大功率点连续运行 1000 h 后, 仍保持初始效率的 95.2%。

大面积 PSCs 组件的钙钛矿层通常采用刮涂或狭缝涂布形成湿膜, 配合氮气风刀或真空闪蒸促进钙钛矿成核形成钙钛矿薄膜。这类方法工艺简单, 材料利用率高, 同时容易调节钙钛矿膜层的形貌和厚度。其中刮涂法通过刀头与基底间形成的狭缝, 将前驱体溶液以恒定的厚度涂布于移动的基底上。Zhu 等人通过引入“分子胶” (一种界面分子锚定剂, 三甲基氯化铵 (TMACl)), 降低  $\text{SnO}_2$  层界面处载流子符合, 采用刮刀涂布在环境空气中制备了孔径面积  $57.20\text{ cm}^2$  的组件, 实现了 21.60% 的认证效率, 并在 1500 小时最大功率点跟踪后保持了 93.25% 的初始效率。

狭缝涂布法中前驱体溶液则通过精密的狭缝头被泵出, 与衬底间建立半月板型液帘从而形成连续、均匀的湿膜。该技术更适用于高速、连续的大面积生产, 是显示行业中面板制造的标准工艺。Zhao 等人报道了使用狭缝涂布在  $30\text{ x }30\text{cm}^2$  乃至  $1\text{ x }2\text{m}^2$  的超大基底上制备均匀钙钛矿薄膜,

并获得了超过 20% 认证效率的组件。Xiao 等人则通过优化绿色溶剂体系 ( $\gamma$ -戊内酯/2-甲基四氢呋喃/二甲基亚砜), 结合边缘保护策略, 成功制造了  $7200\text{ cm}^2$  的商业尺度组件, 获得了 17.2% 的稳态认证效率, 并通过了全套 IEC 61215 可靠性测试。

综合来看, 采用二步法和全真空法工艺制备的钙钛矿膜层常具有较高的致密度和均匀度, 厚度控制精准, 工艺重复度高。但其原料利用率偏低, 在多源蒸镀过程中难以协同控制, 增加了工艺制备难度。同时在产业化过程中真空类设备成本和运营成本远高于涂布设备, 使得溶液法涂布成为当下大面积 PSCs 组件的首选工艺。但溶液法在干燥过程中, 由于表面张力梯度和马兰戈尼对流, 溶质易向边缘迁移, 导致薄膜中心与边缘厚度、成分不均。对钙钛矿前驱液的添加剂、溶剂工程, 以及风刀干燥和真空闪蒸过程中的成核与结晶动力学提出了新的要求。

## 3 大面积钙钛矿组件的工程策略

### 3.1 溶剂工程

区别于旋涂法中大量的溶剂在旋转过程中由于离心力的作用被去除, 涂布过程中全部的溶剂均保留在衬底表面形成前驱体的湿膜溶液, 这使得传统的 DMF/DMSO 混合溶剂体系不再使用。涂布采用的钙钛矿前驱体溶液既要满足钙钛矿前驱体材料的溶解性, 同时又要在风刀干燥或真空闪蒸的过程迅速挥发形成干膜。Chen 等人提出一种由 2-甲氧基乙醇 (2ME) /DMF/ 甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 组成的三元混合溶剂体系, 其中, 2ME (高挥发性、弱配位) 负责快速触发均匀成核, 抑制针孔; DMF 保证溶解; NMP (强配位、高沸点) 则通过与  $\text{PbI}_2$  形成稳定中间相, 拓宽加工窗口, 允许晶粒缓慢有序长大, 从而获得高质量大面积薄膜。基于此体系制备的反式组件分别在  $100.15\text{cm}^2$  和  $2123.8\text{cm}^2$  面积上实现了 18.73% 和 14.62% 的认证效率。

针对于 DMF 溶剂毒性问题, Xiao 等人采用低毒、高沸点、良好溶解性的  $\gamma$ -戊内酯 (GVL), 搭配高挥发性的 2-甲基四氢呋喃 (2-MeTHF) 共溶剂来调节结晶动力学。同时配合十二烷基三甲基氯化铵作为表面活性剂, 调节在长时间涂布过程中溶剂边缘易挥发的现象。在  $1017.5\text{cm}^2$  的组件上实现了 22.1% 的转化效率, 并在  $7200\text{cm}^2$  组件上取得了 17.2% 的认证效率, 并成功实现 IEC61215 的商用认证。

### 3.2 添加剂工程

添加剂作为钙钛矿前驱体溶液中调控钙钛矿薄膜质量的重要方法, 已经被广泛应用于从小面积到大面积的 PSCs 制备过程中。添加离子液体通常可以调节钙钛矿的结晶动力学, 而添加具有不同官能团的小分子通常可以钝化体相缺陷, 提高器件的光电性能<sup>[6]</sup>。

作为当前最常见的添加剂, MACl 被广泛的应用于钙钛矿前驱体溶液中, Kim 等人系统的分析了 MACl 在钙钛矿

薄膜成核过程中的作用,在结晶过程中 MACl 可以诱导中间相形成,进而促进钙钛矿活性相的形成。随着 MACl 含量增加,钙钛矿膜层的晶粒尺寸随之增大,膜表面粗糙度降低。形成能表明,与没有 Cl 的系统相比,Cl 在热力学上稳定了钙钛矿结构。Cl 的作用可以增强甲脒离子和碘离子的相互作用,这有助于提高钙钛矿结构的稳定性。Dou 等人开发了一种含乙二醇醚侧链的氯盐离子液体 (MEM-MIM-Cl),通过螯合未配位的  $Pb^{2+}$  形成中间相、调控钙钛矿结晶、稳定埋底界面,并显著提升了钙钛矿太阳能电池的效率和极端条件下的长期运行稳定性。基于 MEM-MIM-Cl 的器件实现了 25.9% 的转换效率,并在持续光照和  $90^{\circ}C$  热应力下 1500 小时后仍能保持 90% 的初始性能。

Huang 等人用还原型甲基胍离子替代部分铯离子或甲脒阳离子后,能够有效抑制碘化物的氧化反应,并增加碘化物离子的迁移障碍。可以有效抑制相分离现象,从而提高宽带隙钙钛矿太阳能电池的稳定性。此外,胍基团通过 Pb-N 键与材料中的缺陷结合,起到了良好的钝化作用,开路电压损失仅低至 0.37V。在小面积器件上实现了 23.3% 的转换效率,制作的微型模组也展现了 19.8% 的转换效率。

### 3.3 界面工程

界面是载流子提取的关键区域,也是离子迁移、非辐射复合和降解的主要发生地。大面积组件的界面工程需具备均匀性、稳定性和可扩展性。

钙钛矿电池上界面通常可以通过多种长链铵盐小分子进行钝化,从而形成二维/三维钙钛矿异质结结构,对上界面能级进行调控,钝化表面缺陷位点的同时促进电荷的传输。

如何修饰钙钛矿电池的埋底界面是近年来受到广泛关注的话题。在反式钙钛矿电池中,SAM 材料如甲基 4-磷酸吡啶 (Me-4PACz) 因超薄、能级可调等,已成为小面积器件不可获取的材料。然而由于其超薄特质,使得在大面积制备过程的均匀性通常较差。为此,Zhao 等人开发了一种“SAM-in-matrix”策略,通过电增强锚定策略或将其嵌入稳定基质(如三(五氟苯基)硼烷,BCF),显著增强了 SAM 与基底 (ITO/FTO/ $NiO_x$ ) 的结合力与覆盖均匀性,提升了界面稳定性与大面积重复性。制备的  $2m^2$  级大面积组件取得了 20.26% 的认证效率。

而在正式大面积钙钛矿组件中,HTL 层  $SnO_2$  的分散性和均匀度同样是提升组件性能的关键。Huang 等人将聚丙烯酸引入  $SnO_2$  纳米晶体墨水中,改善了纳米晶体的分散性并减缓了溶剂的蒸发速度,从而使制备的电子传输层具有理想的覆盖率。同时,聚丙烯酸还优化了界面结构,提升了电荷传输效率并抑制了非辐射复合现象。经过改性处理后的柔性器件具有 22.46% 的转换效率;在经过 3000 次弯曲测试后,其效率仍保持初始值的 89.3%;而在储存 200 小时后,其效率仍为 92.4%。尺寸为  $30 \times 30cm^2$  的柔性模块的转换效率达到了 16.40%。

## 4 总结与展望

PSCs 目前已进入产业化快速发展的时期,大面积钙钛矿光伏组件的研发已从早期的简单工艺放大,进入以解决特定科学问题为导向的精细工程学阶段。本文回顾了大面积钙钛矿组件制备工艺中针对钙钛矿膜层开发的最新进展,主要得出以下结论。(1) 狭缝涂布因其较高的工艺稳定性和成本,已经成为大面积和产品级组件钙钛矿层制备工艺的首选。

(2) 制备低缺陷密度和高质量的钙钛矿薄膜的关键在于前驱体溶液的调控,通过溶剂/添加剂工程精准调控结晶动力学和成核窗口,实现高效的钙钛矿组件。(3) 大面积钙钛矿薄膜同样需要界面钝化实现载流子的有效传输,同时减少界面处的复合损失。

大面积钙钛矿组件的产业化还面临以下挑战:(1) 目前,小面积电池效率 > 中型迷你模块效率 > 超大组件效率的趋势依然明显。随着面积放大,光电流损失尤为显著。如何以可接受的成本代价,将 > 25% 的实验室电池效率几乎无损地放大到 >  $1m^2$  的组件上,是最大的工程科学难题。

(2) 实验室加速老化测试(如 ISOS 系列)与真实户外 25 年以上运行条件的等效性仍存疑问。在多样化的气候带(高温高湿、干热、寒冻、紫外辐射强烈等)进行长期、大批量的户外实证,收集真实世界的衰减数据,是目前商用组件需要解决的问题。(3) 高纯度、低成本的钙钛矿前驱体材料(如甲脒盐、铯盐)、专用添加剂、封装材料的规模化供应链尚未形成。此外,组件性能的测试标准、衰减率的评估方法、乃至含铅产品的安全标准与回收流程,都急需产业界与标准组织共同制定。

### 参考文献

- [1] KIRCHARTZ T, YAN G, YUAN Y, et al. The state of the art in photovoltaic materials and device research[J/OL]. Nature Reviews Materials, 2025, 10(5): 335-354. DOI:10.1038/s41578-025-00784-4.
- [2] KIM J Y, LEE J W, JUNG H S, et al. High-Efficiency Perovskite Solar Cells[J/OL]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7867-7918. DOI:10.1021/acs.chemrev.0c00107.
- [3] HAN J, PARK K, TAN S, et al. Perovskite solar cells[J/OL]. Nature Reviews Methods Primers, 2025, 5(1): 3. DOI:10.1038/s43586-024-00373-9.
- [4] JIANG Q, ZHU K. Rapid advances enabling high-performance inverted perovskite solar cells[J/OL]. Nature Reviews Materials, 2024, 9(6): 399-419. DOI:10.1038/s41578-024-00678-x.
- [5] 彭飞, 白建明, 于越, 等. 高效柔性钙钛矿太阳能电池研究[J/OL]. 太阳能学报, 2024, 45(4): 116-121. DOI:10.19912/j.0254-0096.tynxb.2023-2008.
- [6] 曾雨熙, 陈建林, 田俏俏, 等. 钙钛矿太阳能电池的离子液体添加剂工程[J/OL]. 太阳能学报, 2024, 45(4): 72-84. DOI:10.19912/j.0254-0096.tynxb.2023-1398.