

浅谈钙钛矿太阳能电池的发展前景

刘子丹 钟尚恒 (广州城市职业学院, 广东 广州 510405)

摘要: 在全球碳中和的背景下, 能源结构转型正在加速, 其中光伏发电产业发展势头迅猛、发展潜力巨大。与传统硅太阳能电池相对的钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 因其制备简单、材料方便获得、理论效率高、材料可设计等优势, 在短短 14 年间, 发展迅速, 众多企业纷纷转入钙钛矿太阳能电池行业。文章首先从政策和全球需求上阐述光伏行业的市场空间, 然后分析钙钛矿太阳能电池的独有优势, 分析其面临的问题, 目前科研上的解决措施, 目前的新兴企业进行研讨, 最后对其产业化进程未来需要面对的问题进行总结和就其光明的未来提出展望

关键词: 光伏; 钙钛矿太阳能电池; 发展

0 引言

开发和探索可再生能源 (例如太阳能) 替代不可再生能源, 已成为各国政府共同发展方向, 中国为实现 2030 年的碳达峰、2060 年碳中和目标势必需要做到节能减排。新型钙钛矿太阳能电池如何才能抓住市场需求, 被市场接受, 在此背景下, 钙钛矿材料不仅需要利用自己的天然优势, 更重要的是克服制约商业化进程的稳定性问题, 以及未来需要面临的大面积和环境污染问题。

1 光伏行业现状

越来越多的国家积极出台促进可再生能源产业发展的政策措施, 绿色能源产业前景广阔。国际能源署发布的《2021 年世界能源展望》报告显示风能和太阳能等可再生能源正在以二十年来最快的速度增长, 这意味着产业发展势头迅猛, 发展潜力巨大。

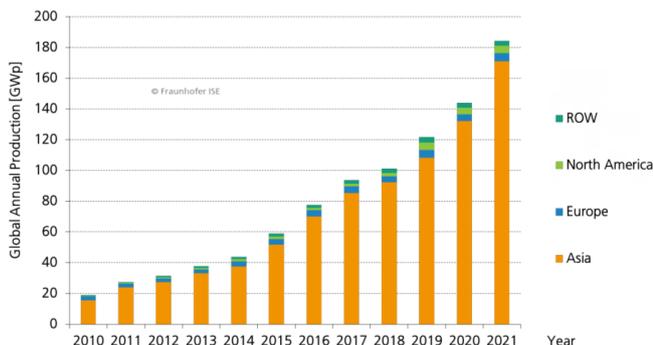


图1 各区域光伏组件年产量

太阳能是最清洁、最丰富的可再生能源。利用太阳能发电的方式主要有两种, 分别为光伏发电、聚光太阳能热发电, 其中光伏发电是利用半导体异质结的光生电子效应而产生直流电的一种技术。根据截止到2022年7月31日的最新统计数据, 2010年, 全

球 82% 的光伏组件在亚洲生产, 到 2021 年, 全球光伏组件总产量的 93% 左右都是在亚洲生产, 其中中国 (大陆) 约为 138GWP, 占全球产量的 75%, 在这十一年中, 年产量增加了 9.7 倍 (图 1)。

截至 2021 年底, 光伏发电系统累计安装总量约为 850GWP (包括离网光伏发电系统), 其中中国占据了安装总量的 37%, 位居第一, 其次是欧洲, 占据安装总量的 15% (图 2)。可见太阳能的开发利用将促进中国能源的高质量发展, 为中国实现 2030 年的碳达峰、2060 年碳中和目标和建设现代化经济体系提供了有利的保障, 光伏器件市场一片欣欣向荣。

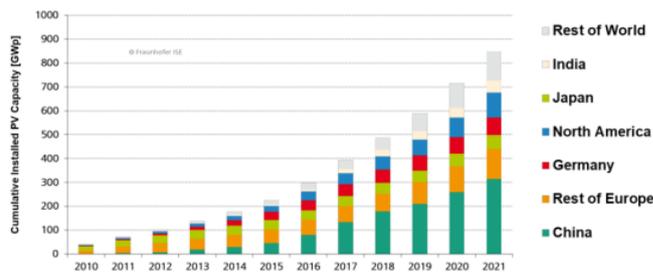


图2 全球累计光伏发电安装总量

2 新型钙钛矿太阳能

PSCs 是利用钙钛矿结构材料作为吸光材料的太阳能电池, 属于第三代太阳能电池, 自 Miyasaka 等人 2009 年首次报道钙钛矿太阳能电池 (PSC) 以来, PSC 的功率转换效率 (PCE) 从 3.8% 上升到如今的 26.1% (单结 PSCs 理论转化效率可达 33%) 这是其他太阳能电池不曾出现的增长速度。不仅如此, 钙钛矿太阳能电池还能与晶体硅电池做叠层器件, 还可以吸收 800nm 以上的光, 从而可进一步提升光电转换效率, 理论上其叠层器件的效率可以至 43%。

另外, 钙钛矿太阳能电池可溶液加工, 与传统晶

硅（硅料、硅片、电池片、组件）产业链相比，其环节大幅简化，具低成本优势，原材料到组件仅需 40 多分钟且在单一工厂内即可加工为组件，PSCs 产业链显著缩短，而晶硅电池在四个不同工厂内分别加工硅料、硅片、电池、组件，此过程需要至少耗时 3 天。最后，其还具有质量轻和厚度小以及柔性大的特点，与建筑、可穿戴式发电器件可集成在一起，极大拓宽了应用场景。

3 钙钛矿太阳能电池面临的关键问题

由于钙钛矿材料本身的离子特性以及结构，在温度、湿度较高的环境下钙钛矿材料容易挥发，晶格易被破坏，因此其稳定性问题一定程度上制约其发展，得益于本身其材料的可设计性，因此相关的应对方法也应运而生，如：维度调控、应变工程、晶体形貌调控、缺陷钝化方法、采用特定的封装技术、原位交联策略、采用碳电极等。另外在未来商业进程中大面积制备和环境风险也需要关注。

4 稳定性解决措施

在众多稳定性方法下，维度工程和原位交联措施具有突出的效果，以下分别进行探讨。

4.1 维度工程

从提升钙钛矿器件来看，低维的尤其是 2D 的钙钛矿引起了很大的关注。通过引入大的铵离子进入 3D 钙钛矿以形成 2D 钙钛矿结构。R-NH³⁺ 有机胺具有高疏水性、合适的取向和聚集特性，因而得以防止水与钙钛矿直接接触，然而，介质限制和量子限制效应将导致较低的载流子迁移 / 扩散率，这将极大地阻碍 2D PSCs 的光伏性能。维度调控则是利用 3D 钙钛矿的高效载流子传输效应和 2D 钙钛矿的稳定性优势，得到高效和稳定的钙钛矿太阳能电池。

维度调控有以下几个作用：第一、2D 钙钛矿可以提供疏水界面阻隔薄膜与大气环境中水的直接接触，提升器件的湿度稳定性。第二、2D 钙钛矿的有机间隔离子可以钝化晶界和表面的深能级缺陷。第三、通过形成 2D/3D 异质结，其能级排列更加适宜，有利于载流子的传输以及抑制非辐射复合。第四、2D 钙钛矿可作为模板控制结晶生长稳定相位。

4.2 应变工程

在钙钛矿薄膜沉积过程中会形成残余应变和应力，研究表明，钙钛矿薄膜中存在的内部拉伸应力通常会对 PSCs 的稳定性和性能产生不利影响。为了缓解残余应力，它一般包括内部缓解晶格应变和外部引

入压缩应变两种方式。首先，由于热膨胀系数的一致，退火温度和残余应力直接相关，所以可以通过退火过程降低多余的应力。其次，可以通过引入外部压缩应变来补偿残余拉伸应变。其中外延生长，在钙钛矿薄膜的形成过程中引入压缩应变取得了较好的效果，通过引进交联剂调整应变和结晶的方法，在钙钛矿薄膜结晶过程中添加交联剂三甲基丙烷三丙烯酸酯（TMTA），在钙钛矿生长过程中，与 TMTA 分子结合的晶核相互交联，从而平衡了晶体的整体热膨胀，分子交联压缩也将相邻的小钙钛矿颗粒“拉”在一起，促进它们合并成较大的钙钛矿颗粒。第三，也可通过引入外来离子来释放不利的残余应变。

总而言之，A/B/X 离子的加入可以释放局部应变，减少晶格缺陷的形成，外加压缩应变的引入可以降低残余拉伸应变稳定 FAPbI₃ 钙钛矿结构，然而因为钙钛矿薄膜的应变物理特性是很复杂的，目前还没有好的办法平衡应变引发的相稳定和缺陷形成问题。

4.3 聚合物有机材料原位交联策略

在早期的研究中，通过添加聚（4-乙烯基吡啶）起到钝化和交联双重作用兼备，从而提高器件的性能和湿度稳定性。在 FA_{0.85}CS_{0.15}PbI₃ 前驱体中添加原硅酸四乙酯（TEOS）和水，控制水解时间和 TEOS 含量将水解过程与 FA 基钙钛矿的溶液结晶相结合，形成了一种新的薄膜结构，单个钙钛矿颗粒被原位形成的无定形纳米级二氧化硅层包裹，晶界处形成保护层。Zhu 等人在 FA_{0.85}MA_{0.15}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 体系中也巧妙地使用 TEOS，由于 TEOS 的聚合程度影响薄膜的结晶，他们利用反溶剂辅助添加的方式，将 TEOS 加入反溶剂甲苯。

值得注意的是，他们所使用的甲苯为分析纯级别而不是无水级，分析纯的甲苯中含有的少量水引发了 TEOS 单体的水解，TEOS 的水解和缩聚与钙钛矿结晶同步发生，最终所制备的 p-i-n 型倒置器件获得了 21.5% 的效率，更重要的是，PSCs 的效率在光照 5200h 后仍保持在初始效率的 80% 以上。同时，聚合物也被用作异质成核位点或模板来控制晶体成核和生长，从而诱导高质量钙钛矿薄膜的形成。

但是在某些情况下，由于聚合物和 PbI₂ 之间的相互作用相对较强，钙钛矿前体溶液中会发生沉淀，这可能会导致成核位点的增加以及晶粒尺寸的减小，使得效果不理想，也使得形成均匀的聚合物掺杂钙钛矿薄膜具有挑战性。因此，另一种制造含聚合物 PSCs

的方法是将聚合物单体引入钙钛矿前体溶液中，然后在钙钛矿薄膜固化期间或之后触发原位聚合。如在 PbI_2 溶液中加入单体衣康酸二酯 (DI) 以辅助晶粒生长。在第一步 PbI_2 薄膜的退火过程中单体在引发剂的作用下自聚合，体积较大的聚合物位于晶界处，而不掺入晶格。由于 PbI_2 和形成的聚合物之间存在强相互作用，在第二步加入 FAI 的反应过程中形成钙钛矿晶体的能量势垒增大，从而减缓了结晶速度，这有助于改善形态并使得晶粒尺寸从 $0.75\ \mu\text{m}$ 扩大到 $1.25\ \mu\text{m}$ ，基于 DI 优化后的器件实现了 23% 的 PCE 且具有出色的稳定性。

通过在一部沉积过程中将可交联的有机小分子添加剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMTA) 引入钙钛矿前驱体中，同时在钙钛矿/PCBM 界面引进 TMTA，抑制离子向电极扩散。钙钛矿层中的 TMTA 经热处理后原位交联形成坚固的连续网络聚合物，抑制了离子沿晶界的迁移，而钙钛矿/PCBM 界面上的 TMTA 则阻碍了离子向电极的扩散，从而增强聚合物/钙钛矿薄膜的耐热、耐水和耐光性能。因此，上述中性有机材料的引入在提高 PSCs 的稳定性和效率方面具有很大的潜力。本土钙钛矿太阳能电池生产厂商效率不断突破，已纷纷布局中试线，产业化进程正快速推进。

5 钙钛矿行业发展趋势

PSCs 主要设备厂商为、捷佳伟创、杰普特、晟成光伏、德沪涂膜、迈为股份陆续收获设备订单。PSCs 生产主要厂商是纤纳光电、协鑫光电、极电光能均已完成超亿元融资，纤纳光电七次刷新小组件世界纪录，协鑫光电已投建全球首条 100MW 大面积组件中试线，极电光能也已开始建设 150MW 试验线，产业化发展欣欣向荣。

6 总结和展望

钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 被誉为“光伏领域的新希望”，因其材料易得、制备简单、理论效率高等优势迅猛发展，受到全世界的关注。同时，因为光伏行业发展空间大，一大批企业瞄准了新型钙钛矿太阳能电池行业。

但是钙钛矿太阳能电池除了稳定性制约了其发展外，针对钙钛矿太阳能电池的产业化，大面积制备问题和含铅钙钛矿对环境的污染风险也值得被关注，另外，随着产业结构升级，钙钛矿太阳能电池有望进一步扩展市场，是未来汽车用太阳贴膜、光伏建筑一体化、电动汽车移动发电电源的新选择。

参考文献:

- [1]IEA (International Energy Agency),World Energy Outlook,IEA,Paris,2021.<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>.
- [2]IEA (International Energy Agency),World Energy Outlook,IEA,Paris,2020.<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>.
- [3]Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. Photovoltaics Report 2022.<https://www.ise.fraunhofer.de/>.
- [4]NREL.Best Research-Cell Efficiency Chart.<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5]Zhao Y.,Wei J.,Li H.,et al.A Polymer Scaffold for Self-Healing Perovskite Solar Cells [J].Nature Communications,2016,7(1): 10228.
- [6]Zuo L.,Guo H.,Dequillettes D.W.,et al.Polymer-Modified Halide Perovskite Films for Efficient and Stable Planar Heterojunction Solar Cells [J].Science Advances,2017,3(8): 1700106-1700116.
- [7]Liu T.,Zhou Y.,Li Z.,et al.Stable Formamidinium-Based Perovskite Solar Cells via In Situ Grain Encapsulation [J].Advanced Energy Materials,2018,8(22): 1800232-1800242.
- [8]Bai Y.,Lin Y.,Ren L.,et al.Oligomeric Silica-Wrapped Perovskites Enable Synchronous Defect Passivation and Grain Stabilization for Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics [J].ACE Energy Letters,2019,4(6): 1231-1240.
- [9] Zuo L.,Guo H.,deQuillettes D.W.,et al.Polymer-Modified Halide Perovskite Films for Efficient and Stable Planar Heterojunction Solar Cells [J].Science Advances,2017,3(8): 1700106.
- [10] Zhao Y.,Zhu P.,Wang M.,et al.A Polymerization-Assisted Grain Growth Strategy for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells [J].Advanced Materials,2020,32(17): 1907769-1907776.

作者简介:

刘子丹 (1995-)，女，汉族，湖南邵东人，学历研究生，讲师，研究方向为光电材料与光伏器件。

基金项目：广州城市职业学院校级教科研项目“卤化提纯铅废料对光伏器件活性层影响研究”（编号：KYQN2023008）