

推动倒置钙钛矿太阳能电池快速发展的关键技术

王太钰

福建师范大学, 福建 福州 350001

摘要: 倒置钙钛矿太阳能电池因其高效率、高稳定性和工艺兼容性, 成为钙钛矿光伏技术迈向商业化的核心方向。本综述系统总结了推动 IPSCs 快速发展的关键技术进展, 重点聚焦于钙钛矿组分工程与界面工程的创新突破。钙钛矿组分工程: 通过多元组分调控 (如 FA/Cs 基钙钛矿), 将带隙优化至 1.54 - 1.56 eV, 效率突破 27%。然而, 窄带隙 FAPbI₃ (1.52 eV) 在倒置结构中效率仍落后于正式结构 (26.4%), 需进一步解决结晶工艺问题。表界面钝化: 采用双功能分子 (如 FeTe₂、3MTPAI/PDAL₂) 钝化缺陷并调控界面偶极, 实现认证效率 >26%, 器件稳定性显著提升。在埋底界面优化方面, 众多研究人员开发自组装单分子层 (SAMs) 及杂化策略 (如 NiO_x/SAMs), 通过化学键合与能级匹配抑制非辐射复合。IPSCs 在叠层/柔性器件适配性、低迟滞效应及工艺简化方面展现独特优势, 但需攻克大面积均匀性、湿热稳定性及低成本制备等瓶颈。未来研究需聚焦多功能界面材料设计、原位表征技术及跨学科协同创新, 推动钙钛矿光伏从实验室迈向产业化。

关键词: 倒置钙钛矿太阳能电池; 界面工程; 组分工程; 自组装单分子层

在全球能源结构转型的背景下, 开发环境友好的可再生能源体系已成为国际科研界的核心议题。太阳能技术凭借其资源无限性、运行零排放及经济性优势, 被视为替代传统化石能源的关键方向。在众多太阳能利用技术中, 光伏发电系统因其清洁性、安全性及规模化应用潜力而备受关注。钙钛矿材料因其独特的晶体结构 (ABX₃ 型) 和卓越的光电性能, 近年来成为光电子领域的研究热点。钙钛矿材料因其具备的长载流子扩散能力和低激子束缚能特性可以制备成正置和倒置钙钛矿太阳能电池。其中倒置钙钛矿太阳能电池的光电转换效率 (PCE) 在近些年发展十分迅速, 已然超过正式钙钛矿电池。到目前为止, 倒置钙钛矿太阳能电池的 PCE 还在进一步提高, 器件界面的优化极其显著。在这篇综述中, 我简单总结了利用表界面钝化工程、埋底界面钝化工程和组分工程提升倒置钙钛矿太阳能电池的关键进展。

1 钙钛矿组分工程

钙钛矿材料因其带隙可调的特性, 在光伏器件和 LED 器件的应用极其广泛。铅基钙钛矿材料的带隙宽度在 1.5eV-1.7eV 范围内, 根据 S-Q 极限理论, 在这个范围内带隙宽度越小, 能够获得的光电转换效率就越高。倒置钙钛矿太阳能电池的快速发展伴随着钙钛矿材料的组分工程。研究初期, 科研人员主要关注易于制备的 1.68eV 的 MAPbI₃ 钙钛矿, 逐渐发现该钙钛矿中存在的甲胺存在光热稳定性差等问题。研究人员将主要的关注对象转移至 1.56-1.6eV 的 MA_xFA_yCs_{1-x-y}PbI₂Br_{3-2z} 的多元组分, 在此期间逐步实现了超过 25% 的 PCE。但多元组分的制备工艺复杂和离子迁移问题, 不利于其规模化生产。目前, 为了进一步提高倒置钙钛矿太阳能电池的效率及稳定性, 1.54eV 的 FA_xCs_{1-x}PbI₃ 和 Cs_{0.05}FA_{0.9}MA_{0.05}PbI₃ 钙钛矿材料成为了研究热点, 基于此类钙钛矿材料众多科研人员已经实现了超过 26% 的 PCE。有趣的是,

1.52 eV 的 FAPbI_3 倒置钙钛矿太阳能电池的光电转换效率迟迟未能超过 26%，但基于正式结构的 FAPbI_3 钙钛矿太阳能电池已然实现了 26.4% 的 PCE。总之，为了进一步实现商业化，研究人员将会继续降低带隙宽度的同时简化制备工艺。

2. 倒置钙钛矿太阳电池的界面工程

2013 年首次报道了倒置钙钛矿太阳能电池 (IPSCs)，其结构为 ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/PCBM/BCP/Al。尽管此时器件的能量转换效率 (PCE) 仅为 3.9%，但钙钛矿与 PCBM 界面形成的平面异质结对电荷分离与提取具有显著效果，为后续研究奠定了基础。研究表明，当前绝大多数高效率 IPSCs (PCE 突破性提升) 的实现均依赖于界面工程，尤其是钙钛矿/电荷传输层 (CTL) 界面的优化。当阳光照射到钙钛矿太阳能电池 (PSC) 或倒置钙钛矿太阳能电池 (IPSC) 时，钙钛矿吸收层会生成电子-空穴对 (即激子)。这些激子在电荷传输层界面处解离：电子跃迁至激发态，迁移至电子传输层 (ETL)，最终传输到阴极；而空穴则通过空穴传输层 (HTL) 传输至阳极。由此可见，电子传输层/钙钛矿层、钙钛矿层/空穴传输层等关键界面直接影响载流子的动力学行为。在异质界面处实现能级匹配对载流子的高效注入与复合至关重要，这能有效降低载流子传输过程中的能垒，从而减少能量损失。

2.1 倒置钙钛矿太阳能电池的表界面钝化工程

在倒置钙钛矿太阳能电池 (IPSCs) 中，电子传输层 (ETL) 是负责将钙钛矿层中光生电子传输至对应接触电极的关键组成部分。富勒烯 (C60) 及其衍生物 (如 PCBM、PC70BM) 因其高迁移率、高效的电子提取能力及空穴阻挡特性被广泛应用于 IPSCs 中。然而，钙钛矿层与 ETL 之间的兼容性较差，导致能级对齐不一致、界面反应不良等问题。为构建高性能

ETL 层，需通过界面工程进行优化，包括对 ETL 层的表面修饰与形貌调控，以及异质界面间功能层的设计。倒置钙钛矿太阳能电池的钙钛矿层表面与电子传输层间的界面存在离子缺陷和能级失配导致严重的非辐射复合。非辐射复合进而导致严重的能量损失，极大地影响器件的 V_{oc} 和 FF。2018 年，Dieter Neher 等提出通过时间分辨荧光光谱测试 (TRPL) 来分析钙钛矿层与传输层界面的非辐射复合造成了 V_{oc} 损失的可能原因。并通过计算准费米能级分裂 (QFLS) 验证了优化钙钛矿层与电荷传输层之间界面性质是提升开路电压及光电转换性能的重要策略。

2022 年，朱宗龙团队引入有机金属化合物 FcTc_2 (二茂铁基双噻吩-2-羧酸酯) 作为界面功能化材料，优化了界面缺陷导致的非辐射复合与离子迁移。首先通过 FcTc_2 羧酸基团与钙钛矿表面 Pb^{2+} 形成强 Pb-O 键 (键长 2.65 Å)，钝化表面缺陷。并且通过富电子的二茂铁单元加速界面电子转移，降低接触电势差 (CPD 降低 50 mV)。同时抑制 MA^+ 和 I^- 的挥发与迁移，维持表面组分均匀性，实现了倒置钙钛矿太阳能电池器件 PCE 达 25.0% (认证效率 24.3%)，为当时倒置 PSCs 最高记录。在长期稳定性方面也实现了未封装器件在最大功率点 (MPP) 连续光照 1500 小时后，效率保持 >98% 和通过 IEC61215:2016 标准，T95 寿命 >1000 小时^[1]。2023 年，Sargent 团队提出双分子协同表面钝化策略 (DMPP)，结合硫代甲基分子 (3MTPAI) 和二铵分子 (PDAI₂) 两种功能分子。通过 3MTPAI 的硫-铅 (S-Pb) 配位键和氢键钝化表面缺陷 (如碘空位)，抑制化学复合。通过 PDAI₂ 表面偶极效应排斥界面处的少数载流子 (空穴)，减少场效应诱导的复合。实现了化学钝化 (3MTPAI) 与场效应钝化 (PDAI₂) 互不干扰，分别解决缺陷复合和界面载流子复合问题。单结反式 PSCs 的认证准稳态效率 (QSS) 达 25.1% (快速扫描效

率 25.9%)，为当时反式结构最高记录^[2]。2024 年，Sargent 团体再次提出了双位点结合配体 4Cl-BZS (4-氯苯磺酸钠) 表面钝化策略。4Cl-BZS 的苯磺酸基团以平行于钙钛矿表面的方式结合相邻两个 Pb^{2+} 缺陷位点，减少垂直钝化导致的界面电阻。通过 Cl 取代基增强配体与 Pb^{2+} 的结合能，抑制表面缺陷。该策略优化了钙钛矿与电子传输层间的能级排列，降低钙钛矿与 C_{60} 的导带偏移，提升电子提取效率。实现了单结反式 PSCs 的认证准稳态效率 (QSS) 达 26.15%，封装器件在 85° C 暗态存储 1500 小时后效率保持 95% 和 65° C 连续光照下最大功率点追踪 (MPP) 1200 小时，效率保持 95%^[3]。

倒置钙钛矿太阳能电池中，钙钛矿表面钝化工程的不断优化使得器件的 PCE 不断提高，目前诸多认证效率与稳定性数据达到商业化门槛，为钙钛矿光伏的规模化应用提供了关键技术路径。

2.2 倒置钙钛矿太阳能电池的埋底界面工程

倒置钙钛矿太阳能电池的埋底界面工程也是实现 PCE 井喷式发展的主要推力。空穴传输层 (HTL) / 钙钛矿层界面的空穴提取与载流子复合过程直接影响器件的性能。当前针对该界面的研究主要集中在效率、稳定性或二者的协同提升上。效率主要与 HTL 材料的空穴迁移率以及钙钛矿层与 HTL 的界面接触质量相关。更重要的是，HTL 还会影响钙钛矿薄膜的形貌。目前常用的 HTL 材料主要有三种：双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺 (PTAA)、PEDOT:PSS 和无机 NiO_x 。它们各有优缺点，均非理想的 HTL 材料，尤其是有机材料的高成本不利于大规模商业化制备。这些材料在制备反式结构钙钛矿太阳能电池中存在的问题，具体如下：

1) PEDOT:PSS 的溶液呈酸性会改变钙钛矿溶液，抑制晶体的垂直分布。

2) PTAA 作为聚合物，对钙钛矿前驱体溶

液浸润性较差，降低其覆盖率。

3) NiO_x 中大量的 Ni^{2+} 空位缺陷作为复合中心造成严重的能量损失。

近年来，国内外多个研究团队不断提出新型空穴传输材料来提升倒置钙钛矿太阳能电池的效率。2019 年，Steve Albrecht 等基于咔唑 (carbazole) 主体和膦酸 (phosphonic acid) 锚定基团，可在氧化物表面形成致密单层，具有自组装特性。通过紫外光电子能谱 (UPS) 和光致发光 (PL) 分析，证实 2PACz 的 HOMO 能级与钙钛矿价带顶 (VBM) 高度匹配，界面非辐射复合极低。相比传统聚合物材料 PTAA，SAM 材料 (尤其是 2PACz) 实现了更高的开路电压 (VOC 达 1.19 V) 和效率 (最高认证效率 20.44%)，且无需添加剂或掺杂^[4]。2023 年，吴永真团队提出两亲性分子空穴传输材料应用 MPA-CPA 在倒置钙钛矿太阳能电池中，通过减少埋藏界面缺陷实现了创纪录的 25.4% 认证效率^[5]。其中 MPA-CPA 分子包含疏水的甲氧基三苯胺 (MPA) 空穴提取基团和亲水的氰基乙烯基磷酸 (CPA) 锚定基团，兼具超润湿性和界面钝化能力。CPA 基团中的氰基 (-CN) 和磷酸基团 (- PO_3H_2) 与钙钛矿中的铅 (Pb) 形成化学键 (Pb-N 和 Pb-O)，有效钝化深能级缺陷 (如间隙铅 Pb_i 和铅-碘反位缺陷 Pb_i)，减少非辐射复合。MPA-CPA 通过分子设计实现了界面润湿性、缺陷钝化和能级匹配的协同优化，推动了倒置钙钛矿电池效率的突破。同年，何祝兵等提出的挤出工艺，在氯苯 (CB) 萃取结晶过程中，DMAcPA 分子被挤出至钙钛矿晶界和底部界面，形成均匀钝化层，无需预沉积空穴传输层 (HTL)，实现了工艺的简化。基于二甲基吡啶 (Acridine) 的分子设计，结合溴取代基 (Br) 增强空穴传输能力，磷酰基 (- PO_3H_2) 作为锚定基团与钙钛矿中的铅 (Pb) 形成稳定配位键，同时甲基 (- CH_3) 提供空间位阻，抑制分子聚集。磷酰基和氰基 (-CN) 协同钝化钙钛矿的深能级缺陷 (如 Pb 间隙和

MA₃ 反位缺陷), 降低非辐射复合^[6]。该研究通过分子设计与自组装机理, 实现了无 HTL 的高效倒置钙钛矿电池, 为钙钛矿光伏的工业化提供了新思路。

无机材料 NiO_x 作为空穴传输层被诸多研究人员广泛关注, 钙钛矿前驱体溶液在 NiO_x 层表面沉积覆盖率高, NiO_x 与钙钛矿的能级匹配, 但依然存在着 Ni²⁺的空位缺陷问题和 Ni³⁺与钙钛矿层的不良化学反应, 造成严重的非辐射复合, 进而影响器件的 Voc 和 FF。2013 年, Malinkiewicz 等人在空穴传输层 (HTL) 与钙钛矿层之间插入中间层, 以改善钙钛矿与 PEDOT:PSS 界面处的电荷复合问题。此后, 研究者尝试采用有机材料 (如导电聚合物)、无机材料 (如金属氧化物) 及自组装单分子层 (SAMs) 作为中间层, 进一步优化钙钛矿/HTL 界面, 从而提升空穴传输效率并改善界面接触质量。研究人员利用 SAM 分子在氧化物薄膜表明自组装分子层的特性, 将 SAM 分子同 NiO_x 结合组建空穴传输层。2023 年, 游经碧团队提出通过添加 H₂O₂ 处理 NiO_x 纳米颗粒, 抑制了颗粒聚集, 使其平均尺寸从 12 nm 降至 9 nm, 分散更均匀。均匀的 NiO_x 层促进了 SAM 的致密覆盖, 减少了界面缺陷, 降低了接触角 (从 39.8° 降至 20.6°), 改善了钙钛矿前驱体的润湿性, 优化的能级对齐 (SAM 的 HOMO 与钙钛矿的价带匹配) 和导电性提升, 显著减少了界面复合, 电荷提取效率提高。该研究为解决倒置 PSCs 中空穴传输层的瓶颈问题提供了新策略, 通过材料界面工程实现了认证效率达 25.2% 以及在 50° C 持续光照 1000 小时后保持 85.4% 初始效率, 85° C 加速老化 500 小时后保持 85.1% 的稳定性^[7]。2024 年, 陈炜团队提出提出分子杂化策略, 将 Me-4PACz 与多羧酸芳香分子 (如 4, 4', 4'-硝基三苯甲酸, NA) 共组装形成混合 SAMs (NA-Me), 通过 NA 的 π-π 相互作用和氢键增强 SAM 层均匀性抑制 Me-4PACz 聚集, 以及 NA 的羧酸基团提升钙

钛矿前驱体在基底上的润湿性 (接触角降低), 减少纳米孔洞, Me-4PACz 的 π 环与钙钛矿表面缺陷 (如 Pb 空位) 结合, 降低非辐射复合。基于分子杂化策略实现认证稳态效率达 26.54%, 65° C 持续光照 2,400 小时后, 效率保持 96.1% 和 85° C/85% 湿度老化 500 小时后, 效率保持 97.4% 的稳定性^[8]。

3. 商业化潜力和未来挑战

近年来, 倒置钙钛矿太阳能电池 (IPSCs) 在效率和速度上已与传统 n-i-p 结构钙钛矿电池 (PSCs) 并驾齐驱。研究界普遍认为, IPSCs 在器件制造简易性、高稳定性、可忽略的迟滞效应以及叠层/柔性电池的完美匹配性方面展现出独特潜力。通过对比以往研究, 我们发现针对界面设计的创新每次都能大幅提升 IPSCs 的性能。然而, 仅通过调整钙钛矿自身组分无法完全解决界面问题, 需引入界面功能材料以部分优化界面特性。

随着对界面机制的深入理解及界面定制方法的不断探索, 界面工程有望推动高效稳定的 PSCs 进一步逼近商业化应用。目前, 优化界面的研究聚焦于以下方向:

- 1) 界面功能材料创新: 开发兼具钝化缺陷、调控能级、抑制离子迁移的多功能分子, 探索低成本、高稳定性的无机/有机杂化界面层。
- 2) 大面积制备工艺兼容性: 设计适用于卷对卷 (R2R) 工艺的界面工程策略, 确保大面积器件均匀性
- 3) 稳定性强化: 抑制界面化学反应 (如 NiO_x 与钙钛矿的氧化还原反应) 和离子迁移 (如 I⁻、MA⁺)

总结

倒置钙钛矿太阳能电池通过组分与界面工程的协同优化, 已在效率与稳定性上取得里程碑式进展。未来需进一步攻克材料、工艺及规模化应用的瓶颈, 推动其从实验室迈向产业化, 为全球清洁能源转型提供关键技术支撑。

参考文献

- [1]Li Z, Li B, Wu X, et al. Organometallic-functionalized interfaces for highly efficient inverted perovskite solar cells [J]. Science, 2022, 376(6591): 416-420.
- [2]Liu C, Yang Y, Chen H, et al. Bimolecularly passivated interface enables efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. Science, 2023, 382(6672): 81-85.
- [3]Chen H, Liu C, Xu J, et al. Improved charge extraction in inverted perovskite solar cells with dual-site-binding ligands [J]. Science, 2024, 384(6692): 189-193.
- [4]Al-Ashouri A, Magomedov A, Roß M, et al. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells [J]. Energy Environmental Science, 2019, 12(11): 335-336.
- [5]Zhang S, Ye F, Wang X, et al. Minimizing buried interfacial defects for efficient inverted perovskite solar cells [J]. Science, 2023, 380(6643): 44-49.
- [6]Tan Q, Li Z, Luo G, et al. Inverted perovskite solar cells using dimethylacridine-based dopants [J]. Nature, 2023, 620(7974): 54-55.
- [7]Yu S, Xiong Z, Zhou H, et al. Homogenized NiO x nanoparticles for improved hole transport in inverted perovskite solar cells [J]. Science, 2023, 382(6677): 139-1404
- [8]Liu S, Li J, Xiao W, et al. Buried interface molecular hybrid for inverted perovskite solar cells [J]. Nature, 2024, 632(8025): 53-54