

مروری بر فناوری‌های چاپ سلول‌های خورشیدی پروسکایت بزرگ مقیاس

محمد بادروج^{۱*} و هدی قوامی‌نیا^۲

*۱- مرکز تحقیقات مواد و انرژی، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران، mo.badrooj@iau.ac.ir
۲- مرکز تحقیقات مواد و انرژی، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران، ghavaminia61@gmail.com

دریافت: ۱۴۰۳/۹/۲۶، بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۱۰

چکیده

تاکنون، روش‌های مختلفی برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت (PSCs) پربازده، با هدف افزایش مقیاس‌پذیری و تجاری‌سازی آن‌ها معرفی شده‌اند. هر یک از این روش‌ها در بهینه‌سازی عملکرد فتوولتائیک، کاهش هزینه‌های تولید و تجاری‌سازی محصول نهایی با چالش‌های عدیده‌ای مواجه هستند. لذا در سال‌های اخیر با هدف افزایش مقیاس‌پذیری و دستیابی به شرایط تولید صنعتی، توجه بیش‌تر محققین به روش‌های ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر فرآیندهای چاپ معطوف شده است. در این مسیر، چندین فناوری هوشمندانه بر مبنای فناوری‌های چاپ مورد استفاده قرار گرفته است که هر یک مزایا و معایب خود را دارند. براین اساس، این تحقیق، به‌طور خلاصه چالش‌های پیش رو و دست‌آوردهای اخیر در مسیر تجاری‌سازی صنعت ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت به کمک فناوری‌های چاپ را مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌دهد. علاوه براین، چشم‌انداز آینده‌نگری را در زمینه تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایت با مساحت بزرگ بر اساس روش‌های چاپ ارائه می‌کند.

*عهده‌دار مکاتبات: mo.badrooj@iau.ac.ir

کلمات کلیدی: سلول‌های خورشیدی پروسکایت، فناوری‌های چاپ، پوشش‌دهی افشانه‌ای، چاپ فلکسوگرافی، چاپ جوهرافشان.

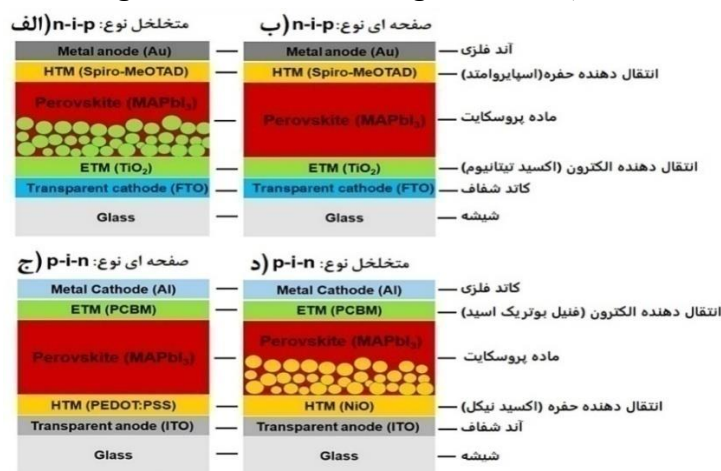
نحوه استناد به این مقاله محمد بادروج، هدی قوامی‌نیا. مروری بر فناوری‌های چاپ سلول‌های خورشیدی پروسکایت بزرگ مقیاس. تبدیل انرژی. ۱۴۰۳؛ ۱۱ (۴): ۸۷-۱۱۶.

۱- مقدمه

استفاده از انرژی‌های مبتنی بر سوخت‌های فسیلی تجدیدناپذیر در جهان به سرعت در حال افزایش است. با این حال، تولید انرژی الکتریکی از سوخت‌های فسیلی اثرات مخربی بر سلامت انسان و محیط زیست دارد. بنابراین، انرژی‌های تجدیدپذیر مانند انرژی باد، انرژی آب، انرژی امواج، انرژی زمین گرمایی، زیست توده هیدروژنی^۱ و انرژی خورشیدی به عنوان بهترین منابع برای تولید انرژی الکتریکی شناخته می‌شوند. در میان این منابع انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی فراوان ترین منبع انرژی روی زمین است که می‌تواند نقشی محوری در کاهش استفاده از کربن و گرمایش زمین در سال‌های آینده داشته باشد. بنابراین در چند دهه اخیر، تحقیق و توسعه صنعت ساخت سلول‌های خورشیدی رو به افزایش بوده و موجب کاهش قابل توجه در هزینه تولید آنها شده است [۱]. در حال حاضر سلول‌های خورشیدی تک کریستالی و پلی کریستالی سیلیکونی در ابعاد بزرگ با راندمان تبدیل توان (PCE)^۲ بیش از ۲۰٪ به شکل تجاری تولید می‌شوند [۲]. با این حال، سلول‌های خورشیدی تولید شده مبتنی بر سیلیکون با وجود فناوری ارتقاء یافته و پایداری طولانی مدت، هنوز گران هستند. بنابراین مطالعات مختلفی برای توسعه سلول‌های خورشیدی لایه نازک و انعطاف‌پذیر ارزان قیمت با استفاده از فرآیندهای مبتنی بر محلول و دمای پایین انجام شده است. در این بین، بیش از یک دهه است که مواد پروسکایت هالید فلز-آلی (OMHPs)^۳ به دلیل ویژگی‌هایی از جمله انرژی پیوند اکسیتونپایین^۴ [۳]، سرعت پخش حامل سریع^۵ [۴]، طول انتشار بلند^۶ [۵] و ضریب جذب بالا^۷ [۶] به عنوان مواد امیدوارکننده جهت توسعه صنعت ساخت سلول‌های خورشیدی پربازده مورد توجه قرار گرفته‌اند. در سال ۲۰۰۹، کوجیما^۸ و همکاران [۷] برای اولین بار ماده پروسکایت متیل آمونیوم برومید سرب MAPbBr_3 را به عنوان یک حسگر نوری در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه معرفی کردند و به PCE با ۳/۸٪ دست یافتند. با این حال، پایداری این نوع سلول‌های خورشیدی (در عرض چند ثانیه) به دلیل استفاده از الکترولیت‌های مایع، که می‌توانستند پروسکایت را در زیر نور حل کنند، بسیار کم بود. در سال ۲۰۱۲، کیم^{۱۰} و همکاران [۸] ماده پلیمری جدیدی به نام اسپایروامتد^{۱۱} را به عنوان لایه انتقال دهنده حفره^{۱۲} (HTL) در سلول‌های خورشیدی پروسکایت معرفی کردند که توانست به شکل قابل توجهی PCE سلول‌های خورشیدی پروسکایت با پایداری بیش از ۵۰۰ ساعت را حدود ۱۰٪ افزایش دهد. پس از آن، فعالیت تحقیقاتی تمام عیاری بر روی سلول‌های خورشیدی پروسکایت در سراسر جهان شروع گردید. در سال ۲۰۱۴، سلول‌های خورشیدی پروسکایت^{۱۳} (PSCs)، به طور رسمیه دسته جدیدی از فناوری‌های فتوولتائیک نوظهور در نمودار بازده بهترین سلول‌های خورشیدی گزارش شده توسط آزمایشگاه ملی انرژی‌های تجدیدپذیر (NREL)^{۱۴} با رکورد بازده تبدیل توان ۱۴/۱٪ مبدل شدند [۹]. با ادامه روند تحقیقات، به تدریج در طی یک دهه، بازده و عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایت با به کارگیری رویکردهای مختلف به شکل قابل توجهی ارتقاء یافته و از ۳/۸٪ به بیش از ۲۶٪ افزایش پیدا کرد [۱۰]. به طور مشابه، عملکرد سلول‌های پشته‌ای^{۱۵} که از ترکیب لایه‌های سیلیکون و مواد پروسکایت تشکیل شده‌اند از حد شاکلی-کویزر^{۱۶} فراتر رفته و به بازده تبدیل توان حدود ۳۴٪ رسیده‌اند. این رکوردشکنی بازده تبدیل توان (PCE) در سلول‌های خورشیدی در مقیاس آزمایشگاهی با مساحت کوچک (کمتر از 1 cm^2) به دست آمده‌اند. با این حال، برای تجاری سازی و صنعتی

¹ hydrogen biomass² power conversion efficiency: PCE³ organic-metal halide perovskite: OMHP⁴ low exciton binding energy⁵ fast carrier diffusion speed⁶ long diffusion length⁷ high absorption coefficient⁸ Kojima⁹ methylammonium lead bromide¹⁰ Kim¹¹ spiro-OMeTAD¹² hole transporting layer: HTL¹³ perovskite solar cells: PSCs¹⁴ National Renewable Energy Laboratory: NREL¹⁵ tandem cells¹⁶ shockley-queisser limit

کردن این نوع تکنولوژی، به سلول‌های خورشیدی پروسکایت با مساحت بزرگ (بیش از 100 cm^2) نیازمند هستیم. پروسکایت، یک کانی اکسیدتیتانیوم کلسیم است که از کلسیم تیتانات تشکیل شده و دارای فرمول CaTiO_3 است. این ماده‌ی معدنی بر اساس نام معدن‌شناس روسی، لئو پروسکی نام‌گذاری شده است [۱۱]. معمولاً ترکیباتی که دارای نوع ساختار بلوری مشابه با CaTiO_3 ، یعنی ABX_3 ، باشند را پروسکایت می‌نامند. به‌طور معمول، در پروسکایت‌های هالید فلز-آلی (OMHPs)، ساختار ABX_3 به این صورت شکل می‌گیرد که A شامل کاتیون‌های آلپتک ظرفیتی که معمولاً شامل متیل آمونیوم (MA^+) و فورمامیدینیوم (FA^+) می‌باشند و B شامل کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی مختلف از جمله Pb^{2+} ، Sn^{2+} ، Eu^{2+} ، Cu^{2+} ، Ge^{2+} است. این کاتیون‌ها با آنیون‌های هالوژنی X از جمله Cl^- ، Br^- و I^- ترکیب می‌شوند [۱۲، ۱۳]. به‌طور معمول یک سلول خورشیدی پروسکایت، ساختاری متشکل از زیرلایه، الکترودهای جلو و عقب، یک لایه‌ی جاذب نور^۳ (ماده پروسکایت) و لایه‌های انتقال دهنده حامل‌های بار (انتقال دهنده‌ی حفره (HTL)^۴ و انتقال دهنده الکترون (ETL)^۵) دارد. عملکرد این سلول‌ها بدین صورت است که در ابتدا لایه جاذب (ماده پروسکایت)، فوتون‌های نور خورشید را جذب می‌کند. این فرآیند باعث تحریک الکترون‌ها در لایه جاذب شده و الکترون‌ها را از تراز انرژی پایه به تراز انرژی بالاتر (باند رسانش) منتقل می‌کند. هم‌زمان با این اتفاق، یک حفره (بار مثبت) در باند ظرفیت باقی می‌ماند. در ادامه، الکترون‌های آزاد شده در لایه جاذب به سمت لایه انتقال دهنده الکترون (ETL) حرکت می‌کنند. این لایه به‌گونه‌ای طراحی شده که الکترون‌ها را به سمت الکتروود خروجی هدایت می‌کند، اما از عبور حفره‌ها جلوگیری می‌کند. از طرف دیگر، حفره‌های ایجاد شده در لایه جاذب به سمت لایه انتقال دهنده حفره (HTL) سوق پیدا می‌کنند. این لایه، حفره‌ها را به الکتروود دیگر سلول خورشیدی هدایت می‌کند. بدین ترتیب در یک فرآیند جداسازی، الکترون‌ها و حفره‌ها به الکترودهای خروجی مختلف هدایت می‌شوند. در نهایت، این جداسازی و انتقال بارها باعث ایجاد یک جریان الکتریکی در مدار خارجی متصل به سلول خورشیدی می‌شود. معماری سلول‌های خورشیدی پروسکایت به دو نوع اصلی تقسیم می‌شوند به‌طوری‌که هر نوع را می‌توان در دو ساختار مستقیم^۶ و ساختار وارون^۷ تولید کرد: نوع اول، سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل^۸ و نوع دوم، سلول‌های خورشیدی پروسکایت مسطح^۹ که در آن همه‌ی لایه‌ها مسطح و یکنواخت هستند (شکل (۱)) [۱۴].



شکل ۱: شماتیک از سلول‌های خورشیدی پروسکایت با معماری مختلف [۱۴]

^۱ $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{MA}$

^۲ $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+:\text{FA}$

^۳ absorber layer

^۴ hole Transporter Layer: HTL

^۵ electron Transporter Layer: ETL

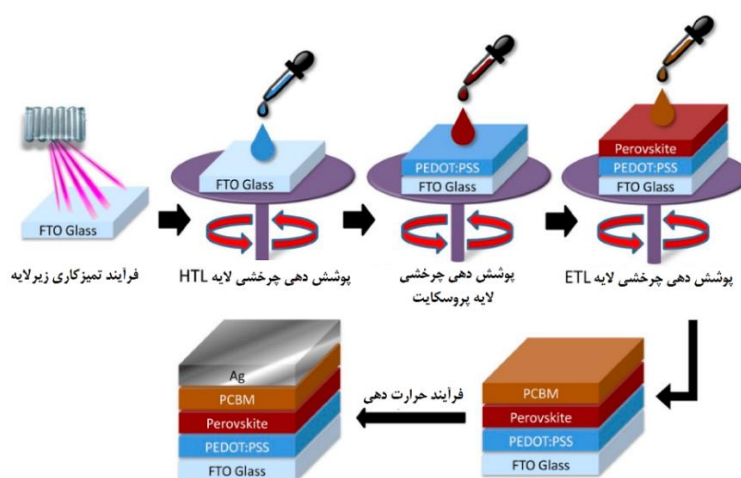
^۶ normal Structure

^۷ inverted Structure

^۸ mesoscopic perovskite solar cell: MPSC

^۹ planar perovskite solar cell: PPSC

تا به امروز، سلول‌های خورشیدی پروسکایت متنوعی با زده‌ی بالابر روی زیرلایه‌های کوچک از طریق فرآیندهای مبتنی بر محلول ساخته شده‌اند که معروف‌ترین روش تولید آن‌ها، پوشش‌دهی چرخشی^۱ است. روش پوشش‌دهی چرخشی شامل چکاندن محلول‌های پیش‌ماده لایه انتقال دهنده الکترون (ETL)، لایه فعال پروسکایت و لایه انتقال دهنده حفره (HTL) بر روی زیرلایه و پخش شدن از طریق نیروی برشی^۲ در نتیجه چرخش زیرلایه و در نهایت اعمال فرآیند حرارت‌دهی است (شکل (۲)). با این وجود، تکرارپذیری ساخت PSC‌های پوشش داده شده با روش چرخشی در بین نتایج تحقیقاتی مختلف، هنوز هم به صورت متفاوت گزارش می‌شود. علاوه بر این، پوشش‌دهی چرخشی محلول پیش‌ماده پروسکایت بر روی زیرلایه‌های بزرگ مقیاس باعث غیریکنواختی ضخامت، اتصال ناقص لایه‌ها و هدر رفتن محلول در حین فرآیند پوشش‌دهی می‌شود که این موارد، بازدهی و مقرون به صرفه بودن این دستگاه‌ها را با چالش مواجه می‌کند. بنابراین در مجموع روش پوشش‌دهی چرخشی برای تولید انبوه و تجاری سازی PSC‌ها روش مناسبی محسوب نمی‌شود. به همین دلیل، تلاش‌های زیادی برای توسعه فناوری‌های مختلف پوشش‌دهی با هدف مقیاس‌پذیری و تولید صنعتی PSC‌ها انجام شده است.



شکل ۲: طرح‌واره‌ای از روش پوشش‌دهی چرخشی در لایه‌نشانی و ساخت یک نمونه از سلول‌های خورشیدی پروسکایت [۱۵] بر این اساس، برای تولید با مقیاس بالا و تجاری سازی PSC‌ها، علاوه بر روش‌های مبتنی بر محلول، سایر تکنیک‌های ساخت از جمله روش‌های مبتنی بر فاز بخار مثل مهرزنی بدون حلال^۳ [۱۶] و روش‌های لایه‌نشانی در خلاء^۴ [۱۷] و هم‌چنین روش‌های مبتنی بر فناوری چاپ^۵ از جمله روش پوشش‌دهی تیغه‌ای^۶ [۱۸]، پوشش‌دهی سرشکافی^۷ [۱۹]، پوشش‌دهی افشانه‌ای^۸ [۲۰]، چاپ فلکسوگرافی^۹ و ... توسط محققین مختلف توسعه پیدا کردند. در این راستا، تحقیقات نشان می‌دهد که فناوری‌های مبتنی بر فرآیندهای چاپ در ساخت قطعات بزرگ با توان عملیاتی بالا و صرف هزینه کم نسبت به روش‌های پوشش‌دهی چرخشی مبتنی بر محلول بسیار مؤثرتر هستند و می‌توانند برای تولید صنعتی PSC در مقیاس بزرگ سودمند باشند. در این بین، تکنیک چاپ صفحه‌ای^{۱۰} به طور گسترده برای ساخت PSC‌های متخلخل و تکنیک‌های چاپ گراور (حکاکی)^{۱۱} و چاپ جوهرافشان^{۱۲} عمدتاً برای ساخت PSC‌های مسطح بکار برده می‌شوند. در شکل (۳)، بهترین بازده‌های به دست آمده از سلول‌های خورشیدی پروسکایت که از روش‌های مختلف چاپی تولید شده‌اند با یکدیگر مقایسه شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد، با به کارگیری فناوری‌های

^۱ spin-coating

^۲ shear force

^۳ solvent-free stamping

^۴ vacuum deposition methods

^۵ printing methods

^۶ blade coating

^۷ slot-die coating

^۸ spray coating

^۹ flexographic printing

^{۱۰} screen printing

^{۱۱} gravure printing

^{۱۲} inkjet printing

پوشش‌دهی مبتنی بر چاپ، تا سال ۲۰۲۲، بازده تبدیل توان سلول‌های خورشیدی پروسکایت به بیش از ۲۱٪ افزایش یافته است [۲۱]. اگرچه این فناوری‌ها، عملکرد PSC‌ها را افزایش داده‌اند، اما هنوز چالش‌های زیادی از جمله نیاز به استفاده از مواد آنتی حلال در حین چاپ، بهینه‌سازی نسبت ترکیبات مواد اولیه و تسهیل فرآیندهای صنعتی رول به رول پیش‌رو می‌باشد. بر این اساس، این تحقیق به‌طور جامعی به بررسی پیشرفت‌های اخیر در فناوری‌های چاپ که برای ساخت و تجاری‌سازی PSC‌ها با مقیاس بزرگ اتخاذ شده‌اند، می‌پردازد. در مسیر این تحقیق، تکنیک‌های مختلف چاپ که برای ساخت PSC‌ها با بازده بالا از طریق کنترل کیفیت پوشش‌دهی لایه‌های جاذب پروسکایت، لایه انتقال‌دهنده حفره (HTL)، لایه انتقال‌دهنده الکترون (ETL) و الکترودها استفاده شده‌اند، مورد مطالعه قرار می‌گیرند. در پایان، خلاصه‌ای از چالش‌های فعلی و چشم‌انداز آینده برای بهبود بازده و پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایت با مساحت بزرگ مبتنی بر روش‌های چاپ ارائه خواهد شد.



شکل ۳: مقایسه کلی از بالاترین بازده‌های سلول‌های خورشیدی پروسکایت تولید شده از روش‌های مختلف چاپ و پوشش‌دهی چرخشی

۲- فناوری‌های چاپ سلول‌های خورشیدی پروسکایت

۲-۱- پوشش‌دهی تیغه‌ای^۱

پوشش‌دهی تیغه‌ای، که با نام پوشش‌دهی چاقویی^۲ نیز شناخته می‌شود، یک فناوری چاپ قدرتمند مبتنی بر تجهیزات کم هزینه جهت دستیابی به لایه‌هایی با مساحت بزرگ است. از آنجایی که این روش، هم برای زیرلایه‌های سخت و هم انعطاف‌پذیر مناسب است، به یکی از محبوب‌ترین روش‌های چاپ برای پوشش‌دهی لایه‌های نازک تبدیل شده است. در این روش برای پوشش‌دهی یک لایه نازک، محلول جوهر موردنظر مستقیماً روی زیرلایه ریخته می‌شود و از یک ماله تیغه‌ای شکل شبیه کاردک برای پخش کردن جوهر بر روی زیرلایه استفاده می‌شود. در این تکنیک، برای ایجاد یک لایه نازک مرطوب یکنواخت می‌توان از روش تیغه متحرک بر زیرلایه ثابت و یا تیغه ثابت بر زیرلایه متحرک استفاده کرد (شکل (۴الف)). ضخامت لایه نازک رسوب داده شده عمدتاً از قوس^۳ ایجاد شده ناشی از محلول در فضای بین تیغه و زیرلایه و همچنین غلظت جوهر پیش‌ماده تعیین می‌شود. اندازه و شکل قوس محلول را می‌توان با تنظیم فاصله بین تیغه و زیرلایه، سرعت حرکت تیغه نسبت به زیرلایه، ویسکوزیته جوهر، شکل هندسی تیغه و ترشوندگی^۴ زیرلایه کنترل کرد [۲۲]. به‌طور مشابه، تیغه ممکن است با اشکال مختلف طراحی شود، برای مثال به شکل یک میله با پوشش سیم‌پیچ که به آن روش پوشش‌دهی میله‌ای^۵ می‌گویند (شکل (۴ب)) [۲۳].

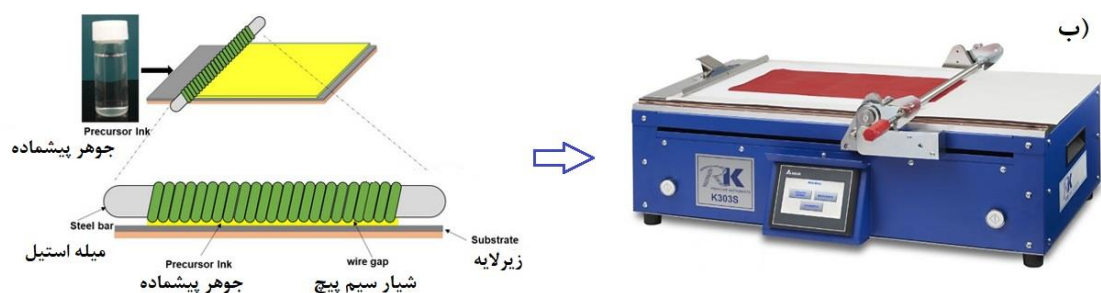
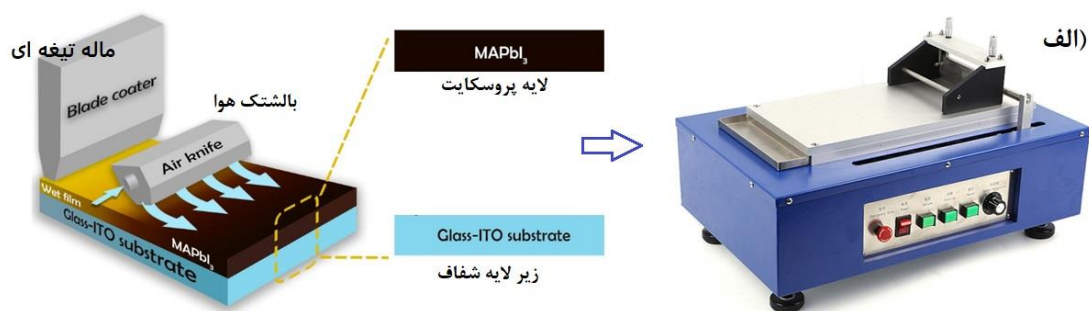
^۱Blade coating

^۲knife coating

^۳meniscus

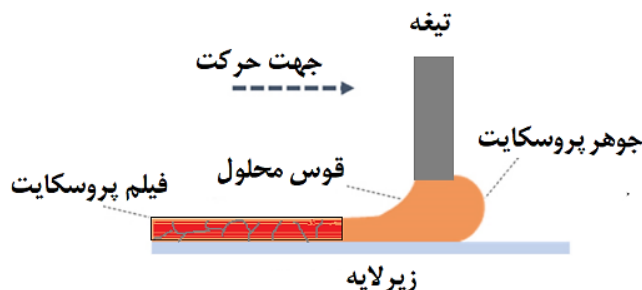
^۴wettability

^۵bar coating



شکل ۴: طرح‌واره و نمایی از دستگاه پوشش‌دهی تیغه‌ای (الف) در حالت تیغه متحرک - زیرلایه ثابت و (ب) با استفاده از میله سیم پیچ [۲۲، ۲۳]

چندین گروه به‌طور گسترده پوشش‌دهی تیغه‌ای را به‌عنوان یک تکنیک لایه‌نشانی تک مرحله‌ای برای PSCها گزارش کرده‌اند [۲۴، ۲۵]. با این حال، کنترل تبلور فیلم پروسکایت در طول فرآیند پوشش‌دهی تیغه‌ای، چالش برانگیزتر از فرآیند پوشش‌دهی چرخشی است، چرا که تبخیر حلال و تشکیل لایه‌ها نسبتاً کند صورت می‌گیرند. بنابراین، تشکیل یک فیلم جامد متراکم و یکنواخت در روش پوشش‌دهی تیغه‌ای بسیار دشوار است. از طرفی، به‌دلیل این که ترکیب شیمیایی جوهر پیش‌ماده ممکن است در طول فرآیند لایه‌نشانی تغییر کند، لذا این روش، راهکار مناسبی جهت بهبود بازده تبدیل توان سلول‌های خورشیدی پروسکایت محسوب نمی‌شود. هم‌چنین، برای غلبه بر مشکل عدم تبخیر حلال در حین فرآیند، هی^۱ و همکاران [۲۶] روش پوشش‌دهی تیغه‌ای با قوس^۲ را معرفی کردند که در آن یک قوس مقعر از محلول بین زیرلایه و تیغه تشکیل می‌شود. در این روش، تبخیر سریع حلال در لبه‌ی قوس باعث می‌شود، یک جریان همرفتی از محلول پیش‌ماده برای جبران حلال تبخیر شده ایجاد گردد و با انتقال محلول پروسکایت به خط تماس تیغه، هسته‌زایی و رشد کریستال‌های پروسکایت را تا محدوده میکرومتر افزایش دهد. فیلم پروسکایت تولید شده با روش پوشش‌دهی تیغه‌ای با قوس، خواص اپتوالکتریکی عالی با بازده ۱۹/۲۳٪ را نشان می‌دهد (شکل ۵).



شکل ۵: طرح‌واره‌ای از مکانیزم پوشش‌دهی تیغه‌ای با قوس [۲۶]

^۱He

^۲meniscus-assisted blade-coating method

علاوه بر این، استفاده از جوهر پیش‌ماده پایدار شده با سورفکتانت^۱ همراه با عملیات پیش‌حرارت‌دهی زیرلایه، رویکرد مؤثر دیگری برای افزایش مقیاس‌پذیری فیلم‌های پروسکایت لایه‌نشانی شده با روش پوشش‌دهی تیغه‌ای است [۲۷]. نتایج در این خصوص نشان داد که عملیات پیش‌حرارت‌دهی زیرلایه، برای تبخیر سریع‌تر حلال و جلوگیری از تشکیل ساختارهای سوزنی‌شکل^۲ بسیار مفید است. حضور ماده سورفکتانت، دینامیک خشک شدن سیال را به‌طور چشم‌گیری تغییر داده و چسبندگی جوهر پروسکایت را به لایه‌ی انتقال بار زیرینش افزایش می‌دهد. این تکنیک باعث شد که روش پوشش‌دهی تیغه‌ای، با سرعتی معادل 180 m/h ، تولید فیلم‌های پروسکایتی با بازده بیش از ۲۰٪ در مقیاس آزمایشگاهی و بازده $15/3\%$ و $14/6\%$ برای ماژول‌هایی با مساحت به‌ترتیب ۳۳ و $57/2 \text{ cm}^2$ را به‌همراه داشته باشد. چندین گروه تحقیقاتی توانسته‌اند با موفقیت تکنیک پوشش‌دهی تیغه‌ای را برای چاپ لایه‌های انتقال دهنده حفره (HTL) مانند پلیمرهای PEDOT:PSS [۲۸]، PTAA [۲۹]، Spiro-OMeTAD [۳۰] و NiO_x [۳۱] و لایه‌های انتقال دهنده الکترون (ETL) مانند فولرن‌های C_{60} ، CBM، ZnO، SnO و TiO_2 توسعه دهند [۳۳، ۳۲]. در سال ۲۰۱۹، فن^۳ و همکاران [۳۴] با استفاده از فرآیند پوشش‌دهی تیغه‌ای، امکان ساخت سلول‌های خورشیدی CsPbI_2Br در شرایط محیطی را با راندمان $14/7\%$ برای مساحت کوچک (3 cm^2) و $12/5\%$ برای مساحت بزرگ (1 cm^2) توسعه دادند که برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت تمام معدنی با مساحت بزرگ، بالاترین مقدار بازده در آن زمان محسوب می‌شد. در سال ۲۰۲۰، چانگ و همکاران [۲۵]، با به‌کارگیری یک استراتژی مبتنی بر مواد افزودنی، سلول‌های خورشیدی CsPbI_3 با بالاترین رکورد بازدهی ۱۹٪ تا آن زمان را به‌کمک روش پوشش‌دهی تیغه‌ای گزارش کردند. در این روش، با ترکیب غلظت کمی از مایع یونی جدید، کرنش شبکه CsPbI_3 در طول تشکیل فیلم به‌طور مؤثری کاهش می‌یافت. تا سال ۲۰۲۲، PCE سلول‌های خورشیدی CsPbI_3 چاپ شده به‌روش پوشش‌دهی تیغه‌ای به بیش از ۲۰٪ بهبود یافته است [۳۵]. در سال ۲۰۲۵، سوبیاه^۴ و همکاران [۳۶]، به بررسی سلول‌های خورشیدی تاندم پروسکایت/سیلیکون پرداخته و نشان دادند که با استفاده از روش پوشش‌دهی تیغه‌ای و مهندسی سطح مشترک لایه‌ها، می‌توان به بازده تبدیل توان $31/2\%$ دست یافت. در این پژوهش، لایه پروسکایت با شکاف باند $1/6 \text{ eV}$ از طریق روش تک‌مرحله‌ای پوشش‌دهی تیغه‌ای رسوب داده شد. در این روش، استفاده از اتصالات ناهمگن پروسکایت دوبعدی/سه بعدی در فصل مشترک لایه‌ها، استخراج بار را بهبود بخشید و نقص‌های شبکه‌ای را کاهش داد. این سلول‌ها روی زیرلایه سیلیکون ساخته شدند و پایداری قابل‌توجهی در حدود ۱۷۰۰ ساعت تحت تابش نور مداوم نشان دادند. این روش، جایگزینی مقیاس‌پذیر و کارآمدی به‌جای روش پوشش‌دهی چرخشی ارائه می‌دهد و پتانسیل بالایی برای کاربردهای صنعتی دارد.

۲-۲- پوشش‌دهی سرشکافی^۵

پوشش‌دهی سرشکافی، یکی از بهترین فناوری‌های چاپ برای افزایش قدرت کنترل و تکرارپذیری فرآیند چاپ با الگوی طرح‌دار از طریق کنترل میزان تزریق جوهر است [۳۷]. این روش، به‌ویژه برای فرآیندهای رول به رول^۶ مناسب است چراکه در این روش، جوهر به شکل کنترل شده‌ای به‌طور مداوم از طریق یک شکاف نازک روی بستر متحرک پخش می‌شود (شکل ۱۶الف). دستگاه پوشش‌دهی سرشکافی، شامل یک مخزن اصلی جوهر است که به‌طور مداوم جوهر را به درون شکاف یک سرپوش متشکل از دو تیغه فلزی مجزا که قادر است در فاصله ثابتی از زیرلایه حرکت کند، انتقال می‌دهد (شکل ۱۶ب-ج). درون این سرپوش، یک مخزن جوهر^۷ وجود دارد که معمولاً به یک سیستم پمپاژ محلول متصل می‌شود به‌گونه‌ای که می‌تواند جوهر لازم جهت پوشش‌دهی نمونه را با سرعت کنترل شده‌ای تأمین کند. این نوع پوشش‌دهی را می‌توان در دو حالت تخت و رول به رول انجام داد (شکل ۱۶ج-د). در حین فرآیند پوشش‌دهی، جوهر به داخل مخزن سرپوش پمپ می‌شود و در نتیجه افزایش

¹surfactant (L- α -phosphatidylcholine)

²needle-like structure

³Fan

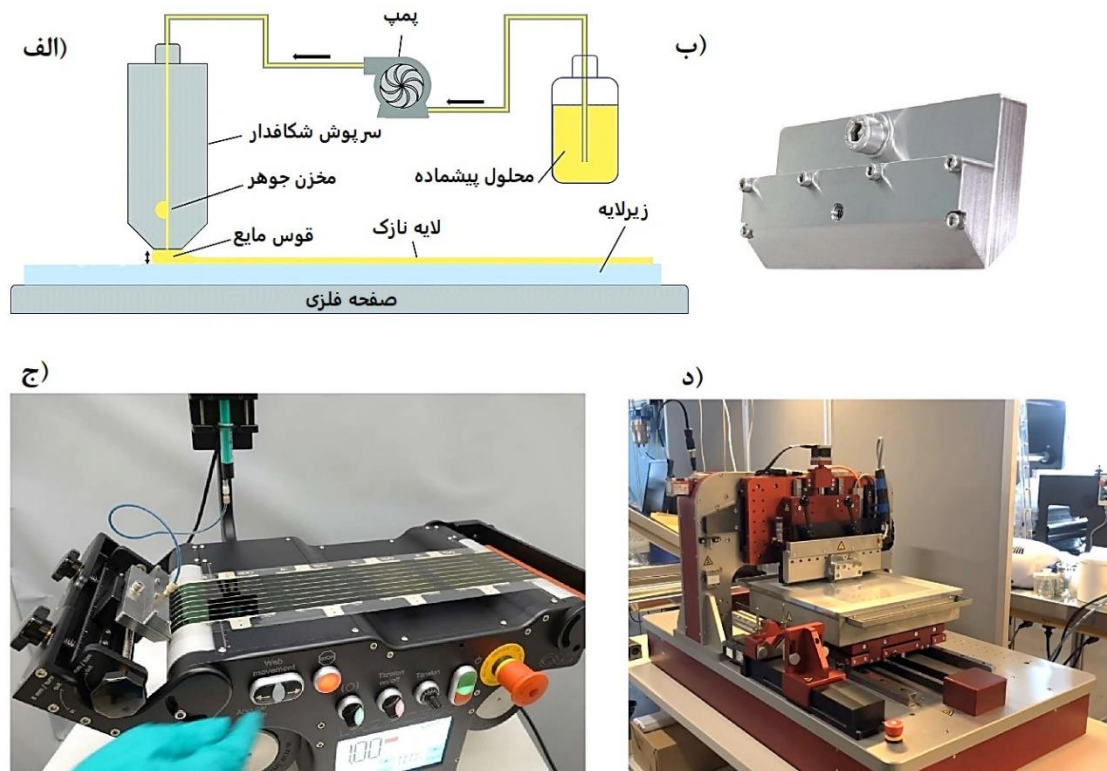
⁴Subbiah

⁵Slot-die coating

⁶roll-to-roll processes

⁷ink reservoir

فشار محلول، شکاف میان تیغه‌ها را پر می‌کند. بدین ترتیب، محلول با بستر تماس پیدا می‌کند و یک قوس از محلول جوهر بین لب‌های سرپوش و زیرلایه تشکیل می‌شود. با حرکت قابل تنظیم سرپوش نسبت به زیرلایه و اعمال فرآیند حرارت‌دهی و خشک‌سازی، یک فیلم یکنواخت و پیوسته چاپ می‌گردد.



شکل ۶: الف) طرح‌واره‌ای از یک سیستم پوشش‌دهی سرشکافی، ب) تصویری از یک سرپوش شکافدار، ج) دستگاه پوشش‌دهی سرشکافی رول به رول و د) یک نمونه از دستگاه پوشش‌دهی سرشکافی تخت [۳۷]

در مقایسه با پوشش‌دهی تیغه‌ای، پوشش‌دهی سرشکافی به جوهر بیش‌تری برای پر کردن مخزن نیاز دارد. با این‌حال، مکانیسم پوشش‌دهی سرشکافی کاملاً شبیه به پوشش‌دهی تیغه‌ای است. تاکنون، چندین مدل مانند مدل موئینگی^۱، مدل چسبندگی^۲ و مدل موئینگی-چسبندگی در توضیح فرآیند حاکم بر عملیات تولید فیلم به روش پوشش‌دهی سرشکافی پیشنهاد شده است [۳۸]. از محدودیت‌های عملیاتی که در این روش وجود دارد می‌توان به محدودیت حد جریان تزریقی جوهر (حد بالا و پایین جریان) و نقص‌های ناشی از ایجاد حباب هوا در لایه‌های چاپ شده اشاره کرد [۱۹]. نکته قابل توجه این است که برای چاپ یک فیلم با ضخامت یکنواخت به کمک روش پوشش‌دهی سرشکافی، کنترل پارامترهای عملیاتی مانند فاصله بین سرشکاف تا زیرلایه، کشش سطحی، نرخ جریان و غلظت جوهر ضروری است [۳۹]. در روش پوشش‌دهی شکافی، مشابه فرآیند پوشش‌دهی تیغه‌ای، پوشش‌دهی ورق به ورق (تخت)^۳ و رول به رول لایه پروسکایت از طریق دو روش رسوب‌دهی یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای امکان‌پذیر است. به‌عنوان مثال، در سال ۲۰۱۵، هوانگ^۴ و همکاران [۴۰]، برای اولین بار یک فرآیند پوشش‌دهی سرشکافی متوالی را برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت با پیکربندی دستگاه ITO/ZnO/MAPbI₃/P₃HT/Au گزارش کردند. برای ساخت فیلم پروسکایت MAPbI₃، آن‌ها به‌طور متوالی ابتدا لایه PbI₂ و سپس یک لایه MAI را به روش پوشش‌دهی

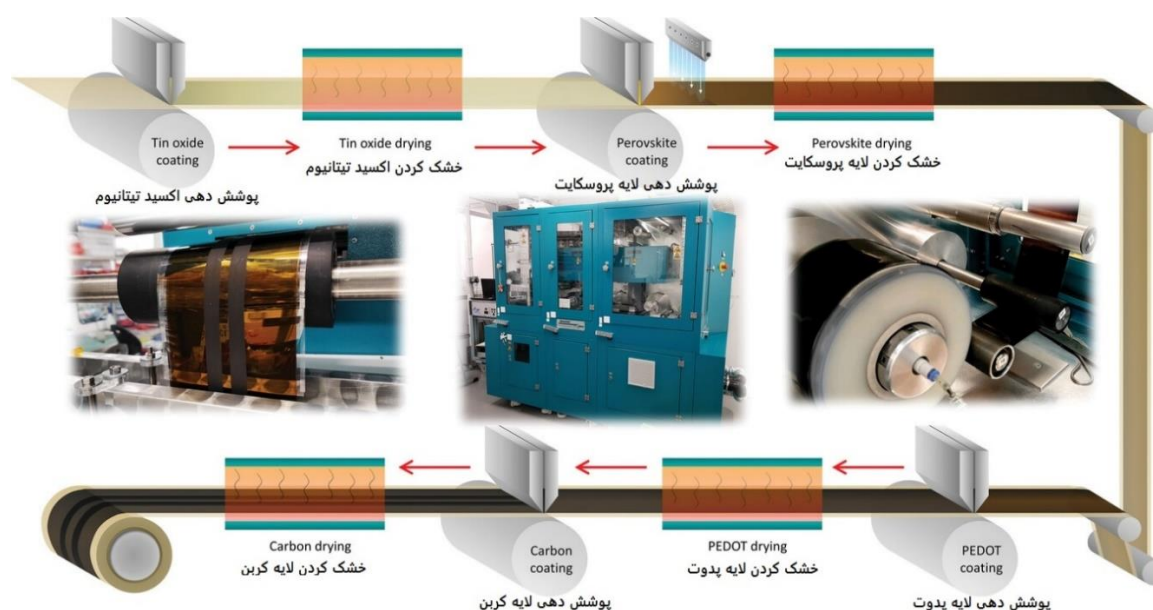
^۱capillary model

^۲viscous model

^۳sheet-to-sheet

^۴Hwang

سرشکافی متوالی لایه نشانی کردند. با بهینه‌سازی دمای فرآیند پوشش MAI، آن‌ها به بازده تبدیل توان ۱۲٪ دست یافتند که با سلول‌های ساخته شده به روش پوشش‌دهی چرخشی قابل مقایسه بودند. لی^۱ و همکاران [۴۱] با استفاده از روش پوشش‌دهی سرشکافی، نمونه‌ای از یک سلول خورشیدی را از طریق ترکیب جوهر پروسکایت MAPbI_3 با حلال‌های ۲-متوکسی اتانول^۲ و دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)^۳ تهیه کردند و توانستند در شرایط بهینه، بازده ۲۰/۸ و ۱۵٪ را برای سلولی با مساحت به ترتیب ۰/۱۶ و ۲/۲ cm^2 به دست آورند [۴۱].



شکل ۷: طرح‌واره‌ای از فرآیند پوشش‌دهی سرشکافی رول به رول برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت انعطاف پذیر با الکتروود کربنی [۴۲]

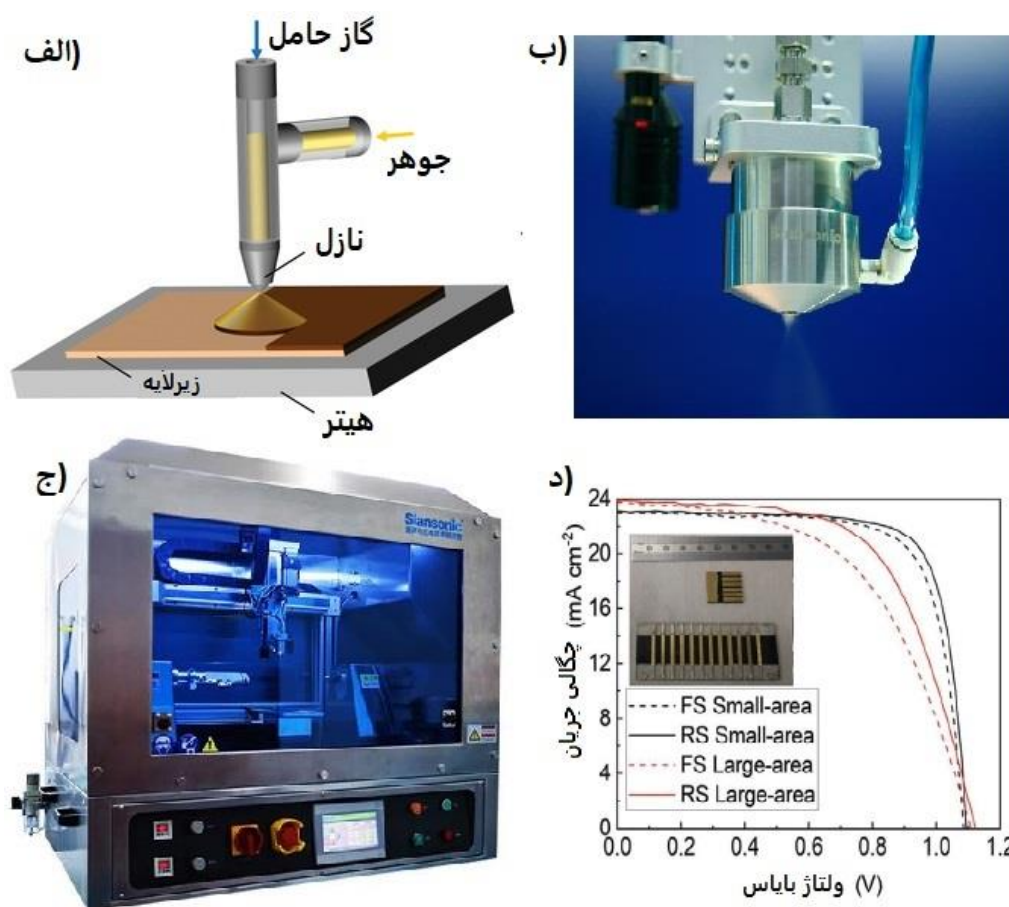
اخیراً دو^۴ و همکاران [۴۳] با استفاده از روش پوشش‌دهی سرشکافی یک سلول خورشیدی با بازده ۲۲/۷٪ و یک ماژول $40 \times 40 \text{ mm}^2$ با بازده پایدار ۱۹/۴ گزارش کردند که هر دو از موفق‌ترین دست‌آوردهایی هستند که در حوزه تحقیقاتی ساخت مقیاس بزرگ سلول‌های خورشیدی انجام گرفته‌اند. شکل (۷)، نمونه‌ای از فرآیند دستگاه تولید سلول خورشیدی پروسکایت انعطاف‌پذیر با الکتروودهای کربنی با بازده حدود ۱۱٪ و پایداری ۱۰۰۰h که از طریق پوشش‌دهی سرشکافی رول به رول به دست می‌آید را نشان می‌دهد. در سال ۲۰۲۵، بلکبورن^۵ و همکاران [۴۴] با استفاده از روش پوشش‌دهی رول به رول سرشکافی^۶ به توسعه ماژول‌های خورشیدی پروسکایت با ساختار تماس پشتی (Back-Contact) پرداختند. در این پژوهش، لایه‌های پروسکایت از جنس متیل آمونیوم سرب یدید (MAPbI_3) به صورت پیوسته و یکنواخت در شرایط محیطی رسوب‌گذاری شدند. برای الکتروودها، به جای فلزات گران‌قیمت مانند طلا، از مواد کربنی چاپ شده استفاده شد که هزینه‌ها را کاهش می‌داد و فرآیند را ساده‌تر می‌کرد. ساختار این نوع سلول به صورت $\text{Ti/SnO}_2/\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3/\text{NiO}/\text{Ni}$ طراحی شدند که در آن هر دو الکتروود (کاتد و آند) در پشت سلول قرار داده می‌شدند. این امر جذب نور را افزایش و تلفات را کاهش می‌داد. نتایج نشان‌دهنده بازده مناسب حدود

^۱Li^۲2-Methoxyethanol^۳dimethyl sulfoxide (DMSO)^۴Du^۵Blackburn^۶Roll-to-Roll Slot-Die Coating

۱۳٪، یکنواختی بالا و پایداری قابل قبول مازول‌ها در مقیاس بزرگ است که این روش را به گزینه‌ای کارآمد، مقرون به صرفه و سازگار برای تولید صنعتی این نوع سلول‌های خورشیدی تبدیل می‌کند.

۳-۲- پوشش‌دهی افشانه‌ای^۱

پوشش‌دهی افشانه‌ای یکی دیگر از فناوری‌های رایج پوشش‌دهی چاپ مبتنی بر محلول در دمای پایین است که به‌طور گسترده‌ای برای لایه‌نشانی فیلم‌های نازک با کیفیت بالا بر روی زیرلایه‌های با مقیاس بزرگ استفاده می‌شود. پوشش‌دهی افشانه‌ای از یک نازل فراصوت (اولتراسونیک) تشکیل شده است که جوهر را به شکل قطرات مایع ریزشده پخش می‌کند. این قطرات، با استفاده از یک جت گاز فشرده^۲ به‌صورت افشانه^۳ روی زیرلایه هدایت می‌شوند (شکل (۸)).



شکل ۸: (الف) طرح‌واره‌ای از فرآیند پوشش‌دهی افشانه‌ای در ساخت سلول‌های خورشیدی، (ب) یک نمونه از نازل اولتراسونیک، (ج) یک نمونه دستگاه پوشش‌دهی افشانه‌ای صنعتی و (د) منحنی‌های مشخصه چگالی جریان-ولتاژ (J-V) سلول‌های خورشیدی با ساختار ITO glass/SnO₂/perovskite/spiro-OMeTAD/Ag ساخته شده به روش پوشش‌دهی افشانه‌ای [۴۵]

قطرات افشانه شده، بر روی زیرلایه از طریق فرآیند ادغام^۴ به یکدیگر می‌چسبند و یک لایه مرطوب یکنواخت را تشکیل می‌دهند. در ادامه، با تبخیر حلال از طریق یک فرآیند خشک کردن^۵، می‌توان یک فیلم جامد متراکم و یکنواخت به‌دست

^۱Spray coating

^۲compressed gas jet

^۳spray

^۴coalescence process

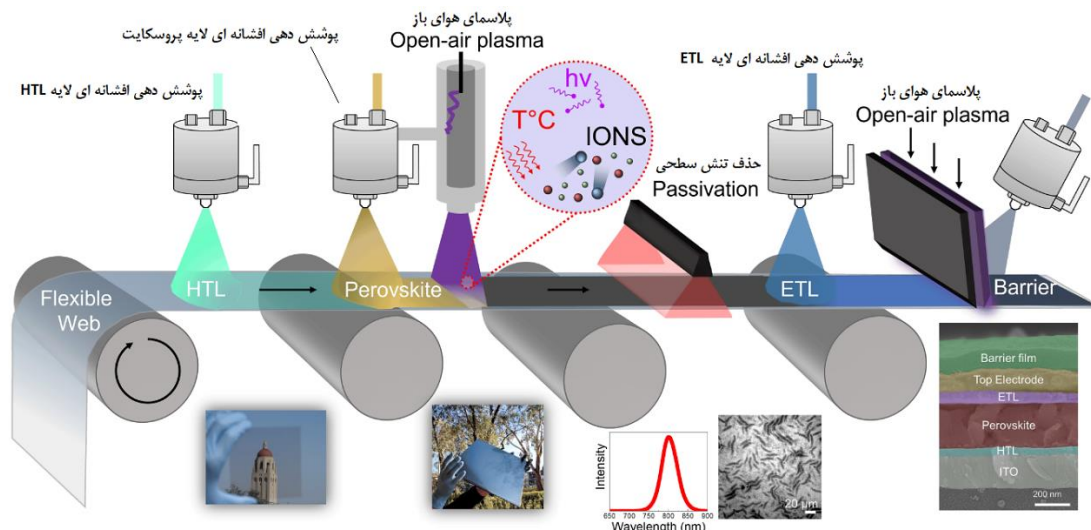
^۵drying process

آورد [۴۶]. اندازه و یکنواختی قطرات بر کیفیت فیلم به دست آمده تأثیر مستقیمی دارد. یکنواختی قطرات و فیلم را می توان متأثر از عواملی هم چون ترکیبات جوهر، نوع نازل، نرخ جریان جوهر در نازل و فشار گاز حامل دانست. بنابراین، تهیه جوهری با کشش سطحی کم و زاویه تماس^۱ کوچک، برای بهبود مرطوب شدن سطح زیرلایه امری است بسیار ضروری که باعث می شود فرآیند پوشش دهی افشانه ای، پیچیده ترین فرآیند در بین تمام تکنیک های مقیاس پذیر محسوب شود. تاکنون، چندین روش پوشش دهی افشانه ای برای ساخت سلول های خورشیدی پروسکایتی با موفقیت معرفی شده اند. در اوایل سال ۲۰۱۴، باروس^۲ و همکاران [۴۷] برای اولین بار یک روش پوشش دهی افشانه ای برای ساخت سلول های خورشیدی پروسکایت معرفی کردند. آن ها با هدف بهبود کیفیت فیلم پروسکایت به بررسی تأثیرات دمای زیرلایه، ترکیبات جوهر و فرآیند پساحرات دهی پرداختند و به بازده تبدیل توان ۱۱/۱٪ برای دستگاه های کوچک (با مساحت 0.25 cm^2) دست یافتند. از آن زمان تاکنون، پیشرفت های زیادی برای ساخت سلول های خورشیدی پروسکایت با استفاده از روش پوشش دهی افشانه ای صورت گرفته است. هیو^۳ و همکاران [۴۸] با استفاده از این روش، فیلم های پروسکایت معدنی $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ را با مقادیر مختلف نسبت غلظت مولار (x) تولید کرده و در شرایط بهینه به بازده ۱۶/۸۱٪ برای دستگاه های کوچک (با مساحت 0.96 cm^2) و ۱۳/۸۲٪ برای مینی ماژول های با مساحت cm^2 ۱۱۲ دست یافتند. هم چنین، زیرماژول ها^۴ پس از ۱۰۰۰ h تحت تابش نور مداوم، پایداری عالی از خود نشان دادند. به طور مشابه، گائو^۵ و همکاران [۴۹] یک رویکرد مبتنی بر مهندسی جوهر با یک ماده افزودنی دوتایی برای پوشش دهی افشانه ای فیلم پروسکایت ترکیبی $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbBr}_3)_{1-x}$ گزارش کردند. آن ها با افزودن موفقیت آمیز $\text{L}-\alpha$ فسفاتیدیلکولین^۶ و یدیدپتاسیم (KI) به جوهر پروسکایت دریافتند که ترکیب این دو ماده موجب کاهش مرز دانه ها شده و نواقص شبکه را غیرفعال می کند که این امر به طور قابل توجهی موجب بهبود بازده تبدیل توان دستگاه تا ۱۸/۲٪ می شود. به کارگیری روش پوشش دهی افشانه ای برای لایه نشانی لایه های انتقال دهنده الکترون/حفره و الکترودها نیز امکان پذیر است. هی^۷ و همکاران [۴۵] لایه انتقال دهنده الکترون دوتایی مقیاس پذیر با کارایی بالای ZnO/SnO_2 که از طریق پوشش دهی افشانه ای برای ساخت یک ماژول پروسکایت پایدار استفاده شده را گزارش کردند. آن ها به ترتیب به بازده ۱۷/۸٪ و ۱۶/۶٪ برای ماژولی با اندازه های $6 \times 6 \text{ cm}^2$ و $10 \times 10 \text{ cm}^2$ دست یافتند. علاوه بر این، پوشش دهی افشانه ای لایه های NiO_x ، SnO_2 ، TiO_2 و الکترودها کربن نیز گزارش شده است [۵۳-۵۰]. در سال های اخیر، حداکثر بازده تبدیل توان به دست آمده برای سلول خورشیدی پروسکایت که به روش پوشش دهی افشانه ای به دست آمده اند ۱۹/۴٪ است که نشان می دهد تلاش های تحقیقاتی بیش تری جهت افزایش بازدهی و مقیاس پذیری در این زمینه مورد نیاز است [۴۵]. در شکل (۹)، طرحواره ای از یک دستگاه ساخت سلول خورشیدی پروسکایت انعطاف پذیر که در آن تمام لایه های انتقال دهنده الکترون/حفره و پروسکایت به روش پوشش دهی افشانه ای لایه نشانی می شوند نمایش داده شده است.

در سال ۲۰۲۴، سیلوانو^۸ و همکاران [۵۴] یک پژوهش نوآورانه در زمینه توسعه سلول های خورشیدی تاندم یکپارچه پروسکایت-کالکوژناید ارائه دادند که با بهره گیری از روش پوشش دهی افشانه ای اولتراسونیک^۹ به کارایی نزدیک به ۲۰٪ دست یافتند. این مطالعه بر مقیاس پذیری فرآیند تولید تمرکز داشت و نشان داد که این تکنیک می تواند جایگزینی کارآمد برای روش های سنتی باشد. در این تحقیق، لایه پروسکایت با فرمول شیمیایی $(\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.6})_3 \text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.1})$ و شکاف باند 1.6 eV به عنوان لایه جاذب نور به کار گرفته شد، در حالی که لایه زیرین از $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}(\text{Se})_2$ (CIGS)، یک نیمه هادی کالکوژناید تشکیل می شود. این دو لایه در ساختاری تاندم یکپارچه^{۱۰} ادغام می شوند به طوری که در آن، پروسکایت

¹contact angle²Barrows³Heo⁴submodules⁵Gao⁶ $\text{L}-\alpha$ -phosphatidylcholine⁷He⁸Silvano⁹Ultrasonic spray coating¹⁰Monolithic

به صورت هم‌راستا روی CIGS رسوب داده شده و با بهینه‌سازی لایه‌های واسط، عملکرد دستگاه بهبود می‌یابد. یافته‌ها از این تحقیق حاکی از آن است که روش پوشش‌دهی افشانه‌ای اولتراسونیک، با ایجاد پوششی یکنواخت و دقیق، جذب نور را افزایش داده و تلفات بازترکیب را به حداقل رسانده که نتیجه آن دستیابی به کارایی قابل توجه ۲۰٪ است. این کارایی، گامی مهم در مقایسه با سلول‌های تک‌اتصال پروسکایت یا CIGS محسوب می‌شود. این پژوهش نه تنها بر پتانسیل بالای فناوری پوشش‌دهی افشانه‌ای برای تولید صنعتی تأکید دارد، بلکه مسیر نویدبخشی را برای توسعه دستگاه‌های فتوولتائیک انعطاف‌پذیر و مقرون به صرفه ترسیم می‌کند.



شکل ۹: طرح‌واره‌ای از فرآیند ساخت سلول خورشیدی پروسکایت انعطاف‌پذیر به روش پوشش‌دهی افشانه‌ای رول به رول [۵۵]

۴-۲- چاپ فلکسوگرافی^۱

تکنیک چاپ فلکسوگرافی یک روش رایج تولید رول به رول ادوات نوری در صنعت چاپ است. همان‌طور که در شکل (۱۰ الف) نشان داده شده است، دستگاه چاپ فلکسوگرافی شامل یک غلتک جوهر‌رسان یا رول فانتن^۲ نیمه غوطه‌ور در مخزن جوهر است که امکان انتقال جوهر مشخصی به غلتک جوهرگیر یا رول آنیلوکس^۳ را فراهم می‌کند. رول آنیلوکس، یک استوانه سخت است که معمولاً از یک هسته فولادی یا آلومینیومی ساخته می‌شود که توسط یک لایه سرامیک صنعتی (معمولاً پودر اکسیدکروم) که سطح آن شامل فرورفتگی‌های بسیار ظریف، به نام سلول‌های آنیلوکس است پوشش داده شده است. در فرآیند چاپ، رول آنیلوکس از طریق تماس با رول فانتن یک لایه ضخیم از جوهر چسبناک دریافت می‌کند. سپس، از یک تیغه (کاردک) برای تراشیدن جوهر اضافی از سطح رول آنیلوکس استفاده می‌شود تا صرفاً مقدار مشخصی جوهر را در سلول‌های آنیلوکس نگه داشته و یکنواختی ضخامت لایه چاپ شده را کنترل نماید. در ادامه با چرخش رول آنیلوکس، جوهر از سلول‌های پر شده آنیلوکس به قسمت‌های برجسته استوانه صفحه چاپ (یا شابلون چاپ)^۴ فلکسوگرافی منتقل می‌شود. تعداد، اندازه و هندسه سلول‌های آنیلوکس متفاوت است و میزان جوهری را که رول آنیلوکس به استوانه صفحه چاپ تحویل می‌دهد را تعیین می‌کند [۵۶]. انتخاب رول آنیلوکس باید براساس حجم سلول یا ظرفیت فرورفتگی‌های حکاکی شده بر روی رول آنیلوکس باشد. محصول نهایی چاپ بر اساس حجمی از جوهر رول آنیلوکس حاصل می‌شود که به استوانه صفحه چاپ و سپس به سطح زیرلایه منتقل می‌شود. در انتقال کلی، راندمان تقریباً ۲۵٪ برای انتقال جوهر به زیرلایه انتظار می‌رود. تعداد سلول‌ها، در طول عمر یک رول آنیلوکس

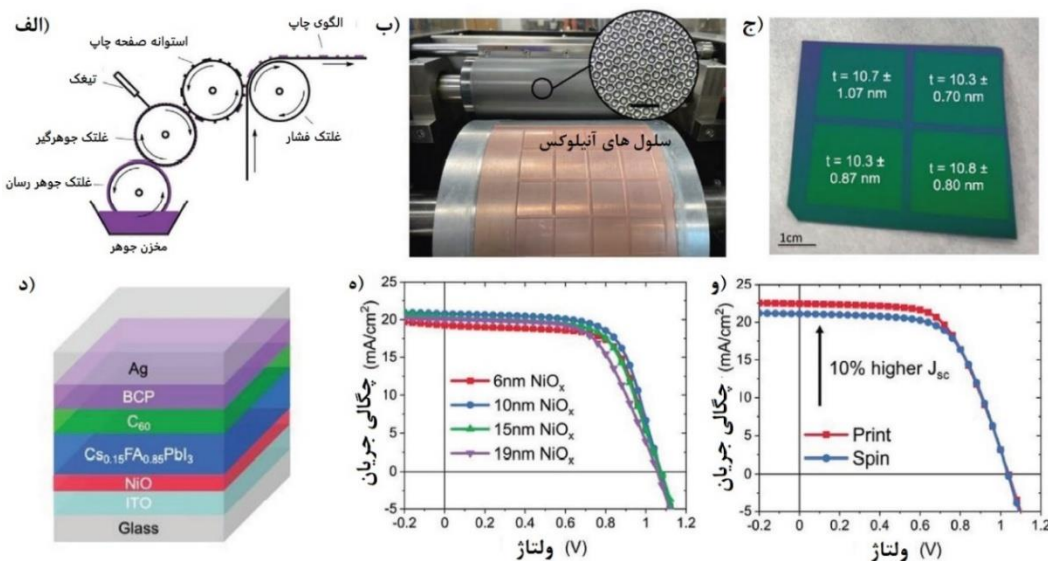
^۱ Flexographic printing

^۲ fountain roller

^۳ anilox roller

^۴ printing plate cylinder

بدون تغییر باقی می‌مانند، در حالی که حجم سلول‌ها در طول زمان به دلیل سایش، مسدودشدگی، رسوب و یا سایر آسیب‌ها تغییر می‌کنند. تکنیک‌های چاپ فلکسوگرافی به‌طور گسترده‌ای برای چاپ الکترودهای شفاف و لایه‌های سطحی سلول‌های خورشیدی پلیمری و آلی استفاده می‌شوند [۵۷]. مزیت چاپ فلکسوگرافی این است که می‌تواند با سرعت بالای ۲۵m/min لایه چاپ کند که این ویژگی برای تهیه الکترودهای نقره اتصالات جلویی سلول‌های خورشیدی پلیمری بهترین عملکرد را نشان داده است [۵۸]. با این حال، سرعت بالاتر چاپ فلکسوگرافی منجر به رانشینی نامنظم الکتروده Ag می‌شود (شکل ۱۰ب)، که در نتیجه منجر به افزایش مقاومت موازی (سنتی) در سلول خورشیدی و کاهش عملکرد دستگاه به کمتر از ۲٪ (برای مساحت 6cm^2) می‌گردد (شکل ۱۰ج). چاپ فلکسوگرافی رول به رول یک تکنیک نسبتاً جدید برای ساخت سلول‌های خورشیدی آلی است. با این وجود در این روش، طیف بسیار محدودی از جوهرها مانند جوهر نانوذرات نقره (AgNP) یا PEDOT:PSS مورد استفاده قرار گرفته است [۵۹]. تا این جا، روش چاپ فلکسوگرافی را می‌توان به‌عنوان جذاب‌ترین روش برای ساخت رول به رول مقیاس پذیر ماژول‌های سلول‌های خورشیدی پروسکایت در نظر گرفت. با این حال، پوشش‌دهی یک لایه نازک پروسکایت فعال کارآمد از طریق چاپ فلکسوگرافی، به دلیل پیچیدگی آن، هنوز هم یکی از بزرگ‌ترین چالش‌ها در این زمینه محسوب می‌شود و لذا گزارش‌های کمی تا به امروز در این مورد ارائه شده است [۶۰]. علاوه بر این، جوهر مورد استفاده در صنعت چاپ فلکسوگرافی جهت تنظیم خواص رئولوژیکی^۳ به چسب‌های پلیمری متعددی نیازمند است. این مواد پلیمری ممکن است با حرارت‌دهی در دمای بالا (بیش از 400°C) از جوهر حذف شوند، که این پدیده برای فیلم‌های پروسکایت مطلوب نیست. به دلیل این معایب، تا سال ۲۰۲۲، تنها یک گزارش از کاربرد چاپ فلکسوگرافی در سلول‌های خورشیدی پروسکایت گزارش شده است. در این تحقیق، هودی^۴ و همکاران [۶۱] لایه بسیار نازک انتقال دهنده حفره NiO_x را با استفاده از روش چاپ فلکسوگرافی با سرعت بالا (۶۰ متر در دقیقه) همراه با اعمال فرآیند حرارت‌دهی سریع، در تولید سلول خورشیدی پروسکایت استفاده کردند.



شکل ۱۰: الف) طرح‌واره‌ای از تکنیک چاپ فلکسوگرافی [۵۹]، ب) تصویر میکروسکوپی از سلول حک شده روی رول آنیلوکس از یک دستگاه چاپ فلکسوگرافی، ج) چاپ فلکسوگرافی فیلم نازک NiO_x بر روی ویفر سیلیکونی با پوشش SiO_2 ، د) طرح‌واره‌ای از معماری سلول خورشیدی ساخته شده، ه) مقایسه بازده سلول‌های خورشیدی ساخته شده با ضخامت مختلف NiO_x و مقایسه منحنی‌های J - V سلول‌های خورشیدی پروسکایت با لایه NiO_x پوشش شده از دو روش پوشش چرخشی و چاپ فلکسوگرافی [۶۱]

¹ roll-to-roll flexographic printing

²silvernanoparticle

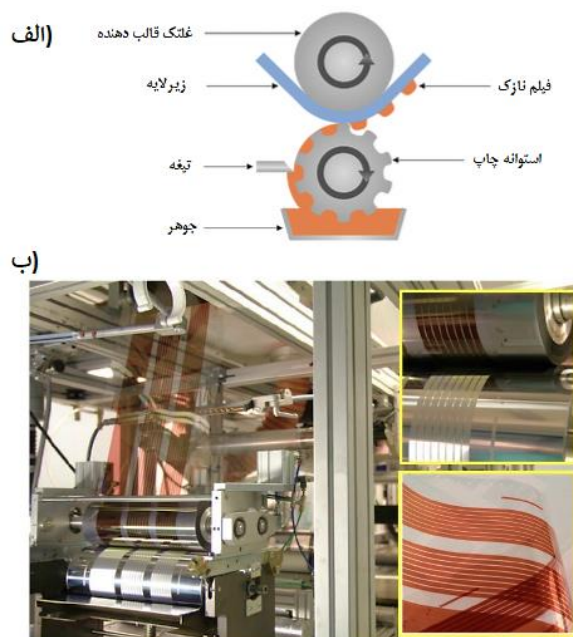
³ rheological properties

⁴Huddy

هم‌چنین، برای دستیابی به فیلم‌های یکنواخت NiO_x با ضخامت ۵ تا ۲۰ nm بر روی زیرلایه‌ای به مساحت 140 cm^2 ، ویسکوزیته جوهر را با تغییر نسبت حلال‌ها (۲-متوکسی اتانول به اتانول) و غلظت مواد حل‌شونده بررسی کردند (شکل (۱۰)ب). ضخامت فیلم‌های مشابه لایه‌نشانی شده به روش پوشش‌دهی چرخشی ۳۰ nm بود. محققین در این کار، با استفاده از روش چاپ فلکسوگرافی با سرعت بالا سلول‌های خورشیدی پروسکایت مسطح (شکل (۱۰)د) با ساختار معکوس $\text{glass/ITO/NiO}_x/\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Ag}$ را ساخته و برای ضخامت ۱۰ nm (شکل (۱۰)ه) به بازده تبدیل توان ۵/۳ دست یافتند. نتایج نشان داد دستگاه‌های دارای لایه انتقال دهنده حفره NiO_x ساخته شده به روش چاپی، ۱۰٪ جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) بالاتری نسبت به دستگاه‌های ساخته شده به روش پوشش‌دهی چرخشی از خود نشان می‌دهند (شکل (۱۰)و). در مجموع، فرآیندهای چاپ فلکسوگرافی با سرعت بالا، دارای پتانسیل بالایی برای ساخت سریع سلول‌های خورشیدی تک اتصاله^۱ و پشته‌آبر روی زیرلایه‌های سخت و انعطاف‌پذیر در مقیاس بزرگ هستند که بهینه‌سازی آن‌ها نیاز به تحقیقات بیش‌تری در این حوزه دارد.

۵-۲- چاپ گراور^۳

چاپ گراور که با عنوان چاپ اینتاگلیو^۴ (قلمکاری) یا چاپ حکاکی چرخشی^۵ نیز شناخته می‌شود برعکس فرآیند چاپ فلکسوگرافی است. دستگاه چاپ گراور شامل یک استوانه چاپ^۶ یا استوانه حکاک^۷ با نقوشی حکاکی شده است که بخشی از آن در یک ظرف جوهر فرو می‌رود. نقوش حکاکی شده (فضاهای خالی) بر روی استوانه چاپ، ناحیه فعال انتقال جوهر را تعیین می‌کنند. در طول فرآیند چاپ، جوهر با اعمال فشار به وسیله غلتک قالب دهنده^۸ از استوانه چاپ به زیرلایه منتقل می‌شود. هم‌چنین برای حذف جوهر اضافی از ناحیه‌های غیرفعال استوانه چاپ، از یک تیغه استفاده می‌شود (شکل (۱۱)).



شکل ۱۱: الف) طرح‌واره‌ای از فرآیند چاپ گراور و ب) نمونه‌ای از دستگاه تولید سلول خورشیدی به روش گراور [۶۲]

^۱ single junction

^۲ tandem

^۳ Gravure printing

^۴ intaglio printing

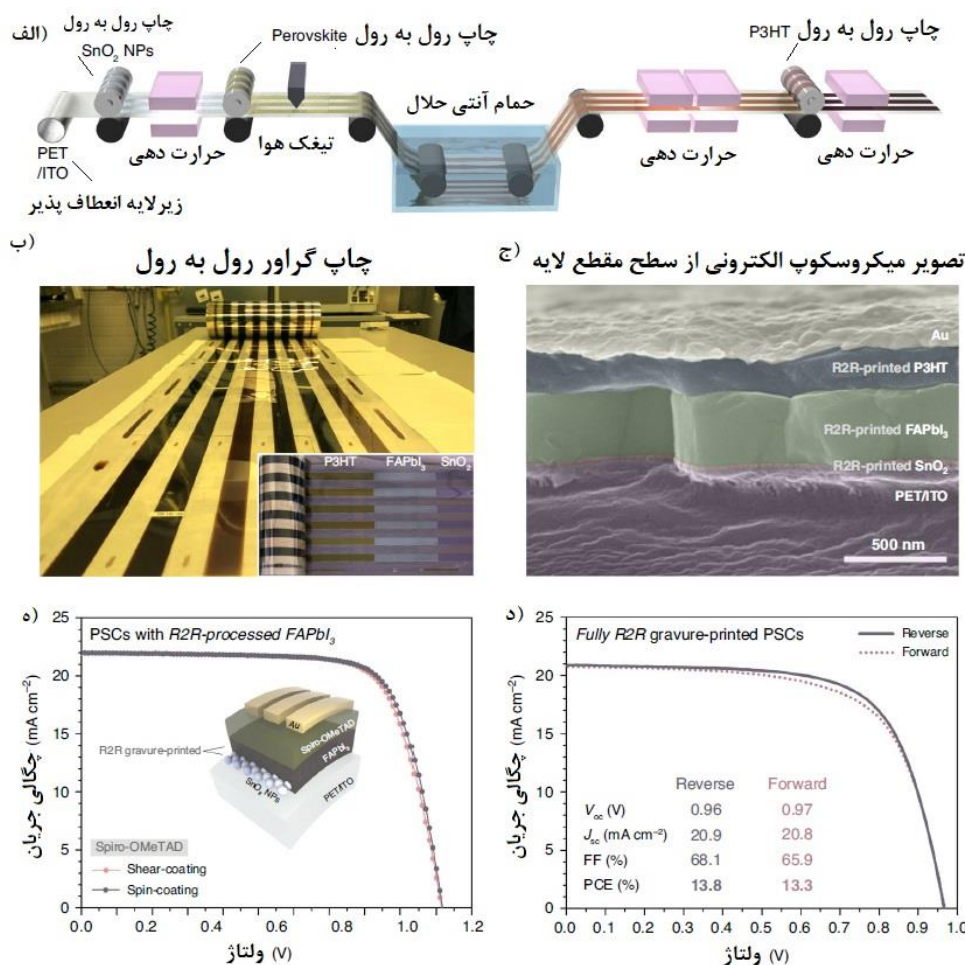
^۵ rotogravure printing

^۶ printing cylinder

^۷ gravure cylinder

^۸ impression roller

سرعت چاپ با استفاده از روش چاپ گراور می‌تواند بالغ بر 18 m/min باشد. شکل و ضخامت الگوی چاپ شده بر روی زیرلایه به شکل نقوش و عمق حفره‌های حک شده بر استوانه چاپ بستگی دارد. بهینه سازی دقیق میزان جوهر، سرعت چرخش و فشار غلتک قالب دهنده بسیار ضروری است چرا که کیفیت نهایی لایه چاپ شده را تعیین می‌کند. کوپولا^۱ و همکاران [۶۲] نمونه‌ای از ماژول‌های سلول خورشیدی پروسکایت ساخته شده به روش چاپ حکاکی بر پایه پیش‌ماده‌های PEDOT:PSS و P3HT:PCBM گزارش کردند و به بازده $1/68\%$ برای مساحت $15/45\text{ cm}^2$ دست یافتند [۶۲]. هو^۲ و همکاران [۶۳] اولین بار روش چاپ گراور را برای تولید نانوسیم‌های پروسکایتی^۳ در ساخت آشکارسازهای نوری با مساحت بزرگ گزارش کردند. تانگ^۴ و همکاران [۶۴] ساخت آشکارساز نوری پروسکایت سه کاتیون با سزیم را بر روی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر با استفاده از روش چاپ گراور تحت شرایط محیطی گزارش کردند.



شکل ۱۲: الف) طرح‌واره‌ای از فرآیند چاپ گراور تمام رول به رول (Fully R2R gravure printing) برای ساخت PSC‌های انعطاف‌پذیر، ب) تصویری از یک رول PSC انعطاف‌پذیر ساخته شده با دستگاه چاپ گراور رول به رول، ج) تصویر سطح مقطع عرضی از PSC ساخته شده با چاپ گراور رول به رول، د) مقایسه منحنی J-V سلول‌های خورشیدی پروسکایت ساخته شده با روش‌های چاپ گراور رول به رول و پوشش‌دهی چرخشی و ه) منحنی J-V سلول خورشیدی پروسکایت FAPbI₃ ساخته شده به روش چاپ گراور رول به رول [۶۵]

^۱Kopola^۲Hu^۳perovskite nanowires^۴Tong

ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت قابل انعطاف با استفاده از روش چاپ گراور برای اولین بار توسط کیم^۱ و همکاران [۶۶] گزارش گردید. برای دستیابی به پوشش‌دهی یکنواخت لایه‌ها، آن‌ها جوهرهای چاپ و پارامترهای مختلف فرآیند رسوب‌دهی را بهینه کردند و نهایتاً مورفولوژی فیلم‌ها و عملکرد فتوولتائیک سلول‌های ساخته شده از این روش را با روش پوشش‌دهی چرخشی مقایسه کردند. نتایج نشان داد که سلول‌های خورشیدی پروسکایت منعطف ساخته شده به روش چاپ گراور، دارای بازده تبدیل توان بالای ۱۷/۲٪ بودند. این تحقیق نشان داد که می‌توان تکنولوژی ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت با مساحت بزرگ را با استفاده از روش چاپ گراور توسعه داد، زیرا این روش مزایای منحصر به فردی هم‌چون توان عملیاتی بالا و توانایی چاپ الگو با وضوح بالا را دارا می‌باشد. در یکی از مطالعات اخیر، کیم و همکاران [۶۵] ساخت موفقیت‌آمیز سلول‌های خورشیدی پروسکایت انعطاف‌پذیر مبتنی بر FAPbI_3 رول به رول را در مقیاس آزمایشی با استفاده از روش چاپ گراور گزارش کردند. آن‌ها برای اولین بار ماده ترتیوتانول^۲ (tBuOH) را به‌عنوان یک حلال دوست‌دار محیط زیست و یک فرآیند حرارت‌دهی متوالی را برای بهبود بلورینگی و یکنواختی فیلم پروسکایت معرفی کردند (شکل (۱۲)). در نتیجه این رویکردها، آن‌ها به رکورد بازده تبدیل توان ۱۳/۸٪ برای سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر با چاپ گراور دست یافتند. هم‌چنین، این گروه، از طریق فرآیند چاپ گراور رول به رول سلول خورشیدی پروسکایت $\text{SnO}_2/\text{FAPbI}_3$ برای طول ۱۰۰m، به بازده بیش از ۱۶٪ دست یافتند. در مجموع، اگرچه یک رکورد بالای بازده برای سلول خورشیدی پروسکایت مقیاس بزرگ توسط روش چاپ گراور (یا حکاکی چرخشی) به‌دست آمده است، اما این روش هم‌چنان با معایبی مانند وضوح پایین صفحات چاپ، هزینه بالای تولید و زمان‌بر بودن فرآیند چاپ همراه است.

۶-۲- چاپ صفحه‌ای^۳

از روش چاپ صفحه‌ای برای چاپ الگوی موردنظر با کمک صفحه‌ای مشبک متشکل از تار و پودی از جنس نخ یا فولاد استفاده می‌شود که تصویر چاپرا در بر دارد. این روش، برای خمیرها یا جوهرهایی با چسبندگی بالا مناسب است و به لحاظ عملکرد در نقطه مقابل روش‌های چاپ فلکسوگرافی و گراور قرار دارد. اگرچه کاغذ و پارچه، معمولی‌ترین سطوحی هستند که در چاپ صفحه‌ای استفاده می‌شوند، اما امکان چاپ روی فلز، پلاستیک، شیشه و چوب نیز وجود دارد. همان‌طور که در شکل (۱۳) نشان داده شده است، در فرآیند چاپ صفحه‌ای، حرکت یک کفروب^۴ روی یک صفحه مشبک یا ماسک طراحی شده، جوهر را وادار می‌کند تا از مناطق مشبک عبور کرده و روی زیرلایه چاپ شوند. به‌دلیل چسبندگی بالای جوهر، در این روش می‌توان یک فیلم نسبتاً ضخیم (۱۰ الی ۵۰۰ μm) با رسانایی بالا، به‌ویژه برای الکترودها، به‌دست آورد. به‌طور معمول، دو نوع چاپ صفحه‌ای وجود دارد؛ چاپ صفحه‌ای مسطح^۵ و چاپ صفحه‌ای چرخشی^۶. اصول پایه کار هر دو فرآیند یکسان است، لیکن تفاوت در نحوه انجام عملیات چاپ است (شکل (۱۴)). چاپ صفحه مسطح، یک فرآیند گام به گام است که در آن صفحه شابلون در فاصله بسیار نزدیک به سطح زیرلایه قرار می‌گیرد. سپس یک کفروب، روی صفحه شابلون به‌گونه‌ای کشیده می‌شود که منجر به انتقال جوهر از فضاهای مشبک صفحه به سطح زیرلایه می‌شود. برای تکرار این فرآیند یا ایجاد تغییر در الگوی شابلون می‌توان صفحه شابلون را به سمت بالا یا به سمت جلو حرکت داد. روش‌های گام به گام^۷ برای فرآیندهای ساخت رول به رول در مقیاس بزرگ مناسب نیستند چراکه روش‌هایی زمان‌بر هستند. با این حال، سیستم‌های چاپ صفحه‌ای مسطح ابزاری قدرتمند جهت تولید رول به رول صفحات با مقیاس کوچک تا متوسط یا در حد ابعاد آزمایشگاهی محسوب می‌شوند.

^۱Kim

^۲tertbutanol

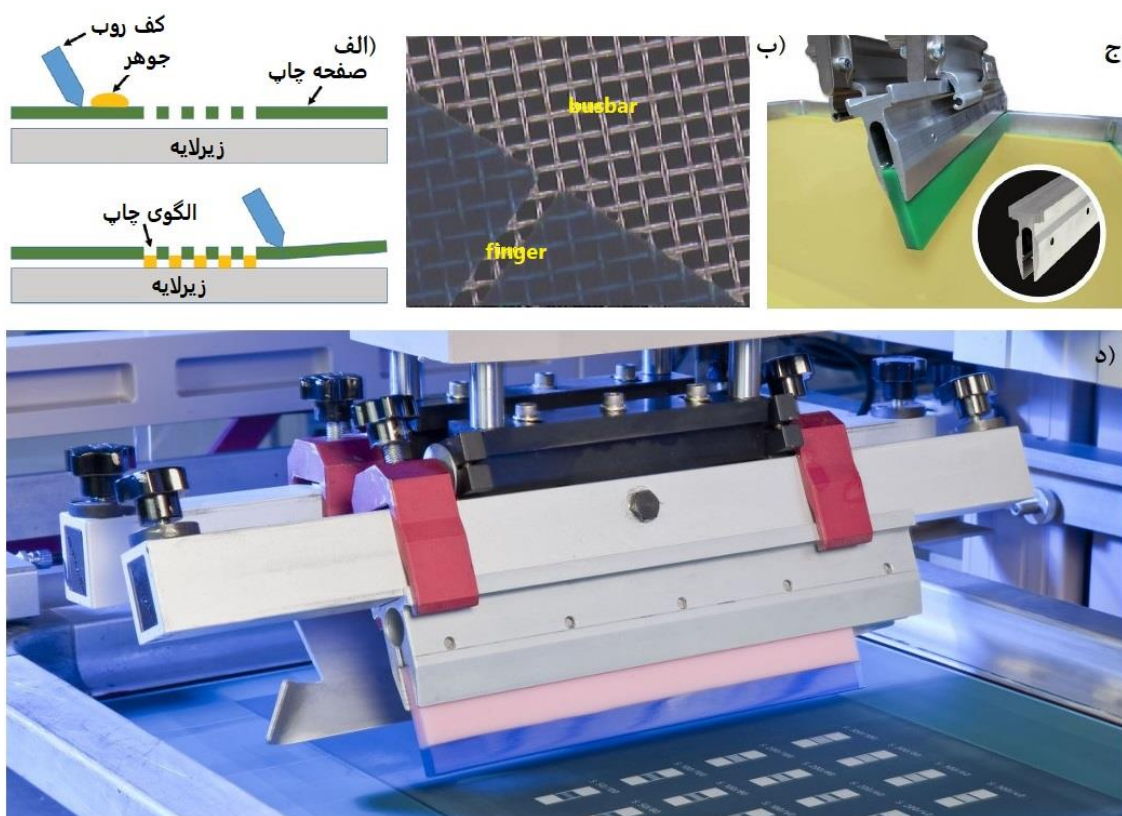
^۳Screen printing

^۴squeegee

^۵flatbed screen printing

^۶rotary screen printing

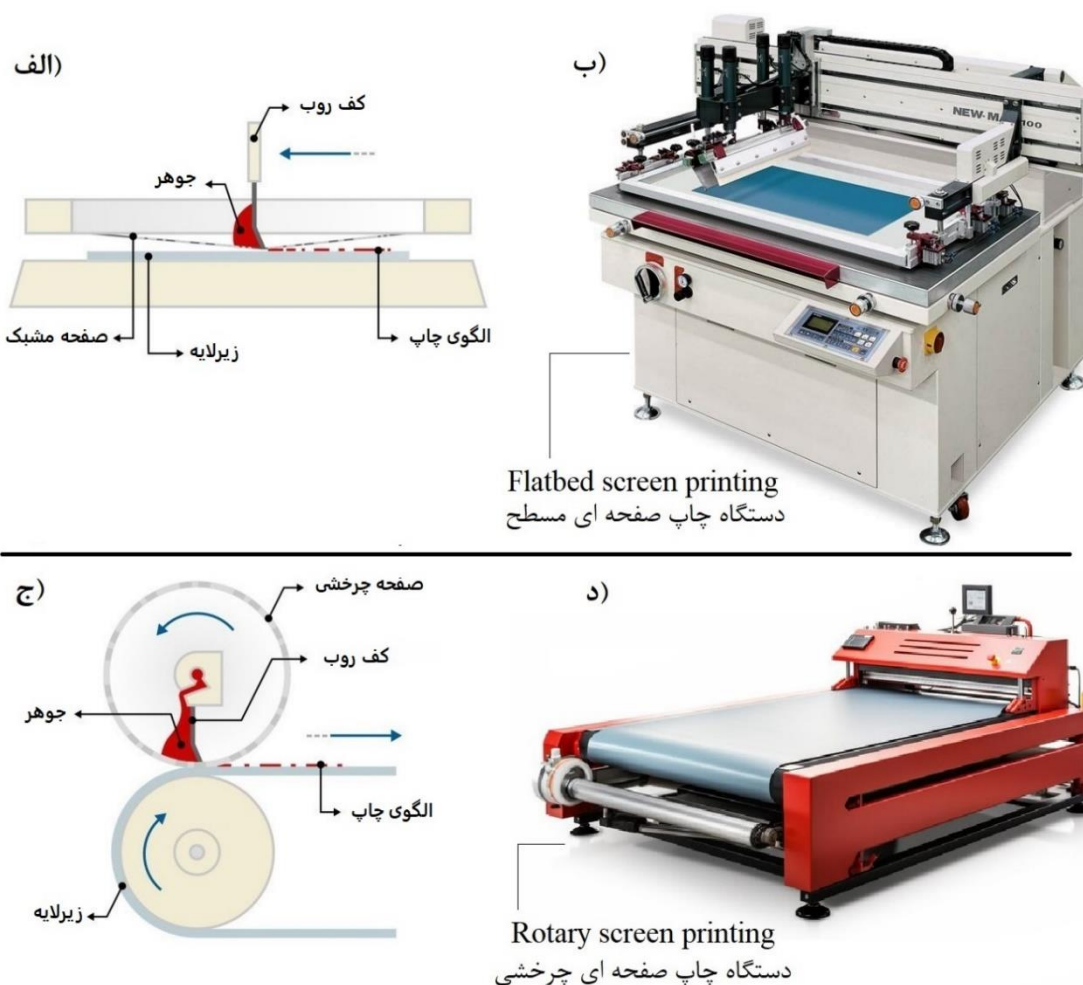
^۷stepwisemethods



شکل ۱۳: (الف) طرح‌واره‌ای از فرآیند چاپ صفحه‌ای، (ب) نمایی نزدیک از صفحه مشبک با بافت فلزی جهت چاپ لایه جلویی سلول خورشیدی، (ج) نمونه‌ای از یک کفروب به‌کاربرده شده در دستگاه چاپ صفحه‌ای و (د) نمایی از یک دستگاه چاپ صفحه‌ای ساخت سلول خورشیدی [۶۷]

روش چاپ صفحه‌ای چرخشی، به لحاظ سرعت چاپ، وضوح و ضخامت لایه مرطوب به‌دست آمده به مراتب بهتر از روش چاپ صفحه‌ای مسطح می‌باشد. اساس روش چاپ صفحه‌ای چرخشی شبیه روش چاپ صفحه‌ای تخت است. با این تفاوت که، کفروب و جوهر در داخل یک صفحه استوانه‌ای مشبک قرار دارند. به این صفحه، صفحه غلتشی^۱ می‌گویند. صفحه غلتشی، با همان سرعت زیرلایه می‌چرخد. جوهر توسط کفروب، به‌طور پیوسته از داخل صفحه مشبک عبور داده می‌شود تا در هر دور چرخش، یک طرح چاپ کامل بر روی زیرلایه ایجاد شود. سرعت چاپ بالا (بیش از ۱۰۰ m/min) در روش چاپ صفحه‌ای چرخشی، مهم‌ترین مزیت در مقایسه با روش چاپ صفحه‌ای مسطح (حدوداً ۳۵ m/min) می‌باشد. با این حال، هزینه‌بر بودن فرآیند تمیزکاری و محدود بودن فضای داخلی صفحه غلتشی، از نقطه ضعف‌های تکنیک چاپ صفحه‌ای چرخشی محسوب می‌شود. روش چاپ صفحه‌ای، به‌طور گسترده در پوشش‌دهی لایه‌های انتقال دهنده الکترون/حفره و الکترودهای سلول‌های خورشیدی پروسکایت استفاده می‌شود. در سال ۲۰۰۹، کوجیما^۲ و همکاران [۷] برای اولین بار با استفاده از روش چاپ صفحه‌ای، لایه اکسیدتیتانیوم (TiO_2) متخلخل را جهت ساخت سلول خورشیدی پروسکایت لایه نشانی گزارش کردند. آن‌ها با کمک روش چاپ صفحه‌ای و اعمال یک فرآیند حرارت‌دهی مناسب، به یک لایه انتقال دهنده الکترون متخلخل با ضخامت $12\mu\text{m}$ دست یافتند که در نهایت منجر به بازده تبدیل توان ۳/۸٪ شد. پس از این روش موفقیت‌آمیز، چندین گروه دیگر لایه متخلخل TiO_2 [۶۷]، Al_2O_3 [۶۸]، NiO [۶۹] و ZrO_2 [۷۰] و الکترودهای کربن [۷۱] برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت را با موفقیت به روش مذکور لایه‌نشانی کردند.

^۱rotating screen
^۲Kojima



شکل ۱۴: الف) طرح‌واره‌ای از فرآیند چاپ صفحه‌ای مسطح، ب) یک نمونه از دستگاه چاپ صفحه‌ای مسطح، ج) طرح‌واره‌ای از فرآیند چاپ صفحه‌ای چرخشی و د) یک نمونه از دستگاه چاپ صفحه‌ای چرخشی [۷۲]

در سال ۲۰۱۳، کو^۱ و همکاران [۷۳] برای اولین بار سلول‌های خورشیدی پروسکایت چاپ شده با روش چاپ صفحه‌ای متوالی شامل یک لایه انتقال دهنده الکترون TiO_2 به ضخامت $1\mu\text{m}$ ، یک لایه فاصله‌انداز ZrO_2 به ضخامت $1\mu\text{m}$ و یک الکتروود از کربن با ضخامت $10\mu\text{m}$ گزارش کردند. این رویکرد جدید به آن‌ها اجازه داد به بازده تبدیل توان 6.6% دست یابند. در سال ۲۰۱۷، گرانشینی^۲ و همکاران [۷۴] سلول‌های خورشیدی پروسکایت تمام چاپ شده صفحه‌ای با مساحت کوچک (0.63cm^2) و ماژول‌های بزرگ با الکتروودهای کربنی (100cm^2) را گزارش دادند. آن‌ها با بهینه‌سازی لایه‌های چاپ‌شده، به بازده تبدیل توان 14.6% برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل، 12.9% برای سلول‌های خورشیدی با الکتروودهای مبتنی بر کربن و 11.2% برای ماژول‌های خورشیدی پروسکایت $10 \times 10\text{cm}^2$ با پایداری استثنایی 1000h ، که امکان تجاری سازی این نوع سلول‌های خورشیدی را فراهم می‌کند، دست یافتند. در سال ۲۰۱۹، کامینو^۳ و همکارانش [۷۲] به‌طور موفقیت آمیزی از روش چاپ صفحه‌ای برای چاپ سلول‌های خورشیدی چندپشته سیلیکون-پروسکایت دو ترمیناله در مساحت $57/4\text{cm}^2$ با بازده 22.6% استفاده کردند. در سال ۲۰۲۵، یائو^۴ و همکاران [۷۵] به بررسی روشی نوین برای ارتقای عملکرد سلول‌های خورشیدی

¹Ku
²Grancini
³Kamino
⁴Yao

پروسکایت با استفاده از تکنیک چاپ صفحه‌ای پرداختند. این پژوهش بر کاهش برهم‌کنش‌های شیمیایی میان حلال و اجزای پروسکایت تمرکز داشت تا کیفیت فیلم‌های نازک را بهبود بخشد. نتایج نشان می‌دهد که تضعیف این برهم‌کنش‌ها، بلورینگی بهتر و نقص‌های ساختاری کم‌تری را در پی داشته و به تشکیل لایه‌های یکنواخت و پایدار منجر می‌شود. این رویکرد، کارایی تبدیل توان (PCE) را در سلول‌های چاپ‌شده به‌طور قابل‌توجهی تا ۱۸/۹۵٪ (با مساحت $12/6 \text{ cm}^2$) افزایش داده و هم‌زمان، امکان تولید مقیاس‌پذیر و مقرون‌به‌صرفه را فراهم می‌کند. این مطالعه راه‌کاری مؤثر برای توسعه سلول‌های خورشیدی پروسکایت با بازده بالا و سازگار با فرآیندهای صنعتی ارائه می‌دهد. پیشرفت روش‌های مبتنی بر فرآیند چاپ صفحه‌ای تا به امروز نیز ادامه پیدا کرده به‌طوری‌که در بسیاری از صنایع تولیدی به‌عنوان بهترین روش محسوب می‌گردد.

۷-۲- چاپ جوهرافشان^۱

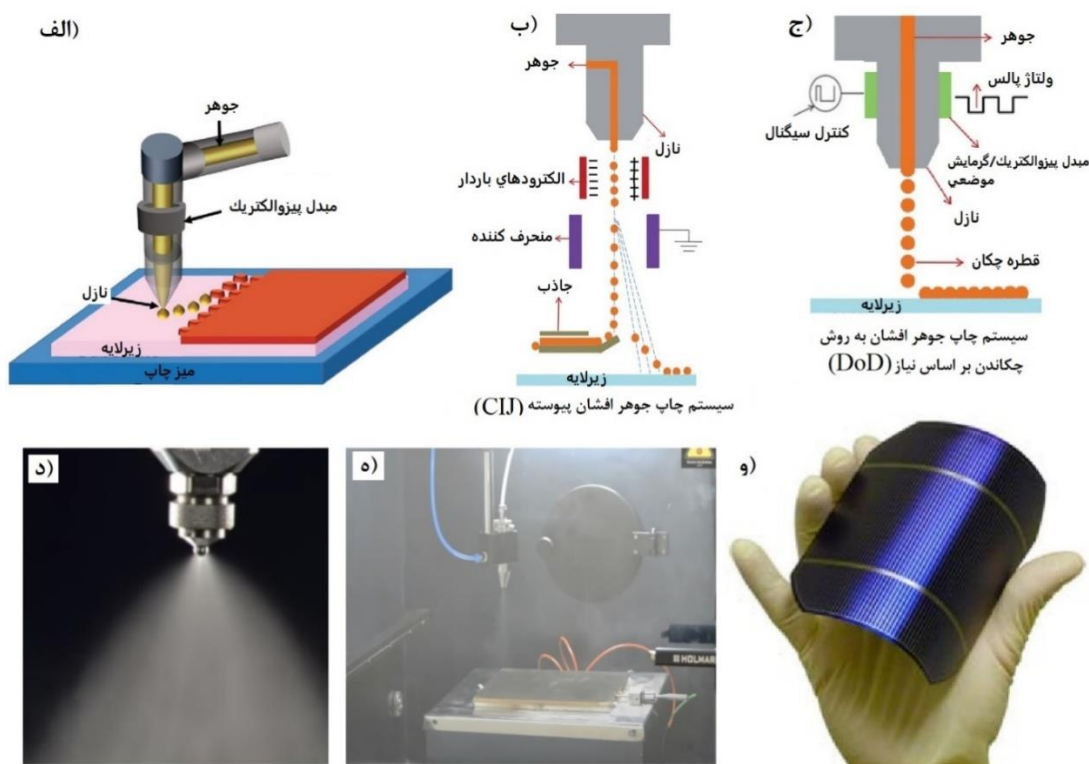
اگرچه فناوری چاپ صفحه‌ای، روشی مناسب برای ساخت صنعتی سلول‌های خورشیدی پروسکایت در مقیاس آزمایشگاهی و ماژول‌های رول به رول است، لیکن در این روش عواملی هم‌چون قدرت پایین کنترل ضخامت محصول به دلیل چسبندگی جوهر، تولید ضایعات زیاد جوهر حین فرآیند پوشش‌دهی و فرصت محدود فرآیند رسوب‌دهی، عموماً منجر به ایجاد عیوب ناشی از فعل و انفعالات حلال‌های جوهر چاپ روی صفحه می‌شوند که این عوامل عملکرد فتوولتائیک دستگاه را محدود می‌کنند. به‌عنوان یک روش جایگزین، فرآیند چاپ جوهرافشان، یک روش عملی برای به‌دست آوردن ضخامت موردنظر از لایه‌های مختلف سلول‌های خورشیدی است که از ویژگی‌های این روش می‌توان به کم هزینه بودن، نیاز کم به مواد مصرفی، امکان طراحی آسان الگوهای چاپ دیجیتال قابل تنظیم، عدم نیاز به ماسک و تماس مستقیم با زیرلایه‌ها اشاره کرد. متداول‌ترین روش‌های چاپ جوهرافشان عبارت از چکاندن براساس نیاز (DoD)^۲ و چاپ جوهرافشان پیوسته (CIJ)^۳ هستند. در این روش‌ها، سر چاپ‌گر همراه با یک نازل که به یک مخزن پر از جوهر متصل است، بر روی میز زیرلایه سوار می‌شود به‌طوری‌که حداقل یکی از آن‌ها (چاپ‌گر یا زیرلایه) متحرک می‌باشد (شکل ۱۵ الف)). در روش چاپ جوهرافشان پیوسته (CIJ)، سر چاپ‌گر یک جریان مداوم و پیوسته جوهر را بدون درنظر گرفتن شیب یا تخلخل سطوح، روی زیرلایه پخش می‌کند. در حین این فرآیند، جوهری که برای کار چاپ مورد نیاز نیست جمع‌آوری شده و دوباره به مخزن بازگردانده می‌شود (شکل ۱۵ ب)). در روش چاپ جوهرافشان چکاندن براساس نیاز (DoD)، سر چاپ‌گر، جوهر را براساس نیاز و متناسب با شیب و تخلخل سطوح منتشر می‌کند (شکل ۱۵ ج)). در این روش، پالس صوتی ایجاد شده توسط یک مبدل پیزوالکتریک، با ایجاد گرمایش موضعی روی جوهر یا اعمال نیروی مکانیکی روی مخزن جوهر، خروجی جوهر از نازل را کنترل می‌کند [۷۶]. چاپ جوهرافشان CIJ یک فناوری قدیمی محسوب می‌شود. از مزایایی که ارائه می‌دهد می‌توان به سرعت پرتاب بالا، اجازه دادن به مسافت‌های پرتاب طولانی‌تر و نرخ توان عملیاتی سریع‌تر اشاره کرد. علاوه براین، از آنجایی که نازل در حال استفاده مداوم است، معمولاً گرفتگی نازل کم‌تر رخ می‌دهد. از معایب روش چاپ CIJ می‌توان به درجه بالای هدر رفتن جوهر به دلیل امکان گردش مجدد آن و هم‌چنین نیاز به جوهرهای مبتنی بر حلال اشاره کرد. از طرف دیگر، در چاپ جوهرافشان DoD از جوهر به مقدار موردنیاز برای ایجاد تصویر استفاده می‌شود و سر چاپ‌گر براساس نیاز می‌تواند شیب‌ها و سایه‌ها را با وضوح مؤثر بالاتر پوشش دهد. از جوهرهای مختلفی می‌توان در این روش استفاده کرد، اما ترکیب جوهر باید خواص مناسبی مانند ویسکوزیته، چگالی و کشش سطحی مناسبی داشته باشد تا نازل چاپ‌گر به درستی عمل کند. از مزایای روش چاپ جوهرافشان این است که معمولاً فرآیند چاپ با سرعت قابل قبولی انجام می‌گیرد و عملاً مواد اولیه هدر نمی‌روند. از طرفی، هزینه اولیه این روش نسبتاً کم بوده و امکان مقیاس‌دهی محصولات در مساحت‌های بزرگ را فراهم می‌کند. هم‌چنین، می‌توان مستقیماً لایه‌های نازک متنوع را بدون نیاز به تجهیزاتی مانند غلتک، رول یا تیغه‌های پوشش دهنده لایه نشانی کرد [۷۷]. با این حال در این تکنیک چالش‌هایی نیز وجود دارد. مهم‌ترین آن این است که نازل‌های چاپ‌گر مورد استفاده در این تکنیک، دوام کمی دارند و در اثر خشک شدن جوهر، عموماً مسدود می‌شوند و لذا برای چاپ با حجم بالا مناسب

^۱ Inkjet printing

^۲ Drop-on-Demand (DoD)

^۳ Continuous Inkjet (CIJ)

نیستند. از روش چاپ جوهرافشان به‌طور گسترده برای ساخت سلول‌های خورشیدی آلی و پلیمری پر بازده استفاده می‌شود. پس از کشف سلول‌های خورشیدی پروسکایت، فرآیند چاپ جوهرافشان برای اولین بار برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت مسطح بدون لایه انتقال دهنده حفره و بدون الکتروود فلزی مورد استفاده قرار گرفت که در آن، لایه پروسکایت MAPbI_3 از طریق چاپ افشانه‌ای محلول جوهر مرکب نانوکربن و MAI بر روی لایه PbI_2 به صورت درجا لایه‌نشانی شد [۷۸]. با این روش، یک فاز میانی بین MAPbI_3 و الکتروود کربن تشکیل می‌شد که باز ترکیب حامل‌های بار را در فصل مشترک آن‌ها کاهش می‌داد و بازده تبدیل را به‌طور قابل توجهی تا ۱۱/۶٪ بهبود می‌بخشید.



شکل ۱۵: الف) طرح‌واره‌ای از دستگاه چاپ جوهرافشان، ب) طرح‌واره‌ای از سیستم چاپ جوهرافشان پیوسته (CIJ)، ج) طرح‌واره‌ای از چاپ جوهرافشان به روش چکاندن براساس نیاز (DoD)، د) نمونه‌ای از نازل چاپ‌گر جوهرافشان، ه) تصویری از یک چاپ‌گر جوهرافشان در حال کار، و) تصویری از یک سلول خورشیدی ساخته شده به روش چاپ جوهرافشان [۷۶]

در همان سال، اولین چاپ جوهرافشان لایه پروسکایت با فرآیند یک مرحله‌ای گزارش شد که در آن جوهر پروسکایت با حل کردن PbI_2 و MAI در حلال گاما-بوتیرولاکتون^۱ (GBL) تهیه شد [۷۹]. در این روش، محلول پیش‌ماده پروسکایت روی سطحیک لایه انتقال دهنده الکترون متخلخل TiO_2 به روش چاپ جوهرافشان، پوشش داده شد که منجر به بازده ۷/۹٪ گردید. در این تحقیق، با افزودن MAI به پیش‌ماده پروسکایت و بهینه‌سازی غلظت آن، به همراه حرارت‌دهی زیرلایه در حین فرآیند چاپ جوهرافشان، بازده تبدیل توان به ۱۲/۳٪ بهبود یافت. در ادامه، بگ^۲ و همکاران [۸۰] نشان دادند که چاپ جوهرافشان چند کاناله^۳ می‌تواند برای ترکیب نسبت‌های مختلف جوهرهای کاتیونی در سلول‌های خورشیدی پروسکایت چاپی مفید باشد. آن‌ها نسبت‌های مختلف MAI و FAI را با یک نازل متصل به چهار مخزن جوهر روی یک لایه PbI_2 چاپ جوهرافشان کرده و

^۱γ-butyrolactone (GBL)

^۲Bag

^۳multichannel inkjet printing

با این روش به بازده ۱۱/۱٪ دست یافتند. در روش چاپ جوهرافشان، ترکیب جوهر نقش مهمی در محصول نهایی ایفا می‌کند چراکه جوهر به سرعت در حین چاپ متبلور شده و فیلم‌های پروسکایت ناپیوسته تولید می‌کند که این پدیده باعث افزایش عیوب و کاهش عملکرد دستگاه می‌شود. با هدف اصلاح این عوامل، یک رویکرد مبتنی بر چاپ جوهرافشان با بازدهی بالا توسط چن^۱ و همکاران [۸۱] گزارش شد که در آن ابتدا جوهرهای پروسکایت با ترکیبات مختلف (FAPbI_3 , FAPbBr_3 , MAPbI_3 و FAPbBr_3) تهیه شد و در ادامه فیلم‌های پروسکایت با سرعت و تکرارپذیری بالا چاپ شدند. با به‌کارگیری این رویکرد، آن‌ها بازده ۱۹٪ را برای دستگاه‌های مبتنی بر MA و ۱۵/۳٪ را برای دستگاه‌های مبتنی بر ترکیب $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}$ به دست آوردند. اکثر تکنیک‌های ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر روش‌های چاپ جوهرافشان به منظور سرعت بخشیدن به فرآیند تبلور فیلم‌های پروسکایت، نیازمند یک فرآیند حرارت‌دهی تحت خلاء هستند که این موضوع موجب هزینه بر شدن و پیچیدگی فرآیند چاپ می‌گردد.

برای غلبه بر این چالش، ژانگ^۲ و همکاران [۷۶] یک فرآیند چاپ جوهرافشان همراه با حرارت را برای چاپ فیلم‌های پروسکایت متراکم و یکنواخت بر روی زیرلایه PEDOT:PSS در شرایط محیطی گزارش کردند. آن‌ها توانستند با فرمول‌بندی جدیدی از ترکیب پیش‌ماده و حلال‌ها، تغییر دما و بهینه‌سازی پارامترهای چاپ، به بازده ۱۶/۶٪ دست یابند. به‌طور کلی، لایه‌نشانی مقیاس بزرگ لایه‌های پروسکایت و لایه‌های انتقال دهنده بار با کیفیت بالا، یک چالش اساسی برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت به روش چاپ جوهرافشان است. در این راستا، اولین ماژول سلول‌های خورشیدی پروسکایت ساخته شده به روش چاپ جوهرافشان، با مساحت بیش از 2 cm^2 و بازده تبدیل توان ۱۷/۷۴٪، در سال ۲۰۱۸ گزارش شد [۸۲]. در ادامه همان سال، لیانگ و همکاران [۸۳] بازده تبدیل توان ۱۳/۳٪ را برای یک سلول‌های خورشیدی پروسکایت چاپ شده به روش جوهرافشان با منطقه فعال 4 cm^2 گزارش دادند. برای مقیاس‌پذیر کردن سلول‌های خورشیدی پروسکایت با عملکرد بالا، می‌توان سایر فناوری‌های نوظهور را با روش چاپ جوهرافشان ترکیب کرد. ایزیهر^۳ و همکاران [۸۴] یک سلول‌های خورشیدی پروسکایت با ساختار p-i-n را گزارش کردند که در آن لایه فعال پروسکایت بین لایه انتقال دهنده حفره NiO_x (لایه نشانی شده به روش تبخیر پرتو الکترونی) و لایه انتقال دهنده الکترون C_{60} و باتوکوپروئین (BCP)^۴ (لایه نشانی شده به روش تبخیر حرارتی) به روش چاپ جوهرافشان لایه نشانی شدند. با ترکیب این فناوری‌ها در شرایط بهینه، آن‌ها به بازده تبدیل توان ۲۰/۷٪ دست یافتند. هم‌چنین، آن‌ها یک ماژول با ناحیه فعال $2/3 \text{ cm}^2$ ساختند که بازدهی معادل ۱۲/۴٪ را ارائه می‌کرد [۸۴]. بعداً در سال ۲۰۲۰، همین گروه تحقیقاتی ترکیب حلال پیش‌ماده پروسکایت چند کاتیونه‌ای را برای چاپ جوهرافشان مهندسی کردند که با ایجاد برهم‌کنش جوهر-سطح، هسته‌زایی و تبلور لایه‌های مرطوب پروسکایت لایه نشانی شده را کنترل می‌کرد. این شرایط بهینه که به‌طور استثنای ضخامت لایه پروسکایت را تا بیش از $1 \mu\text{m}$ با ساختار کریستالی ستونی^۵ بهبود بخشید، بازده تبدیل توان بالای بی‌سابقه ۲۱٪ را با راندمان خروجی توان تثبیت شده ۱۸٪ برای دستگاهی با ساختار ITO/ NiO_x /perovskite/ C_{60} /BCP/gold ممکن ساخت [۲۱].

در سال ۲۰۲۵، آکین کارا^۶ و همکاران [۸۵] در پژوهشی با عنوان "مهندسی جوهرهای PEDOT برای چاپ جوهرافشان مقیاس‌پذیر" به بررسی بهینه‌سازی جوهرهای PEDOT (پلی‌اتیلن دی‌اکسی‌تیوفن) برای استفاده در فرآیند چاپ جوهرافشان پرداخته و راهکاری برای تولید نسل جدید سلول‌های خورشیدی پروسکایت با کارایی بالا ارائه دادند. این پژوهش بر تنظیم خواص فیزیکی و شیمیایی جوهرهای PEDOT، از جمله ویسکوزیته، کشش سطحی و پایداری، تمرکز دارد تا امکان رسوب‌گذاری دقیق و یکنواخت لایه‌های انتقال‌دهنده حفره را در مقیاس بزرگ فراهم کند. نتایج نشان می‌دهد که این جوهرهای مهندسی‌شده، تماس بهتری با لایه پروسکایت برقرار کرده و استخراج بار را بهبود می‌بخشند، که در نهایت به افزایش کارایی تبدیل توان (PCE)

¹Chen²Zhang³Abzieher⁴bathocuproine (BCP)⁵columnar crystal structure⁶Akin Kara

سلول‌ها منجر می‌شود. این روش مبتنی بر تکنیک چاپ جوهرافشان، مقیاس‌پذیری و کاهش هزینه‌های تولید را تسهیل کرده و گامی مؤثر در جهت صنعتی‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایت کارآمد برداشته است.

۳- نتیجه گیری

در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در صنعت ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت چاپی از جمله روش‌های چاپ فلکسوگرافی، گراور، صفحه‌ای و جوهرافشان را مورد بررسی قرار دادیم. همه‌ی این تکنیک‌های چاپ در تولید سلول‌های خورشیدی پروسکایت و ماژول‌های مقیاس‌پذیر مؤثر هستند. در شروع، تکنیک پوشش‌دهی تیغه‌ای را مورد بررسی قرار دادیم که بازده بیش از ۲۱٪ را برای یک مساحت کوچک 0.16 cm^2 و بیش از ۱۶٪ را برای مساحت بزرگ $63/7 \text{ cm}^2$ نشان می‌داد. در مرحله بعد، پوشش‌دهی سرشکافی را بررسی کردیم، یک تکنیک چاپ ساده برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت که بازده بیش از ۲۰٪ را برای یک منطقه کوچک (0.16 cm^2) و $15/2$ ٪ را برای مینی‌ماژول‌هایی با مساحت 12 cm^2 امکان‌پذیر می‌کرد. در ادامه، در مورد روش پوشش‌دهی افشانه‌ای، به‌عنوان یک تکنیک بسیار کارآمد در تولید سلول‌های خورشیدی پروسکایت بزرگ مقیاس بحث کردیم. برای مثال، در این روش، با بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند می‌توان به بازده بیش از ۱۹٪ برای مساحت کوچک (0.25 cm^2) [۴۵] و $1/8$ ٪ و $16/6$ ٪ به‌ترتیب برای ماژول‌هایی با اندازه‌های $6 \times 6 \text{ cm}^2$ و $10 \times 10 \text{ cm}^2$ دست یافت [۸۶]. در ادامه، نشان دادیم که می‌توان به کمک روش چاپ فلکسوگرافی، لایه‌های انتقال دهنده حفره بسیار نازک NiO_x را با سرعت بالای 60 m/min بر روی یک مساحت بزرگ 140 cm^2 چاپ کرد و به سلول‌های خورشیدی پروسکایت با بازده بالاتر از ۱۵٪ دست یافت. با این حال، روش‌های چاپ فلکسوگرافی به توسعه بیش‌تر جوهرهای کاربردی برای ساخت رول به رول سلول‌های خورشیدی پروسکایت نیاز دارد.

به‌طور مشابه، روش چاپ گراور نیز به دلیل سرعت چاپ بالای 18 m/min ، یک تکنیک مؤثر برای ساخت رول به رول سلول‌های خورشیدی پروسکایت محسوب می‌شود که دارای مزایای منحصر به‌فردی همچون توان عملیاتی بالا و توانایی چاپ الگو با وضوح بالا است. حداکثر بازده که تاکنون توسط سلول‌های خورشیدی پروسکایت چاپ شده به روش گراور گزارش شده است حدود ۱۹٪ می‌باشد. با این حال، وجود برخی از معایب در روش‌های مذکور از جمله هزینه تولید بالا و زمان‌بر بودن فرآیندهای چاپ، موجب گردید تا تکنیک‌های چاپ تکامل یافته‌تری جایگزین روش‌های قبلی گردند. در روش چاپ صفحه‌ای، عملیات چاپ می‌تواند با سرعتی بیش از 100 m/min انجام گیرد که سریع‌تر از تکنیک‌های چاپ فلکسوگرافی و چاپ گراور است. با توجه به گزارش‌های متعدد در خصوص نفوذ پیش‌ماده پروسکایت به لایه‌های زیرین، حین فرآیند چاپ در اکثر روش‌های لایه‌نشانی، روش چاپ صفحه‌ای یکی از بهترین راهکارها برای غلبه بر این مشکل می‌باشد. به‌علاوه، استفاده از تکنیک چاپ صفحه‌ای، امکان تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایت را فراهم نمود. برای مثال می‌توان یک ماژول خورشیدی پروسکایت $10 \times 10 \text{ cm}^2$ را با بازده $11/2$ ٪ با پایداری استثنایی بیش از 1000 h به کمک این روش تولید کرد. متأسفانه، عواملی همچون کنترل ضعیف ضخامت لایه چاپ شده ناشی از چسبندگی جوهر، هدر رفتن و مصرف زیاد جوهر در حین فرآیند چاپ و محدودیت زمانی مرحله رسوب‌دهی، موجب شده است کاربرد روش چاپ صفحه‌ای برای تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایت بزرگ مقیاس با چالش مواجه شود. بر این اساس، روش چاپ جوهرافشان به‌عنوان روشی جایگزین برای غلبه بر این محدودیت‌ها ارائه شد.

از روش چاپ جوهرافشان برای چاپ لایه‌های فعال، ETL، HTL و الکترودها استفاده می‌شود. در مسیر توسعه این روش، بیش‌تر گزارش‌ها و تحقیقات بر چاپ لایه فعال پروسکایت با فرمولاسیون مختلف و مهندسی جوهر پروسکایت متمرکز شده است. تا سال ۲۰۲۴، با ایجاد شرایط بهینه در روش چاپ جوهرافشان، بازده تبدیل توان (PCE) به بیش‌تر از ۲۱٪ رسیده است که در مقایسه با سایر روش‌های چاپ مانند فلکسوگرافی، گراور و چاپ صفحه‌ای، تاکنون بالاترین سطح عملکرد را نشان می‌دهد. به‌طور کلی، بررسی بالا نشان می‌دهد که تمام روش‌های چاپ مقیاس‌پذیر، پیشرفت قابل توجهی در افزایش مقیاس‌های سلول‌های خورشیدی پروسکایت داشته‌اند.

لیکن همان طور که در جدول (۱) نشان داده شده است، به طور کلی، سلول های خورشیدی پروسکایت چاپ شده با مقیاس کوچک، از لحاظ عملکرد و بازده تبدیل توان (PCE) از سلول های خورشیدی پروسکایت تولید شده به روش پوشش دهی چرخشی عقب تر هستند. بررسی گزارشات در خصوص روش های چاپ سلول های خورشیدی پروسکایت با مساحت فعال بزرگ تر از cm^2 ۱۰۰ تا سال ۲۰۲۳، بازده تبدیل توان کم تر از ۱۸٪ را نشان می دهند [۴۸]، در حالی که دستگاه های با مساحت فعال کم تر از cm^2 ۱۰۰، بازده تبدیل توان ۲۰/۷۳٪ (برای مساحت cm^2 ۲۳/۲۷) و ۱۷/۴۴٪ (برای مساحت cm^2 ۵۹/۳۳) را نشان می دهند [۸۷]. علاوه بر این، تقریباً تمام روش های مختلف لایه نشانی چاپی مبتنی بر محلول برای ساخت ماژول های سلول خورشیدی پروسکایت مقیاس بزرگ، بازده تبدیل توان پایدار $\text{PCE} > 10\%$ را نشان می دهند. به عنوان مثال، پوشش دهی سرشکافی: ۱۳/۸٪ (cm^2 ۱۴۴، سطح دیافراگم)، پوشش دهی تیغه ای: ۱۴/۶٪ (cm^2 ۵۷، سطح دهانه) [۲۷]، و پوشش دهی افشانه ای: ۱۵/۵٪ (cm^2 ۴۰، منطقه فعال) [۸۸]. به طور کلی، از میان تکنیک های چاپ مبتنی بر محلول^۱ برای مقیاس پذیری سلول های خورشیدی پروسکایت با بازده بالا، روش های پوشش دهی سرشکافی و پوشش دهی تیغه ای مناسب ترین تکنیک ها برای دستیابی به بازده بالا در مقیاس مساحت بزرگ هستند.

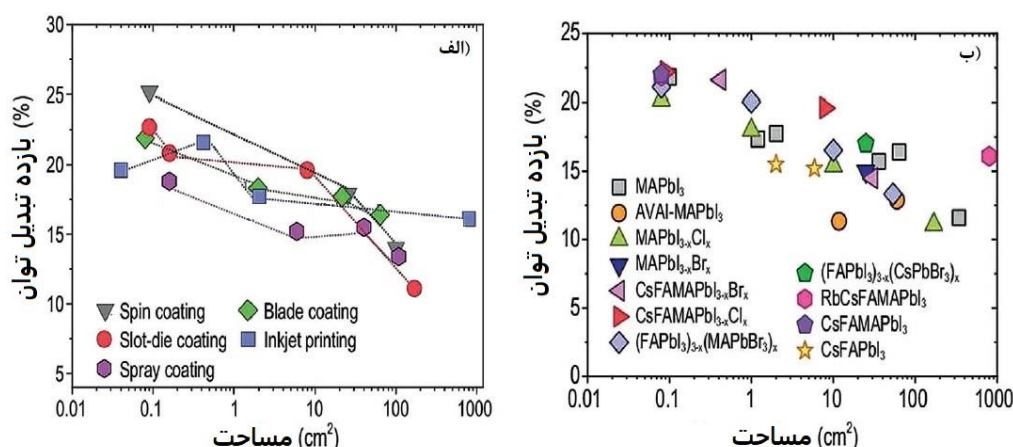
در شکل (۱۶)، مقایسه ای از بازده تبدیل توان سلول خورشیدی پروسکایت و ماژول های ساخته شده با تکنیک های مختلف پوشش دهی و ترکیبات متفاوت پروسکایت ارائه شده است که نشان می دهد فاصله بازده بین دستگاه های کوچک و بزرگ مقیاس، به دلیل کنترل ضعیف همگنی و یکنواختی فیلم نازک پروسکایت هنوز بسیار زیاد است. بنابراین، ادامه تحقیقات و توسعه تکنیک های چاپ برای تجاری سازی سلول های خورشیدی پروسکایت مقیاس پذیر با بازده بالا در آینده بسیار ضروری است.

جدول ۱: مقایسه بازده تبدیل توان (PCE) سلول خورشیدی پروسکایت ساخته شده با استفاده از روش پوشش دهی

چرخشی و تکنیک های مختلف پوشش دهی چاپی تا سال ۲۰۲۳ [۸۹]

مرجع	سال	بازده تبدیل توان (PCE%)	لایه فعال	مساحت ماژول (cm^2)	فناوری ساخت
[۹۰]	۲۰۲۰	۱۷/۸۸	$\text{CsFAMAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$	۲۵/۴۹	پوشش دهی چرخشی
[۹۱]	۲۰۲۳	۲۰/۶۶	FAPbI_3	۴۰/۶	پوشش دهی چرخشی
[۹۲]	۲۰۲۳	۱۹/۹۱	FAMA perovskite	۲۰۹/۳۹	پوشش دهی چرخشی
[۹۳]	۲۰۲۳	۲۱/۴۰	$\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.10}\text{Pb}(\text{I}_{0.97}\text{Br}_{0.03})_3$	۱۷	پوشش دهی تیغه ای
[۹۴]	۲۰۲۲	۱۶/۲۲	$\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$	۵۷/۵	پوشش دهی سرشکافی
[۹۵]	۲۰۲۳	۱۷/۶۲	MA-free halide perovskite	۶۴	پوشش دهی سرشکافی
[۴۴]	۲۰۲۵	۱۳	$\text{Ti}/\text{SnO}_2/\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3/\text{NiO}/\text{Ni}$	۱۰	پوشش دهی سرشکافی
[۹۶]	۲۰۱۷	۰۴/۳۳	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	۱۳/۵	پوشش دهی افشانه ای
[۹۷]	۲۰۲۰	۱۵/۲۰	CsFAPbI_3	۵/۹	پوشش دهی افشانه ای
[۵۴]	۲۰۲۴	۲۰	$\text{Cs}_{0.18}\text{FA}_{0.82}\text{Pb}(\text{I}_{0.94}\text{Br}_{0.06})_3$	۲	پوشش دهی افشانه ای
[۶۱]	۲۰۲۲	۱۵/۳۰	$\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$	۰/۱۳۴	چاپ فلکسوگرافی
[۶۵]	۲۰۲۰	۱۹/۱۰	FAPbI_3	۰/۰۹۶	چاپ گراور
[۹۸]	۲۰۲۰	۱۵/۸۹	MAPbI_3	۰/۱۰۰	چاپ صفحه ای
[۷۵]	۲۰۲۵	۱۸/۹۵٪	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	۱۲/۶	چاپ صفحه ای
[۲۱]	۲۰۲۱	۲۱/۶۰	$\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.75}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$	۰/۱۰۵	چاپ جوهر افشان
[۸۳]	۲۰۱۸	۱۳/۲۷	MAPbI_3	۴	چاپ جوهر افشان

^۱ solution-based printing techniques



شکل ۱۶: مقایسه بازده تبدیل توان (PCE) سلول خورشیدی پروسکایت ساخته شده (الف) با تکنیک‌های مختلف پوشش‌دهی و (ب) با ترکیبات متفاوت پروسکایت به‌عنوان لایه فعال [۸۹]

۴-مراجع

- [1] Global Average Price of Solar Photovoltaic (PV) Modules, Measured in 2019 US\$ per Watt., 2019. <https://ourworldindata.org/grapher/solar-pv-prices> (accessed: October 2021).
- [2] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl- Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (Version 58), Progress in Photovoltaics, 29 (2021).
- [3] S.S. Shin, J.H. Suk, B.J. Kang, W. Yin, S.J. Lee, J.H. Noh, T.K. Ahn, F. Rotermund, I.S. Cho, S.I. Seok, Energy-level engineering of the electron transporting layer for improving open-circuit voltage in dye and perovskite-based solar cells, Energy & Environmental Science, 12 (2019) 958-964.
- [4] M. Salado, M. Andresini, P. Huang, M.T. Khan, F. Ciriaco, S. Kazim, S. Ahmad, Interface Engineering by Thiazolium Iodide Passivation Towards Reduced Thermal Diffusion and Performance Improvement in Perovskite Solar Cells, Advanced Functional Materials, 30 (2020) 1910561.
- [5] D. Zhao, C. Chen, C. Wang, M.M. Junda, Z. Song, C.R. Grice, Y. Yu, C. Li, B. Subedi, N.J. Podraza, X. Zhao, G. Fang, R.-G. Xiong, K. Zhu, Y. Yan, Efficient two-terminal all-perovskite tandem solar cells enabled by high-quality low-bandgap absorber layers, Nature Energy, 3 (2018) 1093-1100.
- [6] C. Liu, W. Li, C. Zhang, Y. Ma, J. Fan, Y. Mai, All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with High Efficiency Exceeding 13%, Journal of the American Chemical Society, 140 (2018) 3825-3828.
- [7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, Journal of the american chemical society, 131 (2009) 6050-6051.
- [8] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, Scientific reports, 2 (2012) 1-7.
- [9] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, Nature, 499 (2013) 316-319.
- [10] National Renewable Energy Laboratory (NREL) Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed on June 16, 2024).
- [11] H.J. Snaith, Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells, The Journal of Physical Chemistry Letters, 4 (2013) 3623-3630.
- [12] P. Gao, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, Energy & Environmental Science, 7 (2014) 2448-2463.
- [13] P.P. Boix, S. Agarwala, T.M. Koh, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide, The Journal of Physical Chemistry Letters, 6 (2015) 898-907.

- [14] S. Zhaoning, C.W. Suneth, B.P. Adam, J.H. Michael, Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications, *Journal of Photonics for Energy*, 6 (2016) 1-23.
- [15] C.-H. Tsai, C.-M. Lin, C.-H. Kuei, Investigation of the Effects of Various Organic Solvents on the PCBM Electron Transport Layer of Perovskite Solar Cells, in: *Coatings*, 2020.
- [16] Y. Zhang, S.-G. Kim, D. Lee, H. Shin, N.-G. Park, Bifacial stamping for high efficiency perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 12 (2019) 308-321.
- [17] J. Feng, Y. Jiao, H. Wang, X. Zhu, Y. Sun, M. Du, Y. Cao, D. Yang, S. Liu, High-throughput large-area vacuum deposition for high-performance formamidine-based perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 14 (2021) 3035-3043.
- [18] R. Wu, C. Wang, M. Jiang, C. Liu, D. Liu, S. Li, Q. Kong, W. He, C. Zhan, F. Zhang, Progress in blade-coating method for perovskite solar cells toward commercialization, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 13 (2021).
- [19] R. Patidar, D. Burkitt, K. Hooper, D. Richards, T. Watson, Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview, *Materials Today Communications*, 22 (2020) 100808.
- [20] J.E. Bishop, J.A. Smith, D.G. Lidzey, Development of Spray-Coated Perovskite Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (2020) 48237-48245.
- [21] H. Eggers, F. Schackmar, T. Abzieher, Q. Sun, U. Lemmer, Y. Vaynzof, B.S. Richards, G. Hernandez-Sosa, U.W. Paetzold, Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains, *Advanced Energy Materials*, 10 (2020) 1903184.
- [22] F.C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 394-412.
- [23] D.-N. Jeong, D.-K. Lee, S. Seo, S.Y. Lim, Y. Zhang, H. Shin, H. Cheong, N.-G. Park, Perovskite Cluster-Containing Solution for Scalable D-Bar Coating toward High-Throughput Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Letters*, 4 (2019) 1189-1195.
- [24] E.H. Jung, N.J. Jeon, E.Y. Park, C.S. Moon, T.J. Shin, T.-Y. Yang, J.H. Noh, J. Seo, Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene), *Nature*, 567 (2019) 511-515.
- [25] X. Chang, J. Fang, Y. Fan, T. Luo, H. Su, Y. Zhang, J. Lu, L. Tsetseris, T.D. Anthopoulos, S. Liu, K. Zhao, Printable CsPbI₃ Perovskite Solar Cells with PCE of 19% via an Additive Strategy, *Advanced Materials*, 32 (2020) 2001243.
- [26] M. He, B. Li, X. Cui, B. Jiang, Y. He, Y. Chen, D. O'Neil, P. Szymanski, M.A. Ei-Sayed, J. Huang, Z. Lin, Meniscus-assisted solution printing of large-grained perovskite films for high-efficiency solar cells, *Nature Communications*, 8 (2017) 16045.
- [27] Y. Deng, X. Zheng, Y. Bai, Q. Wang, J. Zhao, J. Huang, Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules, *Nature Energy*, 3 (2018) 560-566.
- [28] Y.-J. Heo, J.-E. Kim, H. Weerasinghe, D. Angmo, T. Qin, K. Sears, K. Hwang, Y.-S. Jung, J. Subbiah, D.J. Jones, M. Gao, D.-Y. Kim, D. Vak, Printing-friendly sequential deposition via intra-additive approach for roll-to-roll process of perovskite solar cells, *Nano Energy*, 41 (2017) 443-451.
- [29] B. Chen, J.Y. Zhengshan, S. Manzoor, S. Wang, W. Weigand, Z. Yu, G. Yang, Z. Ni, X. Dai, Z.C. Holman, Blade-coated perovskites on textured silicon for 26%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells, *Joule*, 4 (2020) 850-864.
- [30] K.-M. Lee, W.-H. Chiu, Y.-H. Tsai, C.-S. Wang, Y.-T. Tao, Y.-D. Lin, High-performance perovskite solar cells based on dopant-free hole-transporting material fabricated by a thermal-assisted blade-coating method with efficiency exceeding 21%, *Chemical Engineering Journal*, 427 (2022) 131609.
- [31] Q. Wang, M. Eslamian, T. Zhao, A.K.Y. Jen, Achieving Fully Blade-Coated Ambient-Processed Perovskite Solar Cells by Controlling the Blade-Coater Temperature, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8 (2018) 1662-1669.
- [32] Z. Yang, C.-C. Chueh, F. Zuo, J.H. Kim, P.-W. Liang, A.K.Y. Jen, High-Performance Fully Printable Perovskite Solar Cells via Blade-Coating Technique under the Ambient Condition, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1500328.

- [33] K. Mahmood, M. Hameed, F. Rehman, A. Khalid, M. Imran, M.T. Mehran, A multifunctional blade-coated ZnO seed layer for high-efficiency perovskite solar cells, *Applied Physics A*, 125 (2019) 83.
- [34] Y. Fan, J. Fang, X. Chang, M.-C. Tang, D. Barrit, Z. Xu, Z. Jiang, J. Wen, H. Zhao, T. Niu, Scalable ambient fabrication of high-performance CsPbI₂Br solar cells, *Joule*, 3 (2019) 2485-2502.
- [35] Y. Du, Q. Tian, X. Chang, J. Fang, X. Gu, X. He, X. Ren, K. Zhao, S. Liu, Ionic Liquid Treatment for Highest-Efficiency Ambient Printed Stable All-Inorganic CsPbI₃ Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials*, 34 (2022) 2106750.
- [36] A.S. Subbiah, S. Mannar, V. Hnapovskyi, A.R. Pininti, B. Vishal, L.V. Torres Merino, O. Matiash, O. Karalis, H. Hempel, A. Prasetyo, B. Yildirim, P. Dally, D. Rosas Villalva, M. Babics, L. Xu, A. Razzaq, R. Azmi, F. Xu, H.L. Bristow, E. Ugur, A. Ur Rehman, H. Pasanen, E. Aydin, T. Allen, D. Baran, T. Unold, F. Laquai, S. De Wolf, Efficient blade-coated perovskite/silicon tandems via interface engineering, *Joule*, 9 (2025).
- [37] J.B. Whitaker, D.H. Kim, Bryon W. Larson, F. Zhang, J.J. Berry, M.F.A.M. van Hest, K. Zhu, Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells, *Sustainable Energy & Fuels*, 2 (2018) 2442-2449.
- [38] K.J. Ruschak, Limiting flow in a pre-metered coating device, *Chemical Engineering Science*, 31 (1976) 1057-1060.
- [39] X. Ding, J. Liu, T.A.L. Harris, A review of the operating limits in slot die coating processes, *AIChE Journal*, 62 (2016) 2508-2524.
- [40] K. Hwang, Y.-S. Jung, Y.-J. Heo, F.H. Scholes, S.E. Watkins, J. Subbiah, D.J. Jones, D.-Y. Kim, D. Vak, Toward Large Scale Roll-to-Roll Production of Fully Printed Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials*, 27 (2015) 1241-1247.
- [41] J. Li, J. Dagar, O. Shargaieva, M.A. Flatken, H. Köbler, M. Fenske, C. Schultz, B. Stegemann, J. Just, D.M. Többsen, A. Abate, R. Munir, E. Unger, 20.8% Slot-Die Coated MAPbI₃ Perovskite Solar Cells by Optimal DMSO-Content and Age of 2-ME Based Precursor Inks, *Advanced Energy Materials*, 11 (2021) 2003460.
- [42] D. Beynon, E. Parvazian, K. Hooper, J. McGettrick, R. Patidar, T. Dunlop, Z. Wei, P. Davies, R. Garcia-Rodriguez, M. Carnie, M. Davies, T. Watson, All-Printed Roll-to-Roll Perovskite Photovoltaics Enabled by Solution-Processed Carbon Electrode, *Advanced Materials*, 35 (2023) 2208561.
- [43] M. Du, X. Zhu, L. Wang, H. Wang, J. Feng, X. Jiang, Y. Cao, Y. Sun, L. Duan, Y. Jiao, K. Wang, X. Ren, Z. Yan, S. Pang, S. Liu, High-Pressure Nitrogen-Extraction and Effective Passivation to Attain Highest Large-Area Perovskite Solar Module Efficiency, *Advanced Materials*, 32 (2020) 2004979.
- [44] D. Blackburn, N.S. Hill, C.J. Wood, T. Velusamy, B.A. Nieto-Díaz, C. Woolley, A. Brown, L. Zampelis, T. McArdle, M. Worth, T. Thornber, I. Albariqi, R.C. Kilbride, T. Yang, C.N. Hunter, G.J. Leggett, G. Koutsourakis, J.C. Blakesley, F.A. Castro, D. Beynon, T.M. Watson, D. Sirbu, D.G. Lidzey, Back-Contact Perovskite Solar Cell Modules Fabricated via Roll-to-Roll Slot-Die Coating: Scale-Up toward Manufacturing, *ACS Applied Energy Materials*, 8 (2025) 2219-2228.
- [45] J.E. Bishop, C.D. Read, J.A. Smith, T.J. Routledge, D.G. Lidzey, Fully Spray-Coated Triple-Cation Perovskite Solar Cells, *Scientific Reports*, 10 (2020) 6610.
- [46] S. Liu, X. Zhang, L. Zhang, W. Xie, Ultrasonic spray coating polymer and small molecular organic film for organic light-emitting devices, *Scientific Reports*, 6 (2016) 37042.
- [47] A.T. Barrows, A.J. Pearson, C.K. Kwak, A.D.F. Dunbar, A.R. Buckley, D.G. Lidzey, Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 2944-2950.
- [48] J.H. Heo, F. Zhang, C. Xiao, S.J. Heo, J.K. Park, J.J. Berry, K. Zhu, S.H. Im, Efficient and Stable Graded CsPbI₃-xBr_x Perovskite Solar Cells and Submodules by Orthogonal Processable Spray Coating, *Joule*, 5 (2021) 481-494.
- [49] C. Gao, P. Wang, H. Wang, C. Yu, B. Du, H. Zhang, T. Li, D. Liu, T. Wang, Binary Additive Engineering Enables Efficient Perovskite Solar Cells via Spray-Coating in Air, *ACS Applied Energy Materials*, 4 (2021) 11496-11504.

- [50] M.J. Paik, Y. Lee, H.-S. Yun, S.-U. Lee, S.-T. Hong, S.I. Seok, TiO₂ Colloid-Spray Coated Electron-Transporting Layers for Efficient Perovskite Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 10 (2020) 2001799.
- [51] J. Zhang, Y. Ding, G. Jiang, A.C. Flick, Z. Pan, W.J. Scheideler, O. Zhao, J.P. Chen, L. Yang, N. Rolston, R.H. Dauskardt, Low-temperature sprayed SnO_x nanocomposite films with enhanced hole blocking for efficient large area perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 21332-21339.
- [52] L.-H. Chou, Y.-T. Yu, I. Osaka, X.-F. Wang, C.-L. Liu, Spray deposition of NiO_x hole transport layer and perovskite photoabsorber in fabrication of photovoltaic mini-module, *Journal of Power Sources*, 491 (2021) 229586.
- [53] R. Chen, Y. Feng, L. Jing, M. Wang, H. Ma, J. Bian, Y. Shi, Low-temperature sprayed carbon electrode in modular HTL-free perovskite solar cells: a comparative study on the choice of carbon sources, *Journal of Materials Chemistry C*, 9 (2021) 3546-3554.
- [54] J. Silvano, G. Birant, T. Oris, J. D'Haen, W. Deferme, B. Vermang, Ultrasonic spray coating for the scalable fabrication of Perovskite-on-Chalcogenide monolithic tandem Devices: Approaching the 20% efficiency, *Solar Energy*, 277 (2024) 112738.
- [55] N. Rolston, A. Sleugh, J.P. Chen, O. Zhao, T.W. Colburn, A.C. Flick, R.H. Dauskardt, Perspectives of open-air processing to enable perovskite solar cell manufacturing, *Frontiers in Energy Research*, 9 (2021) 684082.
- [56] R.R. Søndergaard, M. Hösel, F.C. Krebs, Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51 (2013) 16-34.
- [57] T. Kololuoma, J. Lu, S. Alem, N. Graddage, R. Movileanu, S. Moisa, Y. Tao, Flexo printed sol-gel derived vanadium oxide films as an interfacial hole-transporting layer for organic solar cells, in, *SPIE*, pp. 53-61.
- [58] J.-S. Yu, I. Kim, J.-S. Kim, J. Jo, T.T. Larsen-Olsen, R.R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, M. Jørgensen, F.C. Krebs, Silver front electrode grids for ITO-free all printed polymer solar cells with embedded and raised topographies, prepared by thermal imprint, flexographic and inkjet roll-to-roll processes, *Nanoscale*, 4 (2012) 6032-6040.
- [59] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T.T. Larsen-Olsen, F.C. Krebs, Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells, *Materials Today*, 15 (2012) 36-49.
- [60] M.L. Morgan, D.J. Curtis, D. Deganello, Control of morphological and electrical properties of flexographic printed electronics through tailored ink rheology, *Organic Electronics*, 73 (2019) 212-218.
- [61] J.E. Huddy, Y. Ye, W.J. Scheideler, Eliminating the Perovskite Solar Cell Manufacturing Bottleneck via High-Speed Flexography, *Advanced Materials Technologies*, 7 (2022) 2101282.
- [62] P. Kopola, T. Aernouts, R. Sliz, S. Guillerez, M. Ylikunnari, D. Cheyns, M. Välimäki, M. Tuomikoski, J. Hast, G. Jabbour, R. Myllylä, A. Maaninen, Gravure printed flexible organic photovoltaic modules, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 1344-1347.
- [63] Q. Hu, H. Wu, J. Sun, D. Yan, Y. Gao, J. Yang, Large-area perovskite nanowire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro-gravure printing and doctor blading, *Nanoscale*, 8 (2016) 5350-5357.
- [64] S. Tong, C. Gong, C. Zhang, G. Liu, D. Zhang, C. Zhou, J. Sun, S. Xiao, J. He, Y. Gao, J. Yang, Fully-printed, flexible cesium-doped triple cation perovskite photodetector, *Applied Materials Today*, 15 (2019) 389-397.
- [65] Y.Y. Kim, T.-Y. Yang, R. Suhonen, A. Kemppainen, K. Hwang, N.J. Jeon, J. Seo, Roll-to-roll gravure-printed flexible perovskite solar cells using eco-friendly antisolvent bathing with wide processing window, *Nature Communications*, 11 (2020) 5146.
- [66] Y.Y. Kim, T.-Y. Yang, R. Suhonen, M. Välimäki, T. Maaninen, A. Kemppainen, N.J. Jeon, J. Seo, Gravure-Printed Flexible Perovskite Solar Cells: Toward Roll-to-Roll Manufacturing, *Advanced Science*, 6 (2019) 1802094.
- [67] F. De Rossi, J.A. Baker, D. Beynon, K.E.A. Hooper, S.M.P. Meroni, D. Williams, Z. Wei, A. Yasin, C. Charbonneau, E.H. Jewell, T.M. Watson, All Printable Perovskite Solar Modules with 198 cm² Active Area and Over 6% Efficiency, *Advanced Materials Technologies*, 3 (2018) 1800156.

- [68] K. Cao, Z. Zuo, J. Cui, Y. Shen, T. Moehl, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. Wang, Efficient screen printed perovskite solar cells based on mesoscopic $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{carbon}$ architecture, *Nano Energy*, 17 (2015) 171-179.
- [69] Z. Wan, M. Xu, Z. Fu, D. Li, A. Mei, Y. Hu, Y. Rong, H. Han, Screen printing process control for coating high throughput titanium dioxide films toward printable mesoscopic perovskite solar cells, *Frontiers of Optoelectronics*, 12 (2019) 344-351.
- [70] Z. Ku, X. Xia, H. Shen, N.H. Tiep, H.J. Fan, A mesoporous nickel counter electrode for printable and reusable perovskite solar cells, *Nanoscale*, 7 (2015) 13363-13368.
- [71] A. Mishra, Z. Ahmad, I. Zimmermann, D. Martineau, R.A. Shakoar, F. Touati, K. Riaz, S.A. Al-Muhtaseb, M.K. Nazeeruddin, Effect of annealing temperature on the performance of printable carbon electrodes for perovskite solar cells, *Organic Electronics*, 65 (2019) 375-380.
- [72] B.A. Kamino, B. Paviet-Salomon, S.-J. Moon, N. Badel, J. Levrat, G. Christmann, A. Walter, A. Faes, L. Ding, J.J. Diaz Leon, A. Paracchino, M. Despeisse, C. Ballif, S. Nicolay, Low-Temperature Screen-Printed Metallization for the Scale-Up of Two-Terminal Perovskite-Silicon Tandems, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2019) 3815-3821.
- [73] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, H. Han, Full Printable Processed Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode, *Scientific Reports*, 3 (2013) 3132.
- [74] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nature Communications*, 8 (2017) 15684.
- [75] Q. Yao, Z. Gu, C. Chen, Y. Jiang, Z. Su, J. Wang, T. Niu, T. Pan, Y. Xia, L. Zheng, X. Gao, J. Zhang, X. Duan, L. Chao, Y. Chen, Weakening Solvent-Solute Interactions for High-Efficiency Screen-Printed Perovskite Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition*, n/a (2025) e202501350.
- [76] L. Zhang, S. Chen, X. Wang, D. Wang, Y. Li, Q. Ai, X. Sun, J. Chen, Y. Li, X. Jiang, S. Yang, B. Xu, Ambient Inkjet-Printed High-Efficiency Perovskite Solar Cells: Manipulating the Spreading and Crystallization Behaviors of Picoliter Perovskite Droplets, *Solar RRL*, 5 (2021) 2100106.
- [77] S. Pescetelli, A. Agresti, S. Razza, L.A. Castriotta, A.D. Carlo, Large area perovskite solar modules with improved efficiency and stability, in: 2019 International Symposium on Advanced Electrical and Communication Technologies (ISAECT), 2019, pp. 1-5.
- [78] Z. Wei, H. Chen, K. Yan, S. Yang, Inkjet Printing and Instant Chemical Transformation of a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Nanocarbon}$ Electrode and Interface for Planar Perovskite Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 13239-13243.
- [79] S.G. Li, K.J. Jiang, M.J. Su, X.P. Cui, J.H. Huang, Q.-Q. Zhang, X.-Q. Zhou, L.-M. Yang and Y.-L. Song, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 9092-9097.
- [80] M. Bag, Z. Jiang, L.A. Renna, S.P. Jeong, V.M. Rotello, D. Venkataraman, Rapid combinatorial screening of inkjet-printed alkyl-ammonium cations in perovskite solar cells, *Materials Letters*, 164 (2016) 472-475.
- [81] S. Chen, L. Zhang, L. Yan, X. Xiang, X. Zhao, S. Yang, B. Xu, Accelerating the Screening of Perovskite Compositions for Photovoltaic Applications through High-Throughput Inkjet Printing, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1905487.
- [82] P. Li, C. Liang, B. Bao, Y. Li, X. Hu, Y. Wang, Y. Zhang, F. Li, G. Shao, Y. Song, Inkjet manipulated homogeneous large size perovskite grains for efficient and large-area perovskite solar cells, *Nano Energy*, 46 (2018) 203-211.
- [83] C. Liang, P. Li, H. Gu, Y. Zhang, F. Li, Y. Song, G. Shao, N. Mathews, G. Xing, One-Step Inkjet Printed Perovskite in Air for Efficient Light Harvesting, *Solar RRL*, 2 (2018) 1700217.
- [84] T. Abzieher, S. Moghadamzadeh, F. Schackmar, H. Eggers, F. Sutterlüt, A. Farooq, D. Kojda, K. Habicht, R. Schmager, A. Mertens, R. Azmi, L. Klotz, J.A. Schwenzer, M. Hetterich, U. Lemmer, B.S. Richards, M. Powalla, U.W. Paetzold, Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics, *Advanced Energy Materials*, 9 (2019) 1802995.
- [85] D.A. Kara, A. Ekici, C. Zafer, Engineering Pedot Inks for Scalable Inkjet Printing: A Pathway to Efficient Perovskite Solar Cells, Available at SSRN 5084414, (2025).

- [86] R. He, S. Nie, X. Huang, Y. Wu, R. Chen, J. Yin, B. Wu, J. Li, N. Zheng, Scalable Preparation of High-Performance ZnO–SnO₂ Cascaded Electron Transport Layer for Efficient Perovskite Solar Modules, *Solar RRL*, 6 (2022) 2100639.
- [87] J. Zhu, S. Park, O.Y. Gong, C. Sohn, Z. Li, Z. Zhang, B. Jo, W. Kim, G.S. Han, D.H. Kim, T.K. Ahn, J. Lee, H.S. Jung, Formamidine disulfide oxidant as a localised electron scavenger for >20% perovskite solar cell modules, *Energy & Environmental Science*, 14 (2021) 4903-4914.
- [88] J.H. Heo, M.H. Lee, M.H. Jang, S.H. Im, Highly efficient CH₃NH₃PbI₃–xCl_x mixed halide perovskite solar cells prepared by re-dissolution and crystal grain growth via spray coating, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 17636-17642.
- [89] B. Parida, A. Singh, A.K. Kalathil Soopy, S. Sangaraju, M. Sundaray, S. Mishra, S. Liu, A. Najar, Recent Developments in Upscalable Printing Techniques for Perovskite Solar Cells, *Advanced Science*, 9 (2022) 2200308.
- [90] A. Ren, H. Lai, X. Hao, Z. Tang, H. Xu, B.M.F. Yu Jeco, K. Watanabe, L. Wu, J. Zhang, M. Sugiyama, J. Wu, D. Zhao, Efficient Perovskite Solar Modules with Minimized Nonradiative Recombination and Local Carrier Transport Losses, *Joule*, 4 (2020) 1263-1277.
- [91] K. Zhang, Y. Wang, M. Tao, L. Guo, Y. Yang, J. Shao, Y. Zhang, F. Wang, Y. Song, Efficient Inorganic Vapor-Assisted Defects Passivation for Perovskite Solar Module, *Advanced Materials*, 35 (2023) 2211593.
- [92] Y. Kim, G. Kim, E.Y. Park, C.S. Moon, S.J. Lee, J.J. Yoo, S. Nam, J. Im, S.S. Shin, N.J. Jeon, J. Seo, Alkylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as a dopant in the hole-transporting layer for efficient and stable perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 16 (2023) 2226-2238.
- [93] S. You, H. Zeng, Y. Liu, B. Han, M. Li, L. Li, X. Zheng, R. Guo, L. Luo, Z. Li, C. Zhang, R. Liu, Y. Zhao, S. Zhang, Q. Peng, T. Wang, Q. Chen, F.T. Eickemeyer, B. Carlsen, S.M. Zakeeruddin, L. Mai, Y. Rong, M. Grätzel, X. Li, Radical polymeric p-doping and grain modulation for stable, efficient perovskite solar modules, *Science*, 379 (2023) 288-294.
- [94] P.J.S. Rana, B. Febriansyah, T.M. Koh, B.T. Muhammad, T. Salim, T.J.N. Hooper, A. Kanwat, B. Ghosh, P. Kajal, J.H. Lew, Y.C. Aw, N. Yantara, A. Bruno, S.A. Pullarkat, J.W. Ager, W.L. Leong, S.G. Mhaisalkar, N. Mathews, Alkali Additives Enable Efficient Large Area (>55 cm²) Slot-Die Coated Perovskite Solar Modules, *Advanced Functional Materials*, 32 (2022) 2113026.
- [95] P.J.S. Rana, B. Febriansyah, T.M. Koh, A. Kanwat, J. Xia, T. Salim, T.J.N. Hooper, M. Kovalev, D. Giovanni, Y.C. Aw, B. Chaudhary, Y. Cai, G. Xing, T.C. Sum, J.W. Ager, S.G. Mhaisalkar, N. Mathews, Molecular Locking with All-Organic Surface Modifiers Enables Stable and Efficient Slot-Die-Coated Methyl-Ammonium-Free Perovskite Solar Modules, *Advanced Materials*, 35 (2023) 2210176.
- [96] P. Zhou, W. Li, T. Li, T. Bu, X. Liu, J. Li, J. He, R. Chen, K. Li, J. Zhao, F. Huang, Ultrasonic Spray-Coating of Large-Scale TiO₂ Compact Layer for Efficient Flexible Perovskite Solar Cells, in: *Micromachines*, 2017.
- [97] N. Rolston, W.J. Scheideler, A.C. Flick, J.P. Chen, H. Elmaraghi, A. Sleugh, O. Zhao, M. Woodhouse, R.H. Dauskardt, Rapid Open-Air Fabrication of Perovskite Solar Modules, *Joule*, 4 (2020) 2675-2692.
- [98] Y. Guan, M. Xu, W. Zhang, D. Li, X. Hou, L. Hong, Q. Wang, Z. Zhang, A. Mei, M. Chen, Y. Zhou, N.P. Padture, Y. Hu, Y. Rong, H. Han, In situ transfer of CH₃NH₃PbI₃ single crystals in mesoporous scaffolds for efficient perovskite solar cells, *Chemical Science*, 11 (2020) 474-481.

An Overview on Printing Technologies of Large-Scale Perovskite Solar Cells

Mohammad Badrooj^{1,*}, Hoda Ghavaminia²

^{1,*} Materials and Energy Research Center, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran

² Materials and Energy Research Center, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran

Received: December 2024

Accepted: February 2025

Abstract

To date, various methods have been introduced for the fabrication of high-efficiency perovskite solar cells (PSCs), aiming to enhance their scalability and commercialization. Each of these methods faces numerous challenges in optimizing photovoltaic performance, reducing production costs, and achieving the commercialization of the final product. In recent years, with the goal of improving scalability and attaining industrial production conditions, researchers have increasingly focused on perovskite solar cell fabrication methods based on printing processes. Along this path, several innovative technologies rooted in printing techniques have been employed, each with its own advantages and disadvantages. Accordingly, this study briefly examines and evaluates the challenges and recent achievements in the commercialization of perovskite solar cell manufacturing using printing technologies. Furthermore, it provides a forward-looking perspective on the future of large-area perovskite solar cell commercialization based on printing methods.

Keywords: Perovskite Solar Cells, Printing Technologies, Spray Coating, Flexographic Printing, Inkjet Printing.

*corresponding author: mo.badrooj@iau.ac.ir

Cite this article as: Mohammad Badrooj, Hoda Ghavaminia, An Overview on Printing Technologies of Large-Scale Perovskite Solar Cells. *Journal of Energy Conversion*, 2025, 11(4), 87-116.