反式鈣鈦礦太陽能電池的研究

國立中央大學化學系及新世代光驅動電池模組研究中心　吳春桂

摘要

鈣鈦礦太陽能電池(PSC)是現今被研究最熱烈的新世代太陽能電池科技之一，主要的原因是PSC使用的材料少、製程簡單且電池元件不管是在太陽或是室內弱燈光照射下，光電轉換效率都非常高。本篇文章將以我們團隊如何有系統的經由改善鈣鈦礦吸收層的品質，來將反式鈣鈦礦太陽能電池的光電轉換效率由 16%提高至 21%的研究過程爲主線，報導將從我們團隊投入PSC研究的起源爲開頭，再以目前 PSC 的最新發展與未來展望做結尾。

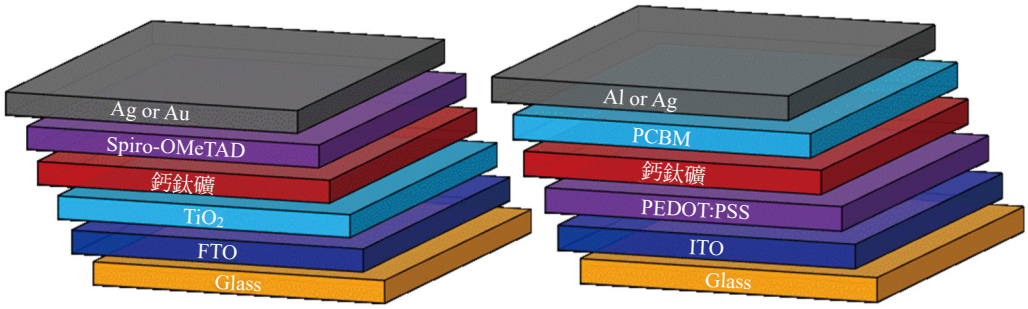
研究起源

鈣鈦礦太陽能電池(PSC)是以鈣鈦礦爲吸光材料（活性層）所組裝的新世代太陽能電池，在 2009 年首次由日本的 Miyasaka 教授發表在美國化學學會雜誌(JACS)上，Miyasaka 教授以有機-無機混成的鉛鹵鈣鈦礦[$(CH_3NH_3)PbX_3$ (X爲 I 或 Br)]爲光敏劑，搭配最常用的碘/溴系液態電解質組裝成染料敏化太陽能電池(DSC)，當時效率不到 4%且穩定性非常差。2012 年瑞士的 Gratzel 教授、韓國的 Park 教授及英國的 Snaith 教授將碘/溴系液態電解質，改成固態有機物電解質，並改善鈣鈦礦膜的品質，不但提高了電池的穩定性，還將效率增加到近 10%，才引起科學界的廣泛注意。鈣鈦礦是固態物質的一種結構型式，化學組成非常多樣，可做的研究非常多，而且過去兩個新世代太陽能電池科技的典型代表[DSC 及 OPV(有機太陽能電池)]的研究者完全不同，卻都能非常容易的轉向 PSC 的研究，兩股研究人流匯集使 PSC 一時成爲最熱門的研究領域，至今熱潮不退。也因此 PSC 的光電轉換效率從不到 4%，經過短短 10 的研究，經驗證之效率已達 25.2%，高於大部分的單介面(single junction)薄膜太陽能電池，如 CdTe、CIGS、非晶矽等，是太陽能電池研究歷史中，前所未有的快速進展。

2013 年起筆者主持科技部“有機太陽能電池研究量測實驗室(AROPV)”的貴儀計畫，AROPV 計畫肩負服務 DSC 及 OPV 的研究者（提供實驗室與教學的服務），大部分 DSC 及 OPV 的研究者轉向研究 PSC 是世界潮流，台灣的研究者勢必會跟隨此股風潮，對 PSC 實驗室與教學服務的需求必然會產生。當時科技部對 AROPV 計畫的支持是:好不保留的提供 AROPV 所需的所有資源，因此筆者才能讓兩個新聘的博士後研究在 2013 年底投入 PSC 的研發。PSC 有兩種主要的元件架構：一般式（regular or convention，類似 DSC 的架構及材料）及反式（inverted，類似 OPV 的架構及材料）如圖一所示，兩者是基於電池照光後電子流動方向相對於光照方向之不同來區分的，而且電池除了吸收層使用鈣鈦礦材料外，兩種元件架構各層所使用的材料也不同，基於各種原因我們選擇反式元件架構做爲研發對象。

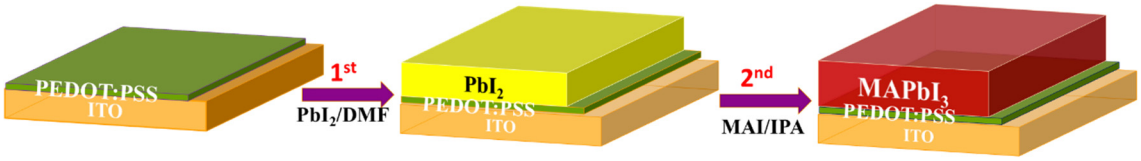
反式鈣鈦礦太陽能電池的研發歷程

基於對矽基太陽能電池的認識（單晶矽效率可達近 27%，但多晶矽只有 22%左右，而非晶矽效率就只有 10%），若能將鈣鈦礦吸收層的結晶度增加（或結晶區塊變大），就可增加鈣鈦礦太陽能電池的效率，但有機-無機混成的鉛鹵鈣鈦礦是離子性化合物，當對鈣鈦礦材料性質不熟悉時，由旋轉塗佈所得鈣鈦礦膜的品質，對手套箱內的環境非常敏感（但手套箱怎能只有讓一人使用呢？），因此我們開發在大氣下的製程，我們採用所謂的兩步合成法來製備鈣鈦礦膜，如圖二所示：首先在鍍有電洞傳輸層的載體上旋轉塗佈一層 PbI_2 膜（使用 DMF 溶劑，PbI_2 離子性較

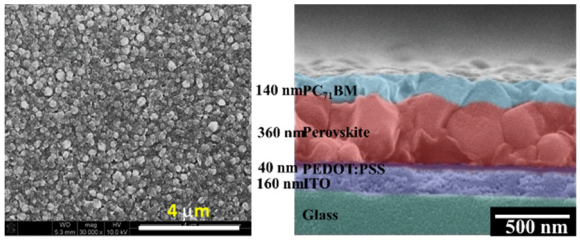


一般式架構　　反式架構

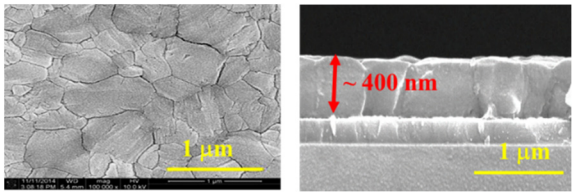
圖一　兩種主要的鈣鈦礦太陽能電池架構及常用的材料



圖二　兩步合成法製備鈣鈦礦膜之示意圖



圖三　Psk 膜之 SEM 表面形貌與剖面圖



圖四　Psk-H_2O 膜之 SEM 表面形貌與剖面圖

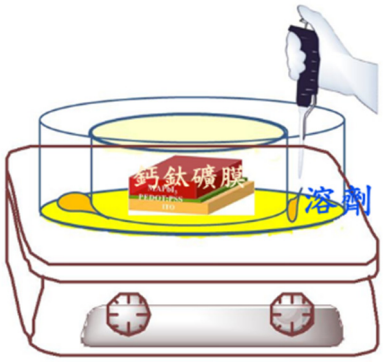
鈣鈦礦弱較好成膜），並在旋轉狀態下將 CH_3NH_3I/IPA（IPA：異丙醇）溶液鍍在 PbI_2 膜上，仔細的控制 CH_3NH3I/IPA（簡稱 MAI/IPA）的量及濃度即可合成出有機-無機混成的鉛鹵鈣鈦礦 $MAPbI_3$ (Psk)，鍍上電子傳輸層及電極後，電池元件的光電轉換效率可達 16%，而且元件沒有電流遲滯現象（2014 年時一般式鈣鈦礦太陽能電池大都有電流遲滯現象），這時所製備的鈣鈦礦膜之顆粒大小爲 400 nm，膜厚爲 360 nm，如圖三之 SEM 圖所示。

因我們是在大氣下利用兩步旋轉塗佈來製備鈣鈦礦膜，因此發現了濕度對 PbI_2 膜及最後的鈣鈦礦膜的影響，爲了避免受不容易被控制之環境濕度的影響，因此將少量的水加在 PbI_2/DMF 溶液中來增加高濃度 PbI_2 在 DMF 的溶解度，重新尋找兩步製膜的最佳條件，經優化後得到顆粒約 1000 nm，膜厚爲 400 nm 的鈣鈦礦膜（Psk-H_2O，如圖四所示），由此鈣鈦礦膜所組裝的反式太陽能電池效率增加到 18.1% (Jsc、Voc 及 FF 分別爲 20.62 mA/cm^2、1.03 V 及 85%)，而且也沒有電流遲滯現象，85%的 fill factor 數值顯示我們所製備之鈣鈦礦膜的品質非常好。但 2015 年一般式鈣鈦礦太陽能電池效率已達 20%，因其 Jsc 值可達 22~23 mA/cm^2，我們電池之 Jsc 值較小的原因可能是鈣鈦礦膜較薄，因此製備厚度較大但品質不變的鈣鈦礦膜是下一步努力的方向。

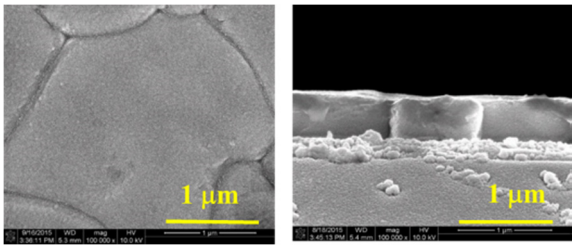
要增加鈣鈦礦膜的厚度首先需增加 PbI_2 膜的厚度，這點可經由使用較高濃度之 PbI_2/DMF 來達成，但第二步要將 MAI/IPA 溶液加在 PbI_2 膜上製備鈣鈦礦膜時出了問題，因 PbI_2 膜太厚，MAI/IPA 溶液在旋轉塗佈過程無法完全滲透到 PbI_2 膜底部（因 IPA 在旋轉塗佈過程揮發掉了），存在未反應 PbI_2 的鈣鈦礦膜所組裝的電池，效

率低於 18%。爲了讓 MAI 能滲透到 PbI_2 厚膜底部，我們在 MAI/IPA 溶液中加入少量的水，成功的讓 MAI 與全部的 PbI_2 反應形成鈣鈦礦，但問題是由此方法所製備的鈣鈦礦膜顆粒小，儘管所組裝之電池元件的 Jsc 由 20.62 mA/cm^2 增加到 22.97 mA/cm^2 但 FF 由 85%下降至 79%，效率還是 18%而已，因此我們採用溶劑後處理方法來將鈣鈦礦膜的顆粒變大。所謂的溶劑後處理法是將鈣鈦礦膜與適當的溶劑（溶劑通常是可以溶解鈣鈦礦的液體）放在一個半密閉系統中（如圖五所示），經由溶劑對鈣鈦礦膜的溶解與再結晶，讓膜的顆粒變大。可以想像要精準的控制溶劑的蒸氣壓與處理時間是非常困難且費時的工作，但只要夠努力，最後可以得到厚度爲 500 nm、顆粒大於 2000 nm 的鈣鈦礦膜（Psk-ST，見圖六），以此高品質膜所組裝的反式鈣鈦礦太陽能電池，效率終於突破 20% (Jsc、Voc 及 FF 分別爲 23.51 mA/cm^2、1.03 V 及 83%)。如此高品質膜的 X-光繞射數據（圖七）卻顯示，組成膜的顆粒排列不是同一個方向（也就是一個多晶鈣鈦礦膜），下一步增加效率的方法是將顆粒的晶面排列到同一方向（成爲類似單晶結構）。

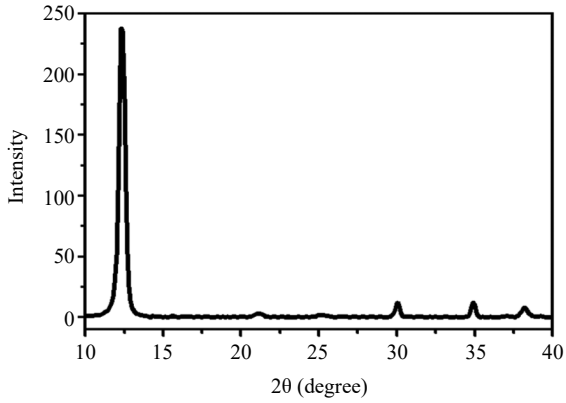
爲了得到高規則度/類單晶的鈣鈦礦膜，我們採用一步旋轉塗佈加反溶劑方法並在旋轉塗佈同時吹氣來排列鈣鈦礦顆粒（如圖八所示），再經水做溶劑後處理所得膜(Psk-ASE/GB)的顆粒大小與厚度分別爲 1500 nm 及 500 nm（見圖九），而且 2D-XRD（圖十）顯示鈣鈦礦膜有非常高的擇優排列(prefer orientation)，因此由其所組裝的元件效率達 21%（Jsc、Voc 及 FF 分別爲 23.1 mA/cm^2、1.06 V 及 86%）。



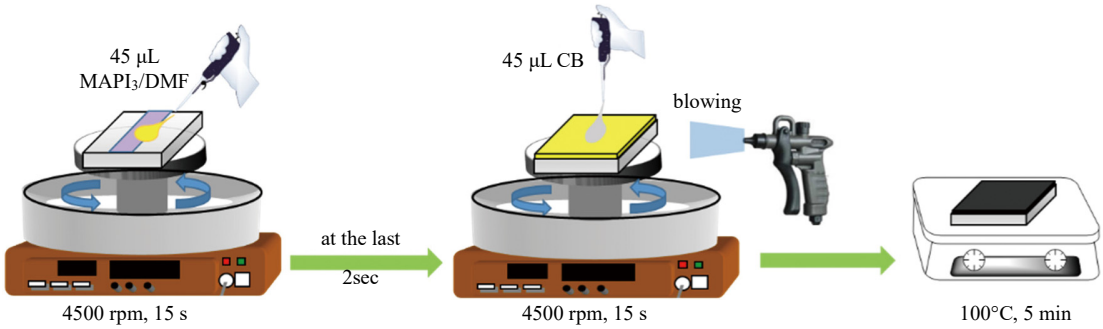
圖五　鈣鈦礦膜溶劑後處理示意圖



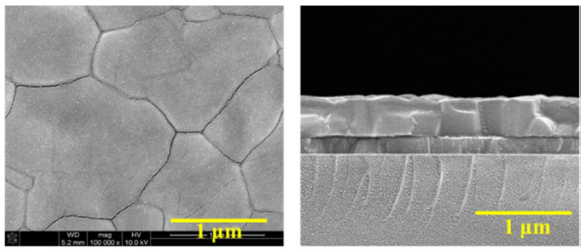
圖六　Psk-ST 膜之 SEM 表面形貌與剖面圖



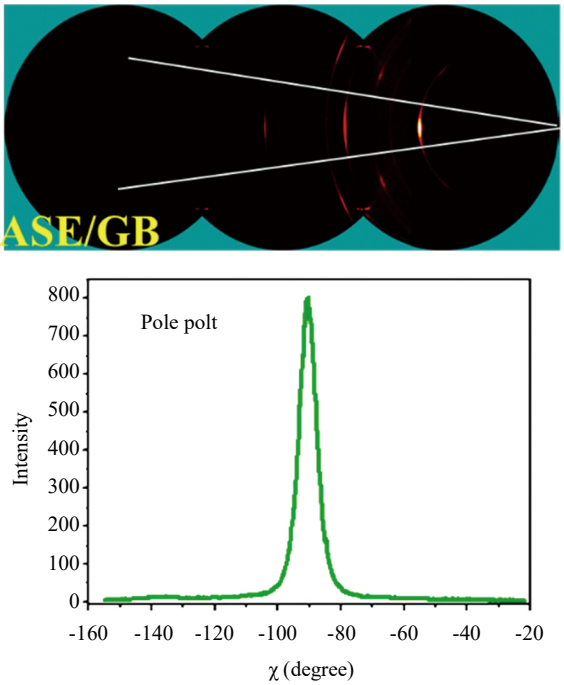
圖七　Psk-ST 膜之 X-ray 繞射圖



圖八　以吹氣輔助法來製備鈣鈦礦膜之示意圖



圖九　Psk-ASE/GB 膜之 SEM 表面形貌與剖面圖



圖十　Psk-ASE/GB 膜之 2D-XRD 繞射圖及相對的 pole plot

鈣鈦礦太陽能電池的最新發展與未來展望

以有機-無機混成鉛鹵鈣鈦礦爲吸收層的鈣鈦礦太陽能電池(PSC)在效率部分已趕上已商業化的薄膜太陽能電池，但電池元件對於水、氧、光、熱的耐受性問題，尚未被完全解決，因此由非昂貴製程所製得之元件的長時間穩定性尚不足於被商業化。電池怕水、氧可以從封裝著手解決，但對光、熱的不穩定性，在應用於太陽下發電是非常致命的缺點，麻煩的是水、氧、光、熱對元件的影響並不是獨立作用，而是相互影響的，且元件中含有非常多層的材料，加上即便是相同材料，不同製程也得到不一樣的性質，使得相互影響的機制非常複雜，因此在尋找元件之新材料與新製程外，詳細了解元件的劣化機制是增加元件的長時間穩定性的重要研究，目前也是相關領域研究者關注的方向。

另外，開發製備大面積元件商業化製程（如網印、噴塗、狹縫塗佈或噴墨等）也是要將 PSC 商品化非做不可的研究，目前文獻中發表的高效率鈣鈦礦太陽能電池的有效面積小於 0.5 cm^2 並使用旋轉塗佈法製鈣鈦礦膜，這樣的電池面積與製程是離商業化非常遠的，但目前全世界能做大面積、高效率鈣鈦礦太陽能電池的研究團隊不多，特別是電池中的每一層膜都使用商業化製程來製備，但若無法成功開發製備大面積元件的商業化製程，鈣鈦礦太陽能電池將會只是實驗室的研究題目，無法變成商品。

軟性鈣鈦礦太陽能電池的研發也是未來發展重點，前面提過，PSC 的特點之一是即便在弱光照射下，依舊有高的光電轉換效率，因此弱光（或室內光）下搭載其他電子產品（提供電子產品之電源）的應用具有無限的想像空間，電子產品或因功能需要、或因美觀設計，不會是只有方方正正的形狀、或因重量考量也須有電量/質量比較大的電池，因此形狀可變，質輕的軟性電池就是必要的設計，大面積的軟性鈣鈦礦太陽能電池技術具有非常高的挑戰性（特別還要使用商業化製程），能做大面積、高效率軟性鈣鈦礦太陽能電池的全世界研究團隊寥寥可數，但這是未來必然的發展方向之一。

參考資料

[1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050-6051.

[2] 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, M. Grätzel and N. G. Park, “Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%”, *Sci. Rep.*, **2012**, *2*, 591-597.

[3] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured

Organometal Halide Perovskites", *Science*, **2012**, *338*, 643-647.

[4] Chien-Hung Chiang, Zong-Liang Tseng and Chun-Guey Wu, "Planar Heterojunction Perovskite/$PC_{71}BM$ Solar Cells with enhanced open-circuit voltage *via* a (2/1)-step Spin-Coating Process", *J. Mater. Chem. A,* **2014, *2*, 15897-15903**.

[5] Chun-Guey Wu, Chien-Hung Chiang, Zong-Liang Tseng, Khaja Md. Nazeeruddin, Anders Hagfeldt Michael Grätzel, "High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis", *Energy Environ. Sci.*, **2015, *8*,** 2725-2733.

[6] Chien-Hung Chiang, Khaja Md. Nazeeruddin, Michael Grätzel, **Chun-Guey Wu,** "The synergistic effect of H_2O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cell and module" *Energy Environ. Sci.* **2017, *10,*** 808-817.

[7] Chun-Guey Wu and Chien-Hung Chiang, "A Method for the Preparation of Highly Oriented $MAPbI_3$ Crystallites for High-Efficiency Perovskite Solar Cells to Achieve an 86% Fill Factor", *ACS Nano,* **2018**, *12*, 10355-10364.