

無鉛鈣鈦礦太陽能電池

國立交通大學應用化學系 刁維光

摘要

在本研究報告中我們揭露了本研發團隊在無鉛鈣鈦礦太陽能電池上的最新研究成果，我們有效利用兩種添加劑—BAI 與 EDAL₂—在添加 1% EDAL₂ 的 FASnI₃ 反式平面元件其效能在剛製備完成可達 7.4%，而在低水氧的手套箱中儲存 1500 小時以上其元件效能可以提升到接近 9% 的最高紀錄，我們的技術可以廣泛的運用到其他無鉛鈣鈦礦太陽能電池上而使得無鉛鈣鈦礦電池重新站上 PV 的世界舞台。

前言

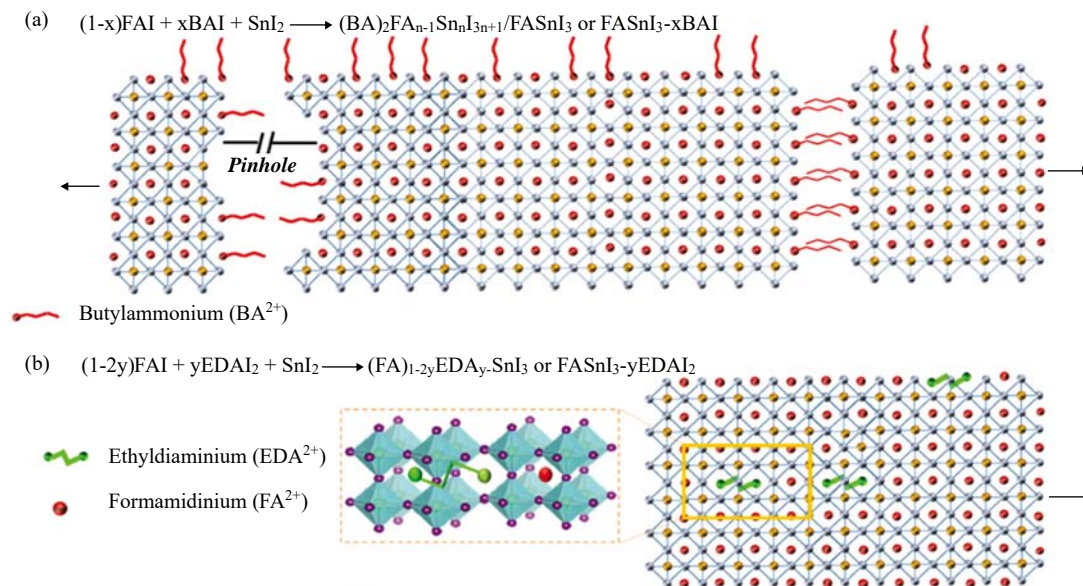
在 2012 年於夏威夷舉辦的 ECS 國際研討會上，本人有幸參與盛會並與南韓好友，任教於 SKKU 的 Nam Gyu Park 教授相談甚歡，在閒聊中 Park 教授提到了他們研究團隊正在進行一項突破性的研究。其初步成果已被 Scientific Reports 接受[1]，這就是本人第一次聽到有關於鈣鈦礦太陽能電池(PSC)方面的研究。在當時下世代太陽能電池的研究以染料敏化(DSSC)與有機太陽能電池(OPV)為主流，但都遇到元件效能已無法大幅提升的困境，PSC 的適時出現無疑是給了 DSSC 與 OPV 研究團隊的一個新的舞台。傳統做 DSSC 研發的團隊把染料換成鈣鈦礦為吸光層吸附在 TiO₂ 電子傳輸層上，而傳統的 I/T₃ 液態電解液已不適用於 PSC，但是長久以來做為固態 DSSC 的電洞傳輸層 spiro-OMeTAD 就成為 n-型結構 PSC 的最佳電洞傳輸層；另一方面，傳統做 OPV 研究的研究人員則把他們的主動層 P3HT/C60 異質界面主動層換成鈣鈦礦則成為 p-型結構的 PSC，一時之間 PSC 方面的研究成為顯學，其元件效能從 2012 年的 10.9% [2]、2013 年的 15% [3]、2014 年的 19% [4]，2015 年的 20% [5]……至今已高達 22.7% [6]，其進展之神速，在本世紀中沒有一項新的科技發展可與之

比擬，堪稱是本世紀最具有代表性的研究奇蹟。雖然 PSC 的研發在世界各研究團隊如火如荼地展開，但是傳統 PSC 也同時存在兩大問題急待解決，其一為鈣鈦礦材料中含有對人體有害的鉛元素，其二為它在空氣中的穩定性問題，因此本研究團隊在 PSC 方面的研究聚焦於無鉛鈣鈦礦太陽能電池的開發。

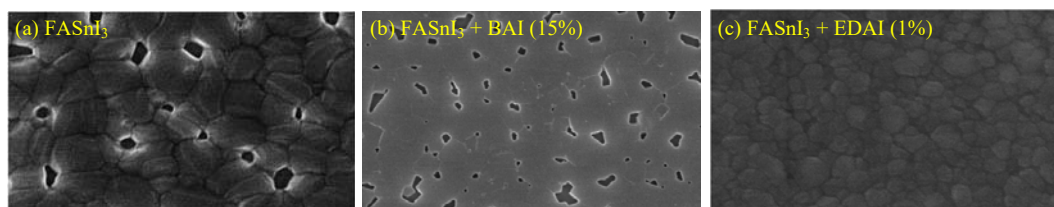
無鉛鈣鈦礦材料的首選即是將原來的中心金屬鉛(Pb)以錫(Sn)來取代。這個嘗試在 2014 年有兩篇文章報導以 CH₃NH₃SnI₃(MASnI₃)為主動層結構的 PSC，當時 5-6% 的高效率元件效能令人矚目[7, 8]，但是後來一直無法被其他研究團隊驗證，因此無鉛（以錫為主）PSC 的元件效能在 2014-2016 之間是一直沒有進展的，直到 2016 年以(NH₂)₂CHSnI₃(FASnI₃)為主動層的無鉛 PSC 才又重新登上 6.2% 的高點[9]，接著又有研究團隊用 Phenylethylammonium iodide (PEAI) 為添加劑，將 FASnI₃ 的元件效能推高到 9.0% 的新高點 [10]，這是無鉛 PSC 的一個新的里程碑。我們在無鉛鈣鈦礦太陽能電池方面的研究就從 FASnI₃ 開始，剛開始元件效能一直無法提升，一直到我們發現了效能奇佳的添加劑（如圖一所示）而使得無鉛鈣鈦礦太陽能電池再度登上這競爭劇烈的國際舞台。

結果與討論

故事先從 MAPbI₃ 說起，基本上鈣鈦礦是由無數個 PbI₆⁴⁻八面體所組成的無機架構，其空隙中再嵌入有機陽離子 MA⁺所構成的有機無機混成晶體，而無鉛（純錫）鈣鈦礦就是把中心金屬離子 Pb²⁺換成錫的離子(Sn²⁺)，如前所述，MASnI₃ 晶體非常的不穩定，所以之前在 2014 年所發表的元件效能 5-6% 再現性都非常低。因此之故，我們選擇了用 FA⁺來取代 MA⁺，在反式元件架構(ITO/PEDOT:PSS/FASnI₃/C60/BCP/Ag)下來製備無鉛（純錫）鈣鈦礦太陽能電池[11]。然而



圖一 本實驗室設計的兩種添加劑(a)BAI 和(b)EDAI₂. [11]

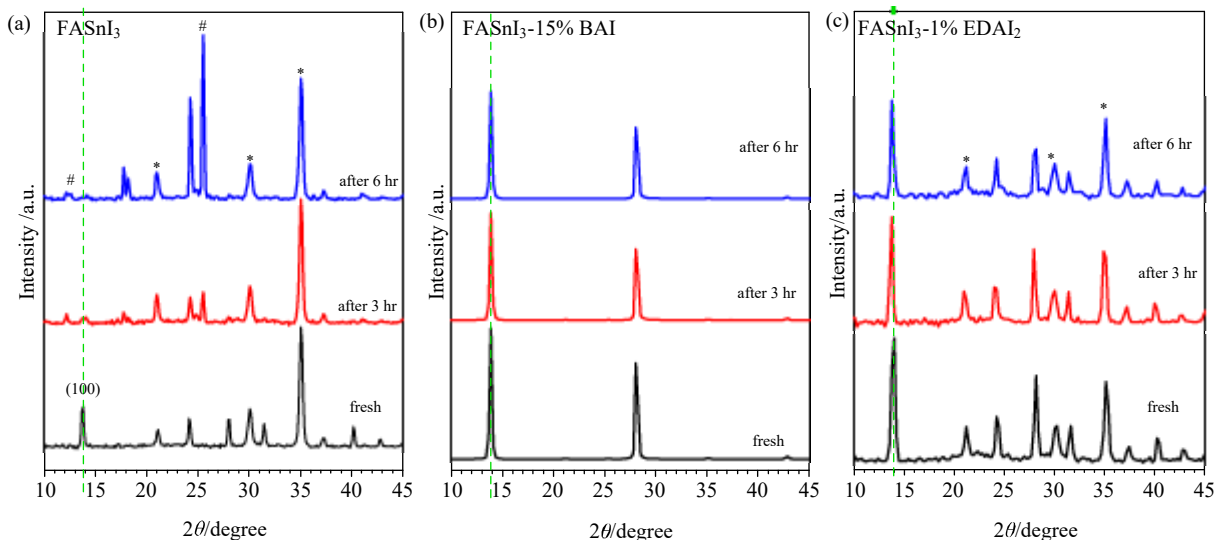


圖二 無鉛鈣鈦礦薄膜的正面 SEM 成像圖(a)FASnI₃ ; (b)FASnI₃+15% BAI ; (c) FASnI₃+1% EDAI₂. [11]

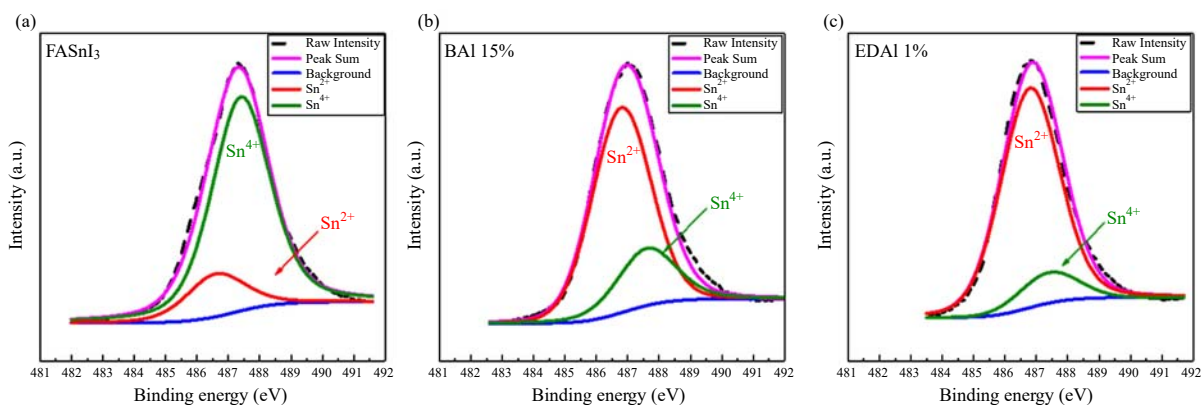
以 FASnI_3 為主動層所做出來的太陽電池元件效能雖然也可達 PCE 4%，但其在大氣環境下衰退的非常快，這主要原因就是純錫鈣鈦礦太陽能電池容易和大氣中的水、氧反應，而錫二價陽離子 Sn^{2+} 會被氧化成四價的陽離子 Sn^{4+} ，而使得鈣鈦礦晶體分解產生 SnI_4 的產物，因此為了增加 FASnI_3 元件的穩定性以及更進一步提升其元件效能，我們選擇了兩種不同的添加劑—其一為 Butylammonium Iodide (BAI)，另一為具雙官能基的 Ethylenediammonium Diiodide (EDAI_2)。之所以會選擇 BAI 作為添加劑的原因是要利用 BAI 形成 BA^+ 的長碳鏈來修飾鈣鈦礦表面形成抗水、氧的保護層甚至形成穩定的二維結構，而會選擇 EDAI_2 作為添加劑的原因則是因為 EDAI_2 的分子尺寸和 BAI 相仿但具有雙官能基，希望利用此二價陽離子 EDA^{2+} 來對 FASnI_3 做更進一步的表面修飾與晶體調控來增進其元件的穩定性與元件效能。

如圖二 SEM 所示，未經表面修飾的(a) FASnI_3 膜存在很多破洞，添加(b) 15% BAI 的鈣鈦礦膜的結晶性明顯地增強許多但仍然存在許多小破洞，但是 FASnI_3 晶體只以 1% 的 EDAI_2 來修飾，原來的破洞都不見了， FASnI_3 晶體的成膜性在微量 EDAI_2 的修飾下顯然大幅提升， EDAI_2 添加劑幫我們解決了平板無鉛鈣鈦礦太陽能電池不易形成均勻整齊排列薄膜的最大難題。除了成膜性較佳以外，含有添加劑(BAI or EDAI_2)的 FASnI_3 晶體其穩定性易大幅提升，這可由圖三的 XRD 圖譜來驗證；沒有添加劑的 FASnI_3 晶體(a) 在空氣中很快的就分解產生 SnI_4 peaks 如“#”所示，而加了 15% BAI (b)或 1% EDAI_2 (c)的 FASnI_3 晶體在空氣中可以穩定的存活六個小時以上，這在錫鈣鈦礦材料中是非常罕見的。

另外我們可以由以上三種鈣鈦礦晶體的 X-ray Photoelectron Spectra (XPS)來瞭解這些添加劑對於 Sn^{2+} 氧化的控制。如圖四所示，沒有添加



圖三 無鉛鈣鈦礦薄膜隨時間改變 (0-6 小時) 的 XRD 圖譜(a) FASnI₃ ; (b) FASnI₃ + 15% BAI ; (c) FASnI₃ + 1% EDAl₂. [11]

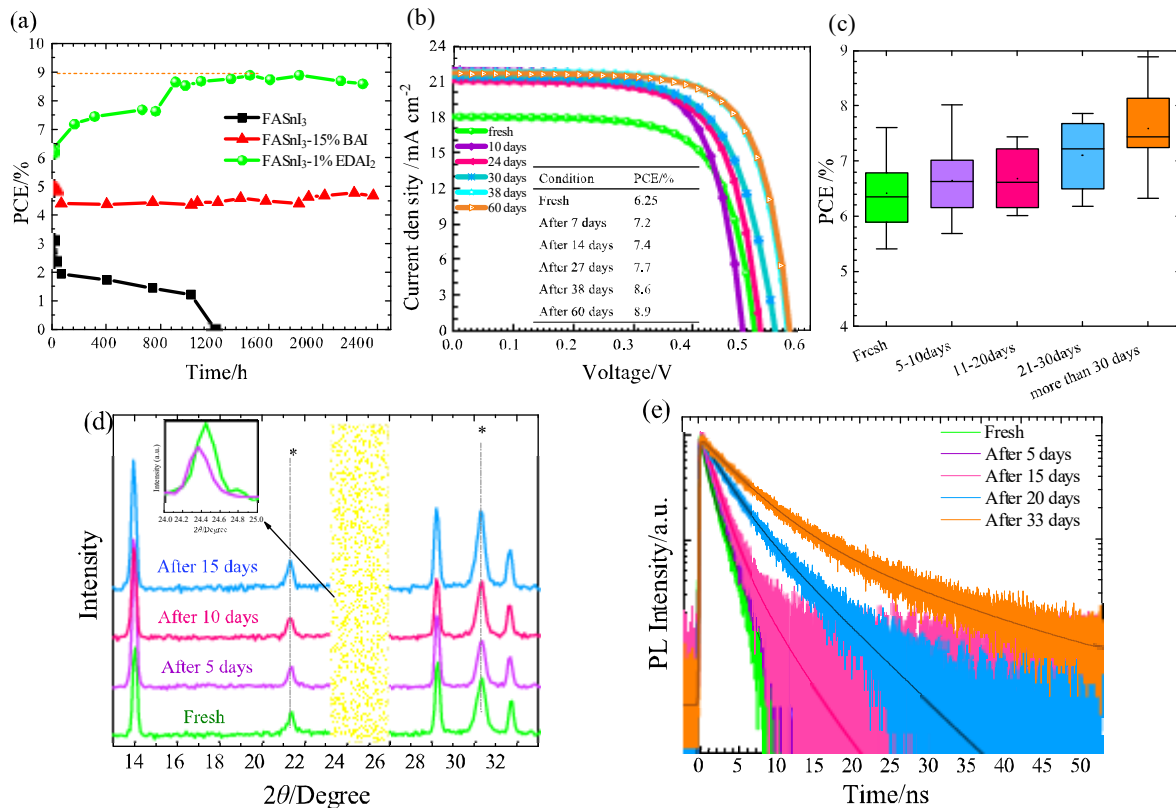


圖四 無鉛鈣鈦礦薄膜表面的 XPS 圖譜(a) FASnI₃ ; (b) FASnI₃ + 15% BAI ; (c) FASnI₃ + 1% EDAl₂. [11]

劑的 FASnI₃ 晶體(a)存在 Sn⁴⁺的比例非常高，而有加添加劑 BAI 的 FASnI₃ 晶體(b)其 Sn²⁺的比例就遠高過 Sn⁴⁺，在添加 1% EDAl₂ 的 FASnI₃ 晶體(c)其 Sn²⁺/Sn⁴⁺的比例更高，這說明了微量 EDAl₂ 的存在的確有修飾 FASnI₃ 晶體表面而有效地抑制了 Sn²⁺→Sn⁴⁺的氧化過程而使得錫鈣鈦礦更為穩定。

在元件效率方面，未加添加劑的 FASnI₃ 元件最佳效率為 4.0%，加了 15% BAI 的最佳元件效能為 5.5%，而加了 1% EDAl₂ 的最佳元件效能高達 7.4%。有趣的是，當我們把這些元件放到手套箱中做元件的長時穩定性實驗時，如圖五(a)-(c)所示，未加添加劑的 FASnI₃ 元件很快就衰

退到零，而加了 15% BAI 的元件穩定的存活到 2400 小時效率都維持在 5%左右，令人驚訝的是加了 1% EDAl₂ 的最佳元件效能持續的上升一直到超過 1500 小時達到 PCE = 8.9%的高效率，為尋求其原因我們做了隨時間改變的 XRD (圖五 d) 與鈣鈦礦生命期的實驗 (圖五 e)，我們發現其 XRD (100)與(200)的 peaks 隨時間有越來越向小角度偏移的現象，這說明了由於 EDAl₂ 的存在，FASnI₃ 晶體隨時間而調整其晶格的排列以達到最佳的晶體結構；而鈣鈦礦也因為 EDAl₂ 的存在使得其缺陷越來越少而生命期隨時間變的越來越長。



■五 無鉛鈣鈦礦電池元件的長效穩定性效能測試圖(a)元件效率 PCE，(b) IV 曲線圖與(c)效能統計 Boxplot 圖以及 FASnI₃ + 1% EDAl₂ 薄膜隨時間變化的(d) XRD 與(e)瞬態 PL decay 圖[11]

結論

本研究報告介紹了無鉛鈣鈦礦太陽能電池的發展近況以及我們研究團隊在這個研究領域上的最新的成果，我們發現 FASnI₃ 在添加 15% BAI 或 1% EDAl₂ 添加劑可以有效的修飾無鉛鈣鈦礦材料的表面與改善其成膜性而進一步提升此無鉛鈣鈦礦太陽能電池的穩定性與元件效能。在 FASnI₃ + 1% EDAl₂ 元件儲藏在氮氣手套箱環境下 1500 小時可以將元件再向上提升至 PCE 8.9% 的最高效能，這是因為少量 EDAl₂ 參雜在 FASnI₃ 的晶格中可以有效的抑制 Sn²⁺ → Sn⁴⁺ 的氧化過程而且控制其形貌而獲得極佳的成膜性。此外 EDAl₂ 添加劑亦具有緩慢修飾鈣鈦礦的晶體缺陷以及讓晶體慢慢地緩解到最佳的結晶型態而達到元件效能最佳化的目的。我們後續的研究顯示這個技術可以將元件效能更進一步地提升到 9.6% 的世界紀錄並取得 8.3% 的認證結果。

參考文獻

- [1] 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, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 591-597.
- [2] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*, 2012, **338**, 643-647.
- [3] J. H. Rhee, C.-C. Chung and E. W.-G. Diau, *NPG Asia Mater*, 2013, **5**, e68.
- [4] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang, *Science*, 2014, **345**, 542-546.
- [5] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, *Science*, 2015, **348**, 1234-1237.
- [6] National Renewable Energy Laboratory (NREL);

<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>

- [7] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nature Photon.* 2014, **8**, 489-494.
- [8] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3061-3068.
- [9] W. Liao, D. Zhao, Y. Yu, C. R. Grice, C. Wang, A. J. Cimaroli, P. Schulz, W. Meng, K. Zhu, R.-G. Xiong and Y. Yan, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 9333-9340.
- [10] S. Shao, J. Liu, G. Portale, H. H. Fang, G. R. Blake, G. H. t. Brink, L. J. A. Koster and M. A. Loi, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1702019.
- [11] E. Jokar, C.-H. Chien, A. Fathi, M. Rameez, C.-Y. Hao and E. W.-G. Diau, *Energy Environ. Sci.* 2018, Accepted Manuscript (DOI: 10.1039/c8ee00956b).