

# 使用無毒溶劑提升鈣鈦礦太陽電池之前驅溶液存放穩定性

吳世雄博士 / 工研院 綠能所 太陽光電技術組, 研究員

鈣鈦礦太陽電池的主動層通常以濕式塗布進行，用以塗布的鈣鈦礦前驅溶液相當重要。一般使用作為鈣鈦礦前驅溶液的溶劑為二甲基甲醯胺(Dimethylformamide, DMF)與二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 等極性非質子性溶劑 (polar aprotic solvent)。我們發現傳統使用的DMF/DMSO前驅溶液會隨著存放時間增加、直接影響電池表現，如何有效延長前驅溶劑的使用壽命，是非常重要的議題。另外，DMF屬於列管毒化物，將其取代是未來鈣鈦礦太陽電池必要達成的目標。我們導入另一極性非質子性溶劑γ-丁內酯 (gamma-Butyrolactone, GBL) 取代DMF，試圖減少毒化物的使用，並發現GBL與DMSO的混合溶劑的存放穩定性遠較DMF與DMSO的混合溶劑好。我們針對此兩種混合溶劑進行前驅溶液的老化追蹤與分析，發現GBL/DMSO混合溶劑能夠有效抑制鈣鈦礦主成分FAPbI<sub>3</sub>的yellow phase產生，並大幅增加前驅溶液的存放壽命。

## 一、前言

近年來，有機/無機混合鈣鈦礦太陽電池在太陽能發電領域蓬勃發展，光電轉換效率從2009年的3.8%到2020年已達25.2%<sup>1</sup>，成長幅度相當驚人。目前高效率鈣鈦礦太陽電池使用的組成主要為 FAPbI<sub>3</sub> (Formamidinium lead iodide)、並且在前驅溶液中搭配 MA (Methylammonium)與 Br 等離子部分摻雜<sup>2</sup>。這是由於 FAPbI<sub>3</sub>吸光發電的 black phase 在室溫下並不穩定，因此即使其具有相當高的光電轉換效率，單獨存在室溫下會轉為不發電的 yellow phase。而透過多元離子的摻雜，可以有效穩定 FAPbI<sub>3</sub>的 black phase<sup>3</sup>。

當我們考慮到大規模的量產製造時，前述鈣鈦礦的前驅溶液穩定性是一大考驗。前驅溶液在配置好後，若在短時間內便出現明顯退化、無法連續的批次製作高品質鈣鈦礦薄膜，對於量產的實現是一大阻礙。我們將配置好的鈣鈦礦溶液存放數日後即遇到元件效率下降問題。同樣地、在 Min 等人<sup>4</sup>的研究也可以發現，鈣鈦礦前驅溶液在存放192小時過後製作的元件出現明顯的效率下降，並且由此製作的鈣鈦礦薄膜產生了 FAPbI<sub>3</sub>的 yellow phase。Min 等人深入探討，發現原先用來穩定 FAPbI<sub>3</sub> black phase 的 MA 原子隨時間而減少了比例，導致 FAPbI<sub>3</sub>產生相變化、生成 yellow phase。為解決此問題，他們在前驅溶液中加入 Sulfur，並發現 Sulfur 的存在能夠與 MA 形成錯合物，使得 MA 在前驅溶液中的比例能夠維持穩定，進而使 FAPbI<sub>3</sub>也獲得穩定。

另外在 Gwang 等人<sup>5</sup>的研究則發現，由 DMF (Dimethylformamide) 與 DMSO

(Dimethyl sulfoxide)混合溶劑配置的鈣鈦礦前驅溶液會隨時間增加而降低 pH 值，而 pH 值降低會導致 FAPbI<sub>3</sub>的 yellow phase 產生。若是使用單晶的 FAPbI<sub>3</sub>做為前驅物加入前驅溶液則可有效抑制 pH 值的降低、維持元件效率。

在本研究中，我們將DMF以GBL (gamma-butyrolactone) 取代，減少了鈣鈦礦前驅溶液中對於毒化物DMF的使用。同時，我們發現GBL與DMSO溶劑系統在存放過後仍能夠有效抑制FAPbI<sub>3</sub> yellow phase的生成，對於前驅溶液的存放穩定性有大幅提升。我們同時比較了在乾燥空氣與氮氣環境底下的存放，發現GBL/DMSO穩定性皆遠大於DMF/DMSO。

## 二、實驗步驟

### (1) 鈣鈦礦前驅溶液配置

我們將 CsI、FAI、MABr、PbI<sub>2</sub>、PbBr<sub>2</sub>以 Cs0.05MA0.15FA0.80PbI0.85Br0.25 的比例以濃度1.35M 配置，並加入 DMF/DMSO 和 GBL/DMSO 兩種混合溶劑分別溶解。DMF/DMSO 比例為4:1，而 GBL/DMSO 比例為3:7。

#### 電洞傳輸層與電子傳輸層

電洞傳輸層使用 Spiro-OMeTAD 以濃度80 mg/ml 配置1 ml，並加入28.8 ul 的 tBP (tert-butylpyridine) 和 17.5 ul 的 Li-TFSI stock solution (520 mg/ml in Acetonitrile)。電子傳輸層使用 TiCl<sub>4</sub>稀釋溶液對 FTO 進行緻密層前處理，接著塗上 TiO<sub>2</sub>孔洞層漿料，並以500°C 高溫燒結2小時。

### (2) 鈣鈦礦元件製作

我們使用旋轉塗步法製作鈣鈦礦太陽電池，首先將上完TiO<sub>2</sub>孔洞層的FTO基板進行UV-Ozone表面處理8分鐘，去除基板表面有機物以及增加親水性。接著將上述鈣鈦礦前驅溶液分別以1200 rpm和4000 rpm各旋轉10秒及30秒，並且在旋轉開始後第20秒時將Ethyl Acetate做為反溶劑倒在基板中央。旋轉完後，將基板放到加熱板上以100°C加熱1小時。加熱完畢後，使基板降溫、並以4000 rpm旋塗配置好的 Spiro-OMeTAD溶液於鈣鈦礦薄膜上，再於乾燥箱放置隔夜已充分使其曝氧。曝氧完畢後，用熱蒸鍍法將金電極以80 nm的厚度蒸鍍在元件之上，完成電極製作。

### 三、結果與討論

我們導入 GBL 的使用，調整 GBL/DMSO 的比例並達到元件效率最佳化，結果如圖1所示。從 GBL 與 DMSO 調配的過程中可以發現，DMSO 比例須超過50%才能得到較好的元件效率，並且在 DMSO 達到70%時效率得到最高值。我們即以 GBL/DMSO=3:7的比例進行後續實驗。

我們將 DMF/DMSO 與 GBL/DMSO 兩種前驅溶液分別放置在氮氣環境以及乾燥空氣環境底下，並觀察存放時間對於前驅溶液的影響。我們將每一週的四種溶液分別製作成元件，並將元件的各項數值整理如圖2所示。我們可以發現，GBL/DMSO 前驅溶液在氮氣下放置4週後仍能維持起始效率的90.2%，而同樣放置於氮氣底下4週、DMF/DMSO 前驅溶液則僅有起始效率的73.9%。若比較兩種前驅溶液在空氣底下存放的變化，可以發現 DMF/DMSO 衰退幅度最大，但 GBL/DMSO 則較不受存放環境的影響。再仔細觀察各項電性，可以看到開路電壓  $V_{oc}$  的部分皆維持變動不大，但是在  $J_{sc}$  與 FF 則有明顯衰退。 $V_{oc}$  變化不大但  $J_{sc}$  卻出現明顯衰退，可以推測應是因為鈣鈦礦吸收層發電比例降低、而非介面造成的載子複合 (carrier recombination)。同時觀察圖3的 XRD (X-ray diffraction analysis) 變化可以發現，以 DMF/DMSO 製作的鈣鈦礦薄膜生成了部分  $FAPbI_3$  的 yellow phase ( $11.8^\circ$ )，尤其又以其在空氣底下存放產生的比例為最高，與元件效率的衰退互相呼應。我們將 XRD 與元件電性結果比對，可推測  $FAPbI_3$  的 yellow phase 的生成導致吸收層發電比例降低、但不影響到開路電壓。

接著觀察 SEM (Scanning Electron Microscope) 的晶粒分布，可以發現放置四週之後，晶粒尺寸的分布出現很大的落差。由 Hamill 等人<sup>6</sup>的研究中可得知，GBL 與  $PbI_2$  的耦合能力較 DMF 和 DMSO 為低，透過耦合能力的調整，較能適當控制成核時機；當 DMF/DMSO 混合溶劑放長時間後，可能與  $PbI_2$  形成部分耦合的奈米顆粒，進而影響到形成鈣鈦礦的晶粒大小分布。

而從EQE (External quantum efficiency) 判斷元件對於波段的響應來看，對於較長波段 (500-800 nm) 的光吸收能力的下降是前驅溶液效率衰退的主因。而以 GBL/DMSO 作為溶劑的前驅溶液則能維持較完整的吸收波段，使元件效率能維持相對好的水準。

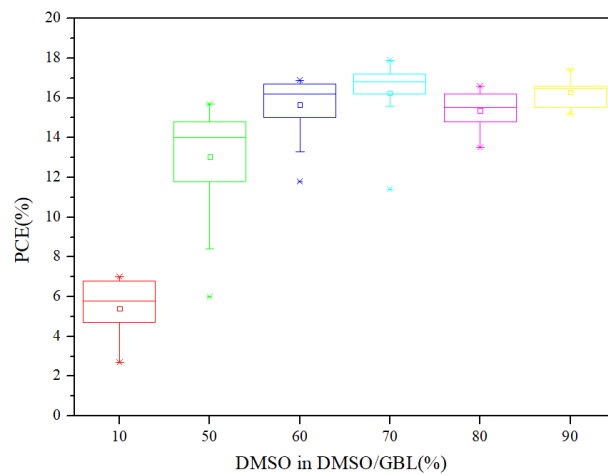


圖1、調整GBL/DMSO的比例對應之元件效率分布

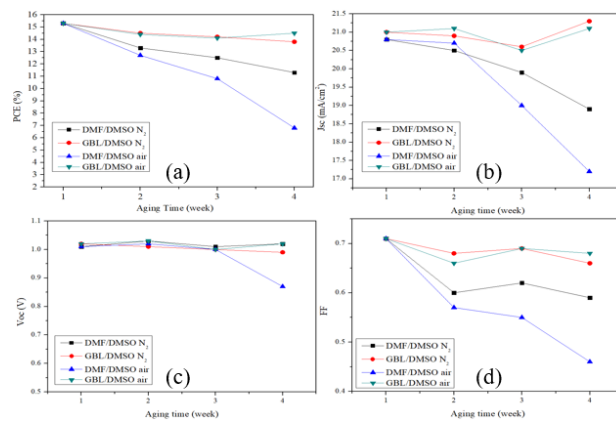


圖2、兩種鈣鈦礦前驅溶液-DMF/DMSO與GBL/DMSO分別置於氮氣環境與乾燥空氣底下存放，並將此前驅溶液製作成元件。圖中為元件各項數值隨存放週數的變化，

(a) PCE、(b)  $J_{sc}$ 、(c)  $V_{oc}$ 、(d) FF

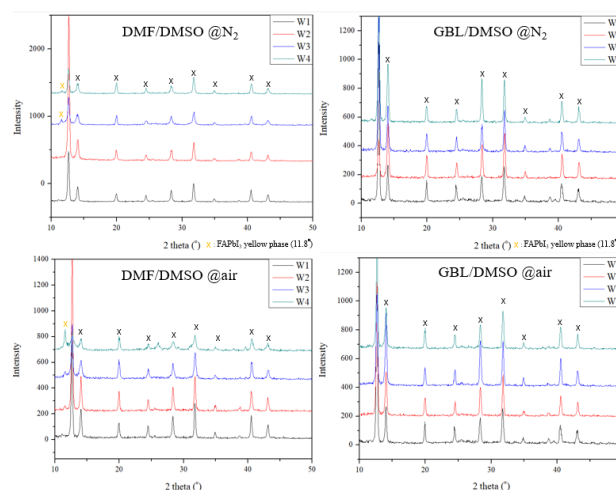


圖3、兩種鈣鈦礦前驅溶液-DMF/DMSO與GBL/DMSO分別置於氮氣環境與乾燥空氣底下存放，製作成薄膜後以XRD檢驗

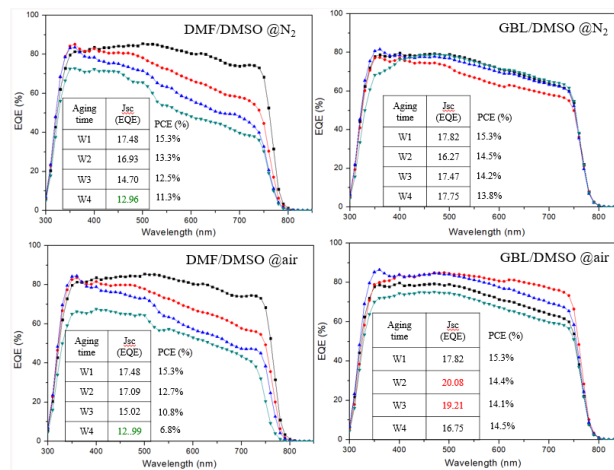


圖4、兩種鈣鈦礦前驅溶液-DMF/DMSO與GBL/DMSO分別置於氮氣環境與乾燥空氣底下存放，並以此前驅溶液製作成元件後，進行EQE的量測

#### 四、結論

目前主流使用於鈣鈦礦前驅溶液的DMF/DMSO混合溶劑雖能製作出高效率的鈣鈦礦太陽電池，但是其存放壽命非常短，在配置後第1到第2週便出現效率衰退，我們發現主因來自於FAPbI<sub>3</sub>的yellow phase產生。從元件效率之各項電性、XRD以及EQE的結果可以得知，在空氣底下DMF/DMSO的前驅溶液產生最多的FAPbI<sub>3</sub> yellow phase、導致光吸收能力降低，進而降低到整體元件效率。我們使用GBL取代DMF的使用，並發現其大幅提升存放穩定性、有效抑制FAPbI<sub>3</sub> yellow phase的產生。其元件表現在4週後仍能維持90%以上的效率表現，且不須限於存放環境是空氣或是氮氣之下、都能維持良好元件表現。因GBL與PbI<sub>2</sub>的耦合能力較DMF與DMSO弱，我們推測使用GBL與DMSO可適當調控溶劑與鈣鈦礦分子的鍵結能力，在長期置放後能維持相對穩定。

#### 五、參考資料

- [1] Green, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 54). Prog. Photovoltaics Res. Appl. (2019). doi:10.1002/pip.3171
- [2] Jung, E. H. et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). Nature (2019). doi:10.1038/s41586-019-1036-3
- [3] Bi, D. et al. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. Sci. Adv. 2, 1501170 (2016).



- [4] Min, H. et al. Stabilization of Precursor Solution and Perovskite Layer by Addition of Sulfur. *Adv. Energy Mater.* (2019). doi:10.1002/aenm.201803476
- [5] Shin, G. S., Zhang, Y. & Park, N. G. Stability of Precursor Solution for Perovskite Solar Cell: Mixture (FAI +  $\text{PbI}_2$ ) versus Synthetic  $\text{FAPbI}_3$  Crystal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2020). doi:10.1021/acsami.9b23086
- [6] Hamill, J. C., Schwartz, J. & Loo, Y. L. Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Formation. *ACS Energy Lett.* (2018). doi:10.1021/acsenergylett.7b01057