

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

低溫奈米粒子應用於鈣鈦礦電池上之研究

**Low temperature processed nanoparticle as charge transport layer
in perovskite solar cell**

計畫編號：1052001INER010

受委託機關(構)：國立台灣大學嚴慶齡工業發展基金會合設工業研究中心

計畫主持人：林唯芳

聯絡電話：02-3366-4078

E-mail address：suwf@ntu.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 105 年 05 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 49.5 萬元

核研所聯絡人員：曹正熙

報告日期：105 年 11 月 30 日

目 錄

中文摘要	1
壹、計畫緣起與目的	3
貳、研究方法與過程	5
參、主要發現與結論	5
一、二氧化鈦奈米桿的合成與鑑定	5
二、固相配位基置換	6
三、液相配位基置換	8
四、二氧化鈦奈米粒子應用於平面結構鈣鈦礦太陽能電池	16
肆、參考文獻	19

中文摘要

二氧化鈦奈米桿(TiO_2 NRs)由於具有可溶液製程、高導電性、透光等特性，因此極具有潛力取代傳統高溫製程以作為 n-i-p 平面結構鈣鈦礦太陽能電池的電子傳導層。然而其表面的絕緣長碳鏈配位基卻限制了其電性表現。因此，我們提出了一種液相配位基置換方法，將長碳鏈配位基以有機小分子去取代。以此種置換過後的二氧化鈦奈米桿做成的鈣鈦礦太陽能電池，其光電轉換效率可達到 15.9%，和傳統高溫製程具有相匹配的元件表現。

Abstract

Titanium oxide nanorods (TiO_2 NRs) have potential to replace the traditional used high temperature sintered TiO_2 as electron transporting layer in n-i-p planar perovskite solar cell due to its solution processable, high conductivity and light transparent properties. However, the insulating long alkyl chain ligand hindered their electronic performance. We present a solution phase ligand exchange process to replace the original ligand attached to the TiO_2 nanorods by a shorter ligand. Based on the ligand exchanged TiO_2 electron transporting layer, the perovskite solar cells with power conversion efficiency of 15.9% can be obtained, which is quite comparable to the traditional one based on high temperature sintered TiO_2 .

壹、計畫緣起與目的

自從 2009 年有機無機鈣鈦礦材料被應用於染料敏化太陽能電池上以來[1]，其光電轉換效率不斷在提升。有機無機鈣鈦礦材料結合了有機材料的可溶液製程與可撓曲性，並搭配上足以與無機材料相提並論的電性，包括極小的激子束縛能、高的電子電洞擴散距離[2]，此等特性使得有機無機鈣鈦礦材料能夠發展出低成本、高效率的太陽能技術，藉由太陽能發電達到市電同價的目標。如今利用有機無機鈣鈦礦材料所製備之實驗室元件其光電轉換效率已超越 20%。究其所以，除了材料的熟悉，製程的改良，另一個相當重要的原因則是元件結構的優化。從早期應用於液態染料敏化太陽能電池時的超薄吸光層(extremely thin absorber-layer)元件，到固態染料敏化太陽能電池，到現今的中孔洞二氧化鈦(mesoporous TiO₂)或中孔洞氧化鋁(mesoporous Al₂O₃)。然而，這些元件結構卻都需要一層高溫燒結的緻密二氧化鈦層作為電子傳輸層。因此儘管有機無機鈣鈦礦材料成膜溫度不須超過 200°C，但鈣鈦礦太陽能電池的整體製程溫度卻仍高達 500°C。為了更加降低元件的製作成本，放寬元件基材的選擇性，尋找適用於鈣鈦礦太陽能電池之低溫製程二氧化鈦電子傳輸層便成了相當重要的方向。

在本年度的計畫中，主要目標是製作高效率鈣鈦礦太陽能電池。鈣鈦礦太陽能電池多被報導為是一種 p-i-n 二極體的元件[3]，因此做為 n 型材料的二氧化鈦便在此種元件中扮演極重要的角色。現今，學術界多半採用熱解(pyrolysis)製程製備，燒結溫度須高至 500°C。依據此製程製備出之二氧化鈦為高結晶度之銳鈦礦結構，具有良好的導電能力與適當的能階分布，因此能與鈣鈦礦結

構吸光層互相搭配進而表現出高光電轉換效率之元件。然而此熱解製程需經過 500°C 之高溫過程，不僅製程複雜耗能，且也限制了元件基材的選擇性。因此本團隊之另一目標，即是建立可低溫製程之二氧化鈦電子傳導層應用於高效率鈣鈦礦太陽能電池。本團隊將利用過去開發研究有機無機混摻元件、高分子光伏元件的經驗，合成高結晶度銳鈦礦結構二氧化鈦奈米粒子，並將其應用於鈣鈦礦元件之電子傳輸層，取代高溫熱解製程。根據本團隊過去之研究結果，藉由溶膠凝膠法，在適當的溫度與配位基的選擇下，可合成出高結晶度銳鈦礦結構二氧化鈦奈米粒子，可以直接旋鍍於基材上扮演電子傳輸層角色而不需要進一步的高溫燒結過程。此外，由於溶膠凝膠法合成之奈米粒子其表面多為合成過程中使用之長碳鏈配位基所包覆。長碳鏈配位基不僅可控制奈米粒子的結晶結構，還可幫助奈米粒子分散於溶劑之中。然則也因長碳鏈配位基多為非導體，當奈米粒子應用於光電元件時，配位基之置換或表面修飾[4]便顯得極為關鍵。本團隊將嘗試固相配位基置換[5]、液相配位基置換[6]步驟，修飾奈米粒子之表面缺陷，期望能展現奈米粒子之優良電性，製備低溫高效能鈣鈦礦太陽電池元件，並拓展奈米粒子於光電元件中之應用。

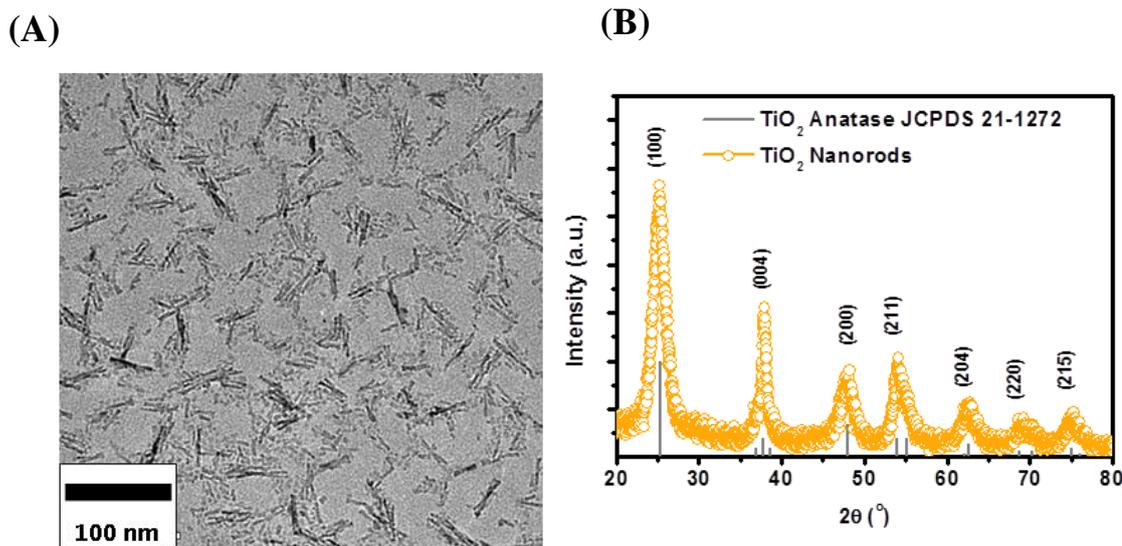
貳、研究方法與過程

研究方法包括二氧化鈦奈米桿的合成及液相配位基置換、二氧化鈦奈米粒子的合成與溶液配製、甲基碘化銨 (methylammonium iodide, MAI) 的合成以及鈣鈦礦太陽能電池之製備。

參、主要發現與結論

一、二氧化鈦奈米桿的合成與鑑定

我們首先以溶膠凝膠法製備 TiO_2 NRs-OA，整個反應溫度控制在 100°C 以下。**圖一(A)** 為以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測 TiO_2 NRs-OA 之影像，其直徑與長度分別約為 5 和 20 奈米且尺寸分布小。**圖一(B)** 為其 X-ray 繞射分析圖(XRD)。對照 JCPDS 資料庫(JCPDS #21-1272)可以看出我們所合成的 TiO_2 NRs-OA 具高度結晶度銳鈦礦結構，其中高結晶度的特性將有利於鈣鈦礦元件中電荷之傳導。

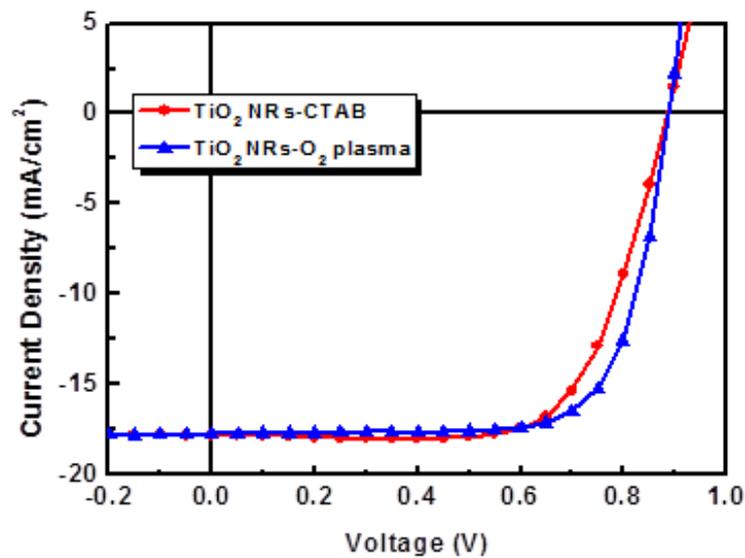


圖一、以溶膠凝膠法合成出之 TiO_2 NRs-OA 其(A) TEM 及(B)X光繞射分析圖。

二、固相配位基置換

我們將以固相配位基置換的 TiO_2 NRs 應用於做成 n-i-p 平面元件結構鈣鈦礦太陽能電池(元件結構為: FTO/二氧化鈦/鈣鈦礦層/Spiro-OMeTAD/Au)的電子傳導層，元件的電流電壓特性曲線及各項參數表現分別如圖二以及表一所示。我們可以發現，以 TiO_2 NRs-CTAB 作為電子傳導層的元件，其開路電壓(V_{oc})為 0.89V，短路電流密度為(J_{sc})為 17.8 mA/cm^2 ，填滿因子(FF)為 69.1 %，最佳元件光電轉換效率 (PCE)為 10.9%。同時，以 TiO_2 NRs- O_2 plasma 作為電子傳導層的元件，其開路電 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 數值(0.89 V， 17.7 mA/cm^2 ，73.3%)均和 TiO_2 NRs-CTAB 元件相似，最佳元件 PCE 約為 11.5%。此些數值和未經由固相

配位基置換的 TiO_2 NRs-OA 作為電子傳導層的元件相似(V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 數值分別為 0.91 V，18.4 mA/cm^2 ，65.7%，元件最佳元件 PCE 為 11.1%)，代表固相配位基置換法無法有效提升元件的表現。我們推測 TiO_2 NRs-CTAB 薄膜表面應有長碳鏈 CTAB 分子的殘留，而 TiO_2 NRs- O_2 plasma 薄膜有可能因為氧電漿填補了 TiO_2 NRs 的空位缺陷而使元件的載子傳輸能力降低。有鑑於此，我們需要尋求新的配位基置換方法。



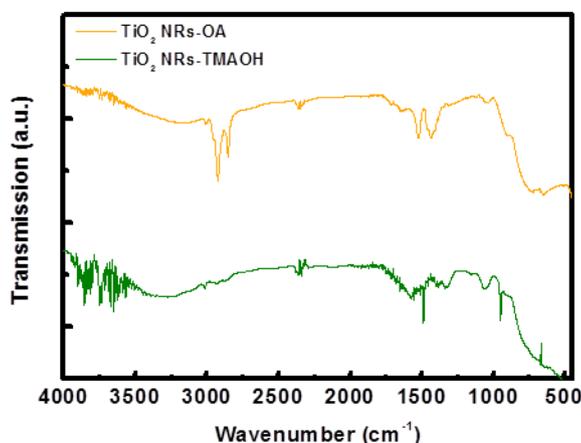
圖二、以固相配位基置換法製備不同電子傳導層的 n-i-p 平面結構鈣鈦礦太陽能電池之電流電壓特性曲線。

表一、以固相配位基置換法製備不同電子傳導層的 n-i-p 平面結構鈣鈦礦太陽能電池之各項參數表現。

Device	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
TiO_2 NRs-CTAB	0.89	17.8	69.1	10.9
TiO_2 NR-O ₂ plasma	0.89	17.7	73.3	11.5

三、液相配位基置換

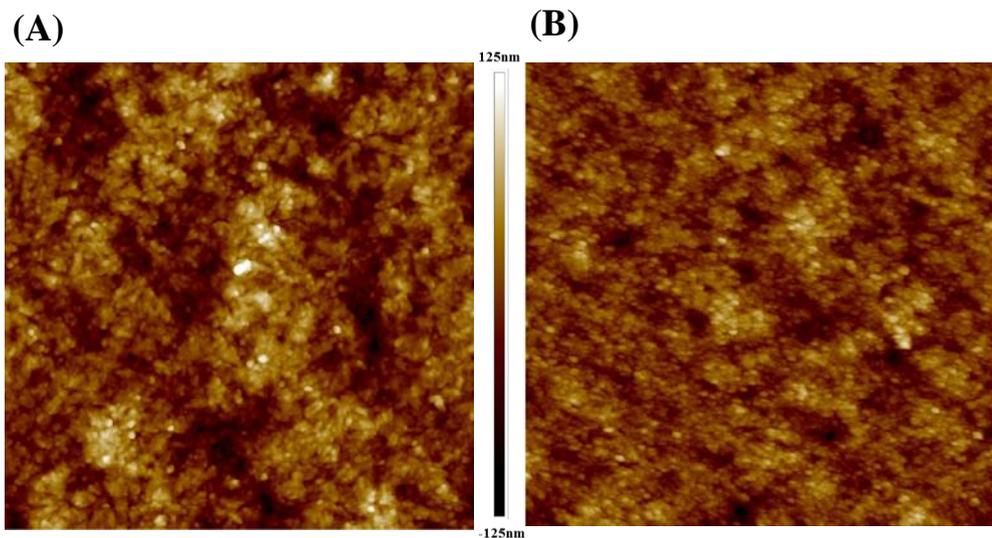
我們將製備出之 TiO_2 NRs-OA 進行液相配位基置換。此方法可以有效地置換 TiO_2 NRs 表面的配位基，並同時保持 TiO_2 NRs 的形狀及結晶性。由於原本包覆於 TiO_2 NRs-OA 上之絕緣長碳鏈 OA 分子已被小分子 TMAOH 所置換，故可預測其電荷傳遞能力應有所提升。圖三為配位基置換前後 TiO_2 NRs 的傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)。我們可以發現於 TiO_2 NRs-TMAOH 並未有如同 TiO_2 NRs-OA 在 $2900\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 的 C-H 伸縮訊號，代表長碳鏈油酸分子已被有效地置換掉。同時， TiO_2 NRs-TMAOH 在 3400 cm^{-1} 處有一寬廣的訊號，此為 O-H 伸縮之訊號，代表 TMAOH 已有效地接附在 TiO_2 NRs 上。



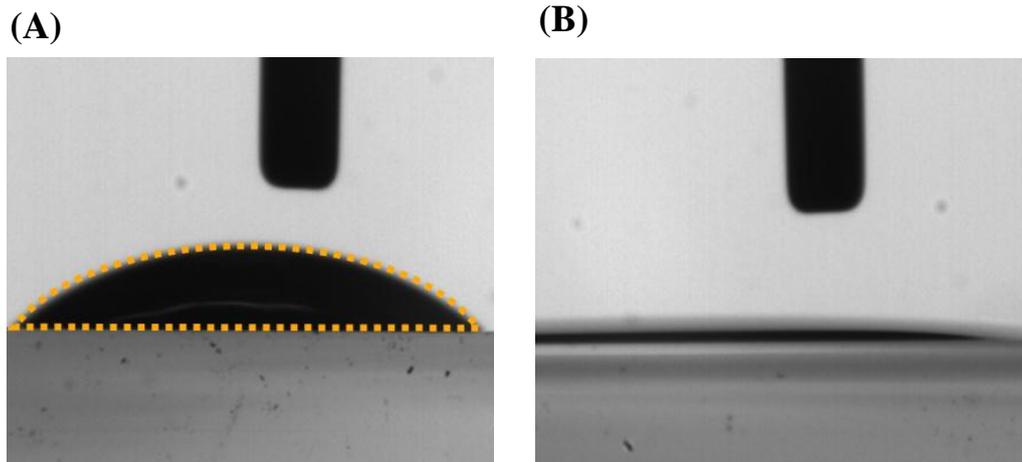
圖三、配位基置換前後 TiO_2 NRs 的 FT-IR 光譜。

我們將配位基置換前後的 TiO_2 NR 塗佈成薄膜，進行原子力顯微鏡(AFM)的量測，如圖四所示。結果顯示，無論是由 TiO_2 NRs-OA 或 TiO_2 NRs-TMAOH，均可形成平整且粗糙度小的薄膜，粗糙度分別為 2.3 及 2.8 奈米。在此種相似的薄膜品質下，

接著我們進行了接觸角的量測。由於配位基會影響 TiO_2 NRs 的表面能，故分別由油性分子 OA 包覆的 TiO_2 NRs-OA 以及由具備親水性官能基的 TMAOH 分子包覆的 TiO_2 NRs-TMAOH，對於相同極性的溶劑應具影不同的親和力。我們選用配製鈣鈦礦前驅物的溶劑 DMF 對 TiO_2 NR 薄膜進行接觸角的量測，結果如圖五所示。DMF 液滴和 TiO_2 NRs-OA 薄膜表面的接觸角約為 40° ，而和 TiO_2 NRs-TMAOH 薄膜的接觸角趨近於 0° 。此現象代表 TiO_2 NRs 的表面能確實因為 TMAOH 配位基的置換而有所改變，使得鈣鈦礦前驅物溶液更易塗佈於其上。



圖四、配位基置換前後 TiO_2 NR 薄膜的原子力顯微鏡(AFM)圖。
(A) TiO_2 NRs-OA，(B) TiO_2 NRs-TMAOH。



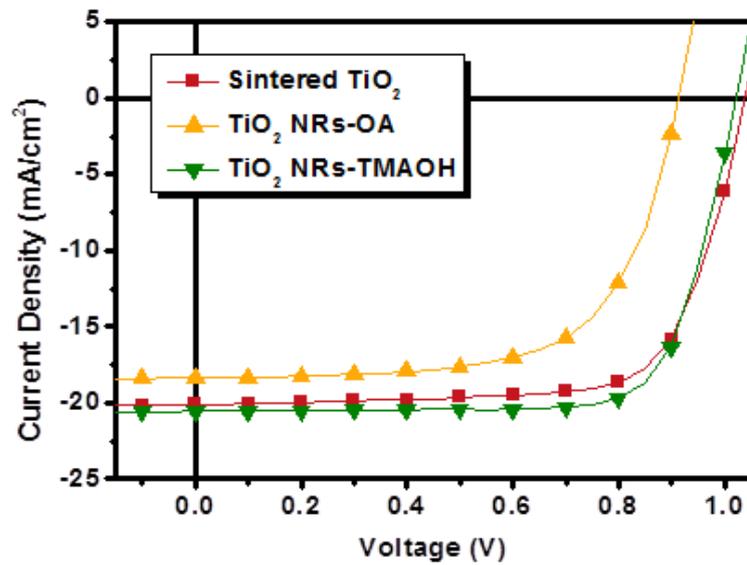
圖五、(A) TiO_2 NRs-OA，(B) TiO_2 NRs-TMAOH 接觸角量測。

由於 OA 分子具備長碳鏈結構， TiO_2 NRs-OA 易分散於低極性疏水的溶劑中，例如：己烷、辛烷、氯苯、甲苯等。為了得到均勻且平整的薄膜，在此我們選用甲苯這種揮發性適中且非鹵素的溶劑來分散 TiO_2 NRs-OA。另一方面， TiO_2 NRs-TMAOH 可分散於醇類溶劑中，例如：甲醇、乙醇、異丙醇等。在此我們選用乙醇做為分散 TiO_2 NRs-TMAOH 的溶劑。我們將配位基置換前後 TiO_2 NRs 應用於做成 n-i-p 平面元件結構鈣鈦礦太陽能電池(元件結構為：FTO/二氧化鈦/鈣鈦礦層/Spiro-OMeTAD/Au) 的電子傳導層，並同時和傳統由 500°C 熱解製程(Sintered TiO_2) 製備電子傳導層的元件做比較。由前面的 XRD 結果已知我們所合成出的 TiO_2 NRs 具備高結晶度，故我們只需要對旋轉塗佈後的 TiO_2 NRs-OA 和 TiO_2 NRs-TMAOH 薄膜進行 $150^\circ\text{C}/10$ 分鐘的熱退火處理，將溶劑揮發即可得到高品質高導電性的電子傳導層。相對於傳統由 500°C 熱解製程製備電子傳導層的方法而言，我們的製程簡單且耗能較少。元件的電流電壓特性曲線及各項

參數表現分別如圖六以及表二所示。觀察可以發現，以燒結方式製備電子傳導層的元件其 V_{oc} 為 1.03 V， J_{sc} 為 20.1 mA/cm²，FF 為 72.4%，最佳元件 PCE 為 15.1%。此結果和多數文獻報導符合。另一方面，以 TiO₂ NRs-OA 作為電子傳導層的元件，其開路電 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 數值(0.91 V，18.4 mA/cm²，65.7%)均較燒二氧化鈦元件低，導致最佳元件 PCE 僅 11.1%。此現象代表 TiO₂ NRs-OA 表面的油酸分子不僅限制了元件的電荷傳導能力，同時也影響了鈣鈦礦層與電子傳導層之間的能接匹配度。而當我們選用表面配位基已經過置換的 TiO₂ NRs-TMAOH 作為電子傳導層時，由於 TiO₂ NRs 表面已不具有絕緣的油酸分子，因此高結晶度的 TiO₂ NRs 可直接將由鈣鈦礦層分離的電荷傳輸致電極，使的元件不論於 V_{oc} 、 J_{sc} 還是 FF 均可達到和 Sintered TiO₂ 元件相近的表現，分別為 1.02 V，20.5 mA/cm²，75.9%，元件最佳 PCE 為 15.9%。

在此我們同時也比較 TiO₂ NRs-OA 以及 TiO₂ NRs-TMAOH 元件的串聯電阻 (R_s) 和並聯電阻 (R_{sh})。我們發現 TiO₂ NRs-TMAOH 元件的 R_s 較 TiO₂ NRs-OA 元件小，而 R_{sh} 較大。TiO₂ NRs-TMAOH 元件的 R_s 較小可歸因於電子傳導層的導電性增加以及和鈣鈦礦層之間的介面電阻降低。另一方面，由前面的接觸角量測結果可知 TiO₂ NRs-TMAOH 薄膜對加工鈣鈦礦層的溶劑具有較佳的親和力，因此所形成的鈣鈦礦層較為平整且孔洞較少。此種較佳的鈣鈦礦表面型態使得 TiO₂ NRs-TMAOH 元件具有較高的 R_{sh} 。低 R_s 以及高 R_{sh} 導致 TiO₂ NRs-TMAOH 元件具有良好的 FF 表現，因此元件最佳 PCE 可

達到和高溫燒結元件相近或甚至更好的表現。



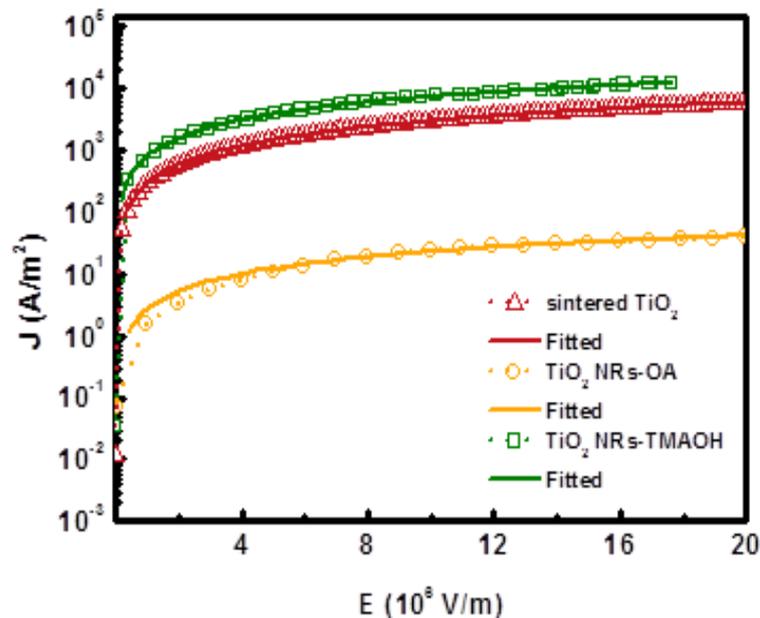
圖六、不同電子傳導層的 n-i-p 平面結構鈣鈦礦太陽能電池之電流電壓特性曲線。

表二、不同電子傳導層的 n-i-p 平面鈣鈦礦太陽能電池之各項參數表現。

Device	Processing Temp (°C)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω·cm ²)	Rsh (Ω·cm ²)
Sintered TiO ₂	500	1.03	20.1	72.4	15.1 (13.7±0.6)	6.0	1900
TiO ₂ NRs-OA	150	0.91	18.4	65.7	11.1 (10.7±0.2)	6.9	1600
TiO ₂ NRs-TMAOH	150	1.02	20.5	75.9	15.9 (15.6±0.2)	5.3	2000

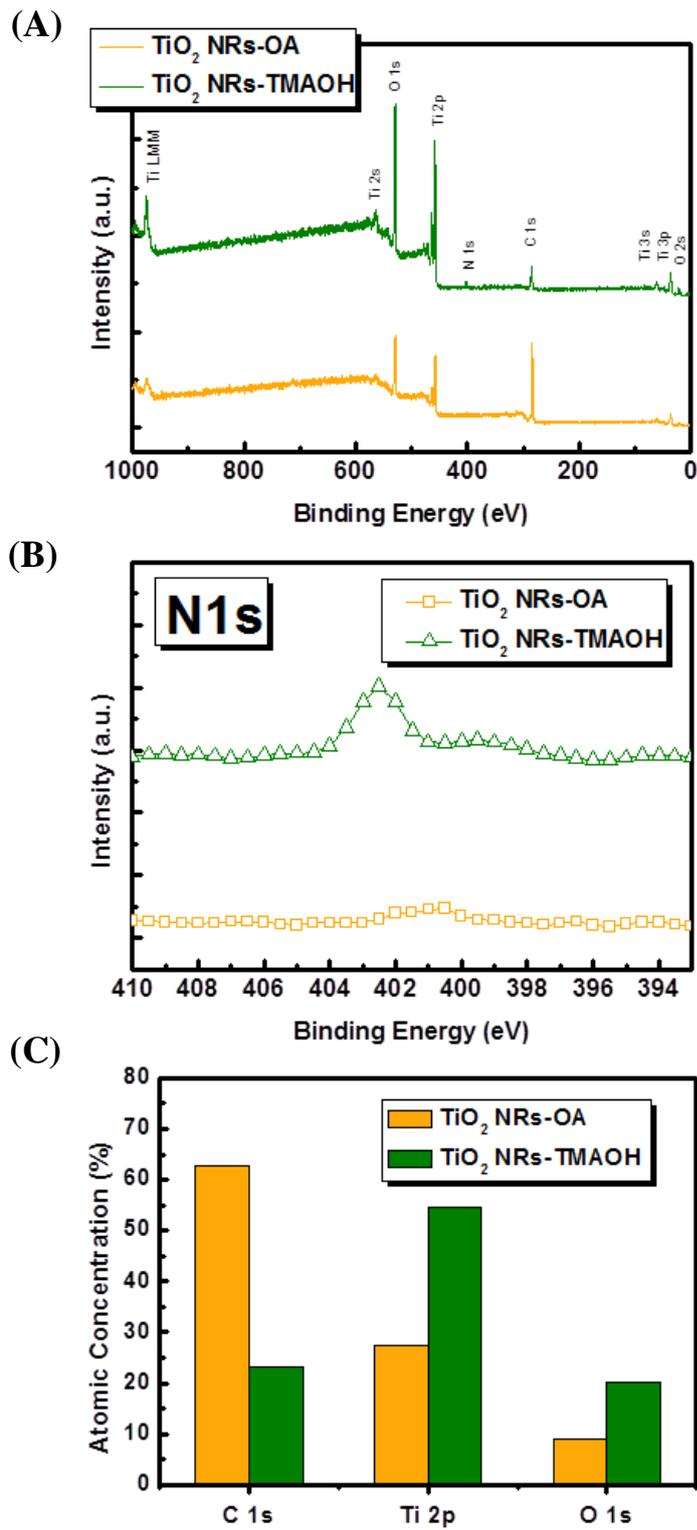
TiO₂ NRs 電子傳導層在鈣鈦礦太陽能電池元件中的電荷傳遞方向為垂直傳導，為了確認 TiO₂ NRs 在經由配位基置換後其

載子的傳輸能力確實有所增加，且定量化其垂直方向的電荷傳輸能力，我們進行了零電場垂直導電性(zero-field vertical conductivity)量測。此量測的元件結構為 FTO/TiO₂ NRs-OA 或 TiO₂ NRs-TMAOH/Ag，量測的數據可經由 Poole-Frenkel 模型[7] 進行擬合，並計算出 TiO₂ NRs-OA 和 TiO₂ NRs-TMAOH 薄膜的零電場垂直導電性。電流密度對電場的實驗以及擬合曲線如圖七所示。在經由配位基置換前，TiO₂ NRs-OA 的導電性約為 $3.0 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ ；而經由配位基置換後，TiO₂ NRs-TMAOH 具有 $8.8 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ 的導電性，兩者相差超過 200 倍。此結果應證了小分子 TMAOH 可確實降低 TiO₂ NRs 的電阻。值得注意的是，TiO₂ NRs-TMAOH 的導電性也較高溫燒結二氧化鈦 ($3.0 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$) 高，應證了 TiO₂ NRs-TMAOH 具有較小的 R_s(如表二)以及高的 FF 和 PCE 表現。



圖七、電流密度對電場的實驗以及擬合曲線。(紅線)高溫燒結二氧化鈦，(黃線) TiO₂ NRs-OA，(綠線) TiO₂ NRs-TMAOH。

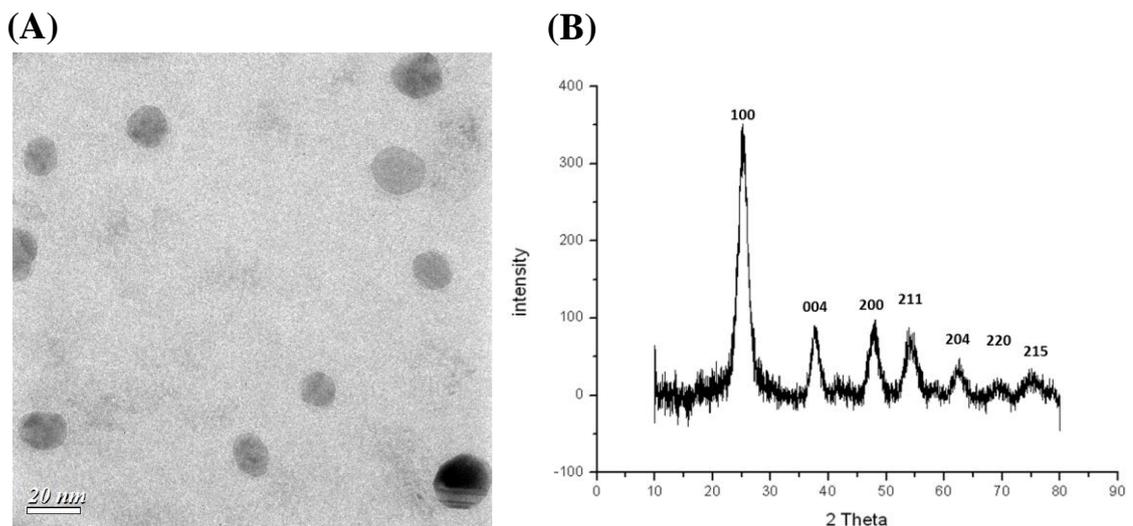
最後，我們對經由配位基置換前後的 TiO_2 NRs 進行 X-ray 光電光譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)量測。在此我們將 TiO_2 NRs-OA 和 TiO_2 NRs-TMAOH 薄膜製備在矽晶片上。全頻譜掃描結果如圖八(A)所示。此數據再次驗證我們的液相配位基置換法的成功。詳細掃描 N 1s 區間的數據為圖八(B)。在配位基置換前， TiO_2 NRs-OA 並未有任何可偵測的 N 1s 訊號。然而在配位基置換後，在以 402eV 為中心處出現一明顯的訊號，此訊號推測應為 TMAOH 的胺離子所貢獻，代表 TMAOH 確實接附在 TiO_2 NRs 表面。 TiO_2 NRs-OA 和 TiO_2 NRs-TMAOH 薄膜的其他元素訊號 C 1s、Ti 2p 和 O 1s 整理於圖八(C)。在配位基置換後，碳元素濃度自 62.8%降低至 23.2%，同時鈦元素自 9.1%增加至 20.1%，氧元素自 27.5%增加至 54.5%。此結果說明 TiO_2 NRs 因 OA 被小分子 TMAOH 置換，故鈦和氧元素較容易被偵測到。



圖八、XPS (A)全頻譜掃描圖，(B) N 1s 掃圖，(C)配位基置換前後的碳、鈦、氧元素濃度變化。

四、二氧化鈦奈米粒子應用於平面結構鈣鈦礦太陽能電池

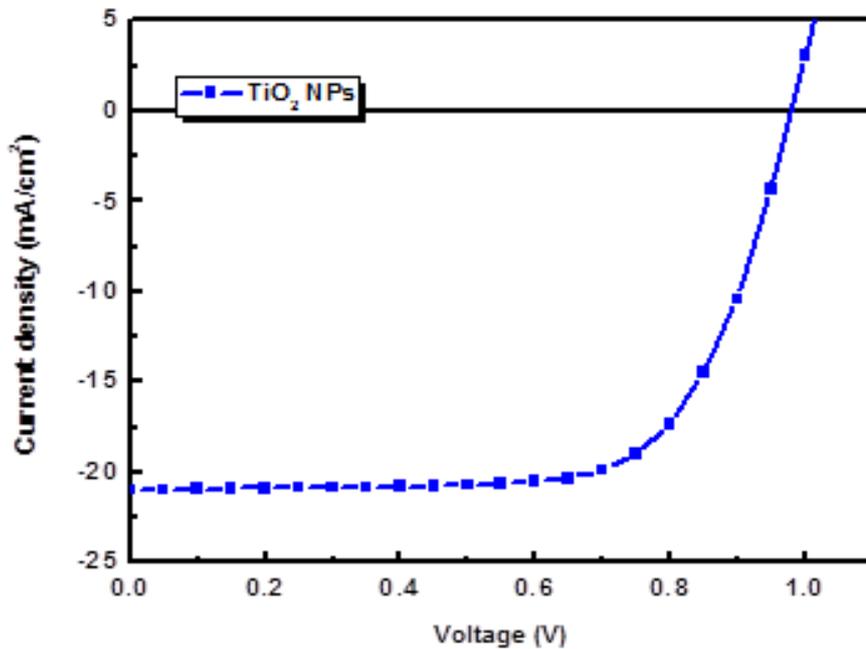
除了以液相配位基置換法製換 TiO₂ NRs-OA 以得到高導電性的電子傳導材料外，我們也嘗試直接合成僅有小分子配位基的 TiO₂ NPs。為了達到降低耗能的目標，我們將整個合成的反應溫度控制在 80°C 以下，且 TiO₂ NPs 不具有長碳鏈配位基。圖九(A)為以 TEM 觀測 TiO₂ NPs 之影像，其平均粒徑約為 20 奈米。圖九(B)為其 XRD 圖。如同先前的 TiO₂ NRs-OA，我們所合成的 TiO₂ NPs 亦具高度結晶度銳鈦礦結構。



圖九、以溶膠凝膠法合成出之 TiO₂ NPs 其(A) TEM 及(B)X 光繞射分析圖。

我們亦將 TiO₂ NPs 應用於做成 n-i-p 平面元件結構鈣鈦礦太陽能電池的電子傳導層。由於 TiO₂ NPs 表面僅具有小分子 BA 配位基，因此可分散於乙二醇甲醚這類稍具極性的溶劑中。如同 TiO₂ NRs，製作薄膜的過程中我們僅需進行 150°C/10 分鐘的

熱退火處理，將溶劑揮發即可得到高品質高導電性的電子傳導層。元件的電流電壓特性曲線及各項參數表現分別如圖十以及表三所示。元件的 V_{oc} 、 J_{sc} 還有 FF 分別為 0.98 V， 21.0 mA/cm^2 和 69.4%，元件最佳 PCE 為 14.2%。雖然此結果相較於以 TiO_2 NRs-TMAOH 製備的元件稍差，但由於省卻了液相配位基置換的步驟，整體元件的製程繁瑣性也因此下降了許多。



圖十、以 TiO_2 NPs 作為電子傳導層的 n-i-p 平面結構鈣鈦礦太陽能電池之電流電壓特性曲線。

表三、以 TiO_2 NPs 作為電子傳導層的 n-i-p 平面鈣鈦礦太陽能電池之各項參數表現。

Device	Processing Temp (°C)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
TiO_2 NPs	150	0.98	21.0	69.4	14.2

在結論的部分，於本年度的計畫中，我們成功地開發出高結晶度銳鈦礦結構的 TiO_2 NRs，並成功以液相配位基置換法將表面絕緣之油酸分子置換成小分子 TMAOH。我們並以 TiO_2 NRs-TMAOH 作為電子傳導層，元件光電轉換效率可達到 15.9%，且整體元件製程溫度控制在 150°C 以下，解決了傳統熱裂解製程的耗能的問題。同時，我們更進一步合成出不具有長碳鏈配位基的 TiO_2 NPs，更加簡化了元件製程的繁瑣性。

肆、參考文獻

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6050–6051.
2. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science*, **2013**, 342, 341-344.
3. H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, 3623-3630.
4. J. F. Lin, G. Y. Tu, C. C. Ho, W. C. Yen, S. H. Hsu, C. Y. Chang, Y. F. Chen, W. F. Su, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 1009-1016.
5. J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, E. H. Sargent, *Nat. Mater.*, **2011**, 10, 765-771
6. Z. Ning, Y. Ren, S. Hoogland, O. Voznyy, L. Levina, P. Stadler, X. Lan, D. Zhitomirsky, E. H. Sargent, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6295-6299.
7. Yoon, S. M.; Lou, S. J.; Loser, S.; Smith, J.; Chen, L. X.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Nano Lett.*, **2012**, 12, 6315-6321.