

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

高效率串疊型高分子太陽能電池及新型金屬電極之研究
High efficiency tandem polymer solar and the research on novel
solution process electrode

計畫編號：1032001INER013

**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

核研所聯絡人員：黃裕清

報告日期：104年11月27日

目 錄

中文摘要	1
ABSTRACT	2
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	9
一、並聯型雙接面元件之製備	9
二、有機無機鈣鈦礦太陽能電池的製作	15

中文摘要

本計畫本年度之目標在於研究多接面元件結構並利用其優點提升有機太陽能電池元件的光電效率表現。我們首先嘗試製備並聯型雙接面元件。並聯型雙接面元件可以有效的提升元件的整體電流表現，且由於其具有特殊的三接線端子結構，因此除了可以量測元件之整體表現外，還能分別量測各個子元件的元件表現，更有效的檢測元件的狀況。然而其中間連接層的條件嚴苛，除了須保護前子元件、高光穿透度、還須作為電極有效的導出電荷。我們利用本計畫去年度開發出之銀奈米線-PEDOT 透明電極作為並聯型雙接面元件之中間連接層，成功的連接前後子元件，藉由量測後得知該元件之光電流表現即等於前後子元件之光電流加總。因此我們所開發之銀奈米線-PEDOT 確實能有效地作為並聯型多接面元件之中間連接層。此外，我們亦嘗試製備有機無機鈣鈦礦太陽能電池。我們利用特殊之高分子添加劑，成功的控制有機無機鈣鈦礦層的形貌，改善其覆蓋率，而使元件之光電轉換效率提升至約 14%。我們期望此高光電壓、高光電流之元件能為多接面元件提供新的研究方向。

Abstract

This year, we work on in depth research of tandem device structure and take advantage of it to promote the performance of organic photovoltaics. We focus on the fabrication of parallel tandem solar cell, which provides high photocurrent and has its distinctive three-terminal structure that can help to readily diagnose each subcells. However, the criteria for the interconnection layer of parallel tandem solar cell are much strenuous. It has to protect the front cell, exhibit high transparency, and serve as the electrode. We utilize the silver nanowires-PEDOT composite as the interconnection layer of parallel tandem solar cell. By characterizing the device, it is found that the photocurrent matches ideally with that of the sum of each subcells, indicating successful connection of two subcells. It is evidenced that the silver nanowires-PEDOT composite can be served as a good interconnection layer in parallel tandem device. Besides, we also work on organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. By blending polymer as additive, we successfully control the morphology of as-fabricated perovskite thin film, promote the coverage, and achieve efficiency beyond 14%. We hope this research can provide future research direction for high efficiency tandem solar cell.

壹、計畫緣起與目的

近年來有機光電材料的研究日新月異，而作為其極具潛力與影響力的應用：有機太陽能電池也同樣的蓬勃發展。該光伏系統主要以有機小分子或高分子作為光電轉換之主動層材料，由於不同的分子結構即可展現不同的光電特性，研究團隊們可以利用主鏈段上的推拉電子強度、主鏈的共平面度、支鏈的長短、支鏈的位置等等不同的參數，設計出理想的高效率光電材料，因此是一個非常有潛力的系統。此外，該系統還具有許多獨特的優勢，包括質輕、柔軟可撓曲、可溶液製程、可調色性高、以及可在弱光下使用等[1]。

目前，該光伏系統的光電轉換效率已達到 11% [2]，然而與其他已商業化的太陽能電池系統相比較，此項數值仍然較低。繼續提升有機太陽能電池的光電轉換效率之途徑有二，其一可由材料著手，從理論計算以及現有文獻歸結出高效率有機太陽能電池之條件，並設計、合成出此類新穎之有機光電材料。其二則可由元件結構著手。利用特殊之元件結構而更有效的將入射光子轉換為電流。在本計畫中，我們嘗試製作並聯型雙接面元件。並聯型雙接面元件的製作條件更為嚴苛，因為其中間連接層不僅扮演連接並保護前後子元件的角色，且還須充當整顆元件的透明電極，將電流從元件中傳導出來。我們將使用上一年度本計畫所開發出銀奈米線-PEDOT 複合材料作為並聯型雙接面元件的中間連接層。我們期望藉此一系列新穎之元件結構，提供有機太陽能電池邁向高光電轉換效率一些的新方向。此外，我們也嘗試製備有機無機鈣鈦礦太陽能電池。有機無機

鈣鈦礦太陽能電池則是另一類新穎的光伏材料。該系統源自於染料敏化太陽能電池，甫提出即被廣泛且深入的研究，因此也跟著開發出許多不同於傳統染料敏化太陽能電池的元件結構，且元件效率也快速提升至超過 20% [3]。該系統主要的特色在於可溶液製程的低缺陷高品質結晶 [4]，因此載子在鈣鈦礦中的壽命長，移動距離長 [5]，光激發產生的電子電洞對可以相當有效的傳導至電極，進而表現出優異的光電轉換效率。我們期望能開發出高效率之有機無機鈣鈦礦太陽能電池，使其成為未來發展多接面元件時的新選擇。

貳、研究方法與過程

材料的準備可包括氧化鋅奈米粒子的合成、二氧化鈦溶膠凝膠溶液的合成、甲基碘化銨(methylammonium iodide, MAI)的合成。

一、 氧化鋅奈米粒子之合成[6]

首先把醋酸鋅(zinc acetate dihydrate) (735 mg, ACROS, 99%)與甲醇(methanol) (31.25 毫升, ACROS, 99%)置入三頸瓶中，升溫至 60 °C 使醋酸鋅完全溶解。另外，準備溶有氫氧化鉀(potassium hydroxide) (369 毫克, ACROS, 85%)的甲醇溶液 16.25 毫升。將氫氧化鉀甲醇溶液以約每分鐘 1 毫升的速度緩慢滴入醋酸鋅甲醇溶液中，並保持三頸瓶內反應物為 60 °C。持續反應約 1.5 小時，可以觀察到三頸瓶內反應物由澄清透明轉為白色混濁，代表氧化鋅奈米粒子之生成。總反應時間達 2 小時後，將反應系統降至室溫，最後所得到之白色沉澱物即為所需之氧化鋅奈米粒子。藉由離心機將氧化鋅奈米粒子與反應溶劑分離，重複此過程二次以將為反應完全之反應物清洗乾淨，最後將由上述製程製備出之氧化鋅奈米粒子分散於乙二醇單甲醚(2-methoxyethanol) (ACROS, 99%)或異丙醇(isopropanol) (ACROS, 99%)，得到氧化鋅溶液。

二、 二氧化鈦溶膠凝膠溶液的合成[7]

首先分別準備 0.5 莫爾濃度的異丙醇鈦(titanium isopropoxide) (ACROS, 99%)乙醇(ethanol) (Shimakyu's pure chemicals, 99.5%)溶液約 2.5 毫升，以及等量的 0.027 莫爾濃度的鹽酸乙醇(ethanol) (Shimakyu's pure chemicals, 99.5%)溶液。將含有鹽酸的乙醇溶液緩

慢滴加入異丙醇鈦乙醇溶液中，並不斷攪拌使之均勻混合。最後再將此均勻混合之溶液通過孔隙約 2 微米的 PTFE 過濾頭，便完成可用於鈣鈦礦太陽能電池之二氧化鈦溶膠凝膠溶液。

三、 甲基碘化銨的合成[3]

首先將 30 毫升甲胺乙醇溶液(methylamine) (ACROS, 30% in ethanol)加入三頸瓶中，並維持溫度約 0 °C。溫度達平衡後，加入 34 毫升之氫碘酸(hydriodic acid) (ACROS, 57%)，接著持溫於 0 °C 兩個小時使反應完全。用旋轉濃縮儀將多餘的乙醇及水分去除後，以乙醚沖洗而得到甲基碘化銨。為了更進一步增加所合成之甲基碘化銨的純度，我們採再結晶法，將甲基碘化銨重新分散於乙醇溶液中，並滴加些許乙醚，置於低溫環境下進行再結晶，得到較高純度之甲基碘化銨。

元件之製備可分為三個部分，分別為 P3HT:ICBA 之製備、並聯型雙界面元件中間連階層之製備、與有機無機鈣鈦礦太陽能電池之製備。製備方法簡述如下：

一、 P3HT:ICBA 之製備

清洗做為基材的銦錫氧化物(ITO)，清洗步驟依序為：浸泡鹼液震洗 30 分鐘、浸泡甲醇震洗 15 分鐘、浸泡異丙醇震洗 15 分鐘，最後以氧電漿處理 15 分鐘。在清洗乾淨之銦錫氧化物透明電極以轉速 3000 rpm 旋鍍上氧化鋅奈米粒子(分散在異丙醇溶液中，0.125 毫莫爾濃度)作為電子傳導層。150 °C 加熱處理使溶劑揮發。接著以轉速 800 rpm 旋鍍上 P3HT:ICBA(溶解於臨二氯苯溶劑中，各為每毫升 18

毫克)，並進行 150 °C 10 分鐘之退火作為主動層。旋鍍上 PEDOT 做為電洞傳導層，最後再蒸鍍上厚度 100 奈米銀作為上電極，完成元件製作。

二、 並聯型雙界面太陽能電池中間層結構之製備

旋鍍 PEDOT 並在 150 °C 下加熱 10 分鐘進行熱處理。利用自行組裝之二維平移台與模型噴槍，藉由氣溶膠型態將濃度 0.5 mg/mL 的銀奈米線異丙醇溶液噴塗於其上，接著噴塗 4 mL PH 1000 用以填平銀奈米線，最後旋鍍上 PEDOT 4083 當作高分子太陽能電池的電洞傳導層。最後為了得到較佳之平整度與較良好的接觸，同樣以氣溶膠型態追加噴塗 PEDOT 於其上，完成銀奈米線-PEDOT 複合材料中間連接層之製備。

三、 有機無機鈣鈦礦太陽能電池之製備

清洗做為基材的氟摻雜氧化錫(FTO)，清洗步驟依序為：浸泡鹼液震洗 30 分鐘、浸泡甲醇震洗 15 分鐘、浸泡異丙醇震洗 15 分鐘，最後以氧電漿處理 15 分鐘。在清洗過之氟摻雜氧化錫透明電極上以 1000 rpm 旋鍍上二氧化鈦溶膠凝膠溶液，並以 500 °C 高溫熱處理 30 分鐘使之結晶形成銳鈦礦結晶結構之緻密二氧化鈦薄膜。接著旋鍍上氯化鉛(PbCl_2)與甲基碘化銨(MAI)的二甲基甲醯胺溶液(莫爾比為 1:3)，以 100 °C 加熱 1 小時。加熱過程中可以觀察到薄膜的顏色由淡黃色轉變為淡褐色最後暗黑色，顯示高吸光度之有機無機鈣鈦礦結構的形成。接著以轉速 4000 rpm 旋鍍上摻有 4-叔丁基吡啶(4-tert-Butylpyridine)與鋰鹽(Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt)的導電小分子 Spiro-OMeTAD 溶液作為鈣鈦礦太陽能電池之電

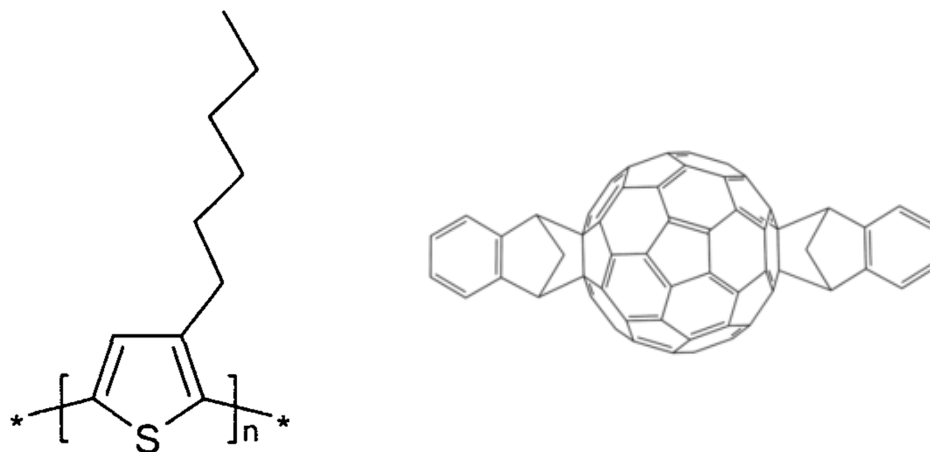
洞傳導層。最後以熱蒸鍍製作出厚度 100 奈米金作為上電極，完成元件製作。

參、主要發現與結論

一、並聯型雙接面元件之製備

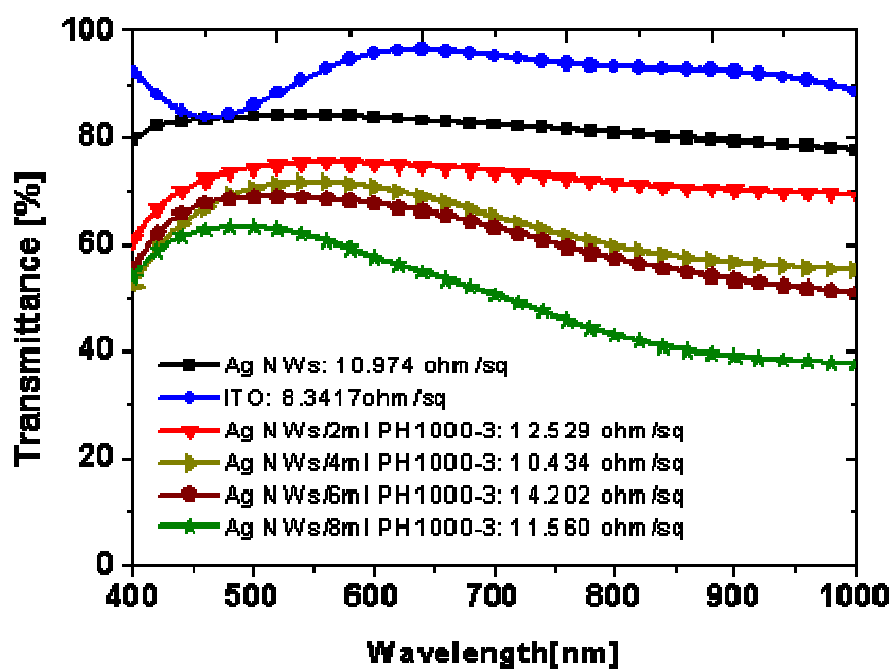
並聯型雙接面元件與串聯型雙接面元件由於元件結構的不同，不像串聯型雙接面元件是由光電流較小的子元件限制元件整體的光電流於效率表現。並聯型雙接面元件的光電流是由前後子元件共同貢獻加總而來，因此可以得到較高之光電流。相對的，其光電壓就受限於光電壓較小的子元件，故選擇光電壓表現類似的材料有較高的機會可以最佳化元件效率。

在本研究中我們首先嘗試利用相同的材料 P3HT:ICBA 當作前後子元件的主動層，觀察中間連接層的连接前後子元件並將電荷傳導出來的能力。所選用之材料其化學結構式表示於圖一。



圖一、製備高分子太陽能電池主動層材料之化學結構式。(a) P3HT。
(b) ICBA。

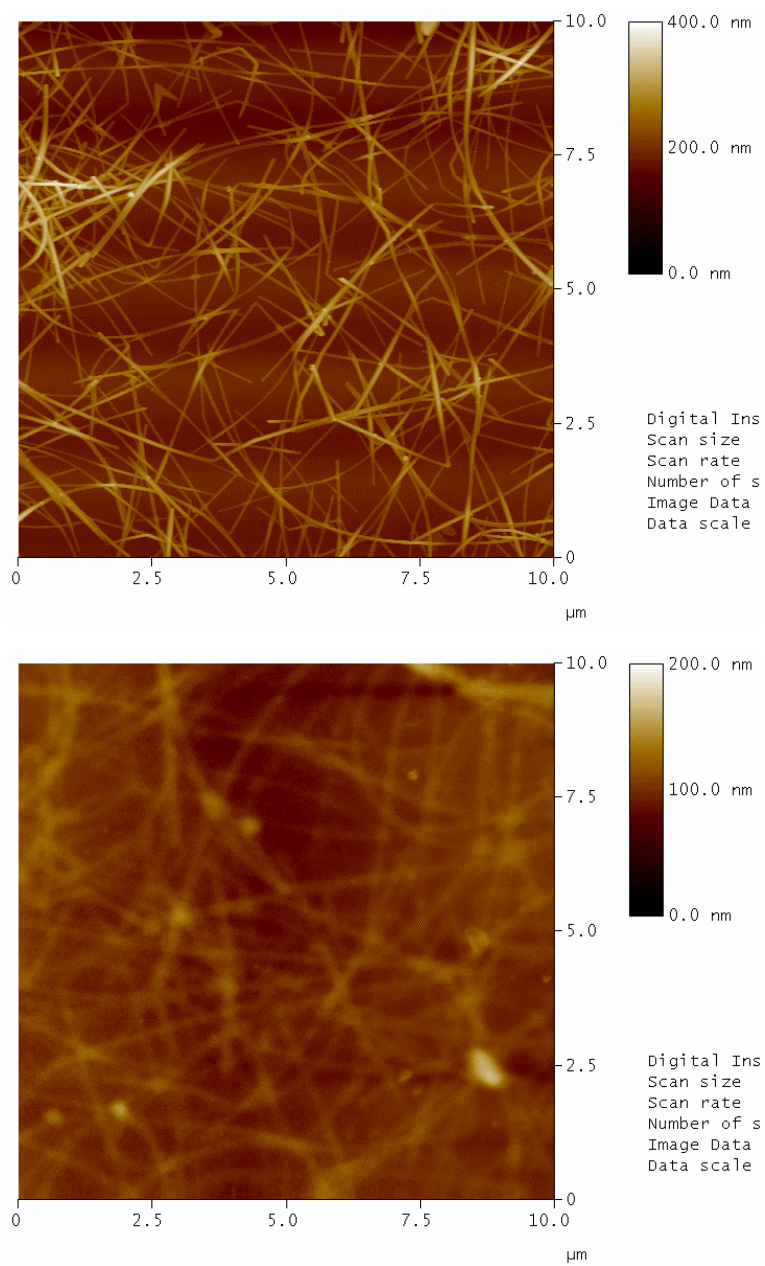
由於並聯型雙接面元件之中間連接層具有三接線端子(three terminal)，除了可以量測整顆元件的表現外，還可以分別量測各個子元件本身的光電特性，互相比較以檢測元件狀況。由於我們過去於本執行計畫中開發出的銀奈米線-PEDOT 複合材料同時具備了高導電度以及高光穿透度的特性，如圖二所示，因此我們決定採用銀奈米線-PEDOT 複合材料作為本研究中並聯型雙接面元件的中間連接層。



圖二、銦錫氧化物、銀奈米線、銀奈米線-PEDOT 複合材料的紫外-可見光光譜分析。

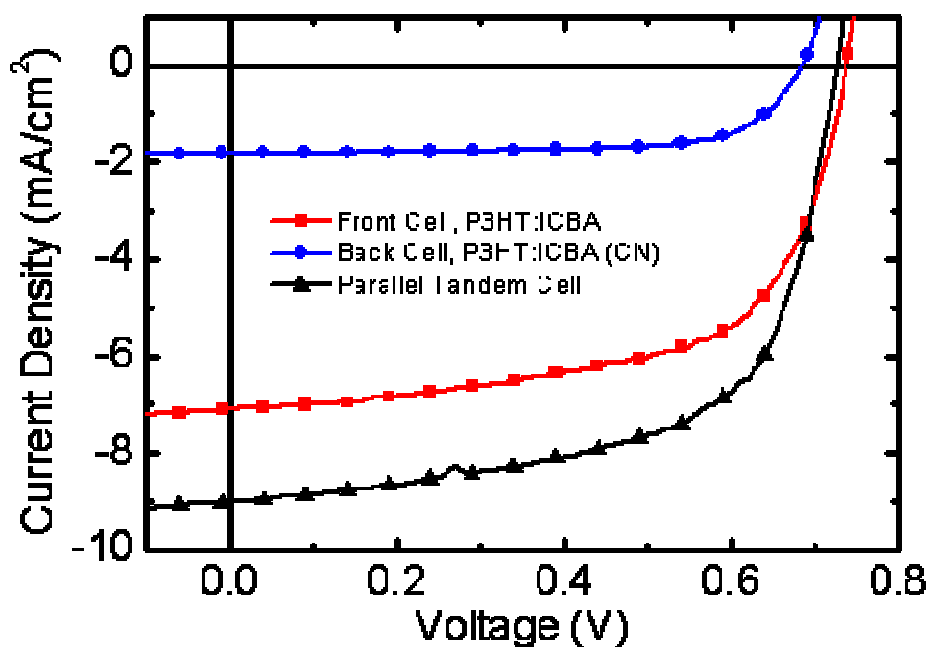
此外，中間連接層在雙界面元件中相當於後子元件的基材。對於主動層厚度通常不滿 300 奈米的高分子太陽能電池來說，基材的平整度顯得相當重要。當基材粗糙度太大時，容易發生上下電極或載子傳輸層相接觸，增加了電子電洞對在還未被電極傳導至外電路前即發生再結合的機率，如此會大幅的降低元件的效率表現。這個狀況尤其容易發生在使用銀奈米線作為下電極的高分子太陽能電池上。銀奈米線的半徑約在 40 到 60 奈米，然而在塗佈銀奈米線的過程中，無論採用的是旋轉塗佈(spin coating)、狹縫式擠壓塗佈(slot die coating)、抑或是氣溶膠噴塗(spray coating)，無可避面的都會看到銀奈米線兩兩交錯堆疊的現象。事實上，正是這種兩兩交錯堆疊保證了銀奈米線在長距離的高導電度。然而，在兩兩交錯堆疊的交會處，高度相當輕易就超過 100 奈米，造成未鋪有銀奈米線的空隙處與銀奈米線兩兩交會處其高低落差來到 100 奈米以上，甚至更多，此高低落差可由原子力顯微鏡分析確認，如圖三(a)所示。為了減低表面粗糙度造成的載子再結合機率，我們利用噴塗 PEDOT 填平孔隙以提升表面平整度來解決。我們所製備之銀奈米線-PEDOT 複合材料其表面形貌如圖三(b)所示。兩相比較可明顯發現銀奈米線-PEDOT 複合材料之原子力顯微鏡影像較銀奈米線來的模糊而不銳利，這正是表面平整的象徵。由於銀奈米線-PEDOT 複合材料具有高光穿透度、高導電度、以及表面平整度，因此相當有機會能應用於並聯型

雙界面元件的中間連接層。



圖三、(a)銀奈米線和(b)銀奈米線-PEDOT 複合材料之原子力顯微鏡分析影像。

實驗結果發現，藉由我們所採用之銀奈米線-PEDOT 複合材料透明電極確實可以有效的傳導電流，因此我們成功的量測到了個別子元件其本身之元件效率表現。並聯型雙接面元件和其個別子元件之電流電壓特性曲線如圖四所示。各項光電數值詳列於表一。



圖四、並聯型雙接面元件與前後子元件之電流電壓特性曲線。

表一、並聯型雙界面元件與前後子元件之光電數值

Sample Name	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
Front Cell, P3HT:ICBA	0.73747	7.0937	61.771	3.2315
Back Cell, P3HT:ICBA (CN)	0.68351	1.8026	70.882	0.87333
Parallel Tandem Cell	0.72576	9.0024	62.049	4.0540

量測後得到的數據證實我們所製備之並聯型雙界面元件其光電流表現確實與前後子元件光電流之加總相同，此結果顯示我們所開發出之銀奈米線-PEDOT 複合材料除了可以保護前子元件不受後子元件製程溶劑的影響外，還能確實有效的連接前後子元件並傳導電荷。比較後發現，前子元件具有較高的短路電流與開路電壓，而後子元件有較佳之填滿因子。後子元件得到較低之短路電流(約 1.8 mA/cm²)應與前後子元件採用相同材料 P3HT:ICBA 有關。相同材料代表前後子元件彼此必須利用重複的光波段(約 400-650 奈米)進行光電轉換，且 P3HT:ICBA 屬於膜厚較厚(約 200 奈米)的高吸光元件，因此當入射光通過前子元件後，400-650 奈米之光強度已大幅減弱，後子元件只能利用少量的光子進行光電轉換，故得到較低之光

電流。藉由二極體電流電壓特性曲線公式之預測(見式一)，亦可以解釋在短路電壓較低的情況下，開路電壓也隨之下降。同樣的，由填滿因子半經驗式[8]之預測(見式二)，可以解釋當短路電流被限縮的情形下，有機會表現出較高之填滿因子。此外，與相同材料所製備之單界面元件相比較，雖然並聯型雙界面元件之開路電壓略小於單界面元件，然而其短路電壓與填滿因子皆優於單界面元件，因此並聯型雙界面元件之整體效率表現略高於單界面元件。

$$V_{oc} = \frac{\eta k T}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} \right) \dots\dots\dots \text{式一}$$

$$FF = FF_0 \cdot \left(1 - \frac{J_{sc}}{V_{oc}} \cdot R_s \right) \dots\dots\dots \text{式二}$$

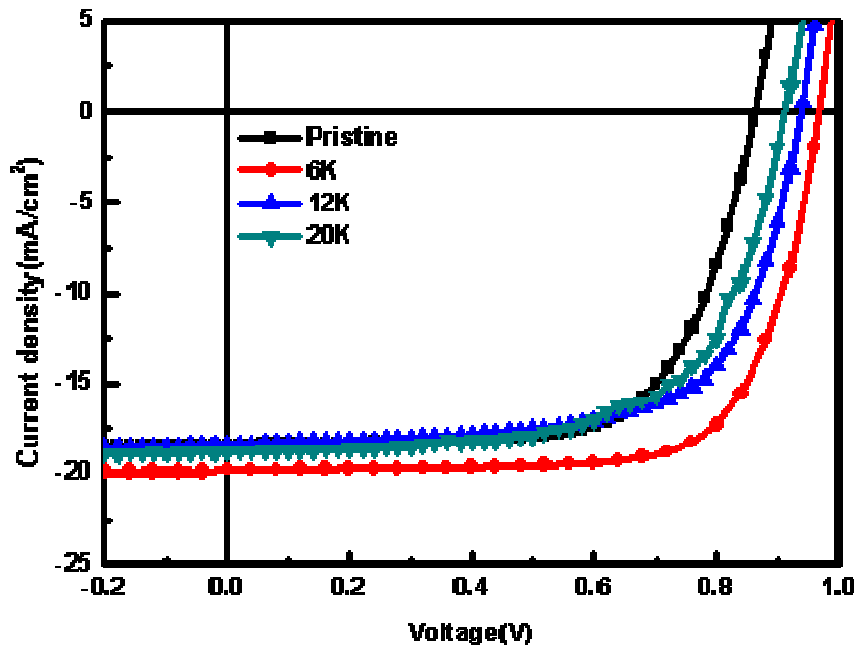
二、有機無機鈣鈦礦太陽能電池的製作

在有機無機鈣鈦礦太陽能電池這一新興的領域中，要達到高效率之元件表現，須特別注意鈣鈦礦材料的結晶度與覆蓋率。結晶度高的材料能夠有效的提升載子在鈣鈦礦中的擴散距離與載子壽命。良好的覆蓋率則可以避免元件因短路而產生的漏電影響效率表現。結晶度可由前驅物的比例與熱處理的溫度來控制，而覆蓋率則可利用不同的製程方式來改善。

覆蓋率之所以會成為影響有機無機鈣鈦礦太陽能電池效率表現的關鍵因素，在於此鈣鈦礦為有機無機混摻的材料。在塗佈成膜溶

劑逐漸揮發的狀況時，有機無機化合物會彼此重新組裝排列而成鈣鈦礦結晶。然而在結晶的過程中，表面形貌容易產生劇烈變化[3]，不僅改變了薄膜的表面平整度，甚至可能進一步降低薄膜的覆蓋率。在本計畫中，為了控制鈣鈦礦結晶過程中表面形貌的變化，增加鈣鈦礦薄膜的覆蓋率，我們嘗試添加具有柔軟鏈段能夠幫助成膜的高分子聚乙二醇，開發出利用高分子添加劑來改善有機無機鈣鈦礦太陽能電池覆蓋率的新穎製程。

由於高分子之特性能隨分子量而改變，並且不同長度之聚乙二醇幫助成膜的程度也不盡相同。因此我們測試一系列分子量由小到大分別為 6k、12k、20k 的聚乙二醇做為高分子添加劑，製備有機無機鈣鈦礦太陽能電池。其電流電壓特性曲線與各項光電數值如 **圖五** 與 **表二** 所示。



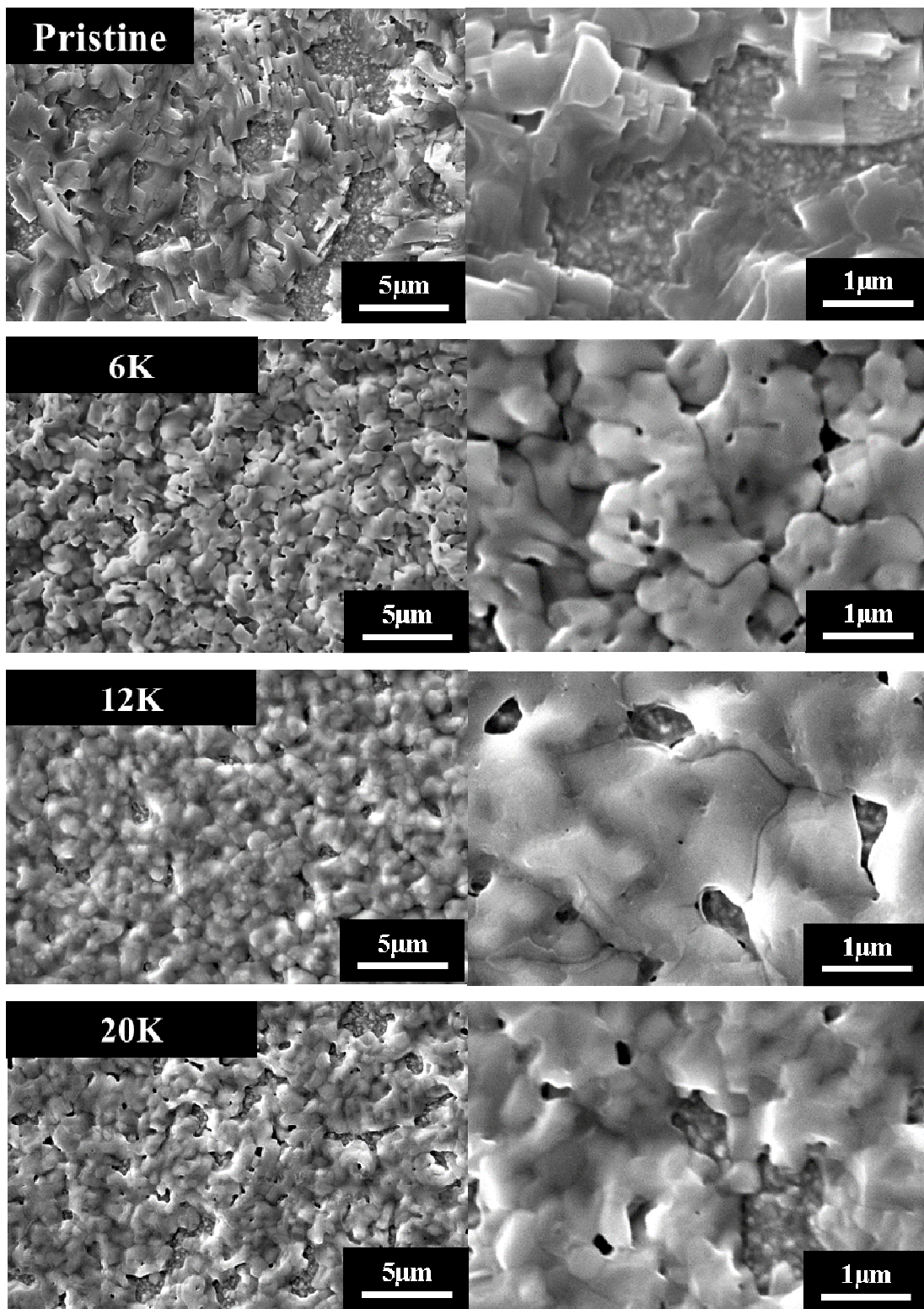
圖五、添加入不同分子量聚乙二醇對所製備出有機無機鈣鈦礦太陽能電池之電流電壓特性曲線圖。

表二、添加入不同分子量聚乙二醇對所製備出有機無機鈣鈦礦太陽能電池其各項光電數值

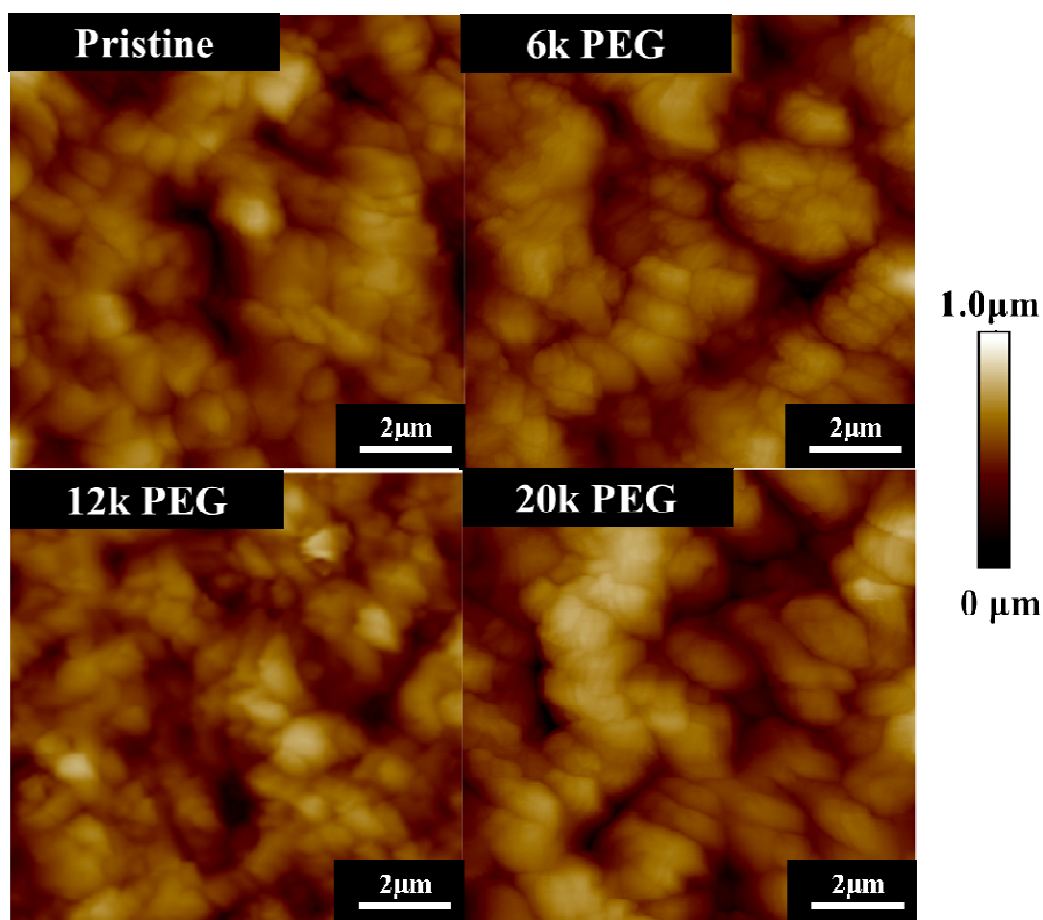
M.W. of PEG	V_{OC} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
Pristine	0.85 ± 0.01	21.18 ± 0.20	64.57 ± 1.37	11.56 ± 0.40
6k	0.96 ± 0.01	21.73 ± 0.20	67.12 ± 3.19	13.98 ± 0.75
12k	0.91 ± 0.01	21.39 ± 0.53	64.61 ± 1.92	12.63 ± 0.62
20k	0.88 ± 0.01	21.44 ± 0.50	65.06 ± 1.39	12.34 ± 0.43

實驗結果發現，藉由添加入聚乙二醇後，元件的效率表現確實

提升了。因此我們進一步對所製備之鈣鈦礦薄膜進行表面形貌的分析，包括掃描式電子顯微鏡以及原子力顯微鏡。其結果如圖六和圖七所示。掃描式電子顯微鏡的結果提供了表面覆蓋率的資訊。當未添加聚乙二醇時，在掃描式電子顯微鏡的觀察下可以看到部分基材未被覆蓋而顯現出來的情況，代表確實不容易得到表面覆蓋率高的有機無機鈣鈦礦薄膜。然而添加入聚乙二醇後，基材顯露出來的情況大幅改善，尤其以 6k 聚乙二醇作為添加劑的效果最為顯著，幾乎可以得到連續、高覆蓋率的鈣鈦礦薄膜。而原子力顯微鏡的分析則提供了表面平整度的資訊。藉由添加入聚乙二醇後，由於表面的連續性增加了，表面粗糙度也跟著下降，同樣是以 6k 聚乙二醇作為添加劑所製備而得的薄膜有最好的平整度。其原因可能是來自於 6k 聚乙二醇分子量小，相較於其他高分子量的聚乙二醇來的容易移動，能夠更容易的幫助成膜的特性有關。



圖六、添加入不同分子量聚乙二醇對所製備出有機無機鈣鈦礦薄膜在掃描式電子顯微鏡下的影像。



圖七、添加入不同分子量聚乙二醇對所製備出有機無機鈣鈦礦薄膜在原子力顯微鏡下的影像。

藉由上述的儀器分析，我們便可合理的解釋元件效率的變化。元件的開路電壓從未添加聚乙二醇、添加 20k、添加 12k、添加 6k，一路由 0.85 上升至 0.96 伏特，元件的效率也展現出相同的趨勢。我們發現這些變化確實與表面覆蓋率有關。當表面覆蓋率低時，上下電極或者載子傳輸層相接觸，增加了電子電洞對再結合的機率，因此降低了元件的開路電壓與效率。添加入 20k、12k、6k 的聚乙二醇

後，表面覆蓋率逐漸提升，電子電洞對再結合的情況被降低了，因此元件的開路電壓與效率表現也跟著上升。

在本年度中，我們成功的利用過去所開發出之銀奈米線-PEDOT 複合材料，滿足了高光穿透度、抗溶劑破壞、以及高導電度的要求，做為並聯型雙界面元件之中間連接層且成功地將上下子元件之電流傳導並聯出來，得到較高之短路電流與元件效率。此外，我們亦嘗試製備高效率有機無機鈣鈦礦太陽能電池。利用適當的高分子添加劑來提升薄膜的表面覆蓋率後，我們成功的將光電轉換效率提升至約 14%，達到與文獻報導中的水平相同，說明我們所開發出之製程確實能有效的改善主動層覆蓋率，降低載子再結合之機率，並提升光電轉換效率。

肆、参考文献

- [1] F. Machui, M. Hosel, N. Li, G. D. Spyropoulos, T. Ameri, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, A. Scheel, D. Gaiser, K. Kreul, D. Lenssen, M. Legros, N. Lemaitre, M. Vilkman, M. Valimaki, S. Nordman, C. J. Brabec and F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 2792-2802.
- [2] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade and H. Yan, *Nat Commun.*, **2014**, 5, 5293.
- [3] 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.
- [4] J. Huang, Y. Shao, and Q. Dong, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 3218-3227
- [5] 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.
- [6] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1009-1013.
- [7] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, **2012**, 338, 643-647.
- [8] M. A. Green, *Solid-State Electron.*, **1981**, 24, 788-789.