

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學研究所



碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

石墨烯添加劑對於有機-無機混成鈣鈦礦光伏元件特性
影響之研究

Effects of graphene-based additives on the characteristics
of organic-inorganic hybrid perovskite photovoltaic
devices

吳政錕

Jheng-Kun Wu

指導教授：蔡豐羽 博士

Advisor: Feng-Yu Tsai, Ph.D.

中華民國 111 年 8 月

August, 2022




國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

論文中文題目： 石墨烯添加劑對於有機-無機混合鈣鈦礦光
伏元件特性影響之研究

論文英文題目： Effects of graphene-based additives on
the characteristics of organic-inorganic
hybrid perovskite photovoltaic devices.

本論文係吳政錕君(R09527064)在國立臺灣大學材料
科學與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 111 年 8
月 26 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員： 蔡豐羽 
(指導教授)

劉振良 

李坤穆 

系主任、所長 蔡豐羽  (簽名)

國立臺灣大學
學位論文學術倫理暨原創性聲明書

1. 本人已經自我檢核，確認無違反學術倫理情事，論文倘有造假、變造、抄襲、由他人代寫，或涉其他一切有違著作權及學術倫理之情事，及衍生相關民、刑事責任，概由本人負責，概無異議。
2. 本人之學位論文已確實經本校論文內容相似度比對系統檢核，內容比對相似度為 5 % (如有需要得另補充說明)，符合系、所、學位學程自訂標準。

聲明人： 吳政錕

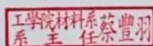
學號： R09527064

中華民國 111 年 9 月 23 日

指導教授簽章： 蔡豐羽

共同指導教授簽章 (無免)： _____

系所 (學位學程) 主管簽章： _____



備註：110 學年度第 2 學期研究生應於繳交學位論文前完成論文相似度比對作業，並將本聲明書送交指導教授及系、所、學位學程主管簽章，本聲明書正本由各系、所、學位學程留存備查。



Turnitin Originality Report

Processed on: 23-Sep-2022 15:27 CST
ID: 1900300687
Word Count: 12347
Submitted: 2

新新論文.pdf By 吳政錕 (JHENG-KUN WU)

Similarity Index	5%	
	Similarity by Source	
	Internet Sources:	4%
	Publications:	3%
	Student Papers:	2%

include quoted	include bibliography	exclude small matches	mode: quickview (classic) report	print	download
<p><1% match (Internet from 25-Mar-2022) https://tdr.lib.ntu.edu.tw/jspui/bitstream/123456789/5305/1/ntu-103-1.pdf</p>					
<p><1% match (Internet from 23-Oct-2021) https://tdr.lib.ntu.edu.tw/bitstream/123456789/77851/1/ntu-106-R04941084-1.pdf</p>					
<p><1% match (Internet from 30-Oct-2019) http://www.topira.org.tw</p>					
<p><1% match (student papers from 06-Jul-2020) Submitted to National Chung Hsing University on 2020-07-06</p>					
<p><1% match (student papers from 13-Jul-2022) Submitted to National Taiwan University on 2022-07-13</p>					
<p><1% match (student papers from 19-Jul-2022) Submitted to National Taiwan University on 2022-07-19</p>					

致謝

感謝這一路走來我所遇到的人，不論是實驗室的同儕、師長，或是其他實驗室所認識的人們，甚至是所有曾經在我人生出現過的人們，各位都是我成長的養分。無論我得到的是鼓勵、建議、支持，又或是批評跟挑戰，這一切都是構成我這個人的成分，影響著我的思路及邏輯。

在研究過程中，特別感謝跟我一同製作元件的學長們，有各位與我一起奮鬥及深夜未歸，給了我繼續奮鬥的動力；也感謝東裕學長的鼓勵，否則口試前的最後幾個禮拜我真的會撐不住。

最後感謝我的家人，願意讓我放手一博，繼續攻讀研究所，並給我經濟上的援助。

中文摘要



本研究將單層、低氧化度石墨烯奈米片(graphene nanosheets，或簡稱 GNS)以溶液分散法方式摻混於有機無機混成鈣鈦礦之前驅物溶液中，以提升有機無機混成鈣鈦礦太陽能電池(organic-inorganic hybrid perovskite solar cells，簡稱 PSCs)元件之效能。本研究分成三個部分：(1) GNS 之分散溶劑選擇與其分散特性分析、(2) 可分散 GNS 之鈣鈦礦溶液配方研究、(3) 摻混 GNS 之 PSC 元件特性研究。

因 GNS 之易團聚特性，其於溶劑中若欲達均勻分散，則須採用高親和力之溶劑並搭配高能量混合方法。本研究經溶解度參數比對，並考量鈣鈦礦前驅物之可用溶劑後，選取 N-甲基吡咯烷酮 (1-Methyl-2-pyrrolidone，或簡稱 NMP)與二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide，或簡稱 DMSO)並搭配高功率超音波破碎法進行 GNS 分散特性分析，結果發現 GNS 於 NMP 中之分散性遠優於 DMSO，可分別達到低於 0.001 mg/ml 與 0.053 mg/ml 之穩定分散濃度，而 GNS 於上清液中之平均片徑仍可保持於 121.80 nm。根據此結果，本研究測試不同比例之 NMP 與 DMSO 添加於 DMF 中所調製之鈣鈦礦前驅物溶液，評估其所製備 PSC 元件效能，結果發現各比例之溶液，經成膜條件最佳化後，均可產出效能良好之元件，而 NMP 之添加可顯著提升元件之 fill factor，推測為 NMP 與鈣鈦礦前驅物之配位傾向改善了鈣鈦礦薄膜之緻密度與覆蓋性所致。在摻混 GNS 之 PSC 元件特性方面，當採用上述可同時分散 GNS 並達到良好元件效能之溶液系統時，摻混 GNS 可提升元件效率與穩定度，於最佳之 3×10^{-4} vol% GNS 摻混濃度下，元件效率達 16.12%，並可在相對濕度 65-70%之大氣環境中存放超過 150 小時，仍維持初始效率的 80%以上。此改善效果經 X 光繞射儀與光致發光光譜儀分析，推測為 GNS 鈍化鈣鈦礦晶界中之缺陷，並以其疏水特性防止鈣鈦礦薄膜受水氣劣化所致。


關鍵詞：石墨烯、鈣鈦礦太陽能電池、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)

ABSTRACT



This work studied mixing monolayer, low-oxidation graphene nanosheets (GNS) into the organic-inorganic hybrid perovskite precursor solution by solution dispersion method to enhance the performance of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells (PSCs). This work was divided into three parts:(1) Selection of solvent for graphene dispersion and analysis of graphene dispersion characteristics, (2) Formulation of perovskite solution with the ability to disperse graphene, and (3) Characterization of perovskite layers with graphene and PSCs.

Due to the easy agglomeration characteristics of GNS in solvent, it is necessary to select high-affinity solvent and use high-energy mixing method in order to disperse GNS uniformly. In this work, after understanding the solubility and considering the available solvents that can be used as perovskite precursors, 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were selected, and combined with high-power ultrasonic exfoliation, the dispersibility of GNS was analyzed. The results found that the dispersibility of GNS in NMP is much better than that of DMSO, and stable dispersion concentrations of less than 0.001 mg/ml and 0.053 mg/ml were achieved, respectively. The average flake diameter of GNS in the supernatant was still maintained at 121.80 nm. Base on this result, this work tested the perovskite precursor solutions with different ratios of NMP and DMSO into DMF to evaluate the performance of the prepared PSC devices.



After optimizing the film forming conditions, it was found that the formulations with NMP all were able to fabricate devices with good performance, and that the addition of NMP can significantly improve the fill factor of the devices, which is speculated that the coordination tendency between NMP and perovskite precursors improves the density and coverage of perovskite films. In terms of the characteristics of PSCs mixed with GNS, GNS was able to improve the efficiency and stability of the devices. When the concentration of GNS reached 3×10^{-4} vol% in PSCs, the PCE of champion device reached a value of 16.12%, and maintained more than 80% of its initial PCE after 150 hours in an atmospheric environment with a relative humidity of 65-70%. The improvement effect was analyzed by X-ray diffractometer and photoluminescence spectrometer, and it was speculated that GNS passivated the defects in the perovskite grain boundaries. Additionally, the hydrophobic property of GNS prevented the perovskite film from being degraded by moisture.

Key words: graphene additive, perovskite solar cells, 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)

目錄



口試委員審定書.....	i
致謝.....	iv
中文摘要.....	v
ABSTRACT.....	vi
目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xi
第一章 緒論.....	1
1.1 有機無機混合鈣鈦礦太陽能電池.....	1
1.2 使用添加劑改善鈣鈦礦太陽能電池.....	4
1.3 石墨烯(Graphene-based)相關材料.....	5
1.4 研究目標與動機.....	10
第二章 實驗方法.....	11
2.1 實驗藥品.....	11
2.2 GNS 分散性測試.....	11
2.3 製備鈣鈦礦太陽能電池.....	12
2.4 材料特性分析.....	13
第三章 結果與討論.....	16
3.1 GNS 之分散溶劑選擇與分散特性.....	16
3.2 可與 GNS 相容之鈣鈦礦溶劑選擇.....	21
3.3 摻混 GNS 之鈣鈦礦主動層於 PSC 元件之結果.....	27
第四章 實驗結論.....	38
參考文獻.....	39

圖目錄



圖 1-1 擷取自 NERL 中 PSCs 及其他太陽能電池的發展歷史.....	2
圖 1-2 鈣鈦礦結構之單位晶胞示意圖.....	2
圖 1-3 以氧化石墨烯作為電動傳輸層之能階示意圖.....	9
圖 1-4 GNS 在介質中團聚之示意圖.....	9
圖 2-1 超音波探針裝置圖.....	14
圖 2-2 石墨烯分散原液及稀釋後經離心處理之上清液.....	14
圖 2-3 本實驗製備之 PSCs 結構圖.....	15
圖 3-1 DMSO 純溶劑與經過離心處理的上清液和 NMP 純溶劑與經過離心處理的上清液.....	18
圖 3-2 以 UV-Vis 測試 NMP 和 DMSO 上清液之吸收度.....	19
圖 3-3 由 DLS 測得在 NMP 中 GNS 的片徑分布.....	19
圖 3-4 使用 AFM 測量之 GNS 圖.....	20
圖 3-5 AFM 掃描測量 GNS 之片徑大小.....	20
圖 3-6 使用 DMF/NMP=8:2(v/v)混合溶劑製備 PSCs 最佳 PCE 之 J-V 曲線圖.....	23
圖 3-7 DMF:NMP=7:3(v/v)混合溶劑製備之 PSCs 最高 PCE 繪製 J-V 曲線圖.....	24
圖 3-8 三元溶劑最佳 PCE 之 J-V 曲線圖.....	25
圖 3-9 DMF:NMP=8:2 (A、B)及 7:3 (C、D)之不同放大倍率 SEM 圖.....	26
圖 3-10 DMF:NMP=7:3(v/v)混合溶劑製備之 PSCs，控制組與添加 GNS 之 J-V 曲線圖.....	31
圖 3-11 DMSO/NMP 分散上清液.....	32
圖 3-12 各組最高 PCE 元件之 J-V 曲線圖.....	33
圖 3-13 控制組跟 3×10^{-4} vol% 元件之 IPCE 測試.....	33
圖 3-14 控制組與不同 GNS 添加量的鈣鈦礦層之 PL 測試圖.....	34
圖 3-15 控制組與 3×10^{-4} vol% 的鈣鈦礦層之 XRD 圖.....	35




圖 3-16 不同 GNS 濃度的 NMP/DMF 混合溶液進行 UV-Vis 測試.....	35
圖 3-17 GNS 位在鈣鈦礦晶界之示意圖.....	36
圖 3-18 控制組及 3×10^{-4} vol% 的元件放置於室溫手套箱中進行穩定性測試.....	36
圖 3-19 控制組及 3×10^{-4} vol% 的元件在沒有封裝的情況下放置於大氣中進行穩定性 測試，條件為室溫相對濕度 65-70%.....	37
圖 3-20 控制組及 3×10^{-4} vol% 的元件在沒有封裝的情況下放置於大氣中的變化，條 件為室溫相對濕度 65-70%.....	37

表目錄



表 1-1 不同石墨烯材料添加劑對 PSCs 的影響結果彙整.....	8
表 3-1 HSP 中 GNS 與溶劑的三個參數及 RED 值.....	18
表 3-2 使用 DMF/NMP=8:2(v/v)混合溶劑製備 PSCs 之 PCE 結果.....	23
表 3-3 DMF:NMP=7:3(v/v)混合溶劑製備之 PSCs 實驗結果.....	24
表 3-4 三元溶劑系統製備之 PSCs 實驗結果.....	25
表 3-5 DMF:NMP=7:3(v/v)混合溶劑製備之 PSCs, 添加石墨烯之結果.....	31
表 3-6 存放於手套箱 100 小時後, 元件的剩餘效率.....	31
表 3-7 控制組與不同石墨烯添加量之 PSCs 各項參數之整理比較.....	33



第一章 緒論

1.1 有機無機混合鈣鈦礦太陽能電池

全球對電力的需求不斷增加。^[1]但是，目前大部分可使用的電力是藉由燃燒煤炭、天然氣和液化石油等不可再生能源產生的，其燃燒生成的溫室氣體是造成全球暖化的元凶之一。為了獲得源源不絕的電力並避免氣候變化加劇，開發可再生和乾淨的電力來源是非常重要的議題。在眾多選擇當中，利用光伏 (photovoltaic) 效應發電之太陽能電池裝置為目前實用性最高、亦深具未來發展潛力的選項之一。^[2-4]

光伏太陽能電池裝置係藉由光電效應，將太陽光轉換成電能的形式發電。^[5]在近期發展的太陽能電池技術中，有機無機混成鈣鈦礦太陽能電池(organic-Inorganic hybrid perovskite solar cells，簡稱 PSCs)因其鈣鈦礦層(perovskite layer，即 PSCs 中之主動層)具有高光吸收係數、可調控的能隙與優良的載子遷移率等優點，使其可達到與現有商用矽基太陽能電池相似或更佳之光電轉換效率^[6-8]，且其製備可使用低溫、低成本、易量產的塗佈製程，因此為極受矚目之下世代太陽能電池技術。^[9]^{10]}自 2013 年 PSCs 開始發展以來，實驗室規模之 PSC 太陽能電池已可達到高達 25.5%的光電轉換效率(power conversion efficiency 或縮寫為 PCE)，其近年 PCE 進展歷史如圖 1-1 之美國國家能源實驗室(NERL)所發布之資料所示。^[11]

鈣鈦礦材料的基本化學結構為 ABX_3 (圖 1-2)，其中 A 為一價陽離子，常見選項包括甲基胺離子($CH_3NH_3^+$ ， MA^+)、甲脒離子($HC(NH_2)^{2+}$ ， FA^+)、與銫離子(Cs^+)等；B 為二價陽離子，多為鉛離子(Pb^{2+})或錫離子(Sn^{2+})；X 則為鹵素離子，多以碘離子(I⁻)為主、溴離子(Br⁻)或氯離子(Cl⁻)為副。^[12-14]

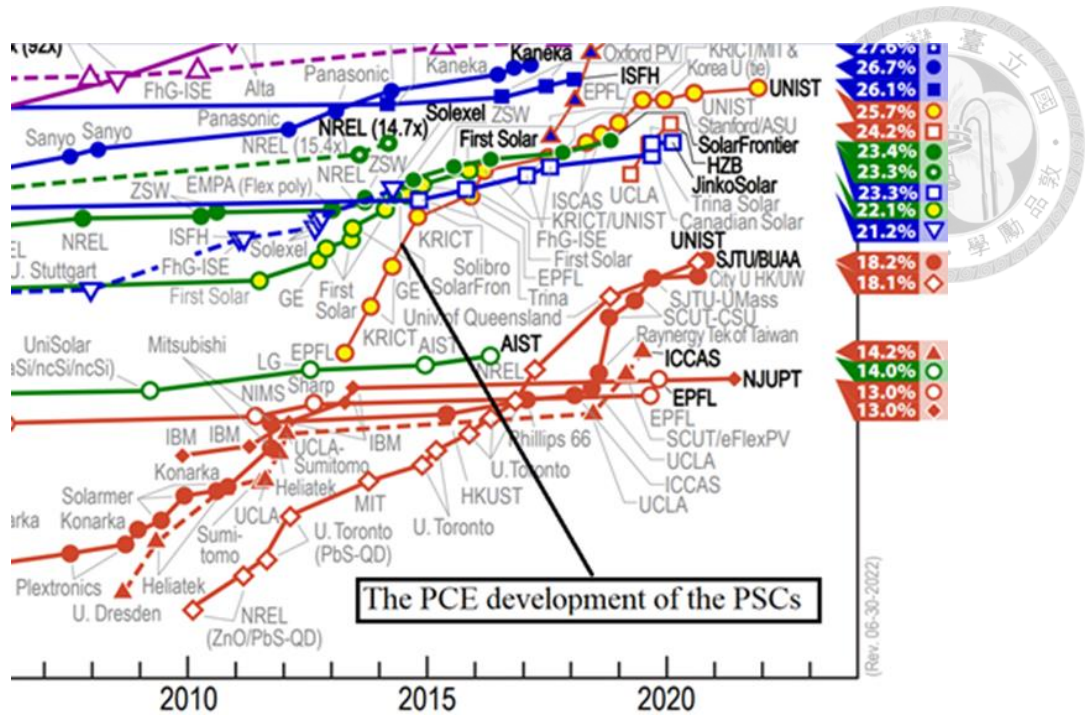


圖 1-1 擷取自 NERL 中 PSCs 及其他太陽能電池的發展歷史^[11]

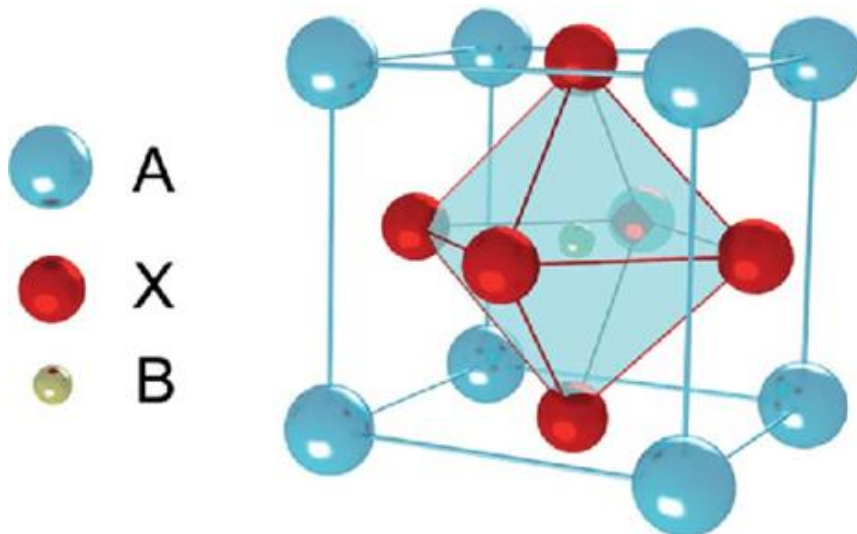


圖 1-2 鈣鈦礦結構之單位晶胞示意圖^[14]



雖然鈣鈦礦具有以上的優點，但是缺陷問題會影響鈣鈦礦本身的品質及效能，舉例來說，陷阱態缺陷會阻擋載子流出，進而減少整個裝置的效能。此外，離子空位、不協調的陽離子位置、晶體表面未配位的鉛、晶體位置發生不同離子取代跟晶界都是鈣鈦礦中常見的缺陷。^[15, 16] 這些缺陷不只會影響裝置的效率，也會影響到整體裝置的穩定性，甚至成為熱跟濕氣侵入晶體的入口。^[16, 17] 熱跟濕氣是影響鈣鈦礦穩定性的因素，甚至成為限制鈣鈦礦應用的阻礙^[18, 19]，以下分別說明兩者降解鈣鈦礦的機制。

熱降解鈣鈦礦

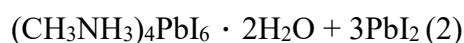
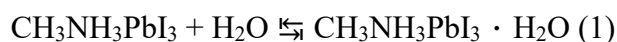
由於鈣鈦礦的結晶能較低，所以很容易被熱分解成 PbI₂ 跟易揮發物質。^[20] 以最常見的 MAPbI₃ 為例，當溫度到 80°C 以上時，就會發生以下化學反應：^[21]



甲基胺離子受熱分解成 CH₃I 跟 NH₃ 揮發是鈣鈦礦熱降解的主因。^[19] 為了增強鈣鈦礦本身的熱穩定性，先前的報導提出混合 FA⁺ 跟 Cs⁺ 去穩定鈣鈦礦中的 A 位，又或是用 Cl 跟 Br 去取代鈣鈦礦中的 I。^[22, 23]

濕氣降解鈣鈦礦

高極性的水分子會破壞 A 位陽離子與鈣鈦礦之間的鍵結，導致鈣鈦礦晶體不穩定跟發生不可逆的化學反應，以下是濕氣降解鈣鈦礦的化學反應式：^[24]



為了減少濕氣對鈣鈦礦的影響，使用封裝材料阻擋濕氣或是添加具疏水性官能基的分子到鈣鈦礦層都是改善鈣鈦礦對溼氣的不穩定性。^[25-27]



1.2 使用添加劑改善鈣鈦礦太陽能電池

缺陷跟不穩定性都是影響鈣鈦礦層效能的問題，為了減少這些不安定因素對整體元件的影響，使用添加劑改善鈣鈦礦層品質就成為解決這些問題的方案之一。添加劑是利用添加分子上的官能基去跟鈣鈦礦前驅液中的成分交互作用，去影響鈣鈦礦結晶的過程。舉例來說，Yuan Cai 等人使用 2,2-二氟丙二酰胺 (DFPDA) 加入鈣鈦礦前驅液中去改善鈣鈦礦的不穩定性。^[16] 他們指出 DFPDA 上的羰基可以與不協調的 Pb^{2+} 結合以鈍化晶粒表面的缺陷。同時，DFPDA 中的氨基與 PbI_2 形成的氫鍵也會影響鈣鈦礦的結晶，提高鈣鈦礦晶粒的品質；DFPDA 中的氟基團由於其疏水性，在鈣鈦礦上形成了有效的屏障，從而增強了其濕度穩定性。最後，加了 DFPDA 的 PSCs 得到了 $PCE=22.21\%$ ，並且在手套箱 $85^\circ C$ 的環境中維持 300 小時；在室溫 $25^\circ C$ 和相對濕度 25% 的環境中存放超過 60 天，還維持著原本效率的 92%。Haiying Zheng 等人則添加聚二氟乙烯 (PVDF) 到鈣鈦礦層中去增強其疏水性，PVDF 上面的氟基跟長鏈為鈣鈦礦表面做了一層疏水性的保護層；PVDF 上的氟基也跟鈣鈦礦中的 MA^+ 、 FA^+ 和 Pb^{2+} 分別形成氫鍵跟離子鍵，影響了整體結晶過程。添加 PVDF 後的 PSCs 最後得到 $PCE=21.42\%$ ，在穩定性測試中，添加 PVDF 的 PSCs 在手套箱 $85^\circ C$ 的環境下 300 小時後仍維持原始效率的 90%；在室溫相對濕度 45% 下 2400 小時還維持原始效率的 94% 以上。^[28]

除了添加分子添加劑，二維 (2-Dimensional, 2D) 材料也開始被用於 PSCs 的添加工程中。著名的二維材料有二硫化鉬 (MoS_2)、MXene^[29] 跟石墨烯，接下來將特別介紹有關石墨烯相關材料的性質跟應用。



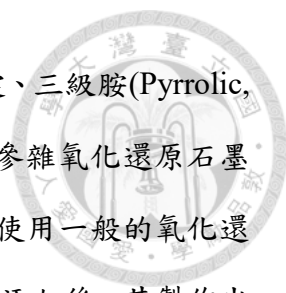
1.3 石墨烯(Graphene-based)相關材料

石墨烯是碳的同素異形體，主要由排列成二維蜂窩晶格納米結構的單層原子組成。晶格中的碳原子以 sp^2 混成軌域排列，因具有 π 電子，使得石墨烯具有導電性。^[30] 石墨烯的相關材料包括純石墨烯(pristine graphene)、氧化石墨烯(graphene oxide，簡稱 GO)、氧化還原石墨烯(reduced graphene oxide，簡稱 RGO)，皆屬於二維材料。

最一開始的純石墨烯是用膠帶將石墨(graphite)以黏貼的方式層層撕開並剝離出單層純石墨烯，但是現在的純石墨烯可利用化學剝離、液相剝離跟化學氣相沉積法(CVD)等等方式製備。^[31] 純石墨烯具有高載子遷移率且能隙為零，故被視為良好導體。除了優秀的電性，純石墨烯也具有有良好的導熱性質，其熱導率更是高於銅的 10 倍。^[31-34] 此外，由於純石墨烯為疏水性，故有研究團隊探討將石墨烯與高分子材料混和，以製備成元件封裝材料。^[35]

氧化石墨烯是利用改良哈默法(modified Hummer's method)從石墨製備而成。^[36] 從結構上來看，氧化石墨烯上具有多種含氧官能基，像是羥基、環氧或其他羧酸基團，這些官能基令氧化石墨烯可以輕易地分散在溶液中。然而，這些官能基的生成不僅會破壞石墨烯原本的六方 sp^2 共軛結構，官能基上的 C-O 鍵阻礙了電子的傳遞，使得氧化石墨烯變成了絕緣體。^[32,37,38] 為了得到猶如石墨烯優秀的電性，還原氧化石墨烯便是一種改善其電性的方法。這種還原法為的是減少氧化石墨烯上的官能基數量，並修復石墨烯原本的 π 電子網絡。雖然還原氧化石墨烯可恢復其部分導電性，但是還原後的氧化還原石墨烯的導電性會因為殘留的未還原官能基而低於純石墨烯的導電性。^[39]

介紹完以上石墨烯材料的特性後，接著回顧有關以石墨烯材料作為鈣鈦礦添加劑的文獻。Mahboubeh Hadadian 等人使用了氮參雜氧化還原石墨烯(nitrogen-doped reduced graphene oxide, N-RGO)添加到鈣鈦礦層中。^[40] 根據文獻報導，藉由



氮原子參雜處理的氧化還原石墨烯會在其結構上生成吡咯、吡啶、三級胺(Pyrrolic, Pyridinic, Quaternary N)，並且影響鈣鈦礦的形態。在添加了氮參雜氧化還原石墨烯之後，其 PSCs 的 PCE 達到了 18.73%。此外，其報導中也有使用一般的氧化還原石墨烯作為添加劑。從結果來看，使用單純的氧化還原石墨烯添加後，其製作出的 PSCs 在 Voc 跟 FF 都會比控制組還要高。另外一篇 Hui-Seon Kim 等人報導了使用不同含氧量的氧化還原石墨烯作為鈣鈦礦的添加劑，並發現到添加不同含氧量的氧化還原石墨烯的 PSCs 皆會增加 PSCs 內部載子再結合的電阻，以此推論 RGO 具有增強載子分離的能力。且不同含氧量的 RGO 在不同方面上有最好的表現。^[41]以結果來看，添加含氧量最高的氧化還原石墨烯所製作的 PSCs 具有最好的 PCE；添加含氧量最低的氧化還原石墨烯所製作的 PSCs 卻有著最好的熱穩定性。

雖然前言中提到氧化石墨烯是絕緣體，但有些文獻報導發現氧化石墨烯的價帶跟鈣鈦礦的價帶非常接近，代表氧化石墨烯具有幫助鈣鈦礦的電洞傳輸(圖 1-3)。^[42, 43]像 Zhongwei Wu 等人將 PSCs 中的電洞傳輸層(hole transport layer, HTL，這篇報導的控制組是使用 PEDOT:PSS)改用氧化石墨烯，並發現使用氧化石墨烯不只改善了鈣鈦礦層的覆蓋性，也增強了從鈣鈦礦層中提取電洞的效能。^[42]除了取代電洞傳輸層外，也有報導使用氧化石墨烯作為添加劑，例如 Chih-Chun Chung 等人將氧化石墨烯同時作為添加劑跟電洞傳輸層使用。報導中提出氧化石墨烯混入鈣鈦礦層中可以加強載子分離並降低載子再結合的發生。^[43]混入氧化石墨烯的 PSCs 得到 PCE=15.20%，且在手套箱中存活了 2000 小時。另一篇 Xiaonan Zhang 等人也使用了氧化石墨烯作為鈣鈦礦添加劑，同樣得到了比控制組更高的 PCE(7.59% vs.16.10%)。^[44]此篇報導除了提出氧化石墨烯增強了從鈣鈦礦層的電洞提取外，鈣鈦礦的結晶性跟型態也被氧化石墨烯改善。

表 1-1 為以上提及的石墨烯材料添加於鈣鈦礦層中的 PCE 跟穩定性的整理，總結來說，石墨烯材料混入鈣鈦礦層中都會增強載子提取的效果，若是有附帶官能基的石墨烯材料則可跟鈣鈦礦前驅物的成分形成交互作用力，進而影響鈣鈦礦層



的結晶性跟型態。

在先前文獻當中，尚未有團隊使用純石墨烯作為添加劑使用於 PSCs，若以前述提及純石墨烯的優點可應用於 PSCs 上，則添加純石墨烯的元件預期會得到電性的提升，藉由石墨烯來加速載子分離；又或著以石墨烯的疏水性來改善 PSCs 對水氣的不穩定性。因此本研究試圖以純石墨烯添加至 PSCs 中，以觀察純石墨烯的功用。然而，現今的單層純石墨烯主要以高成本的 CVD 製備，無法應用於大量製備 PSCs 的製程。因此，本實驗選用石墨烯奈米片(graphene nanosheets，簡稱 GNS)作為替代選擇。GNS 是從石墨中以剝離法製備，並經過還原處理得到，可應用於大量生產。除此之外，由於經過還原處理，GNS 的性質非常接近純石墨烯，因此可作為純石墨烯的優秀替代品。

話雖如此，要將 GNS 均勻分散至鈣鈦礦當中仍有需克服的難題，舉例來說，GNS 之間由於具有很強的 π - π 作用力，純度越高的 GNS，層跟層之間的交互作用力越強，越容易在介質中發生團聚(圖 1-5)。為了避免 GNS 在鈣鈦礦中無法均勻地分散，本次實驗決定以液相分散法將 GNS 帶入鈣鈦礦當中。

表 1-1 不同石墨烯材料添加劑對 PSCs 的影響結果彙整

Additive	Concentration	Type	PCE	Stability	Ref.	
N-RGO、 RGO	0.01 mg/mL in DMF+DMSO (v/v=4:1)	N-RGO	18.73%	None	[40]	
		RGO	18.00%			
RGO	1 mg/mL in DMF	O	18.42%	O7.14%-15 h at 50 °C + 62 h at 85 °C in glovebox	[41]	
		O	9.67%			19.34%
		O	7.41%			19.04%
GO	0.5 mg/mL in DMF 0.05 mg/mL in precursor	GO	15.20%	5000 h in glovebox and 100 h in atmosphere (RH=50%)	[43]	
GO	0.5 mg/mL in DMF 1 vol% in precursor	GO	17.59%	None	[44]	

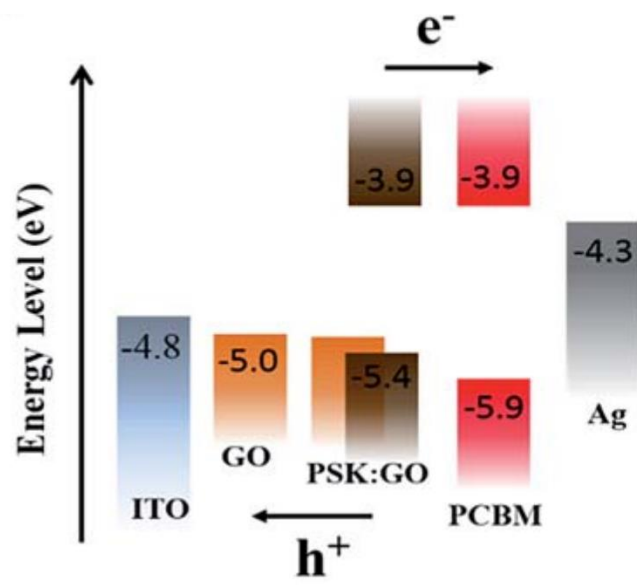


圖 1-3 以氧化石墨烯作為電洞傳輸層之能階示意圖^[43]

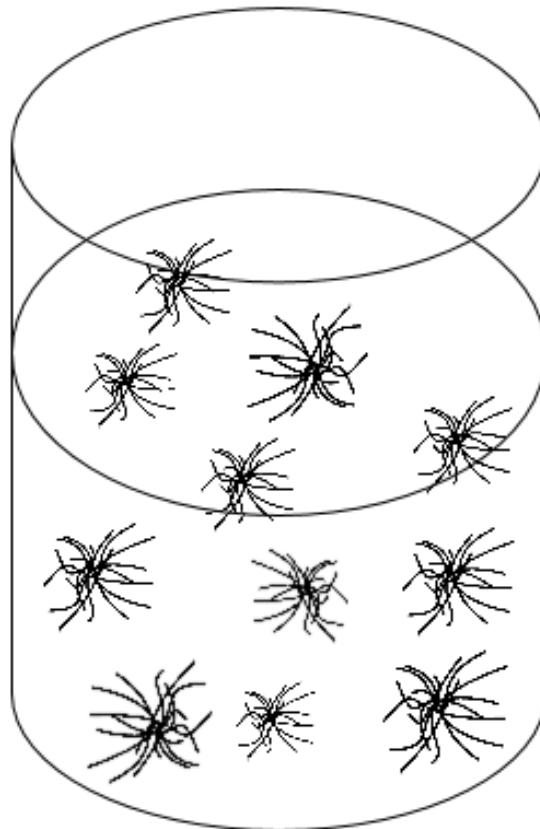


圖 1-4 GNS 在介質中團聚之示意圖

1.4 研究目標與動機

因此，本研究的主要目標為以 GNS 作為 PSCs 之鈣鈦礦層添加劑，並探討 GNS 的影響。此外，為了將 GNS 均勻分散在鈣鈦礦當中，本實驗將以液相分散法分散 GNS 並引入鈣鈦礦前驅液當中。為達成此研究目標，本研究分成三個部分：

- (1) GNS 之分散溶劑選擇與其分散特性分析；
- (2) 可分散 GNS 之鈣鈦礦溶液配方研究；
- (3) 摻混 GNS 之 PSC 元件特性研究。



第二章 實驗方法

2.1 實驗藥品

碘化甲脒 (FAI)、碘化銫(CsI)跟碘化鉛(PbI₂，99.9985%，貨號 12724)皆購自 Alfa Aesar。[6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯 (PCBM) 購自機光科技。醋酸鎳四水合物 (Nickel(II) acetate tetrahydrate)購自昭和化學。N，N-二甲基甲醯胺 (N，N-dimethylformamide，DMF，99.8%)、二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide，DMSO，≥99.9%)、N-甲基吡咯烷酮(1-Methyl-2-pyrrolidone，NMP，99.5%)、氯苯 (Chlorobenzene，99.8%)、Polyethylenimine (PEI)、異丙醇(Isopropyl alcohol，IPA，99%)、乙醇(Ethanol，無水，99%)和乙醯胺(Ethanamide，EA)皆購自 Sigma-Aldrich。乙醚(Diethyl Ether，99%)購自 J.T.Backer。摻氟氧化錫 (Fluorine doped Tin Oxide，FTO，~7 Ω/sq)玻璃購自 Merck。石墨烯粉(N002-PDR/Nano Graphene Platelets)購自安固強材料(Angstrom materials Inc.)，平均厚度為 1.6 nm (小於三層)，平均二維尺寸小於 10 μm，密度為 2.2 g/cm³，碳含量≥95.0%，氧含量≤2.5%。

2.2 GNS 分散性測試

將石墨烯粉以 0.1 wt%的濃度加入 NMP 後放置於行星攪拌機(ARE 310, THINKY)，轉速 2000 轉的條件下攪拌 10 分鐘以達成充分混合。混合完成後移至超音波探針(probe sonication，Q700 sonicator，QSONICA，圖 2-1)以 40W 的功率在 5°C 下分散 3 小時，在進行分散實驗期間，以氮氣跟除濕包減少水氣對 NMP 之影響。待其完成後將溶液取出部分，依重量稀釋成 100 倍，並以離心機 10000 轉離心 1 小時以去除團聚物。最後將上清液取出(圖 2-2)，並用於製備鈣鈦礦太陽能電池。



2.3 製備鈣鈦礦太陽能電池

本次實驗的元件結構為 p-i-n 結構，由下而上的結構分別是 FTO 玻璃/NiO/鈣鈦礦+Graphene/PCBM/PEI/Ag(圖 2-3)，以下為 NiO、鈣鈦礦、PCBM 跟 PEI 前驅液之配方。


NiO 前驅液：將醋酸鎳四水合物以 0.5M 的濃度溶於 1 ml 的乙醇當中，並放置於加熱板上以 1000 轉 60°C 加熱攪拌至溶解。完全溶解後持續攪拌並降溫至室溫，最後加入 30 μ l 的 EA 以幫助 NiO 前驅物在乙醇中的分散性，並用 PTFE(20 μ m)過濾。

鈣鈦礦前驅液：本次實驗採用 1.2M $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ 作為鈣鈦礦層，將 46.8 mg 的 CsI、175 mg 的 FAI 跟 552 mg 的 PbI_2 粉末溶於 800 μ l 的 DMF 中配置成 5 組，並分別加入 0、50、100、150 跟 200 μ l 的乾淨 NMP，放置 70°C 的加熱板上一夜。之後降溫至室溫，並以 PTFE(20 μ m)過濾。最後，在未添加乾淨 NMP 的前驅液中加入 200 μ l 帶有石墨烯的 NMP、添加 50 μ l 乾淨 NMP 的前驅液中加入 150 μ l 帶有 GNS 的 NMP、添加 100 μ l 乾淨 NMP 的前驅液中加入 100 μ l 帶有 GNS 的 NMP、添加 150 μ l 乾淨 NMP 的前驅液中加入 50 μ l 帶有 GNS 的 NMP，每組前驅液中都包含 800 μ l 的 DMF 和 200 μ l 的 NMP，並分別帶有不同的 GNS 量。

PCBM 前驅液：將 20 mg 的 PCBM 粉末溶至 1 ml 的 CB 溶液中，PTFE(20 μ m)過濾。

PEI 前驅液：將 PEI 以 0.1 wt%的濃度溶於 IPA 中。

FTO 玻璃先後以丙酮及 IPA 超音波水浴震洗 10 分鐘，接著以高強度氧電漿清潔 FTO 玻璃 10 分鐘，並送入充滿氮氣的手套箱中。將 50 μ l 的 NiO 前驅液滴在 FTO 玻璃上，以轉速 4000 轉 20 秒旋塗沉積，並在大氣下先以 100°C 加熱 1 分鐘後升溫至 325°C 燒結 35 分鐘，結束後降至室溫。接著移回手套箱中沉積鈣鈦礦層跟 PCBM，把 60 μ l 的鈣鈦礦前驅液滴至 NiO 層上，以 2000 轉 10 秒加上 4500 轉



30 秒旋塗，並在 4500 轉的第 5 秒時將 410 μl 的乙醚作為反溶劑緩慢沖洗，之後先以 80°C 退火 1 分鐘，再用 105°C 退火 30 分鐘。PCBM 前驅液 50 μl 滴在鈣鈦礦層上，以 1000 轉 30 秒旋塗沉積；PEI 前驅液 50 μl 滴在 PCBM 層上，以 4000 轉 30 秒旋塗沉積。最後，在壓力低於 5×10^{-6} torr 的條件下以熱蒸鍍的方式將銀沉積於 PEI 層上，即完成元件製作，元件的有效面積為 0.09 cm^2 。經過換算，我們將未添加 GNS 的元件定為控制組，添加 GNS 的元件濃度由低到高為 2.5×10^{-4} vol%、 3×10^{-4} vol%、 3×10^{-4} vol% 和 3×10^{-4} vol%。

2.4 材料特性分析

本研究使用 X 光繞射儀(Rigaku TTRAX 3)測量鈣鈦礦層之結晶特性。本研究使用紫外-可見光光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer, Jasco V-650)測量 NMP 與 DMSO 中 GNS 分散特性及定量。本研究使用動態光散射分析儀測量 NMP 中 GNS 之片徑。本研究使用光致發光光譜儀(GH-100-TRFS)測試鈣鈦礦層中激發光電子的數量及強度。本研究使用電源量測單元儀器(Keithley 2410 source meter, Lock)和太陽光模擬器(YSS-150A, Yamashita Denso)在 100 mW/cm^2 照度下量測太陽能元件之電流-電壓曲線。

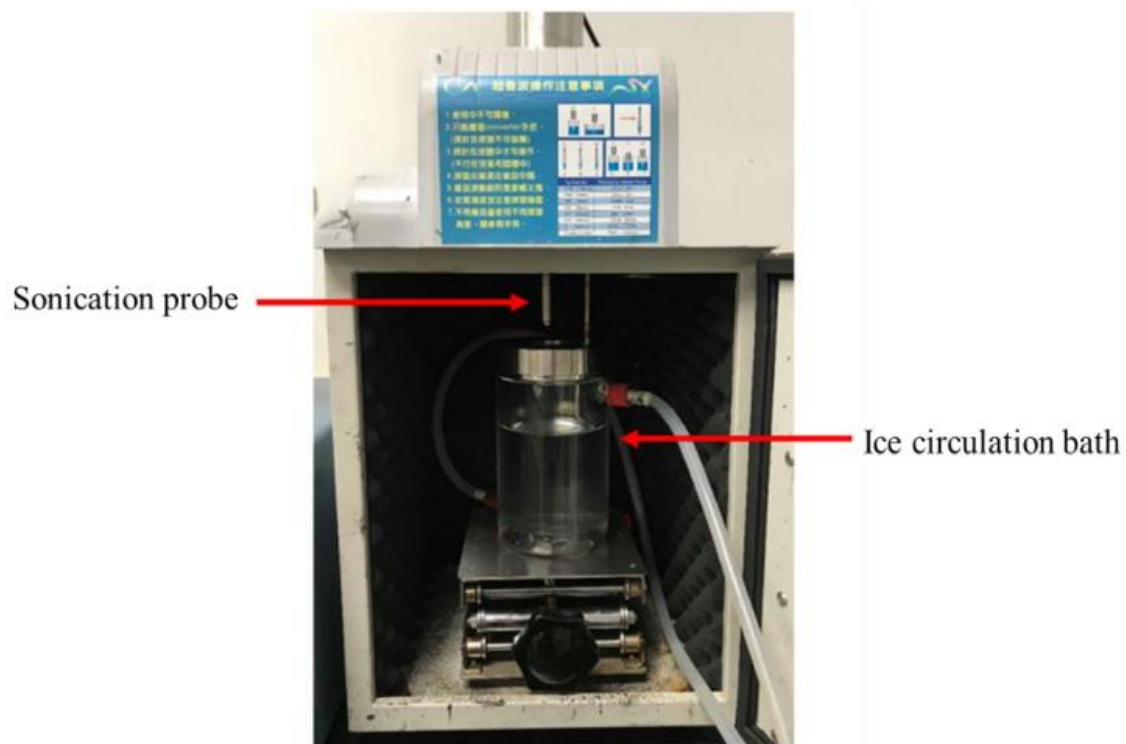


圖 2-1 超音波探針裝置圖

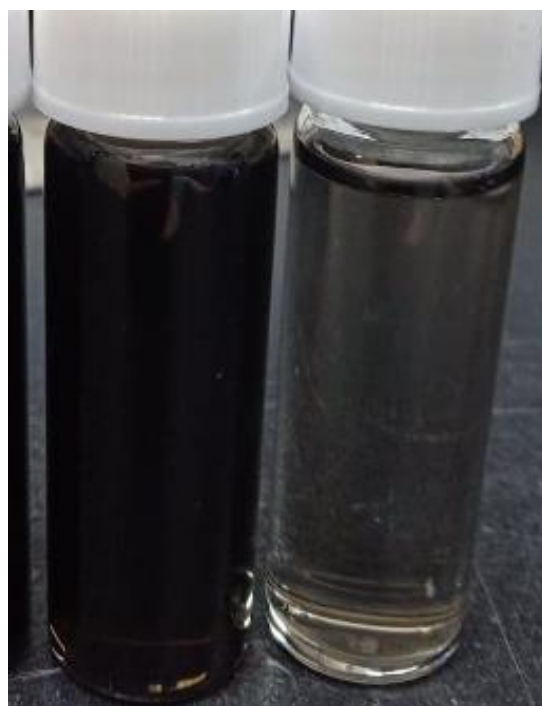


圖 2-2 GNS 分散原液(左)及稀釋後經離心處理之上清液(右)

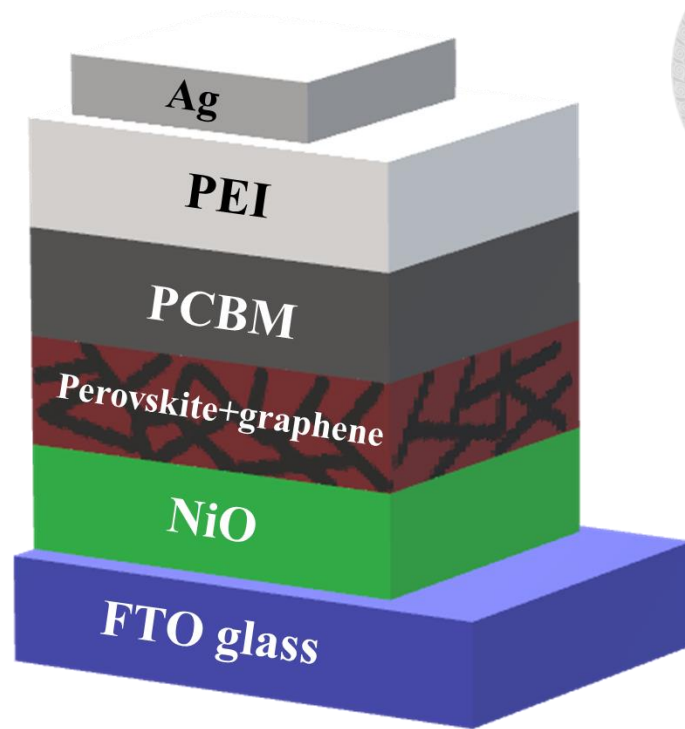


圖 2-3 本研究製備之 PSCs 結構圖



第三章 實驗結果與討論

3.1 GNS 之分散溶劑選擇與分散特性

本節首先探討 GNS 分散在溶劑的特性。為了將 GNS 摻入太陽能電池中，必須將 GNS 先行分散在溶劑中。但 GNS 的分散難處在於 GNS 層跟層之間具有很強的 π - π 作用力，純度越高的 GNS，層跟層之間的交互作用力越強，越容易在分散液中發生團聚。

在本研究中，GNS 分散溶劑選擇必須符合以下條件：1. 必須具有均勻分散 GNS 的能力、2. 必須可溶解鈣鈦礦前驅物並應用於鈣鈦礦層製備中。在這兩個前提條件下，可選擇的溶劑有：1. 二甲基甲醯胺 (N, N-dimethylformamide，或簡稱 DMF)、2. 二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide，或簡稱 DMSO) 和 3. N-甲基吡咯烷酮(1-Methyl-2-pyrrolidone，或簡稱 NMP)。在 1.2 節中提到有關石墨烯材料添加劑的文獻，大都是以 DMF 作為分散溶液，但由於 DMF 屬於毒化物，在進行液相分散時會有安全上的疑慮，故本次研究必須選擇其他溶劑作為液相分散的溶劑。為了選擇溶劑用於分散 GNS，Hansen solubility parameter (HSP)便是一種可用來判斷的方式。HSP 理論最一開始是用來判斷溶質與溶劑之間的互溶性，在 GNS 方面則可用來探討溶劑與 GNS 之間的分散性。此理論將溶劑跟 GNS 分成三個參數，分別是分散力(δ_d)、極性力(δ_p)與氫鍵作用力(δ_h)，並搭配以下公式計算：

$$(Ra)^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2$$

此公式的定義是將三個參數分別定義成三維空間的 X、Y、Z 軸，並在此空間換算出溶質與溶劑的座標距離(Ra)。在理論中，以溶質在三維空間的位置為中心，可用 R_0 為半徑繪製出一圓球空間。當溶劑在三維空間內的座標坐落於圓球內，代表溶質與溶劑可互溶；反之，當溶劑座標落在圓球外，則表示溶質與溶劑並不能互溶。因此， R_0 被定義為溶質的交互作用半徑(interaction radius)。在本節當中， R_0 為討論 GNS 在溶劑中的分散交互作用力，並以上述公式中得出的 Ra 可換算出相對

能量差(relative energy difference, 簡稱 RED), 公式為 $RED = R_a/R_0$ 。從公式中可知 RED 值為溶質與溶劑的間距與溶質交互作用半徑得比值, 可簡單判斷溶質與溶劑之間互溶的能力。舉例來說, 當 $RED > 1$, 代表溶劑的座標落在圓球外, 表示此溶劑無法與溶質互溶; $RED = 1$ 時, 表示溶劑與溶質只能部分互溶; $RED < 1$ 時, 則表示溶質與溶劑可互溶。在此節中, RED 則是用來探討 GNS 與溶劑間是否具有分散能力的潛力。表 3-1 為 NMP、DMSO 與 GNS 在 HSP 中的三個參數與 RED 值計算, 從表中可看到, NMP 與 DMSO 的 RED 值皆小於 1, 代表這兩種溶劑可能都具有分散 GNS 的能力。 接下來以實際實驗測試不同溶劑對 GNS 的分散性, 將 0.1 wt% 的石墨烯粉分別添加至 NMP 與 DMSO, 以功率 40W 的超音波探頭分散 3 小時, 並使用離心機, 以 4500 轉離心 10 分鐘。離心過程中未能均勻分散的團聚物會沉澱, 因此石墨烯在溶劑中分散的越好, 因離心而沉澱的量就越少, 上清液濃度也就越高。圖 3-1 為 NMP 及 DMSO 純溶劑及經離心處理過的上清液, DMSO 之上清液已經變得相當透明; 相反地, NMP 之上清液還是具有高濃度的 GNS 分散在內。圖 3-2 則是 NMP 及 DMSO 上清液做 UV-Vis 的吸收測試, 從圖中的吸收度可佐證經離心處理後的 NMP 上清液含有大量的 GNS, 以檢量線計算得濃度 0.053 mg/ml; DMSO 上清液經由檢量線檢測, 其 GNS 含量遠小於 0.001 mg/ml。在先前的文獻中也有提到, 在分散石墨烯材料的方面上, NMP 為分散性不錯的溶劑之一, 此次實驗結果與先前文獻有相似的結果。^[45,46]圖 3-3 為經稀釋處理過後的上清液進行動態光散射法(Dynamic Light Scattering, DLS)測試以得知上清液中 GNS 片徑的分布, 從圖中可看到 GNS 的相對片徑大約落在 80-180 nm 之間, 經計算相對平均片徑 121.80 nm。以 AFM 檢測可得知 GNS 的實際片徑大約為 80-90 nm 左右(圖 3-4、3-5) 從本節結果可得知, 使用 NMP 作為液相分散之溶劑可良好地分散 GNS, 並可擔當鈣鈦礦及 GNS 兩者結合的媒介。



表 3-1 HSP 中 GNS 與溶劑的三個參數及 RED 值

	δ_d	δ_p	δ_h	RED
GNS	18.0	9.3	7.7	N/A
NMP	18.0	12.3	7.2	0.31
DMSO	18.4	16.4	10.2	0.77

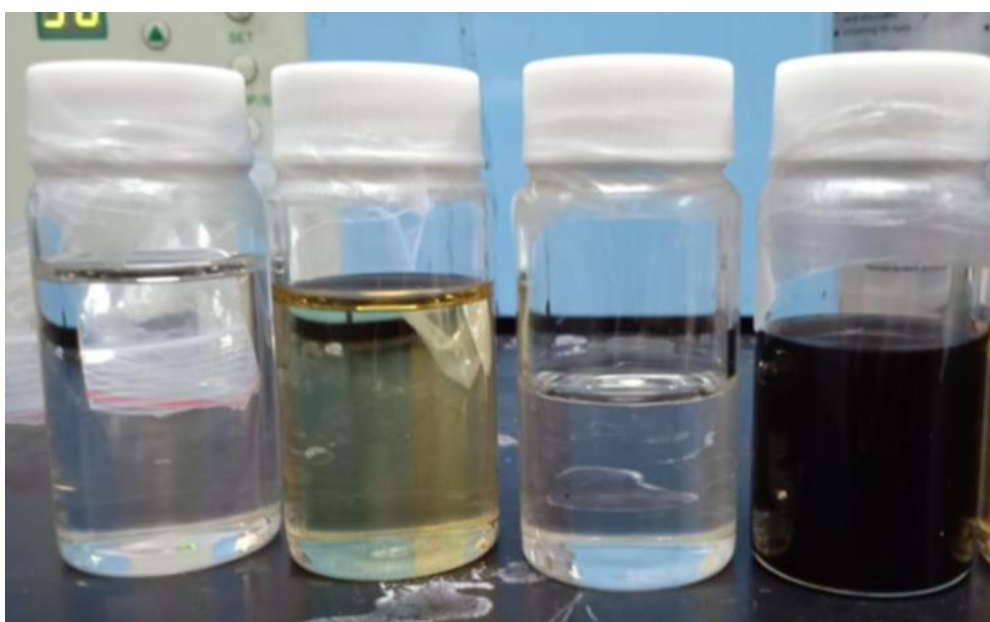


圖 3-1 DMSO 純溶劑與經過離心處理的上清液(左一、左二)和 NMP 純溶劑與經過離心處理的上清液(右一、右二)。

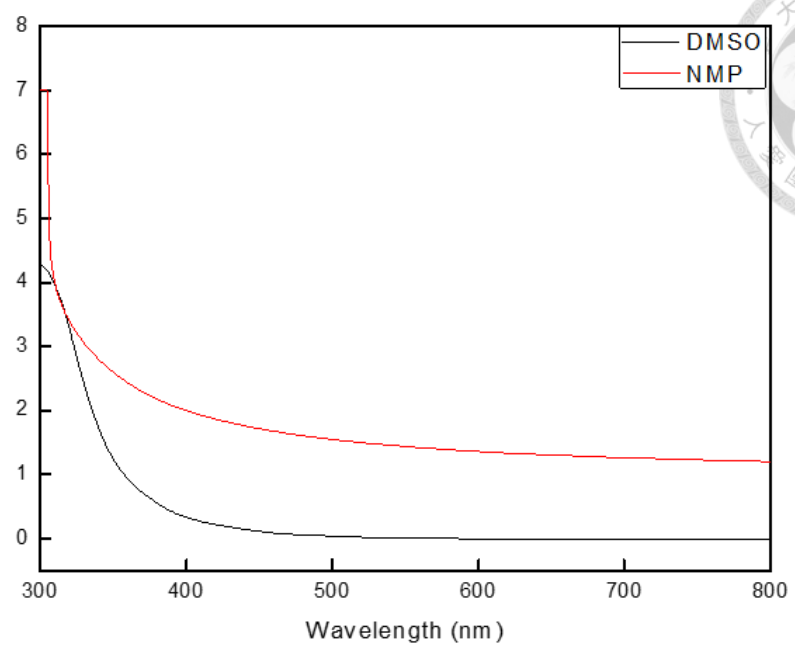


圖 3-2 以 UV-Vis 測試 NMP 和 DMSO 上清液之吸收度

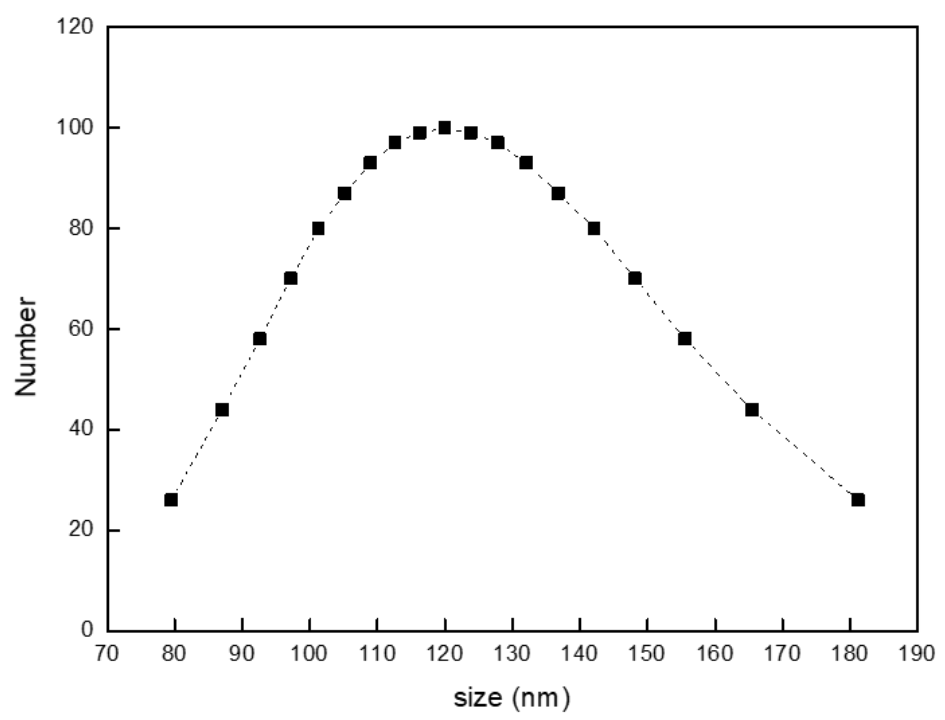


圖 3-3 由 DLS 測得在 NMP 中 GNS 的片徑分布

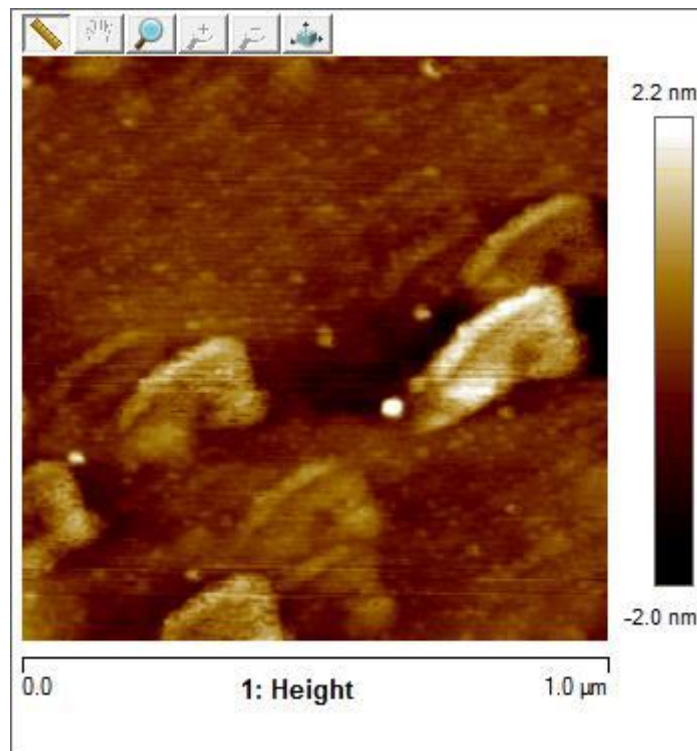


圖 3-4 使用 AFM 測量之 GNS 圖

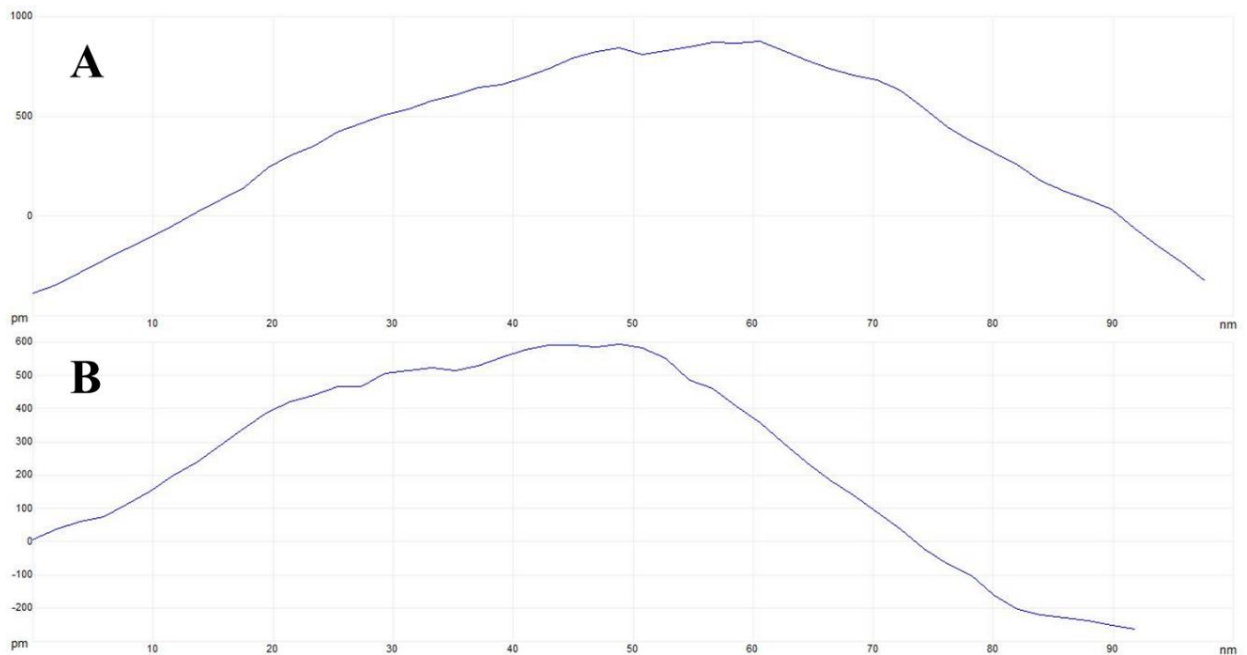


圖 3-5 藉由 AFM 掃描測量 GNS 之片徑大小，以高低起伏的區間可得知 GNS 大小大約為 80-90nm

3.2 可與 GNS 相容之鈣鈦礦溶劑選擇


本節接著探討以 NMP 製備鈣鈦礦層之實驗，相較於 DMF/DMSO 混合溶劑在一步法上的應用，DMF/NMP 的一步法文獻還是比較稀少。因此必須先測定 NMP 在元件製備中的效果，並建立控制元件，用來與之後加入 GNS 的元件比較。

在初始的實驗中，DMF/NMP 以體積比 8:2 配成 1.2 M 的 $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦前驅液，並搭配乙醚作為反溶劑使用。轉速方面則是設定 2000 轉 10 秒加上 4500 轉 30 秒。表 3-2 為此次實驗結果，圖 3-6 則是兩種不同溶劑系統最佳 PCE 之 J-V 曲線圖。從數據中可發現到 Fill Factor 得到改善，Fill Factor 通常跟介面傳輸有關，像是傳輸層跟主動層之間的介面，^[47]或是主動層內的結晶性、覆蓋性。^[48]

除此之外，改變鈣鈦礦前驅液使用共溶劑的溶劑比例，已證實為影響鈣鈦礦層元件效率的重要變因之一。^[49]因此，本研究使用過 DMF:NMP 體積比 7:3 的混合溶劑製備鈣鈦礦層跟 PSCs，使用的濃度為 1.2 M 的鈣鈦礦前驅液，並搭配上述 DMF:NMP 體積比 8:2 所使用的實驗參數製程。表 3-3 為 1.2 M DMF:NMP 體積比 7:3 之鈣鈦礦前驅液製備的 PSCs 結果，圖 3-7 為 DMF:NMP 體積比 7:3 製備的最佳元件 J-V 曲線圖。使用這個參數製備的 PSCs 的平均 FF 超過 80%。

再者，先前的研究中已證實，使用多種溶劑系統製備 PSCs 也可改善鈣鈦礦結晶與型態。^[50]本研究也嘗試以 DMF/DMSO/NMP 三元混合溶劑系統製備 PSCs，並參考了 Tongyue Wu 等人的實驗製程^[50]，調配出 DMF:DMSO:NMP=8:1.6:0.4 (v/v) 的三元混合溶劑系統來製備 PSCs。表 3-4 分別為這三元混合溶劑系統製備之 PSCs 結果，圖 3-8 為這三元混合溶劑系統製備之 PSCs 最佳 PCE 繪製的 J-V 曲線圖。以結果來說，本研究中的實驗數據與文獻結果趨勢相符。

此次實驗的結果可對應到先前文獻中提到，當 FAI 與 PbI_2 溶解至 DMF/NMP 中，FAI 跟 PbI_2 會與 NMP 形成加成物，更容易形成型態較佳的鈣鈦礦膜。^[51]在 DMF:NMP=8:2 及 7:3 的實驗中，FF 都得到了改善，代表鈣鈦礦晶界有利於載子的



傳輸，可歸因於 NMP 改善了鈣鈦礦膜的性質。圖 3-9 中分別為 DMF:NMP=8:2 及 7:3 的鈣鈦礦層之 SEM 圖，從圖中可發現，使用 NMP 製備的鈣鈦礦膜都較為緻密，其原因為 NMP 具有較 DMF 高的沸點(202°C v.s.153°C)，提高 NMP 的含量會使鈣鈦礦層形成時較為緩慢，因此得到更為緻密的鈣鈦礦層，緻密的特性改善鈣鈦礦膜的覆蓋性，提升鈣鈦礦晶粒之間的傳輸。^[52]

本節中探討使用 NMP 作為鈣鈦礦前驅液之共溶劑，用以置備 PSCs。總結來說，本研究調配出 3 種不同的鈣鈦礦前驅液配方，並皆可應用在一步法搭配反溶劑旋塗製程中，建立可作為後續添加 GNS 之元件比較的控制組。

表 3-2 使用 DMF/NMP=8:2(v/v)混合溶劑製備 PSCs 之 PCE 結果

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)	Champion(%)
1.2M	0.97±0.01	18.38±1.03	79.65±2.96	14.29±1.21	16.02

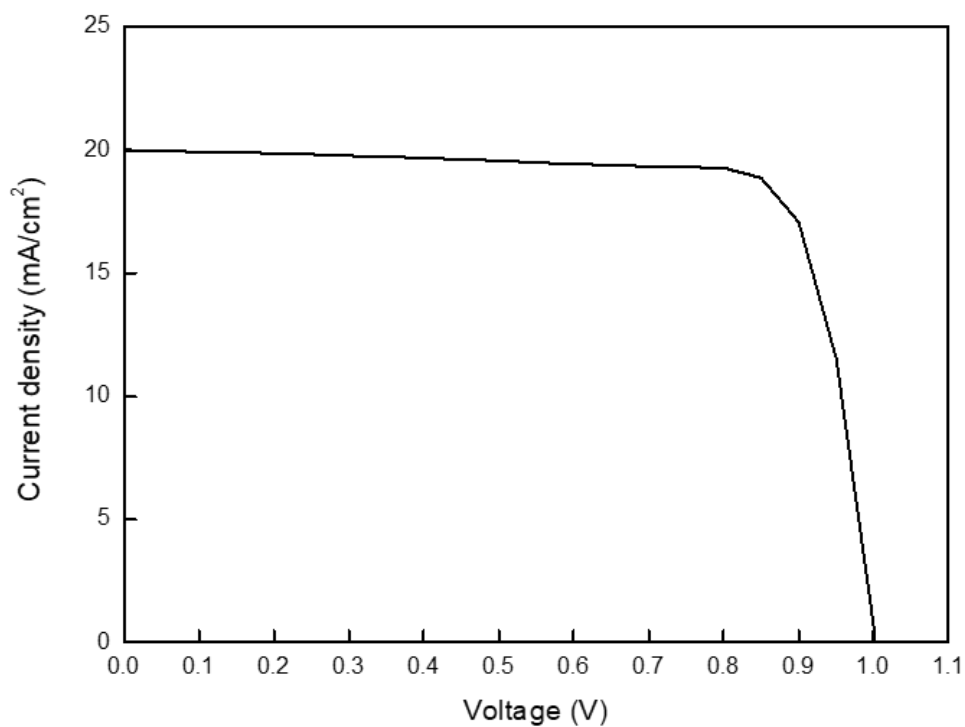


圖 3-6 使用 DMF/NMP=8:2(v/v)混合溶劑製備 PSCs 最佳 PCE 之 J-V

曲線圖

表 3-3 DMF:NMP=7:3(v/v)混合溶劑製備之 PSCs 實驗結果

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)
DMF:NMP=7:3	0.91±0.05	20.18±1.24	83.37±3.78	15.37±1.33

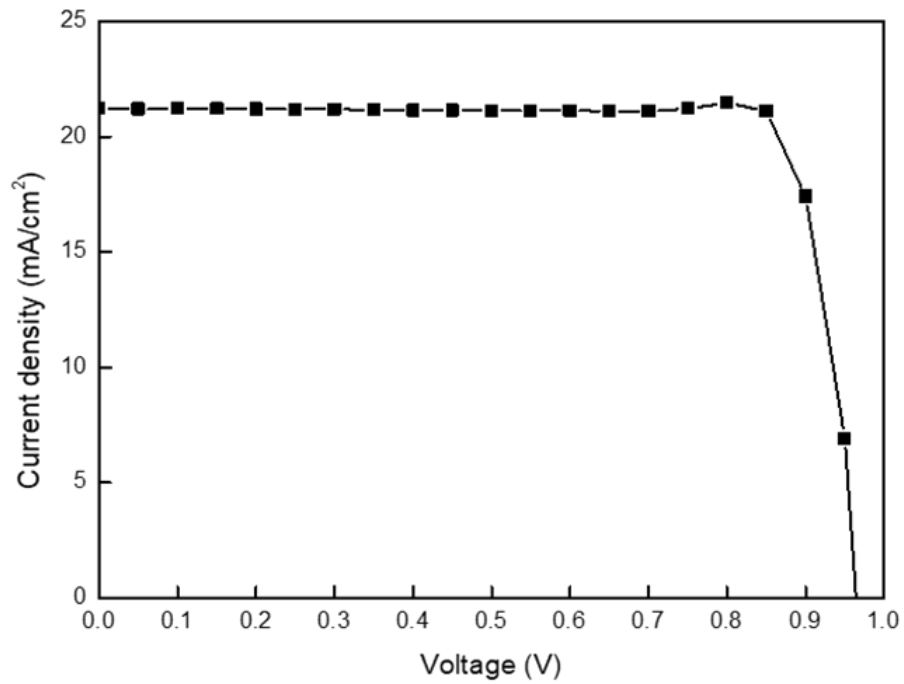


圖 3-7 DMF:NMP=7:3(v/v)混合溶劑製備之最佳 PSC 繪製 J-V 曲線圖

表 3-4 三元溶劑系統製備之 PSCs 實驗結果

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)	Champion(%)
DMF:DMSO:NMP=8:1.6:0.4	1.02±0.01	21.49±1.07	73.42±1.39	16.01±0.76	17.07

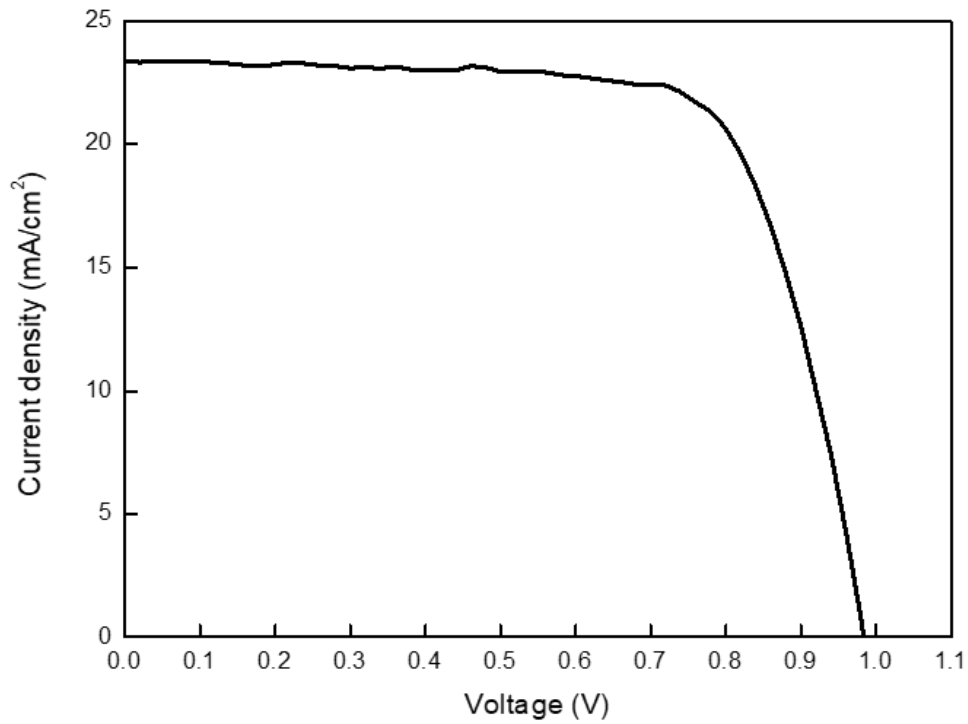


圖 3-8 三元溶劑最佳 PCE 之 J-V 曲線圖

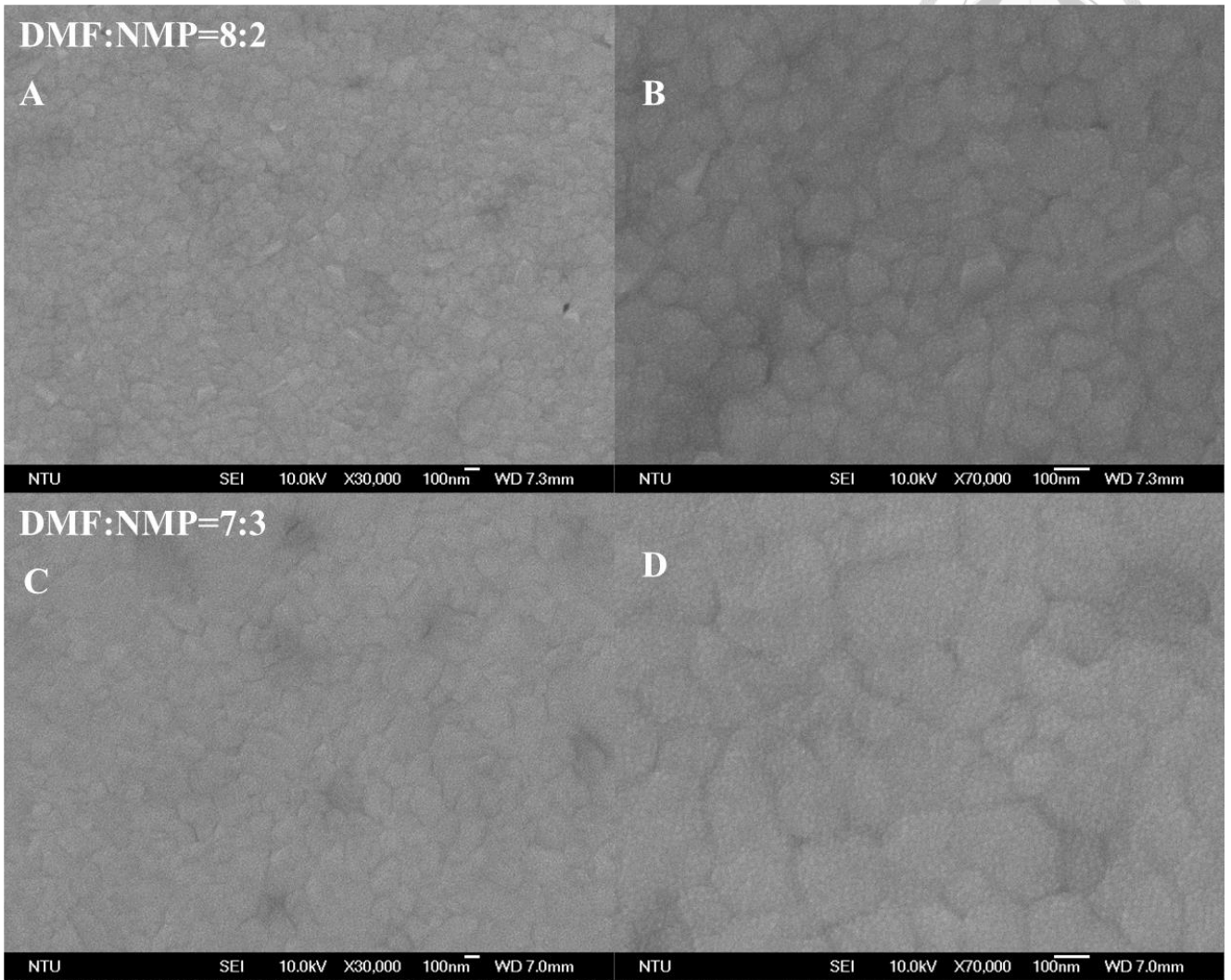


圖 3-9 DMF:NMP=8:2 (A、B)及 7:3 (C、D)之不同放大倍率 SEM 圖



3.3 摻混 GNS 之鈣鈦礦主動層於 PSC 元件之結果

結合 3.1 跟 3.2 節之實驗結果，本節將探討藉由 NMP 將 GNS 引入鈣鈦礦層之結果。

首先以 DMF:NMP=7:3(v/v)製備之 PSCs 添加 GNS，觀察 GNS 對於鈣鈦礦層的影響。表 3-5 中為 DMF:NMP 體積比 7:3 之 PSCs 比較，圖 3-10 為 DMF:NMP 體積比 7:3 之最佳 PSC 的 J-V 曲線圖，兩者差異為有無添加 GNS，添加 GNS 組選用的是在 DMF:NMP=7:3(v/v)系統中最高效率的 1.5×10^{-4} vol%。從表中可以發現，雖然 1.5×10^{-4} vol% 是添加 GNS 組中最高效率，但是跟未添加 GNS 的 PSCs 相比還是有所落差。數據上兩者差異在 FF，添加 GNS 後 PSCs 的平均 FF 下降至 80% 以下，這種差異來自於 GNS 插入鈣鈦礦間晶界造成的異質界面，在未添加 GNS 的 PSCs 中得到如此高的 FF 代表鈣鈦礦晶粒間具有非常優異的傳輸性，但是插入了 GNS 這種異質材料反而會破壞了鈣鈦礦晶粒間的晶界貼合性。^[53, 54]除了減少 PSCs 的 PCE，在本質穩定性上，放置手套箱 100 小時後，添加 GNS 的元件效率只剩下不到初始 PCE 的 70%，而未添加 GNS 的元件還有 90% 的初始 PCE (表 3-6)。從結果來看，在 DMF:NMP=7:3(v/v)製備之 PSCs 添加 GNS 只有負面的效果。因此，這次研究中不考慮以 DMF:NMP=7:3(v/v)的混合溶劑系統製備添加 GNS 的 PSCs。

在 3.2 節中使用三元溶劑系統同樣可做出 PCE 不錯的 PSCs，但在 3-1 節的結果中顯示 DMSO 對於 GNS 的分散性不佳，離心處理後的上清液中幾乎沒有 GNS 的存在(圖 3-1)。為提升 DMSO 對 GNS 的分散能力，本研究也曾試過以 DMSO 與 NMP 作為混合溶液觀察對 GNS 的分散能力，然而結果表明，混合溶液對 GNS 的分散能力也不佳。圖 3-11 為 DMSO/NMP 混合溶液在經過超音波探頭分散 GNS 後，以 4500 轉離心 1 小時處理得到的上清液。(a)為 DMSO:NMP=1:9(v/v)，(b)為 DMSO:NMP=5:95(v/v)的混合溶劑上清液，圖中顯示 NMP 濃度增加至體積濃度的 95%，分散性依舊不佳。以這個結果可得知，DMSO 對 GNS 的分散能力無法依靠添加 NMP 這類可良好分散 GNS 之溶劑改善，也無法應用於後續摻混 GNS 之鈣鈦



礦主動層的研究。

因此，本研究使用 DMF:NMP=8:2(v/v)製備之 PSCs 做為控制元件，探討添加 GNS 對鈣鈦礦層的影響。表 3-7 為本次實驗之結果，圖 3-12 為各組參數最佳 PCE 之 J-V 曲線圖。從表中可看到，添加 GNS 進入鈣鈦礦層並沒有因為 GNS 的導電特性而降低 PSCs 的 shunt resistance，表示 GNS 的引入並沒有導致元件短路。Series resistance 隨著 GNS 添加而降低，代表 GNS 引入減少了不利於載子傳輸之電阻。當 GNS 添加的濃度到達 3×10^{-4} vol% 時，其平均效率達到 14.63% (最高效率 16.12%)，高於控制組的平均效率 14.29% (最高效率 16.02%)。圖 3-13 為控制組與 3×10^{-4} vol% 元件進行 IPCE 測量，可發現添加 GNS 之元件在各段波長的掃描下均有比控制組更高的量子效率(QE)。從 IPCE 及效率測試中可觀察到，兩者間的差異主要來自於平均 J_{sc} 的增加 (19.39 mA/cm^2 v.s. 18.38 mA/cm^2)，接下來將探討造成 J_{sc} 增加的原因跟機制。

J_{sc} 增加的方式有增加鈣鈦礦晶粒的大小跟減少鈣鈦礦晶粒間或是鈣鈦礦層與傳輸層之間介面的缺陷。^[55, 56]為了查明添加 GNS 後 J_{sc} 提升的原因，我們將各組鈣鈦礦層沉積於玻璃上，並使用光激發螢光(Photoluminescence, PL)測試。當使用波長 485 nm 的光做激發，被激發的光電子為回到穩態，會放出波長 788 nm 的光。測試結果顯示在圖 3-14，光激發螢光測試應用在主動層的基本原理是為了確定光激發電子的生成數，受光激發的電子從激發態回歸基態時會以放光的形式放出多餘能量，藉由儀器偵測放光的光電子強度藉以得知激發出電子的數目多寡。激發電子的數目會受到鈣鈦礦層中的缺陷影響，缺陷會捕捉住激發態的電子，以減少光電子的數量。^[57-59]從圖 3-14 中可以發現，未添加 GNS 的控制組有強度最低的 PL 峰，添加 GNS 的實驗組都有較高的 PL 峰值，這可說明電子受激發後不易被鈣鈦礦層的缺陷捕捉，並在添加量達 3×10^{-4} vol% 時有最強的 PL 峰值。從結果可推斷，GNS 添加後可能有鈍化鈣鈦礦層中缺陷的效果，這些被鈍化的缺陷來自於鈣鈦礦晶界之間，由於本研究使用的 GNS 品質幾乎為純石墨烯，並沒有額外的官能基會跟鈣

鈣鈦礦形成鍵結，因此影響鈣鈦礦結晶取向跟型態的可能性較低，且 GNS 的片狀結構，在鈣鈦礦層中有可能是存在晶粒之間的晶界，並包覆著鈣鈦礦晶粒(圖 3-17)。當 GNS 存在於鈣鈦礦晶界時，可填補晶界間的空隙，減少晶界中游離離子、雜質或晶體結構上的懸鍵影響載子發生再結合^[60-66]。也可覆蓋晶體表面的結構空位以減少降解發生的可能性。但當 GNS 添加到高濃度時，PL 的強度反而下降，下降的原因可能跟 GNS 吸光，導致鈣鈦礦晶粒無法激發出載子有關。^[67, 68]圖 3-16 為 NMP/DMF 混合溶劑添加 GNS 之 UV-Vis 吸收圖，從圖中可看出添加的 GNS 越多，吸收度也會越來越高，以此可證明 GNS 具有吸光的性質。我們總結上面的結果可發現 GNS 在鈣鈦礦層中有兩個影響：1、GNS 存在於鈣鈦礦層的晶界中可鈍化晶界中會造成再結合發生的缺陷，並覆蓋在鈣鈦礦晶體的表面阻擋水氣；2、GNS 具有吸光性，會阻礙鈣鈦礦晶體吸光激發載子。因此，添加 GNS 較多的 4.5×10^{-4} vol% 和 6×10^{-4} vol% 之 PL 峰強度較弱的原因可能為 GNS 吸收激發光導致鈣鈦礦層可激發出的光電子數減少，這也體現在 PSCs 中濃度 6×10^{-4} vol% 的 J_{sc} 較低。

圖 3-15 為控制組與 3×10^{-4} vol% 的鈣鈦礦層沉積於 NiO 層上之 XRD 圖，P 是鈣鈦礦的訊號，F 為 FTO 玻璃的訊號，X 為 PbI_2 的訊號。控制組的訊號在 $2\theta=12.5^\circ$ 出現了 PbI_2 的峰，而 3×10^{-4} vol% 的鈣鈦礦 XRD 訊號中則沒有 PbI_2 的峰，造成此結果可能有兩個原因：1、添加 GNS 的鈣鈦礦層結晶性變好，因此 PbI_2 相的存在也減少；2、晶界中的缺陷被鈍化掉，鈣鈦礦不易被反應降解回 PbI_2 。結晶性可藉由半高寬(Full Width at Half Maximum, FWHM)的計算得知，我們使用鈣鈦礦 $2\theta=14^\circ$ 的峰計算 FWHM，但換算後發現，控制組跟 3×10^{-4} vol% 兩者的半高寬相差不大 (0.253 v.s.0.260)，表示 GNS 添加並沒有造成結晶性的改變。因此，GNS 的作用應為鈍化晶界間的缺陷。先前文獻中表明，鈣鈦礦的晶界之間存在未配位的鉛離子、游離的一價陽離子，這些缺陷不只會形成捕捉載子的陷阱態，還會降解鈣鈦礦成 PbI_2 ，因此若是在晶界間填入填充物，則可以有效減少這些游離離子的數量，進而避免鈣鈦礦的降解。此外，若填充物具疏水性，也可以阻擋水氣滲透降解鈣鈦礦。

[64, 65, 69]從這些文獻回顧與 GNS 的特性，可推測出若 GNS 在晶界中形成填充物，可以減少游離離子在晶界的數量。另外，由於 XRD 測試是在大氣下進行，也可能是水氣滲透至控制組元件中的鈣鈦礦發生降解反應，而實驗組中的鈣鈦礦層內含具疏水性的 GNS，可減少水氣的滲透，導致含 GNS 的鈣鈦礦層沒有發生降解反應。

圖 3-18 為控制組跟 3×10^{-4} vol% 的元件放置於手套箱中進行本質穩定性測試，在超過 1500 小時的存放， 3×10^{-4} vol% 的元件還保有 95% 的初始效率，控制組剩下 90% 的初始效率，顯示出添加 GNS 可藉由減少晶界中游離離子對晶體的影響，以增強鈣鈦礦層之本質穩定性。此外，圖 3-19 為在大氣下進行的穩定性測試，條件為 25°C (室溫)，相對溼度為 65-70% 且沒有封裝。從圖中可以很明顯的發現到添加 GNS 的元件確實有比較好的穩定性，在超過 150 小時的保存下， 3×10^{-4} vol% 的元件還有 92% 的初始效率，而控制組的元件卻只剩 45% 的初始效率。圖 3-20 則是兩者放置於大氣中的變化圖，圖中可發現未添加 GNS 的元件非常容易發生相變。這可歸功於 GNS 的疏水性及覆蓋性，先前的文獻結果中，提過在鈣鈦礦層上面的傳輸層中或是鈣鈦礦與傳輸層間的介面使用石墨烯材料可有效阻擋水氣滲透，減少鈣鈦礦發生降解的機率^[70-72]；Xinlei Gan 等人也在文獻中提到，由於石墨烯上 C=C 的疏水性，因此鈣鈦礦層的疏水性也得到提升。^[15]此外，先前有關添加劑工程的文獻中指出，具有疏水基的添加劑會在鈣鈦礦的晶界形成保護，覆蓋住鈣鈦礦晶粒表面以保護晶體上的缺陷不被水入侵。^[73-75]從以上結果可得知，添加 GNS 可保護鈣鈦礦層不被水氣降解，得到較佳的穩定性。

表 3-5 DMF:NMP=7:3(v/v)混合溶劑製備之 PSCs，添加 GNS 之結果

DMF:NMP=7:3	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)	Champion(%)
Control	0.91±0.05	20.18±1.24	83.37±3.78	15.37±1.33	17.94
1.5×10 ⁻⁴ vol%	0.93±0.01	18.20±1.81	79.78±2.61	13.55±1.14	15.36

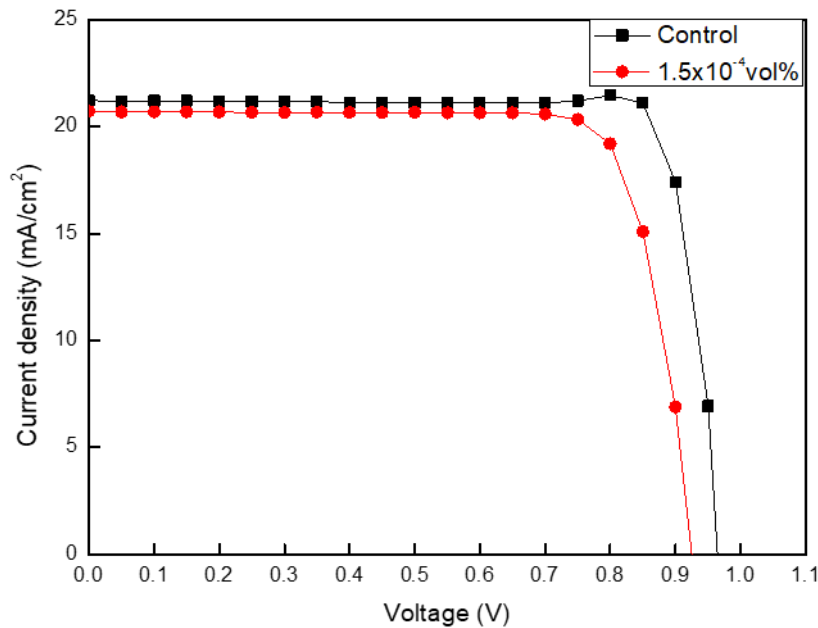


圖 3-10 DMF:NMP=7:3(v/v)混合溶劑製備之 PSCs，控制組與添加 GNS 之 J-V 曲線圖

表 3-6 存放於手套箱 100 小時後，元件的剩餘效率

	PCE Normalize
Control	90%
1.5x10 ⁻⁴ vol%	65%

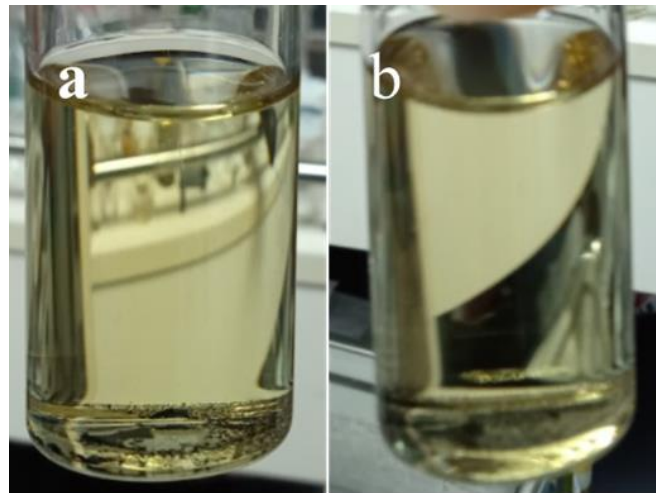


圖 3-11 DMSO/NMP 分散上清液

(a)DMSO:NMP=1:9(b)DMSO:NMP=5:95(v/v)

表 3-7 控制組與不同 GNS 添加量之 PSCs 各項參數之整理比較

Vol%	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)	Champion(%)	Rs (Ω cm ²)	Rsh (Ω cm ²)
Control	0.97±0.01	18.38±1.03	79.65±2.96	14.29±1.21	16.02	3.79	1694.03
1.5×10 ⁻⁴	0.98±0.02	18.39±1.19	79.69±2.06	14.27±0.71	16.09	3.65	2424.39
3×10 ⁻⁴	0.96±0.01	19.39±1.20	78.46±2.11	14.63±0.94	16.12	3.39	1927.06
4.5×10 ⁻⁴	0.96±0.01	18.41±1.10	78.93±2.53	13.89±1.05	15.64	3.29	1743.33
6×10 ⁻⁴	0.97±0.01	17.68±1.26	79.70±3.34	13.68±1.27	16.03	3.78	2855.94

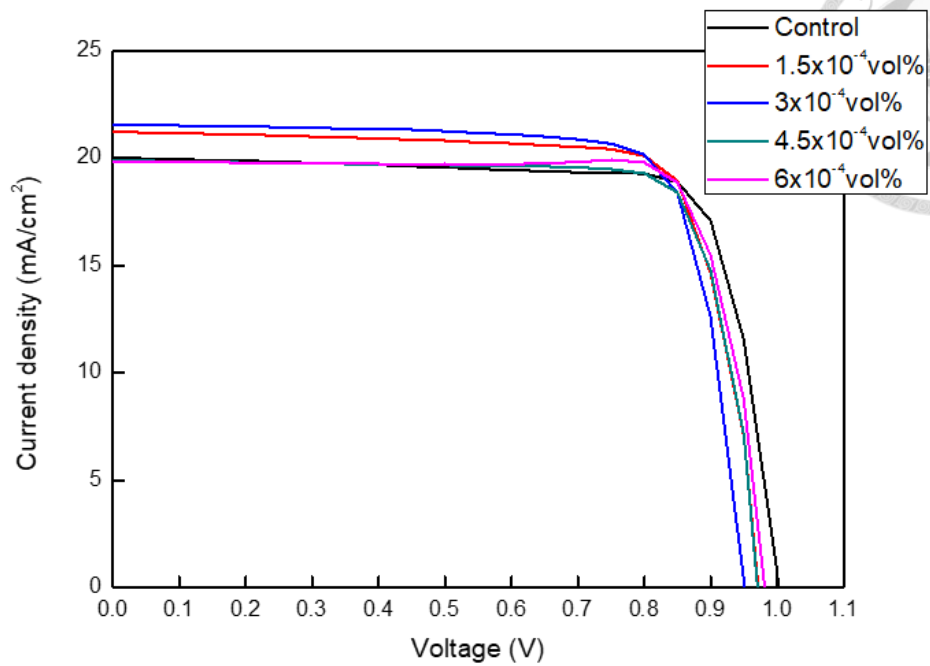


圖 3-12 各組最高 PCE 元件之 J-V 曲線圖

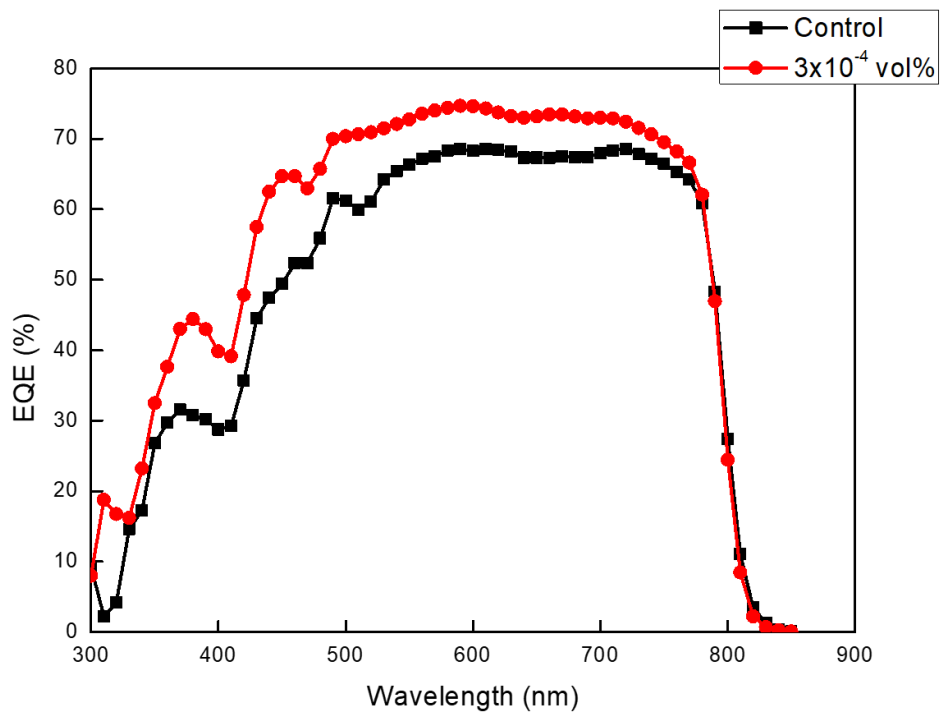


圖 3-13 控制組跟 3×10^{-4} vol% 元件之 IPCE 測試

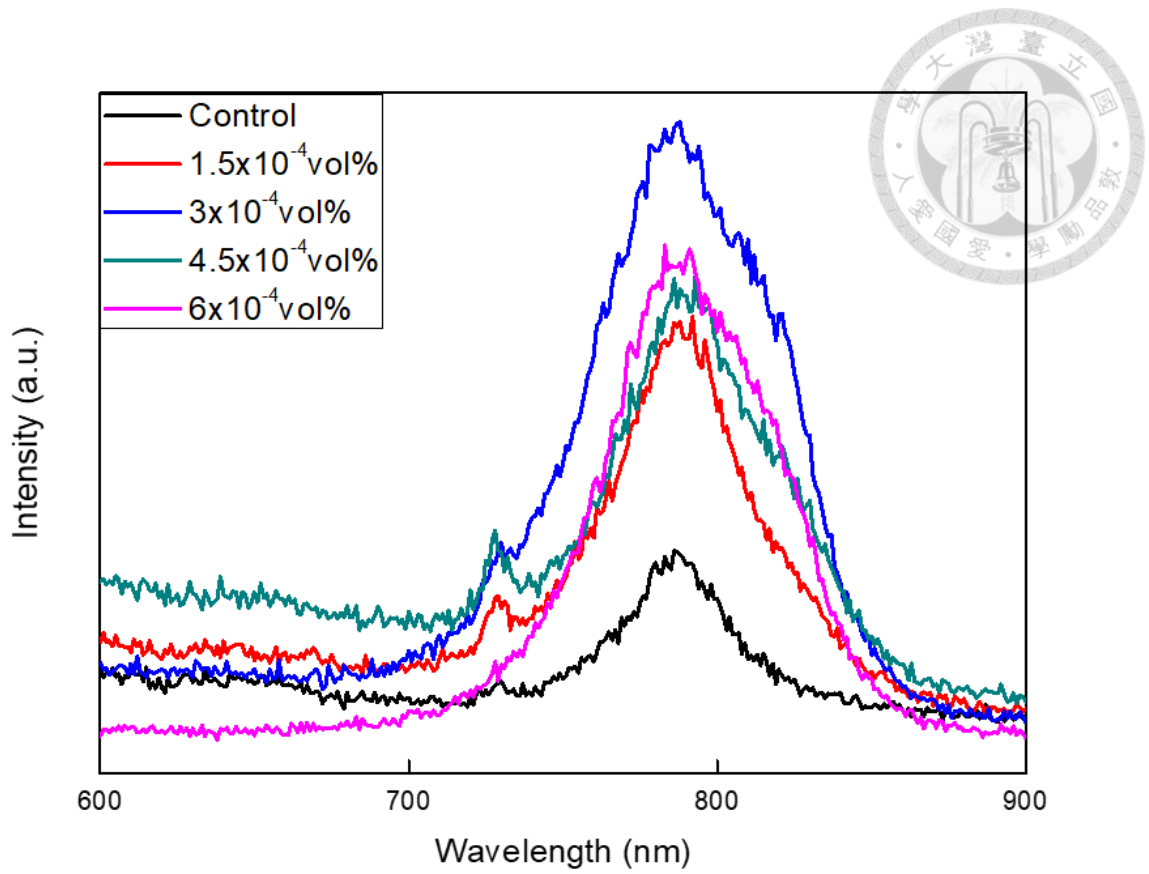


圖 3-14 控制組與不同 GNS 添加量的鈣鈦礦層之 PL 測試圖，結構為鈣鈦礦層沉積於玻璃上

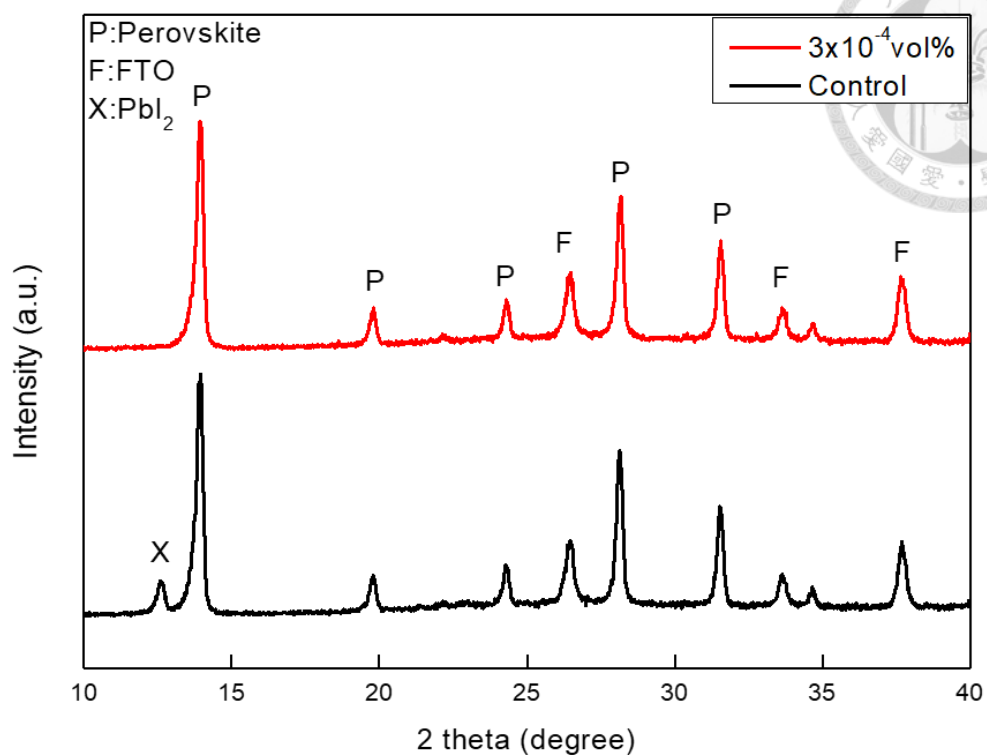


圖 3-15 控制組與 3×10^{-4} vol% 的鈣鈦礦層之 XRD 圖

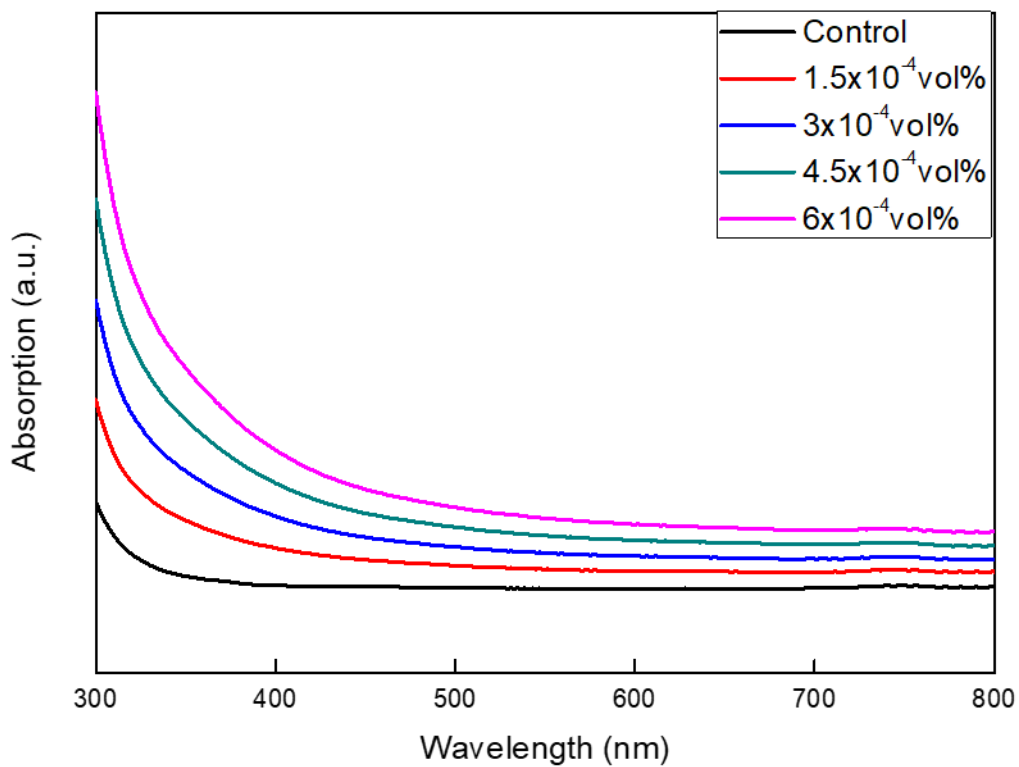


圖 3-16 不同 GNS 濃度的 NMP/DMF 混合溶液進行 UV-Vis 測試

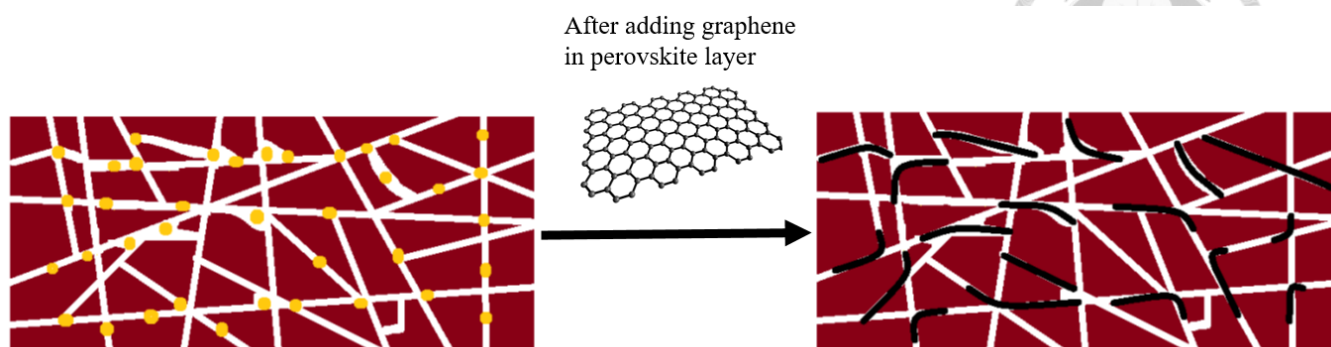


圖 3-17 GNS 位在鈣鈦礦晶界之示意圖，左圖中黃點為晶界中存在的雜質或游離離子

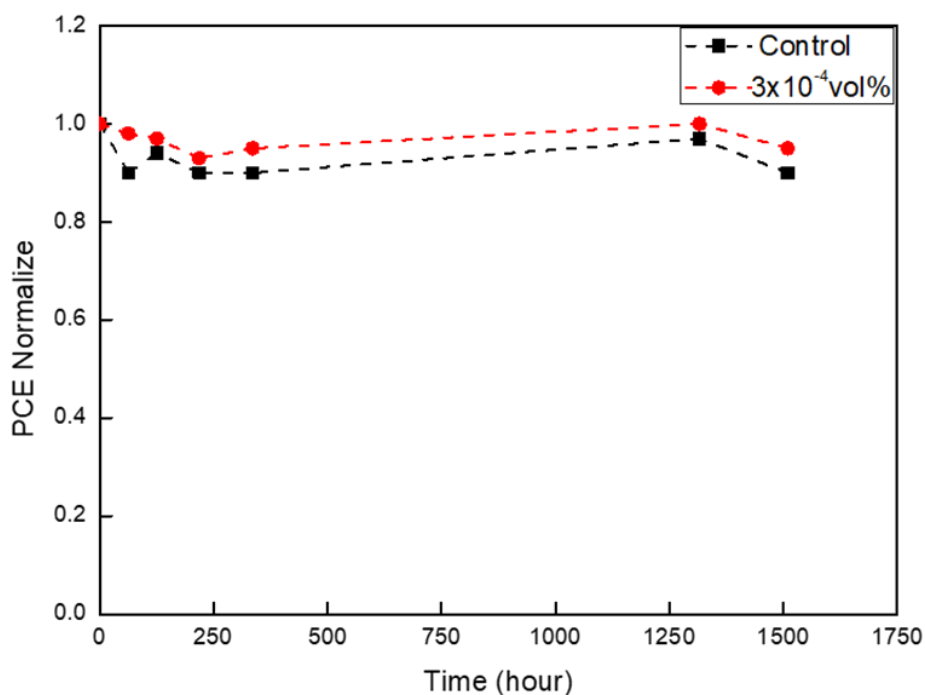


圖 3-18 控制組及 3×10^{-4} vol% 的元件放置於室溫手套箱中進行穩定性測試

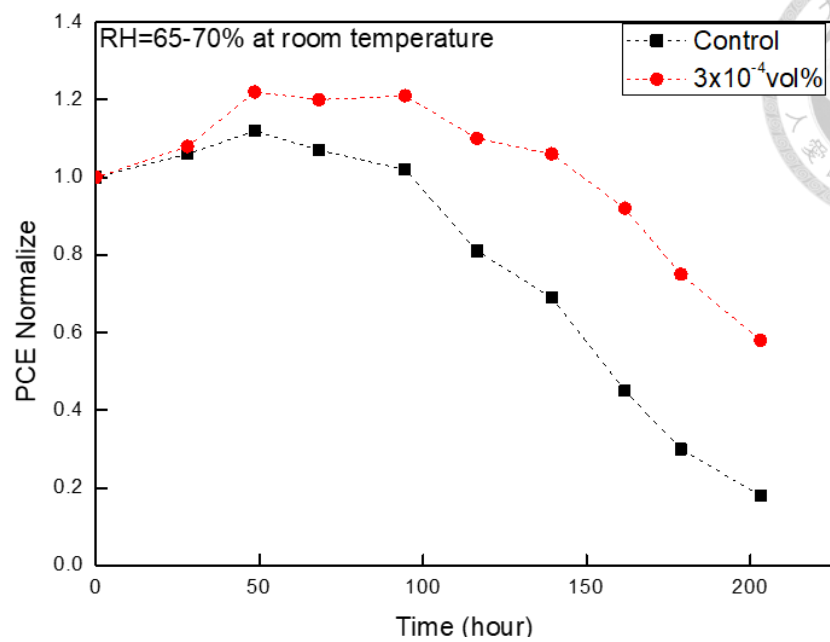


圖 3-19 控制組及 3×10^{-4} vol% 的元件在沒有封裝的情況下放置於大氣中進行穩定性測試，條件為室溫相對濕度 65-70%

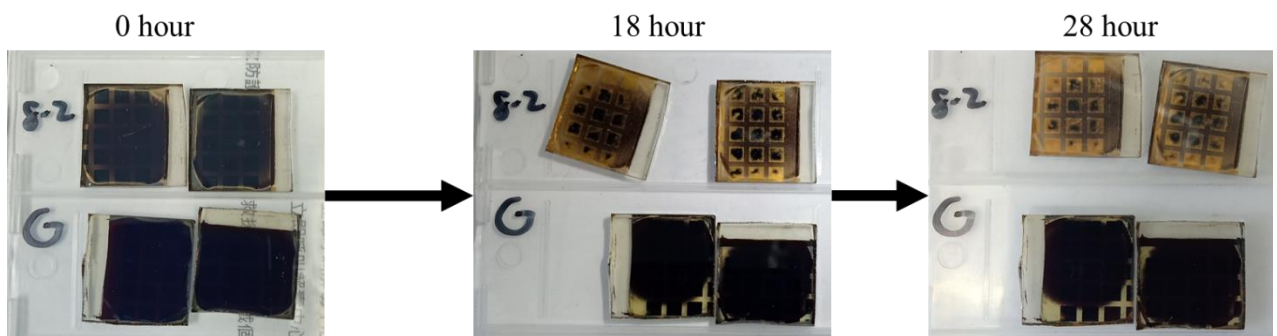


圖 3-20 控制組及 3×10^{-4} vol% 的元件在沒有封裝的情況下放置於大氣中的變化，條件為室溫相對濕度 65-70%



第四章 結論

本研究成功將單層、低氧化度 GNS 以溶液分散法方式摻混於鈣鈦礦前驅液中，並在本研究的三個部分分別得到：

(1)選用 NMP 擔任 GNS 的分散溶劑與製備鈣鈦礦前驅液之共溶劑，並成功得到了均勻的 GNS 上清液，其 GNS 濃度為 0.053 mg/ml，平均片徑為 121.80 nm。

(2)以 NMP 作為鈣鈦礦前驅液之共溶劑，製作出三種不同配方的 PSCs。先前的文獻中指出 NMP 與鈣鈦礦前驅物的配位交互作用力可形成型態較好且緻密的鈣鈦礦層，並在這次的實驗中 fill factor 的提升有相似傾向之結果，三種配方的最高效率分別為：

1、DMF:NMP=8:2(v/v)的元件最高效率達到 16.02%

2、DMF:NMP=7:3(v/v)的元件最高效率達到 17.94%

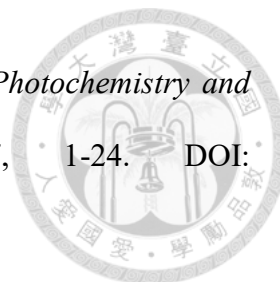
3、DMF:DMSO:NMP=8:1.6:0.4(v/v)的元件最高效率達到 17.07%。

(3)最後在摻混 GNS 至鈣鈦礦層的實驗中，使用了 DMF:NMP=8:2(v/v)的配方，成功將 GNS 與鈣鈦礦結合。其中摻混濃度 3×10^{-4} vol% 之元件最高效率為 16.12%。以 XRD 與 PL 證明 GNS 在未改變鈣鈦礦結晶性質下，鈍化了鈣鈦礦晶界中的缺陷，減少了光電子與缺陷發生再結合的機率。藉由 GNS 的疏水性改善了 PSCs 的穩定性，並在室溫相對濕度 65-70% 的環境中存放超過 150 小時，維持超過 80% 的初始效率值。



參考文獻

- (1) Hamakawa, Y. Background and Motivation for Thin-Film Solar-Cell Development. In *Thin-Film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and Its Applications*, Hamakawa, Y. Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2004; pp 1-14..
- (2) Izam, N. S. M. N.; Itam, Z.; Sing, W. L.; Syamsir, A. Sustainable Development Perspectives of Solar Energy Technologies with Focus on Solar Photovoltaic—A Review. *Energies* **2022**, *15* (8). DOI: 10.3390/en15082790.
- (3) Manzano-Agugliaro, F.; Alcayde, A.; Montoya, F. G.; Zapata-Sierra, A.; Gil, C. Scientific production of renewable energies worldwide: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *18*, 134-143. DOI: 10.1016/j.rser.2012.10.020.
- (4) Victoria, M.; Haegel, N.; Peters, I. M.; Sinton, R.; Jäger-Waldau, A.; del Cañizo, C.; Breyer, C.; Stocks, M.; Blakers, A.; Kaizuka, I.; et al. Solar photovoltaics is ready to power a sustainable future. *Joule* **2021**, *5* (5), 1041-1056. DOI: 10.1016/j.joule.2021.03.005.
- (5) Copeland, A. W.; Black, O. D.; Garrett, A. The Photovoltaic Effect. *Chemical reviews* **1942**, *31* (1), 177-226.
- (6) Cao, X.; Zhi, L.; Jia, Y.; Li, Y.; Zhao, K.; Cui, X.; Ci, L.; Zhuang, D.; Wei, J. A Review of the Role of Solvents in Formation of High-Quality Solution-Processed Perovskite Films. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11* (8), 7639-7654. DOI: 10.1021/acsami.8b16315 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (7) Chao, L.; Niu, T.; Gao, W.; Ran, C.; Song, L.; Chen, Y.; Huang, W. Solvent Engineering of the Precursor Solution toward Large-Area Production of Perovskite Solar Cells. *Adv Mater* **2021**, *33* (14), e2005410. DOI: 10.1002/adma.202005410 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (8) Ansari, M. I. H.; Qurashi, A.; Nazeeruddin, M. K. Frontiers, opportunities, and



challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2018**, *35*, 1-24. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002.

(9) You, J.; Hong, Z.; Yang, Y.; Chen, Q.; Cai, M.; Song, T.-B.; Chen, C.-C.; Lu, S.; Liu, Y.; Zhou, H.; et al. Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility. *ACS Nano* **2014**, *8* (2), 1674-1680. DOI: 10.1021/nn406020d.

(10) Yang, D.; Yang, R.; Zhang, J.; Yang, Z.; Liu, S.; Li, C. High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature TiO₂. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8* (11), 3208-3214. DOI: 10.1039/c5ee02155c.

(11) *Best Research-Cell Efficiency Chart* <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. (accessed).

(12) Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem Rev* **2016**, *116* (7), 4558-4596. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00715 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(13) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg Chem* **2013**, *52* (15), 9019-9038. DOI: 10.1021/ic401215x From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(14) Chen, Y.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Gao, H.; Yan, H. Large-area perovskite solar cells - a review of recent progress and issues. *RSC Adv* **2018**, *8* (19), 10489-10508. DOI: 10.1039/c8ra00384j From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(15) Gan, X.; Yang, S.; Zhang, J.; Wang, G.; He, P.; Sun, H.; Yuan, H.; Yu, L.; Ding, G.; Zhu, Y. Graphite-N Doped Graphene Quantum Dots as Semiconductor Additive in Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11* (41), 37796-37803. DOI:

10.1021/acsami.9b13375 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(16) Cai, Y.; Cui, J.; Chen, M.; Zhang, M.; Han, Y.; Qian, F.; Zhao, H.; Yang, S.; Yang, Z.; Bian, H.; et al. Multifunctional Enhancement for Highly Stable and Efficient Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2020**, *31* (7). DOI: 10.1002/adfm.202005776.

(17) Wang, F.; Bai, S.; Tress, W.; Hagfeldt, A.; Gao, F. Defects engineering for high-performance perovskite solar cells. *npj Flexible Electronics* **2018**, *2* (1). DOI: 10.1038/s41528-018-0035-z.

(18) Kundu, S.; Kelly, T. L. In situ studies of the degradation mechanisms of perovskite solar cells. *EcoMat* **2020**, *2* (2). DOI: 10.1002/eom2.12025.

(19) Zhang, S.; Liu, Z.; Zhang, W.; Jiang, Z.; Chen, W.; Chen, R.; Huang, Y.; Yang, Z.; Zhang, Y.; Han, L.; et al. Barrier Designs in Perovskite Solar Cells for Long-Term Stability. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10* (35). DOI: 10.1002/aenm.202001610.

(20) Zhang, C. X.; Shen, T.; Guo, D.; Tang, L. M.; Yang, K.; Deng, H. X. Reviewing and understanding the stability mechanism of halide perovskite solar cells. *InfoMat* **2020**, *2* (6), 1034-1056. DOI: 10.1002/inf2.12104.

(21) Juarez-Perez, E. J.; Hawash, Z.; Raga, S. R.; Ono, L. K.; Qi, Y. Thermal degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite into NH₃ and CH₃I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9* (11), 3406-3410. DOI: 10.1039/c6ee02016j.

(22) Singh, T.; Miyasaka, T. Stabilizing the Efficiency Beyond 20% with a Mixed Cation Perovskite Solar Cell Fabricated in Ambient Air under Controlled Humidity. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (3). DOI: 10.1002/aenm.201700677.

(23) Li, N.; Zhu, Z.; Chueh, C.-C.; Liu, H.; Peng, B.; Petrone, A.; Li, X.; Wang, L.; Jen, A. K. Y. Mixed Cation F_xPEA_{1-x}PbI₃ with Enhanced Phase and Ambient Stability

toward High-Performance Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (1). DOI: 10.1002/aenm.201601307.

(24) Song, Z.; Abate, A.; Waththage, S. C.; Liyanage, G. K.; Phillips, A. B.; Steiner, U.; Graetzel, M.; Heben, M. J. Perovskite Solar Cell Stability in Humid Air: Partially Reversible Phase Transitions in the PbI₂-CH₃NH₃I-H₂

O System. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6* (19). DOI: 10.1002/aenm.201600846.

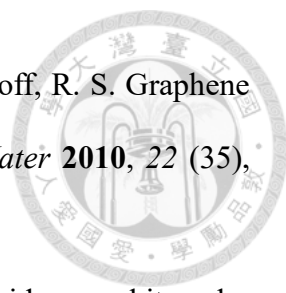
(25) Matteocci, F.; Cinà, L.; Lamanna, E.; Cacovich, S.; Divitini, G.; Midgley, P. A.; Ducati, C.; Di Carlo, A. Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells. *Nano Energy* **2016**, *30*, 162-172. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.09.041.

(26) Cheacharoen, R.; Rolston, N.; Harwood, D.; Bush, K. A.; Dauskardt, R. H.; McGehee, M. D. Design and understanding of encapsulated perovskite solar cells to withstand temperature cycling. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11* (1), 144-150. DOI: 10.1039/c7ee02564e.

(27) Ramos, F. J.; Maindron, T.; Béchu, S.; Rebai, A.; Frégnaux, M.; Bouttemy, M.; Rousset, J.; Schulz, P.; Schneider, N. Versatile perovskite solar cell encapsulation by low-temperature ALD-Al₂O₃ with long-term stability improvement. *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, *2* (11), 2468-2479. DOI: 10.1039/c8se00282g.

(28) Zheng, H.; Liu, G.; Wu, W.; Xu, H.; Pan, X. Highly efficient and stable perovskite solar cells with strong hydrophobic barrier via introducing poly(vinylidene fluoride) additive. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *57*, 593-600. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.09.026.

(29) Guo, Z.; Gao, L.; Xu, Z.; Teo, S.; Zhang, C.; Kamata, Y.; Hayase, S.; Ma, T. High Electrical Conductivity 2D MXene Serves as Additive of Perovskite for Efficient Solar Cells. *Small* **2018**, *14* (47), e1802738. DOI: 10.1002/sml.201802738 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

- 
- (30) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater* **2010**, *22* (35), 3906-3924. DOI: 10.1002/adma.201001068 From NLM Medline.
- (31) Bouclé, J.; Herlin-Boime, N. The benefits of graphene for hybrid perovskite solar cells. *Synthetic Metals* **2016**, *222*, 3-16. DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.03.030.
- (32) Du, W.; Jiang, X.; Zhu, L. From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (36). DOI: 10.1039/c3ta12212c.
- (33) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81* (1), 109-162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- (34) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **2008**, *8* (3), 902-907. DOI: 10.1021/nl0731872.
- (35) Morales-Narváez, E.; Sgobbi, L. F.; Machado, S. A. S.; Merkoçi, A. Graphene-encapsulated materials: Synthesis, applications and trends. *Progress in Materials Science* **2017**, *86*, 1-24. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.01.001.
- (36) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (6), 1339-1339. DOI: 10.1021/ja01539a017.
- (37) Saxena, S.; Tyson, T. A.; Shukla, S.; Negusse, E.; Chen, H.; Bai, J. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Applied Physics Letters* **2011**, *99* (1). DOI: 10.1063/1.3607305.
- (38) Brisebois, P. P.; Siaj, M. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8* (5), 1517-1547. DOI: 10.1039/c9tc03251g.

(39) Lundie, M.; Šljivančanin, Ž.; Tomić, S. Electronic and optical properties of reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3* (29), 7632-7641. DOI: 10.1039/c5tc00437c.

(40) Hadadian, M.; Correa-Baena, J. P.; Goharshadi, E. K.; Ummadisingu, A.; Seo, J. Y.; Luo, J.; Gholipour, S.; Zakeeruddin, S. M.; Saliba, M.; Abate, A.; et al. Enhancing Efficiency of Perovskite Solar Cells via N-doped Graphene: Crystal Modification and Surface Passivation. *Adv Mater* **2016**, *28* (39), 8681-8686. DOI: 10.1002/adma.201602785 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(41) Kim, H.-S.; Yang, B.; Stylianakis, M. M.; Kymakis, E.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Reduced Graphene Oxide Improves Moisture and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells. *Cell Reports Physical Science* **2020**, *1* (5). DOI: 10.1016/j.xcrp.2020.100053.

(42) Wu, Z.; Bai, S.; Xiang, J.; Yuan, Z.; Yang, Y.; Cui, W.; Gao, X.; Liu, Z.; Jin, Y.; Sun, B. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing graphene oxide as hole conductor. *Nanoscale* **2014**, *6* (18), 10505-10510. DOI: 10.1039/c4nr03181d From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(43) Chung, C.-C.; Narra, S.; Jokar, E.; Wu, H.-P.; Wei-Guang Diao, E. Inverted planar solar cells based on perovskite/graphene oxide hybrid composites. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (27), 13957-13965. DOI: 10.1039/c7ta04575a.

(44) Zhang, X.; Ji, G.; Xiong, D.; Su, Z.; Zhao, B.; Shen, K.; Yang, Y.; Gao, X. Graphene oxide as an additive to improve perovskite film crystallization and morphology for high-efficiency solar cells. *RSC Adv* **2018**, *8* (2), 987-993. DOI: 10.1039/c7ra12049d From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(45) Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; et al. High-yield production of graphene by

liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol* **2008**, 3 (9), 563-568. DOI: 10.1038/nano.2008.215 From NLM Medline.

(46) Khan, U.; Porwal, H.; O'Neill, A.; Nawaz, K.; May, P.; Coleman, J. N. Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration. *Langmuir* **2011**, 27 (15), 9077-9082. DOI: 10.1021/la201797h From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(47) Zhao, X.; Tao, L.; Li, H.; Huang, W.; Sun, P.; Liu, J.; Liu, S.; Sun, Q.; Cui, Z.; Sun, L.; et al. Efficient Planar Perovskite Solar Cells with Improved Fill Factor via Interface Engineering with Graphene. *Nano Letters* **2018**, 18 (4), 2442-2449. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b00025.

(48) Bao, X.; Wang, Y.; Zhu, Q.; Wang, N.; Zhu, D.; Wang, J.; Yang, A.; Yang, R. Efficient planar perovskite solar cells with large fill factor and excellent stability. *Journal of Power Sources* **2015**, 297, 53-58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.081>.

(49) Li, Y.; Song, D.; Meng, J.; Dong, J.; Lu, Y.; Huo, X.; Maqsood, A.; Song, Y.; Zhao, S.; Qiao, B.; et al. Solvent modification to suppress halide segregation in mixed halide perovskite solar cells. *Journal of Materials Science* **2020**, 55 (23), 9787-9794. DOI: 10.1007/s10853-020-04697-1.

(50) Wu, T.; Wu, J.; Tu, Y.; He, X.; Lan, Z.; Huang, M.; Lin, J. Solvent engineering for high-quality perovskite solar cell with an efficiency approaching 20%. *Journal of Power Sources* **2017**, 365, 1-6. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.074.

(51) Lee, J. W.; Dai, Z.; Lee, C.; Lee, H. M.; Han, T. H.; De Marco, N.; Lin, O.; Choi, C. S.; Dunn, B.; Koh, J.; et al. Tuning Molecular Interactions for Highly Reproducible and Efficient Formamidinium Perovskite Solar Cells via Adduct Approach. *J Am Chem Soc* **2018**, 140 (20), 6317-6324. DOI: 10.1021/jacs.8b01037 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(52) Wu, C.-G.; Chiang, C.-H.; Tseng, Z.-L.; Nazeeruddin, M. K.; Hagfeldt, A.; Grätzel,



M. High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8* (9), 2725-2733, 10.1039/C5EE00645G. DOI: 10.1039/C5EE00645G.

(53) Zhang, Y.; Dang, X.-D.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. Effect of Charge Recombination on the Fill Factor of Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1* (4), 610-617, <https://doi.org/10.1002/aenm.201100040>. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201100040> (accessed 2022/08/17).

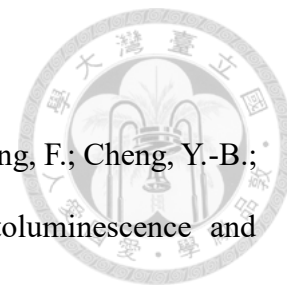
(54) Wu, L.; Zang, H.; Hsiao, Y.-C.; Zhang, X.; Hu, B. Origin of the fill factor loss in bulk-heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters* **2014**, *104* (15), 153903. DOI: 10.1063/1.4871582 (accessed 2022/08/17).

(55) Gao, Y.; Wu, Y.; Liu, Y.; Lu, M.; Yang, L.; Wang, Y.; Yu, W. W.; Bai, X.; Zhang, Y.; Dai, Q. Interface and grain boundary passivation for efficient and stable perovskite solar cells: the effect of terminal groups in hydrophobic fused benzothiadiazole-based organic semiconductors. *Nanoscale Horiz* **2020**, *5* (12), 1574-1585. DOI: 10.1039/d0nh00374c
From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(56) Ochoa-Martinez, E.; Ochoa, M.; Ortuso, R. D.; Ferdowski, P.; Carron, R.; Tiwari, A. N.; Steiner, U.; Saliba, M. Physical Passivation of Grain Boundaries and Defects in Perovskite Solar Cells by an Isolating Thin Polymer. *ACS Energy Letters* **2021**, *6* (7), 2626-2634. DOI: 10.1021/acseenergylett.1c01187.

(57) Kirchartz, T.; Márquez, J. A.; Stolterfoht, M.; Unold, T. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10* (26), 1904134. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201904134>.

(58) Yang, S.; Dai, J.; Yu, Z.; Shao, Y.; Zhou, Y.; Xiao, X.; Zeng, X. C.; Huang, J. Tailoring Passivation Molecular Structures for Extremely Small Open-Circuit Voltage Loss in Perovskite Solar Cells. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (14), 5781-5787. DOI:



10.1021/jacs.8b13091 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(59) Hameiri, Z.; Mahboubi Soufiani, A.; Juhl, M. K.; Jiang, L.; Huang, F.; Cheng, Y.-B.; Kampwerth, H.; Weber, J. W.; Green, M. A.; Trupke, T. Photoluminescence and electroluminescence imaging of perovskite solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2015**, *23* (12), 1697-1705. DOI: 10.1002/pip.2716.

(60) Chen, Q.; Zhou, H.; Song, T.-B.; Luo, S.; Hong, Z.; Duan, H.-S.; Dou, L.; Liu, Y.; Yang, Y. Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells. *Nano Letters* **2014**, *14* (7), 4158-4163. DOI: 10.1021/nl501838y.

(61) Lee, J.-W.; Bae, S.-H.; De Marco, N.; Hsieh, Y.-T.; Dai, Z.; Yang, Y. The role of grain boundaries in perovskite solar cells. *Materials Today Energy* **2018**, *7*, 149-160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.07.014>.

(62) Xi, J.; Xi, K.; Sadhanala, A.; Zhang, K. H. L.; Li, G.; Dong, H.; Lei, T.; Yuan, F.; Ran, C.; Jiao, B.; et al. Chemical sintering reduced grain boundary defects for stable planar perovskite solar cells. *Nano Energy* **2019**, *56*, 741-750. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.021>.

(63) Castro-Méndez, A.-F.; Hidalgo, J.; Correa-Baena, J.-P. The Role of Grain Boundaries in Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2019**, *9* (38), 1901489, <https://doi.org/10.1002/aenm.201901489>. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201901489> (accessed 2022/08/11).

(64) Yao, K.; Li, S.; Liu, Z.; Ying, Y.; Dvořák, P.; Fei, L.; Šikola, T.; Huang, H.; Nordlander, P.; Jen, A. K. Y.; et al. Plasmon-induced trap filling at grain boundaries in perovskite solar cells. *Light: Science & Applications* **2021**, *10* (1), 219. DOI: 10.1038/s41377-021-00662-y.

(65) Niu, T.; Lu, J.; Munir, R.; Li, J.; Barrit, D.; Zhang, X.; Hu, H.; Yang, Z.; Amassian,

A.; Zhao, K.; et al. Stable High-Performance Perovskite Solar Cells via Grain Boundary Passivation. *Advanced Materials* **2018**, *30* (16), 1706576, <https://doi.org/10.1002/adma.201706576>. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201706576> (accessed 2022/08/15).

(66) Shao, Y.; Fang, Y.; Li, T.; Wang, Q.; Dong, Q.; Deng, Y.; Yuan, Y.; Wei, H.; Wang, M.; Gruverman, A.; et al. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9* (5), 1752-1759. DOI: 10.1039/c6ee00413j.

(67) Zhao, W.; Shi, K.; Lu, Z. Greatly enhanced ultrabroadband light absorption by monolayer graphene. *Opt. Lett.* **2013**, *38* (21), 4342-4345. DOI: 10.1364/OL.38.004342.

(68) Thongrattanasiri, S.; Koppens, F. H. L.; García de Abajo, F. J. Complete Optical Absorption in Periodically Patterned Graphene. *Physical Review Letters* **2012**, *108* (4), 047401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.047401.

(69) Feng, X.; Chen, R.; Nan, Z.-A.; Lv, X.; Meng, R.; Cao, J.; Tang, Y. Perfection of Perovskite Grain Boundary Passivation by Eu-Porphyrin Complex for Overall-Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Science* **2019**, *6* (5), 1802040, <https://doi.org/10.1002/advs.201802040>. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201802040> (accessed 2022/08/13).

(70) Sun, X.; He, B.; Zhu, J.; Zhu, R.; Chen, H.; Duan, Y.; Tang, Q. Multifunctional brominated graphene oxide boosted charge extraction for high-efficiency and stable all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *412*. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128727.

(71) Safie, N. E.; Azam, M. A.; Aziz, M. F. A.; Ismail, M. Recent progress of graphene-based materials for efficient charge transfer and device performance stability in perovskite solar cells. *International Journal of Energy Research* **2020**, *45* (2), 1347-1374.



DOI: 10.1002/er.5876.

(72) Ibrahim, K.; Shahin, A.; Jones, A.; Alshehri, A. H.; Mistry, K.; Singh, M. D.; Ye, F.; Sanderson, J.; Yavuz, M.; Musselman, K. P. Humidity-resistant perovskite solar cells via the incorporation of halogenated graphene particles. *Solar Energy* **2021**, *224*, 787-797.

DOI: 10.1016/j.solener.2021.06.016.

(73) Zhang, X.; Wan, S.; Pu, J.; Wang, L.; Liu, X. Highly hydrophobic and adhesive performance of graphene films. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (33), 12251-12258, 10.1039/C1JM12087E. DOI: 10.1039/C1JM12087E.

(74) Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F. M. Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory. *Physical Review B* **2009**, *79* (23), 235440.

DOI: 10.1103/PhysRevB.79.235440.

(75) Cho, S.-P.; Chan Shin, J.; Lee, H.-J.; Lee, M.; Na, S.-i.; Kim, S.-S. Multi-functional cyclic ammonium chloride additive for efficient and stable air-processed perovskite solar cells. *Journal of Power Sources* **2022**, *531*, 231243. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231243>.