

卷對卷鈣鈦礦太陽電池之發展現況

The Development Status of Roll-to-Roll Perovskite Solar Cells

吴世雄 S. H. Wu 1 、葉峻銘 C. M. Yeh 2 、郭明村 M. T. Kuo 3 、 林福銘 F. M. Lin 4

工研院(ITRI) 綠能與環境研究所 1 研究員、 2 經理、 3 副組長、 4 正研究員/組長

摘要/Abstract

隨著能源需求不斷增長和環境問題日益嚴峻,尋找可持續能源變得尤為重要。太陽能因其潔淨和可再生的特性,成為備受關注的能源解決方案之一。在衆多太陽電池技術中,鈣鈦礦太陽電池(PSCs)因其高效率和低成本的潛力,迅速成為研究焦點。為了進一步降低生產成本並提高生產效率,卷對卷(Roll-to-Roll; R2R)製程被引入鈣鈦礦太陽電池的製造過程中,並取得了顯著進展。本文概述了R2R製程的進展與挑戰,以及最新的改善方法。

As energy demands continue to grow and environmental issues intensify, finding sustainable energy sources becomes particularly important. Solar energy, due to its clean and renewable feature, has emerged as a promising solution among the various renewable energy options. Among the diverse solar cell technologies, perovskite solar cells (PSCs) have garnered significant attention due to their remarkable potential for high efficiency and low cost. To further reduce production costs and increase production efficiency, the Roll-to-Roll (R2R) manufacturing process has been introduced into the fabrication of PSCs, achieving significant progress. This article provides an overview of the advancements, challenges, and recent improvement strategies associated with R2R processing for PSCs.

關鍵字/Keywords

鈣鈦礦(Perovskite)、鈣鈦礦太陽電池(Perovskite Solar Cells; PSCs)、卷對卷(Roll-to-Roll; R2R)、可撓性(Flexible)



前言

全正 鈦礦太陽電池(Perovskite Solar Cells; フPSCs)具有可撓性(Flexible)及優異的 光電特性,包括高光吸收係數、可調控的 能隙、優良的載子傳輸和低非輻射復合速 率。在過去十年中,PSCs的效率飛速提 升,最高轉換效率已達26.7%(1)。由於鈣鈦 礦材料能夠以非真空製程製備太陽電池, 因此適合透過低成本的卷對卷(Roll-to-Roll: R2R)方式進行量產,進一步降低每度電的 發電成本。R2R製程是一種連續的製造技 術,類似於傳統印刷報紙的方式,其流程 包含將基板(通常是軟性薄膜或金屬箔片) 從一個卷軸送出,經過多道塗佈和加丁步 驟,最後將製作完成的成品收到另一個卷 軸。這種連續生產方式可以顯著提高生產 效率,降低生產成本。除了傳統旋轉塗佈 無法與R2R相容之外,理論上所有非真空製 程,甚至是真空製程都適合搭配R2R(如表 一所示)。本文列舉目前文獻中對非真空製 程與R2R的研究,概述R2R的進展與挑戰, 以及最新的改善方法。

各式卷對卷塗佈製程

1. 卷對卷凹版印刷

凹版印刷結合R2R技術,理論上可實現大面積PSCs的高速生產,近年來已被應用於實驗室級規模的PSCs生產過程中。在R2R凹版印刷過程,刻有圖案的滾筒先浸入鈣鈦礦前驅液中,接著將前驅液轉移到軟性基板上,然後將塗佈後的基板進行退火,使鈣鈦礦結晶形成鈣鈦礦吸收層薄膜。

Kim等人採用了凹版印刷方法來製備PSCs,為了進一步提高鈣鈦礦層的品質,使用一步法進行鈣鈦礦結晶,先將鈣鈦礦前驅液印刷到軟性基板上,再將塗佈好的樣品浸入反溶劑中。此製程與傳統一步法旋轉塗佈相似,都是透過反溶劑使鈣鈦礦瞬間過飽和,從而大量產生鈣鈦礦晶核,以提升鈣鈦礦吸收層的品質(2)。Kim等人製備的全凹版印刷PSCs可達到17.2%的轉換效率,同時在實驗室規模的PSCs生產中展示了凹版印刷搭配R2R的成果,其最佳能量轉換效率(Power Conversion Effeciency; PCE) 紀錄達到11.0%,如圖一所示。這顯示了

▼表一 以各式非真空製程製備PSCs膜層比較表

沉積方法	前驅液利用率	製程速度	R2R相容性	厚度均勻性	圖案化解析度
旋轉塗佈	非常差	慢	不相容	好	無法圖案化
刮刀塗佈	好	快	相容	好	無法圖案化
噴霧塗佈	差	慢	相容	差	無法圖案化
狹縫塗佈	好	快	相容	非常好	無法圖案化
凹版印刷	非常好	快	相容	好	非常好
網版印刷	非常好	快	相容	好	好
噴墨打印	非常好	慢	相容	好	非常好



▲圖一 卷對卷凹版印刷機(2)

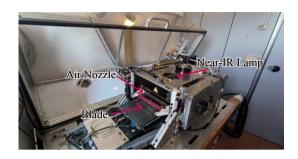
R2R凹版印刷在生產速度和成本上的優勢與前景。

2. 卷對卷刮刀塗佈

刮刀塗佈是一種低成本目具高便利性的製造方法,常用於鈣鈦礦吸收層及電子或電洞傳輸層的沉積。在刮刀塗佈過程中,事先置於基板上的鈣鈦礦前驅液被刮刀掃過並展開,隨後將鈣鈦礦濕膜進行快速加熱令溶劑揮發,使鈣鈦礦濃度瞬間過飽和而析出產生大量鈣鈦礦晶核,從而提升鈣鈦礦結晶品質。薄膜的厚度和形貌會受刮刀參數所影響,包括刮刀和基板之間的間隙高度、燒結溫度和塗佈速度。

刮刀塗佈可以連續塗佈前驅液,形成厚度均匀的薄膜,與R2R方法高度兼容。當R2R傳輸系統拉動基板並使其位於刮刀下方時,事先滴注的鈣鈦礦前驅液會被均匀地刮刀塗佈形成鈣鈦礦層,顯示R2R刮刀塗佈技術具有廣泛的應用前景。

然而,目前尚無刮刀塗佈搭配R2R的 研究發表,僅有文獻報導使用刮刀塗佈製



▲圖二 製備可撓性鈣鈦礦吸收層的刮刀塗佈 機⁽³⁾

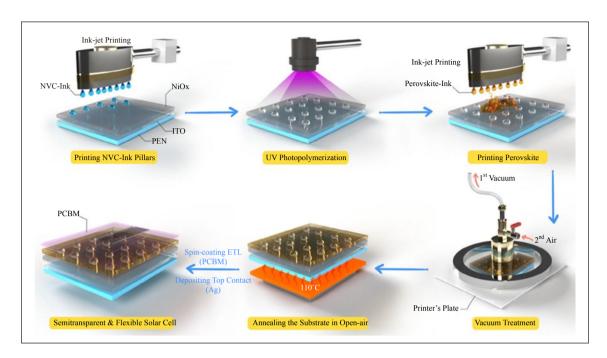
備可撓性鈣鈦礦太陽電池。例如,Farshad 等人使用無毒溶劑在可撓性基板上進行了 兩步法刮刀塗佈,同時優化了刮刀塗佈的 參數,詳見圖二。該研究指出,在第一步 驟製作PbI₂薄膜時的乾燥方式顯著決定第二 步驟能否獲得正確的鈣鈦礦相,其通過添 加劑改善了鈣鈦礦吸收層的品質,達到了 14%的效率⁽³⁾。

3. 卷對卷噴墨打印

喷墨打印方法是一種自動化的製造技術,通過精確控制障墨打印機的參數,特別適用於需要高解析度元件(如鈣鈦礦光探測器)的小規模印刷。理論上,R2R噴墨打印結合了自動控制和大規模生產的優勢,非常適用於有效的工業生產。

然而,目前尚未有關於R2R噴墨印刷的具體研究成果,僅有少數文獻發表使用噴墨打印製備可撓性鈣鈦礦太陽電池的案例。例如,Naresh等人使用噴墨打印技術,將摻有聚-N-乙烯基己内醯胺微小柱狀體的鈣鈦礦前驅液噴印形成鈣鈦礦層,並通過最佳化打印參數,精確控制溶劑的揮發





▲圖三 噴墨打印製備鈣鈦礦太陽電池流程示意圖(4)

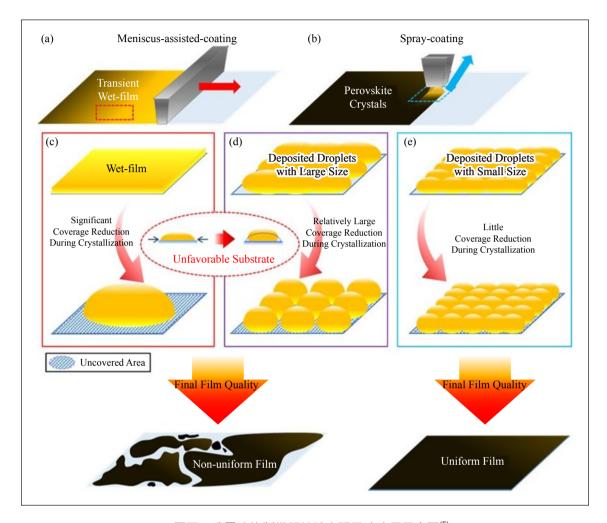
速率,成功製作出半透明的鈣鈦礦太陽電池,達到了9.14%的轉換效率,同時平均透 光率為29.3%⁽⁴⁾,如圖三所示。

除了透明度,聚-N-乙烯基己内醯胺微小柱狀體還顯著改善了太陽電池的機械性能。經過多次彎曲測試顯示,帶有微小柱狀體的太陽電池在經過500次彎曲後仍保持了90%的初始轉換效率;相比之下,沒有使用柱狀體的太陽電池僅保留了71.4%的轉換效率。

4. 卷對卷噴霧塗佈

價霧塗佈技術的特點在於將鈣鈦礦前 驅液裝入噴霧裝置,通過氣壓或超聲波技 術將溶液霧化成微小液滴,均匀地噴灑在 基材表面;噴灑後的溶液在基材表面擴散 後,進行退火處理,可形成緻密的鈣鈦礦薄膜。這種技術在製備鈣鈦礦太陽電池方面具有顯著的優勢,特別是在大面積製備能力、軟性應用和成本效益方面,這些特點使得噴霧塗佈技術非常適合與R2R製程結合。

然而,目前尚未有關於R2R噴霧塗佈方法的研究成果,現有文獻僅記錄了單獨使用噴霧塗佈技術製備可撓性鈣鈦礦太陽電池的案例。例如,Mincheol等人提出了一種薄膜生長超聲波噴塗方法,該方法利用精細的鈣鈦礦前驅液滴(小於10 µm)在大面積軟性基板上連續生長均匀的鈣鈦礦薄膜,研究中優化了前驅液滴的供應速率和噴塗次數,並探討了薄膜覆蓋率、粗糙度和晶粒尺寸的影響。相較於傳統刮刀塗佈,噴霧塗佈技術能更完整地覆蓋基板,



▲圖四 噴霧塗佈製備鈣鈦礦太陽電池流程示意圖⁽⁵⁾

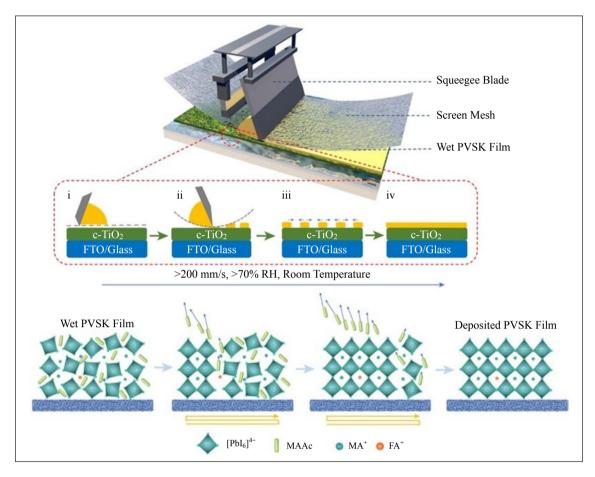
形成更緻密的鈣鈦礦吸收層。該研究最終製備的可撓性鈣鈦礦太陽電池在轉換效率上達到了16.10%⁽⁵⁾,如圖四所示。

5. 卷對卷網版印刷

網版印刷技術利用帶有圖案的網版(通常由絲網或金屬網製成)和刮刀,將材料 (如鈣鈦礦前驅液)均匀地刮過網版,使材 料透過網版的孔隙轉移到基板上。最後, 印刷後的薄膜需要進行退火處理,以形成 鈣鈦礦薄膜。由於網版印刷具有高材料利 用率和高靈活性的優勢,因此非常適合與 R2R製程結合。

然而,目前關於R2R網版印刷方法的研究尚未成熟,現有文獻主要記錄單獨使用網版印刷技術製備可撓性鈣鈦礦太陽電池的案例。例如,Changshun等人開發了一種穩定且可調節黏度的鈣鈦礦墨水,該墨





▲圖五 網版印刷製備鈣鈦礦太陽電池示意圖⁽⁶⁾ (彩圖請見材料世界網)

水主要使用醋酸甲胺離子液體溶劑(6),其成功地在超過20 cm/s的網版印刷速度下,並以接近100%的墨水利用率進行了沉積,如圖五所示。這項技術最終成功製備了可撓性鈣鈦礦太陽電池,同時在玻璃基板上的效率達到了20.52%。

6. 卷對卷狹縫塗佈

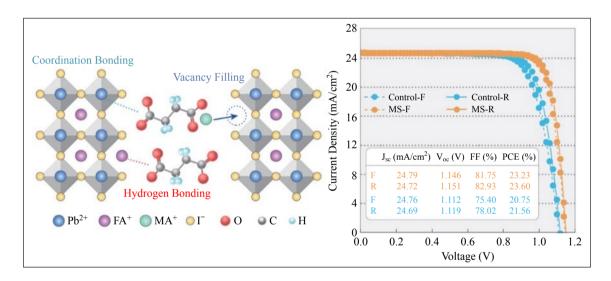
狹縫塗佈是將鈣鈦礦前驅液通過狹縫 塗佈頭,均勻地塗佈在移動的基板上形成 薄膜。R2R狹縫塗佈透過精確控制塗佈參 數,實現鈣鈦礦吸收層厚度的精確控制,並形成均勻且高品質的鈣鈦礦層以製作PSCs。近年來,已有多項研究專注於R2R狹縫塗佈技術,表二整理列舉出近三年的相關文獻資料。

由於有關非R2R狹縫塗佈的文獻衆多,本文列舉目前狹縫塗佈製作可撓性鈣 钛礦太陽電池的最高效率研究。Minghao等 人將雙邊甲基銨琥珀酸鹽添加到鈣鈦礦前 驅液中,並採用狹縫塗佈技術成功製造了 高效率且穩定的PSCs,詳見圖穴(7)。這種

▼表二	沂二缶	(2022~2024年)	卷對卷狹縫塗佈文獻整理
* 12	~	(

類別基材	甘北		製程			面積	效率	年分	文獻
		電洞傳輸層	鈣鈦礦吸收層	電子傳輸層	背電極	(cm ²)	(%)	十分	又 版
批次	PEN	旋轉塗佈	旋轉塗佈	旋轉塗佈	蒸鍍	0.1	23.6	2022	(7)
部分R2R	PET	狹縫塗佈	狹縫塗佈	凹版印刷	蒸鍍	0.08	17.4	2022	(8)
部分R2R	PET	狹縫塗佈	狹縫塗佈	凹版印刷	蒸鍍	1	13	2022	(9)
部分R2R	PET	狹縫塗佈	狹縫塗佈	凹版印刷	乾壓沉積	0.08	16.7	2022	(8)
部分R2R	PET	狹縫塗佈	狹縫塗佈	凹版印刷	蒸鍍	0.08	17.9	2023	(10)
部分R2R	PET	旋轉塗佈	狹縫塗佈	狹縫塗佈	蒸鍍	100	11.25	2024	(11)
全部R2R	PET	狹縫塗佈	狹縫塗佈	凹版印刷	網版印刷	49.5	11	2023	(10)
全部R2R	PET	狹縫塗佈	狹縫塗佈	狹縫塗佈	狹縫塗佈	0.09	10.8	2023	(12)

註:文獻(7)非卷對卷製程



▲圖六 雙邊甲基銨琥珀酸鹽應用於鈣鈦礦太陽能電池⁽⁷⁾(彩圖請見材料世界網)

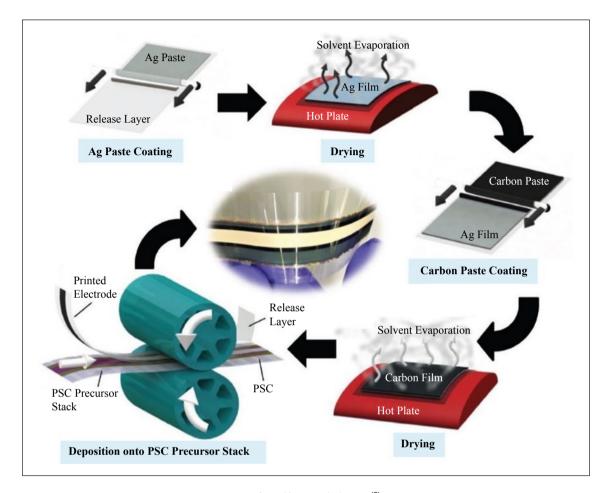
添加劑有效地減少了FAPbI₃鈣鈦礦薄膜中的應力和缺陷濃度,從而提升了薄膜的品質,在可撓性基板上實現了高達23.6%的轉換效率。

Luke等人利用R2R狹縫塗佈技術開發了可撓性鈣鈦礦太陽電池,並採用乾壓沉積方法將電極轉印到PSCs上。該方法首先在覆有矽膠塗層的PET薄膜上塗佈高導電性的銀漿,然後在135°C下乾燥2分鐘;接

著,在已乾燥的銀層上塗佈均勻的碳基漿料,同樣進行熱處理;最後,將製成的銀/碳雙層PET通過壓延機附著到R2R製造的PSCs上,完成PSCs所需的銀/碳雙層電極沉積後,再剝離矽膠塗層,如圖七所示。利用這種方法達到了16.7%的功率轉換效率,相比使用傳統蒸鍍金屬背電極的17.4%,略有差異(8)。

Hengyue等人利用兩步法的R2R狹縫塗





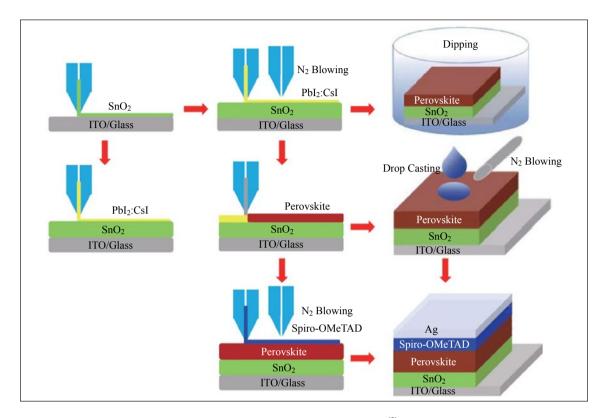
▲圖七 乾壓沉積流程圖(8)

佈技術開發了PSCs。首先,他們使用狹縫 塗佈方法在基板上沉積PbI₂薄膜,接著使用 狹縫塗佈或浸泡法沉積FAI/MABr/MACl混 合溶液,將PbI₂薄膜轉換為鈣鈦礦薄膜,如 圖八所示⁽⁹⁾。最終,他們在可撓性PSCs上 達到13.00%的轉換效率。

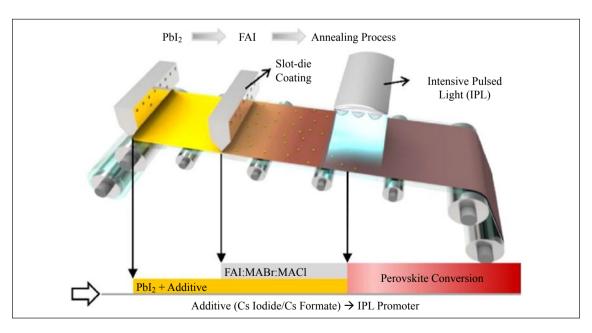
Geon等人使用R2R兩步法狹縫塗佈技術製備鈣鈦礦吸收層,並使用強脈衝光進行退火。該技術的特點是利用強脈衝光加速PbI₂與FAI/MABr/MACI混合溶液的反應轉化成鈣鈦礦,如圖**九**所示(11)。為了解決

PSCs在反向和正向效率測量中的遲滯現象,他們引入了雙重退火製程,包括經強烈脈衝光(Intensive Pulsed Light; IPL)照射之後再進行2分鐘加熱步驟。這種方法成功減少了遲滯現象,最終在大尺寸(10×10 cm²)的可撓性PSCs上達到了11.25%的效率。

從表二可得知,目前大多數的R2R狹 縫塗佈並非完全的R2R製程,主要原因是傳 統的背電極使用真空蒸鍍法沉積,與R2R兼 容較難,因此限制了產能的提升。最新研 究採用碳電極取代傳統金屬電極,David等

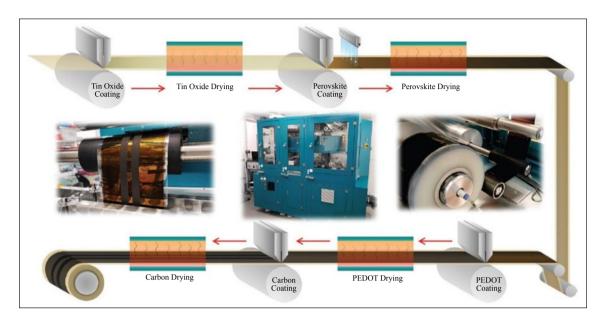


▲圖八 兩步法狹縫塗佈示意圖(9)

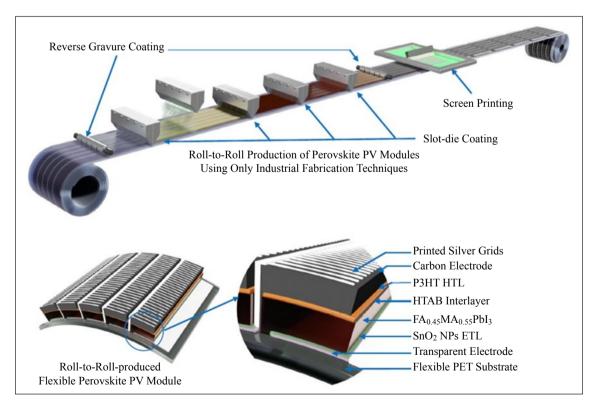


▲圖九 IPL製程示意圖⁽¹¹⁾





▲圖十 完全R2R—並採狹縫塗佈製程示意圖⁽¹²⁾



▲圖十一 完全R2R-而採狹縫塗佈+網印製程示意圖(10)

人開發了狹縫塗佈碳電極技術,如圖十所示,並研究了PEDOT層對鈣鈦礦/電洞傳輸層/碳界面的修飾影響。其使用碳電極的全R2R狹縫塗佈PSCs,實現了穩定的10.8%轉換效率。David等人指出,碳電極與傳統蒸發金電極在小面積玻璃基板上的最佳效率分別為13.26%和13.61%;更重要的是,在嚴苛的熱/濕條件下,碳電極表現出更高的長期穩定性,優於金電極(12)。

Hasitha等人在《Nature Communications》期刊發表了有關R2R狹縫塗佈及網印電極的PSCs技術及設備的研究,如圖十一所示。在這項研究中,他們將傳統的真空蒸鍍金屬電極替換為網印碳電極。比較傳統蒸鍍金屬PSCs的效率為17.9%,優化後的全R2R狹縫塗佈PSCs轉換效率可達15.5%;此外,他們也在大面積(49.5 cm²)上實現了11.0%的效率⁽¹⁰⁾。

總結

卷對卷鈣鈦礦太陽電池技術結合了 鈣鈦礦材料的高效光電性能和卷對卷製程 的生產優勢,不僅在高效能上具有顯著亮 點,而且在大規模生產上也表現突出。然 而,為落實這一潛力技術仍面臨著多重挑 戰,特別是鈣鈦礦材料在高溫、高濕環境 下的長期穩定性有待提高。若這些問題未 被有效克服,將限制卷對卷鈣鈦礦太陽能 電池的廣泛應用。

 看,卷對卷鈣鈦礦太陽電池技術有機會促成全球能源結構的轉型,增進可量產和可撓性技術在住宅、商業和工業等場景中的廣泛應用,同時推動可再生能源的發展, 為實現碳中和目標做出重要貢獻。**⑥**

誌 謝

本研究工作承蒙113年度經濟部能源署「高效率、智慧型太陽光電產品開發計畫(3/3)」(契約編號:113-S0102)經費支持,特此致謝。

參考文獻

- M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, D. Hinken, M. Rauer, J. H. Ebinger, X. Hao, Prog Photovolt Res Appl. 32: 425-441 (2024)
- Y. Y. Kim, T. Y. Yang, R. Suhonen, M. Välimäki, T. Maaninen, A. Kemppainen, N. J. Jeon, J. Seo, Adv. Sci., 6, 1802094 (2019)
- F. Jafarzadeh, L. A. Castriotta, F. D. Rossi, J. Ali, F. D. Giacomo, A. D. Carlo, F. Matteocci, F. Brunetti, Sustainable Energy Fuels, 7, 2219-2228 (2023)
- 4. N. K. Pendyala, S. Magdassi, L. Etgar, Sol. RRL 2200988 (2023)
- M. Park, S. C. Hong, Y. W. Jang, J. Byeon, J. Jang, M. Han, U. Kim, K. Jeong, M. Choi, G. Lee, Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech. 10, 1223-1234 (2023)
- C. Chen, C. Ran, Q. Yao, J. Wang, C. Guo, L. Gu, H. Han, X. Wang, L. Chao, Y. Xia, Y. Chen, Adv. Sci. 10, 2303992 (2023)
- M. Li, J. Zhou, L. Tan, H. Li, Y. Liu, C. Jiang, Y. Ye, L. Ding, W. Tress, C. Yi, The Innovation 3, 6, 100310, (2022)
- 8. L. J. Sutherland, D. Vak, M. Gao, T. A. N. Peiris, J. Jasieniak, G. P. Simon, H. Weerasinghe, Adv. Energy Mater., 12, 2202142 (2022)
- 9. H. Li, C. Zuo, D. Angmo, H. Weerasinghe, M. Gao, J. Yang, Nano-Micro Lett. 14:79 (2022)
- H. C. Weerasinghe, N. Macadam, J. E. Kim, L. J. Sutherland,
 D. Angmo, L. W. T. Ng, A. Scully, F. Glenn, R. Chantler, N. L.
 Chang, M. Dehghanimadvar, L. Shi, A. W. Y. H. Baillie, R. Egan,
 A. S. R. Chesman, M. Gao, J. J. Jasieniak, T. Hasan, D. Vak, Nature Communications, 15:1656 (2024)
- G. Y. Park, M. J. Kim, J. Y. Oh, H. Kim, B. Kang, S. K. Cho, W. J. Choi, M. Kim, D. S. Ham, ACS Appl. Mater. Interfaces 16, 27410-27418 (2024)
- D. Beynon, E. Parvazian, K. Hooper, J. McGettrick, R. Patidar, T. Dunlop, Z. Wei, P. Davies, R. G. Rodriguez, M. Carnie, M. Davies, T. Watson, Adv. Mater. 35, 2208561(2023)