



預合成鈣鈦礦微晶之技術發展

Technological Development of Pre-synthesized Perovskite Microcrystals

黃聖文 S. W. Huang

工研院(ITRI) 綠能與環境研究所 副研究員

摘要/Abstract

隨著全球電力需求激增，傳統依賴化石燃料的能源系統面臨可持續性危機。有機無機金屬鹵化物鈣鈦礦(OIHPs)因其優異的光電特性與製程簡便，成為新興光電材料的焦點，其太陽能電池效率自2009年的3.8%，已提升至2025年的27%。然而，傳統前驅體方法常因化學計量偏差導致再現性不佳，預合成鈣鈦礦粉末因能提供穩定組成與促進晶體定向成長，成為改善此問題的有效策略。本文整理近年多種預合成技術，並介紹近年崛起的水基合成方法。

With the rapid growth of global electricity demand, power systems heavily reliant on fossil fuels are becoming increasingly unsustainable. Organic-inorganic metal halide perovskites (OIHPs) have gained significant attention due to their excellent optoelectronic properties, low cost and solution-processable fabrication. Perovskite solar cell efficiency has impressively increased from 3.8% in 2009 to 27% in 2025. However, performance reproducibility remains a major challenge, often attributed to stoichiometric deviations in traditional precursor mixtures using PbI_2 and organic salts. Recently, pre-synthesized perovskite powders have emerged as a promising alternative, offering improved stoichiometric control and acting as nucleation centers to promote the formation of highly oriented crystalline films. This article reviews various pre-synthesized techniques developed in recent years and introduces the emerging water-based synthesis approaches.

關鍵字/Keywords

鈣鈦礦(Perovskite)、鈣鈦礦太陽能電池(Perovskite Solar Cells)、預合成(Pre-synthesis)、微晶(Microcrystal)、再現性(Reproducibility)



前言

隨著全球用電量迅速增加，給電網帶來的壓力逐步攀升。然而，2024年國內的主要電力來源仍仰賴天然氣(42.4%)、煤炭(39.3%)等化石燃料，這些燃料是不可再生且有限的，從而導致未來可能由於這些資源的浩劫而面臨能源危機。因此，我們迫切需要一個可再生和可持續的解決方案。有機無機金屬鹵化物鈣鈦礦(Organic Inorganic Halide Perovskites; OIHPs)因其優異的光電特性、成本效益及製程簡單，在光電領域贏得廣泛的關注。基於鈣鈦礦結構的太陽電池，在2009年至2024年之間，鈣鈦礦太陽電池的轉換效率從3.8%大幅提升至27%⁽¹⁾，顯示出該技術的廣袤前景。

然而，鈣鈦礦材料的光伏性能時常具有不可重複性，這可能源於使用的碘化鉛的純度以及前驅體製備。由於傳統的粉體混合物方法可能會導致化學計量的偏差，從而造成再現性差，因此最近，預合成的鈣鈦礦粉末被廣泛討論和研究。與以 PbI_2 和有機鹽的混合物為前體製備的鈣鈦礦薄膜相比，預合成鈣鈦礦粉末的摩爾計量偏差較低。此外，預合成的鈣鈦礦粉體可作為前驅體溶液中的核子中心，促進異質成核，從而在鈣鈦礦膜中形成高度優選晶面生長 (Preferred Orientation) 的晶體。這些粉末也具有一些優點，例如更準確的化學計量比和更低的缺陷態密度。本文列舉了目前主流的預合成鈣鈦礦粉末的技術，概述了預合成鈣鈦礦粉末的進展與挑戰，以及最新的合成方法。

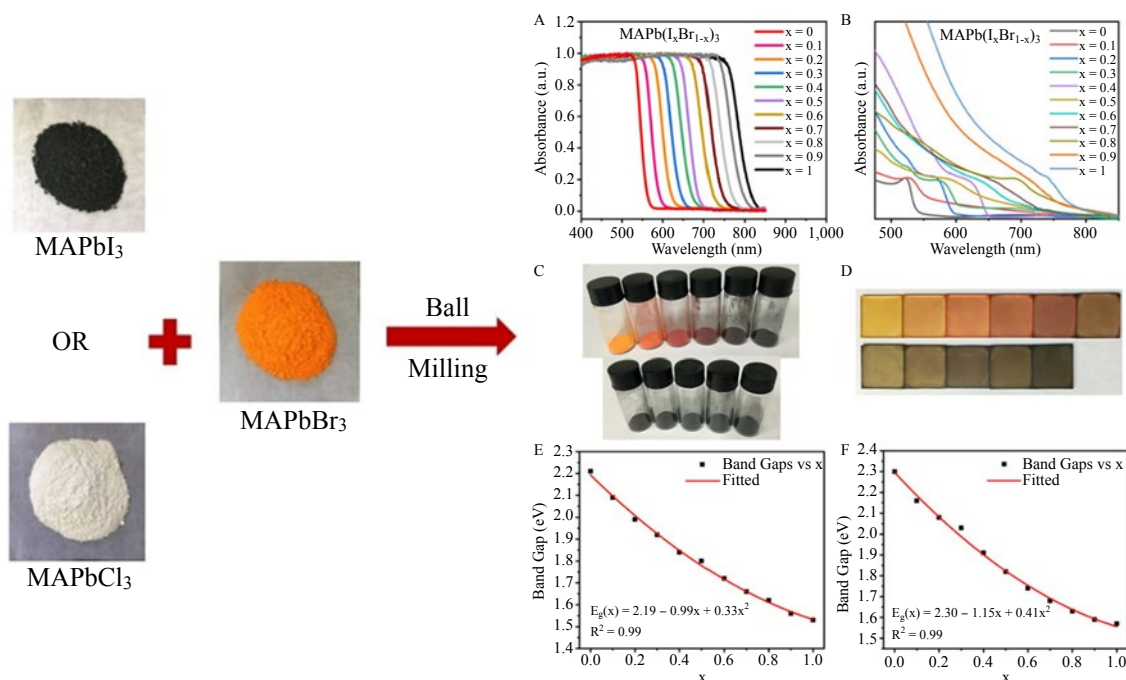
機械化學合成法

機械化學合成法(Mechanochemical Synthesis; MCS)是能夠合成鈣鈦礦最簡單的方法，藉由將反應物粉末按所需的化學計量法稱重，並與研磨球一起倒入研磨罐中，使用球磨機壓碎反應物，從而通過衝擊和摩擦提供反應能，便能夠簡單獲得預合成的鈣鈦礦粉末。其優點是一種無溶劑的合成方法，因此不存在前驅體材料的溶解度限制，適合大批量生產，可以輕易地達到公斤等級的規模，然而該方法在化學劑量上仍會存在差異。

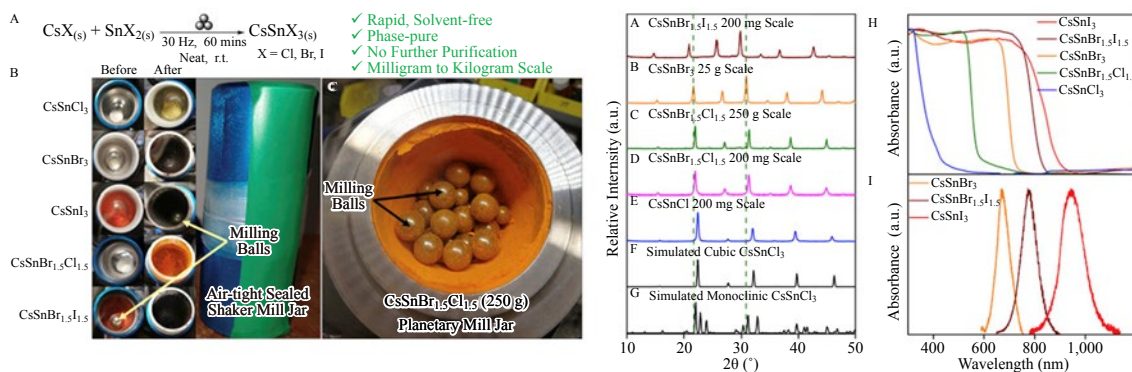
例如Sheng Tang團隊利用機械化學合成成功實現甲胺系統的鈣鈦礦合成，並且藉由不同鹵素的OIHPs粉體混合研磨，造成鹵素替換使其能隙能夠在1.53 eV~2.95 eV之間調整。機械化學合成法由於過程中不需要溶劑的參與，因此能夠有效抑制因為溴鹽及碘鹽之間溶解度差異所導致的相偏析問題⁽²⁾，見圖一。

機械化學合成法的另一個優勢是能夠合成對空氣較為敏感的鈣鈦礦組成，例如錫基鈣鈦礦。Zonghan Hong等人利用機械化學合成法，克服了基於溶液的合成問題，成功製備了「公斤級」單一鹵化物鈣鈦礦 CsSnX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)及其他混合鹵化物鈣鈦礦。其中亞穩態高溫相，如立方相 CsSnCl_3 、立方相 CsPbI_3 和三方晶系的 FAPbI_3 在一般環境溫度和壓力下，無需合成後加工即可獲得⁽³⁾，見圖二。

為了減少機械化學合成法中因為秤重或是純度的關係所導致的化學計量差異，



▲圖一 MAPbX₃鈣鈦礦粉末機械化學合成法 (彩圖請見材料世界網)



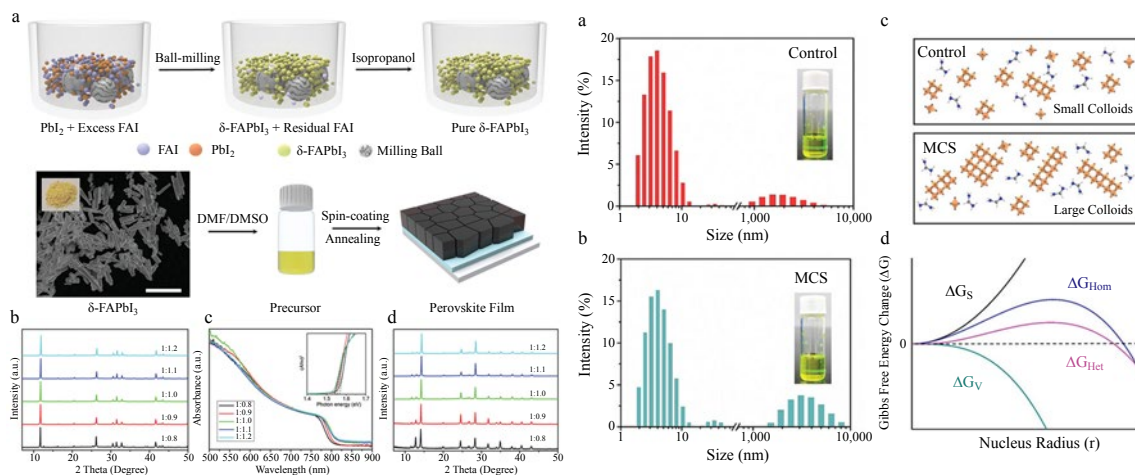
▲圖二 CsSnX₃鈣鈦礦粉末機械化學合成法 (彩圖請見材料世界網)

Yuzhuo Zhang等人提出了一種溶劑輔助的機械化學合成法。藉由讓有機陽離子鹽 (CsX、FAI或MAX) 過量，使PbI₂成為限定試劑，在經過球磨後，殘留的FAI使用異丙醇(IPA)溶解並帶離系統。由於PbI₂在異

丙醇的溶解度極低，藉由這種方法，便可以進一步純化δ-FAPbI₃粉末⁽⁴⁾，見圖三。

反溶劑共沉澱法/反溶劑擴散法

除了機械化學合成法外，反溶劑(Anti-



▲圖三 FAPbI₃鈣鈦礦粉末溶劑後處理機械化學合成法 (彩圖請見材料世界網)

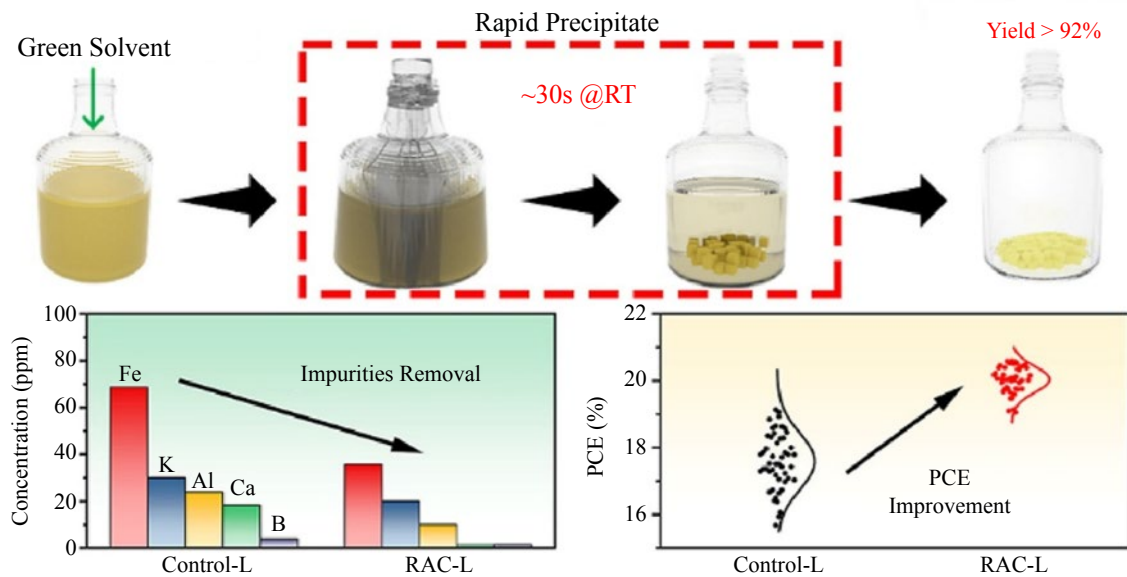
Solvent)共沉澱法(Co-precipitation)也是常見的合成方法之一。首先，將反應物粉末按所需的化學計量法稱重並溶於鈣鈦礦的良溶劑(Good Solvent)中，如：二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基甲磺(DMSO)、 γ -丁內酯(GBL)等。後續，再將反溶劑引入原溶劑系統，藉由降低原溶劑的溶解度使溶質(意即鈣鈦礦)因過飽和(Supersaturation)而析出。該方法的優點是使用的前驅反應物的純度不需要很高，在後續反溶劑清洗的過程中能夠大幅降低反應物中不純物(如：Fe、K、Al等)的含量。然而，反溶劑法由於需要使用到較多的有機溶劑，因此在較大規模的合成系統中所產生的廢液，可能會衍生出後續的處理成本問題。

Mengjie Sun等人研究出一種快速反溶劑輔助結晶(Rapid Antisolvent-assisted Crystallization; RAC)方法，該方法可從低純度和廉價的PbI₂ (98%)中快速獲得高純度的鈣鈦礦粉末。首先將MAI及PbI₂溶於2-

甲氧基乙醇中，使用乙酸甲酯或乙酸乙酯作為反溶劑，即可快速析出MAPbI₃粉末。透過RAC方法合成，結果發現，含量最高的雜質鐵含量幾乎從68.7 ppm減半到35.8 ppm。同時，其他主要雜質元素的含量減少了0.5~14倍，表明反溶劑輔助結晶是減少雜質的有效方法，該團隊也將快速反溶劑輔助結晶法應用至FAPbI₃及MAPbBr₃的系統中，也獲得類似的結果⁽⁵⁾，見圖四。

反溶劑擴散法是基於反溶劑法的鈣鈦礦晶體合成方式，其中適當的反溶劑蒸氣緩慢擴散到含有晶體前驅體的溶液中，逐漸降低溶劑系統的溶解度，藉由過飽和而誘發鈣鈦礦的結晶生長。由於擴散及結晶速度緩慢，利用這種方法所產生的鈣鈦礦具有極佳的品質(無裂紋、光滑的表面、形狀良好的邊界和清晰的整體透明度)，非常適合用於分析鈣鈦礦本徵特性，或是光學應用中(例如：雷射晶體、光傳感器等)。

Dong Shi等人報導了一種基於反溶劑



▲圖四 MAPbI₃鈣鈦礦粉末反溶劑輔助結晶法

蒸汽輔助結晶技術生長高品質鈣鈦礦晶體的方法，利用此法，該團隊成功生長出高品質、體積超過100立方毫米的MAPbX₃單晶。此法首先使用對MAX和PbX₂兩種前驅體具有高溶解度的DMF或GBL當作溶劑，並取用和前驅體完全不溶的DCM作為擴散反溶劑。相較於傳統使用醇類作為擴散反溶劑，有機鹵鹽仍具有一定溶解度，二氯甲烷可以確保鈣鈦礦晶體生長過程中，不會因為溶劑-溶質氫鍵相互作用，導致長程有序的結構被破壞⁽⁶⁾，見圖五。

逆溫結晶法

逆溫結晶(Inverse Temperature Crystallization; ITC)法是溶劑合成法的另外一個分支，首先將反應物粉末按所需的化學計量法稱重，並溶於鈣鈦礦的良溶劑中，使用

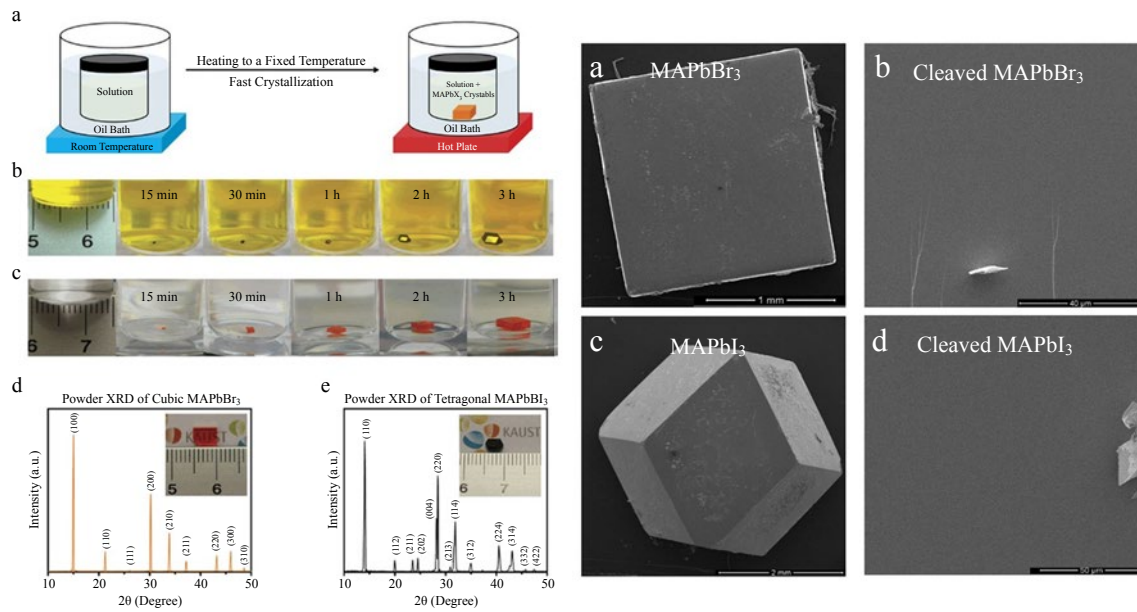
最廣泛的溶劑是GBL、DMF和DMSO，利用在不同溫度下鈣鈦礦對溶劑溶解度的差異，藉由升溫及降溫，析出鈣鈦礦的晶體或是粉末。該方法的特色是無需引入反溶劑，有機溶劑的使用量較反溶劑法少，也可以用於生長高品質鈣鈦礦晶體，並且相較於反溶劑蒸汽輔助結晶法，逆溫結晶法所花費的時間可以大幅縮短。

Makhsud I. Saidaminov等人利用鈣鈦礦在DMF及GBL中逆向溶解度現象所開發的逆溫結晶技術，可獲得高品質的MAPbBr₃和MAPbI₃。其生長速率比以前研發的方法快一個數量級，並且透過X射線衍射分析，發現利用該方法生長的晶體與使用反溶劑蒸汽輔助結晶的單晶圖譜匹配良好。此外，透過分析晶體的掃描電子顯微鏡圖像，也顯示出透過逆溫結晶技術生長的晶

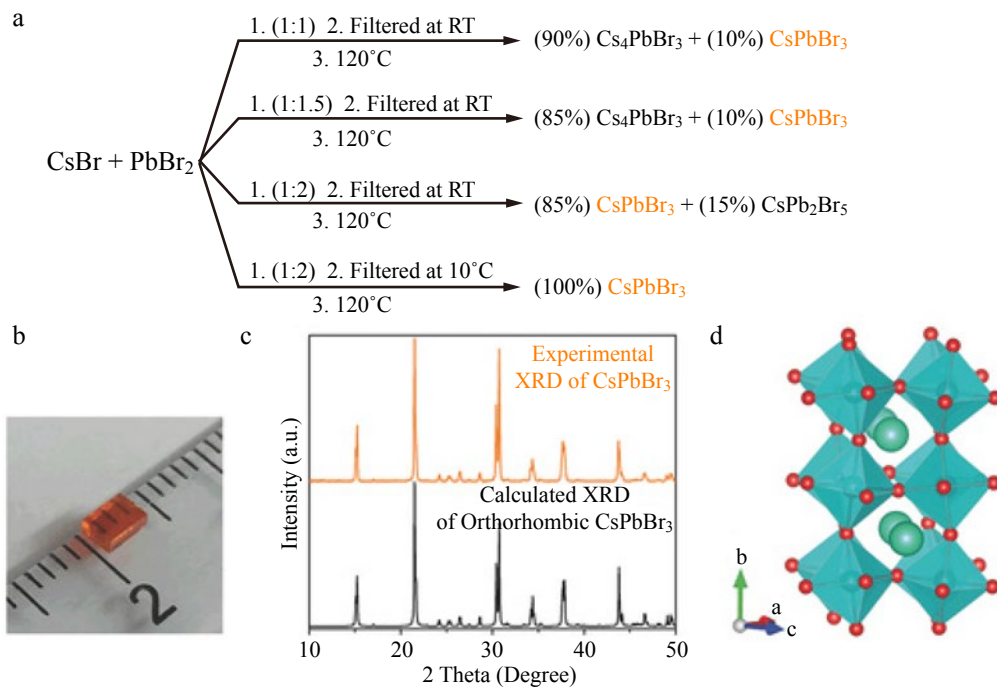


Saidaminov等人針對CsBr-PbBr₂逆溫結晶法進行了系統性的研究，透過控制前驅物的比例以及過濾溫度，成功實現單一立方相的CsPbBr₃合成⁽⁸⁾，見圖七。

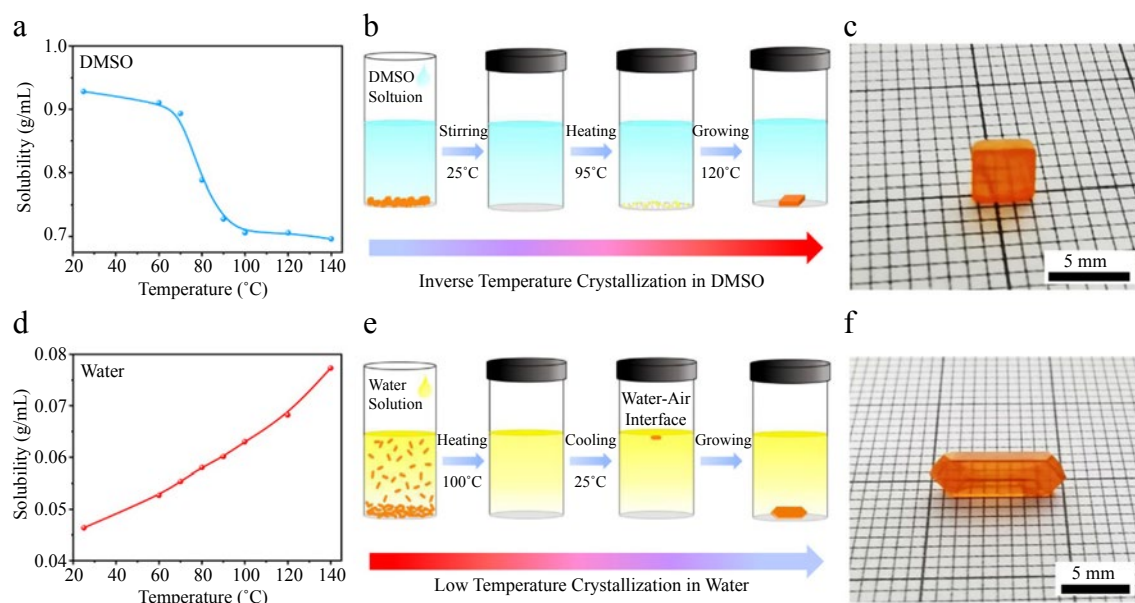
使用水作為鈣鈦礦合成的溶劑除了可以利用其極性、氫鍵能力、室溫下的低揮發性的特點外，最大的特點是相較於其他有機溶劑更加環保。水基預合成鈣鈦礦粉末技術是近年來出現的全新方法，在鈣鈦礦微晶合成中使用水作為溶劑卻非常困難。要解決鈣鈦礦材料在水溶劑環境下的問題，首先需要克服的是鈣鈦礦材料的溶解度問題。此外，在水溶劑環境下其中的



▲圖六 MAPbX₃鈣鈦礦晶體逆溫結晶法



▲圖七 CsPbBr₃鈣鈦礦晶體逆溫結晶法



▲圖八 CsPbBr₃鈣鈦礦晶體逆溫結晶法

鉛離子，容易產生鉛的氧化物或是氫氧化物，將上述兩個問題解決後，才有機會在水溶劑環境下合成鈣鈦礦材料。

Jiali Peng團隊開發了一種降溫結晶策略來生長CsPbBr₃鈣鈦礦單晶，該團隊發現在以氫溴酸溶劑體系中，鈣鈦礦的溶解度表現與一般的逆溫結晶法所使用的溶劑不一樣，在高溫時溶解度較高，而在低溫時溶解度低。利用這個特性，該團隊成功製備了高純度的CsPbBr₃鈣鈦礦單晶，此外，相較於逆溫結晶法，使用氫溴酸體系可以在CsBr:PbBr₂為1:1時獲得單一立方相的CsPbBr₃鈣鈦礦單晶，無須額外對前驅物的莫爾數比進行調整。該團隊進一步發現，在DMSO和水中生長的單晶在大氣環境(25°C, 0%RH)中，具有不同的穩定性。相較於DMSO系統生長的單晶在大氣下容易形成

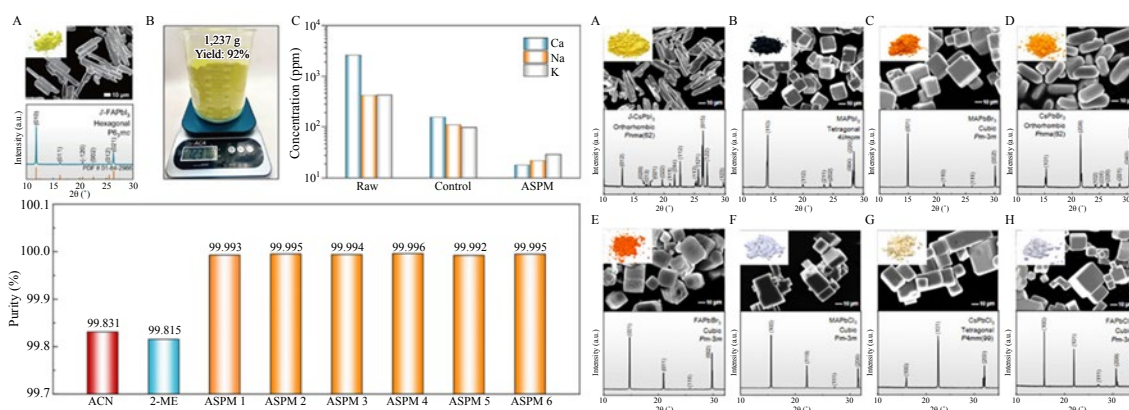
DMSO與碘化鉛錯合物的白色顆粒，在氫溴酸溶劑體系中合成的鈣鈦礦則無類似情況⁽⁹⁾，見圖八。

Peide Zhu等人基於氫鹵酸(HI、HBr、HCl)水溶劑系統，開發了水相合成鈣鈦礦微晶技術(Aqueous-synthesized Perovskite Microcrystal; ASPM)。該團隊首先針對FAI、PbI₂與FAPbI₃，在氫碘酸不同濃度下的溶解度關連性進行分析，發現FAI及PbI₂在高濃度的氫碘酸環境下，相較於FAPbI₃具有較高的溶解度，表明了該系統具有合成FAPbI₃的潛力，經過進一步的優化，確定了PbAc₂:FAAc:HI最佳摩爾比為1:1.2:3.2，成功實現了「公斤級」的規模化生產。該團隊進一步將該技術拓展到CsPbX₃、MAPbX₃、FAPbX₃系統中，也成功實現了各種鈣鈦礦微晶的合成。除了鈣



▼表一 各種鈣鈦礦預合成技術總結

	機械化學合成法	反溶劑結晶法	逆溫結晶法	水基合成法
有機溶劑	極少	大量	少	中量
合成時間	中	短/長	中	長
鈣鈦礦純度	低	中	高	極高
規模化難易度	易	不易	中	易



▲圖九 鈣鈦礦水相合成微晶技術 (彩圖請見材料世界網)

鈦礦材料的可拓展性外，該團隊發現基於水溶劑系統合成的鈣鈦礦微晶，相較於逆溫結晶法（溶劑為2ME或ACN），鈣鈦礦的純度提升了兩個數量級(ACN: 99.831%, 2ME: 99.815%, ASPM: 99.995%)，顯示出以水溶劑系統作為鈣鈦礦微晶合成環境的獨特優勢⁽¹⁰⁾，見圖九。

總 結

預合成鈣鈦礦微晶技術解決了傳統鈣鈦礦太陽電池前驅體製程中化學計量不準與重複性差的問題。過去採用 PbI_2 與有機鹽的溶液混合法雖然簡單，但常因材料純度與混合均勻性問題，導致電池效率不穩。

預合成鈣鈦礦粉末技術成為突破瓶頸的關鍵，透過合成結晶良好且組成穩定的粉體，能有效促進膜層的有序成長並降低缺陷。

隨著研究的深入和技術的創新，鈣鈦礦微晶技術也有了長足的進步，包括機械化學合成法、反溶劑結晶法、逆溫結晶法與最新的水基合成法，如表一所示。機械化學法不需溶劑，適合大規模製備，但在化學計量控制上需改良；反溶劑法可有效純化粉體，但溶劑廢液處理具挑戰；逆溫結晶法則能快速獲得高品質單晶；而水基合成法則結合環保、安全與高純度等優勢，尤其透過酸性水溶液控制反應環境，合成高品質的



FAPbI₃、CsPbBr₃等微晶，甚至達到公斤級規模，展現強大潛力。從長遠來看，水基預合成技術可能成為鈣鈦礦太陽電池製造中的關鍵核心技術，不僅解決再現性與環保問題，還可望與噴塗、刮塗等印刷製程整合，進一步推動低成本、高效率鈣鈦礦模組的大規模商業化，為新一代綠能材料打下堅實基礎。☞

誌謝

承蒙經濟部能源署研究計畫（契約編號114-S0102）支持，謹此致謝。

參考文獻

1. Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL. Accessed: Jun. 17, 2025. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>.
2. S. Tang et al., Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of a Systematic Series of Pure-Phase Mixed-Halide Perovskites MAPb(I_xBr_{1-x})₃ and MAPb(Br_xCl_{1-x})₃ for Continuous Composition and Band-Gap Tuning, *ChemPlusChem*, vol. 85, no. 1, pp. 240-246, 2020, doi: 10.1002/cplu.201900723.
3. Z. Hong et al., Completely Solvent-free Protocols to Access Phase-Pure, Metastable Metal Halide Perovskites and Functional Photodetectors from the Precursor Salts, *iScience*, vol. 16, pp. 312-325, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.isci.2019.05.042.
4. Mechanochemistry Advances High-Performance Perovskite Solar Cells - Zhang - 2022 - *Advanced Materials* - Wiley Online Library. Accessed: Jun. 17, 2025. [Online]. Available: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202107420>.
5. M. Sun, Y. Zheng, Y. Shi, G. Zhang, Q. Li, and Y. Shao, Superfast crystalline powder synthetic strategy toward scale-up of perovskite solar cells, *Materials Today Energy*, vol. 27, p. 101049, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.mtener.2022.101049.
6. D. Shi et al., Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Science*, vol. 347, no. 6221, pp. 519-522, Jan. 2015, doi: 10.1126/science.aaa2725.
7. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization | *Nature Communications*. Accessed: Jun. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.nature.com/articles/ncomms8586?utm_source=wiley&getft_integrator=wiley.
8. Inorganic Lead Halide Perovskite Single Crystals: Phase-Selective Low-Temperature Growth, Carrier Transport Properties, and Self-Powered Photodetection - Saidaminov - 2017 - *Advanced Optical Materials* - Wiley Online Library. Accessed: Jun. 17, 2025. [Online]. Available: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adom.201600704>.
9. J. Peng et al., Crystallization of CsPbBr₃ single crystals in water for X-ray detection, *Nat Commun*, vol. 12, no. 1, p. 1531, Mar. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-21805-0.
10. P. Zhu et al., Aqueous synthesis of perovskite precursors for highly efficient perovskite solar cells, *Science*, vol. 383, no. 6682, pp. 524-531, Feb. 2024, doi: 10.1126/science.adj7081.