

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高中組 工程學(二)科

052412

「鈦」需要了，「啡」你不可-咖啡因對鈣鈦礦太陽能電池之主動層改質

學校名稱：桃園市立武陵高級中等學校

作者：  高二 劉映君  高二 陳禹禎	指導老師：  吳德鵬
---------------------------------	------------------

關鍵詞：鈣鈦礦太陽能電池、咖啡因、改質

# 摘要

隨著人類越來越重視綠色能源，太陽能的開發成為科學家積極發展的項目，而鈣鈦礦太陽能電池為近期最具有潛力的一種電池，其採用溶液塗佈的方式製造，製程相較於傳統矽晶太陽能電池簡單許多，但鈣鈦礦卻十分容易受環境影響而降解。而咖啡因作為一種生物鹼，能釋出電子填補鈣鈦礦層表面的正電缺陷，以增加電池效率及壽命。因此本研究希望透過在電池中加入咖啡因，提升電池的效率。在本研究中，我們將不同濃度的咖啡因或氯化咖啡因加入鈣鈦礦溶液，製作成太陽能電池，再對電池的各項光伏數值及鈣鈦礦表面狀況進行測量，以找出最能提升鈣鈦礦太陽能電池效率的咖啡因濃度，以及咖啡因氯化前後對電池影響之比較。

## 壹、前言

### 一、研究動機

近年來，人類為解決能源問題，正積極發展永續能源，太陽能更是許多人最關心和看好的能源，而在此期間，科學家們也開發出了多種不同半導體材料的太陽能電池，鈣鈦礦太陽能電池便是其中之一。在了解了鈣鈦礦太陽能電池的運作原理後，我們知道了雖然它製作方便，效率也不差，但存在大量缺陷的鈣鈦礦薄膜卻容易受環境影響而降解，因此，我們決定對鈣鈦礦層進行改質，希望藉此改善結構中的缺陷，同時提升電池之效率。

已知以路易斯鹼可以有效地填補鈣鈦礦中的離子缺陷，其是造成鈣鈦礦太陽能電池長時間穩定性不佳以及效率不如預期之主因，因此我們採用生活中常見的路易斯鹼材料—咖啡因—來進行鈣鈦礦層的改質，並希冀能以路易斯鹼的引入填補帶正電的離子缺陷:碘空位或是未鍵結的鉛離子，將不同濃度的咖啡因摻入鈣鈦礦溶液中再進行塗佈，並以在氮氣環境中熱退火的方式使鈣鈦礦由前驅溶液轉相為固態的結晶材料，最後觀察引入咖啡因對鈣鈦礦的晶體結構和效率會產生什麼影響。

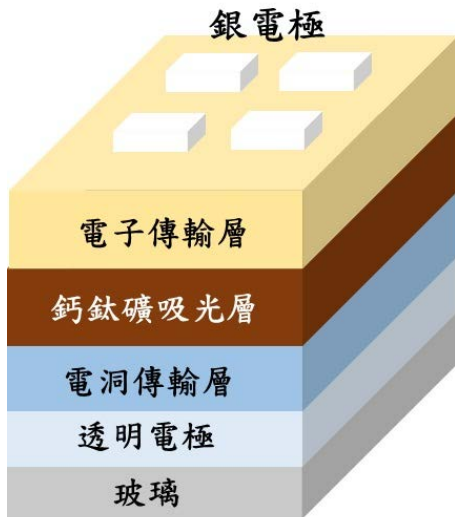
但由於添加咖啡因只能利用氮的孤對電子作為電子予體（Lewis base），只可用於鈣鈦礦層中帶正電的缺陷鈍化，若將其改質為兩性離子則有助於同時進行帶正、負電的缺陷鈍化。因此我們以咖啡音和過量鹽酸進行反應，得到氯化的咖啡因，並觀察在鈣鈦礦層中加入不同濃度的氯化咖啡因對鈣鈦礦電池的光伏表現會產生什麼影響。

## 二、簡介與原理

### （一）鈣鈦礦太陽能電池發展與介紹

鈣鈦礦太陽能電池為一種新型太陽能電池，它利用光的能量激發鈣鈦礦材料中價帶的電子，將其激發到導帶上形成電子-電洞對。而因為鈣鈦礦中電子電洞對的束縛能較低，因此在室溫的環境中，電子電洞對可以被視為是自由載子[1, 2]，這些帶著正電或是負電荷的自由載子:電子(帶負電)和電洞(帶正電)隨後分別依循太陽能電池中的電場方向遷移(帶負電的電子其遷移方向則與電場方向相反)，經電子傳輸層和電動傳輸層後被傳遞至兩個不同的電極移動，產生電流。

下圖一為鈣鈦礦太陽能電池的結構。我們本次實驗製作的電池為p-i-n（反式）的結構，即是以透明玻璃-透明電極-電洞傳輸層-鈣鈦礦層-電子傳輸層-銀電極的依順由下而上進行堆疊。圖二為實際的鈣鈦礦太陽能電池外觀。



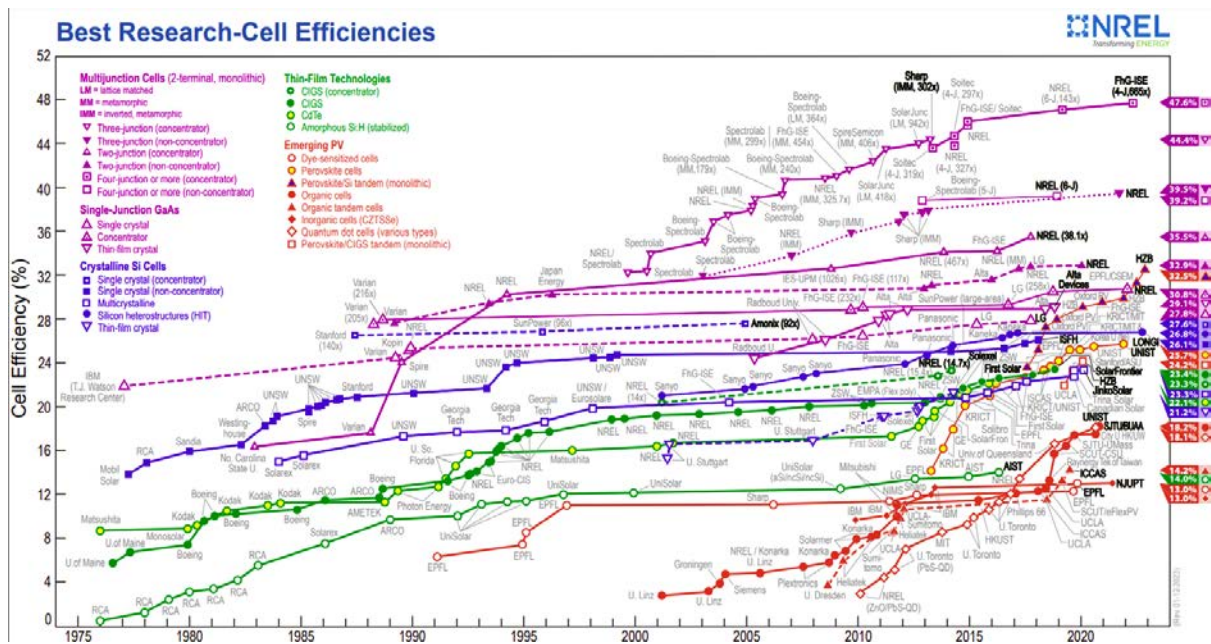
圖一、反式(p-i-n)鈣鈦礦太陽能電池元件結構。[3]



圖二、鈣鈦礦太陽能電池照片。

相較於矽晶太陽能電池，鈣鈦礦材料為一種生成能較低的材料，因此相較於矽晶太陽能電池(製程溫度  $<900^{\circ}\text{C}$ )，其可以在相對低溫( $>200^{\circ}\text{C}$ )的條件進行製程，使得太陽能電池的製造 得以大幅降低，而較低的生成能使得鈣鈦礦可以簡單的溶液製程方式進行元件的製作，不像矽晶電池一樣需要高溫真空的製作環境下進行長晶以及雜質的布植[4]，此優點大幅的降低了鈣鈦礦太陽能電池的製程成本以及設備限制。

此外，自 2009 年鈣鈦礦太陽能電池開始發展以來，其效率快速提升，現今已可以達到 25%以上，甚至超過某些商業化的矽晶太陽能電池。下圖三為美國再生能源實驗室針對各類研究型太陽能電池最高光電轉換效率的認證效率趨勢圖。由圖可知，鈣鈦礦太陽能電池自 2012 年的 14%，已大幅提升至現今的 25.7%[5]，其光電轉換效率於短短的十多年間已超越發展超過數十年的矽晶太陽能電池，是相當具發展潛力的光伏材料。



圖三、美國再生能源實驗室針對各類太陽能電池的認證效率的最高光電池轉換效率趨勢圖。(圖中外橘內黃的資料點為鈣鈦礦太陽能電池)[5]

然而，鈣鈦礦薄膜很容易受濕氣和高溫等環境影響而產生降解，導致效率下降。而其原因可以歸咎於缺陷的存在，缺陷對於帶電載子而言可視為一位能阱，而載子在傳遞的過程經過位能阱時會被其限制於其中，此外，缺陷對於氣體分子亦是容易使之物理吸附的活性位點，而所吸附之氣體分子會接收鈣鈦礦受光激發所產生的電子電洞對，進而產生自由基，由於自由基的高反應性，使得其容易與鈣鈦礦材料進行氧化還原反應，並裂化鈣鈦礦材料之結構。

此外，鈣鈦礦太陽能電池於大氣中的可靠度問題是目前需要積極被克服的議題，因為鈣鈦礦材料本身對於缺陷的耐受性高，因此於較低的溫度下進行製程可以獲得優異的結晶性以及光伏特性，然若要更進一步提升鈣鈦礦材料的光伏穩定性，適度的缺陷填補策略可以大大提升其穩定性以及光伏效率。

## (二) 鈣鈦礦太陽能電池的結構與原理介紹

鈣鈦礦太陽能電池，可分為順式以及反式的結構，主要的差別在於太陽能電池堆疊的順序，以反式鈣鈦礦太陽能電池為例其結構由:導電玻璃/電動傳輸層材料/鈣鈦礦吸光層/電子傳輸層/金屬電極所構成，而順式太陽能電池則是將電子傳輸層與電動傳輸層位置交換形成相反的元件結構，而本研究以製程較簡單的反式元件結構為主，並以此探討咖啡因再摻入鈣鈦礦後對於太陽能電池的影響以下為反式鈣鈦礦太陽能電池的元件構造。

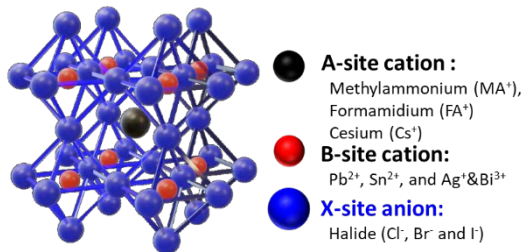
### (三) 電洞傳輸層

電洞傳輸層以 p 型半導體為主，作為本次研究採用氧化鎳 (NiO) 作為電洞傳輸層，電洞傳輸層的主要作用為利用較淺的導帶位置阻擋鈣鈦礦中電子的傳遞，並利用其較高的價帶位置自主動層傳遞電洞至陽極，並阻擋電子。

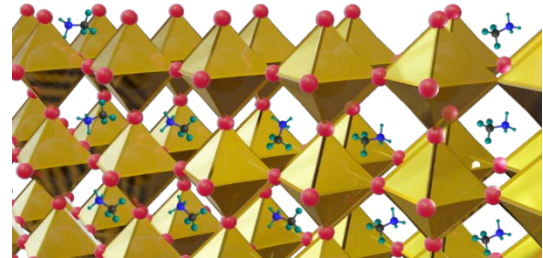
### (四) 鈣鈦礦層

鈣鈦礦原本是指鈣與鈦的氧化物  $\text{CaTiO}_3$  (結構可表示為  $\text{ABX}_3$ )，因為有機金屬鹵化物的結構與鈣鈦礦  $\text{ABX}_3$  堆疊的結構相似，所以以鈣鈦礦統稱此類有機無機混摻的新穎化合物。其結構如圖四所示，其中 A-site、B-site 以及 X-site 分別可以填入相對應的陽離子以及鹵素陰離子，而因為其特殊的材料結構以及組成，使得其具有優異的雙極載子擴散能力，因此非常適合作為太陽能電池中的光吸收層材料，而本研究所使用的鈣鈦礦結構為最典型的甲基胺鉛碘鈣鈦礦 (methyl ammonium lead triiodide,  $\text{MAPbI}_3$ )，其具有優異的光吸收特性，吸收光子後，在室溫下可以很快地分離成電子與電洞，因此，其具有優異的光伏特性。而其中之離子缺陷主要可分為未鍵結之離子、離子空位以及晶體結構上的懸浮鍵

結，其中，以甲基胺鉛碘鈣鈦礦為例，其最主要影響其光電轉換效率與其長時間穩定性之缺陷為：碘離子缺陷(包含未鍵結碘離子以及帶正電之懸浮鍵結)[6]，如圖五所示。



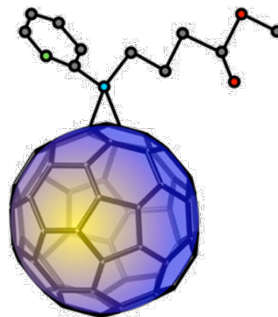
圖四、鈣鈦礦分子結構。[7]



圖五、結晶鈣鈦礦材料末端未鍵結離子以及表面懸浮鍵結(dangling bond)。[7]

#### (五) 電子傳輸層

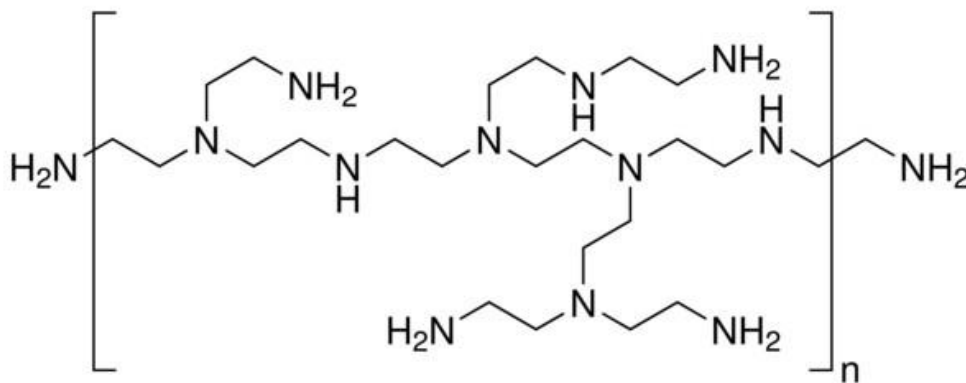
接下來是電子傳輸層。我們本次研究是以富勒希衍生物([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester, PC<sub>61</sub>BM)作為電子傳輸層，因兩側不對稱之分子結構，使其具有優異的電子親和力，其分子結構如圖六所示。電子傳輸層的主要作用為促進電子傳輸並利用其較深之價帶位置阻止電洞的傳遞，引導電子電洞的分離與傳遞，而若無電子傳輸層，電池效率則會因為電子電洞的再結合而大幅降低。



圖六、富勒希衍生物(PC<sub>61</sub>BM)之分子結構。[8]

## (六) 功函數修飾層

功函數修飾層的材料為 PEI (全名為 Polyethylenimine, 分枝狀聚乙炔亞胺), 圖六為 PEI 的分子結構。PEI 在電池中有助於平衡電子傳輸層與陰極之間的功函數差異, 如此可以減少兩材料於接觸時(電子傳輸層與銀電極)所產生的能階差異, 使電子傳輸層與銀電及之間以歐姆接觸的方式相互接觸, 使得電子得以藉此由電子傳輸層順利傳遞至銀電極, 並提升電池的短路電流及填充因子。

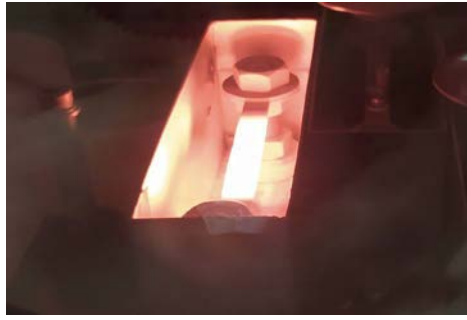


圖七、聚乙炔亞胺(PEI)分子結構。[9]

## (七) 銀電極

在金屬電極以及型半導體的界面, 若要讓半導體上的載子順利傳遞至金屬電極上, 界面必須要形成歐姆接觸, 才能使帶電載子通過較少的能障傳遞至金屬電極上, 因此, 為形成歐姆接觸, 本研究的金屬電極挑選功函數較低的銀作為與電子傳輸層側的金屬電極。為將電極沉積於電子傳輸層之上, 我們使用熱蒸鍍的方式來製備銀電極, 蒸鍍機利用高溫、低壓使銀銨昇華氣化, 並以電流方式控制鎢舟的加熱功率, 藉此控制沉積速率, 再以金屬柵(metal mask)定義出所需之工作面積, 使銀電極均勻地沉積於電子傳輸層之上, 形成一厚度約 100 奈米的銀電極, 圖八為蒸鍍機在運作時的內部情形。

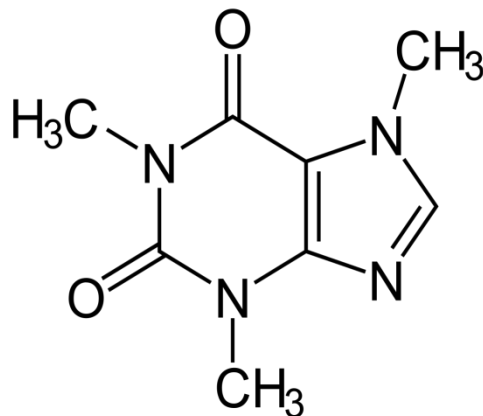




圖八、蒸鍍機運作時內部情形。

#### (八) 咖啡因

咖啡因主要萃取自咖啡樹、茶樹等植物的果實或葉片中，為生活中十分常見的物質，咖啡因為一種黃嘌呤生物鹼，在氧以及氮原子上的孤對電子，在鈣鈦礦中可作為路易士鹼，填補鈣鈦礦表面未配位之  $\text{Pb}^{2+}$  以及  $\text{MA}^+$  帶正電的缺陷位置，咖啡因之結構如圖九所示。



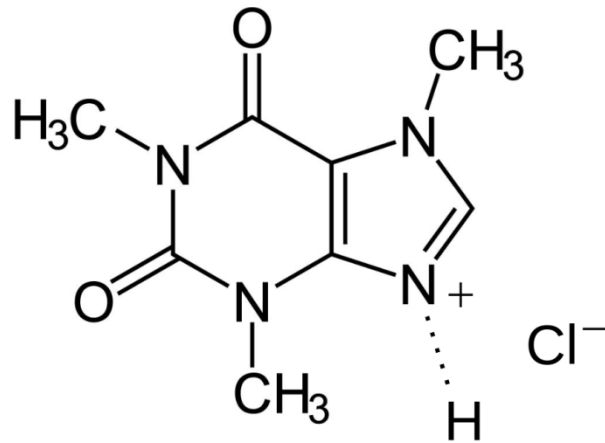
圖九、咖啡因分子結構。[10]

#### (九) 氯化咖啡因

我們將咖啡因與鹽酸進行反應後，得到氯化的咖啡因，反應式如下：



在鈣鈦礦鈦層中，氯化後的咖啡因可同時以  $\text{Cl}^-$  填補負電缺陷，及利用咖啡因中與  $\text{HCl}$  結合後的  $\text{N}^+$  填補正電缺陷。圖十為改質後的咖啡因結構式。



圖十、氯化後之咖啡因

### 三、研究目的

- (一) 以生活中常見的路易斯鹼作為鈣鈦礦中缺陷填補的分子，觀察在鈣鈦礦中加入不同濃度的咖啡因對鈣鈦礦太陽能電池效率之影響。
- (二) 觀察鈣鈦礦中加入不同濃度咖啡因對鈣鈦礦太陽能電池結構及平整度之影響。
- (三) 觀察將咖啡因和鹽酸反應後加入鈣鈦礦中對電池的影響。

## 貳、研究設備及器材

### 一、設備、器材：

表二為本次研究中製備鈣鈦礦太陽能電池所使用的各項設備，包含檢測薄膜晶體結構、分子結構、薄膜品質以及太陽能電池光伏特性的儀器名稱及其型號。

儀器名稱	製造商(型號)
超音波清洗機(Ultrasonic Cleaner)	Lissome(LS-300H)
紫外光臭氧處理機(UV-Ozone) (圖十一)	STAREK Scientific Co., Ltd(LAST0001-020)
旋轉塗佈機(Spin Coater) (圖十二)	Laurell (WS-400A)

手套箱(Glove Box) (圖十三)		MBRAUN
蒸鍍機 (圖十四) Vacuum Evaporator System)	(High	高敦
太陽光模擬器(Solar Simulator)		YAMASHITA DENSO (YCSS-50)
萬用電表 (SourceMeter)		Keithley 2400
X 光射線繞射儀 (X-Ray Diffractometer)		Rikagu (SmartLab)
傅立葉轉換進紅外光譜 (FT-IR spectroscopy)		Jasco (Model 6600)
原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope)		Bruker (Bruner Multimode2-U-NSV)
凱爾文原子力探針顯微鏡 (Kelvin Probe Force Microscope)		Bruker (Bruner Multimode2-U-NSV)

表二、各項設備及器材之名稱及型號



圖十一、紫外光臭氧處理機。



圖十二、旋轉塗布機。



圖十三、手套箱。



圖十四、蒸鍍機。

二、藥品：

藥品名稱	化學式	純度	製造商
碳酸鈉 (Sodium carbonate)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	99%	Alfa Aesar
硫酸鈉 (Sodium sulfate)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	99%	Alfa Aesar
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	99%	ACROS
乙醇 (Ethyl alcohol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.5%	Shimakyu's Pure. Chemicals
碘化鉛 (lead iodide)	$\text{PbI}_2$	99.9985%	Alfa Aesar
甲基碘化胺 (Methyl ammonium iodide)	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	99%	FMPV

乙醇胺 (Ethanolamine)	$C_2H_7NO$	99%	ACROS
醋酸鎳 (Nickel acetate tetrahydrate)	$Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	99%	SHOWA
二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide)	$(CH_3)_2SO$	$\geq 99.9\%$	ECHO
$\gamma$ -丁內酯 ( $\gamma$ -butyrolactone)	$C_4H_6O_2$	99+%	ACROS
氯苯 (Chlorobenzene)	$C_6H_5Cl$	99.8%	ACROS
銀錠 (Silver)	Ag	99.995%	昇美達
富勒烯衍生物 ([6,6]-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester)	-	>99%	Solenne
氯化乙基噻吩 (Thiophene ethyl ammonium chloride)	$C_4H_5SC_2H_4NH_3Cl$	-	實驗室合成
咖啡因	$C_8H_{10}N_4O_2$	-	實驗室萃取
氯化咖啡因	$C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl$	-	實驗室合成

表三、本次實驗所使用之藥品的名稱、化學式、純度及製造商

## 參、研究過程與方法

本研究構想是利用咖啡因來填補鈣鈦礦中離子缺陷，並以此提升鈣鈦礦光伏特性，因此設計之實驗步驟為從日常生活中食品來萃取咖啡因，並將咖啡因摻入鈣鈦礦材料中，來填補結晶過程所產生的缺陷。因此本研究所用之咖啡因，原實驗設計是由咖啡豆中萃取，然以咖啡豆萃取後之產率過低，無法進行後續的物性、化性分析以及元件的製備，因此在查閱相關文獻後，發現在相同質量的紅茶茶葉中咖啡因的含量大約為咖啡豆之四倍，因此本實驗所使用的咖啡因以紅茶包以水萃取的方式蒐集，實驗詳細步驟如下所述。

### 一、咖啡因萃取步驟:

- (一) 將 10g 茶包鋪平放於燒杯中 250 mL 燒杯中。
- (二) 取 100 mL 水及 5g 碳酸鈉加入並置於加熱板上加熱，至沸騰後持溫 30 分鐘。
- (三) 將茶液取出再加入 10 mL 沸騰的水潤洗殘留於杯壁之茶液。
- (四) 於冰浴中冷卻茶液。
- (五) 將冷卻之茶液倒入分液漏斗中，並加入 50 mL 乙酸乙酯搖晃洩氣重複數次。
- (六) 將下層液移除保留上層液(乙酸乙酯)並倒入 5g 無水硫酸鈉靜置數分鐘去除殘留的水。
- (七) 以斜口漏斗與濾紙過濾蒐集之溶液。
- (八) 並將其轉移至單頸瓶中以減壓濃縮機去除乙酸乙酯。
- (九) 將正己烷倒入單頸瓶中並以布式漏斗過濾蒐集咖啡因。
- (十) 以正己烷沖洗濾紙上之咖啡因。
- (十一) 以刮勺刮下濾紙上之咖啡因置於真空烘箱中去除溶劑，至於手套箱中備用。

### 二、咖啡因改質步驟

- (一) 將 2g 咖啡因加入 20mL 鹽酸 (37nt%) 中。
- (二) 於 50 度的環境下攪拌 24 小時，待其完全溶解及反應。
- (三) 以真空及加熱 (50 度) 去除 HCl，並以 NaOH 捕捉。
- (四) 得到氯化後之咖啡因。

### 三、電池製作步驟

#### (一) 事前準備

1. 將  $100\text{ cm}^2$  的氟摻雜氧化銦玻璃以鑽石切割刀切格為  $2\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$  的大小。
2. 將切割後之導電玻璃依序以乙醇、丙酮以及異丙醇清洗，並以氣槍吹乾。
3. 將吹乾之導電玻璃以紫外光臭氧處理 20 分鐘，紫外光可以激發空氣中的氧分子，產生臭氧，臭氧即分解為氧氣與活性氧原子，氧原子與導電玻璃表面的所吸附的有機分子反應，形成易揮發的分子，離開物體表面，去除表面有機污染物，使導電玻璃有更好的塗布效果。

#### (二) 電洞傳輸層製備(NiO)

1. 秤取醋酸鎳 124.4 毫克與 7 毫升樣本瓶中。
2. 加入 1 毫升乙醇，放在磁力加熱攪拌器上加熱至  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ，並以攪拌子攪拌 20 分鐘待其完全溶解。
3. 加入適量乙醇胺，抑制醋酸鎳析出，並使 NiO 成膜更完整。
4. 以 0.22 微米的濾頭過濾前所配製的氧化鎳前驅溶液。
5. 取 60 微升溶液，用旋轉塗布機以 4000rpm 轉 20 秒，塗布在導電玻璃上。
6. 以棉花棒沾取溶劑，擦掉玻璃其中一邊邊緣 0.2-0.3 公分的 NiO 層，使下電極露出以便後續太陽能電池之量測。
7. 將玻璃放置加熱板上，以  $300\text{ }^\circ\text{C}$  退火 30 分鐘，使 NiO 成膜並結晶。

#### (三) [2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid (MeO-PACZ) (改質層)

1. 以 1mg/ml 溶在異丙醇中。
2. 取 60 微升溶液，用旋轉塗布機以 3000rpm 轉 20 秒，塗布在導電玻璃上。
3. 將電池置於加熱器上，加熱至  $100\text{ }^\circ\text{C}$  並加熱 10 分鐘。

#### (四) 鈣鈦礦 (MAPbI<sub>3</sub>)

1. 配置 1.5M 鈣鈦礦溶液：稱取 238.1 毫克之甲基碘化胺 (MAI)、691.5 毫克之碘化鉛 ( $\text{PbI}_2$ )，加入 0.5 毫升  $\gamma$ -丁內酯 (GBL) 和 0.5 毫升二甲基亞砜 (DMSO) 之溶劑待溶質完全溶解後完成前驅溶液的製備。
2. 加入咖啡因：將先前萃取出來的咖啡因加入鈣鈦礦溶液中，分別配制 0.00 mol.%、0.25 mol.%、0.50 mol.%、1.00 mol.%、2.00 mol.% 的鈣鈦礦-咖啡因溶液。
3. 塗布鈣鈦礦層：將已塗布完電動傳輸層材料之導電玻璃送進手套箱後，將玻璃置於旋轉塗布機上，後以微量滴管吸取鈣鈦礦溶液 70 微升，滴在電池上。隨後先以 1000 rpm 之轉速轉 10 秒，在以 5000 rpm 之轉速轉 20 秒，並在第 17 秒時滴上 100 微升的甲苯作為反溶劑，完成後將電池置於加熱器上，以 100 °C 加熱 10 分鐘，此時鈣鈦礦薄膜會由原先無色的透明薄膜慢慢轉變為深的咖啡色的薄膜。

#### (五) Thiophene ethyl ammonium chloride (TEACl) (改質層)

1. 加熱 TEACl，使之溫度維持在 70 °C。
2. 待剛加熱完的電池降溫。
3. 將電池置於旋轉塗布機上，後以微量滴管吸取 TEACl 溶液 50 微升，滴在電池上，再以 3000 rpm 之轉速轉 20 秒。完成後將電池置於加熱版上，以 70 °C 加熱 10 分鐘。

#### (六) [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC61BM) (電子傳輸層)

1. 待剛加熱完的電池降溫。
2. 將電池置於旋轉塗布機上，後以微量滴管吸取 PC61BM 溶液 50 微升，滴在電池上，再以 1000 rpm 之轉速轉 20 秒。

#### (七) Polyethylenimine (PEI) (功函數修飾層)

1. 將電池置於旋轉塗布機上，後以微量滴管吸取 PEI 溶液 50 微升，滴在電池上，再以 3000 rpm 之轉速轉 20 秒。

#### (八) 銀電極



1. 將電池擺好後貼在框架上，後送進蒸鍍機蒸鍍銀電極。圖二為電池製作完成後的外觀，電池表面有十二個小電極，邊緣還有一長條狀銀電極。

#### 四、太陽能電池的光電轉換效率量測

- (一) 以太陽光源模擬器上的夾子夾住電池邊緣銀電極的部份。
- (二) 調整電池位置，使太陽光源模擬器上的探針觸碰到銀電極。
- (三) 測量電池，電池的效率、FF、 $V_{OC}$ 、 $J_{SC}$  等各項數據會顯示在一旁的電腦螢幕上。

## 肆、研究結果

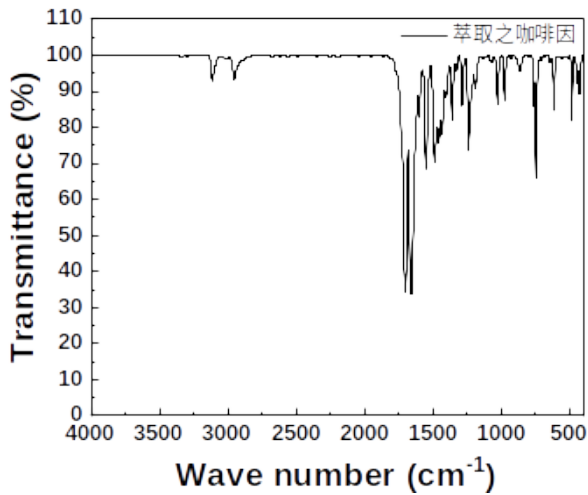
### 一、萃取咖啡因之鑑定

於討論咖啡因進入鈣鈦礦晶體對於元件光伏表現的影響之前，我們先針對我們萃取出來的咖啡因進行初步的結構鑑定，我們使用 FTIR 光譜來檢視萃取後之咖啡因是否含有特徵官能基。

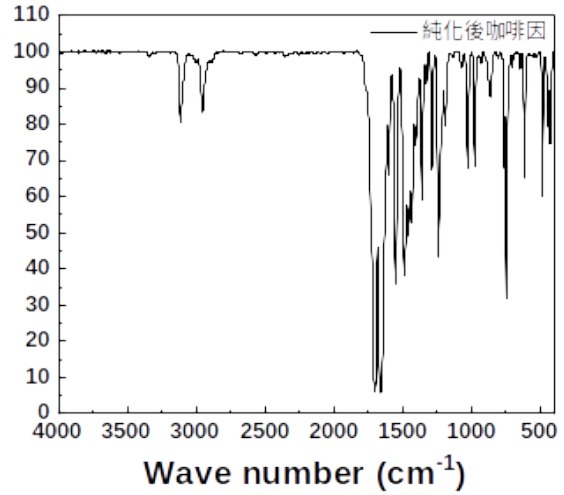
我們分別將氯化前後的咖啡因進行 FTIR 光譜鑑定，得到以下結果：

首先，圖十四為剛萃取之咖啡因，可能含有較多的雜質，因此我們嘗試以再結晶的方式純化咖啡因，圖十五為再結晶純化後咖啡因的 FTIR 光譜圖。而下表四為各鍵結及官能基與紅外線光譜關係對照表。觀察兩張 FTIR 光譜中吸收峰的位置並對照表格，可看到咖啡因結構中的各種鍵結包含：C—H 烷基、C=N 雙鍵、C=C 雙鍵、C=O 雙鍵、C—C 以及 C—N 鍵結，表四為咖啡因中所含鍵結的列表。而由二圖中可以發現幾乎無 O—H 的吸收峰，可知萃取出來的咖啡因中水分除去相當完全。

而比較圖十四合圖十五，可發現純化後的咖啡因各峰值皆比純化前要強，由此可知萃取純化後之咖啡因有較高的純度。

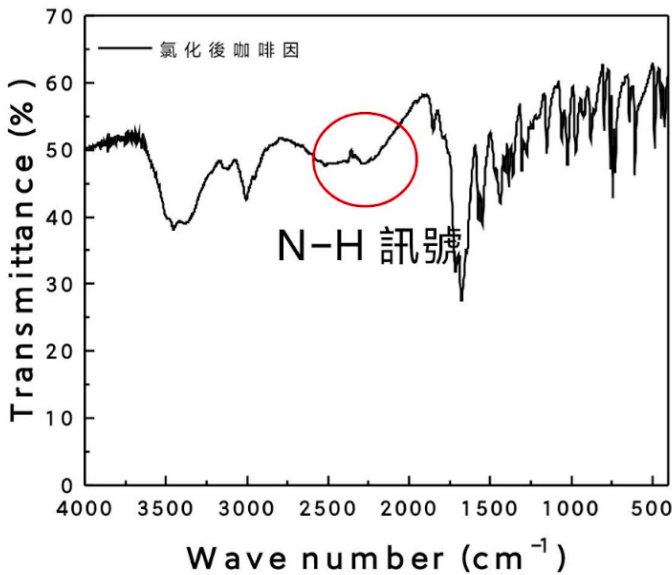


圖十五、未純化咖啡因的 FTIR 光譜。

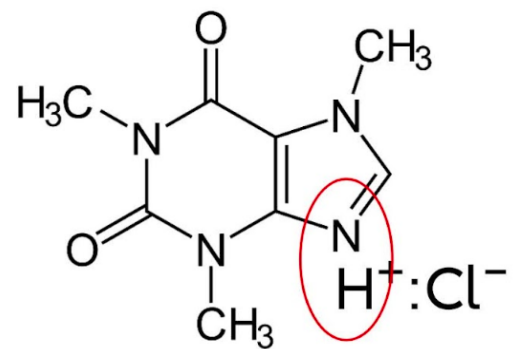


圖十六、純化後咖啡因的 FTIR 光譜。

而圖十七為氯化後之咖啡因，觀察圖十七可發現鑑定的結果不甚佳，穿透力較低外，潮解也較嚴重，不過還是能看到咖啡因中所含的各鍵結，及氯化後新出現的 N-H 鍵結。



咖啡因氯化後分子結構



圖十七、氯化後咖啡因之 FTIR 光譜

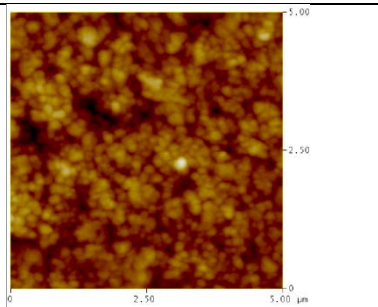
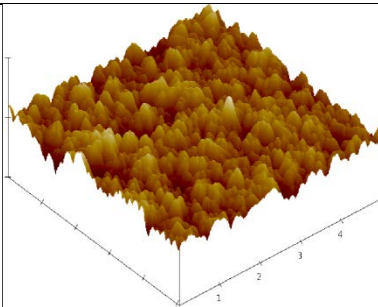
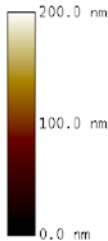
官能基	波數 (cm <sup>-1</sup> )	特性
O-H	3200~3500	強而廣
C-H	2850~3100	中偏強

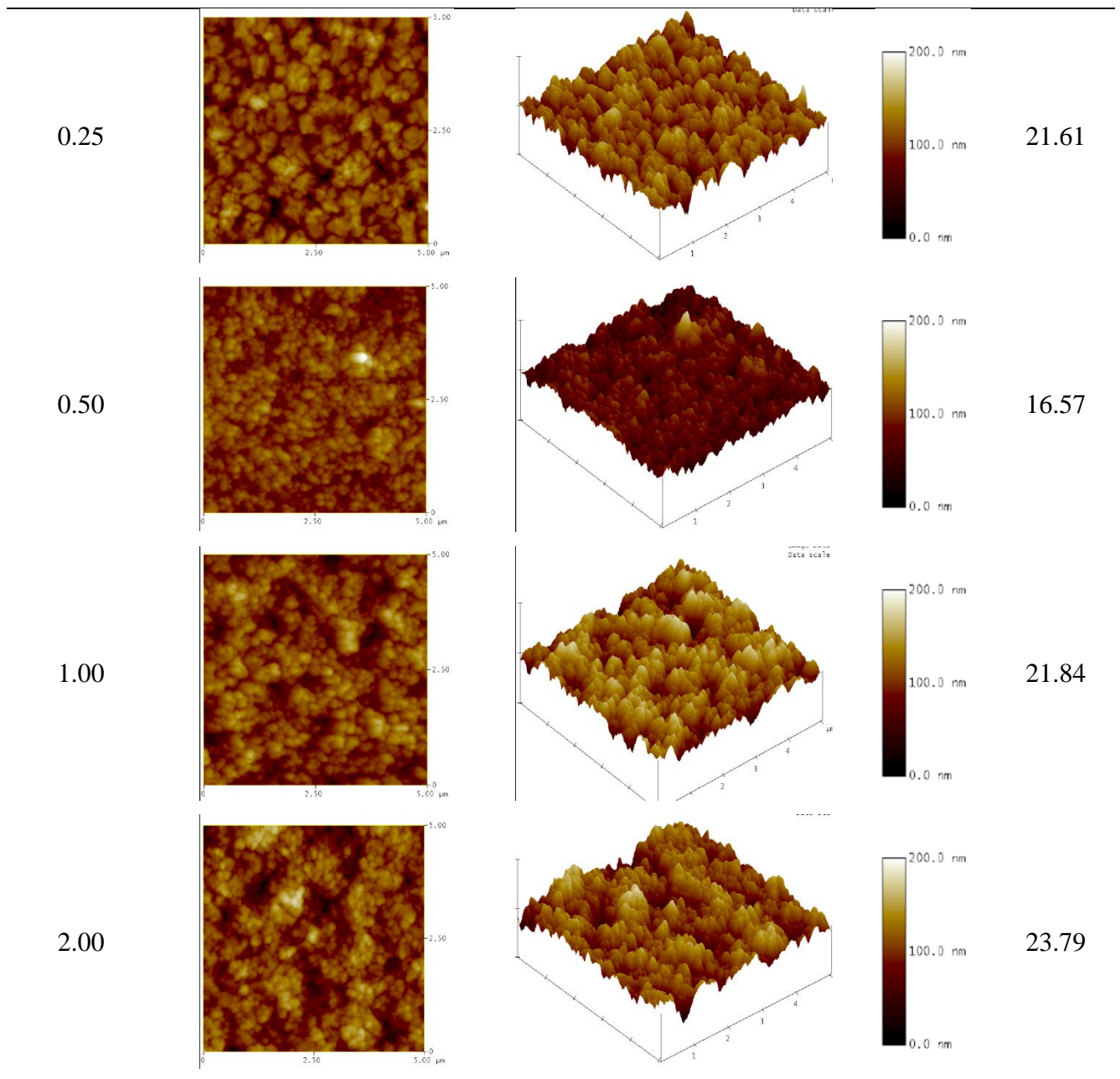
C=C	1600~1680	弱
C=O	1630~1800	強
C=N	1615~1710	強
C-N	1030~1230	中等
C-C	860、970、1020	弱
N-H	2400~3200	多重吸收峰

表四、近紅外光譜官能基種類與其對應的波數位置

## 二、鈣鈦礦摻入咖啡因後薄膜品質鑑定

鈣鈦礦表面平整度將決定後續堆疊材料:電子傳輸層、功函數修飾層以及金屬電極的堆疊狀況，愈平整的鈣鈦礦表面預期可以獲得堆疊更緻密的元件此有利於受激發後電子的傳遞，將含有不同濃度咖啡因的鈣鈦礦溶液塗布於玻璃基板上，並進行掃描，分別得到 2D 和 3D 的鈣鈦礦層表面狀況，並以此來觀察添加不同濃度的咖啡因對鈣鈦礦層平整度的影響。下表五為鈣鈦礦層表面的 2D 和 3D 狀況的顯微照片及其粗糙度 (Rms)，而圖片中的顏色越一致，粗糙度越低，代表該鈣鈦礦層的平整度越高。由表六可知，咖啡因濃度為 0.5% 的鈣鈦礦層之平整度最好。

咖啡因濃度(mol. %)	2D 表面結構	3D 表面結構	比例尺	方均根粗糙度 (Rms)
0.00				21.16

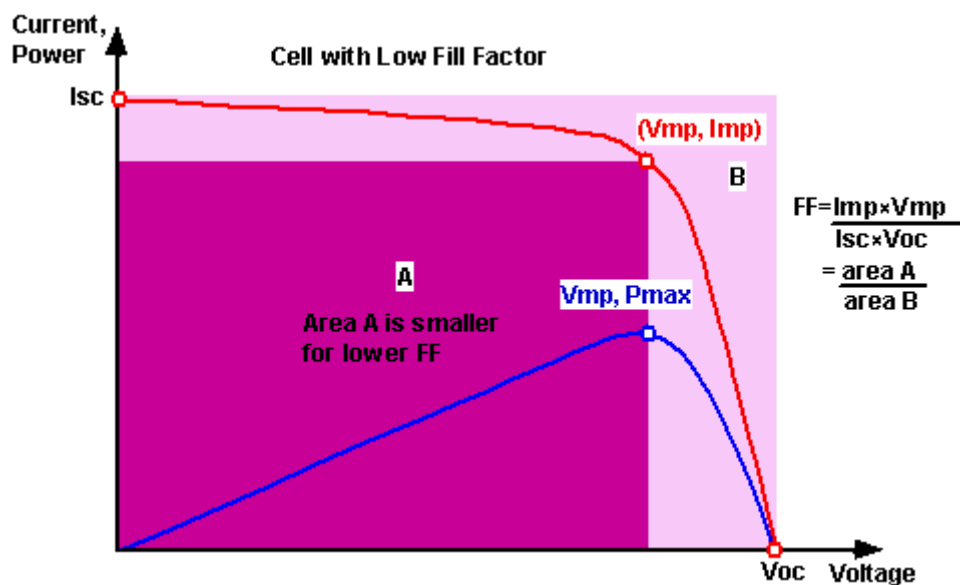


表六、鈣鈦礦薄膜的表面粗糙度

#### 四、鈣鈦礦摻雜咖啡因之太陽能電池光伏表現

下表七為添加不同咖啡因濃度的鈣鈦礦電池的各項平均數值比較。其中，開路電壓 ( $V_{oc}$ ) 為當太陽能電池開啟，無外部負載狀況下（負載無限大）時（電流為零），太陽能電池兩端的電壓；短路電流 ( $J_{sc}$ ) 為當太陽能電池短路時（電壓為零），太陽能電池的流出的電流；而填充因子 (FF) 為最大功率點和 X 軸、Y 軸圍出來的長方形面積與開路電壓和短路電流與 X 軸、Y 軸為出來的長方形面積的比值，

而填充因子越高則代表太陽能電池元件的漏電流越低與串聯電阻越小。效率則經由  $FF \times V_{oc} \times J_{sc}$  計算而得。圖十八為  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $FF$  示意圖，其中縱軸為流出電池的電流  $\times (-1)$ ，圖十九為添加不同咖啡因濃度的鈣鈦礦電池的平均效率比較，由圖可知，0.5%能達到的效率是最高的。

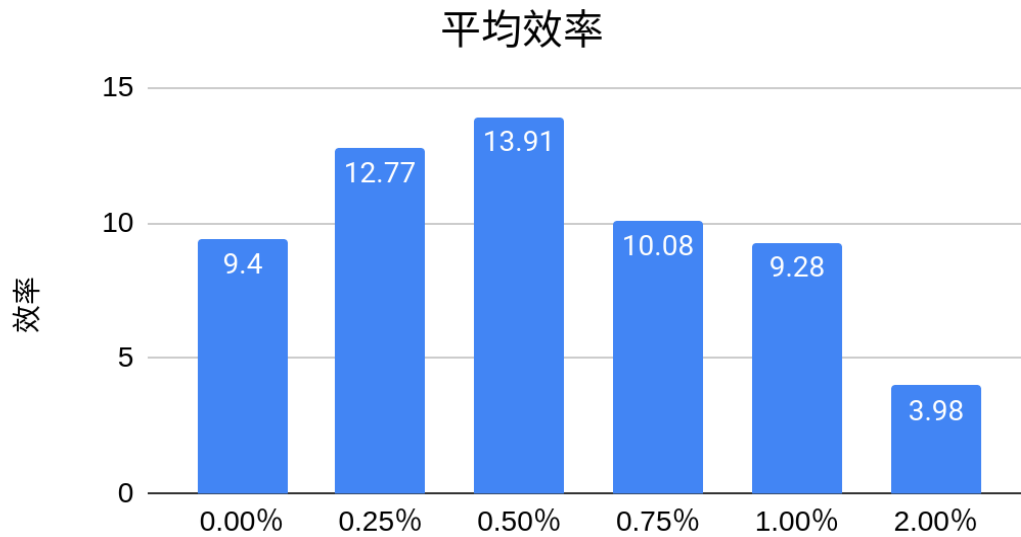


圖十八、 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $FF$  示意圖，

其中  $FF = P_{max} \div (V_{oc} \times I_{sc}) = \text{紅色面積} \div \text{整體 (淺粉紅色) 面積}$ 。[11]

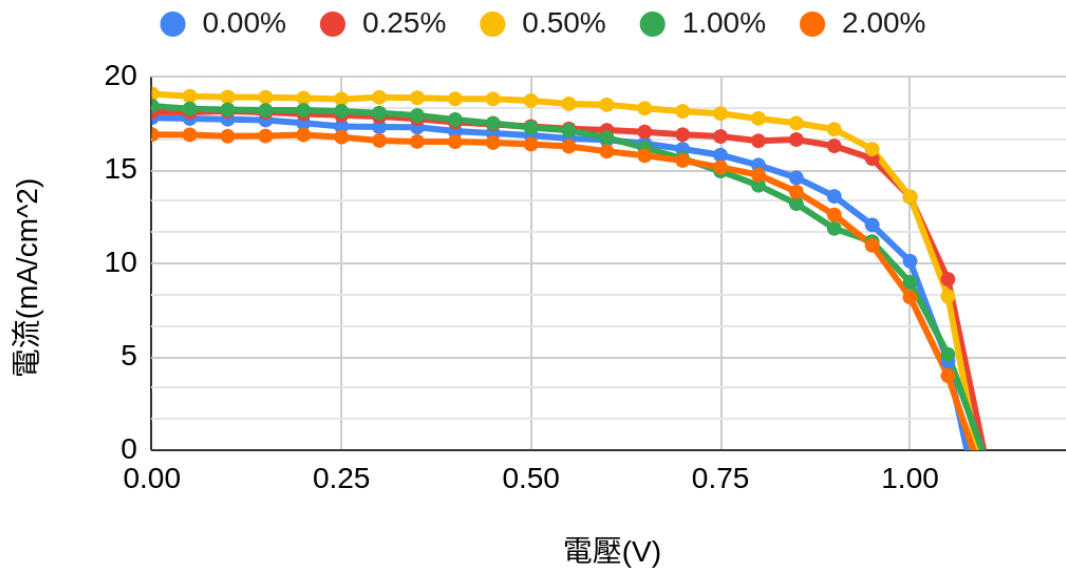
咖啡因摻入鈣鈦礦比例 (mol.%)	開路電壓 (V)	短路電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	填充因子 (%)	效率 (%)
對照組 (0.00% 咖啡因)	1.03 ± 0.04	-14.92 ± 0.91	61.33 ± 8.05	9.40 ± 1.39
0.25% 咖啡因	1.11 ± 0.01	-16.67 ± 1.04	69.01 ± 3.18	12.77 ± 1.19
0.50% 咖啡因	1.12 ± 0.01	-16.8 ± 0.49	73.92 ± 0.36	13.91 ± 0.82
0.75% 咖啡因	1.08 ± 0.04	-13.89 ± 0.60	67.12 ± 5.30	10.08 ± 0.95
1.00% 咖啡因	1.01 ± 0.05	-14.29 ± 0.58	63.98 ± 6.02	9.28 ± 1.48
2.00% 咖啡因	0.89 ± 0.12	-10.92 ± 0.69	40.05 ± 3.26	3.98 ± 0.97

表七、不同摻雜濃度對於鈦礦太陽能電池光伏表現的影響



圖十九、鈣鈦礦太陽能電池在摻雜不同比例咖啡因後平均效率的變化趨勢。

### 添加不同咖啡因濃度的鈣鈦礦電池-外加電壓對電流作圖



圖二十、鈣鈦礦在摻雜不同比例咖啡因之最佳光伏表現電流電壓圖。  
由圖可知，0.5%咖啡因的  $V_{oc}$  及 FF 皆明顯較高，因此效率也較好。

咖啡因摻入鈣鈦礦比例 (mol.%)	開路電壓 (V)	短路電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	填充因子 (%)	效率 (%)
對照組 (0.00%)	1.08	18.94	69.91	14.25
0.25% 咖啡因	1.10	18.09	74.14	14.70
0.50% 咖啡因	1.09	19.08	74.48	15.46

0.75% 咖啡因	1.11	17.00	69.82	13.12
1.00% 咖啡因	1.04	20.42	60.80	12.87
2.00% 咖啡因	1.08	16.90	64.42	11.79

表八、添加不同咖啡因濃度的鈣鈦礦電池的最佳各項數值比較

#### 五、鈣鈦礦摻雜氯化咖啡因之太陽能電池光伏表現

我們將含氯化後咖啡因的鈣鈦礦電池進行各項光伏數值之測量得到的結果如表九及表十。而圖二十一為鈣鈦礦在摻雜不同比例的氯化咖啡因後，最佳光伏表現電池之電流電壓圖。

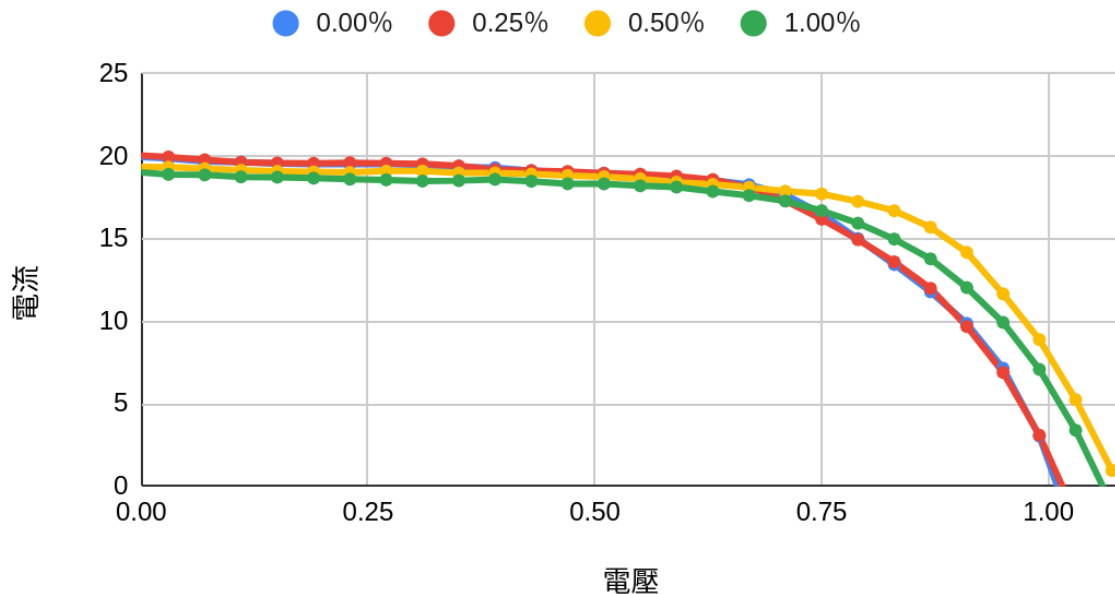
氯化咖啡因摻入 鈣鈦礦比例 (mol.%)	開路電壓 (V)	短路電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	填充因子 (%)	效率 (%)
對照組 (0.00%)	0.95±0.05	17.75±1.87	56.3±4.66	9.45±2.03
0.25% 咖啡因	1.01±0.03	19.16±0.72	58.88±2.9	11.42±0.63
0.50% 咖啡因	1.02±0.06	19.19±1.56	62.74±2.54	12.33±0.86
1.00% 咖啡因	0.97±0.03	16.34±1.27	56.12±5.2	8.08±1.99

表九、平均數值比較

氯化咖啡因摻入 鈣鈦礦比例 (mol.%)	開路電壓 (V)	短路電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	填充因子 (%)	效率 (%)
對照組 (0.00%)	1.06	19.02	62.48	12.60
0.25% 咖啡因	1.02	20.05	60.37	12.29
0.50% 咖啡因	1.08	19.36	66.41	13.86
1.00% 咖啡因	1.01	19.96	62.29	12.55

表十、最佳數值比較

## 外加電壓對電流作圖



圖二十一、鈣鈦礦在摻雜不同比例氯化咖啡因之最佳光伏表現電流電壓圖。  
由圖可知，0.5%黃色線條所圍的區域最大，因此是光伏表現最好的濃度。

## 伍、討論

### 一、添加不同濃度咖啡因對電池影響

#### (一) 結果探討

1. 咖啡因作為生物鹼，可以釋出電子，填補鈣鈦礦晶體中帶正電的缺陷，如未鍵結的  $Pb^{2+}$ ，他們常常是限制鈣鈦礦太陽能電池發揮效能的主要原因。將正電缺陷填補後，這些缺陷便不會捕捉電子，使更多的電子能到達電極，產生更大的電流，得到更大的光電轉換效率。
2. 咖啡因是大分子，在鈣鈦礦結晶中可以穩定結構，使鈣鈦礦晶體排列整齊。電子與電洞在排列整齊的結構中較易傳輸，因此更多的電子與電洞可以到達電極，產生更大的效率。
3. 但因為咖啡因無法傳遞電子電洞，所以如果咖啡因的含量太高，將影響電子電洞的傳遞，使效率變差。

#### (二) 不同濃度比較



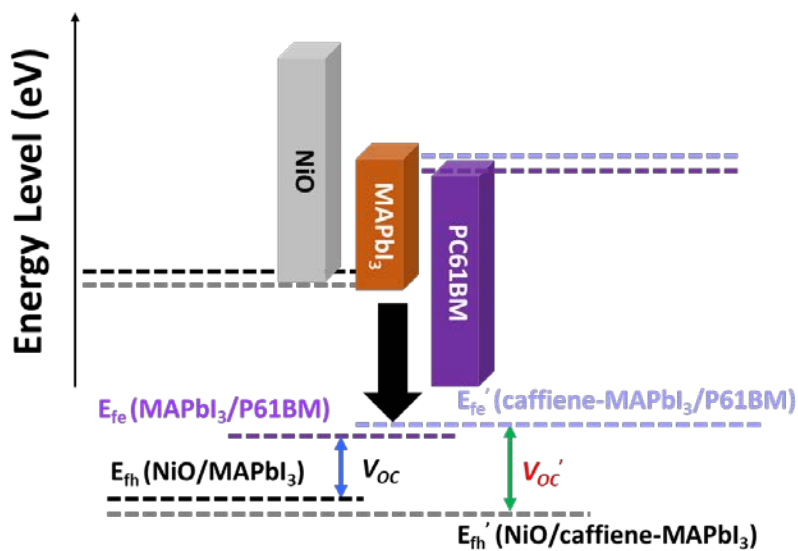
1. 添加咖啡因的濃度為 0.25 及 0.50% 時，可以發現電池效率相較於對照組有所提升，推測此時咖啡因的含量在可以填補缺陷，又不會阻礙電子電洞傳遞的範圍內。
2. 添加咖啡因的濃度為 1.00% 及 2.00% 時，發現電池效率相較於對照組有所下降，推測此時咖啡因已經太多，阻礙了電子電洞的傳遞。
3. 經過實驗，我們發現咖啡因的濃度為 0.50% 時，改善的效果是最好的。以結構來說，含 0.50% 咖啡因的鈣鈦礦，表面粗糙度最低；而效率表現方面，主動層含 0.50% 咖啡因的鈣鈦礦太陽能電池，量測出的光電轉換效率最高，最好的可以比對照組高近 5 成。

### (三) 結果分析

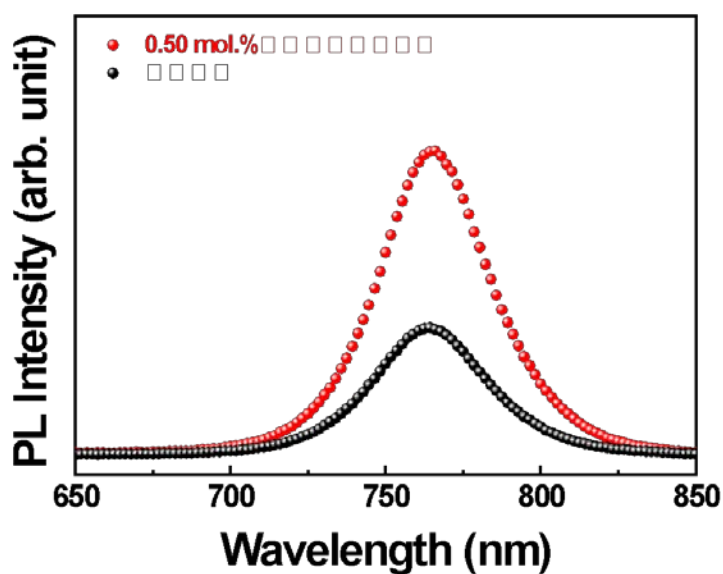
由數據可知，在我們的實驗中，咖啡因 0.5% 的鈣鈦礦作為電池的主動層可以使電池有最好的表現，推測是因為咖啡因作為生物鹼可以釋出電子，填補鈣鈦礦結晶中的正電缺陷。

觀察元件的 VOC 和 JSC，在缺陷較少的鈣鈦礦中，開路電壓會比較高，因為他層跟層之間的電位差不會因為缺陷的存在而降低，如圖二十二，紅色是咖啡因摻雜之後的開路電壓 (Voc)，黑色是原本的。

電流值 (Jsc) 的部分則是因為電子電洞不會因為缺陷的存在而以熱的方釋放出能量，大多數的載子都是以光的形式方出能量，因此有較多的載子可以被外部電路蒐集轉換成電流，所以整體元件的效率會比較好。圖二十三為鈣鈦礦薄膜的螢光光譜，紅色為添加了 0.5% 咖啡因的鈣鈦礦薄膜，而黑色為對照組。由圖可知，含 0.5% 咖啡因鈣鈦礦薄膜的吸放光情形較佳。



圖二十二、缺陷對於鈣鈦礦太陽能電池的開路電壓影響。

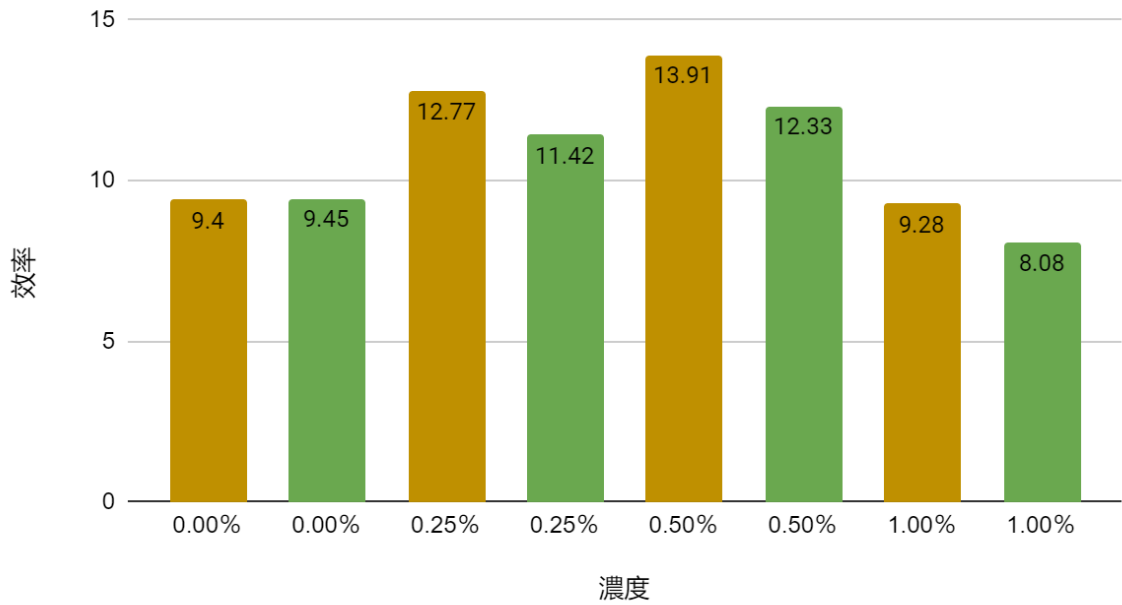


圖二十三、鈣鈦礦薄膜的螢光光譜。

## 二、咖啡因氯化前後對電池影響比較

由數據可知，雖然添加了氯化咖啡因的電池光伏表現依舊有提升，但若和氯化前相比，改善的幅度卻下降了，如圖二十四所示。

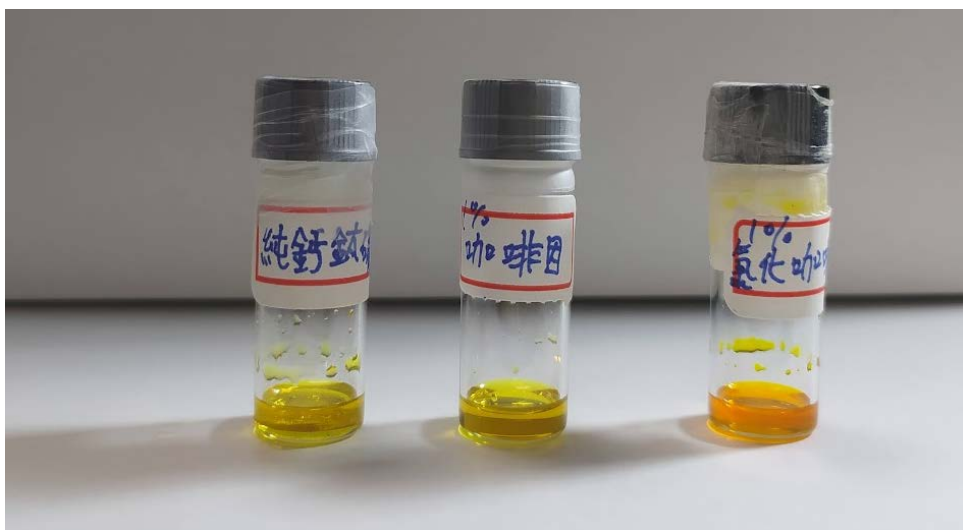
## 氯化前後效率比較



圖二十四、分別添加氯化前後咖啡因的鈣鈦礦電池效率比較。

其中，黃色為添加一般咖啡因；綠色為添加氯化後的咖啡因

對於此結果，推測其原因，咖啡因原是偏鹼性的分子，當和鹽酸反應後，因為是「弱鹼」+「強酸」，因此得到的 咖啡因－鹽酸 化合物 呈酸性，可能因此影響鈣鈦礦的化學性質，進而導致電池效率增加的幅度下降。圖二十五為純鈣鈦礦溶液、添加 1% 咖啡因的鈣鈦礦溶液、及添加 1% 改質後咖啡因的鈣鈦礦溶液的顏色比較。由圖中可知，添加 1% 改質後咖啡因的鈣鈦礦溶液顏色明顯較深，呈橘色，即可能是由氯化咖啡因的酸性造成。



圖二十五、純鈣鈦礦溶液、添加 1% 咖啡因的鈣鈦礦溶液、

## 添加 1%改質後咖啡因的鈣鈦礦溶液的顏色比較

### 三、未來展望

現在，有很多不同的方法可以改變咖啡因的結構，例如化學合成、化學修飾等。化學合成可以通過在咖啡因分子中不同的官能基來改變其化學結構，進而調節其性質。另一方面，化學修飾可以通過與其他分子進行反應來調節咖啡因的官能基的化學環境，也可以達到類似的效果。這些技術都可以用於咖啡因與鈣鈦礦的配對，以提高咖啡因填補鈣鈦礦缺陷的效率和穩定性。一旦成功實現，這些技術將有助於提高鈣鈦礦太陽能電池的效率和長期穩定性，並有助於推動可再生能源的發展。

在本次研究中，我們將咖啡因與鹽酸反應，接上氯離子，使它同時具有填補正電與負電缺陷的能力，而因為原本咖啡因只能填補正電缺陷，所以在我們的預期中，氯化後的咖啡因對鈣鈦礦太陽能電池相較於純咖啡因會有更好的改善效果。但是實際上，改善的程度卻較差，而這可能跟改質後的咖啡因造成的酸性環境有關，因此未來若找到方式降低酸性環境帶來的影響，應該便能達到更高的效率。

### 陸、結論

- 一、咖啡因是容易取得的物質，改質步驟簡易，成本低。
- 二、鈣鈦礦加入適量的咖啡因，可以填補正電缺陷。
- 三、咖啡因在鈣鈦礦結晶中，可以使鈣鈦礦晶體排列整齊。
- 四、添加的咖啡因濃度為 0.50%時，改善的效果最好。
- 五、與鹽酸反應後的咖啡因亦可增加電池效率，但對電池的改善效果較純咖啡因差。

### 柒、參考文獻

- 一、[1] H. Zhang, L. Du, L. Wang, J. Liu, Q. Wan, R.T.K. Kwok, J.W.Y. Lam, D.L. Phillips, B.Z. Tang, Visualization and Manipulation of Molecular Motion in the Solid State through Photoinduced Clusteroluminescence, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 7077-7085.
- 二、[2] M.I. Dar, G. Jacopin, S. Meloni, A. Mattoni, N. Arora, A. Boziki, S.M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, M. Grätzel, Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites, *Science Advances* 2 (2016) e1601156.
- 三、[3] 林唯芳, 新好材料鈣鈦礦，改造太陽能電池, 科技大觀園特約編輯 (2020).

- 四、[4] L.S. Robertson, R. Brindos, K.S. Jones, M.E. Law, D.F. Downey, S. Falk, J. Liu, The Effect of Impurities on Diffusion and Activation of ion Implanted Boron in Silicon, MRS Online Proceedings Library (OPL) 610 (2000) B5.8.
- 五、[5] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- 六、[6] S. Yang, S. Chen, E. Mosconi, Y. Fang, X. Xiao, C. Wang, Y. Zhou, Z. Yu, J. Zhao, Y. Gao, F. De Angelis, J. Huang, Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts, Science 365 (2019) 473-478.
- 七、[7] K.-C. Hsiao, Interface Engineering and Coordination Chemistry for Highly Stable and Efficient Organic and Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cell, (2021).
- 八、[8] B.W. Larson, J.B. Whitaker, A.A. Popov, N. Kopidakis, G. Rumbles, O.V. Boltalina, S.H. Strauss, Thermal [6,6] → [6,6] Isomerization and Decomposition of PCBM (Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester), Chem. Mater. 26 (2014) 2361-2367.
- 九、[9] <https://www.sigmaaldrich.com/TW/en/product/aldrich/408727>.
- 十、[10] P. Kwaśniewska-Sip, M. Woźniak, W. Jankowski, I. Ratajczak, G. Cofta, Chemical Changes of Wood Treated with Caffeine, Materials (Basel) 14 (2021).
- 十一、[11] <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/fill-factor>.

## 【評語】 052412

本研究中將不同濃度的咖啡因或氯化咖啡因(自紅茶中萃取)加入鈣鈦礦溶液，製作成太陽能電池。對電池的各項光伏數值及鈣鈦礦表面狀況進行測量分析，以找出最能提升鈣鈦礦太陽能電池效率的咖啡因濃度，以及咖啡因氯化前後對電池影響之比較。作品想法與2019論文「Caffeine Improves the Performance and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells」相關，故新穎性有限。摘要提到咖啡因改質可以增加電池效率及壽命，但實驗內容卻只有太陽能電池效率的討論。咖啡因填補鈣鈦礦缺陷效率與穩定性仍有待提升，改質後氯化咖啡因對鈣鈦礦及太陽能電池改善程度較差，使得研究成果應用價值較低。

# 作品海報

**「鈦」需要了，「啡」你不可**

**-以咖啡因對鈣鈦礦太陽能電池主動層改質**



## 摘要

隨著人類越來越重視綠色能源，太陽能的開發成為科學家積極發展的項目，而鈣鈦礦太陽能電池為近期最具有潛力的一種電池，其採用溶液塗佈的方式製造，製程相較於傳統矽晶太陽能電池簡單許多，但鈣鈦礦卻十分容易受環境影響而降解。而咖啡因作為一種生物鹼，能釋出電子填補鈣鈦礦層表面的正電缺陷（負離子缺陷），以增加電池效率及壽命。因此本研究希望透過在電池中加入咖啡因，提升電池的效率。在本研究中，我們將不同濃度的咖啡因或氯化咖啡因加入鈣鈦礦溶液，製作成太陽能電池，再對電池的各項光伏數值及鈣鈦礦表面狀況進行測量，以找出最能提升鈣鈦礦太陽能電池效率的咖啡因濃度，以及咖啡因氯化前後對電池影響之比較。

## 研究動機

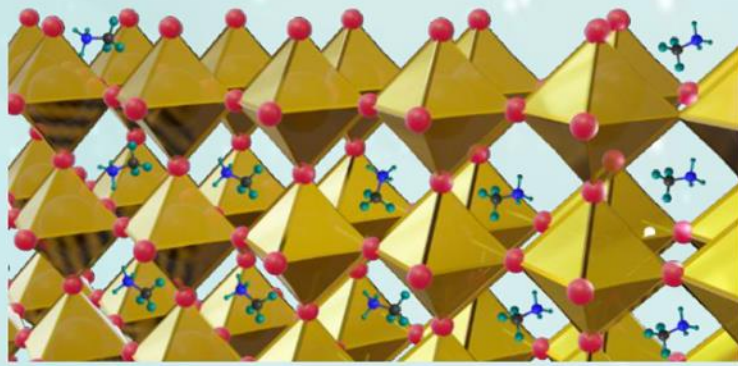
雖然鈣鈦礦太陽能電池的製作方便，效率也不差，但存在大量缺陷的鈣鈦礦薄膜卻容易受環境影響而降解，因此，我們決定對鈣鈦礦層進行改質，希望藉此改善結構中的缺陷，同時提升電池之效率。因鈣鈦礦層表面存在許多帶正電之離子缺陷，我們決定採用生活中常見的路易斯鹼材料—咖啡因一來進行鈣鈦礦層的改質，並希冀能以路易斯鹼的引入填補帶正電的離子缺陷:碘空位或是未鍵結的鉛離子。但由於添加咖啡因只能利用氮的孤對電子作為電子予體，對鈣鈦礦層中帶正電的缺陷鈍化，若將其改質為兩性離子則有助於同時進行帶正、負電的缺陷鈍化。因此我們以咖啡因和過量鹽酸進行反應，得到氯化的咖啡因，並觀察在鈣鈦礦層中加入不同濃度的氯化咖啡因對鈣鈦礦電池的光伏表現會產生什麼影響。

## 研究目的

- (一) 以常見路易斯鹼作為缺陷填補的分子，觀察在鈣鈦礦中加入不同濃度的咖啡因對鈣鈦礦電池效率之影響。
- (二) 觀察鈣鈦礦中加入不同濃度咖啡因對鈣鈦礦太陽能電池結構及平整度之影響。
- (三) 觀察將咖啡因和鹽酸反應後加入鈣鈦礦中對電池的影響。

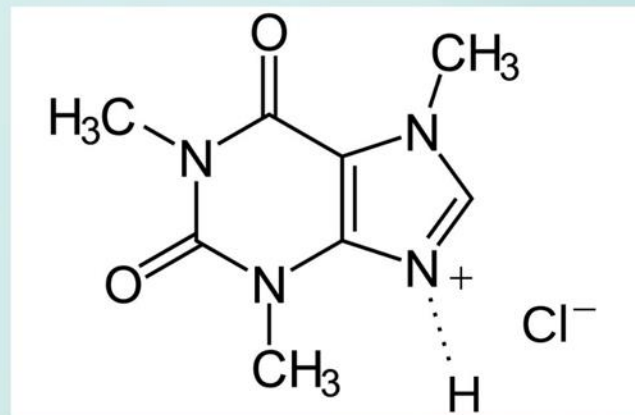
## 鈣鈦礦太陽能電池

鈣鈦礦太陽能電池利用光的能量激發鈣鈦礦材料中價帶的電子，將其激發到導帶上形成電子-電洞對。而因為鈣鈦礦中電子電洞對的束縛能較低，因此可以被視為是自由載子，這些帶著正電或是負電荷的自由載子:電子和電洞依循太陽能電池中的電場方向遷移，經電子傳輸層和電動傳輸層後被傳遞至兩個不同的電極移動，產生電流。而鈣鈦礦薄膜表面易產生缺陷捕捉電子電洞，降低電池效率，其示意圖如下。



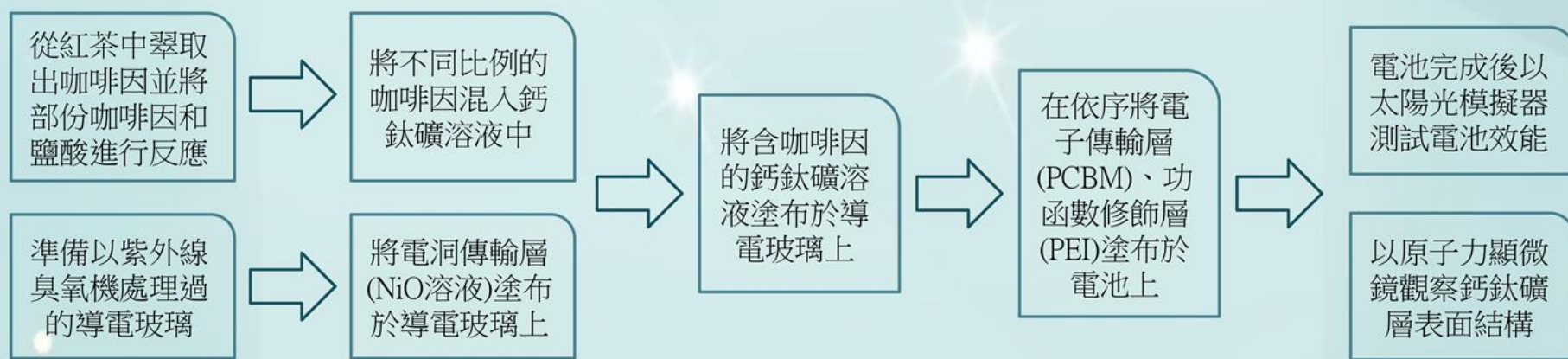
## 咖啡因

咖啡因為一種黃嘌呤生物鹼，在氧以及氮原子上的孤對電子，可作為路易士鹼填補鈣鈦礦表面未配位之Pb<sup>2+</sup>以及MA<sup>+</sup>等帶正電的缺陷位置。而為了使咖啡因同時對正負離子缺陷進行鈍化，我們將咖啡因與鹽酸反應後，得到氯化的咖啡因。氯化後的咖啡因可同時釋出Cl<sup>-</sup>填補正離子缺陷，及利用與HCl結合後的N<sup>+</sup>填補負離子缺陷。圖為改質後的咖啡因結構式。



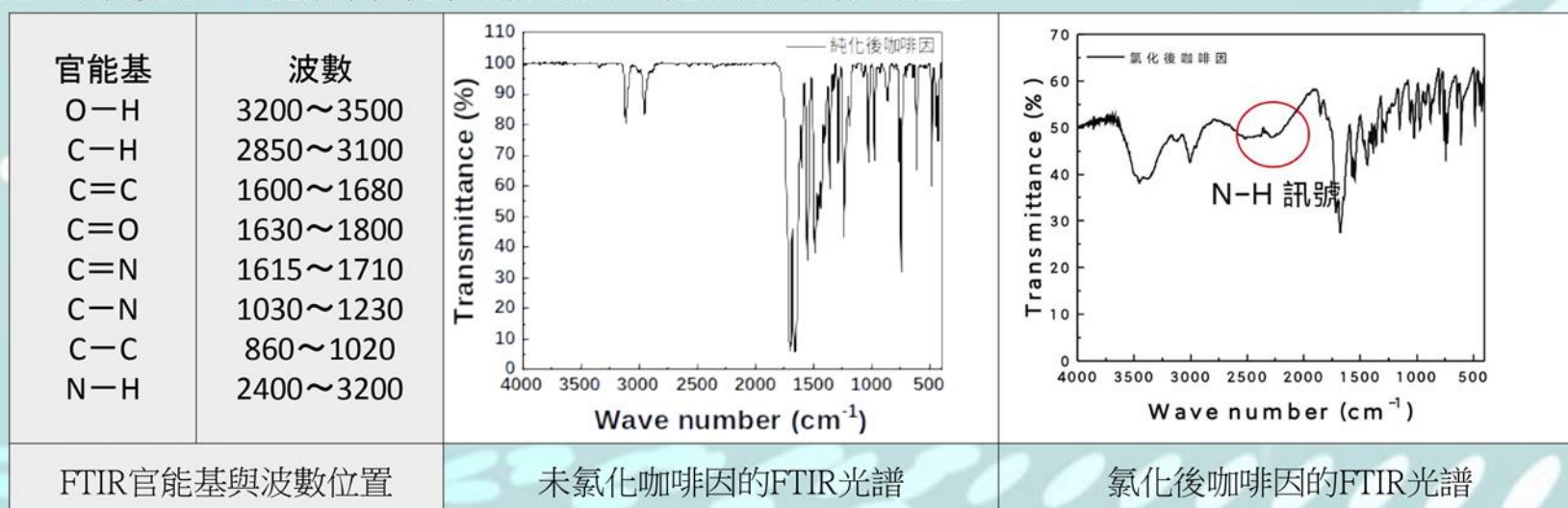
## 研究流程與方法

1. 本研究採用p-i-n反式結構之鈣鈦礦太陽能電池，其由上至下分別為透明玻璃、FTO、TiO<sub>2</sub>、MAPbI<sub>3</sub>、TEACl、PC<sub>61</sub>BM、PEI層。
2. 本研究所添加置鈣鈦礦溶液中的咖啡因濃度分別為 0.00% (對照組)、0.25%、0.50%、1.00%、2.00% (效率過低)
3. 研究流程 (如下圖)



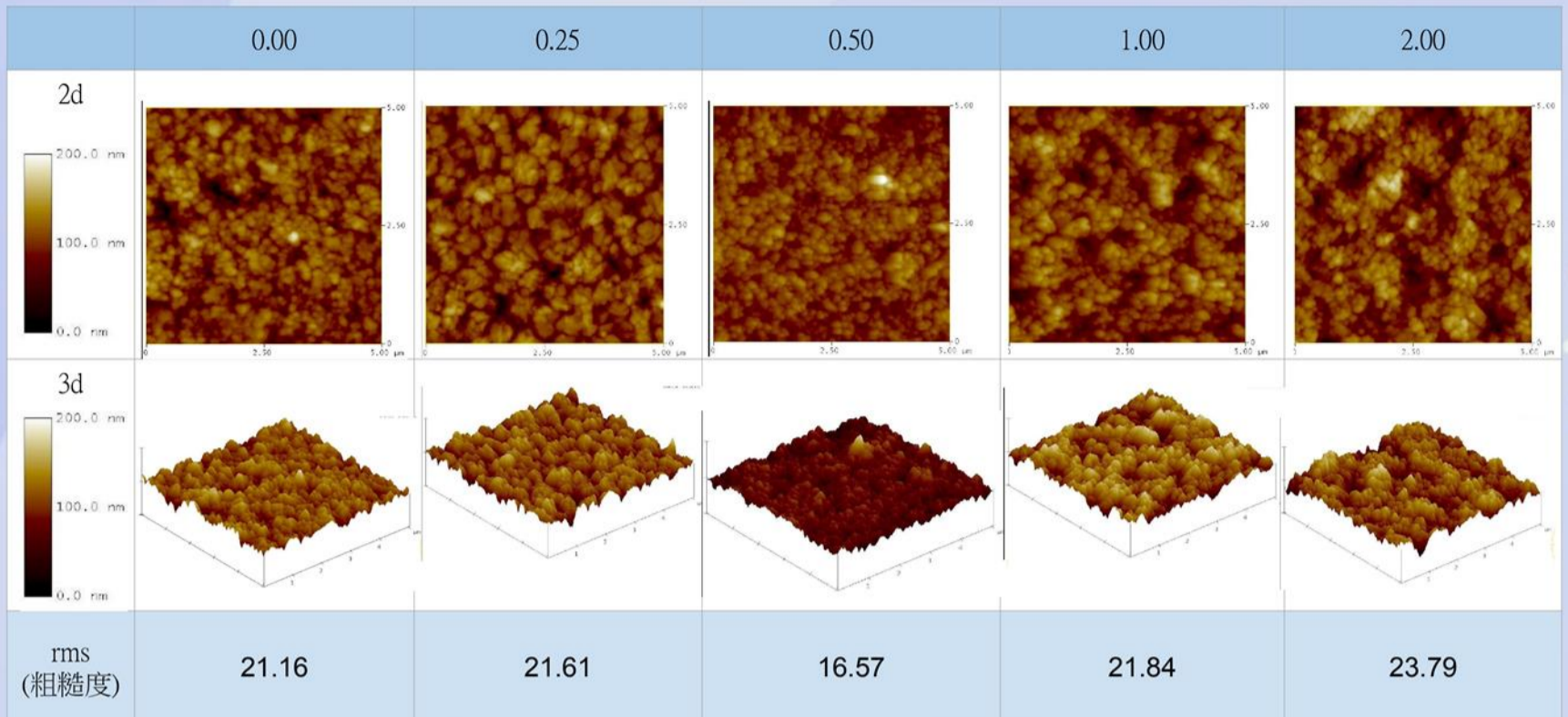
## 研究結果

於討論咖啡因進入鈣鈦礦晶體對於元件光伏表現的影響之前，我們先針對我們萃取出來的咖啡因進行初步的結構鑑定，我們使用FTIR光譜來檢視萃取後之咖啡因是否含有特徵官能基。



## 鈣鈦礦摻入咖啡因（未氯化）後薄膜品質鑑定

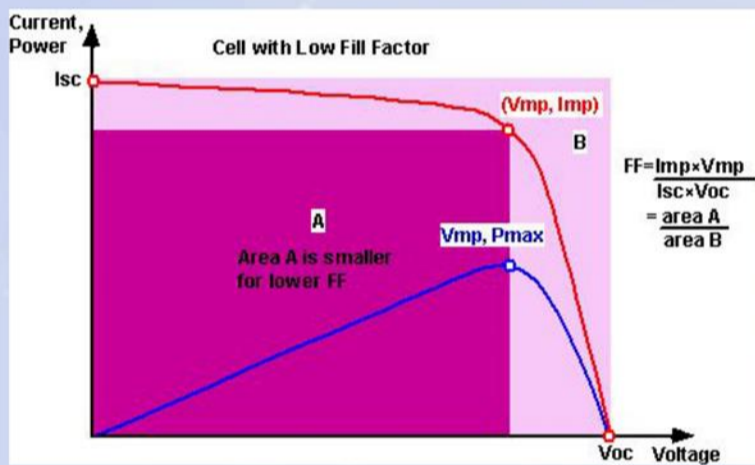
將含有0.00%、0.25%、0.50%、1.00%、2.00%咖啡因（未氯化）的鈣鈦礦溶液塗布於玻璃基板上，並進行掃描，分別得到2D和3D的鈣鈦礦層表面狀況，並以此來觀察添加不同濃度的咖啡因對鈣鈦礦層平整度的影響。



## 鈣鈦礦摻雜咖啡因之電池光伏表現

### 外加電壓對電流作圖

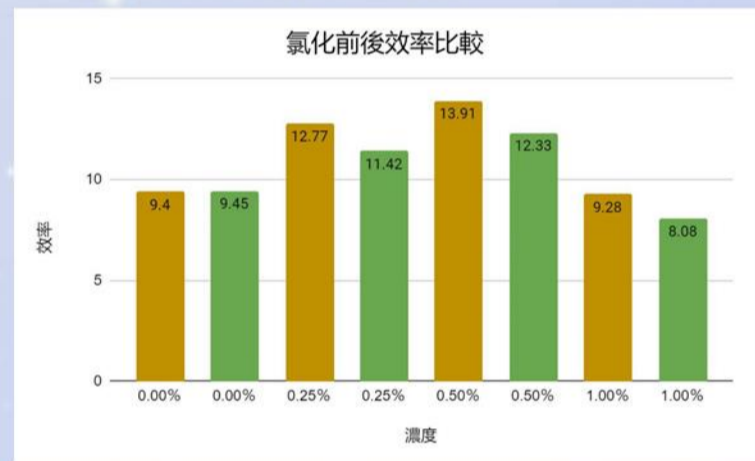
以太陽光模擬器測量電池之開路電壓( $V_{oc}$ )、短路電流( $J_{sc}$ )、填充因子(FF)、效率各項光伏表現，並以不同電壓值為橫軸，流出電流值為縱軸，得到以下結果。



( $\Delta$ )  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF示意圖，其中 $FF = P_{max} \div (V_{oc} \times J_{sc}) = \text{紅色面積} \div \text{整體（淺粉紅色）面積}$ 。

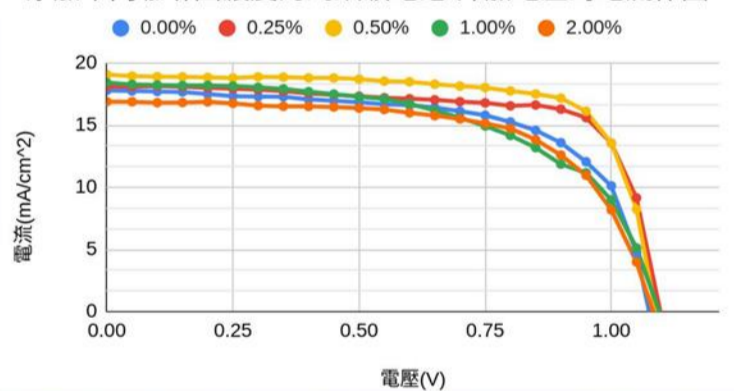
### 平均效率比較

因電池之光電轉換效率為衡量電池優劣的重要指標，因此我們將測量出的效率另外加以比較，以觀察咖啡因氯化對電池的影響。



( $\Delta$ ) 分別添加氯化前後咖啡因的鈣鈦礦電池效率比較。其中，黃色為添加一般咖啡因；綠色為添加氯化後的咖啡因。

### 添加不同咖啡因濃度的鈣鈦礦電池-外加電壓對電流作圖

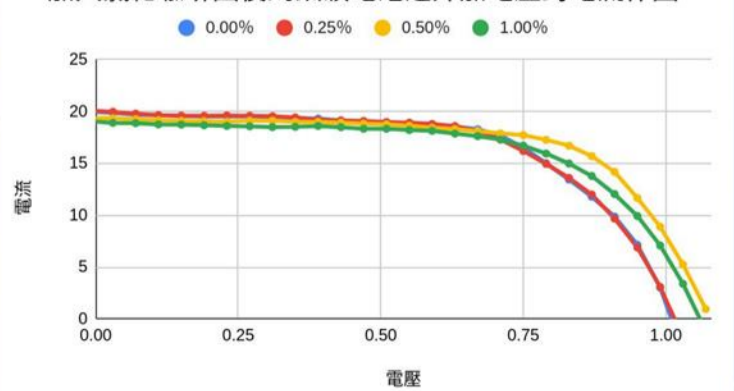


( $\Delta$ ) 加入咖啡因（未氯化）後之最佳光伏表現電流電壓圖。其中縱軸為流出電池的電流 $\times (-1)$ 。由圖可得，以咖啡因濃度為0.00%、0.25%、0.50%的鈣鈦礦溶液製作的太陽能電池的結果較好，而1.00%的電池FF明顯降低，2.00%的電池則是 $J_{sc}$ 之值較低。

咖啡因摻入鈣鈦礦比例 (mol.%)	開路電壓 (V)	短路電流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	填充因子 (%)	效率 (%)
對照組 (0.00% 咖啡因)	$1.03 \pm 0.04$	$-14.92 \pm 0.91$	$61.33 \pm 8.05$	$9.40 \pm 1.39$
0.25% 咖啡因	$1.11 \pm 0.01$	$-16.67 \pm 1.04$	$69.01 \pm 3.18$	$12.77 \pm 1.19$
0.50% 咖啡因	$1.12 \pm 0.01$	$-16.8 \pm 0.49$	$73.92 \pm 0.36$	$13.91 \pm 0.82$
0.75% 咖啡因	$1.08 \pm 0.04$	$-13.89 \pm 0.60$	$67.12 \pm 5.30$	$10.08 \pm 0.95$
1.00% 咖啡因	$1.01 \pm 0.05$	$-14.29 \pm 0.58$	$63.98 \pm 6.02$	$9.28 \pm 1.48$
2.00% 咖啡因	$0.89 \pm 0.12$	$-10.92 \pm 0.69$	$40.05 \pm 3.26$	$3.98 \pm 0.97$

( $\Delta$ ) 加入不同濃度咖啡因（未氯化）後之鈣鈦礦太陽能電池各項光伏表現數值

### 加入氯化咖啡因後鈣鈦礦電池之外加電壓對電流作圖



( $\Delta$ ) 鈣鈦礦在摻雜不同比例氯化咖啡因之最佳光伏表現電流電壓圖。由圖可知，0.5%黃色線條所圍的區域最大，因此是光伏表現最好的濃度。

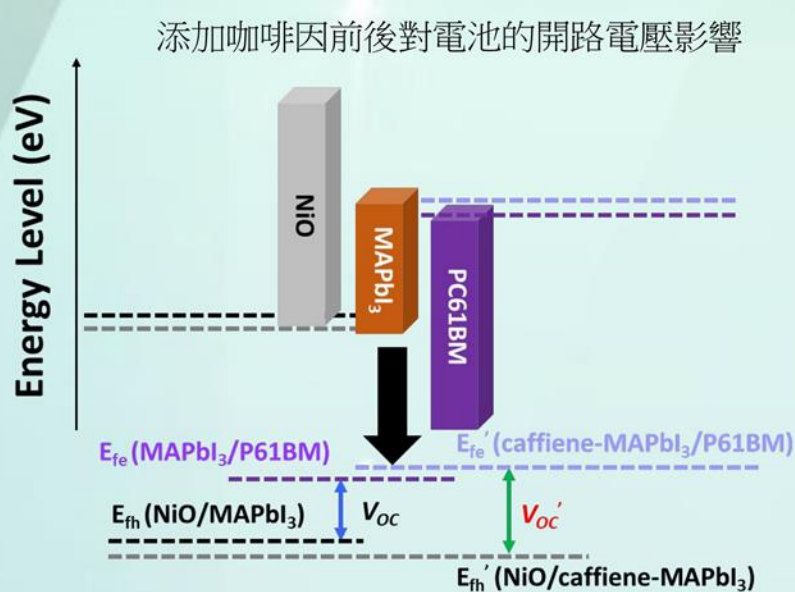
氯化咖啡因摻入鈣鈦礦比例 (mol.%)	開路電壓 (V)	短路電流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	填充因子 (%)	效率 (%)
對照組 (0.00%)	$0.95 \pm 0.05$	$17.75 \pm 1.87$	$56.3 \pm 4.66$	$9.45 \pm 2.03$
0.25% 咖啡因	$1.01 \pm 0.03$	$19.16 \pm 0.72$	$58.88 \pm 2.9$	$11.42 \pm 0.63$
0.50% 咖啡因	$1.02 \pm 0.06$	$19.19 \pm 1.56$	$62.74 \pm 2.54$	$12.33 \pm 0.86$
1.00% 咖啡因	$0.97 \pm 0.03$	$16.34 \pm 1.27$	$56.12 \pm 5.2$	$8.08 \pm 1.99$

( $\Delta$ ) 加入不同濃度氯化咖啡因後之鈣鈦礦太陽能電池各項光伏表現數值

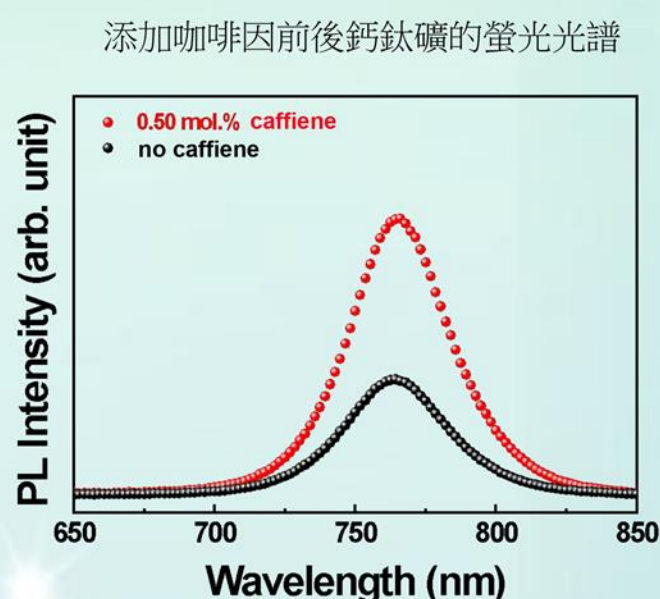
# 討論

## 一、純咖啡因

- (一) 咖啡因可以釋出電子，填補鈣鈦礦晶體中帶正電的缺陷，如未鍵結的 $Pb^{2+}$ 。
- (二) 鈣鈦礦中的缺陷愈少，電池的開路電壓和短路電流愈高，見右下圖與左下圖
- (三) 咖啡因在鈣鈦礦結晶中可以穩定結構，使鈣鈦礦晶體排列整齊。
- (四) 添加咖啡因的濃度在0.5%時，效率達到最高值，可以比對照組高2~3成。



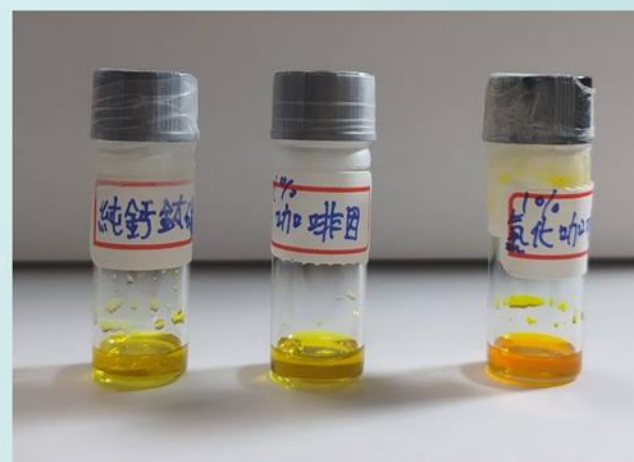
摻雜咖啡因之後的開路電壓較高，因為鈣鈦礦晶體層層之間的電位差不會因為缺陷的存在而降低。紅色的 $V_{oc}$ 是咖啡因摻雜之後的開路電壓，黑色是未摻雜的。



添加咖啡因後鈣鈦礦的吸放光情形較佳，因為電子電洞不會因為缺陷的存在而以熱的方釋放出能量，更多的載子可以被外部電路蒐集轉換成電流，使電池有更大的短路電流

## 二、氯化咖啡因

添加氯化咖啡因的電池表現依舊有提升，但和氯化前相比，改善的幅度下降了。對於此結果，推測其原因，咖啡因原是偏鹼性的分子，當和鹽酸反應後，因為是「弱鹼」+「強酸」，因此得到的 咖啡因-鹽酸化合物呈酸性，可能因此影響鈣鈦礦的化學性質，進而導致電池效率增加的幅度下降。右圖為純鈣鈦礦溶液、添加1%純咖啡因的鈣鈦礦溶液、及添加1%氯化咖啡因的鈣鈦礦溶液的顏色比較。由圖中可知，添加1%氯化咖啡因的鈣鈦礦溶液顏色明顯較深，呈橘色，即可能是由氯化咖啡因的酸性造成。



## 三、未來展望

現在，有很多不同的方法可以改變咖啡因的結構，例如化學合成、化學修飾等。化學合成可以通過在咖啡因分子中不同的官能基來改變其化學結構，進而調節其性質。另一方面，化學修飾可以通過與其他分子進行反應來調節咖啡因的官能基的化學環境，也可以達到類似的效果。這些技術都可以用於咖啡因與鈣鈦礦的配對，以提高咖啡因填補鈣鈦礦缺陷的效率和穩定性。一旦成功實現，這些技術將有助於提高鈣鈦礦太陽能電池的效率和長期穩定性，並有助於推動可再生能源的發展。

在本次研究中，我們將咖啡因與鹽酸反應，接上氯離子，使它同時具有填補正電與負電缺陷的能力，而因為原本咖啡因只能填補帶正電的缺陷，所以我們的預期氯化後的咖啡因對鈣鈦礦太陽能電池有更好的改善效果。但是研究結果顯示，改善的程度較純咖啡因差，而這可能跟改質後的咖啡因造成的酸性環境有關，因此未來若找到方式降低酸性環境帶來的影響，應該便能達到更高的效率。

## 結論

- 一、咖啡因可以提升鈣鈦礦電池的表現。
- 二、添加咖啡因的濃度為0.50%時，改善的效果最好。
- 三、與鹽酸反應後的咖啡因亦可增加電池效率，但對電池的改善效果較純咖啡因差。
- 四、以咖啡因改質，步驟簡易，成本低，符合科學家們追求的目標

## 參考文獻

- 一、[1] H. Zhang, L. Du, L. Wang, J. Liu, Q. Wan, R.T.K. Kwok, J.W.Y. Lam, D.L. Phillips, B.Z. Tang, Visualization and Manipulation of Molecular Motion in the Solid State through Photoinduced Clusteroluminescence, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 7077-7085.
- 二、[2] M.I. Dar, G. Jacopin, S. Meloni, A. Mattoni, N. Arora, A. Boziki, S.M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, M. Grätzel, Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites, *Science Advances* 2 (2016) e1601156.
- 三、[3] 林唯芳, 新好材料鈣鈦礦, 改造太陽能電池, 科技大觀園特約編輯 (2020).
- 四、[11] P. Kwaśniewska-Sip, M. Woźniak, W. Jankowski, I. Ratajczak, G. Cofa, Chemical Changes of Wood Treated with Caffeine, *Materials (Basel)* 14 (2021).
- 五、[12] <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/fill-factor>.