

# 知識天地

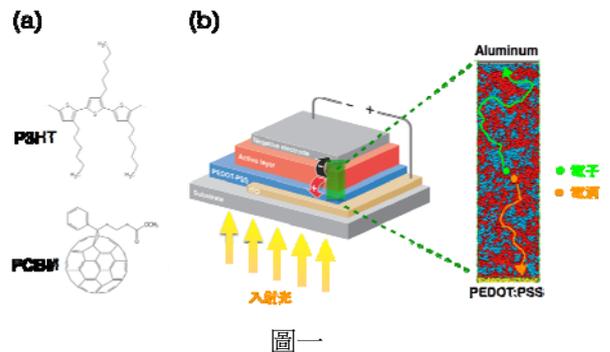
## 以多尺度電腦模擬研究有機太陽能電池之奈米結構

包淳偉助研究員（應用科學研究中心）

二十一世紀的人類社會面臨著許多方面的挑戰。其中，能源問題與使用化石燃料導致的溫室效應是最迫切的挑戰之一。核能儘管可以提供便宜而且零碳排放的能源，然而，其所引發的巨大社會爭議卻大大地提升了使用核能的無形成本。因此，開發低成本的先進再生能源不但可以有效分散人類對傳統化石燃料的依賴，也可以藉此降低隨之而來的溫室氣體排放，從而使我們安身立命的地球能夠永續發展。太陽能電池在過去六十年，從第一代矽基太陽能電池（單晶、多晶以及非晶矽），第二代的銻化鎘、CIGS薄膜太陽能電池，到現在正在積極發展的第三代有機、染料敏化等等太陽能電池的發展，已經成為再生能源的重要支柱之一。其中，有機太陽能電池相對於傳統第一代矽基太陽能電池，具有重量輕、可撓性、以及最重要的，因其全溶劑生產過程的「環境條件製備（ambient condition fabrication）」以及「卷到卷（roll to roll）」特性所帶來的低成本大量生產優勢。目前，有機太陽能電池的光電轉換效率已經超過10%[1]，而德國Heliatek公司團隊更聲稱他們生產的元件效率已經突破12%[2]！以超過10%的光電轉換效率，再搭配生產成本上的優勢，有機太陽能電池有望在未來取代矽基太陽能電池並成為二十一世紀重要的再生能源來源。

有機太陽能電池的主動層是由兩種不同材料組成，即電子供體（electron donor），以及電子受體（electron acceptor）。藉由製備過程中的相分現象（phase separation），原本均勻混合的電子供體、受體材料會分離形成奈米尺度的電子供體、受體互穿網路，如圖一(b)所示，紅色區域代表電子供體相，而藍色區域代表電子受體相。電子供體材料通常是半導體高分子材料，如poly(3-hexylthiophene)（P3HT，分子式如圖一(a)），而電子受體通常為富勒烯衍生物如[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester（PCBM，圖一(a)）。當電子供體材料被入射光子照射後會被激發，形成激子（excitons），也就是被束縛的電子/電洞對（如圖一(b)所示）。當這些激子擴散到電子供體/受體材料界面時，激子會因為電子受體材料對電子的高親合性解離成自由的電子與電洞，這些解離出來的電子/電洞接下來會沿著電子受體/供體相內部的通道通往電極產生光電流。由上可知，有機太陽能電池主動層內部電子供體/受體相互穿網路的結構對於有機太陽能電池的效率極為重要：電子供體/受體界面積必須越大越好以增進激子解離率，同時，電子供體/受體相還必須能夠與電池的陽極、陰極保持聯通以將解離的電子/電洞順利輸送出去。因此，在過去數年，開發新穎的量測技術研究有機太陽能電池主動層奈米結構與其製備條件間的關係遂成了材料科學界的一門顯學。然而，實驗量測技術仍然存在許多限制，因此，電腦模擬就成為了輔助解釋實驗結果與協助開發新材料、製程的有力工具。

以分子動力學模擬來模擬電子供體/受體間在製備過程中的相分現象，相對於現有的in situ實驗量測技術，具有能夠提供從分子尺度到界觀尺度（mesoscale）主動層結構性質的獨特優勢。許多實驗無法量測的形貌性質，如分子間的局域堆疊分佈、電子供體/受體界面面積、電子/電洞傳輸距離分佈、以及電洞在高分子電子供體相內的鏈內/鏈外電洞躍遷傳輸比（intra-/inter-chain hopping ratio）等，都可以藉由精密分析分子模擬得到的主動層奈米結構而輕易得到。圖二(a)顯示了一個用以模擬經典P3HT:PCBM系統的粗粒化（coarse-grained）分子模型，藉由粗粒化過程我們能有效減少整個模擬系統的自由度，從而能夠模擬與實驗系統大小相近的系統（數十乃至上百奈米）。經由同樣的粗粒化過程，我們也能夠建立TiO<sub>2</sub>奈米晶體的粗粒化分子模型，如圖二(b)所示。利用開發的粗粒化分子模型，模擬團隊能夠輕易地模擬P3HT:PCBM在不同



圖一

Figure 2: Molecular models for simulation. (a) Coarse-grained model of the P3HT:PCBM system, showing the polymer chain and the fullerene derivative. (b) Coarse-grained model of TiO<sub>2</sub> nanocrystals, showing the crystal structure. (c) Simulation results of the P3HT:PCBM system, showing the morphology of the active layer. (d) Simulation results of the TiO<sub>2</sub> nanocrystals, showing the morphology of the nanocrystals. The images show the distribution of electrons (green) and holes (orange) in the active layer and the morphology of the nanocrystals.

圖二

P3HT/PCBM摻混比下經過423K退火過程後的奈米結構，如圖二(c)所示，紅色部分為電子供體，而藍色部分為電子受體，在P3HT:PCBM摻混比1:1狀況下能得到一個非常漂亮的互穿網路結構。經過分析後發現，在1:1摻混比下P3HT/PCBM界面比最大，因此代表此一摻混比較其他摻混比能夠有最高的機子解離率[3]。同樣的，P3HT:TiO<sub>2</sub>奈米晶體混摻系統的奈米結構也同樣可以用圖二(a)、(b)建立的粗粒化分子模型進行粗粒化分子模擬得到，如圖二(d)所示。由圖二(d)我們可見到分子電腦模擬相較於實驗量測的獨到優勢：在分析模擬結果時，電腦模擬可以輕易地把P3HT相與奈米晶體相分離，並且針對P3HT的局域堆排進行分析。對P3HT堆排現象經過仔細分析後，可以發現因為P3HT長鏈傾向沿著TiO<sub>2</sub>奈米柱的軸向量延伸，因此，使用奈米柱作為電子受體材料能夠有效提升P3HT高分子的結晶性，從而提升電洞傳輸效率[4]。所以，由以上成功範例可見，利用多尺度分子模擬能夠幫助實驗團隊解釋實驗現象，提供實驗量測不易得到的奈米形貌性質，甚至幫助實驗團隊最佳化製程參數，從而更進一步提升有機太陽能電池元件的光電轉換效率。

參考文獻：

[1] Jingbi You, Letian Dou, Ken Yoshimura, Takehito Kato, Kenichiro Ohya, Tom Moriarty, Keith Emery, Chun-Chao Chen, Jing Gao, Gang Li, and Yang Yang, "A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency," *Nature Communications* 4, 1446, 2013.

[2]

[http://www.heliatek.com/newscenter/latest\\_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuehrer/?lang=en](http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuehrer/?lang=en)

[3] Cheng-Kuang Lee, Chun-Wei Pao, Chih-Wei Chu, "Multiscale molecular simulations of the nanoscale morphologies of P3HT:PCBM blends for bulk heterojunction organic photovoltaic cells," *Energy & Environmental Science* 4, 4124, 2011.

[4] Cheng-Kuang Lee, Chun-Wei Pao, Chun-Wei Chen, "Correlation of nanoscale organizations of polymer and nanocrystals in polymer/inorganic nanocrystal bulk heterojunction hybrid solar cells: insights from multiscale molecular simulations," *Energy & Environmental Science* 6, 307, 2013.