

知識天地

染料敏化太陽能電池的新發展

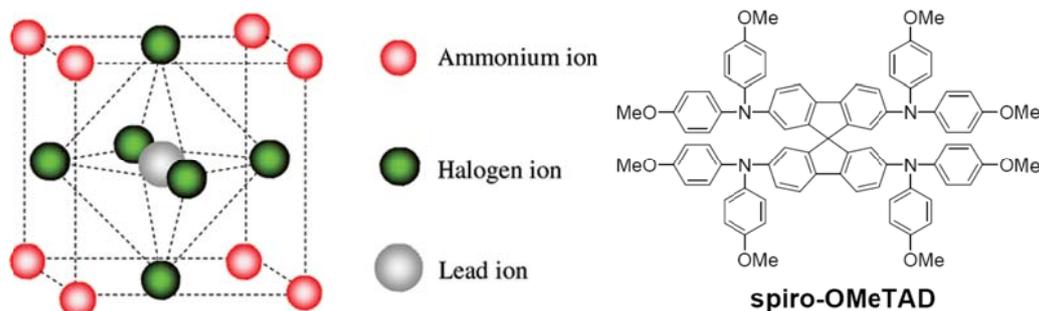
林彥多博士後、周大新研究員（化學研究所）

能源議題已成為全球矚目的焦點，在各類的再生能源中，太陽能為最直接且最具備永續性的能源。目前以矽晶太陽能電池的發展技術最為成熟，種類包含單晶矽、多晶矽和非晶矽三大類，其市占率超過85%，發電效率大致可接近20%。然而提煉高純度矽的過程本身即需耗費相當多的能源，故尋找耗能較少且製程簡便的技術或材料仍然是個必須持續努力的課題。

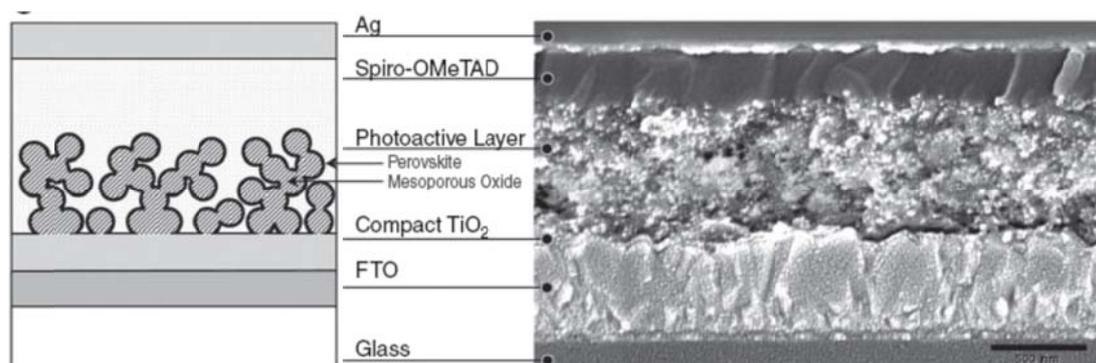
新型的太陽能電池是將有機材料運用於電池的製備。有機材料的優點包括製程簡便、具可撓式性、塗佈容易、易於大面積化等，故可大幅降低製作成本。目前尚待克服的關鍵在近一步提升其轉換效率以及使用的耐久性。染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)屬於有機電池的一種，特色是將有機染料塗佈於二氧化鈦(TiO_2)的表面作為吸光材料。二氧化鈦是常用的白色油漆材料，價格便宜；不過二氧化鈦只能吸收紫外線，無法吸收可見光，所以藉用有機染料作為光敏劑來吸收可見光。（關於染料敏化太陽能電池的進展，可參考本院週報第1203期「知識天地」，徐英展博士與林建村研究員之報導：「染料敏化太陽能電池之染料設計與發展」）。

最近的新發展是以鈣鈦礦材料(Perovskites)為吸光體所製備的染料敏化太陽能電池，它被「自然」期刊選為2013年的十大科技突破之一[1]。鈣鈦礦是一種陶瓷氧化物，其分子通式為 ABO_3 。此類氧化物結構最早被發現於鈣鈦礦石中，因其成分為鈦酸鈣(CaTiO_3)而得名。它具有很大的吸光係數(absorption coefficient)以及高度的電荷載流子遷移率(charge carrier mobility)。所做出的太陽能電池的理論轉化效率高達50%，為晶矽太陽能電池的兩倍，故引起全世界的矚目。

使用在染料敏化太陽能電池上的鈣鈦礦半導體是甲基銨鉛(Pb)的三鹵化物，化學式是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ ，其中X為鹵族元素如碘(I)、溴(Br)或氯(Cl)。此化合物的結構屬於鈣鈦礦類；雖然其中既不含鈣也無鈦。在2009年時Miyasaka教授將溴及碘兩種鉛化合物應用在染料敏化太陽能電池中，作為二氧化鈦奈米顆粒表面上的吸光材料[2]（圖一左），在光線的激發下會產生電流，惟初期的光電轉換效率僅約3.8%。2012年Grätzel教授改良鉛鈣鈦礦敏化太陽能電池，以固態電洞傳輸材料(簡稱*spiro-MeOTAD*)（圖一右）取代傳統的液態電解質，使電池的光電轉換效率提高到9%[3]。同年英國科學家Snaith教授使用溶液製程(solution-process)將製備過程簡化，並且將效率近一步提升到超過10% [4]。整體的鉛鈣鈦礦敏化太陽能電池共由五層材料所構成，如圖二所示。前兩層為太陽能電池的透明導體，分別為導電玻璃和二氧化鈦，第三層為甲基銨鉛鹵化物染料，其上為電洞傳輸層*spiro-MeOTAD*，最後鍍上銀或金作為電池的電極。此項研究成果發布後，相關的鉛鈣鈦礦太陽能電池立刻如雨後春筍般的湧現[5-10]。其中華裔教授楊陽進一步的改善電子傳導的界面，將鈣鈦礦太陽能電池的轉換效率提升到19.3%，且平均亦有16.6%的轉換效率，成為染料敏化太陽能電池進展上的重要里程碑[11]。



圖一 (左) 鉛鈣鈦礦化合物之晶體結構[1]，(右) 化合物*spiro-MeOTAD*之結構。



圖二 (左) 鉛鈣鈦礦太陽能電池完整元件結構示意圖；(右) 完整元件之掃描電子顯微鏡剖面圖[3]。

鉛鈣鈦礦太陽能電池在實用上仍有待解決的問題，譬如所含的鉛具有高毒性。最新解決方法是以錫代替鉛。錫與鉛在周期表中屬於同一族，因此較易生成類似的結構。美國西北大學Robert Chang與英國牛津大學Snaith教授所領導的研究團隊曾分別以無毒性的錫合成吸光的鈣鈦礦材料 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$)，其轉換效率可達5.73%及6.4% [12,13]，不過此材料的穩定仍有問題。此材料中心的金屬須保持+2價才能維持電荷的平衡；然而錫在濕氣中會產生+4價氧化態。過多的正電荷在電池中造成自我參雜 (self-doping) 的現象，因而減短了電子電洞對的擴散長度 (diffusion length)。在製作錫鈣鈦礦時，其操作環境必須充滿氮氣以避免氧化。若控制好錫的氧化態，就可望進一步提升電池的轉換效率。

電洞傳輸有機材料*spiro-MeOTAD*價格昂貴且對光之穩定性較差，最近Kamat教授的研究團隊以價格便宜的碘化銅 (CuI) 替代*spiro-MeOTAD* [14]。研究顯示以碘化銅所做的電池較易漏電 (charge recombination)，導致電壓較低；不過碘化銅導體的導電度比*spiro-OMeTAD*高兩個數量級，故可提升填充係數 (fill factor) 的值，使整體的轉換效率達到6%。此外在連續光照兩小時下，碘化銅的鈣鈦礦太陽能電池之電流值並無改變，反觀以*spiro-OMeTAD*為電洞傳輸層的電池之電流值下降約10%，顯示前者具有良好的光穩定性。

Han與Grätzel教授在2014年合作，進一步研發出不需電動傳輸層之鉛鈣鈦礦太陽能電池，其轉換效率達到12.8%。研究人員利用滴落塗佈法 (drop-casting) 將碘化鉛、碘化甲基胺 (methylammonium iodide) 和碘化5-胺戊酸 (5-ammonium-valeric acid iodide) 塗佈在多孔性的碳膜上，製備出新型太陽能電池。此電池的結構係以胺基酸模板試劑架構出多孔性之碳膜，將其覆蓋在二氧化鈦及二氧化鋯 (zirconium dioxide) 上，並使鈣鈦礦的晶核在孔洞間生成。在室溫下此電池經過1000小時的光照測試，仍可穩定運作 [15]。

目前所使用之鈣鈦礦為人造之材料，因此沒有資源耗盡的困擾；此外這類材料製程簡便，成本可以大幅下降，商用潛力無限。此新材料僅需稍做修改即可吸收不同波段的太陽光，或將鈣鈦礦電池與矽電池結合，製造

出多層的太陽能電池來吸收不同波段的陽光，即可容易的製造出效率超過30%的串聯電池（tandem cell）。目前鈣鈦礦太陽能電池仍有一些困難需要克服，如進一步提升電流量，以及提升電池元件的長期穩定度，以滿足商業上的使用。

參考資料

- [1] Science News\$Breakthrough of the Year: Newcomer Juices Up the Race to Harness Sunlight\$*Science* **2013**, *342*, 1438.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- [3] H. -S. Kim, C. -R. Lee, J. -H. Im, K. -B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. -J. Moon, R. Humphry-Baker, J. -H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. -G. Park, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.
- [4] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643.
- [5] J. Burschka, N. Pellet, S. -J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, *499*, 316.
- [6] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, *501*, 395.
- [7] Research Cell Efficiency Records, NREL, <http://www.nrel.gov/ncpv/>, accessed: June 2014.
- [8] D. Liu, T. L. Kelly, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 133.
- [9] O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, H. J. Bolink, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 128.
- [10] H. -S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E. J. Juarez-Perez, N. -G. Park, J. Bisquert, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2242.
- [11] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. -B. Song, H. -S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science* **2014**, *345*, 542.
- [12] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 489.
- [13] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A. -A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 982.
- [14] J. A. Christians, R. C. M. Fung, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 758.
- [15] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, *Science* **2014**, *345*, 295.