

# 知識天地

## 染料敏化太陽能電池中之超快光致電子轉移過程

梁國淦（應用科學研究中心助研究員）

開門七件事「柴米油鹽醬醋茶」之中，柴一亦即能源一居於首位。若說能源問題是人類共同面臨的最大問題實不為過。有機礦物能源在本世紀即可能耗用殆盡。開發穩定而充沛的替代能源成爲重要的科技課題。

太陽能是諸多替代能源中頗受重視的一種。它之所以受重視，其一是因爲傳統有機礦物能源的源頭即爲太陽能。太陽能經由光合作用進入生物圈的食物鏈底層，而大量古代生物聚落的化石即轉化爲石油礦或煤礦。因此科學家不禁想像：有效率地使用太陽能，或可填補有機礦物耗盡後能源需求的缺口。其二是因爲太陽能本身不帶來任何污染，最符合環保概念；再加上它源源不絕地被傳送到地表，因而最符合永續發展的需求。

地表所接受之陽光能量約有 45%集中在人類的可見光波段內。大部分的物質若能吸收這個波段的光子，其吸光的結果通常會使物質由它的電子結構基態躍遷到它的電子結構激發態。而處於激發態的物質無可避免地會經由無法以能源形式利用的管道耗散能量。耗散管道越多，則太陽能電池的效率會越遠低於理論上的卡諾極限。

運用太陽能的技術之發展面臨的主要困難即在於防止能量耗散。生產太陽能電池也需要消耗能量。目前效率最高的矽基質太陽能電池的生產過程中所耗用的能量，超過該電池生命週期內所能產出的能量。換言之，到目前爲止，太陽能電池尚不能真正成爲人類能源問題的一個解決方案。它還只是一個隨地獲取能量的方便技術。

爲使太陽能真正成爲替代能源的候選者，新型太陽能電池的發展方向大略有以下幾個重點：一是使用最少的材料產生最多的能源，降低材料成本；二是用最簡便的製程製作元件，降低生產成本；三是盡量吸收寬波段的陽光；四是以損耗最低的方式將感光物質吸收到的光能轉化爲電能。本文中將以所謂「染料敏化太陽能電池」（dye-sensitized solar cells, DSSC）爲例，做一些定性的介紹。

本院應用科學研究中心之力學與科學工程專題中心，從去年 8 月分正式運作以來，便設定將能源方面的理論研究做爲研究主題之一。其中由筆者所主持的「數位化學動力學實驗室」是以用理論及計算方法研究太陽能電池和燃料電池之中相關的重要反應過程爲主要目標。

太陽能電池的基本原理是某些物質被光照射時其電子的運動加劇；若引導這些電子流經一電路中的電位，即可得到電能。而所謂 DSSC，其基本設計是用奈米尺寸的金屬氧化物半導體的顆粒，以化學方法使其表面吸附染料分子，再將這種顆粒塗布在電池電路的陽極上做爲感光層；在感光層和陰極之間則加上一層電解質幫助導電。基於這樣的設計所製成的電池即所謂染料敏化太陽能電池（DSSC），以下我們進一步解釋這個名稱的意義。

DSSC 的感光層運作方式可以被想像成兩個步驟。第一步是由染料吸收入射光能量而躍遷到它的電子激發態。從這個激發態，染料可以把電子傳送到半導體奈米顆粒的傳導帶，而染料本身變成帶正電。這個過程被稱爲電子注入（electron injection），或更廣泛地被稱爲電子轉移過程（electron transfer, ET）。電子被送到半導體之中，就比較容易經由與電極的接觸而流通到電路之中。這種經由染料吸光而使得半導體帶電的方式稱爲「染料敏化」。

比照稍早提到的太陽能電池的改進方向，DSSC 有不少的優點。其一，感光顆粒塗布在陽極上的厚度僅約在微米尺度。而且奈米顆粒分布的方式是類似鐘乳石一般、有如碎形的結構。這使得感光層的有效受光表面積約變爲電極表面積的 100 倍，因此能以極少量物質達到很大的吸光效率。其二，製造感光顆粒，只需將半導體顆粒浸泡在含染料的溶液中約 20 分鐘，再用惰性氣體風乾即可；塗布在陽極表面上的平整度也沒有特別要求，製程簡單又便宜。其三，一般染料在可見光範圍的吸收波段相當大，可以涵蓋數十到一百奈米的波長範圍（可見光波段是從四百奈米到七百奈米，共約三百奈米寬），因此符合以同一元件利用大波段陽光的要求。其四，DSSC 感光的量子

效率極高。所謂量子效率在此是指當染料吸收一個光子後，在半導體中平均產生的電子數。目前有許多的染料/半導體的組合都表現出幾近百分之百的量子效率，可以說 DSSC 在轉換光能與電能的時候，是很有希望將損耗降至甚低的元件。

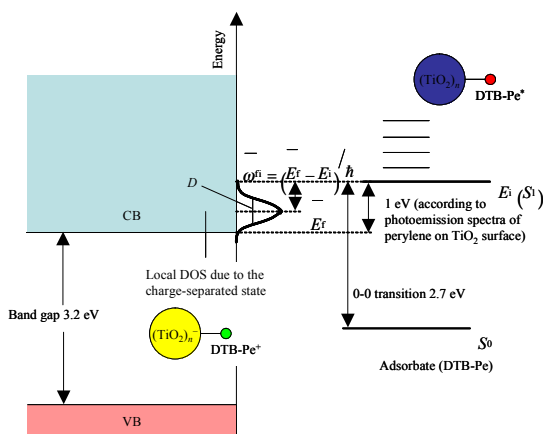
當染料分子吸收光子而躍遷至激發態之後，除了用這個能量去驅動電子注入半導體之外，它也可能在未完成電子轉移的情況下，經由其它的管道釋放出能量而回到基態。這些管道可能包括各種非輻射或輻射的躍遷過程。所有這些不利於電子轉移的過程，可以統稱為耗散或弛緩過程。在什麼條件下，電子轉移過程會成為最主要的過程，而使得幾乎所有吸收到的光能都能被轉成電能？其原理相當簡單：即電子轉移過程必須遠快於其它相競爭的弛緩過程。因此，我們很希望了解 DSSC 中的光致電子轉移過程到底有多快、並且分析它為什麼那麼快，以期最後能找出設計材料的方法，製造出更快、更有效率的元件。

在實驗上，超快光譜學方法常被用來探測超快的過程。在許多 DSSC 系統之中，用超快光譜學方法探測到的光致電子轉移過程可以快達數十飛秒 ( $10^{-15}$  秒)。在光譜信號上，可以解析出染料的激發態消失、而染料與半導體之間的電荷轉移態形成的動態。更有趣的是，在受光激發時，染料的振動態也往往被擾動；而這個擾動一般需要 1 皮秒 ( $10^{-12}$  秒) 以上的時間才能回歸到熱平衡，於是在光譜信號上同時也可以觀測到分子振動的一些細節。它會導致光譜信號上有一些振盪，一般稱之為量子拍 (quantum beat)。在德國的一組研究人員，用二氧化鈦上吸附 perylene 衍生染料的系統，成功地觀測到量子拍[1]。

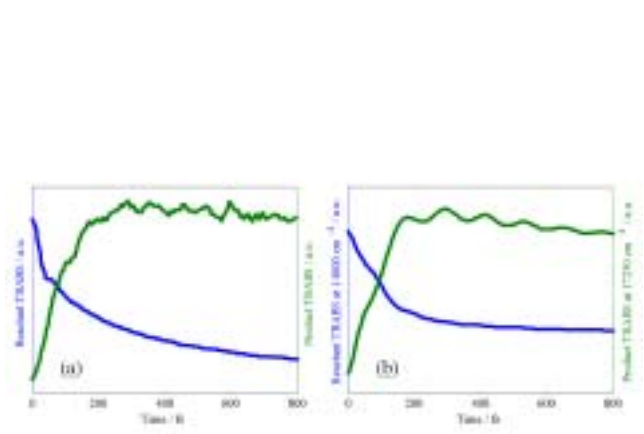
在理論上要分析量子拍，必須採用非平衡統計力學的方法。本實驗室採用所謂「廣義線性響應理論」的方法計算染料系統的量子劉維方程 (Liouville equation)，得到染料的密度矩陣的動態資訊。其中關於染料及其與半導體表面交互作用的基本性質是經由分析此感光物質的吸收光譜而得的。圖一是整個理論模型的圖示，圖二 (a) 所示的是德國的實驗群的實驗數據：藍色曲線是染料激發態消失的過程、綠色曲線代表電荷分離態的生成。圖二 (b) 中展現的是我們理論模擬的結果。對於反應物 (染料激發態) 和生成物 (電荷分離態) 同時做詳細的時間解析，是本實驗室獨特的貢獻[2]。經由模擬，我們可以掌握參與反應的重要振動模態、染料與半導體表面交互作用的強度、能階高低的相對關係、以及各種其弛緩管道的時間尺度等等參數。對於選擇或設計更新的材料來組成更高效率的 DSSC，這些都是最重要的資訊。目前,本中心正與院內外優秀學者組成團隊,積極從事相關材料及元件開發,測試其性能,以收理論與實驗相互驗證之效,並期在太陽能電池儲能及發電效益之研究上,有進一步之貢獻。

[1] C. Zimmermann *et al.*, *J. Phys. Chem.* **105**(38), 9245-9253 (2001).

[2] K. K. Liang *et al.*, manuscripts submitted to *Chem. Phys. Lett.* and *J. Chem. Phys.*



圖一：DSSC 中光致電子轉移過程理論模型的一個典型例子。



圖二：(a) 實驗觀測到的染料激發態消失 (藍線) 及電荷分離態形成 (綠線) 的動態過程及 (b) 理論模擬之結果。