

知識天地

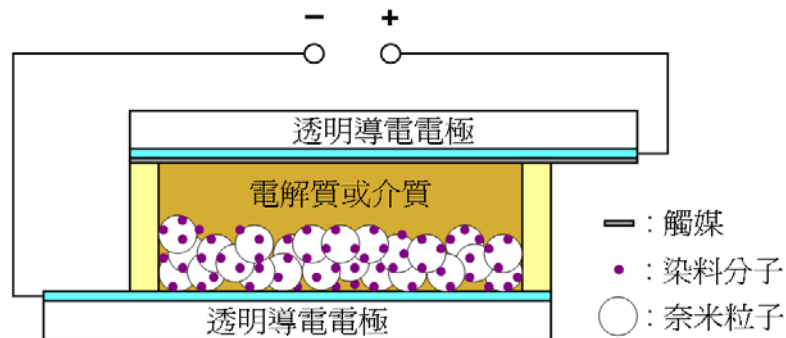
染料敏化太陽能電池之染料設計與發展

徐英展博士後、林建村研究員（化學研究所）

隨著能源需求的增加與全球暖化問題的浮現，標榜兼具永續性與環保的替代性能源-再生能源(renewable energy)近幾年來已引起全球重視，包含風力、水力、生質能、地熱能、海洋潮汐及太陽能等的能量轉換技術被廣泛開發與應用。其中，太陽能電池可直接將太陽光能轉換成電能使用且不需要額外的機械裝置，所以在能源的利用上一直廣受矚目。

太陽能電池自 1954 年貝爾實驗室[1]以半導體製程完成並突破 6%的能量轉換效率以來，隨著製程技術與材料研發的進步，目前太陽能電池大多朝著效率的提升、尺度的縮減及製程的簡化幾個方向進行研究。若由材料的類型進一步分類，從單晶矽電池到多晶材料再發展到現今的薄膜型無機或有機太陽能電池，元件的設計與材料的選擇上越來越多元化。有機太陽能電池因具有製程簡單、材料的設計較彈性且低成本的優勢，雖然目前效率不高，但在低能量需求或可攜式產品的電力供應上，仍具有應用的潛力。

染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) 為有機太陽能電池之其中一種，自 1990 年代轉換效率突破 7%且電池結構確立後[2]，研究學者如雨後春筍般的增加。DSSC 其基本結構如圖一所示，包含吸收光輻射的染料分子、提供表面積給染料分子吸附的半導體奈米粒子、負責染料再生的電解質或可傳遞載子的介質以及降低載子傳遞阻力的觸媒對電極等四個部分。每一個部分對於 DSSC 的能量轉換效率都有其重要性，也都受到不同研究領域的學者重視。其中，染料分子為吸收太陽光能量並轉換為電流的單元，可說是整個 DSSC 的心臟，且染料分子的設計有很大的可塑性，所以在化學與材料領域上多以此為突破的目標，期望染料分子可以吸收太陽光的大部分能量並轉換為電能。



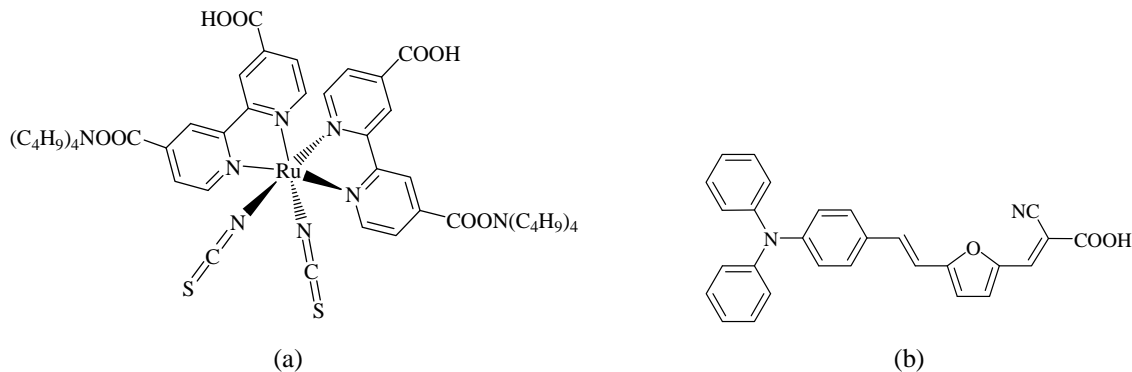
圖一：染料敏化太陽能電池之基本結構。

目前染料分子可粗分為有機金屬錯合物與不含金屬的純有機染料兩大類，而其分子結構則包含了吸收光能量的共軛主體以及可吸附於奈米粒子表面的酸根固定錨 (anchor) 兩個部分。有機金屬錯合物一般具有較長波長的吸收能帶，主要是金屬至配位基之電荷轉移 (metal to ligand charge transfer, MLCT) 能帶，但是通常吸收係數較純有機染料低 (小於 $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)，需要比純有機染料較多的分子吸附量才能達到相同的光能吸收，這對於價昂的貴金屬而言是較為不利的。文獻上較常被報導的染料是鈦金屬雙吡啶錯合物，如圖二(a)所示，為一般標準元件使用的 **N719** 染料，最高光能轉換效率可達 11%，接近非晶的太陽能電池的水準。此類染料在發展上通常藉由修飾其中一個雙吡啶配位基以延長其共軛鏈，使分子能隙 (energy gap) 降低或是增加分子的吸收係數以提升光能轉換效率[3]，另一方面，不同配位基的取代或不同金屬的錯合物也正持續的被開發中，目前最高光能轉換效率還是以鈦金屬雙吡啶錯合物為主，效率值可達 11%且通過長時間與高溫的穩定性測試[4]。此外，染料分子的設計過程中，還必需考慮分子之電子能階位置及軌域分佈，當分子吸收光子而處於激發態下，其電子能量需大於半導體粒子的導帶，且軌域要盡可能分佈於接近半導體粒子的位置，使電子能順利注入半導體中並傳遞出去，而失去電子的染料分子則需藉由電子能階較高的還原劑或電洞傳輸材料將染料再生回復到基態，以便進行下一次的光子吸收。

由上述說明可以瞭解染料分子之電子能階與軌域狀態對於 DSSC 效率的重要性，因此純有機染料可以針對這兩

個方向進行分子的設計與調控。較常被使用的分子結構為電子予體-共軛架橋-受體 (donor-bridge-acceptor) 的結構，如圖二(b)所示[5-7]，為典型的純有機染料，其中左邊的胺類為予體，中間含乙烯吡喃的部分為共軛架橋，右邊的氰基羧酸為受體，而目前純有機染料之最高光能轉換效率可達 9% [8,9]，效率值為有機金屬錯合物的九成左右。純有機染料另一特點就是分子設計上具有很大的彈性，藉由不同的結構，可以合成出各種顏色的染料分子，也就是可以吸收不同的可見光波長，可組裝成創意十足的全彩 DSSC 模組。

藉由結構修飾，減少光敏染料分子於奈米粒子上的堆疊，以及降低電子再結合的速率，可再提升光能轉換效率。此外，亦可使用兩種以上染料共吸附或分層吸附的方法來提高轉換效率[10]：例如搭配吸收近紅外光的酞菁 (phthalocyanine) 金屬錯合物與吸收短波長的有機染料，可以達到全光譜的吸收 (panchromatic absorption)，進一步提升的 DSSC 的光能轉換效率。



圖二：(a)鈦金屬吡啶錯合物 N719 結構；(b)有機染料結構。

DSSC 之工作原理結合了奈米半導體粒子、有機分子、電子傳遞與轉移等相關研究領域，因此 DSSC 的發展也間接帶動了研究學者對於有機-半導體界面現象、分子電子轉移、分子光譜動力學等相關方面的基礎研究。未來有機太陽能電池或許無法取代目前的無機太陽能電池，但其在製程上的優勢，不論是電池尺寸的放大或者是與產品的整合，皆是提供電能的另一種選擇。

參考文獻：

- [1] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676.
- [2] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecski, J. Walter, K. Skupien, and G. E. Tulloch, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2007**, *15*, 1.
- [3] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, and K.-C. Ho, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822.
- [4] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720.
- [5] J. T. Lin, P.-C. Chen, Y.-S. Yen, Y.-C. Hsu, H.-H. Chou, and M.-C. P. Yeh, *Org. Lett.* **2008**, ASAP.
- [6] Y.-S. Yen, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, C.-W. Chang, C.-P. Hsu, and Yin D.-J. Yin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 112557.
- [7] K. R. Justin Thomas, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, K.-M. Lee, K.-C. Ho, C.-H. Lai, Y.-M. Cheng, and P.-T. Chou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1830.
- [8] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, and M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202.
- [9] H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 327.
- [10] N. Robertson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1012.

※各期知識天地文章請逕於本院網頁：<http://www.sinica.edu.tw/> 「常用連結」之「週報〈知識天地〉」項下瀏覽。※