

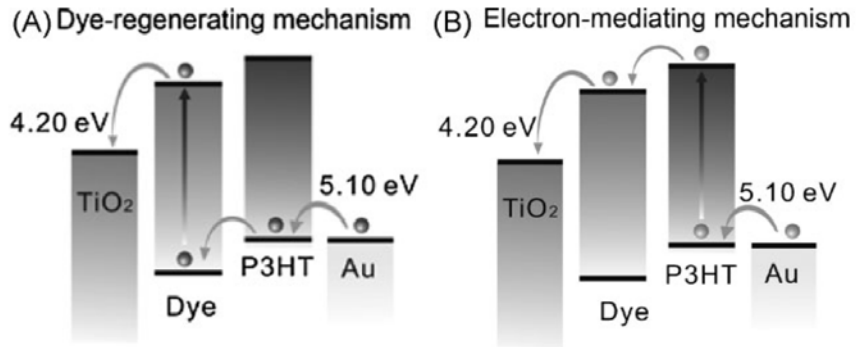
簡介

自 1991 年瑞士之 Grätzel 教授發表染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized solar cells, DSSCs)以來，目前此種有機太陽能電池在光電轉換效率上已可達 11% 以上^[1-8]，同時也有相關商業化產品問市，但其在成本及製程上仍有可改善的空間，包含染料、無機奈米粒子、電解質等材質的選用等等。而在電解質的選用方面，由於染料敏化太陽能電池大多是使用液態的電解質來進行電子轉移，長期使用下會有穩定性及安全上的問題，如電解液吸水造成染料脫附，或電解液的揮發和外洩等安全上的疑慮，目前已有許多低揮發性^[9-12]、無揮發性^[13-16]的液態電解質，或半固態^[17-19]甚至全固態^[20-21]的電解質材料在文獻上發表，以取代傳統使用液態高揮發性電解液的 DSSCs。而除改善液態電解質上述的缺點外，固態電解質對自然環境較為友善，影響也較為輕微，封裝上也較為簡易，無形中降低了製程發展和對社會環境付出的成本。

2009 年 Ramakrishna 及其研究團隊利用 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 本身為 sensitizer 和 hole conductor 的特性，製備 porous TiO₂ / organic dye / P3HT 結構的光敏性太陽能電池元件^[22]，即發現此類電池元件本身具有兩種光生電的機制，其分別是”dye-regenerating” mechanism 和”electron-mediating” mechanism (如下圖一所示)；前者即為以 dye 吸光為主的發電機制，P3HT 則作為傳遞電洞的材料，而後者則改以 P3HT 為主要的吸光材料，dye 分子則作為電子傳遞上介質，幫助電子電洞順利分離。而要做出兼具此兩種發電機制的電池元件，TiO₂、dye 與 P3HT 之間的能階也要能相互搭配才能有如此效果產生，Ramakrishna 教授所發表的元件效率可達到 2.63%。

另外，敏化太陽能電池發展以來，無機奈米粒子、染料、電解質三者間的 interfaces 一直是學者們重點研究的目標，不管是染料分子與 TiO₂ 間的鍵結和吸附、或是 redox couple 在電解液中的性質及其與 TiO₂ 上所吸附染料的關係，有諸

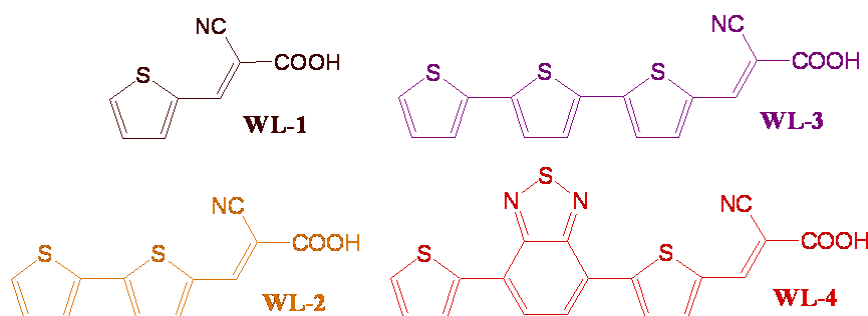
多因素影響染料敏化太陽能電池的效率，而三者間介面 energy level alignment 的問題，更是在設計元件時和選用材料上必須注意的課題。



圖一、TiO₂ / dye / P3HT 有機無機混成太陽能電池中的兩種光生電的機制；
(A) dye-regenerating 和 (B) electron-mediating 機制^[22]。

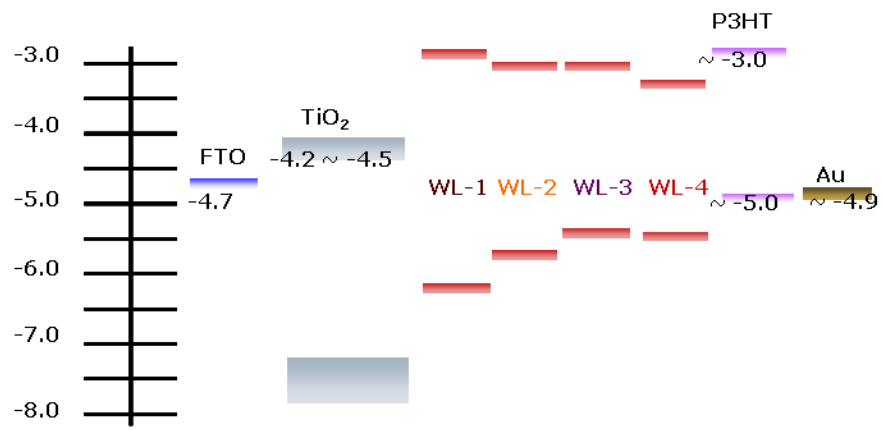
問題描述

近來，我們實驗室自行設計，合成一系列帶有羧基(carboxyl group)及 thiophene 結構的 W 系列有機小分子作為染料，如下圖二所示；並利用 SAMs (self-assembled monolayers)的成膜方式，利用羧基將染料吸附在中孔性 TiO₂ 表面上，而另一端呈現極性較低的分子鏈段，使得在塗布其上 P3HT 薄膜當作電洞傳導材料時能有較好的相容性；另一方面調整染料的共軛長度，使其能階介於 TiO₂ 與 P3HT 之間，當作電子與電洞分離的 mediate layer，可幫助電荷傳導（如下圖三所示）；且由於此一系列染料本身帶有不同的 dipole，我們期待此一系列染料能有修飾 TiO₂ 能階的效果，以增加元件的光伏特性。



圖二、四種不同共軛長度的 W 系列染料分子結構圖

但較於金屬染料，有機染料具有更高的吸收係數。若要在可見光區有更多更廣的吸收，有機染料的吸收範圍需更紅位移，因此必須延伸染料的有效共軛長度。若要再進一步改善有機染料的電荷轉移效率使得電荷能較無消耗的轉移到二氧化鈦層，並降低二者的再結合，染料分子必須設計為 D- π bridge-A 的結構，讓電荷有一個趨勢從 donor 傳遞到 acceptor，再傳遞到二氧化鈦層。染料分子在吸附上二氧化鈦層後堆疊不能太好，不然發生分子間的自我還原情形會增加，而導致電流的下降。我們希望藉由搭配密度泛函理論 (DFT)與時間相關密度泛函理論 (TD-DFT)計算的數據來分析染料分子在真空下最佳化的構形、HOMO 與 LUMO 電荷分佈與能階理論值和模擬吸收光譜，希望在理論計算的輔助之下能夠更了解這四種染料分子的光電性質與構形。



圖三、元件能階示意圖。

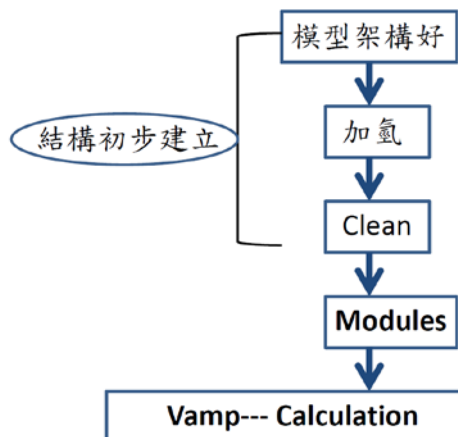
擬採用方法

理論計算對於分子結構的模擬與分析都有相當的精確度，在一開始設計染料分子的結構時，理論計算的結構最佳化便是我們設計的主要參考依據。在染料分子的分析中，我們使用的理論基礎可以計算出染料的吸收光譜數據與 HOMO、LUMO 能階值。實驗中有機染料分子的最佳化構形與偶極矩是使用密度泛函理論 (DFT) 來計算出，而相關的吸收光譜的光譜模擬與 HOMO、LUMO 能階計算則是使用時間相關密度泛函理論 (TD-DFT) 來計算的。

時間相關密度泛函理論與密度泛函理論的差別在於，時間相關密度泛函理論在計算的時候多考慮了時間相關的參數，基本上還是沿用密度泛函理論的計算模式，因此時間相關密度泛函理論可以計算出較複雜的分子性質。經由時間相關密度泛函理論的計算，我們可以知道染料分子在激發態的相關性質表現，我們的實驗裡主要著重在 HOMO、LUMO 能階的計算還有吸收光譜的表現。

在理論計算的實驗中我們預計會用了兩種計算軟體，即 Materials Studio 和 Gaussian。使用 Materials Studio 主要在一開始的模型架構與最初的結構最佳化，再用 Gaussian 計算 DFT 與 TD-DFT 後得到並讀出相關數據。下圖四為理論計算參數設定流程圖。

Geometry optimized

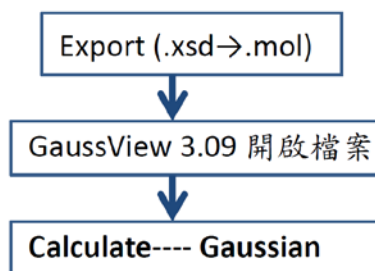


Setup

Task: Geometry optimization
Hamiltonian: NDDO/ AM1
Multiplicity: Auto
Spin: RHF
Charge: 0

Electronic

Convergence scheme: Standard
SCF tolerance: Fine
CI type: None
Solvation scheme: None



Job type

DFT: Optimization **TD-DFT:** Energy

Method

DFT: Method: Ground state/ DFT/ Default spin/ B3LYP
TD-DFT: Method: TD-SCF/ DFT/ Default spin/ B3LYP
Basis set: 6-31G / + / (d)
Charge: 0
Spin: Singlet

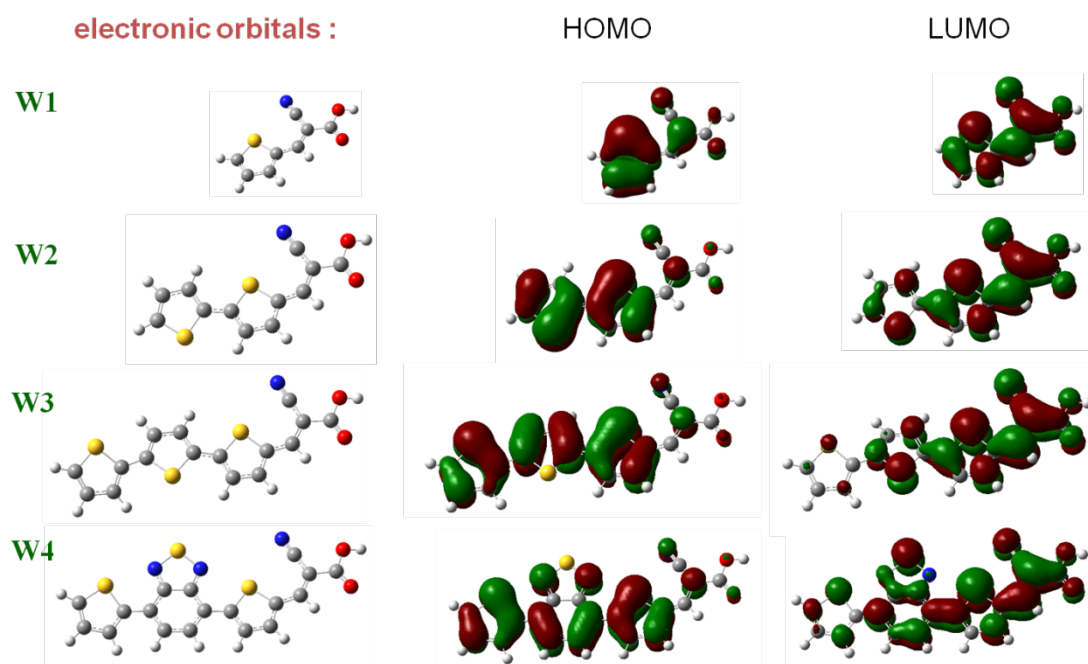
Solvation

None

圖四、理論計算參數設定流程圖。

預期成效

我們經由 Density function theory 的計算，可得到 W 系列介面改質劑的電子軌域分佈圖，如下圖五所示，可發現其由基態到激發態的電子軌域分佈為由 thiophene 端往氰基丙烯酸基的方向移動，可間接反映此 W 系列染料有利於將光激發所產生的電子，往與二氧化鈦鍵結的氰基丙烯酸基方向傳遞，然後注入二氧化鈦。



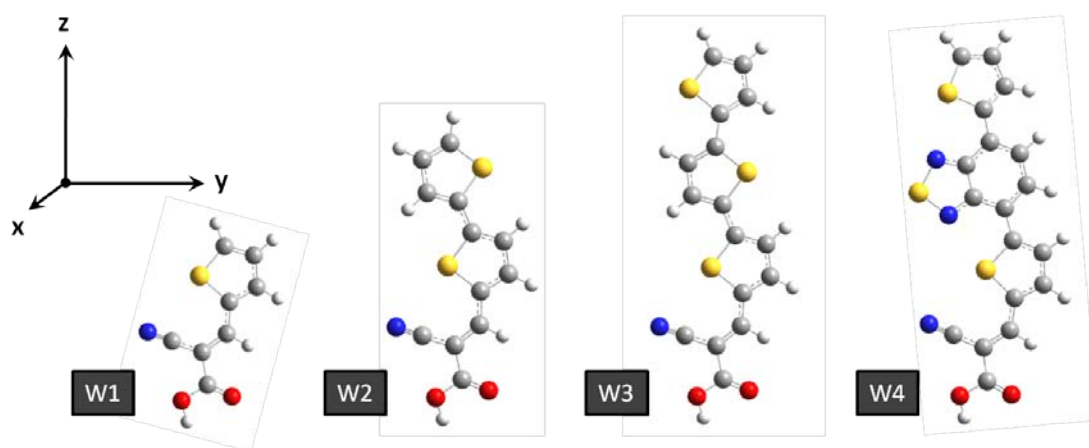
圖五、W 系列染料的電子軌域分佈圖。

另外由理論計算我們也發現，隨著 W1~W4，其 dipole moment 的大小也隨之增加，但若將 dipole moment 在三維空間以 xyz 的方向作解析，定義 xy 平面為二氧化鈦接枝染料的(101)平面，遠離 TiO₂ substrate 表面的垂直方向為 z 方向，則 z 方向的 dipole 大小則又以 W3 最大(5.35 Debye)，W4 次之(5.02Debye)，接下來才是 W2(4.29 Debye)和 W1(3.28 Debye)。如下表一和下圖六所示。

由於 TiO₂ 表面的 dipole 大小會影響此混成材料的表面能，改變 TiO₂ conduction band 的位置，影響元件的開環電壓，故 z 方向的 dipole 越大，代表 TiO₂ conduction band 位移的程度也越大，可預期元件的開環電壓也越大。

表一、染料的 dipole moment 大小。

interface modifier	dipole component			μ_{total} (D)
	μ_x (D)	μ_y (D)	μ_z (D)	
W1	-0.0004	2.8426	3.2831	4.3427
W2	-0.1949	2.5333	4.2928	4.9884
W3	0.1963	3.2098	5.3451	6.2379
W4	-0.0900	4.8333	5.0239	6.9720



圖六、將染料的 dipole moment 在三維空間以 xyz 的方向作解析。

表二、W 系列介面改質劑能階的理論分析模擬結果

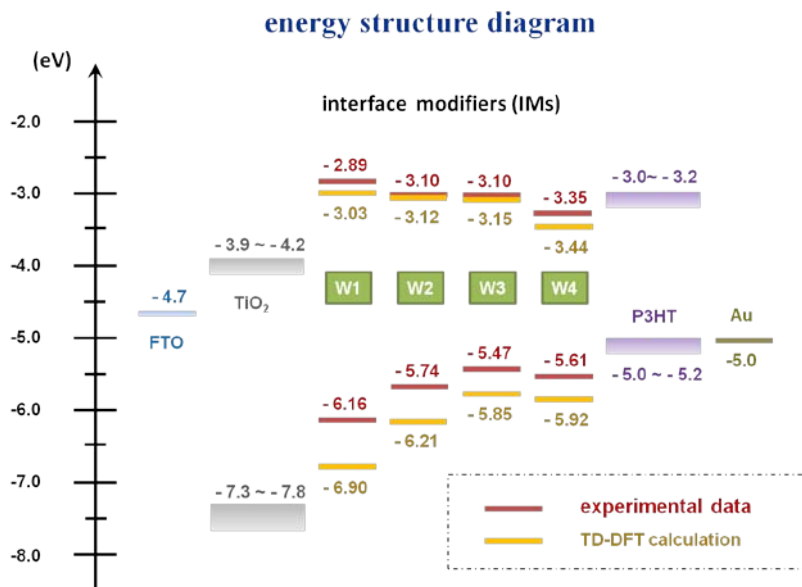
dye	n	f	molecular orbital	Eg (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
WL-1	1	0.51	60% HOMO → LUMO	3.87	6.90	3.03
WL-2	1	0.81	61% HOMO → LUMO	3.09	6.21	3.12
WL-3	1	1.09	62% HOMO → LUMO	2.80	5.85	3.15
WL-4	1	0.71	62% HOMO → LUMO	2.48	5.92	3.44

* n is the ordering number of the calculated excited state.
f is the oscillator strength.

由於我們想更得知更多染料小分子在激發態的情形，並準確模擬 W 系列各

分子的 LUMO 能階值，故我們作進一步的 time-dependent density function theory 的計算，將得到的 HOMO、LUMO 能階整理如上表二。

接著，我們利用理論值與實驗值求得的能階值作出示意圖七，由圖中可清楚觀察到能階隨分子結構變化所產生的趨勢，與實驗值相當吻合。我們可發現除了可達到明顯降低 LUMO 的目標外，也能符合當初的設計，使得除了 W1 之外，其餘染料之 LUMO 均落在系統中共軛高分子層與無機半導體層之間，為改質劑提供了一個合適的能階，避免染料所形成的自組裝單層膜，在有機/無機界面間產生電荷傳輸的阻礙。



圖七、W 系列介面改質劑與系統能階示意圖

参考文献

1. M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 164, 3.
2. M. K. Nazeeruddin, R. Splivallo, P. Liska, P. Comte, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2003**, 1456.
3. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613.
4. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
5. M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16835.
6. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, L638.
7. M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, 185, 331.
8. F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 2635.
9. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1166.
10. P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 808.
11. D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J. Moser, R. Humphry-Baker, N. Evans, F. Durr, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1133.
12. F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10720.
13. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2694.
14. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7164.
15. P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J. Moser, J. Teuscher, W. Korte, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6850.
16. D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7732.
17. W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4374.

18. W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12809.
19. E. Stathatos, P. Lianos, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1825
20. B. C. O'Regan, F. Lenzmann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4342.
21. M. Wang, C. Grätzel, S. Moon, R. Humphry-Baker, N. Rossier-Iten, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2163.
22. R. Zhu, C. Y. Jiang, B. Liu, S. Ramakrishna, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 994.