



## 有機太陽電池的研發動向

「最尖端研究開發支援計畫(英文縮寫為 FIRST Program，全名為 Funding Program for World-Leading Innovative R&D on Science and Technology)」是日本政府為提升國家中長期的競爭力，以技術領先為設定目標，傾力投注之創新型基礎研究。頗富挑戰性之「實現低碳社會」為其中的一個重要項目，其努力方向主要有三：

### 1. 擴大利用再生能源：

包含太陽電池、燃料電池、生質能等。

### 2. 節能設備、材料的採用：

包含電力元件(power device)、MEMS、光學裝置、新功能材料、奈米碳管、碳纖維、熱電轉換裝置、奈米電子、尖端曝光設備、雷射、生產技術等。

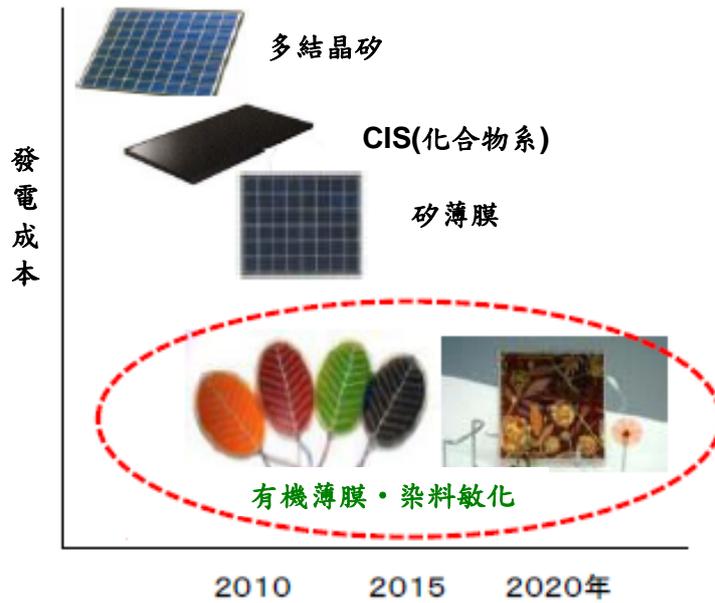
### 3. 高效率的電力儲存與輸送：

包含蓄電池、超導體、超耐熱金屬材料等。

其中，第 1 項的太陽光電發電的擴大利用被視為是實現低碳社會的重要指標。

欲擴大利用太陽光電發電，必須降低發電成本。1993 年時太陽光電的發電成本高達 260 日幣/kWh，當時所使用的多是結晶矽太陽電池，隨著量產與新技術(應用新材料或新原理的太陽電池、光電轉換效率提升)的導入，2010 年時發電成本已大幅下降為 23 日幣/kWh，若依現有趨勢推估，可望於 2020 年時降至 14 日幣/kWh，2030 年時更進一步下滑至 7 日幣/kWh。圖一是 NEDO 提出的太陽電池發展示意圖。2008 年全球太陽電池的年產量達 6.9GW，預期 2020 年產值將達 10 兆日幣，而於 2030 年達到 30 兆日幣，與現在的半導體的市場規模相仿。太陽電池市場的成長與各國的補助獎勵措施有密切的關係，需要國家的補助獎勵措施藉以降低發電成本，這是維繫太陽光電市場成長的重要關鍵。

降低太陽電池發電成本的方法有三：①提高太陽電池模組的發電效率、②提高耐久性，意即延長使用年限、③降低模組製作成本。有機太陽電池對「③降低模組製作成本」最具潛力；此外，由於分子結構的多樣性，其在「①提高太陽電池模組的發電效率」的潛力亦備受期待。有機太陽電池主要分為使用電解液的染料敏化太陽電池與固態的有機薄膜太陽電池兩種，下文將以此二者為重點，依序說明其相關基礎與研究動向。

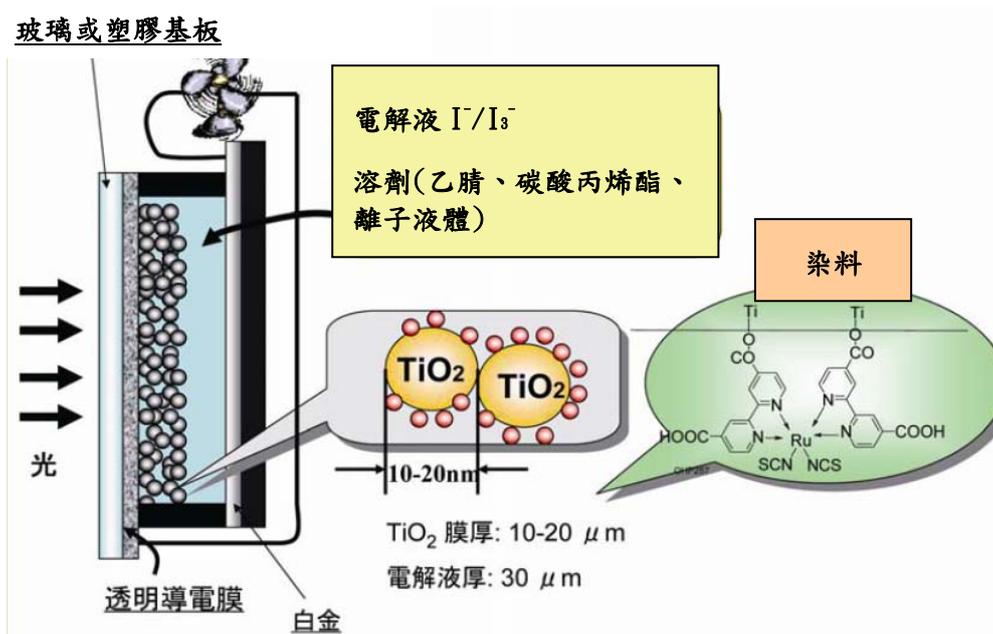


資料來源：<http://www.nedo.go.jp/content/100086284.pdf>

圖一、NEDO 提出的太陽電池發展示意圖

### 染料敏化太陽電池

一般而言，染料敏化太陽電池由奈米尺寸的氧化物半導體(厚度 20nm 左右，多為二氧化鈦)凝集體、染料分子、含碘電解液所組成，其結構如圖二所示。公認的光電轉換效率值約達 10.4%。



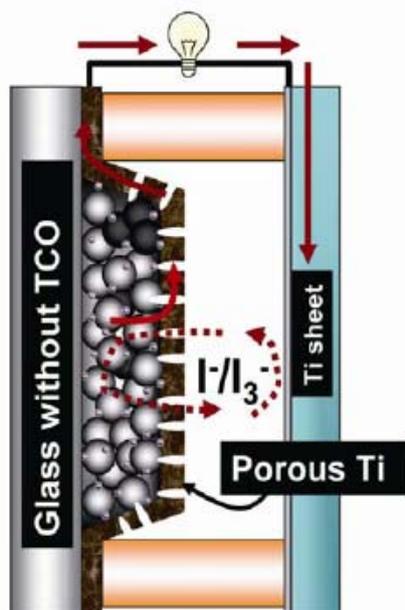
資料來源：<http://unit.aist.go.jp/kyushu/kyougikai/news-68-A4.pdf>

圖二、染料敏化太陽電池的結構

矽系太陽電池已有使用背面電極收集電荷之背面導電型(back conduct)結構，由矽基板的背面收集電荷，照光的正面無需配置導線，可增加受光面積，提高光電轉換效率。染料敏化電池亦有類似於背面導電型-無透明導電膜的研究。

### 無透明導電膜染料敏化太陽電池

傳統的染料敏化電池(TCO-DSC)，光經由透明導電膜後由二氧化鈦/染料層吸收，在二氧化鈦/染料層產生光電轉換反應，產生的電子由透明導電膜收集。無透明導電膜的染料敏化太陽電池結構如圖三所示。光由玻璃基板進入二氧化鈦/染料層產生光電轉換反應，產生的電子由光電轉換層(二氧化鈦/染料)內的多孔性鈦電極收集。由於電子會在碘電解液中擴散，通過多孔性鈦電極，二氧化鈦上會吸附已氧化的染料，因此使用的多孔性鈦(內)電極除了具高導電性外，還需對碘的氧化還原作用具有耐久性。試作的無透明導電膜的染料敏化太陽電池的光電轉換效率為 5.6%。



資料來源：<http://unit.aist.go.jp/kyushu/kyougikai/news-68-A4.pdf>

圖三、無透明導電膜的染料敏化太陽電池結構

無透明導電膜背面導電型染料敏化太陽電池的優點如下：

1. 減少由透明導電膜產生的光吸收與光反射所導致的光損失。
2. 不使用價格昂貴的透明導電膜。
3. 依內電極的種類可製作無需表面電極的太陽電池。
4. 省卻製作透明導電膜的煩雜程序，提高製作不同型態太陽電池的可能性。

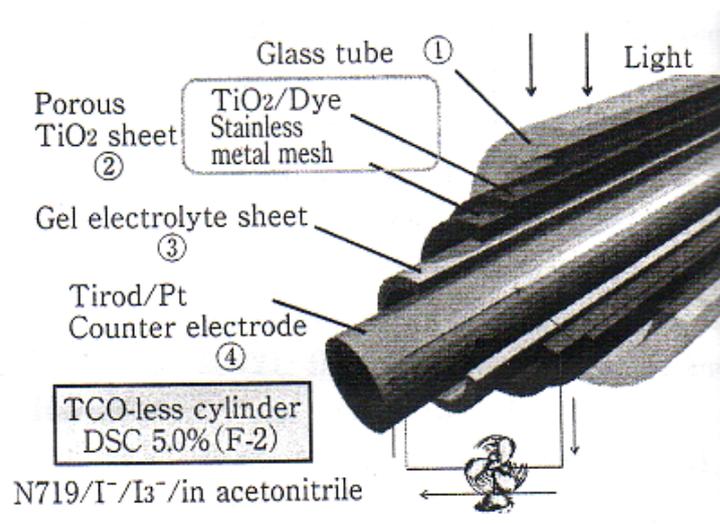
由產生光電轉換的光照射面至收集電子的內電極間距離長，電子於二氧化鈦層間擴散時可能會消耗部份的電子，此乃無透明導電膜背面導電型染料敏化太陽電池的缺點。

## 圓筒型染料敏化太陽電池

現在已有圓筒型化合物系(CIGS)太陽電池，依上述第4點優點，若將染料敏化太陽電池做成圓筒型，此圓筒型太陽電池將具有下述特色：

1. 光的入射角依存性小，由於為圓筒型，無論光從哪個角度來均可發電。
2. 模組輕量化，搬運容易，降低設置成本。
3. 染料敏化電池有液體封裝的製程，圓筒造型可減少封裝面積，降低製程成本，但是需較高層次的封裝技術。

圓筒型染料敏化太陽電池由鈦/白金對電極、電解液層、集電電極、二氧化鈦/染料作用極、玻璃管/透明導電膜5層結構所組成。由日本九州大學與新日鐵化學公司合作的直徑3公分、長度20公分的試作品，經70日後，光電轉換效率不變。再試作無透明導電膜背面導電圓筒型染料敏化太陽電池，結構如圖四所示。玻璃管①中有一層多孔性的二氧化鈦膜②，再依序插入圓筒狀膠狀電解液膜③與濺鍍白金的鈦線。由於沒有使用透明導電膜，改用多孔性二氧化鈦膜，較易圓筒型化。試作的無透明導電膜背面導電圓筒型染料敏化太陽電池的光電轉換效率約5.1%。



資料來源：月刊ディスプレイ 2012年7月號。

圖四、無透明導電膜背面導電圓筒型染料敏化太陽電池的結構

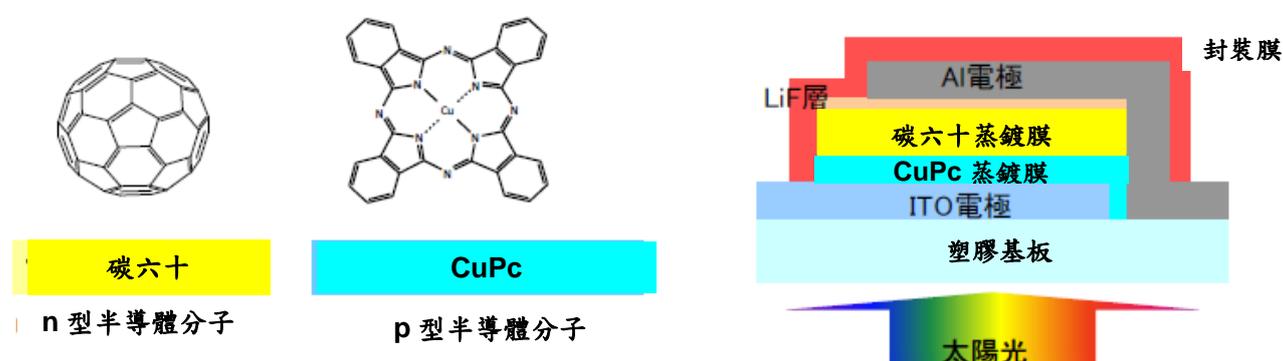
由於少了透明導電膜的製程限制，無透明導電膜背面導電型染料敏化太陽電池的製作較容易，可製作平面型、圓筒型等各種外型的太陽電池。期待結合產官學研的合作，能夠進一步提升光電轉換效率，使其更具實用性。

## 有機薄膜太陽電池

何以有機薄膜太陽電池會取代矽系太陽電池成為下世代太陽電池的主流呢？主要基於下列原因：①大幅縮短能源回收時間(energy pay back time)，僅需3個月、②不受限於天然資源、③分子設計多樣化、④可使用成本低的溶液成膜法或印刷法製程，模組大面積化之技術障礙小、⑤有許多的有機分子具有超過 $10^5/\text{cm}$ 的高吸光係數，即使是 $1\mu\text{m}$ 以下的薄膜亦可吸收光、⑥重量輕/成本低/大面積/具可撓性。然而，目前有機薄膜太陽電池的光電轉換效率仍僅約為矽系太陽電池的一半，且於氧氣或紫外光下其衰變頗大。欲實用化，首先需克服這兩大問題。

### 一、光電轉換效率的提升

圖五為有機薄膜太陽電池之結構示例。有機薄膜太陽電池以有機半導體為光吸收層，由p型與n型半導體所組成；若依分子量的多寡，可區分為高分子型與低分子型。以能帶(bandgap)較低的(1.4eV)高分子為例，若將供給·接受(doner·accepter)控制在最低未填滿軌域(LUMO-Lowest Unoccupied Molecular Orbital)，理論的光電轉換效率為15%，未來希望能達到與矽系相同的20%，單接合有機薄膜太陽電池之光電轉換效率的最終目標是36%。



資料來源：<http://ksakurai.nwr.jp/R/slides/kumamoto/Kumamoto-20090206-Sakurai-web.pdf>

圖五、有機薄膜太陽電池的結構示意圖

有機太陽電池照光後產生電荷分離，如何迅速地傳送此電荷、如何集電至電極是目前有待克服的挑戰。近年來，研究團隊利用奈米材料大大地擴充 pn 異質 (hetero) 接合界面的比表面積，於產生電荷分離的狀態下，明顯提升了電荷傳送效率。應用塊狀 (bulk) 異質接合的元件結構，目前已有 10% 轉換效率的研究報告被發表。

具有共軛  $\pi$  電子的有機半導體，經電化學性摻雜 (doping) 並照光後，受光激發產生自由電荷而有由供給端至接受端之光電子移動，此時於分子界面即具備了 p-n 接合的功能。為了提升產生電荷反應的效率，增加電荷產生量的同時要減少逆方向的失活。也就是說電荷產生的速度與再結合的速度的差距拉得越開越好。

## 二、p 型有機半導體材料的開發

代表性的 p 型半導體高分子如下：MDMO-PPV (poly-[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene])、P3HT (poly(3-hexythiophene))、PFB (poly(9,9-dioctylfluorene-co-2,1,3-benzo-thiadiazole))。寬廣的光吸收光譜與大量的激子是提高光電轉換效率的必要條件，最有效的方法即是提高長波長範圍的光吸收，因此在分子設計上需以能隙 1.4 eV 以下的分子為目標。表一是 p 型有機半導體材料的發展現況。

表一、p 型有機半導體材料的發展現況

開發機構	說明
Konarka 公司	供給端：平面性高的 cyclopentanone dithiophene，接受端：benzothiadiazole，可吸收 900nm 的光，在適當的相分離結構下，光電轉換率效率為 5.5%。
UCSB	使用 tandem cell 為 bottom cell，光電轉換率效率為 6.5%。
UCLA	使用矽架橋 Bithiophene 為主鏈的高分子，光電轉換率效率為 5.1%。
Solarmer 公司	使用可吸收 765nm 光的材料，光電轉換率效率為 5.6%。添加 diiodo Octane 後，並控制相分離結構，經 NREL 認定，光電轉換率效率為 6.77%。該公司亦自行發表光電轉換率效率 7.33% 的實驗數據。
Plextronics 公司	使用自行研發尚未對外公開分子結構的材料，經 NREL 認定，光電轉換率效率為 5.9%。
住友化學公司 UCLA	使用高分子 Tandem cell，光電轉換率效率為 10.6%。
三菱化學公司	使用單接合結構，詳細材料尚未公開，光電轉換率效率為 10.0%。
Toray 公司	使用主鏈類似 thiophene benzothiazyl thiazole thiophene 的高分子，光電轉換率效率為 5.5%。

資料來源：月刊ディスプレイ 2012 年 7 月號

### 三、n 型有機半導體材料的開發

n 型半導體一般使用 PCBM(碳六十衍生物)等富勒烯(fullerene)系誘導體。也有使用 CdSe、ZnO、TiO<sub>2</sub> 等無機粒子，或 n 型導電高分子 MEH-CN-PPV、石墨、奈米碳管的研究報告，然光電轉換效率均低於使用富勒烯者。瑕不掩瑜，除了溶解性較低的缺點外，富勒烯具有高電子接受性，容易產生電荷分離，且維持電荷分離狀態的能力亦高，極適合做為太陽電池的材料。表二是 n 型有機半體材料的新發展。

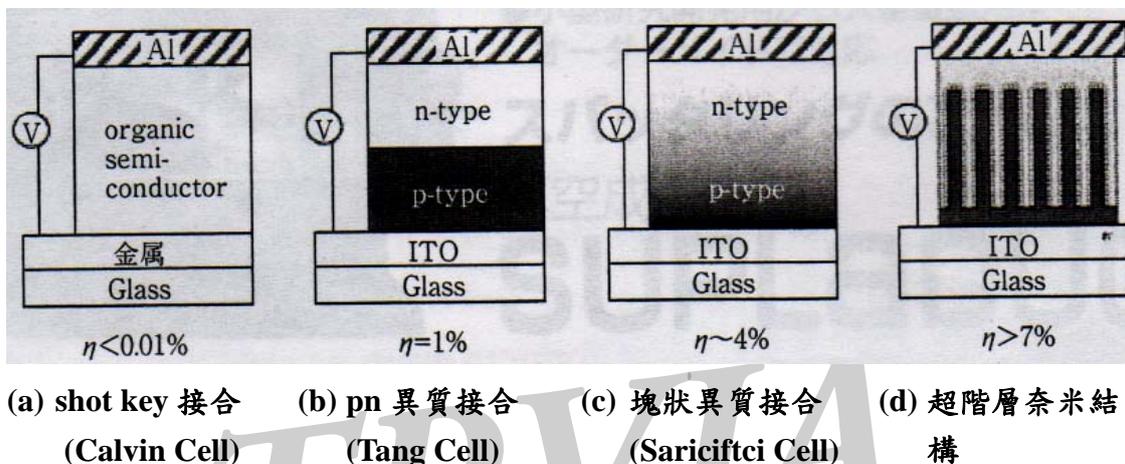
表二、n 型有機半體材料的新發展

開發機構	說明
Hummelen 研究團隊	- 將甲氧基(Methoxy grop)置換入 PCBM，提高開放電壓。 - 置換兩個富勒烯，形成 bis-PCBM。
柴田研究團隊	於 diphenyl methanol fullerene 中置換複數個酯官能基。
Troshin 研究團隊	於 C <sub>60</sub> 與 C <sub>70</sub> 上接上雜環，例如芳香環、烷基、烷基酯。

資料來源：月刊ディスプレイ 2012 年 7 月號

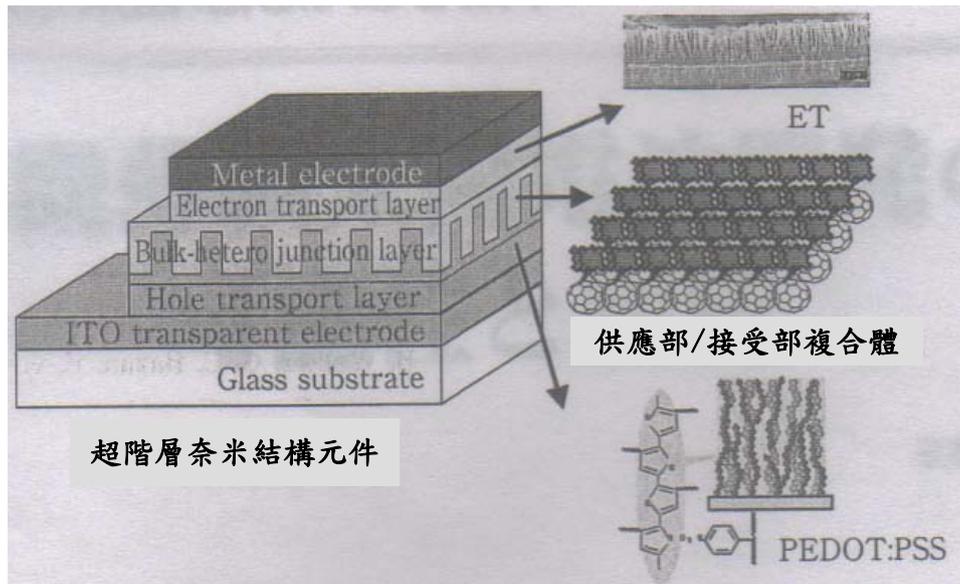
### 四、電池結構的改進

NEDO 對下世代有機薄膜太陽電池的光電轉換效率目標為：模組效率 10%、電池(cell)效率 12%；較現況增加 3%，與歐盟 SUNFLOWER Project 設定的目標一致。為了達到 12%的電池效率，除了從材料開發著手外，另一個方向即是改變電池結構。圖六是有機薄膜太陽電池結構的變遷。最新提出之異質接合型半導體超階層奈米結構(圖七)，其光電轉換效率的理論值可達 20%



資料來源：<http://www.j-shiyaku.or.jp/home/kaishi/201010/kaisetsu.pdf>

圖六、有機薄膜太陽電池結構的變遷



資料來源：<http://www.j-shiyaku.or.jp/home/kaishi/201010/kaisetsu.pdf>

圖七、超階層奈米結構的有機薄膜太陽電池

## 五、耐久性的提升

在提高光電轉換效率的同時，安定性是有機薄膜太陽電池的另一項重要挑戰。在陽光下，有機薄膜太陽電池曝露於氧氣與水氣環境中，會產生光氧化/分解反應。如何製作在大氣環境中具有長壽命的有機薄膜太陽電池？若干研究報告指出，將共軛高分子混入富勒烯中，可顯著地減少光分解反應；此外，亦有以金屬氧化物取代富勒烯誘導體的研究。

日本在有機薄膜太陽電池的研究係以東京大學的瀨川浩司教授為首，除了學校與研究機構，亦有許多業界已投入此一領域的研發。其研發方向如下：

1. 長壽命染料敏化太陽電池
2. 提高有機太陽電池的光電轉換效率
3. 利用印刷技術生產大面積有機太陽電池
4. 利用界面電荷移動之新理論的高效率太陽電池
5. 開發具儲電功能的太陽電池
6. 確定有機太陽電池的基礎科學理論

除此之外，亦致力於有機太陽電池數據認證、量測中心設置以及建立國際標準。

落實低碳社會的各種再生能源中，太陽光電是最具發展潛力的一種。依日本政府訂定的導入目標值：2020年為現況的20倍、2030年為現況的40倍。以現

今市佔率超過九成的矽系材料欲完成上述目標值是不可能的。在發電成本與導入目標值的雙重考量下，日本將會積極地投入於有機太陽電池的研發。此一發展趨勢將牽動全球綠色能源的長遠發展。

**資料來源：**

1. <http://unit.aist.go.jp/kyushu/kyougikai/news-68-A4.pdf>
2. 月刊ディスプレイ 2012年7月號。
3. <http://blog.livedoor.jp/whateveryouwant/archives/52762210.html>
4. <http://www.nedo.go.jp/content/100086284.pdf>
5. <http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei20/pdf/pdf04/04-005.pdf>
6. <http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei21/pdf/pdf09/09-005.pdf>
7. <http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei22/pdf/pdf21/21-005.pdf>
8. <http://ksakurai.nwr.jp/R/slides/kumamoto/Kumamoto-20090206-Sakurai-web.pdf>
9. <http://www.j-shiyaku.or.jp/home/kaishi/201010/kaisetsu.pdf>

*TPVIA*