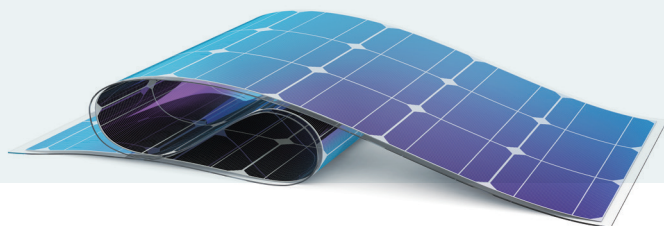




◎ 陳祉雲、李玉郎

染料敏化 太陽能電池

隨著半導體技術的進步、能源危機等因素，
太陽能電池得以快速發展與應用，
並對我們的生活造成巨大的影響。





太陽能光電經典建築—鯨典館。(圖片來源：海洋生物博物館)

隨著科技日益發展、全球經濟與人口快速成長，對於能源的需求與日俱增。為了平衡所需，多年來大量開採化石能源，造成資源日趨短缺，許多國家開始轉為使用其他替代能源，其中太陽能最被重視。世界上第一個太陽能電池在 1833 年由美國人 Charles Fritts 利用 Se（硒）材料製成，不過當時受限於半導體技術的不足，效率只有 1%。隨著半導體技術的進步、能源危機等因素，太陽能電池得以快速發展與應用，並對我們的生活造成巨大的影響。

太陽能的應用主要是太陽熱能及太陽光電。太陽能生活應用除了眾所皆知的太陽能計算機及太陽能熱水器之外，其實還有很多例子。例如：太陽能手錶、小體積的摺疊太陽能行動電源、太陽能電板發電提供建築自用的太陽能建築（例如海生館的鯨典展示館）、在不方便架設電網的地區架設太陽能路燈、人造衛星以太陽能板為動力來源可以自給自足生產電力等，太陽能早已存在於日常生活中且影響力正不斷擴大。

太陽能電池的型態

第一代太陽能電池發展最久，技術也最成熟，但其製程較為昂貴且較耗能，種類可分為單晶矽、多晶矽、非晶矽。其中以單晶矽效率最高，不過由於需要好的結晶條件，製作成本也最高。

第二代薄膜太陽能電池以薄膜製程由化合物半導體製造電池，種類可分為二元化合物（碲化鎘及砷化鎵）、三元化合物（銅銦硒化物）、四元化合物（銅銦鎵硒化物）。薄膜太陽能電池的好處在於有可撓性與低成本，透過沉積的方式就可完成大面積的電池，但轉換效率不高，且有光衰退等問題。

第三代電池與前代電池最大的不同，是在製程中導入「有機物」和「奈米科技」，種類有光化學太陽能電池、染料敏化太陽能電池、高分子太陽能電池、奈米結晶太陽能電池。製造過程簡單，一般認為能用更低的成本提供同樣的發電量。

染料敏化太陽能電池製造成本低、受日照角度與高溫環境影響小、具可透視性甚至可撓性、可應用於以室內光源發電的產品等。

染料敏化太陽能電池的發展

染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) 屬於第三代太陽能電池，因製造成本低、受日照角度與高溫環境影響小、電池具可透視性甚至可具可撓性、可應用於以室內光源發電的產品等，在商業發展上有不同的應用及市場區隔，因此被視為極具發展潛力的太陽能電池。

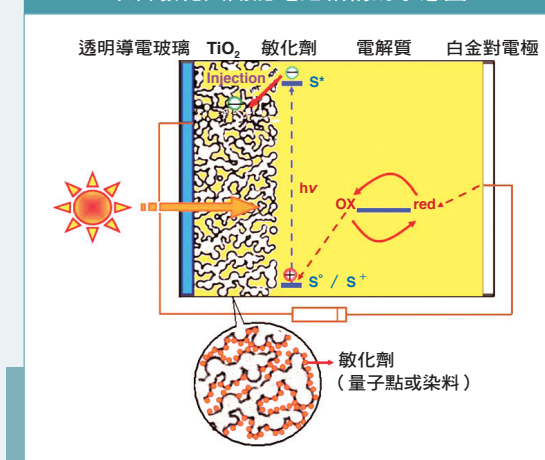
結構 染料敏化太陽能電池的組成包含光電極 (工作電極)、電解質及對電極 3 個部分。光電極的主要功能在吸光，包含透明導電基板、氧化物半導體及扮演吸光重要角色的染料。對電極是在導電基板上沉積具催化性及高導電度的材料。電解質包含氧化 / 還原對，作為光電極及對電極間電荷傳輸的媒介。

工作原理 染料敏化太陽能電池的工作原理可分為 5 個步驟：敏化劑接收入射光光子後，電子由基態躍遷至激發態；敏化劑的激發電子與電洞分離後，注入二氧化鈦 (TiO_2) 導帶；電子接著由 TiO_2 膜傳輸至外電路，驅動一負載作功，再傳到對電極；氧化態電解質於對電極表面藉其高催化活性，接收電子發生還原反應；敏化劑電洞則回到基態，並被還原態電解質再生。

材料 在染料敏化太陽能電池的結構中，主要的部分包括工作電極、染料、電解質及對電極。

透明導電基板—染料敏化太陽能電池一般以透明導電玻璃作為基板，因其高透明度得以讓光線穿過射入至光電極上，而高導電度使電子能夠順利地傳至外電路。常見的透明導電玻璃有兩種，分別是氧化銮錫 (ITO) 及摻氟的氧化錫 (FTO)。因 ITO

染料敏化太陽能電池結構的示意圖



玻璃經高溫鍛燒後其導電度會下降，FTO 則無這問題，所以儘管 FTO 透明度較低，在染料敏化太陽能電池的製作上仍以 FTO 基板為主。

此外，近年來可撓式染料敏化太陽能電池備受矚目。在製作可撓式電池時，必須使用具可撓特性的基板如塑膠材料或鈦箔基板，然而塑膠不耐高溫，無法進行高溫鍛燒程序，鈦箔板雖可高溫鍛燒，但因其不透光特性，元件必須以背面照光方式操作。

氧化物半導體—常見的氧化物半導體材料有二氧化鈦、二氧化錫、氧化鋅等，其中二氧化鈦是染料敏化太陽能電池工作電極最常用的材料。二氧化鈦有 3 種晶相結構，包括金紅石相、銳鈦礦相，以及板鈦礦相。其中金紅石相有較佳的光散射特性，因此有助於光線的吸收。而銳鈦礦相對於電子傳導的阻力較小，有助於電子在二氧化鈦上的傳導。基於這些特性，染料敏化太陽能電池所用的二氧化鈦奈米粒子大都藉由這二晶相調配而成。

二氧化鈦薄膜有很多的製備方式，包含刮刀塗布法、網印法、電泳沉積法等。其中網印法在操作上簡單、易於進行大量製作，是目前二氧化鈦薄膜製備最常見的方式。在網印 TiO_2 薄膜後，必須經高溫鍛燒處理，去除漿料中的黏合劑，並且使 TiO_2 粒子密切接合，以利電子的傳輸。

光敏化劑（染料）—染料敏化太陽能電池中敏化劑的角色在於吸收入射光，並藉由光的能量激發其上的電子產生電流。敏化劑的種類決定電池的吸光範圍，以及激發電子在 TiO_2 上的注入特性，進而影響電池的效率。現今，常見的敏化劑可分為鈦金屬錯合物染料、紫質染料、純有機染料 3 種。

鈦金屬錯合物分子是染料敏化太陽能電池發展上最早使用的高效能染料。在 1993 年，瑞士 Grätzel 教授團隊合成出 N3 有機鈦金屬染料，於一標準太陽光下可達 10.0% 的轉換效率。然而 N3 染料與 TiO_2 能階匹配較差，因此進而合成其衍生物 N719，以改善能帶的匹配性，也得到較高的轉換效率（11.2%）。其後，為提升電池穩定性及對水氣的耐受性，在染料分子上導入疏水長碳鏈烷基，就是目前所用的 Z907 染料。

除了鈦金屬染料外，含鋅金屬的紫質染料的研究也越來越多。2014 年，Grätzel 教授團隊合成出 SM315 染料，其元件效率可達 13.0%。由於鈦金屬染料有潛在的重金屬汙染問題，因此不含金屬元素的有機染料（例如 D149、MK-2、Y123 等）逐漸受到重視。這些純有機染料的另一個優點是其具有較高的消光係數，對入射光的捕捉及應用效率較佳。

電解質—染料敏化太陽能電池的電解質，其作用是把電子由對電極傳至光電極，以還原光電極上被氧化的染料分子。一般染料敏化太陽能電池電解質中常用的氧化/還原對離子是 $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ ，因為 I_3^- 與 I^- 兩個離子有很好的可逆性及高的擴散係數，氧化/還原能階也與染料的能階有良好的匹配。然而，碘系統的缺點是其高吸光性，會與染料競爭吸收入射光。

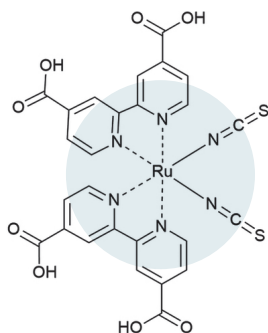
為改進這一缺點，近年有學者開發鈷錯合物氧化/還原對，其有較低的吸光性及較低的氧化還原電位，因此可以降低電解質與敏化劑對光的競爭吸光，也具提升元件開路電壓等優點。但是鈷錯合物分子的體積較大，擴散能力較差。此外，一般電解質中也會添加離子液體等添加劑，主要目的在於增加電解質的導電性、降低 TiO_2 上的激發電子與電解質的再結合現象，保護白金對電極以提升元件穩定性等。

對電極—對電極在染料敏化太陽能電池中的角色是收集自外電路傳輸而來的電子，並藉以還原氧化態電解質。因此，對電極必須有良好的導電性，且對氧化態電解質的還原具高度的催化活性。在染料敏化太陽能電池製作及研究中，鉑是最常使用的對

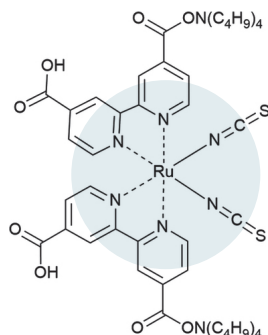


鈦金屬錯合物染料的結構圖

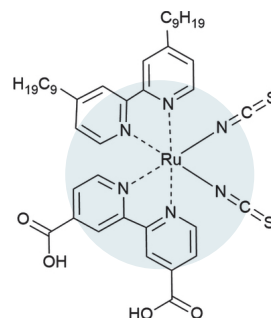
N3



N719

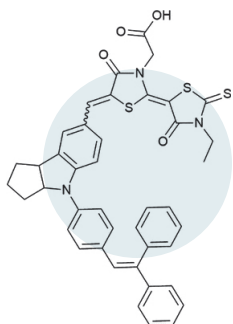


Z907

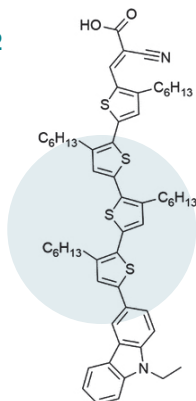


純有機染料的結構圖

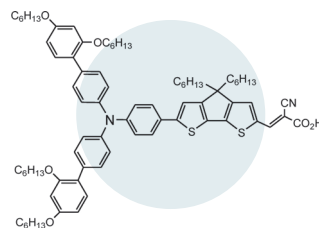
D149



MK-2



Y123



電極材料，因為鈱有很好的催化性及抗腐蝕能力。然而，鈱屬貴重金屬，使用成本高，因此近年來很多學者嘗試利用其他材料取代白金，例如碳黑、奈米碳管、石墨烯、導電高分子等。

台灣在 DSSC 的著力與展望

膠態電解質及可印刷式電解質的開發

膠態電解質的使用是解決液態電解質易洩漏及電池穩定性不佳的有效方法，然而一般膠態電解液的灌注必須在高溫下（攝氏 100 度以上）進行，製作程序相對較繁瑣，

所製成的膠態電池的光電轉化效率也比對應的液態電池低。筆者的研發團隊近年來致力於尋找這一問題的解決方法，除了開發原位膠化程序解決膠態電解質的灌注問題外，也開發可印刷式的電解質，利用網印方式把電解質施加到電池上。

這一印刷法可以強迫擬固態電解質漿料滲入電極中，不只可解決膠態電解質的滲入問題，大幅提升電池效率至 10% 以上，膠態電池的效率甚至可以比液態電池高。這一電解質是利用印刷的程序來實施，因此可以發展成為捲軸式的電池生產程序，而有利於染料敏化太陽能電池的量產。

新型態氧化/還原對系統與新穎有機染料的開發 銅錯合物氧化/還原對是近兩年來在染料敏化太陽能電池領域新的研究主題之一，銅錯合物與鈷錯合物相似但有較小的體積，同時自身的重組能量低，因此被視為可取代 I^- / I_3^- 與鈷錯合物的新材料。

2017年，中興大學葉鎮宇教授的研究團隊開發多種小分子有機染料，其中使用TY6染料的電池元件，其效率於標準太陽光下可達到8.08%，而在照度6,000 lux的T5螢光燈與LED燈源下，轉換效率可分別達到28.56%與20.72%。相較於一般鈦金屬染料，TY6染料於弱光源下可達到更佳的光電轉換效能。

國家級有機太陽能電池研究量測實驗室 2011年3月在國科會（現今的科技部）「優勢領域主軸計畫」的經費支持下，「有機太陽能電池研究量測實驗室」於中央大學正式掛牌運作。這一實驗室的設立目的是希望藉由國內學術團隊開發的自主技術，加速有機太陽能電池相關研究領域的發展。

台灣業界對染敏電池發展的投入 近年來台灣有不少廠商投入染料敏化太陽能電池的開發與製作，包括工業技術研究院、台灣染敏、福盈及造能科技，以及近幾年致力於

試產線設立的台塑。其他如永光、長興等對於染料敏化太陽能電池上游原料的開發也有所投入。因此台灣在染料敏化太陽能電池的上、下游產業鏈完整，若國內產官學研能全力合作，預期可以加速染料敏化太陽能電池的發展與商業化腳步。

政府為推廣再生能源的利用，增進能源多元化，改善環境品質，帶動相關業產及增進國家永續發展，立法院於98年6月通過「再生能源發展條例」，並於108年4月全文修正，5月1日公布，以鼓勵發展太陽能、生質能、風力、水力等再生能源，其中又以太陽能最具潛力。

全球投入染料敏化太陽能電池產業的區域主要有歐洲、日本與中國，但迄今產業尚未發展完整，因為仍有不少技術突破點需克服。目前台灣已有不少廠商分別投入染料敏化太陽能電池的上下游產業鏈，若可以藉由這一鏈結以及國內產官學研的合作，應可以加速染料敏化太陽能電池的商業化。

陳社雲、李玉郎
成功大學化學工程學系

