

染料敏化太陽能電池近期發展

文／陳信宏（長興化工開發部能源材料組研究員）

■ 染料敏化太陽能電池技術簡介

政府為鼓勵發展太陽能、生質能、風力、水力等再生能源，立法院於今年六月通過「再生能源發展條例」，使得台灣未來發展綠色能源的能量得以持續成長。其中，太陽能產業被譽為下一個兆元產業，最具發展潛力。目前台灣的太陽能產業以第一代矽晶太陽能電池（含單晶矽、多晶矽和非晶矽三大類）最為成熟，但由於其製程較為昂貴且較耗能，因此近年來台灣廠商也逐漸投入第二代太陽能電池的發展，即矽薄膜太陽能電池與化合物半導體薄膜太陽能電池。然而，雖然第二代太陽電池的製造成本降低，但卻有轉換效率低的缺點。

染料敏化太陽能電池（Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC）屬於第三代太陽能電池，因具有低製造成本、可製作可撓式太陽能電池、受日照角度與高溫環境影響小、電池具可透視（Transparent, See-Through）、可應用於以室內光源發電的產品等有別於第一代、第二代太陽能電池的特性，因此未來在商業發展上有不同的應用市場區隔，故具有相當大的發展潛力。

DSSC 的發展起源於 1976 年，當時日本的 Tsubomura 團隊以多孔性 ZnO 作為電池電極，得到 2.5% 的光電轉化效率。直到 1991 年，瑞士 M. Grätzel 團隊利用奈米多孔結晶 TiO_2 為電極以及釕錯合物 (Ru-Complex) N3 染料和碘／碘離子 (I^-/I_3^-) 電解質，才得以改善效率超過 7%。此後各國開始投入相

關的研究發展，至今 DSSC 的電池效率已突破 12%。

染料敏化太陽電池的結構（請見圖 1）一般包括：

(1) 透明導電基板 (Transparent Conducting Oxide, TCO)：常用的材料為氟摻氧化錫 ($\text{SnO}_2:\text{F}$, Fluorine-Doped Tin Oxide, FTO)。

(2) 工作電極 (Working Electrode, WE)：為半導體氧化物，常用的材料有二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋅 (ZnO) 等。

(3) 光敏化劑或稱為染料 (Photosensitizer, Dye)

(4) 電解質 (Electrolyte)

(5) 對電極 (Counter Electrode, CE, Dye)，通常使用鍍有鉑金 (Platinum, Pt)。

而染料敏化太陽電池反應機制簡述如下：

(1) 當染料分子吸收光子能量，分子由基態 (S^0) 轉變為激發態 (S^*)

(2) 激發態的染料將電子注入半導體奈米分子中，使得染料分子被氧化 (S^+)

(3) 氧化態染料分子 (S^+) 與碘離子 (I^- , Iodide) 反應回到基態，碘離子則被氧化為三碘離子 (I_3^- , Triiodide)

(4) 被氧化的三碘離子於電極上被電子再次還原為碘離子

Anode: $\text{S}^0 + h\nu \rightarrow \text{S}^* \dots\dots\dots (1)$

$\text{S}^* \rightarrow \text{S}^+ + e^- [\text{TiO}_{2(\text{CB})}] \dots\dots\dots (2)$

$2\text{S}^+ + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{S} + \text{I}_3^- \dots\dots\dots (3)$

Cathode: $\text{I}_3^- + 2e^-(\text{Pt}) \rightarrow 3\text{I}^- \dots\dots\dots (4)$

■ 染料敏化太陽電池材料技術發展

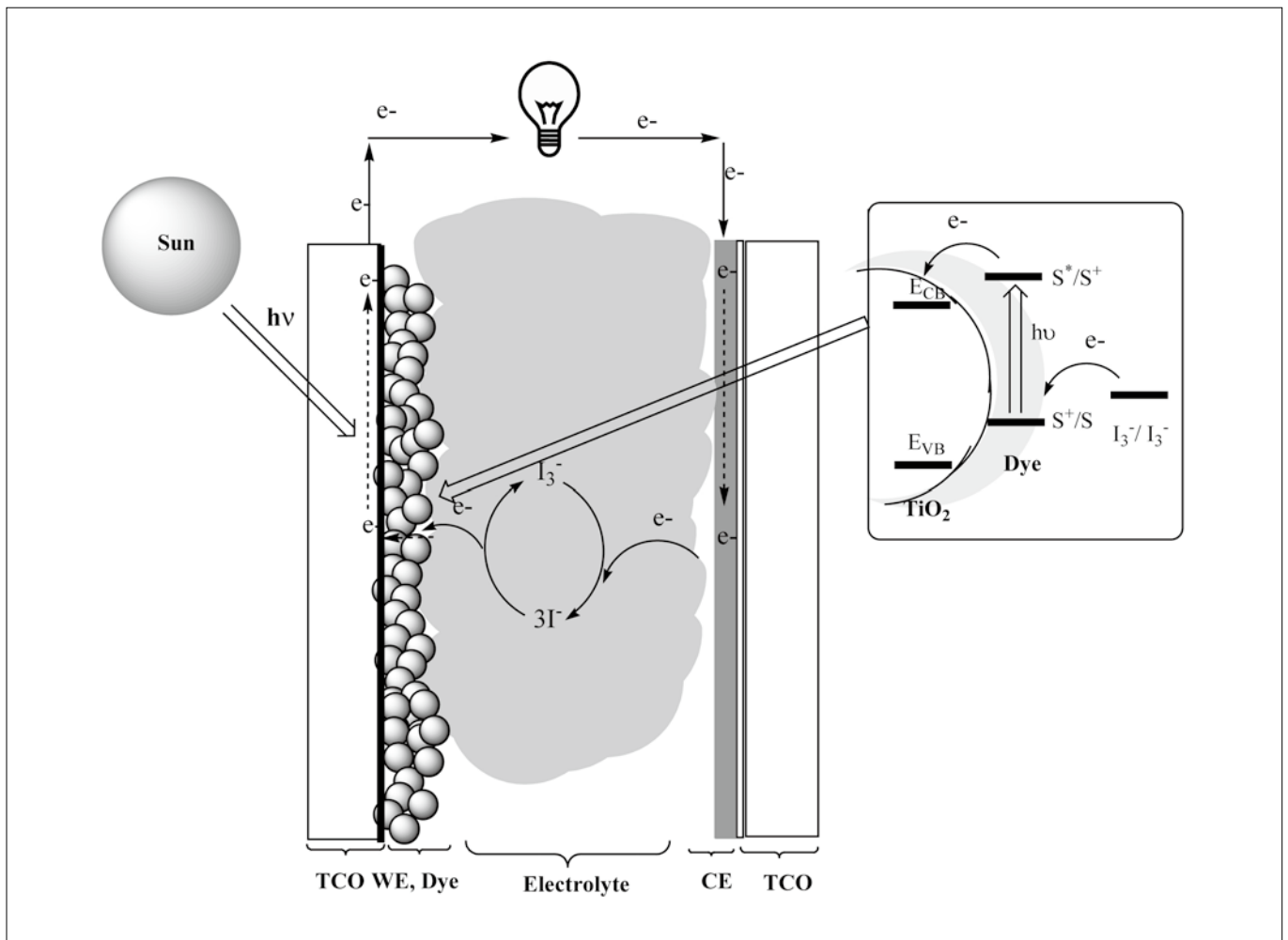
為了增加染料敏化太陽電池的效率與穩定性，電池中各項材料的發展也有相關的研究，以達到DSSC商業化的目標。以下就DSSC中的工作電極、染料、電解質及對電極等，說明各材料的發展。

◆ (1) 工作電極

染料敏化太陽電池中的工作電極，一般選用

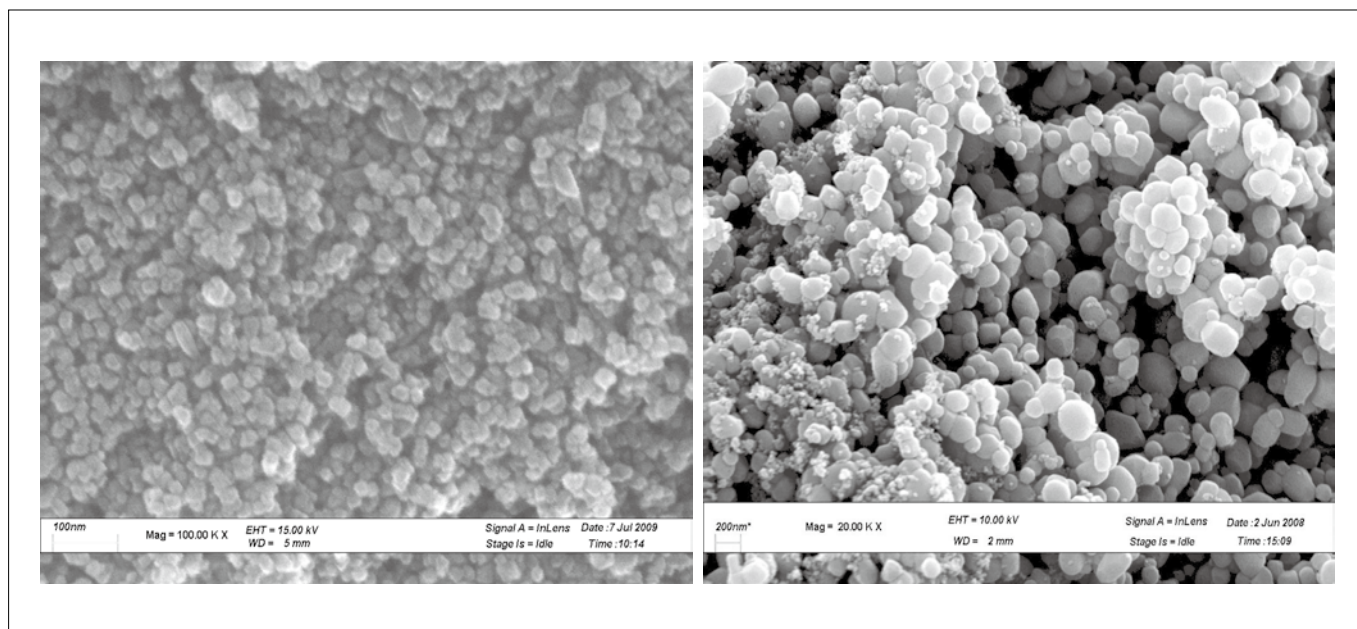
半導體奈米材料中與染料的能階可互相匹配者，如 ZnO 、 SnO_2 、 TiO_2 等。因材料成本與穩定性等因素，目前使用的材料以二氧化鈦為主。二氧化鈦具有鈦礦型（Anatase）、金紅石型（Rutile）、板鈦礦型（Brookite）三種晶型，而染料敏化太陽電池的工作電極一般是用鈦礦型二氧化鈦，這是由於板鈦礦型二氧化鈦僅在高溫環境下較穩定；而鈦礦型二氧化鈦較金紅石型二氧化鈦單位體積中的表面積較高；電子的擴散係數在鈦礦型二氧化鈦中也較高等原因。此外，工作電極上的二氧化鈦薄膜需要

圖1 染料敏化太陽電池的結構



資料來源：長興化工

圖2 染料敏化太陽能電池中二種不同粒徑的二氧化鈦



資料來源：長興化工

具備以下特性：(a) 高表面積，用以吸附更多的染料；(b) 工作電極透明度（穿透度）越高越好，入射的太陽光才不易被 TiO_2 層阻擋；(c) TiO_2 粒子間的連接性（Necking）好，DSSC 的高溫製程（ $450\sim 550^\circ\text{C}$ ）有助於 Necking；(d) 高穩定性等。

通常在工作電極的奈米二氧化鈦會使用不同粒徑大小材料，在與 TCO 基板界面會使用粒徑較小（約 20 nm）的二氧化鈦（如圖 2 左），使得光線穿透率高與染料吸附量高；在小粒徑的二氧化鈦上會再分佈一層粒徑較大（約 300 ~ 400 nm）的二氧化鈦（如圖 2 右），此層二氧化鈦主要的目的是可以增加光線的散射（Light Scattering）以增加入射光的利用率。

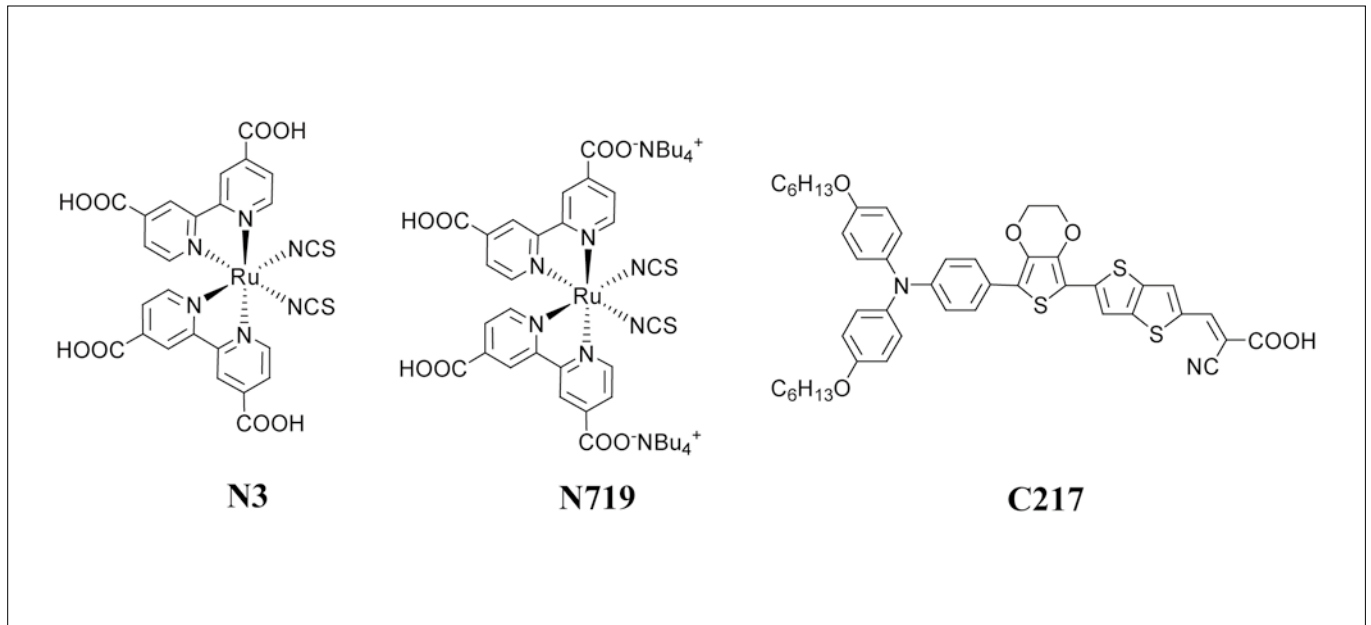
因可撓式 DSSC 的應用可能使用導電塑膠基板，所以未來二氧化鈦開發的方向，也會朝向低溫製程用的二氧化鈦漿料開發，然而如何在低溫燒結過程中提升二氧化鈦顆粒間的連接性及其與基板的附著性，都是需要解決的問題。

◆ (2) 染料

DSSC 用的染料可分為有機染料與金屬錯合物染料二類，金屬錯合物染料例如 Grätzel 教授等人合成出 N3、N719 多吡啶鈦染料等，效率皆可大於 10%，其分子結構如圖 3 所示。金屬錯合物染料經由 MLCT（Metalto-Ligand Charge-Transfer）電子轉移，將電子由配位基尚未鍵結的 π^* 軌域快速注入工作電極中。其優點為化學穩定性好、吸收光譜廣、電池效率及穩定性佳等。

有機染料為具有推電子與拉電子基團的共軛分子，藉由分子間 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的電荷轉移，也就是光誘導電荷轉移（Photoinduced Charge Transfer, PCT）；將電子經由拉電子基團將電子注入工作電極。有機染料具以下優點：較大的莫耳吸收係數、結構設計上較彈性、無貴重金屬等環境污染問題及低材料成本等。但使用有機染料的 DSSC 穩定性較差。在電池效率上，目前由 Peng Wang 等人合成的

圖3 金屬錯合物染料N3、N719及有機染料C217的分子結構



資料來源：長興化工

有機染料 C217（圖 3）光電轉換效率可達 9.8 %。
將金屬錯合物與小分子染料的性質比較列於表 1。

在染料結構設計上一般會考慮以下幾個方向：

（a）增廣染料吸收光譜範圍；（b）在結構上導入疏水性長碳鏈烷基，可降低 TiO_2 表面電子與電解質再結合；（c）可導入具立體阻礙基團以避免染料分子間產生聚集（Aggregation）；（d）高莫耳吸收係數；（e）可藉由染料分子內共軛的平面性或推、拉電子基團的選擇以提升電子傳輸性質；（f）使用適當的共吸附劑。染料敏化太陽電池未來在分子材料上的選擇除了效率外，化學穩定性更是重要的因素。

◆ (3) 電解質

染料敏化太陽電池的電解質，其作用是還原被氧化的染料分子達到電子的傳遞，其主要組成爲氧化還原對、溶劑與添加劑。一般常用的氧化還原離子對爲 I_3^-/I^- ，因為碘離子有很好的可逆性和高擴

散係數，且 I_3^-/I^- 的氧化還原能階與染料的 HOMO 能階匹配性好，且與電子傳遞的效率較好。除 I_3^-/I^- 外，其它常見的氧化還原離子對還有 $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_2$ 、 $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$ 等。

電解質常用的溶劑爲 Acetonitrile 與 3-Methoxypropionitrile 等。這些溶劑不會與電極反應，且具有高介電係數與低黏度等特性，但因為這些溶劑具易揮發性的本質，常造成染料敏化太陽電池有電解質洩漏的問題。

表1 金屬錯合物與小分子染料之比較

金屬錯合物	有機小分子
分子吸光係數略低	分子吸光係數極佳
吸光範圍較廣	吸光範圍狹窄
光電轉換效率較高	光電轉換效率略低
染料照光穩定性佳	染料照光穩定性差
價格較昂貴	價格較便宜

資料來源：長興化工

一般為增加電池效率，在電解質的配方上會使用一些添加劑如 TBP (4-Tert-Butylpyridine)、NMBI (N-methylbenzimidazole)、LiI 等，而添加劑主要功能為修飾 TiO₂ 電極表面，如 TBP、NMBI 可提高 TiO₂ 與染料間的費米能階進而提高電池電壓；而 Li⁺ 可與傳導帶電子形成 Li⁺·e⁻，可減少電子在 TiO₂ 間在傳遞阻力，提高電池的電流。

近年來為了解決染料敏化太陽能電池中電解質有溶劑易揮發、滲漏等封裝問題及電池使用上的安全性，電解質的發展有以下幾個方向：(a) 使用低揮發性的離子液體，例如：圖 4 的 1,2-Dimethyl-3-Propylimidazolium Iodide (DMPH)；(b) 使用擬固態 (Quasi-Solid State) 電解質，如在電解質中加入高分子 [如聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-HFP)]；(c) 使用全固態電解質，如 p-型半導體材料 (如 CuI、CuSCN) 或有機小分子如 Spiro-OMeTDA (請見圖 4)。然而以上這三種電解質的黏度高於傳統液態電解質，使得電子傳導較慢，造

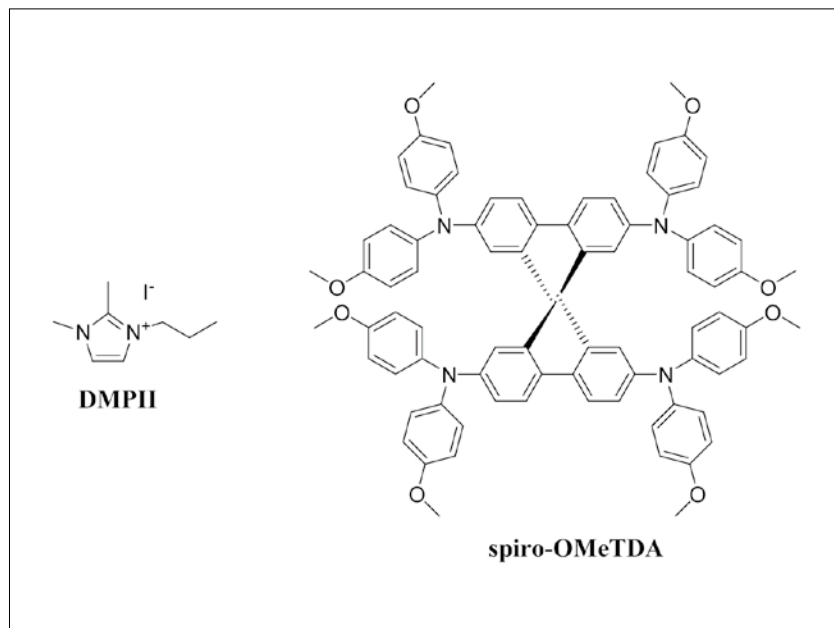
成電池效率較低。

◆ (4) 對電極

染料敏化太陽能電池的對電極一般為鉑金，因為鉑金對碘離子的氧化還原反應有較佳的催化特性，而對電極的鉑金可以透過濺鍍 (Sputtering)、電鍍 (Electroplating) 或 Thermal Deposition 等方式成膜。其它可選擇的對電極材料還有碳 (如碳黑) 或導電高分子 (Polyaniline, PEDOT 等) 等，將相關研究結果整理於表 2。

至於其它的電池材料如封裝材料，目前仍是染料敏化太陽能電池急需克服的問題，因為染料敏化太陽能電池用的封裝膠材必須要能夠耐高極性有機溶劑與碘離子侵蝕，而目前除了在研究上常使用的杜邦 (DuPont) Surlyn[®] 熱熔膠 (Hot Melt Sealing Resin) 外，在市場上無針對染料敏化太陽能電池用的商業化封裝膠材，因此封裝是染料敏化太陽能電池商業化過程中必需解決的關鍵問題。

圖4 DMPH與spiro-OMeTDA分子結構圖



資料來源：長興化工

■ 染料敏化太陽能電池製造技術發展動向

染料敏化太陽能電池模組一般以導電玻璃作為基板，而各公司因不同的發展或成本需求，開發出不同的模組結構。以玻璃基板為例，依照模組結構、基板上的線路設計不同，常見的有 Monolithic 型、W 型、Z 型、Metal Grid 型 (亦稱為 G 型或 Parallel-Type 型) 四種模組結構，如圖 5 所示。四種模組型態簡述如下。

(1) Monolithic 型：其製程為先將基板導電層經由

表2 染料敏化太陽能電池對電極材料比較

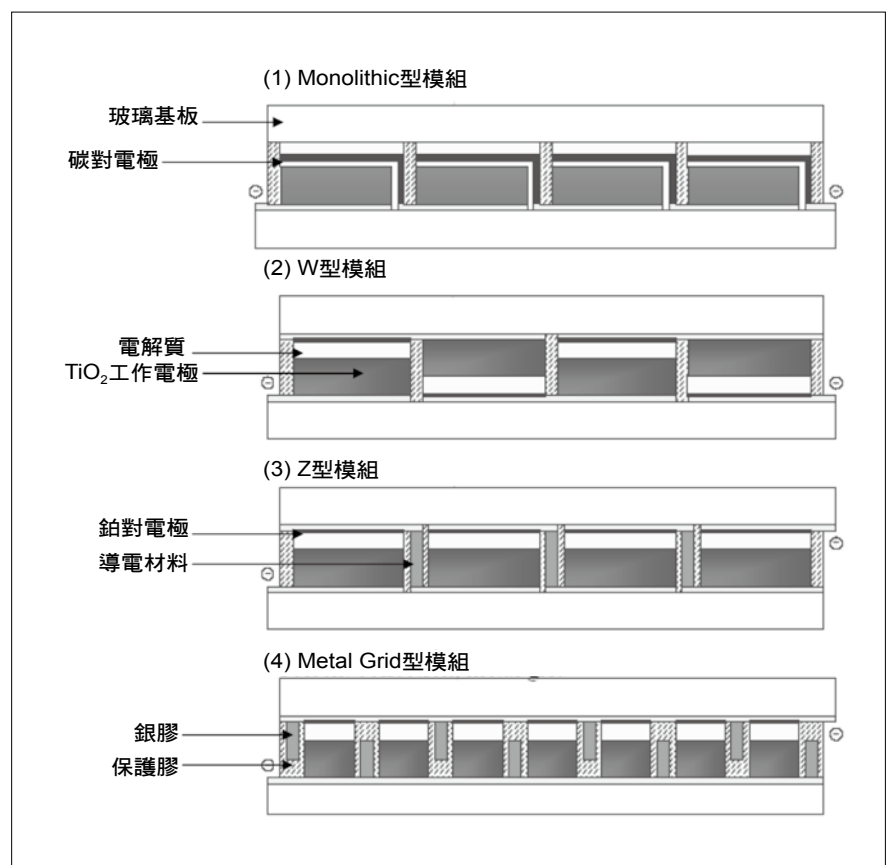
CE substrate	CE	Electrolyte solvent	Cell area (cm ²)	η (%)	Authors	Year
FTO-glass	Graphite and carbon black	Acetonitrile	0.4	6.67	Kay and M. Grätzel	1996
FTO-glass	Carbon black	Polypyrrole (solid state)	- -	0.62	Kitamura	2001
ITO-glass	PEDOT-TsO	3-Methoxyacetonitrile	0.35	4.60	Saito et al.	2002
Stainless steel	Pt	3-Methoxypropionitrile	0.2	5.24	Ma et al.	2004
FTO-glass	Carbon black	Acetonitrile + Valeronitrile	0.16	9.1	Murakami et al.	2006
ITO-glass	Polyvinyl pyrrolidone capped platinum	3-Methoxypropionitrile	0.25	2.84	Wei et al.	2006
FTO-glass	Pt	Acetonitrile + Valeronitrile	0.16	11.18	Nazeeruddin	2006
Stainless steel	Carbon black	Acetonitrile + Valeronitrile	0.16	9.15	Murakami et al.	2007

資料來源：Inorganica Chimica Acta 361 (2008) 572–580

雷射切割分成獨立的小電池，再將電極等材料透過一層接一層（Layer by Layer）的方式製作電池模組。該製程因不需要使用二面 FTO 導電玻璃，所以可以減少電池製作成本，但該模組缺點為電極與基板間接觸不佳，造成模組效率偏低。STI (Sustainable Technologies International) 有該模組型態的美國專利。

(2) W 型：其製程為一樣先將基板導電層經由雷射切割分成獨立的小電池，再將工作電極（如二氧化鈦）與對電極（如白金電極）相互交錯地製作於同一基板上。該模組雖可兩面受光，但因需在同一基板上同時製作工作電極與對電極，故缺點為製程較為複雜。此外，受光方向若先經由對電極再進入工作電極，會造成入射光至染料時已有光損失，所以模組效率會較低。SHARP 具有該模組型態的日本專利。

圖5 染料敏化太陽能電池四種模組結構



資料來源：ECN簡報

表3 金屬基板的染料敏化太陽能電池效率比較

Supporting Substrate	Counter electrode substrate	η (%)
W	FTO - glass	3.32
Zn	FTO - glass	2.20
Stainless steel	FTO - glass	2.79
Ti	FTO - glass	3.60

資料來源：Chemistry Letters Vol.34, No.6 (2005)

(3) Z 型：其模組型態與 W 型的差異為各獨立的小電池工作電極全在同一基板，而對電極全在另一基板上，電池間經由導電材料做模組內各小電池的串聯。因其模組為電池內串聯結構，所以輸出電壓較高；缺點為電池串聯結構造成內電阻較高。STI 具有該模組型態的美國專利。

(4) Metal Grid 型：其製程為透過網印方式將銀膠佈線於導電層，之後再佈上保護膠、電極材料等。其模組為可視為於單一電池，因此輸出電流較高且製程也較簡單，但其缺點為輸出電壓較低，大面積效率提升有限。ECN (Energy Research Centre of the Netherlands) 具有該模組型態的美國專利。

雖然玻璃基板的染料敏化太陽能電池的技術在目前各國廠商較為成熟，但是可撓式染料敏化太陽能電池已逐漸成為未來發展的趨勢。在 DSSC 商業化的過程中，如在工業上要大量生產染料敏化太陽能電池，唯有透過 Roll-to-Roll 製程才可降低成本，因此需要發展可撓式的染料敏化太陽能電池。

依基板的選擇不同，可撓式染料敏化太陽能電池目前朝二個方向發展。一種選用的是導電塑膠基板（如 ITO-PET 或 ATO-PEN），但因為基板容忍溫度多在 180°C 以下，所以需開發低溫電池製程，目前以日本的 Peccell 在此領域的研究最為成熟。在 2008 年日本的 PV EXPO 展覽中，Peccell 展示了以 Showa Denko KK (SDK) 公司提供的二氧化鈦漿料及 Peccell 與 Fujimori 共同開發的導電塑膠薄

膜（其面電阻約 0.3 ohm/sq）製作雙面受光的可撓式染料敏化太陽能電池模組，該模組長 2.1 m、寬 0.8 m、厚度 0.5 mm，每平方公尺的重量僅 800 g，而該模組電壓可達 112 V。

目前在以導電塑膠基板的可撓式染料敏化太陽

能電池的開發上，仍需克服導電塑膠基板來源、電池材料（如低溫型二氧化鈦漿料）、電池成本與製程等問題。

另一種可撓式染料敏化太陽能電池基板的選擇為金屬基板，因金屬基板可耐高溫，所以可以使用一般玻璃基板 DSSC 的高溫燒結製程。研究上曾使用的金屬基板有鈷、鋁、鎳、鉑、鎢、鋅、不鏽鋼、鈦等金屬，但並不是每一種金屬皆適合用於 DSSC 的基板，在金屬材料上的選擇需考慮金屬氧化物傳導帶能階與工作電極能相匹配，表 3 為鎢、鋅、不鏽鋼、鈦等金屬基板 DSSC 性質整理。目前相關的技術正處於研發階段，以 Dyesol 染敏廠商與歐洲第二大鋼廠 Corous 的開發最為積極，宣稱將朝向金屬基板的 DSSC 工業化發展，相信這將會使染料敏化太陽能電池的發展邁入新的里程碑。

目前染料敏化太陽能電池的發展在亞洲除日本外，南韓政府近年來對業界更是投入大量的 DSSC 研發能量。今年南韓的 Dyesol-Timo 計劃於 Seong Nam 建立染料敏化太陽能電池的生產線，預計生產商業化染料敏化太陽能電池大型模組，而南韓政府則預計在五年內投入 845 億美元，加快染料敏化太陽能電池的商業化腳步。相較於國外的發展，長興化工在 DSSC 領域布局多年，目前在有機染料、電解質、二氧化鈦漿料等材料上也有相當成果與專利，期望能達到國內 DSSC 材料發展的自主性，加速國內染料敏化太陽能電池的發展。□