



染料敏化電池自動化生產技術及室內發電應用

Automated Manufacture Technology and Applications of Dye-sensitized Cells

蕭博聰 P.T. Hsiao¹、盧明德 M. D. Lu¹、洪萬墩 W.T. Hung²、
黃亮焜 L. K. Huang³、施順璋 S. W. Shih⁴、陳浩維 H. W. Chen⁵
工研院綠能所(GEL/ITRI) ¹資深研究員
台灣塑膠工業股份有限公司(FPC) 塑膠事業部 ²協理、³資深工程師
台灣塑膠工業股份有限公司(FPC) 電子專案組 ⁴高級工程師、⁵工程師

針對室內光源發電應用情境，染料敏化電池展現優越的光電轉換效率以及規格可客製化之優勢。不久的將來，無線型電子裝置具有爆發性成長的潛力，染料敏化電池整合此類型裝置，達成永續自供電功效，會是值得期待的能源解決方案。目前，台塑與工研院已經共同完成建置第一條全國產化的試量產線，提供各種規格電池模組進行應用推廣，結合節能智慧電動窗簾應用是其中一個成功案例。

For indoor light energy harvesting applications, dye-sensitized cell shows an excellent efficiency and the ability of customization. Wireless electric devices are expected to a potential growth. These devices can be powered by dye-sensitized cells to be an energy autonomous system. Formosa Plastic Corporation and Industrial Technology Research Institute have built the first pilot production line, providing various dye-sensitized cells to application market. Self-powered electric curtain is one of the successful applications.

關鍵詞/Key Words

染料敏化電池(Dye-sensitized Cell)、自動化試量產線(Automated Pilot Line)、室內光能擷取(Energy Harvesting for Indoor Light)、電動窗簾(Electric Curtain)

前言

染料敏化電池(Dye-sensitized Cell)最早起源於瑞士的Grätzel研究團隊，發現在具有奈米孔洞狀結構上吸附一層感光的染料分子，能夠展現非常優異的光電轉換效果。此研究被發表於1991年的《Nature》

國際期刊上⁽¹⁾，當時的光電轉換效率已達到7.12%，往後便開始受到許多人的關注，紛紛投入研究其光電轉換效率提升的相關技術領域。

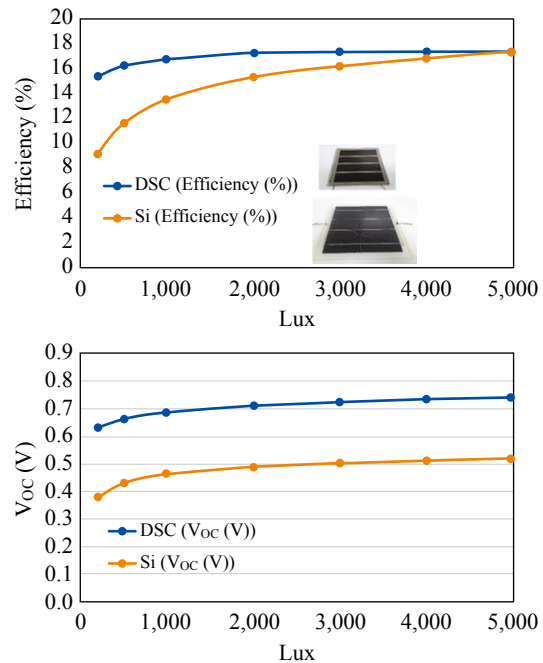
回顧當時，正值太陽能發電技術蓬勃發展之年代，各種結構的太陽能電池相繼被發明。太陽能電池分為三個世代，其中

主流技術為以矽晶圓材料為主的矽晶太陽能電池，屬於第一代太陽能電池，其擁有發電效率高且長期穩定性佳等優勢。但受限於當時矽晶圓成本仍過高所導致價格昂貴的缺點，也因此造就第二代太陽能電池—薄膜太陽能電池的誕生，主打降低高單價矽晶圓原料的用量或者採用其他半導體材料，以降低製造成本。相較於前二代太陽能電池，第三代太陽能電池開始在結構中導入有機材料，其同樣具有低材料成本之優勢，且製造過程不需使用真空設備，大幅降低產線建置成本，染料敏化太陽能電池即為第三代太陽能電池中最受矚目之一。

然而受限於材料本質的特性，染料敏化太陽能電池針對戶外太陽光能轉換電力使用的應用情境，始終無法超越矽晶太陽能電池的轉換效率。加上戶外環境條件嚴苛導致使用壽命不佳，以及矽晶太陽能電池在2011年後價格急速崩跌等因素，染料敏化太陽能電池於國際間研發的投入程度亦隨之萎縮，逐漸退出戶外太陽能發電市場的競爭行列。所幸受惠於近期物聯網終端裝置需求量大增以及環境能量擷取晶片技術的提升，室內型發電技術開始蓬勃發展。針對擷取室內環境光源而言，染料敏化太陽能電池相較矽晶太陽能電池具有較高的光電轉換效率，見圖一。此外，室內環境應用條件使染料敏化太陽能電池的使用壽命得以延長至產品化要求，也因此，染料敏化電池開始導向室內發電應用市場，名稱上除去太陽能字眼，與其他類型太陽能技術作出明顯的市場區隔，同時也使得光發電技術不再只局限於戶外太陽能發電。

電池結構與發電原理

分析染料敏化電池結構，係由二片電



▲圖一 染料敏化電池與矽晶太陽能電池在室內光源(白光LED)照射下的光電特性比較⁽²⁾

極與可氧化還原的電解質構成，電極又區分為工作電極與相對電極。一般而言，工作電極是在導電基材形成具有孔洞狀結構的金屬氧化物薄膜，薄膜表面再吸附一層染料分子。電解質可滲透到薄膜的孔洞中與工作電極接觸，另一端則與相對電極接觸，形成工作電極/電解質/相對電極的三明治狀結構，電解質便在工作電極與相對電極間進行氧化還原反應。

以材料觀點而言，工作電極包含電極基板、奈米級金屬氧化物、金屬導線、感光染料分子等單元；相對電極則是包含電極基板、金屬導線與觸媒。茲分述如下。

①電極基板：一般常見為導電玻璃，另可使用鈦金屬板或是具有導電層的塑膠板，後二者可使染料敏化電池達成厚度薄與可撓曲特性。



②奈米級金屬氧化物：最常用的材料為二氧化鈦，其他還有氧化鋅、氧化鎳等，主要功能在於吸附染料分子且提供電子傳遞路徑至導電基材處。

③感光染料分子：能夠吸收可見光能量並轉換成電子，是染料敏化電池最關鍵的部位。透過分子結構調整，可以改變吸光的波段範圍，創造出各種顏色的染料，達到多彩效果。目前市售通用的染料有N3、N719、N907等，皆是鈦金屬錯合物的分子結構。

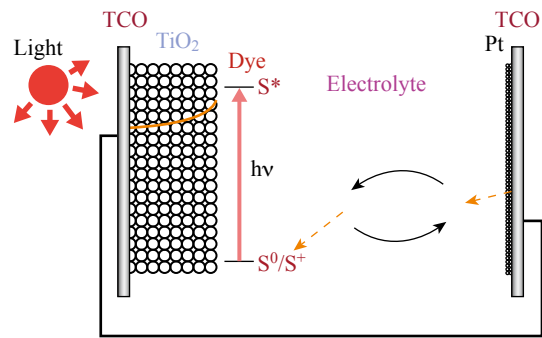
④金屬導線：用於大尺寸的模組。由於導電玻璃的電阻相較金屬大，當基板尺寸變大時，僅靠導電玻璃傳遞會使電池效率降低，此時必須搭配金屬導電來傳遞電子，才可維持電池效率。銀為最常用的金屬導線材料。

⑤觸媒：目的在促使相對電極端還原反應的發生。白金是較常使用的材料，但價格偏高，因此，也有使用碳作為替代材料，以降低電池成本。

⑥電解質：一般將碘離子氧化還原對(I⁻/I₃⁻)溶於有機溶劑中。液態電解質有漏液之疑慮，另可將其製備成膠態或是固態等型式，但可能會導致效率下降。

以上各部分材料現階段都可於國內找到對應的供應商，說明染料敏化電池技術的關鍵材料能夠掌握於自身上。若能再擴展至模組製程技術與相對應的自動化設備開發能力，將涵蓋上/中/下游技術，形成一條龍的產業結構。

圖二為染料敏化電池的工作原理。當光源照射至電池表面，染料分子吸收光源能量，形成激發態(S*)。激發態的染料會產生電子至二氧化鈦上，並形成氧化態(S⁺)。電子經由二氧化鈦傳遞至外電路，氧化態

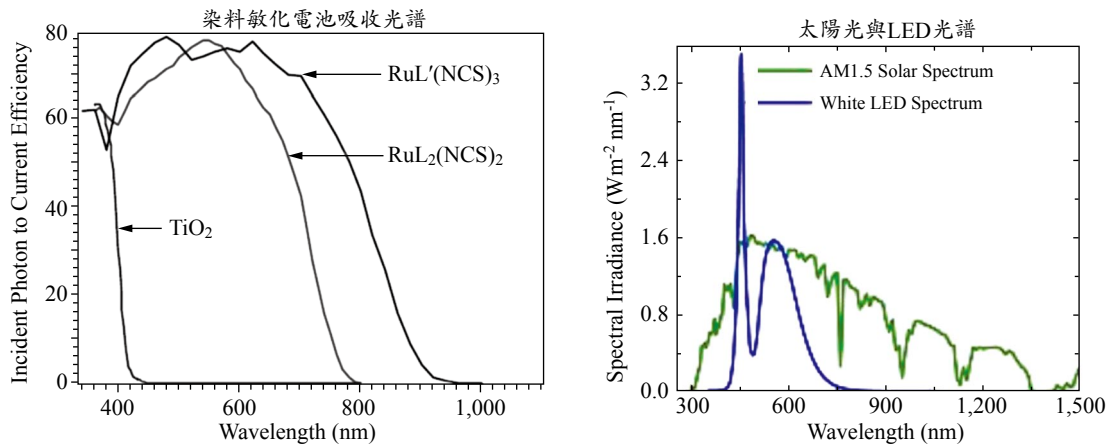


▲圖二 染料敏化電池的工作原理示意圖

的染料藉由電解質還原回到原來狀態，可再吸收光源能量，重覆相同的循環，如此以達到吸光產生電子電洞對，而後電子電洞對分離之作用。傳遞到外電路的電子可將能量作用在電力裝置上再回到相對電極端，與電解質接觸進行還原反應，成為完整的電子循環路徑，亦讓電解質氧化還原對維持平衡。

適用於低照度發電的因素

決定光電轉換效率的關鍵，在於如何有效吸收大量的光源能量，以及藉由光源能量所產生的電子電洞對能否順利分離至外電路而產生電流。對於光源吸收量而言，應考量電池本身吸光範圍與光源頻譜間的匹配。若吸收光頻譜與光源頻譜重合的比例愈高，理論上光轉換電的效率會愈好。以染料敏化電池常用的N719染料為例，其吸收光頻譜圖大致介於400 nm~800 nm之間。太陽光源的頻譜是介於300 nm~1,500 nm之間，而室內照明用LED光源的頻譜則是介於400 nm~800 nm之間，如圖三所示。可以見得染料敏化電池與LED光源頻譜重合程度較太陽光源頻譜高，能有效吸收LED光源能量，轉換成電子，進而傳遞出外電路形成電流。



▲圖三 染料敏化電池吸收範圍相對於室內光與太陽光頻譜的匹配性比較⁽³⁻⁴⁾

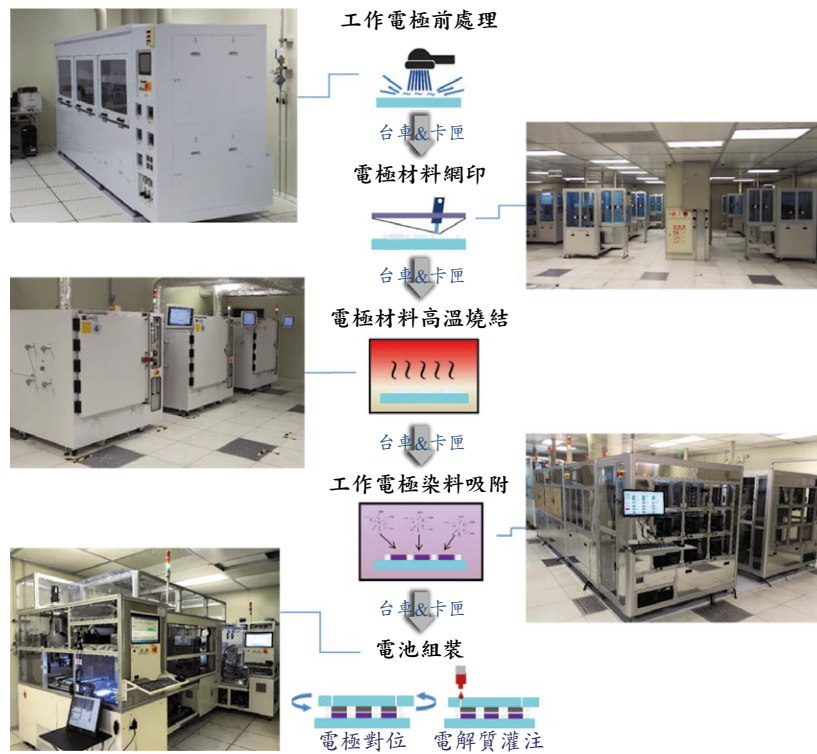
從電子電洞對分離的面向來討論，入射光源能量低意謂著電子電洞對產生量少，減少傳遞過程的再結合損失就顯得重要。矽晶太陽能電池是採用n型半導體與p型半導體的組合，照光後產生的電子電洞對，其載子移動距離較長，移動過程產生較大的損耗，在低光源強度下，電子電洞難以順利分離。染料敏化電池則是以光激發染料分子，染料丟出電子後，隨即被電解質還原，即使在低光源強度下，此電子電洞分離機制也能順利完成。電子在二氧化鈦上傳遞過程中，另有機會與電解質產生再結合反應，此部分可藉由降低電解質中碘的濃度來抑制。綜觀上述二層面，當染料敏化電池的照光條件從高強度的太陽光源轉變為低強度的LED光源，除了能夠有效利用光源，亦能維持正常電子電洞分離機制，因此光電轉換效率大幅提升。

自動化試量產線

自動化試量產線(Automated Pilot Line)採用分站式規劃，針對各製程開發專屬的自動化生產設備，再透過台車傳遞製程站

間的卡匣，串接所有設備形成完整的生產線。卡匣可整齊地存放製程中的電極半成品，讓設備的移載機構依序取出與放入；而因應未來客製化生產需求，卡匣採用可調整式設計，可對應不同尺寸的電極基板。染料敏化電池的主要製程區分為五階段：①工作電極前處理；②電極材料網印；③高溫燒結；④染料吸附；⑤電池組裝。如圖四所示，分述如下。

①工作電極前處理：在導電基材表面沉積一層厚度約60 nm~100 nm的緻密二氧化鈦層，用於阻擋導電玻璃上傳導的電子接觸電解質，而發生電子再結合反應，降低電池效率。二氧化鈦層的沉積，可以TiCl₄水溶液透過加熱產生水解、聚縮合反應，沉積於導電玻璃表面。沉積層過厚，會阻擋二氧化鈦膜上電子傳遞至導電基材；沉積層過薄，則無法有效防止導電基材上電子與電解質再結合現象。製備厚度適中且緻密的阻擋層是決定製程成功與否的關鍵，可由控制反應溫度、時間、TiCl₄水溶液濃度來完成。自動化設備能即時監控反應液溫度與酸鹼值，並採用循環流動



▲圖四 染料敏化電池試量產線動線規劃及自動化製程設備

方式維持沉積表面的反應液濃度；另一方面，製程結束產生的廢液也能透過設備中所設置的中和與過濾系統處理後排廢。

②電極材料網印：電極上各種材料，包含二氧化鈦、白金、玻璃膠、銀，都先製備成漿料，再經由網版印刷方式塗佈至基材表面。自動網版印刷設備利用CCD影像辨識系統先判讀網版圖案與被印電極的相對位置後，修正其偏移量，將電極材料轉印至設定的電極位置上，誤差控制在 ± 0.1 mm內，再接續完成攤平、乾膜烘烤等程序，所有程序透過機械移載機構串接。製程規劃以網版圖案與網印順序來決定電極材料層配置、網印次數控制厚度，達成電極上所有膜層的建構。

③高溫燒結：透過高溫燒結可除去

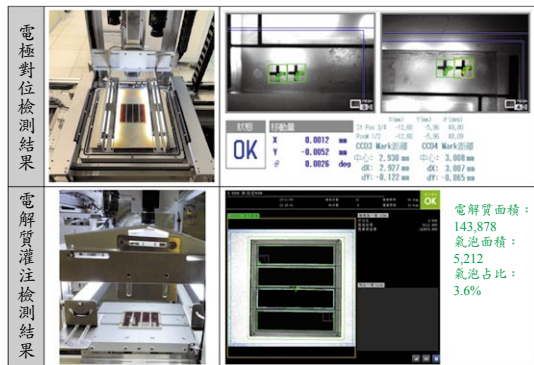
二氧化鈦電子傳遞層中的黏著劑，形成孔狀結構；另一方面可增加結晶度，有助於電子傳遞速度。高溫燒結爐採用箱型結構，目的在於控制大量電極片燒結溫度的均勻性，且可精準控制各燒結程序的通氣量，確保燒結品質。

④染料吸附：自動化染料吸附設備採用循環流動方式達到吸附效果，染料溶液在染料槽與吸附治具間循環流動，使電極吸附表面維持高濃度的染料溶液，提升染料吸附效果。特製的吸附治具能固定電極、遮蔽不希望接觸染料溶液的表面，以及確保染料循環不發生洩漏。製程規劃在循環系統中依序執行染料溶液循環流動吸附與回收、有機溶劑循環流動清洗與回收、吹氣乾燥。



⑤電池組裝：整合封裝膜對位貼合、電極對位熱壓合、電解液灌注、UV膠點膠封孔等組裝程序，透過多軸機械手臂傳遞電極至各程序站。電極對位部分要求二片電極能夠精準對位再進行熱壓合，如同自動化網印設備，透過CCD影像辨識系統搭

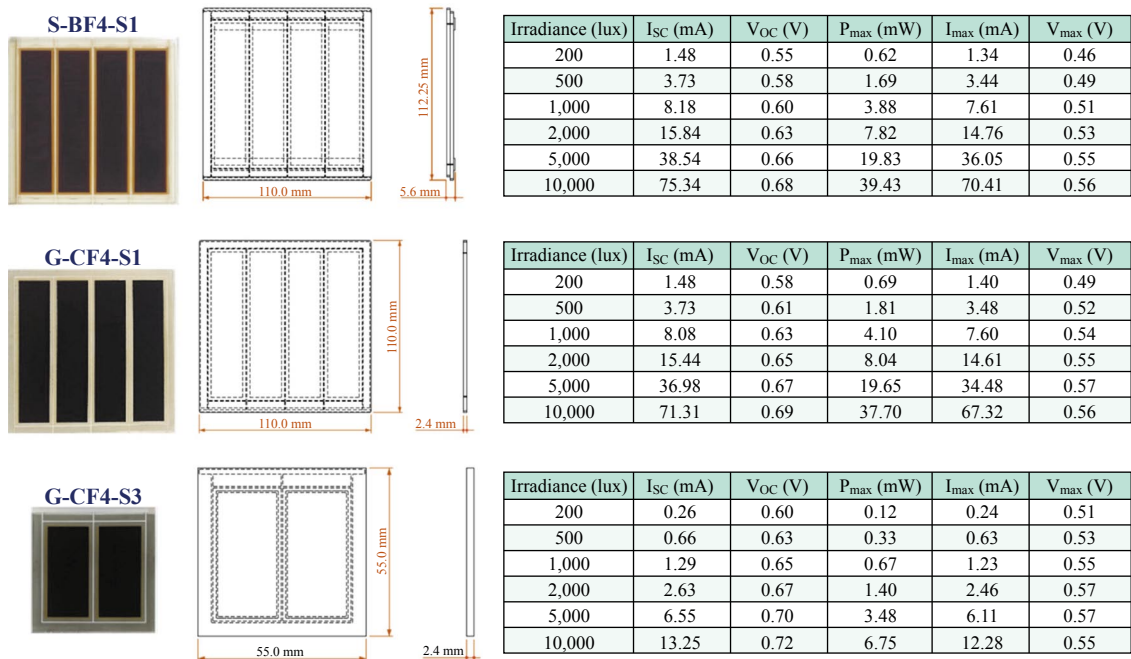
配機械手臂補正二片電極相對位移量，可使對位偏差控制在 ± 0.15 mm內，如圖五所示。電解質灌注製程要求能夠將灌注空間完全填充電解質，利用灌注系統可控制灌注量達0.01 mL。灌注完成的電池藉由影像辨識系統，判定灌注空間中的氣泡體積占比，了解實際灌注狀況。圖五為染料敏化電池灌注完成後透過影像辨識的結果，可知灌注填充率可超過95%以上。由此可見，導入視覺辨識系統除了參與自動化製程程序之外，亦可用於判斷製程不良品，提早篩檢排除，以確保產品品質、降低製程材料、金錢與時間的浪費。



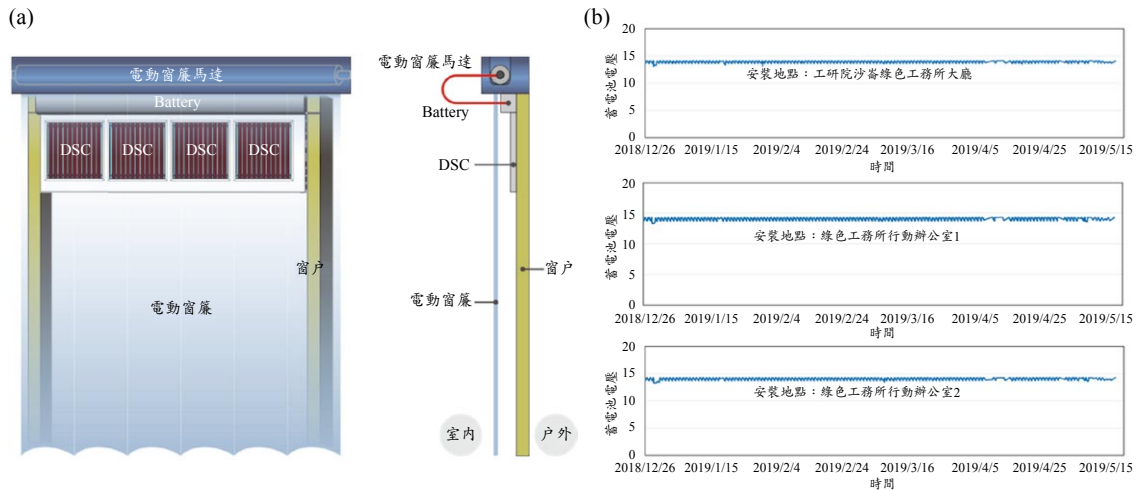
▲圖五 視覺系統辨識電極對位偏差與電解質灌注填充率結果

商品化染料敏化電池模組

自動化生產提升電池模組的產能與穩定度，加上電池模組本質特性的改善，染料敏化電池確實已經進入產品化的階段。



▲圖六 染料敏化電池模組的產品規格⁽⁵⁾



▲圖七 自供電節能智慧電動窗簾應用之(a)系統示意圖；(b)場域實測⁽⁷⁾

依照電池結構，可區分為雙玻璃透光型染料敏化電池模組以及薄型染料敏化電池模組，前者主要用於室內窗戶邊的發電應用，後者則是結合物聯網應用感測器，以達到永續發電、免換電池的應用系統。圖六整理三種商品化染料敏化電池的結構尺寸以及對應室內LED光源的發電特性規格。

電動窗簾整合染料敏化電池應用

在電動窗簾(Electric Curtain)的市場預測方面，QYResearch出版的Global Electric Curtains Market Research Report 2019⁽⁶⁾指出，2014年市場銷售量為3,681萬台，產值約64.7億美元，預估到2025年將達11,170萬台，產值亦成長至約176.8億美元。在窗戶邊搭配電動窗簾應用，藉由染料敏化電池其具透光性、多彩性、較不受光線入射角度影響等特點，適用於窗戶邊的能量採集做創能，加上使用染敏模組可以阻隔部分陽光入射，亦有些許的節能效果，其結構示意如圖七(a)所示。另外再加入感測與無線技術，包含光照度感測器，用來偵測窗戶邊照度

值，讓系統可以依據照度變化來控制窗簾，還可達到節能之效果。而無線控制技術，讓使用者可以遠端控制電動窗簾，作為智慧家庭節能應用示範。透過上述的場域驗證及多項技術整合，為展示台塑及工研院的合作成果，於工研院沙崙綠色工務所大廳及行動辦公室亦安裝此電動窗簾，其儲能電池偵測如圖七(b)所示。經過長期的測試，證實染敏電池的確可以達到電力供需平衡，具有實用價值及優勢。台塑及窗簾廠商也已陸續在2018~2019年參加台灣建材展、橡塑膠展，均獲得不錯的迴響。

參考文獻

1. B. O'Regan and M. Grätzel, Nature, 1991, 353, 737.
2. 工業技術研究院，綠能與環境研究所，太陽光電技術組，低照度太陽電池試量產計畫。
3. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 6382.
4. K. A. Haque and Md Zunaid Baten, AIP Advance, 2019, 9, 055326.
5. 台灣塑膠工業股份有限公司，塑膠事業部，技術處，研究開發組。
6. QYResearch, Global Electric Curtains Market Research Report 2019.
7. 台灣塑膠工業股份有限公司，電子專案組。