

2021 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 100033

參展科別 工程學

作品名稱 整合能量採集與儲存於單一裝置的染料敏化太陽能電容系統

就讀學校 國立科學工業園區實驗高級中學

指導教師 衛子健、周鈺禎

作者姓名 劉彥睿

關鍵詞 染料敏化太陽能電池、固態電化學電容、
能量採集及儲存裝置

作者簡介



我就讀竹科實中高中三年級。

國小開始做電池研究並屢次獲獎:小五「水果電池」; 國二「鋁-空氣電池」; 國三「鋁-空氣二次電池」(台灣國際科學展化學科三等獎)。

在 5G 及物聯網普及的今日，可攜式輕量化的電池研究尤為重要。我希望從我鋁-空氣電池到染料敏化太陽能電池-電容系統之研究可研發出低碳高效能安全穩定的再生能源。

摘要

隨著行動裝置與人工智慧的普及，物聯網的實現已指日可待，由於物聯網中感知器數量數以億萬計，因而整個系統對自供電的依賴也越來越深。雖然傳統電化學電池可以滿足大部分物聯網在目前階段的電力的需求，但一旦大量佈建後，更換那些電池便成為一件棘手的事情。因此，可以採集環境光能的太陽能電池是優先的選項，其中以染料敏化電池不受環境光強度及溫度的影響，且能以網印方式製作在廉價的基板上，來提高太陽光照射的面積而不受基板大小的限制。在電能儲存方面，採用固態電化學電容，除了提高電荷密度外，也不受太陽能電池與電化學電池因電壓不匹配而造成無法充電的現象。並將兩個個別裝置整合在同一基板上，除了縮小尺寸外，還有降低系統阻抗的功能。本次研究希望能結合染料敏化太陽電池”有光即發電”的特性，最後達成能量採集及能量儲存於單一裝置的目標。

Abstract

With the wide adoption of mobile devices and artificial intelligence (AI), the realization of internet of things (IoT) need billions of sensors for utilization, and thus the dependence on battery for “self” energy supply on the whole system gets more and more intensive. Although conventional electro-chemical cells could meet the needs of most IoT power requirement at this present stage, the need for changing these batteries frequently would be a troublesome issue to handle with the coming explosive establishment of the IoT systems. Therefore, a solar cell that can harvest ambient light energy would be a preferred option, in which the dye-sensitized solar cell (DSSC) is not affected by ambient light intensity or temperature and can be fabricated on an inexpensive substrate by screen printing to enhance the irradiation area without the limitation of substrate size. In terms of electrical energy storage, we adopt the solid-state electrochemical capacitors. In addition to enhance the charge density, this can also solve the non-chargeable phenomena due to potential mismatch between DSSCs and electrochemical cells. Furthermore, the integration of two individual devices on the same substrate can reduce both size and the impedance of the system. We expect to integrate the DSSCs with characteristics of “light generates power” and finally achieve the goal of energy harvesting and storage in one device.

壹、研究動機

物聯網(IoT)興起帶動各式感測器節點裝置迅速增加，這些感測器節點通常要求低功耗、常時運作(Always On)，並且有可能是部署在偏遠、環境嚴峻等人員維護不易的地區，因而使得如何將環境能量採集並供這些裝置即時使用的技術日益受到重視。環境能量採集技術是一種從周遭環境收集能量、儲存能量，並轉換成電能的技術。相較於電池供電，利用環境自主發電的能量採集技術具有顯著的優勢-能源幾乎取之不盡，並盡可能地減低對環境的影響。由於物聯網產品的壽命可能長達好幾年，若要避免電源更換或充電過程中所需要的成本，使用超低功率的裝置自是一大關鍵。為了減緩環境能量來源(如光或熱)的間歇供應特性，若將一微型電容器結合上述的環境能量採集裝置中，可使物聯網裝置本身能源源不絕地產生電力且永續不斷地運作。因此，如何在單一元件中整合微型能量採集器以及能量儲存關鍵零組件，可以滿足上述物聯網感知器的應用需求，這就是本研究的目標。

貳、目的

目前台灣的光伏電池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，且在室內光幾乎無法發電。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。染料敏化太陽能電池的發展起源可溯及於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TiO₂為電極以及釷錯合物(Ru-Complex) N₃染料和碘/碘離子(I⁻/I₃⁻)電解質[1]，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9.514% [2]。

染料敏化太陽電池的結構(參見圖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(SnO₂: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(TiO₂)、氧化鋅(ZnO)等
- (3) 光敏化劑或稱為染料(Photosensitizer, Dye)
- (4) 電解質(Electrolyte)：通常為I⁻/I₃⁻或電洞傳遞物質(Hole Transport Material)
- (5) 對電極(Counter Electrode, CE)，通常使用鉑金(Platinum, Pt)

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

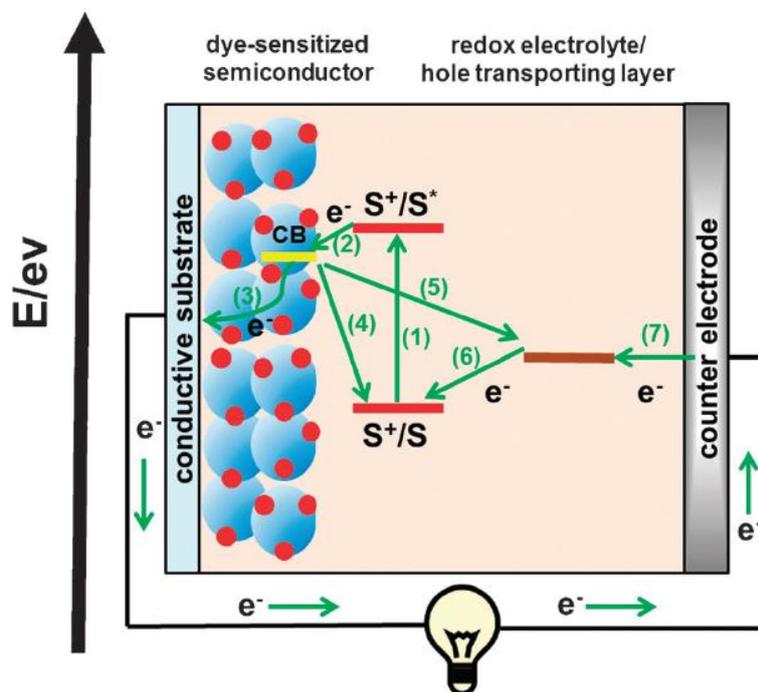


圖 1、染料敏化太陽能電池基本結構與工作原理示意圖[3]

染料敏化太陽能電池與矽基太陽能電池的比較優勢：

1. 製程容易、成本低
2. 30°C以上高溫條件下電力輸出較高，及低光量下仍有高轉換效率
3. 可接受日照光譜範圍大，模版兩面皆可吸收光線，有利吸收散射光
4. 轉換率對入射光角度影響較小
5. 具有透明性可直接使用於窗戶，模版顏色可因使用的染料顏色而變化
6. TiO₂材料的物理、化學性質穩定且無毒性，相較其他材料或矽基太陽能電池比較無環境污染
7. 能源回收期小於矽晶太陽能電池
8. 可製成可撓式電池模組
9. 具大尺寸、量產製程潛力

上述的優勢中第 2 點：低光量下仍有高轉換效率的特性使得 DSSC 非常適合作為本研究的光能量採集裝置來產生電力。但由於光能的供應並不穩定(開關燈，白天夜晚)，產生的電能是間歇性的，有時甚至無法提供任何電力。因此，一個優良的能量採集系統必須包括獵能器、儲能器和電源管理電路來保證穩定的電源輸出。而儲能器中又以電化學雙層式(EDLC)或擬電容(PSC)等超級電容最具優勢，原因在於超級電容之電能儲存機制與一般電容器不同，超級電容是採用固體與固體或是固體與液體的界面所產生的電雙層來獲得電容，或是藉由電極活性材料在電解液中發生氧化還原反應予以儲能。與電池相比較，它能以較快的速率來進行儲存及傳送能量(參見圖 2)。這是因為超級電容的電荷儲存是非法拉第(也就是氧化還原的程序)過程，即電極界面上沒有發生電子遷移，電荷和能量的儲存是靜電性的。而對電池而言，本質上發生了法拉第過程，即發生了穿過電雙層的電子遷移，結果發生了氧化還原的反應和活性材料化學性質的變化。因此它兼具傳統電容器的大電流快速充放電與電池的儲能特性，不僅彌補了電容和電池之間的技术缺口，同時又克服了兩者的缺陷，尤其循環壽命更長達十年以上，可用於以極大電流瞬間放電的工作狀態，也可以容忍 DSSC 產生電力的不穩定特性。它可在極低溫之極端惡劣的環境中使用，並且無環境污染，還具有安全可靠、適用範圍寬、綠色環保、易維護等特點，是改善和解決電能動力應用的突破性元件。現今材料研究方向大都朝向「複合材」進行，當然超級電容也不例外，其目的不外乎：(1) 增加功率及能量密度、(2) 充分發揮材料長處且改善短處、(3) 降低生產成本。從材料觀點來看，多孔性碳材、導電高分子及過渡金屬氧化物等，皆為有發展潛力的電容器複合電極材料。其中金屬氧化物與導電高分子雖然能提供更大的擬電容能量，但由於其反應牽涉到表面的氧化還原作用，因此其壽命及高速充放電效率仍為有待克服的問題。

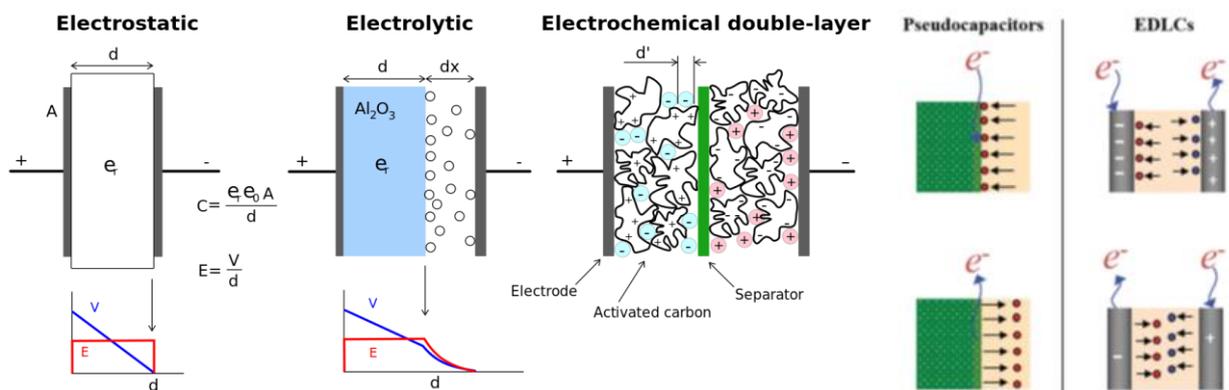


圖 2、左：靜電式(一般)電容；中：電解式電容；右：雙層式/擬電容[4]

本實驗把原本獨立的 DSSC 與 PSC 藉由單片互聯巨石化(monolithic)方式整合成單一裝置，因此必須把兩個串接在同一個共同電極(common electrode)。其工作原理及裝置結構如圖 3 所示。由圖 3 右方可以清楚瞭解如果僅有太陽能電池，則呈現間歇性供電，瞬間電壓會降至零導致供電裝置關機；若是串接超級電容，則電壓可以維持住相當位準，讓供電裝置可以持續運作而不至於關機，這也是本研究的目標之一。

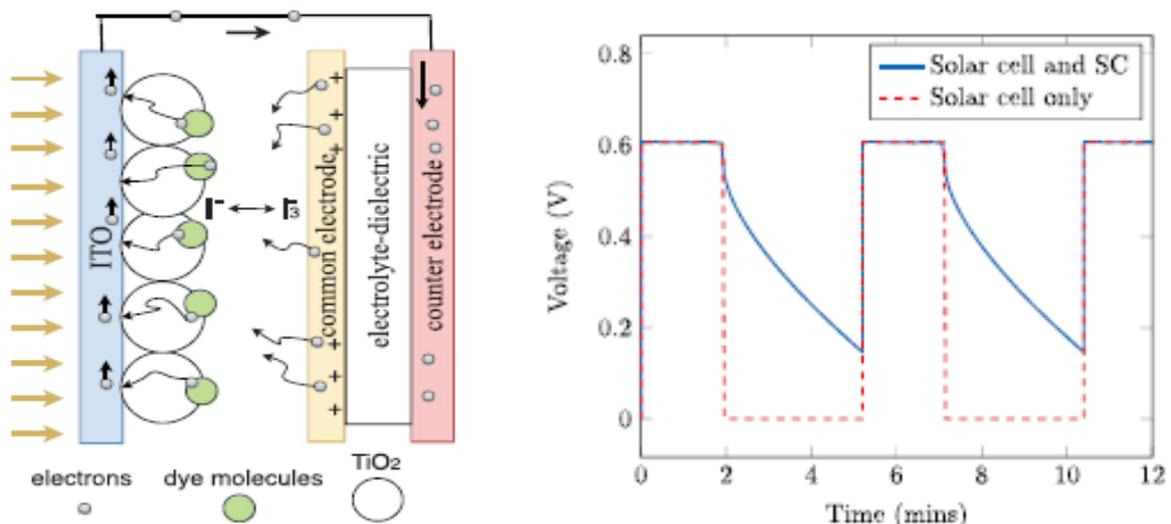


圖 3、單片互聯巨石化整合式染料敏化太陽能電池與電化學電容結構與工作原理示意圖[5]

參、研究設備及器材

一、掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

分析不同孔隙度二氧化鈦半導體材料的結構

二、循環伏安分析儀 (Cyclic Voltammetry)

利用改變電位以得到氧化還原電流方向，測試電極與電解質界面之氧化還原行為，藉此判斷在何種電位時會發生氧化反應

三、光電轉換效能測試

利用太陽能光電轉換效率測試機台，分析 DSSC 所具有的光電轉化效能

四、雷射切割機

利用高功率的 CO₂ 雷射將 FTO 玻璃表面定義成大小的區塊作為電性分離 (electrical isolation)，或將 DSSC 形成串並聯的用途

五、高溫燒結爐

將噴塗製程所製備的二氧化鈦半導體層以高溫燒結的方式，形成不同孔隙度的介孔性 (mesoporous) 二氧化鈦奈米晶體 (nanocrystal) 結構

六、熱蒸鍍機

將金屬錠片置於坩堝上，以電熱絲加熱使其蒸發金屬原子鍍在基板的表面，通常用金(Au)作為 DSSC 內部與電容間連接的導線

肆、研究方法與進行步驟

整合元件製程主要區分成以下六個步驟進行，包括

- 一、首先把 FTO 玻璃基板裁切成 9x9 cm 的尺寸，在浸潤在玻璃清潔劑中以超音波震盪清洗 30 分鐘。
- 二、接著把 FTO 玻璃基板預熱在 500°C，用噴霧裂解方式將異丙醇鈦溶液(前驅物)噴塗在 FTO 玻璃基板上，噴塗約 200 μ L 來回若干次，完成後靜置 5 分鐘。此步驟是用來形成緻密的阻障(blocking)層。
- 三、接著用 0.04M TiCl₄ 浸泡後放在 70°C 烘箱 30 分鐘，用雷射切割方式 TiO₂ 層下方的 FTO 與鄰近的電容區形成電性阻隔，接著用網印(screen printing)方式再印一層 TiO₂ 並重複浸泡 TiCl₄ 後放在 70°C 烘箱 30 分鐘，讓表面形成一層介孔性(mesoporous)二氧化鈦。該步驟是用來吸附染料及電洞傳遞物質(HTM)與添加劑 LiTFSI/t-BP，其完成後的結構如下圖：

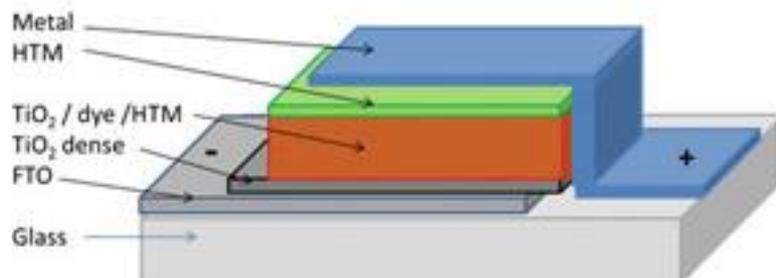


圖 4、本研究的染料敏化太陽能電池結構

- 四、接著製作固態電化學(超級)電容，包括將二氧化錳與金屬電極以熱蒸鍍方式製作在玻璃基板的另一側，並灌注電解液(Na₂SO₄)後封裝。其實施的流程如圖 5：

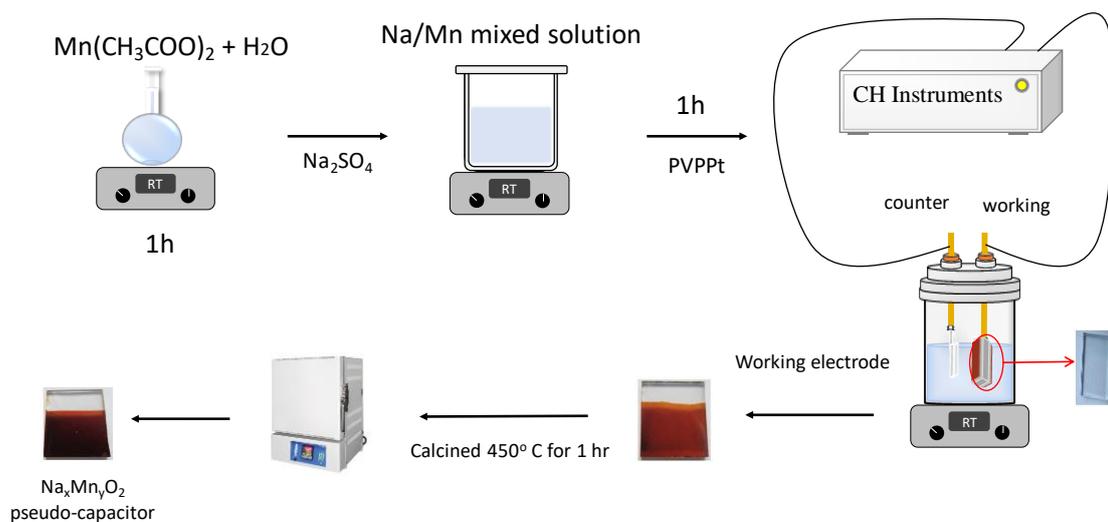


圖 5、本研究的固態電化學電容製備流程圖

- 五、以網印方式製作個別元件連接所需的金屬導線

六、 測試個別元件之性能及整合系統裝置之功能
 伍、 結果與討論

一、 染料敏化電池(DSSC)

本實驗採用的光敏染料為鈦錯合物(ruthenium complex) N3，學名: Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)，圖 6(a)，其尖峰吸收帶位於 380 與 518nm，適合被奈米結晶態的 TiO₂ 所吸附(bandgap 3.2eV)。而固態(凝膠)的電洞傳遞物質(spiro-OMeTAD)，圖 6(b)，則用以取代液態電解質(I⁻/I₃⁻)，來還原被氧化的染料使其再生。由於沒有液態的電解質可以輸送電子，染料被光敏化後所產生的光電子乃藉由 HTM 把電荷用跳躍的方式傳遞到金屬電極。因此，電子擴散的長度遠比液態電解質來得小，但由於導電性較差，故必須添加或摻雜 LiTFSI [Lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide]/t-BP(4-tert-Butylpyridine) 提高其導電性(圖 7)。

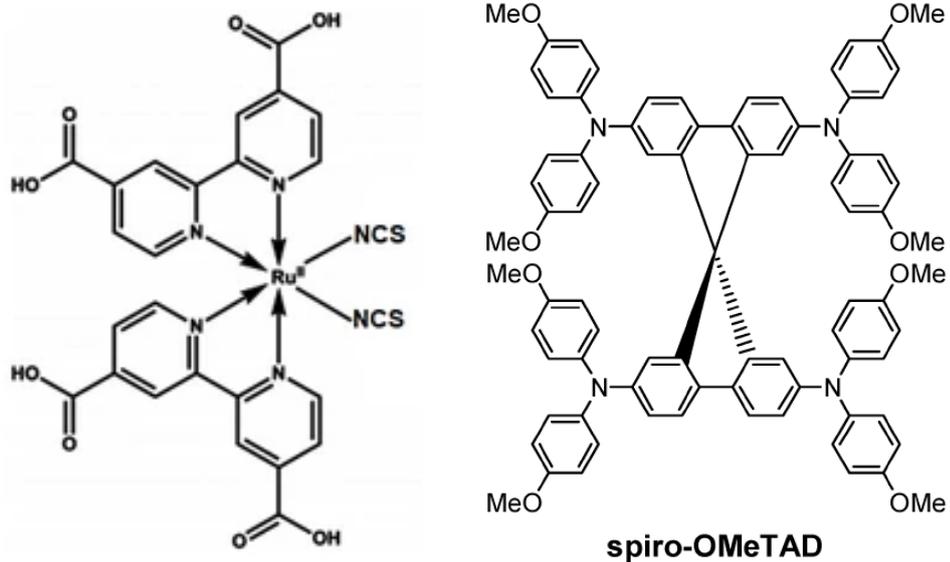


圖 6、(a)光敏染料 N3; (b)電洞傳導物質(spiro-OMeTAD)的化學結構

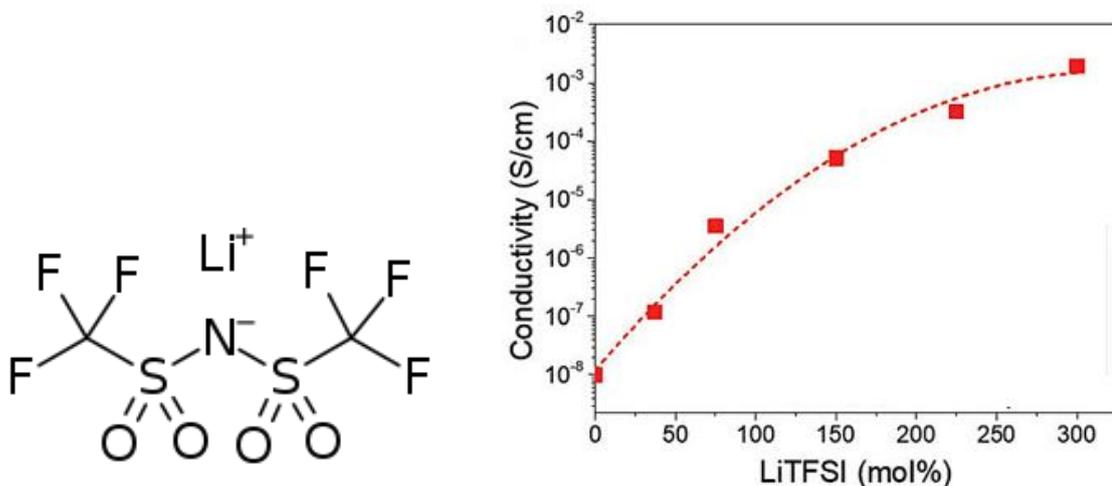


圖 7、添加於 HTM 的 LiTFSI 的化學結構與導電度的關係圖

本次實驗所製作的 DSSC 其光電轉換效率經模擬太陽光模擬器(AM1.5G， $100\text{mW}/\text{cm}^2$)測試結果如下(圖 8)：

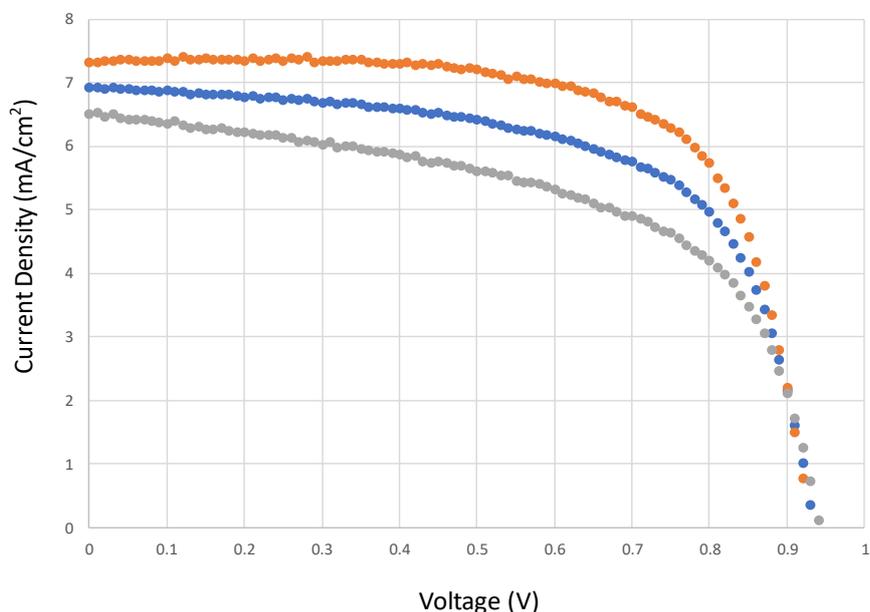


圖 8、本研究 DSSC 的電流密度與電壓(J-V)關係圖

表 1、本研究 DSSC 的光電特性參數($100\text{mW}/\text{cm}^2$ 照射)

| J-V curve | TiO ₂ (0.5wt%) | TiO ₂ (1.5wt%) | TiO ₂ (3.0wt%) |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| η (%) | 2.86 | 3.31 | 2.43 |
| FF | 0.45 | 0.49 | 0.40 |
| Jsc (mA/cm^2) | 6.91 | 7.32 | 6.51 |
| Voc (V) | 0.93 | 0.93 | 0.94 |

很明顯的，由於在製作介孔性的二氧化鈦時，採用了三種不同濃度 TiCl₄ 溶液浸泡處理，因此造成的孔隙度與表面積的大小也不相同。基本上隨著孔隙度的增大，HTM 的填隙(pore filling)效果越好，載子再覆合(recombination)的機率低，因此轉換效率較高，如上表中的條件 1.5 wt% ($\eta=3.31\%$, $V_{oc}=0.93\text{V}$)。從 SEM 的觀察可以發現，浸泡於 0.5wt% TiCl₄ 的 TiO₂，圖 9(a)，其孔隙度明顯小於浸泡於 1.5wt% TiCl₄ 的 TiO₂，圖 9(b)。至於浸泡於 3.0wt% TiCl₄ 的 TiO₂ 孔隙度更大轉換效率反而降低，其原因乃是

孔隙度過大導致光敏染料的吸附量不足，因此效率不增反減，推測孔隙度的最佳範圍為 30-40%之間。

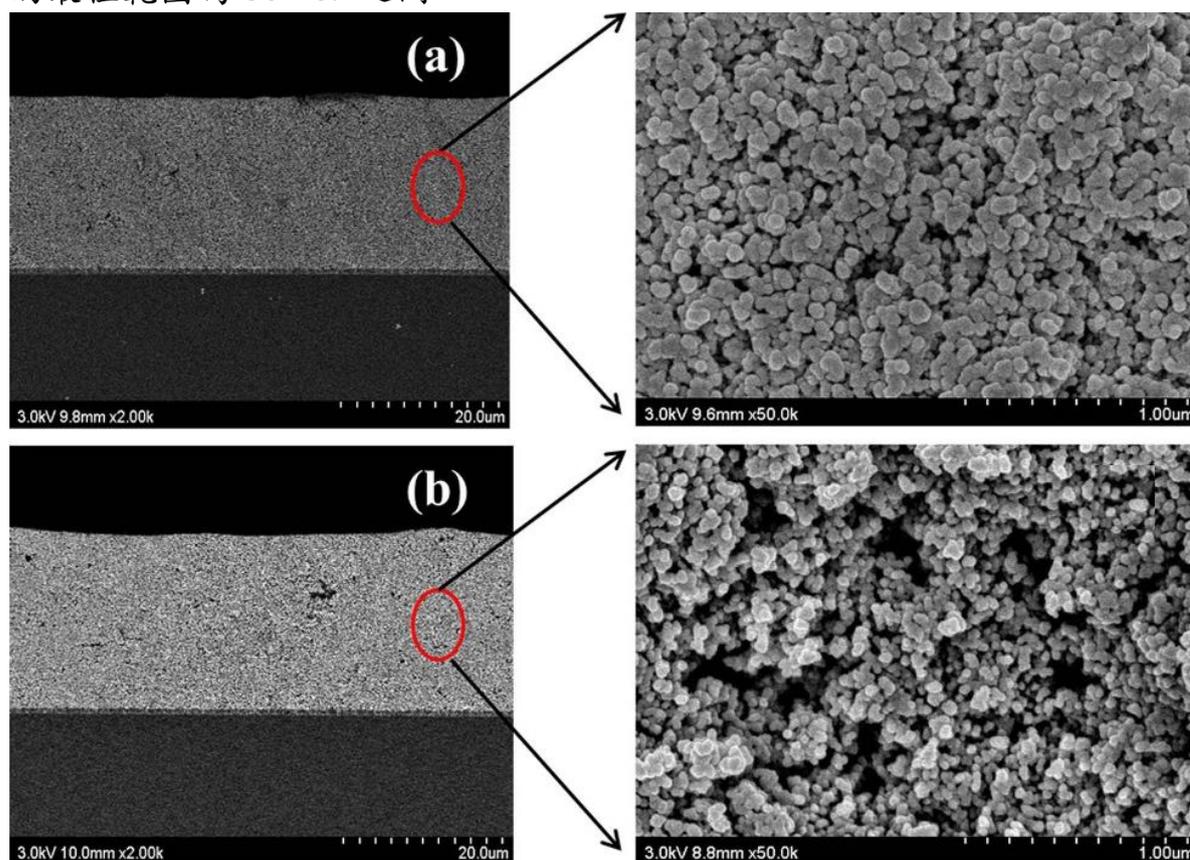
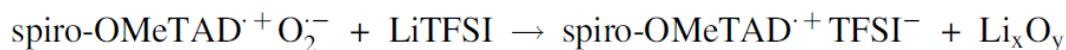
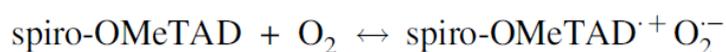


圖 9、SEM (a) 浸泡於 0.5wt% TiCl₄ 的 TiO₂; (b) 浸泡於 1.5wt% TiCl₄ 的 TiO₂

由於 HTM 的導電度較液態電解質為低，因此在光照射的情況下，必須借助空氣中的氧來促進氧化還原的過程，其反應方程式如下：

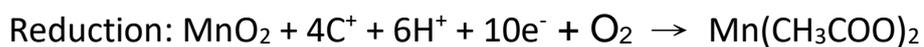


其中 spiro-OMeTAD 的氧化則可以忽略不計。另一方面，由於本實驗採用固態的 HTM 作為電解質，其理論效率比液態電解質為低。但其熱穩定性較佳，且沒有電解液滲漏的問題，因此是穿戴裝置的最佳電源選項。

二、固態電化學電容 (PSC)

本次實驗所製作的 PSC 是利用醋酸錳當前驅物，再灌注 Na₂SO₄ 當電解質，兩者混合溶液經由電鍍在玻璃基板上，最後燒結成 Na_xMn_yO₂ 類鈣鈦礦的擬電容(pseudo-capacitor)，進而形成電化學電容的結構。因此，根據文獻[6]記載以循環伏安法測試其氧化還原反應如下：





由上述方程式可以發現，其氧化還原狀態乃藉由 Mn(II)與 Mn(IV)交替變化而產生，因此改變 Mn(II)與 Mn(IV)在擬電容中的比例，就可以調節其電容值的大小與充放電曲線。

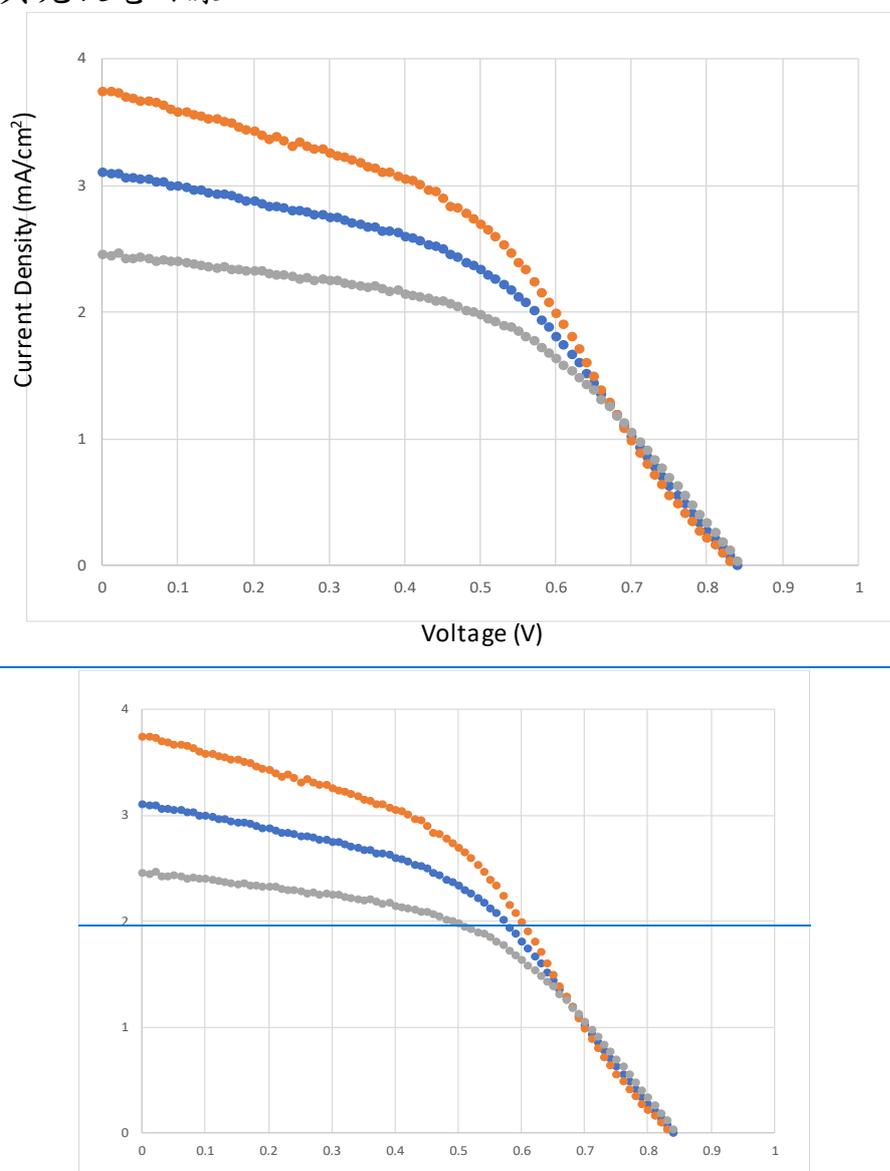


圖 10、本研究 DSSC 整合 PSC 的電流密度與電壓(J-V)關係圖

表 2、本研究 DSSC 整合 PSC 的光電特性參數(100mW/cm² 照射)

| J-V curve | TiO ₂ (0.5wt%) | TiO ₂ (1.5wt%) | TiO ₂ (3.0wt%) |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| η (%) | 1.56 | 1.80 | 1.35 |
| FF | 0.60 | 0.58 | 0.65 |
| Jsc (mA/cm ²) | 3.10 | 3.75 | 2.45 |
| Voc (V) | 0.84 | 0.83 | 0.85 |

圖 11 乃是整合 DSSC 與 PSC 的 J-V 曲線，在同樣二氧化鈦的製作條件下，光電轉換效率如上表中的條件 1.5wt% ($\eta=1.80\%$, $V_{oc}=0.83V$) 為僅有 DSSC 裝置的 50-60%，而且 V_{oc} 的輸出也變小。這說明兩個異質裝置經由單片互聯整合的方式雖然可以降低外部的阻抗(extrinsic impedance)，但由於材料系統的差異導致內部阻抗(intrinsic impedance)上升，因而使得 V_{oc} 下降。另一方面，從曲線的樣態可以判斷並非典型 DSSC 的 J-V 曲線，而呈現出連續性充電(儲能)的效應，代表著 DSSC 經由光照所產生的電瞬間就被 PSC 所儲存，因此該 DSSC 與 PSC 整合成單一裝置是可以運作的。

圖 12 為該裝置的等效電路示意圖，其中 DSSC 的電壓輸出為 1.5V，電流為 $40\ \mu A$ ，而 PSC 為 4.5 Columb，等同於 $47\ \mu F$ 的電容量。因此，所產生的電阻-電容延遲時間(RC Delay)為 1.8 秒。

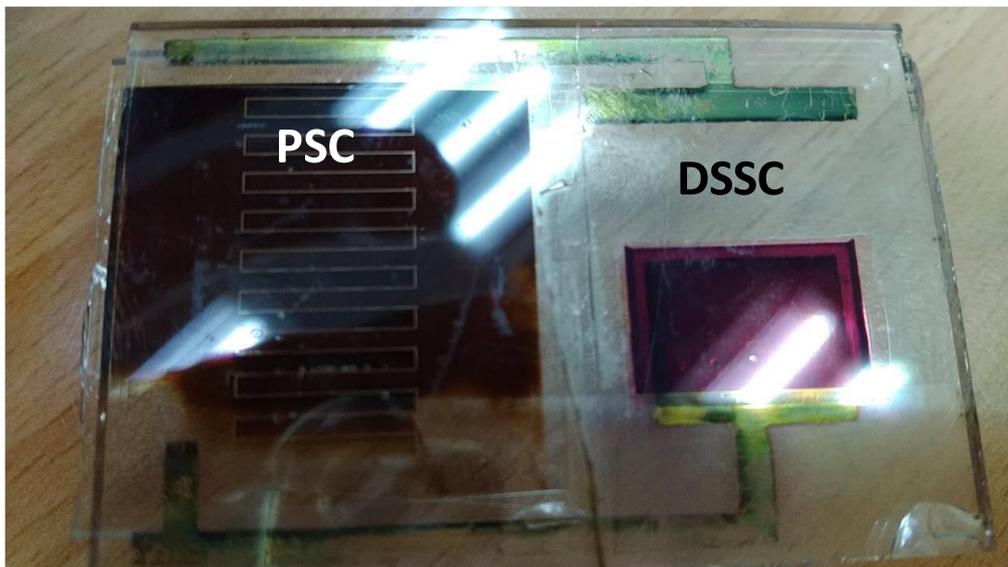


圖 11、本研究所製作的單片互聯整合 DSSC 與 PSC 原型裝置

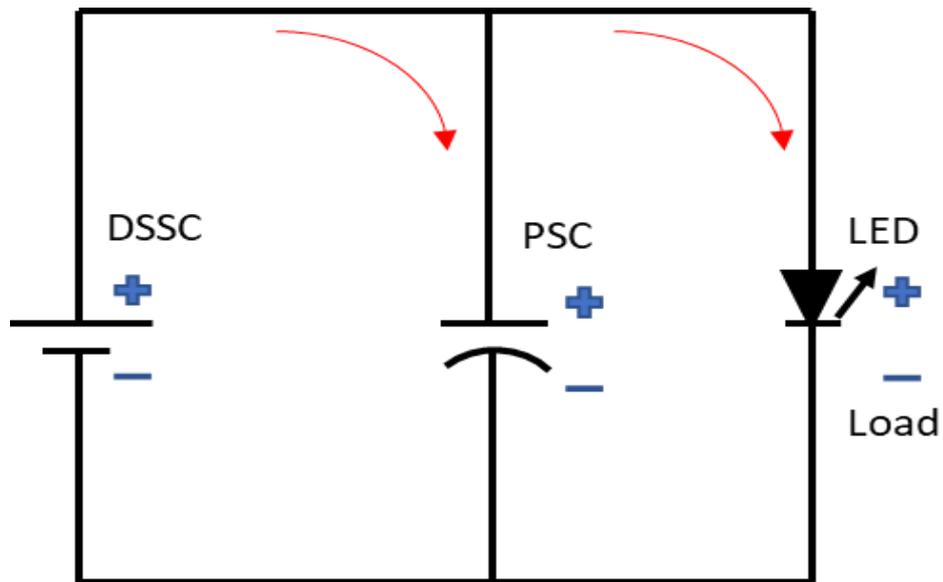


圖 12、本研究所製作裝置的等效電路示意圖

- 三、本研究成功地達成室內光 1000 lux 下效率為 3% 以上，並可依雷射切割機製作不同串並聯圖案，達成 0.5 -3.0 伏的任意組合電壓輸出。
- 四、固態電容器：以錳及二氧化錳作為電極/電容介質，其電容密度在不同掃描率下均可維持 $3.0\text{C}/\text{cm}^2$ 以上，且最高與最低速率的比例為 80 %。
- 五、完成整合裝置原型(prototype，見圖 10)：展示充放電曲線，以及循環充放電 1000 次以上維持 90% 的電容量。
- 陸、創見性及未來之應用
 - 一、創新性：整合能量採集與能量儲存的元件於單一玻璃基板，達成可以自身儲能、能量循環再利用的供電裝置。
 - 二、進步性：個別元件包含染料敏化電池及固態電化學電容的性能參數皆符合國際水準。
 - 三、應用性：適用於室內、光照不足或環境溫度較高且不易接近區域的物聯網作為供電裝置，並可以低成本大量生產。
- 柒、結論

本研究實現可自身儲能供電裝置的可行性，其放電性能已具備作為低功耗物聯網感測器的電源，較之現行鋰離子電池更為安全且耐受工作溫度較高等優勢，未來結構最佳化與尺寸放大後，搭配其充足與低廉的原料來源，足以成為常時運作穿戴裝置的主要電力來源或作為低功耗儲存裝置的備用電源。

- 捌、參考文獻

1. S. Kundu et. al., RSC Adv., 4, pp. 35659–35672 (2014)
2. Journal of Technology, Vol. 29, No. 3, pp. 187-192 (2014)
3. C. Hsu et. al., Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 14, pp. 14099-14109 (2012)
4. Y. Wang et. al., Chem Soc. Rev., 45, pp. 5925-5950 (2016)
5. V. Vega-Garita et. al., Progress in Photovolt Res. Appl., pp. 1-25 (2018)
6. S. Negi et. al., ACS Omega, Vol. 3, pp. 1645-1652 (2018)

【評語】 100033

本研究成功地達成室內光 1000lux 下效率為 3% 以上，並可依雷射切割機製作不同串並聯圖案，達成 0.5-3.0 伏的任意組合電壓輸出。提出整合固態電化學電容與染料敏化太陽電池於同一基板材料，兼具縮小尺寸與降低系統阻抗功效，具備作品學理創新性。後續真實環境整合應用可加入時效測試與環境測試。建議電路部分可重新設計，以解決電容隨時放電之疑慮。