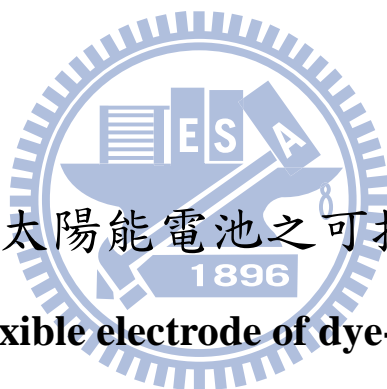


國立交通大學

機械工程學系

碩 士 論 文



染料敏化太陽能電池之可撓性電極研究

Study on the flexible electrode of dye-sensitized solar cells

研 究 生：陳立群

指導教授：徐瑞坤 教授

中 華 民 國 九 十 九 年 六 月

染料敏化太陽能電池之可撓性電極研究

Study on the flexible electrode of dye-sensitized solar cells

研 究 生：陳立群

Student：Li-Chun Chen

指導教授：徐瑞坤

Advisor：Ray-Quan Hsu

國 立 交 通 大 學

機械工程學系

碩 士 論 文



A Thesis

Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

染料敏化太陽能電池之可撓性電極研究

研究生：陳立群

指導教授：徐瑞坤

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

隨生活水準的普遍提升，人類對於能源的需求相對日益龐大，而大部分的能源來源仰賴石化能源(Fossil Energy)，使得石化能源的蘊藏量正快速減少，如何分散對石油的依賴，尋找替代能源是十分迫切的課題。太陽能由於取之不盡，用之不絕，近年來，各先進國家紛紛投入大量經費與人力，期待研發出便宜又有效率的太陽能電池，進而減輕目前電力對石化能源的依賴。

染料敏化太陽能電池 (Dye-sensitized solar cell, DSSC)，是較被看好的太陽能之一，主要是製程簡易、材料成本低廉。而可撓式染料敏化太陽能電池具有方便攜帶之特性，可應用在 3C 產品、建材方面等優勢，因此有眾多的資源投入研發。但可撓曲式太陽能電池，由於使用 Sol-Gel 方式做為電極之塗佈，易導致半導體電極產生碎裂的現象，因此現今之光電轉換效率偏低。本研究使用可撓性透光導電材料為基板，以 Sol-Gel 及電紡方式含有二氧化鈦的高分子溶液來製作半導體電極，染料用 N719 及紅蘿蔔等染料做為比較，對電極採用白金或碳，將其封裝完畢，以模擬太陽光(AM 1.5)進行 I-V 電性分析比較。

研究中使用的材料毒性較低，不會造成環境污染。由研究結果顯示，電紡方式(PVAc 為高分子溶液)製備的半導體電極，較 Sol-Gel 為佳，且在彎折過後光電特性並無下降的趨勢。

關鍵字：染料敏化太陽能電池、TiO₂、奈米纖維、電氣紡絲、可撓性

Study on the flexible electrode of dye-sensitized solar cells

Student: Li-Chun Chen

Advisor: Ray-Quen Hsu

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Along with the improvement of living standard, the demand for energy is growing rapidly. Most of the energy rely on fossil fuels, but the fossil energy reserves are dwindling fast, how to reduce the dependence on the fossil fuels and find a replacement energy is becoming an urgent topic. In this sense, solar energy which has enormous power and unlimited resource is considered one of the best replacement, this is the reason why so many researchers spend a great deal of budget for the purpose of developing a low cost, high efficiency solar cell.

Dye sensitized solar cells(DSSC), is one of the promising application of solar energy, mainly because of its simple manufacturing process, and lower cost. Flexible DSSC with the characteristics of portability, can be used in 3C products and building materials attract many scientists' interests. In this study, conductive materials with flexible translucent substrate prepared by Sol-Gel method and electrospinning were adopted. Polymer solution containing titanium dioxide was used to produce semiconductor electrodes, and carrots and N719 were used as dyes. Counter electrodes were platinum or carbon. The completed package, were exposed to solar simulator (AM 1.5) to measure their IV values.

Materials used in the study were less toxic and do not cause environmental pollution. The results showed that cells with electrospinning electrode (PVAc for the polymer solution) performed better than the cells with Sol-Gel electrode, optical and electrical properties remained almost unchanged even after bending for several times.

Key words: DSSC, Electrospinning, Flexible, TiO₂, Nanofiber

誌謝

碩士生涯過得很快，即將踏入另一個階段。在這兩年求學的過程中，學習到了很多東西，要誠摯的感謝我的指導教授徐瑞坤老師，對我的指導，並灌輸我們做研究的方法及待人處事的態度，讓我受益匪淺。也要感謝論文口試委員向四海教授、洪景華教授和陳仁浩教授，對我論文的指導與建議。

在做研究的過程中，十分感謝林耀楠、梁達嵐、江維堂和黃宣諭學長們不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑。也要感謝我的實驗室同學人瑜、偉仁、有毅及俊億陪我一起修課與學習，恭喜我們順利走過這兩年。感謝學長柏升、岳賢，學姐鐘慧在實驗及實作上對我的經驗傳授，實驗室的瑋奇、鎮宇、其晟及昇融學弟當然也不能忘記，你們的幫忙及搞笑我銘記在心。更要感謝其他曾幫助過我，給我意見的學長及同學們。

最後要感謝我的家人，感謝爸爸陳寒瑜、媽媽蔡美惠多年來對我的養育與栽培之恩，也要感謝弟弟立言的互相鼓勵，最後要感謝女友淑貞的支持，今日得以順利完成學業，謝謝你們的支持與關懷。再次感謝所有於生活與學業上曾幫助過我的家人與朋友，謝謝你們。

立群

2010.7

目錄

摘要.....	ii
ABSTRACT.....	iii
誌謝.....	iv
目錄.....	v
表目錄.....	x
圖目錄.....	xi
第一章 序論.....	1
1-1 研究背景	1
1-2 研究動機	3
1-3 研究目的	4
第二章 染料敏化太陽能電池簡介	5
2-1 光電效應	5
2-2 光伏效應	6
2-3 太陽能電池簡介	6
2-3-1 太陽光電發電科技之重要歷史	7

2-3-2 矽晶太陽能電池簡介	8
2-4 染料敏化太陽能電池.....	10
2-4-1 染料敏化太陽能電池發展過程	11
2-4-2 染料敏化太陽能電池的構造與工作原理	12
2-4-3 基板.....	14
2-4-4 半導體電極	15
2-4-5 染料.....	18
2-4-6 電解液.....	21
2-4-7 對電極.....	22
2-5 電紡絲(Electrospinning).....	22
2-5-1 電氣紡絲原理	24
2-5-2 電紡絲應用於染料敏化太陽能電池	26
2-6 高分子材料	27
2-6-1 聚醋酸乙烯酯(Polyvinyl acetate , PVAc).....	27
2-6-2 聚乙二醇 (Polyethylene oxide, PEO)	27

2-7 光電轉化效率的測定	29
2-7-1 空氣質量	31
第三章 實驗流程與規劃	38
3-1 實驗流程	38
3-2 實驗參數	38
3-3 主要實驗儀器及設備	39
3-3-1 電磁加熱攪拌器	39
3-3-2 電紡絲設備	39
3-2-3 電紡絲實驗環境的架設	40
3-4 實驗材料	41
3-4-1 ITO 玻璃	41
3-4-2 高分子溶液	42
3-4-3 染料	42
3-4-4 電解液	43
3-4-5 對電極	43
3-5 實驗方法	43

3-5-1 Sol-gel 法製備 DSSC.....	43
3-5-2 電紡絲法參數	44
3-6 染料敏化太陽能電池光電特性量測.....	44
3-6-1 儀器設備	44
3-6-2 光學顯微鏡觀察絲纖維表面型態	44
3-6-3 電子顯微鏡觀察表面顯微結構	45
3-6-4 X 光繞射儀(XRD)	45
3-6-5 太陽光模擬器(solar simulators).....	46
第四章 實驗結果與討論	56
4-1 染料比較	56
4-2 半導體電極	56
4-2-1 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃之光電特性分析.....	57
4-2-2 不同半導體電極製程於 ITO PET 之光電特性分析	57
4-2-3 同製程不同基板之比較	58
4-2-4 可撓性 PET 彎折測試.....	58
4-3 以 SEM 觀察表面顯微結構	59

4-3-1 表面化學成分分析及掃描偵測化學成分分佈	60
第五章 結論與未來展望	81
5-1 結論	81
5-2 未來展望	82
參考文獻.....	84



表目錄

表 2-1 太陽能電池種類	32
表 2-2 不同電極之 DSSC 的光電性質[7]	32
表 2-3 聚醋酸乙烯酯主要物性	33
表 4-1 不同染料對敏化太陽能電池之光電特性	61
表 4-2 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃之光電特性	61
表 4-3 不同半導體電極製程於 ITO PET 之光電特性	62
表 4-4 同製程不同基板之光電特性	62
表 4-5 不同製程在 PET 基板折過與未折之比光電特性	63
表 4-6 SEM-EDS 放大倍率 1000 倍	63

圖目錄

圖 2-1 光伏效應	34
圖 2-2 矽基材太陽能電池	34
圖 2-3 染料敏化太陽能電池基本構造	34
圖 2-4 染料敏化太陽能電池工作原理[4]	35
圖 2-5 電氣紡絲法示意圖[28]	35
圖 2-6 泰勒錐[28]	36
圖 2-7 太陽能電池輸出電壓與電流之特性曲線	36
圖 2-8 太陽輻射與空氣質量關係[27]	37
圖 2-9 不同條件下太陽光譜能量分布[27]	37
圖 3-1 實驗流程圖	48
圖 3-2 高壓電源供應器	49
圖 3-3 注射式針筒幫浦	49
圖 3-4 電磁加熱攪拌器	50
圖 3-5 超音波震盪器	50
圖 3-6 壓克力絕緣箱	51
圖 3-7 不鏽鋼針頭(平頭，規格為#20)	51

圖 3-8 電氣紡絲設備圖	52
圖 3-9 天然染料製備方法[30]	52
圖 3-10 聚醋酸乙烯酯	53
圖 3-11 聚乙二醇	53
圖 3-12 sol-gel 法製備 DSSC 流程	54
圖 3-13 倒立式光學顯微鏡	55
圖 4-1 N719 及 Z907 光譜圖	64
圖 4-2 天然植物光譜圖比較	64
圖 4-3 在 ITO 玻璃上 Sol-gel 法浸泡 N719 染料之 I-V 曲線	65
圖 4-4 在 ITO 玻璃上 Sol-gel 法浸泡 Z907 染料之 I-V 曲線	65
圖 4-5 在 ITO 玻璃上 Sol-gel 法浸泡紅蘿蔔染料之 I-V 曲線	66
圖 4-6 不同染料在 ITO 玻璃上開路電壓比較	66
圖 4-7 不同染料在 ITO 玻璃上短路電流比較	67
圖 4-8 不同染料在 ITO 玻璃上效率比較	67

圖 4-9 在 ITO 玻璃上 Sol-Gel 加上 Electrospinning PEO 溶液 內含 25wt% TiO_2 之 I-V 曲線	68
圖 4-10 在 ITO 玻璃上 Electrospinning PEO 溶液內含 25wt% TiO_2 之 I-V 曲線.....	68
圖 4-11 在 ITO 玻璃上 Electrospinning PEO 內含 10wt% TiO_2 之 I-V 曲線.....	69
圖 4-12 在 ITO 玻璃上 Electrospinning PVAc 內含 25wt% TiO_2 之 I-V 曲線.....	69
圖 4-13 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃之開路電壓	70
圖 4-14 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃短路電流比較	70
圖 4-15 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃效率比較	71
圖 4-16 在 ITO PET 上 Sol-gel 法之 I-V 曲線.....	71
圖 4-17 在 ITO PET 上 Sol-Gel & Electrospinning PEO 內含 25wt% TiO_2 之 I-V 曲線	72
圖 4-18 在 ITO PET 上 Electrospinning PEO 內含 25wt% TiO_2 之 I-V 曲線.....	72
圖 4-19 在 ITO PET 上 Electrospinning PVAc 內含 25wt% TiO_2	

之 I-V 曲線.....	73
圖 4-20 不同製程在 ITO PET 上的開路電壓	73
圖 4-21 不同製程在 ITO PET 上的短路電流	74
圖 4-22 不同製程在 ITO PET 上的效率比較	74
圖 4-23 同製程在不同基板之開路電壓比較.....	75
圖 4-24 同製程在不同基板之短路電流比較.....	75
圖 4-25 同製程在不同基板之效率比較.....	76
圖 4-26 在 ITO PET 上 Sol-gel 法經過彎折之 I-V 曲線.....	76
圖 4-27 在 ITO PET 上 Electrospinning PVAc 內含 25wt% TiO_2 經過彎折之 I-V 曲線.....	77
圖 4-28 PET 基板折過與未折開路電壓之差異.....	77
圖 4-29 PET 基板折過與未折短路電流之差異.....	78
圖 4-30 PET 基板折過與未折效率之差異.....	78
圖 4-31 電子顯微鏡觀察表面型態	79
圖 4-32 以 SEM-EDS 放大倍率一千倍觀察	80

第一章 序論

1-1 研究背景

隨著科技迅速發展，生活水準的普遍提升，人類對於能源的需求逐年增加，而大部分能源仰賴石化燃料(Fossil Energy)，使得地球上石化燃料的儲存量逐年銳減，因而引發嚴重的能源危機。近幾年原油價格節節上揚，進而帶動日常生活用品的物價也隨之攀升。油價破有史以來的紀錄，遠遠超過以前的歷史高點，主要因為地球上較易開採的石化燃料儲存量正在快速遞減中。專家評估，根據人類現在使用能源的速度，需儘快將對能源的部分需求轉換使用其他替代能源的話，除了煤礦外，其他石化燃料，可能無法支撐超過60年以上的世界能源總需求量。

並且石化燃料在轉換成電能和熱量的過程中，會產生大量的溫室氣體，導致溫室效應，引發的全球暖化，使得地球的平均溫度逐漸上升，造成環境嚴重破壞，進而對地球的生態平衡面臨巨大的挑戰，造成不可挽回的破壞。驅使許多有心國家和環保組織組成跨國團隊進行研究，積極規劃適當的防範措施，因而有「京都議定書」的出現，此協議要求各國在限期內必須適度地降低二氧化碳及其他溫室氣體的

排放量。在此國際公權力的協定壓力成為事實後，積極尋找新的替代能源、加強推廣再生能源的使用、改變人們使用能源的習慣已是各國能源政策和環境政策迫不及待推廣並執行的國家要務。

對台灣而言，幾乎沒有任何天然資源，政府和各界對此議題更加重視。再生能源的研究與開發是全球性的、立即性的努力方向和目標。在多種再生能源中，除了的風力發電、潮汐發電、水力發電之外，太陽能發電被認為是較具發展潛力和應用價值的再生能源之一。

太陽所產生的光和熱，是提供地球多采多姿生態不斷循環進行的主要原動力，也是地球上其他能源資源的最起始產生的源頭，幾乎所有的能源和發電資源都是來自太陽能量作用的結果，如石油、天然氣、煤等化石燃料，水力、風力、溫差、潮汐、核能、生物質能等發電資源。因為有太陽源源不斷的向地球傳遞能量，植物才得以進行光合作用，將太陽能轉換為自身的養分。而動物再藉由攝取植物，從而得到自身活動所需之能源，所以太陽能也可以說是地球上一切生命的基礎。因此，如何將太陽能有效率地轉換為電能，為人類解決能源危機和環境污染的重要途徑。

1-2 研究動機

能源的高度使用率和有限儲存量不足、地球環境嚴重污染和溫室效應，所帶來的問題日趨嚴重，再生能源可重複利用和低污染的特性，受到各國的重視及積極開發，其中源源不絕的太陽能是最容易取得的自然資源，且較不易受地形限制，於非陰雨的白天隨時隨地就可取得，方便利用。

許多國家將替代能源研究的焦點，放在太陽能電池的開發，期望取代傳統石化能源發電，目前以降低太陽能電池的生產成本、提高產品的可靠度和其光電轉換效率，並且利用相關經驗、數值分析和理論預測模式，研究高效率光電池之性質，積極開發高效能、低成本的太陽能系統，期望使太陽能電池和發電系統早日普及化為目標。

製作矽晶太陽電池需要有完備且精密的生產設備及高層次的製程技術，目前矽晶太陽電池雖然提供較高的電能轉換效率，但其基材之薄膜式太陽能電池必須在無塵、真空的環境下進行生產，製造過程相當繁瑣，太陽能應用若要能推廣到每一戶家庭，成本是最重要且實際的考量問題之一。

染料敏化太陽能電池為新一代太陽能電池，目前效率可以達到

11%。且使用的材料較便宜，不需要在無塵室中作業，製造成本較矽晶太陽能電池便宜，有利於太陽能電池的推行。

文獻上染料敏化太陽能電池以玻璃為基板，以溶膠凝膠法塗佈上一層二氧化鈦做為半導體電極，此一太陽能電池重量較重，不利於攜帶。本研究經由實驗減低染料敏化太陽能電池的重量、可撓性，使其能應用在更多商品上。

1-3 研究目的

可撓性染料敏化太陽能電池由於使用溶膠凝膠法做為半導體電極之塗佈，易導致半導體電極產生碎裂的現象，因此目前光電轉換效率偏低。本研究將在實驗中嘗試溶膠凝膠法所製作的半導體電極、和電紡方式所製作之半導體電極的光電性質，做為這次實驗的半導體電極參數。

因為市售染料十分昂貴，不符合我們要降低成本的動機，本研究嘗試將天然植物萃取成染料，與N719和Z907染料做為比較。

本研究以ITO PET基板取代ITO玻璃基板，製作出輕巧、可撓曲的染料敏化太陽能電池，再比較彎折後染料敏化太陽能電池之光電性質是否下降，期待提升染料敏化太陽能電池的應用範圍。

第二章 染料敏化太陽能電池簡介

2-1 光電效應

光電效應通常發生在紫外光線照射金屬材料時，而產生光電流的效應[1]。1887年，Heinrich Hertz於實驗中所發現的現象。1905年，愛因斯坦於以光子(photon)的概念成功地解釋光電效應的現象和實驗結果。此效應是描述以光照射金屬表面，若入射光子的能量高於金屬的功函數(work function)，則金屬原子內的最外層電子吸收了足夠高的光子能量，即可脫離原子核和內層電子的束縛，而跳出金屬表面，成為真空中的自由電子。因照光而從金屬表面脫離的電子可採用正極電壓收集，收集所得的電子在電路迴路中形成電流，稱為光電流(photocurrent)。此實驗證明了電磁波亦具有粒子性，說明了波同時具有波動與粒子的雙重性，故被列為物理發展史上十大重要經典實驗之一。

此效應雖也具有光能轉換電能的效應，但因其能量轉換效率非常低，故對作為發電用的光電能量轉換器而言很不實用。此效應通常發生在金屬材料上，而利用金屬的光電效應做太陽電池的最大限制，在於一般金屬的功函數大部分落在 3 至 5 eV 之間，只有能量高於紫外

線以上的光子才能被吸收，並產生光電流。但來自太陽光的電磁波，能夠穿透地表上空之大氣層，抵達地球表面的電磁波之中主要為可見光，光子能量高於可見光的紫外線輻射量只占太陽光全光譜中很小的比例。也就是說，根據金屬的光電效應所製作的太陽電池其最大光-電轉換效率可能不超過 1% ，而實際實驗的結果更只有約 0.001% 的效率。故利用金屬的光電效應製做太陽電池，所得的輸出電流極微小，輸出電壓也不很高，故可輸出使用的電功率太低。因此該效應在太陽電池得應用上沒有實際的應用價值。

2-2 光伏效應

當光子照射到半導體 $p-n$ 二極體後， $p-n$ 二極體的兩端電極，產生可輸出功率的電壓伏特值，如圖 2-1。此過程由光子照射到半導體內產生電子-電洞對，電子-電洞對因半導體 $p-n$ 接面形成內建電場作用而分離，電子和電洞往相反方向各自傳輸至二極體來輸出[1]。

2-3 太陽能電池簡介

太陽能電池是運用光伏效應所研發製造出來的一種將光能轉換成為電能的元件。太陽能電池所採用的光伏原理，故太陽電池又稱光伏電池(Photovoltaic cell，簡稱PV cell)，其中的photo即表示光(light)

的意思，而voltaic是光能轉換為電能所產生的伏特電位，亦即電力(electricity)之意。太陽電池的發電方式屬於綠色發電方式，發電過程中不會產生溫室氣體，如二氧化碳等對環境有害的氣體，故在發電過程中不會對環境造成污染。

2-3-1 太陽光電發電科技之重要歷史

1. 1954年 Bell Labs發展出矽太陽電池 (Chapin等人，轉換效率約6%)。
2. 1958年 開始太空應用(GaAs)。
3. 1970年 開始太陽光發電系統地面應用(Si)(能源危機)。
4. 1976年 Carlson製作出第一個非晶薄膜太陽電池。
5. 1980年 消費性薄膜太陽電池應用(a-Si, CdS/CdTe)。
6. 1990年 與公用電力併聯之太陽光發電系統技術成熟
(Grid-Connected PV System, Si)(電力電子技術)。
7. 1991年Prof. M. Graätzel發表DSSC[2]。
8. 1992年起歐美、日各國推動PV補助獎勵。
9. 2000年 建材一體型太陽電池應用(BIPV)。

太陽電池的種類繁多，依半導體材料的種類區分(表2-1)，除有前

述所說的單晶矽、多晶矽、非晶矽等所製作的矽質太陽面板外，還有 III-V 族砷化鎵(GaAs)、磷化銦(InP)、磷化鎵銦(InGaP)，和 II-VI 族的碲化鎘(CdTe)、硒化銦銅(CuInSe₂)等等各種不同系列的化合物半導體材料。按照更廣泛的材料分類則除一般半導體材料所製的電池外，還有染料敏化電池、有機材料電池等等。對於發電用的太陽電池來說最重要的參數是光能轉電能的轉換效率，目前矽基太陽能電池中的單晶矽電池的最高轉換效率(實驗室)為29%，多晶矽電池為24%，非晶矽為17%。

2-3-2 矽晶太陽能電池簡介

就現階段太陽電池的市場佔有率而言，以矽質半導體材料為主，如圖2-2。其中單晶矽太陽能電池的轉換率可達20%以上，元件品質佳、工作性能穩定，但因售價仍偏高，所以目前還是未能達到全面普及。

一般固態半導體型之太陽電池的基本架構和工作原理如圖2-1所示。此類型的太陽電池主要是由一個 $p-n$ 接面做為光電轉換元件。

以摻雜少量硼(B)原子的 p 型矽基半導體當作基板(Si substrate)，以高溫熱擴散法將摻雜濃度略高於硼原子濃度的磷原子摻入 p 型的矽基

板內，形成 p - n 接面。 p - n 接面是由帶正電的施體離子與帶負電的受體離子所組成，由正、負離子的存在，在此區域內形成一個內建電位(built-in potential)。此內建電位驅動原存在於此區域內的可移動載子分別向兩端移動，使得此區域的流動載子被驅離該區域，故稱之為空乏區(depletion region)。

當太陽光照射具有 p - n 結構的半導體時，光子所提供的能量，可將半導體中的電子激發出來，產生電子-電洞對(electron-hole pairs)。光激發的電子與電洞均會受到內建電位的影響，電洞往電場的方向移動，而電子則往相反的方向移動。可用導線將太陽電池的正負極與外部負載連接，使電流連接起來，形成一個迴路(loop)，如此會有電流流過外部負載，此即為太陽電池發電的原理。

太陽電池所產生的電力可以儲存在蓄電裝置中備用，待需要時再取出使用。目前市面較常見到且電能轉換效率較高的太陽電池主要多是以矽質材料為主的單結晶矽(single crystal silicon)、多晶矽(polycrystalline silicon)和非晶矽(amorphous silicon，簡稱a-Si)太陽電池，如表2-1所示。

由於材料特性上的限制，結晶矽太陽電池的轉換效率幾乎已經達

到最佳的水準，就材料的觀點來看，能夠再進一步提升的空間實在有限。

欲開發具更高效率更低成本的新型太陽電池，不少科學家致力於將現在正熱門的「奈米材料」和「奈米製程技術」導入太陽電池的領域中。目前較被看好的太陽能電池有兩個系統，除前述所提的矽質多晶矽半導體固態電池模組外，另一為含有液態電解質的染料敏化太陽電池。

2-4 染料敏化太陽能電池

19世紀末，科學家發現某些有機染料能夠延長鹵化銀照相膠捲對可見光的使用週期和效率，因而得知可見光可有效地激發有機染料分子與半導體銀鹵化物晶粒之間的電子或能量轉移機制，而此染料敏化效應即是現代攝影技術發展的主要運用原理。最近科學家發現太陽光對部分染料分子和奈米半導體氧化物微粒間的作用也具有類似的敏化電子轉移效應。因而科學家最近根據類似的工作原理，導入奈米半導體材料和奈米製程技術，特別發展出一種可將太陽光能轉換為電能的新型太陽電池，稱之為「染料敏化太陽電池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSC)」。

1985年，隨著瑞士洛桑工業研究所的科學家Micheal Graëtze 教授等人，首次使用高表面積半導體電極(如奈米晶二氧化鈦電極)進行敏化研究[2-3]，在1991年，M. Graëtze等人發表了一種成本低，轉換效率可以達到大約7% 的太陽能電池[4]，他們使用銳鈦礦晶型(Anatase)的奈米TiO₂顆粒製備半導體薄膜，近年來更將染料敏化太陽電池的光電轉換效率提高至11%。由於DSSC使用的原料成本較低、取得容易，而且製程也較矽晶太陽能電池容易，僅需簡單的製程設備，不需要在無塵室中進行，故可大幅地降低太陽能電池的製作成本，所以染料敏化太陽能電池目前被公認為最有發展潛力的再生能源之一。世界各國積極投入染料敏化太陽電池的研究與開發，如美國NREL、德國ISE、荷蘭ECN、韓國ETRI、日本NEDO…等著名研究機構。

2-4-1 染料敏化太陽能電池發展過程

1. 1991 年，瑞士 M. Graëtzel 實驗室發表，效率 7.9% 之 DSSC。
2. 1991 年，瑞士 M. Graëtzel 實驗室發表，N3-dye 濕式 DSSC，效率 10%。
3. 1998 年，sommeling et al.於柔軟機才低溫燒結製作 TiO₂ 電極。
4. 2001 年，A. Hagfeldt 發表新式低溫製作柔軟 TiO₂ 孔膜方法，效

率 4.9%[5]。

5. 2001 年，K. Hara et al.發表有機染料”香豆素”(Coumarin)之 DSSC，效率 5.6%。
6. 2003 年，瑞士 M. Graätzel 實驗室發表，N719-dye 濕式 DSSC，效率 10.58%。
7. 2004 年，Mi Yeon 等人發表，將 PVA 溶液加入 TiO_2 ，使用電紡絲方法製作工作電極。
8. 2006 年，Houg 發表，將 PVA 溶液加入 ZnO，使用電紡絲方法製作工作電極。。
9. 2006 年，M. G. Kang et al.發表利用不鏽鋼基板與塑膠基板組裝而成可撓式 DSSC，效率 4.2%。

2-4-2 染料敏化太陽能電池的構造與工作原理

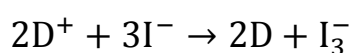
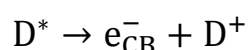
染料敏化太陽能電池的構造和現在一般市售的矽質半導體光伏太陽電池不同，如圖 2-3，其基板通常是透光導電玻璃基板，也可以是透明且可彎曲的有機聚合物膜片(polymer foil)，玻璃片或有機聚合物膜上塗有一層可讓太陽光穿透，且亦可導電的薄薄透明導電氧化物 ITO(Indium Tin Oxide) 薄膜。半導體電極是在基板上均勻塗佈上一層

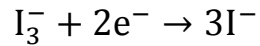
奈米等級之二氧化鈦。

染料敏化過程中，使奈米半導體電極上的 TiO_2 奈米粒周圍均勻地吸附可以吸收太陽光的有機染料。通常此有機染料是採用含有鈦離子的錯合物，如 ruthenium polypyridyl complex。可將含多孔性塗佈層浸入含有鈦之染料、花青素或綠色的葉綠素等染料溶劑內。電解質溶液為 iodide/triiodide(I^-/I_3^-)，主要目的為了進行氧化還原反應。

本實驗中染料敏化太陽能電池的構成，半導體電極是利用 20 奈米的二氧化鈦與有機高分子聚合物的混合溶液進行電紡，由於二氧化鈦 TiO_2 擁有小粒徑、高表面積比、高活化的表面電位能和奈米等級的多孔性，高分子材料具有可撓性，且導電性高，陰極渡上一層白金，中間注入電解質溶液。

DSSC的工作原理的示意圖，如圖2-4，染料(D)吸附在 TiO_2 電極上，當光照射到染料時，染料中的電子由基態至激發態(D^*)，隨後電子注入到 TiO_2 的導帶染料分子則被氧化成 D^+ ；反應如下：





總反應式並無任何化學變化，但是光子經過光化學效應產生電流，固為一再生式太陽能電池。有別於利用光伏效應所製得的固態物理式矽基太陽電池，DSSC是透過光電化學反應所製得的太陽電池，因利用帶有顏色的染料將吸收的太陽能透過光化學反應轉換成可用的電能，而電能可直接運用，亦可透過蓄電裝置儲存電能。

電池照光即可驅動元件內染料分子和 TiO_2 分子間電子的流動和轉移，使之產生電流和電位，而形成太陽電池裝置。底層的電極除了ITO玻璃基板外，為提昇其光電轉換效率，商品化的產品還會再鍍上一層白金膜作為催化劑(platinum catalyst)，使加速電解質的電解反應。

2-4-3 基板

染料敏化太陽能電池的電極有正負極的分別，一般都是使用透明導電膜。ITO(Indium Tin Oxide)為 90wt% In_2O_3 和 10wt% SnO_2 ， In_2O_3 - SnO_2 氧化物透明導電薄膜的透光截止波長在 $2\mu\text{m}$ 附近，因此太陽光譜大部分都可穿透，並且對室溫狀態下的低溫輻射有反射作用，可以有效用於冬季寒冷地區的溫室中，能提高陽光收集裝置在高溫集

熱時的效率。

ITO 薄膜的製備可以選用塑膠薄膜襯底或玻璃襯底，兩者使透明導電薄膜在特性上有很大的不同。使用 ITO 玻璃在透光率和表面電阻質優於塑膠基板，若從厚度和面積考量則塑膠做為襯底較佳，且塑膠具有可彎曲、易加工...等優點。

透明導電膜的製備方法有噴霧法(Spraying)、塗覆法(Coating)、浸漬法(Dipping)、化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)、真空蒸鍍法(Vacuum coating)、真空建設法(Sputtering)等。這些製程方式的共通點是襯底需要承受高溫，對耐熱性良好的玻璃並不困難；但耐熱性較差的塑膠無法承受如此高溫。近年來製程的進步，塑料薄膜具有厚度薄、重量輕、耐衝擊、可彎曲、面積大和易加工等優點。

2-4-4 半導體電極

半導體電極是染料敏化太陽能電池的骨架部分，其特性對太陽能電池的性能有非常關鍵的影響。它不僅是染料分子的支撐和吸附載體，同時也是電子的傳輸載體。因此它須具備高比表面積、高粗糙度、多孔性、高穩定度等特性，對於基板則要有良好的附著性。經由熱處理過程，含 TiO_2 的膠質塗佈層會形成類似海綿狀的薄膜，燒結後的膠

質薄膜具多孔性與高表面積比等有利於染料吸收太陽光和電子轉移效率的結構特性。假設薄膜比表面積小，因此吸附染料較少，無法吸收大多數太陽光；且電解質無法接促下電極形成漏電，所以可以得到較高的開路電壓。如薄膜比表面積大，因此染料的有效吸收面積也比前者高，可以得到很高的光生電流，但由於多孔性導致局部的微小漏電，導致開路電壓一般低一些。這關係到電解質中氧化還原對的有效傳輸。[6]

目前研究結果發現，在這些半導體材料中，奈米多孔二氧化鈦薄膜是最理想的電極。 TiO_2 是一種價格便宜且應用極廣的材料，它無毒、穩定，且抗腐蝕性好。通常的使用的 TiO_2 顆粒大，且雜質較多。為了得到奈米 TiO_2 粉末，可採用 Sol-Gel 法來製備，或用買來的 TiO_2 粉通過絲網印技術把膠體 TiO_2 印在導電玻璃上即可。這樣就能使直徑是 10~30nm 的 TiO_2 粒子塗敷在鍍有 ITO 透明導電膜的玻璃板上，形成 10 μm 厚的多孔質膜。奈米多孔 TiO_2 薄膜的比表面積高達 $80\text{m}^2/\text{g}$ ，能夠吸附大量的染料。更重要的是，吸附在薄膜中的染料和 TiO_2 表面形成 C-O-Ti 鍵，這就大大促進了染料中激發的電子向 TiO_2 薄膜的轉移，使得量子效率接近於 100%。但 TiO_2 薄膜中存在著

大量的表面態，表面態能級位於禁帶之中，是區域的，這些區域態構成陷阱，束縛了電子在薄膜中的運動，使得電子在薄膜中的傳導時間增大。電子在多孔薄膜中停留的時間越長，和電解質復合的概率就越大，導致暗電流增加，從而降低了 TiO_2 電池的總效率。 TiO_2 薄膜中存在大量的表面態，是提高 TiO_2 電池的瓶頸之一。

單一的奈米磨光電性能並不是很理想，而適當的參雜可以增強其光電性能。Yang Rong 等發現，對單晶或多晶 TiO_2 進行金屬離子參雜可以減少電子-空穴對復合，促進其分離，延長電荷壽命從而提高光電流。Hao Yanzhong 等用銅系金屬離子對 TiO_2 奈米粒子進行參雜，並將離子參雜的 TiO_2 奈米粒子製成奈米晶膜，做為奈米太陽電池的半導體電極，在同樣條件下得到了較高的光電轉換效率。1999 年，WEN 等利用 Ag^+ 參雜電極得到了更強的光電響應。

奈米晶半導體電極由於奈米晶的小尺寸，在半導體和電解質的介面不能形成空間電荷層。當入射光從半導體電極的側面照時，在半導體內部產生電子-空穴對。由於半導體電極的多孔性，電解液可以充滿整個電極而與奈米晶顆粒接觸，光生空穴可以快速轉移到電解液中，與氧化還原電對發生化學反應，抑制了光生電子與空穴的復合。光生

電子在擴散作用下，穿過幾個奈米晶顆粒轉移到電極的基板上。因此
在半導體電極中，電荷的分離不是靠空鍵電荷層，而是由半導體/電
解質介面的反應動力學決定的。

TiO_2 是一種多晶型化合物，其質點呈現規則排列，具有格子構造。
他有三種結晶型態，板鈦礦型、銳鈦礦型和金紅石型。金紅石的帶隙
為 3eV ，銳鈦礦的帶隙為 3.2eV ，吸收範圍都在紫外區，因此需要進
行敏化處理才能吸收可見光。這些結構的共同點是，其組成結構的基
本單位是 TiO_6 八面體。這些結構的區別在於，是由 TiO_6 八面體通過
共同頂點還是共邊組成骨架。金紅石的結構是建立在 O 的密堆積上，
儘管它的晶體結構不是一種密堆積方式。板鈦礦結構是由 O 密堆積
而成的，Ti 原子處於八面體的中心位置，不同於金紅石結構。而板鈦
礦中的 TiO_6 八面相對於理想的八面體也稍有變形，這一點與金紅石
的結構類似，金紅石的密度和板鈦礦的密度接近，稍高於銳鈦礦。銳
鈦礦中的 Ti-O 鍵距離比其他兩相中的短一點[7]。

2-4-5 染料

染料吸附在半導體電極的表面上，主要的作用為吸收光子能量後
將電子從基態躍升為激發態，此時電子處於不穩定狀態，假如染料激

發太能階高於半導體電極導帶能階時，電子便傳導至半導體導帶上。

染料是影響光電性質的條件之一，一般染料需要符合底下幾項條件：

1. 與半導體電極有良好的結合性，吸附後不易脫落。
2. 在可見光譜區有較寬的吸收帶
3. 染料在激發態中須具備穩定性高且壽命夠長之特性[8]。
4. 染料之氧化還原電位必須能使激發電子有足夠高的電位能傳遞

電子到半導體導帶中

5. 染料的激發態能階與半導體的導帶能階必須匹配，盡可能減少電子轉移過程中能量的損失。
6. 染料的氧化還原電位應該與電解質中的氧化還原電對的電位匹配，以保證染料分子的再生。

為了滿足上述條件，有機染料為目前使用最多，可分為下述幾種：

1. 羧基多吡啶鈣：這是使用最多的一類染料，屬於金屬有機染料，具有特殊的化學穩定性、良好的可見光譜響應特性，和突出的氧化還原性質。此外激發態壽命長，對能量傳輸和電子的傳輸都具

有很強的敏化作用。

2. 磷酸多吡錠鈺：由 M. Graätzel 等人發現，磷酸機團的附著能力較羧酸強，在水中($\text{pH}=0\sim9$)也不會脫落，但激發態壽命較短。
3. 純有機染料：純有機染料不含中心金屬離子，包括聚甲川染料、氧雜蔥類染料以及一些天然染料。純有機染料的種類繁多，成本較低，便於進行結構設計且電池循環易操作，但是純有機染料 DSSC 的光電轉換效率偏低，且染料的穩定性也是個問題。

天然染料中可行光合作用的色素，詳述如下：

1. 葉綠素- α (Cholorophyll α)：是綠色植物將輻射能轉變為化學能的主要色素。葉綠素- α 溶解在有機溶液中具有兩個光吸收峰，分別在 430nm 和 660nm 。
2. 葉綠素- β (Cholorophyll β)：葉綠素- β 溶解在有機溶液中具有兩個光吸收峰介於葉綠素- α 中，分別在 450nm 和 640nm 。
3. β -胡蘿蔔素(β -Carotene)：普遍大量存在於蔬果中，屬於胡蘿蔔素一種，這類色素為橘黃色，具有 $450\text{-}470\text{nm}$ 的強吸收波段與 280nm 附近的弱吸收波段。

2-4-6 電解液

電解液是指在有機溶劑中溶有帶負電的碘離子(Iodine) 與三碘離子(Triiodide)，作為一種氧化還原對(Redox couple)。電解質主要的功能除了復原染料和傳輸電荷外，還能改變二氧化鈦、染料及氧化還原電對的能階，改變體系的熱力學和動力學特性，對光電壓影響很大。

I^-/I_3^- 氧化還原對具有很好的穩定性和可逆性、高的擴散係數，他們在可見光的吸收可以忽略。 I^-/I_3^- 氧化還原電位能夠和目前廣泛應用的 N_3 染料的氧化還原電位能階匹配，其他電對的反應動力學特性不好，二氧化鈦上電子相溶液的回傳太快，轉換效率比碘對還要低。但同時也存在許多難以克服的缺點，主要為：(1)封裝方法複雜，長期放製造成電解液洩漏，且容易與封裝用的膠體產生化學反應；(2)在殼體電解質中，電極有光腐蝕現象，且染料易脫附；(3)電解液中存在除氧化還原反應外的其他反應，使離子反向遷移而導致光電荷複合的機會增加，降低光電轉換效率；(4)高溫下溶劑易揮發，可能與染料作用而導致染料降解；(5)光生電荷在光陽極的遷移靠擴散做控制，使光電流不穩定[7]。

電解液分為三種類型，分別為液態電解液、膠態電解液[9]與固態電解液[10]。液態電解液由於其離子擴散速率快、滲透性佳、電池的光電轉換效率高而一直受到廣泛的研究，現今使用液態電解液最高效率為11%。不過使用液態電解液組裝電池時，卻存在著洩漏與封裝不易等問題，為了改善這種情況，就有人提出使用膠態電解液應用於DSSC上。由於膠態電解液黏度較大導電度較差，效率比不上液態電解質，導致其在獲得高效率上也會是個問題。而固態電解液是近幾年來研究重點，不過效率與液態電解液相比還是有著一段差距。

2-4-7 對電極

電解質中的氧化還原對要在對電極上被還原催化劑所還原。此反應越快，電池效率就越好。

但是 I_3^- 在對電極還原之過電壓(Overvoltage)較大，會造成反應速率變慢，所以一般會在對電極加上一些材料，如白金或碳當作對電極，表 2-2 所示，噴碳的導電玻璃當作對電極電流增加 2~3 倍，以白金當作對電極可增加 6 倍，並可降低 I_3^- 離子還原的過電壓，又可以充當反光鏡將染料沒有吸收的光反射回去使染料再次吸收[11]。

2-5 電紡絲(Electrospinning)

電氣紡絲的原理最早被發現是在1900年，當時人們將熔融狀態的封蠟(Sealing Wax)置於一個高壓電場中，便發現會有固態的纖維由高壓端被射出，最後沈積在接地點形成薄膜狀沈積物。

西元1934年Anton Formhals發明的電氣紡絲技術是現今奈米纖維的先驅，電氣紡絲是採用高壓電場的帶電荷噴嘴，將高分子聚合體溶液之紡絲溶劑揮發乾燥後，形成奈米纖維網材，如圖2-5。嚴格來說，奈米纖維是次微米級纖維的不織布材，可應用於靜電紡絲製成奈米纖維網材，如：各種高分子天然、合成和生物可分解之聚合體。電氣紡絲雖在70多年前就被發現，但直至20世紀末，搭上奈米科技的潮流才開始受到重視，其中又以過濾、生醫、感測為主要應用領域。

電氣紡絲纖維直徑是1-100nm的纖維，約為人類頭髮千分之一，其特點為高孔洞性、比表面積大（物體的表面積與體積之比稱為比表面積），導致其表面能和活性增加，從而產生小尺寸效應、表面與界面效應等。在物化性質方面表現獨特的優越性，可進一步應用於生醫領域，其中又以藥物控制釋放、組織工程及創傷敷材為主。近年來電氣紡絲在細胞生長支架的領域的研究應用有大幅增加的趨勢。

2-5-1 電氣紡絲原理

其中電氣紡絲在1914年後，Zeleny等學者便開始電氣紡絲研究，但當時還侷限於熔融狀態的物質。而在1934年學者Formhals申請了第一個電氣紡絲的專利，描述利用靜電力場製造高分子纖維之裝置，至此之後研究方向便著重在溶液狀態的物質上。1964年後，隨著光學攝影技術的進步，學者Taylor便利用連續式光學攝影的方式，找出了臨界電壓以及液滴的平衡外型，同時以發現者的名字命名，也就是俗稱的泰勒錐(Taylor Cone)，示意圖如圖2-6所示，平衡半角為 49.3° (Semi-vertical Angle)。1966年時學者Simons利用電氣紡絲成功製造出輕薄的不織布型態薄膜[12]。1970年任職於Dupont 的Baumgarten發表了一系列利用高速攝影儀拍下的電紡相片，使得電紡的過程及其運動方式更為人們所熟悉。隔年，Baumgarten更利用電紡至做出直徑只有0.05~1.1 微米的纖維[13]，更印證了電紡能達奈米尺寸的能力。

電氣紡絲的基本原理是利用一高壓電場作為驅動力[14]，將含有高分子的離子溶液或熔融狀態的高分子置於毛細管(Capillary)中，並接上高電壓，產生一能量強大的高電壓差，利用此一高電壓差，使溶液在毛細管的一端形成泰勒錐(Taylor Cone)，當電壓逐漸升高之後，

電場電壓會大於溶液的表面張力(內聚力)，溶液隨即脫離泰勒錐射出形成一飛行軌跡(Jet)，當高速的飛行高分子溶液逐漸接近收集板時，由於拉扯的電場面積變大，便會發生展開(Splaying)[15]的現象，使飛行的高分子分裂成更細小的纖維，沈積於收集板(collector)上。分裂之後的高分子纖維直徑可藉由電場強度、溶液黏度等變因精準控制在數毫米到一百奈米($1\mu\text{m}\sim 100\text{nm}$)間，平均散佈於收集板上，形成沒有方向性的不織布薄膜，同時纖維與纖維間也會形成交錯連結的網路結構[16]，更加的提升了薄膜的張力強度，不織布的型態也消除了各方向的弱點。

電氣紡絲能藉由射出電壓、溶液黏度、飛行距離等條件控制，紡織出單一直徑大小的纖維[17]，進而精準控制薄膜之孔洞率、孔徑，而達到不同薄膜使用目的的需求。同時也因纖維直徑的奈米化，造成量子尺寸效應及表面效應，而展現出許多優異的物理與化學的性質。高度配相後的高分子也使其降解時間更趨穩定[18]，也較易控制。電氣紡絲是一種物理性質的加工方式，可將溶液狀態或熔融狀態的高分子紡織成不織布型態的薄膜。

電氣紡絲技術有以下優點：

1. 纖維尺寸可達奈米級。
2. 纖維結構及直徑大小可由溶液黏度(Solution Viscosity)、電場強度(Electric Field Intensity)等變因精準調控。
3. 成形後的不織布薄膜相當適合當作藥物載體，可加入抗生素(Antibiotics)或生長因子(Growth Factor)等功能性載子，加強薄膜的功能性。
4. 電氣紡絲技術是屬於單一加工過程(Single Process)[19-20]。

此外，電氣紡絲還具備有具有特高之纖維表面積，在催化劑或生物培養基材等方面很容易發揮其優點。奈米級之直徑，製成之過濾材等，具有特高之孔隙度及特小且均勻之孔洞。與一般膜比較，纖維織物具有較高之強度。電氣紡絲之設備不複雜，容易購裝，CP 值(Cost/Price)低，等等特點。

2-5-2 電紡絲應用於染料敏化太陽能電池

2004 年 S. Mi Yeon 使用將 6g TiP、2.4g 冰醋酸、3g PVA 加到 37.5mL 的 DMF 中，在工作電壓 15kV、流速 60 μ l/min，工作距離 10cm 進行電紡[21-25]。

2006 年 Hong 電紡絲法用於 DSSC 中將 PVA 粉末加到 95 度的去

梨子水中，以磁石攪拌，當 PVA 完全溶解時，此時的溶液為透明義體，將其降溫至 40 度，加入適量醋酸鋅和冰醋酸(用來調整容易的 pH 值到 6)，再以磁石攪拌 20 分鐘，將含氧化鋅前驅物的 PVA 容易加進針筒中準備電紡絲實驗[26]。

2-6 高分子材料

2-6-1 聚醋酸乙烯酯(Polyvinyl acetate, PVAc)

1912 年 Dr. Fritz Klatte 發現聚醋酸乙烯酯(Polyvinyl acetate，簡稱 PVA 或 PVAc)是一種有彈性的合成聚合物。聚醋酸乙烯酯是醋酸乙烯酯(VAM)的聚合製備而成，化學式為 $(C_4H_6O_2)_n$ ，易溶於有機溶劑中，如：酮、酯、氯碳化氫、甲醇、甲苯...等。

聚醋酸乙烯酯以在水中的乳劑的形式，作為多孔材料，特別是木材的黏著劑出售。它是最常用的木材用膠，被稱作白膠水(白膠漿)。白膠水也用廣泛用於黏合其他材料，如紙、衣料...等。聚醋酸乙烯酯的主要物性為表 2-2。

2-6-2 聚乙二醇 (Polyethylene oxide, PEO)

聚乙二醇(Polyethylene oxide)是一種線狀或枝狀以及中性的高分

子，其分子的結構表現方式如下：



當聚乙二醇的分子量小於一千時，其為一種具有黏度且無色的液體，而當分子量大於一千時，為蠟狀且白色的固體。其固態分子的熔點與自身的分子量呈正比關係，平均大約是67°C左右。而通常運用於生醫及生化科技領域的分子量大約在幾百到兩萬之間。此外，聚乙二醇的命名也與分子量相關，通常分子量低於兩萬者則稱為

PEG(polyethylene glycol)，而大於兩萬者則稱為PEO(polyethylene oxide)。

聚乙二醇擁有很特殊的溶解特性，其可溶於水以及大多的有機溶劑當中，像是甲苯、乙醇、丙酮等等，但不溶於己烷。有趣的是，與其相似結構的聚合物，如poly(methylene oxide, $\text{HO}-(\text{C}-\text{O})_n-\text{OH}$)及poly(propylene oxide, $\text{HO}-(\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O})_n-\text{OH}$)等均無法溶於水中，因此可以看出聚乙二醇重複鏈段 $(\text{C}-\text{C}-\text{O})_n$ 具有獨特的雙親性質。而聚乙二醇的溶解度與溫度則呈現反比關係，其濁點(cloud point)大約為100°C，因此當溶液升溫至100°C時，聚乙二醇在溶液中便會開始析出。另外在溶液中額外加入鹽類或者有機物也會使得濁點下降。比如當溶液中

含有40%的propylene oxide 時，則會讓濁點下降至37°C。

2-7 光電轉化效率的測定

習慣上，將白光下的能量轉換效率稱為總能量轉換效率，而單色光下的能量轉換效率用表示 $\eta(\lambda)$ ，其中 (λ) 為波長。

入射單色光子-光電轉化效率(monochromatic incident photo-to-electron conversion efficiency，IPCE)，定義為外電路中產生的電子束(n_e)與總的入射單色光子數(n_p)之比。其數學表達式為：

$$IPCE = n_e / n_p = (1.241 \times 10^{-6} \times I_{sc}) / (\lambda \times P_{in}) \quad (1)$$

其中， λ 為入射單色光的波長， P_{in} 為入射單色光的功率。

光電流工作光譜反映了染料敏化半導體電極在各波長處的光電轉換情況，它反映了電極的光電轉化能力。而判斷染料敏化太陽能電池是否有應用前景的最直接方法是測定電池的輸出光電流和光電壓曲線即 I-V 曲線。典型的 I-V 曲線如圖 2-7，以下是太陽能電池的興能參數。

短路光電流(I_{sc})：電路處於短路(即電阻為零)時的電流。

開路光電壓(V_{oc})：電路處於開路(即電阻無窮大)時的電壓。

填充因子(Fill factor，F.F.)：電池具有最大輸出功率(P_{opt})時的電

流(I_{opt})和電壓(V_{opt})的乘積與短路光電流與開路光電壓成績的比值。

$$F.F.=P_{opt} / (I_{sc} \times V_{oc}) = (I_{opt} \times V_{opt}) / (I_{sc} \times V_{oc}) \quad (2)$$

光電轉換效率(η)：在可見光下，電池的最大輸出功率(P_{opt})與輸入功率(P_{in})的比值。

$$\eta = P_{out} / P_{in} = (F.F. \times I_{sc} \times V_{oc}) / P_{in} \quad (3)$$

短路光電流為曲線在縱座標的截距，而開路光電壓為曲線在橫坐標上的截距。可以看出，短路光電流為電池所能產生的最大電流，此時的電壓為零。開路光電壓為電池所能產生的最大電壓，此時的電流為零。在曲線 A 點處，對應著最大輸出功率時的電流和電壓，另外該點所對應的矩形面積即為最大輸出功率。具有短路光電流和開路光電壓值的那一點(實際上沒有這點)所對應的矩形面積為該曲線可能具有的最大面積，及電池理論上所能生的最大功率。A 點所對應的面積(實際上產生的最大功率)與最大面積(理論功率)之比即為填充因子。很顯然，他是影響電池輸出性能的伊個重要參數。短路光電流和開路光電壓式電池最重要的參數，較高的短路光電流和開路光電壓式產生較高效率的基礎。對於短路光電流和開路光電壓都相同的兩個電池，制約其效率大小的參數就是填充因子，填充因子大總效率就高。

2-7-1 空氣質量

空氣質量(Air Mass ,AM)如圖 2-8 所示，定義為太陽輻射經大氣圈所通過的質量[27]。

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (4)$$

從天頂垂入射稱為 AM1.0，大氣圈外為 AM0，而 AM1.5 約為距離天頂 48 度的空氣質量。

AM1.0 與 AM1.5 光譜能量分布情形，並與 6000K 之黑體幅射光譜能量分布比較，如圖 2-9 所示。



表 2-1 太陽能電池種類

Solar cells		Semiconductor materials	Market efficiency
Silicon	Crystalline silicon	Monocrystalline silicon	10~14%
		polycrystalline silicon	9~12%
	Amorphous silicon	a-Si、a-SiO、a-SiGe	6~9%
Compound semiconductor	2 elements	GaAs	18~30%
		CdS、CdTe	10~12%
	3 elements	CuInSe ₂	10~12%
Nanotechnology and organic semiconductors	TiO ₂ 、ZnO		1%

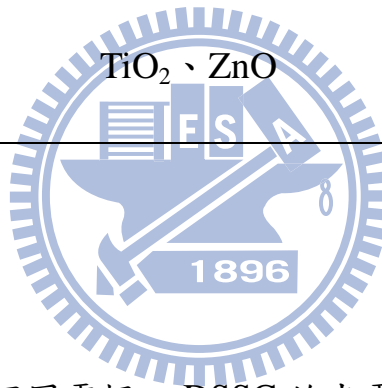


表 2-2 不同電極之 DSSC 的光電性質[7]

Counter electrode	Platinum	Carbon	ITO Glass
V_{oc}/mV	495	485	370
$I_{sc}/\mu\text{A}$	1700	850	260

表 2-3 聚醋酸乙烯酯主要物性

	標準
比重	1.2
軟化點(°C)	55
溶融點(°C)	88
接著力(kg/cm ²)	200
耐水度	100

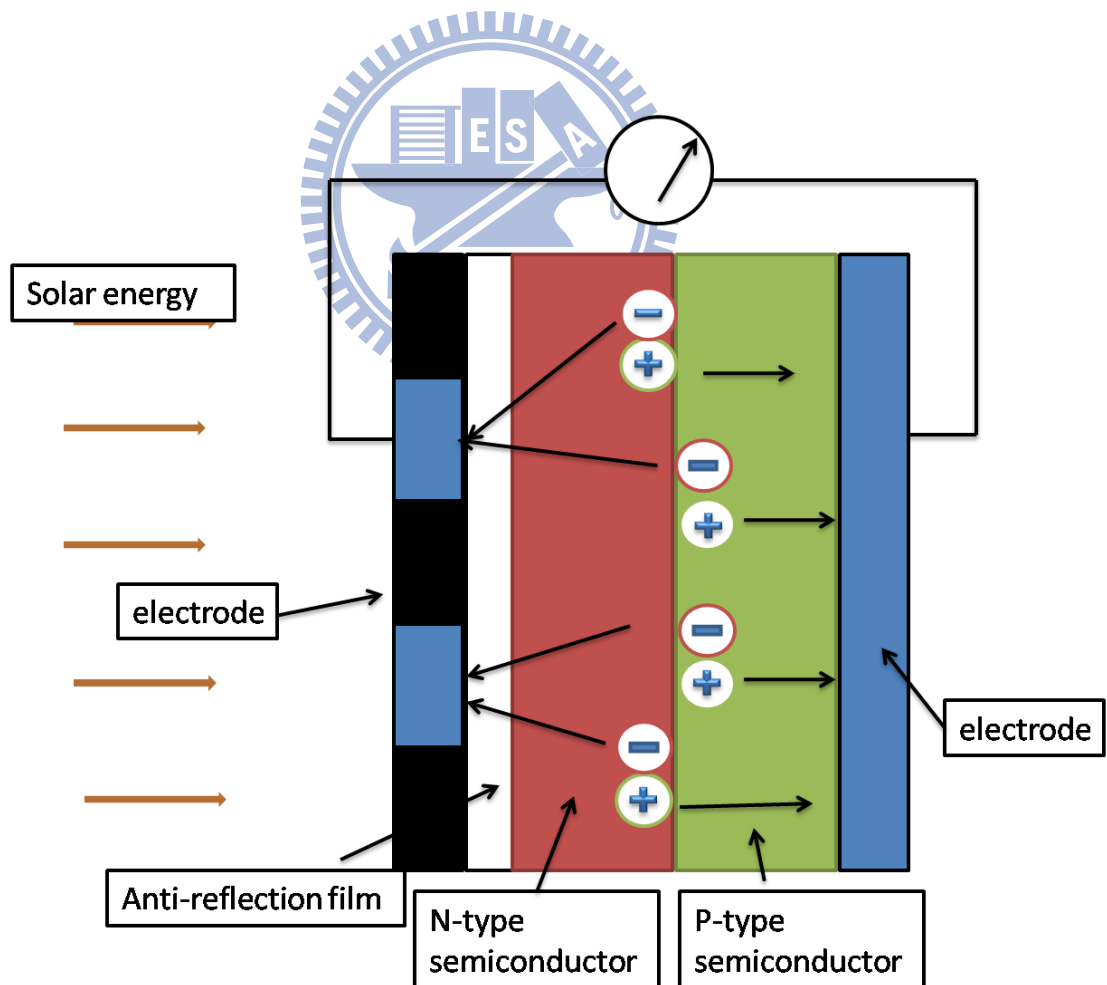
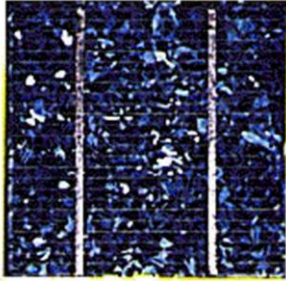
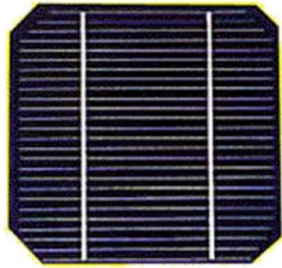


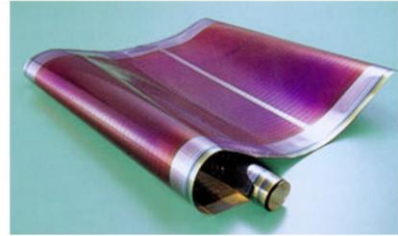
圖2-1 光伏效應



單晶矽太陽能電池



多晶矽太陽能電池



非晶矽太陽能電池

圖 2-2 矽基材料太陽能電池

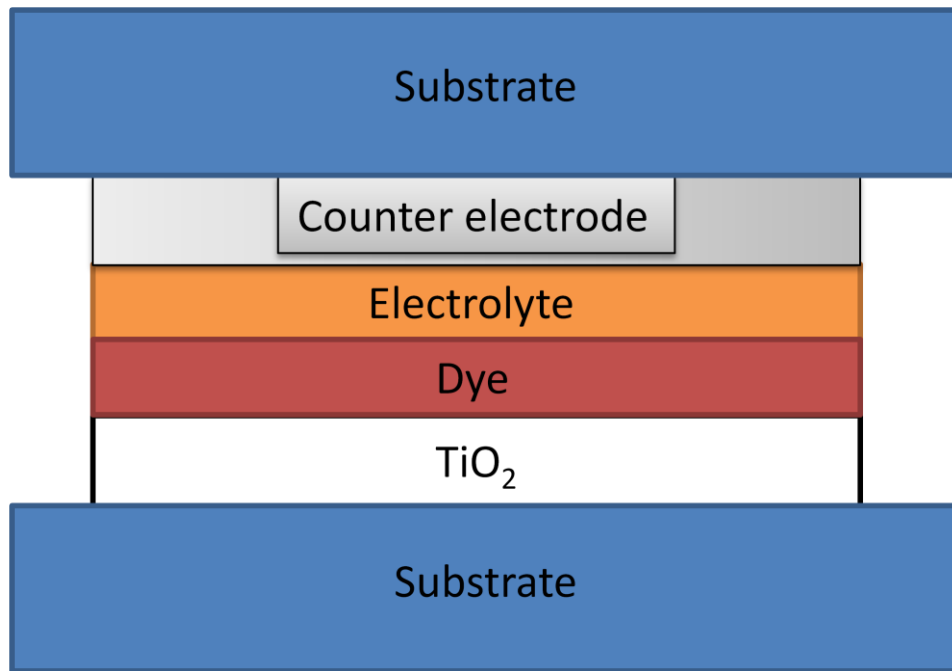


圖 2-3 染料敏化太陽能電池基本構造

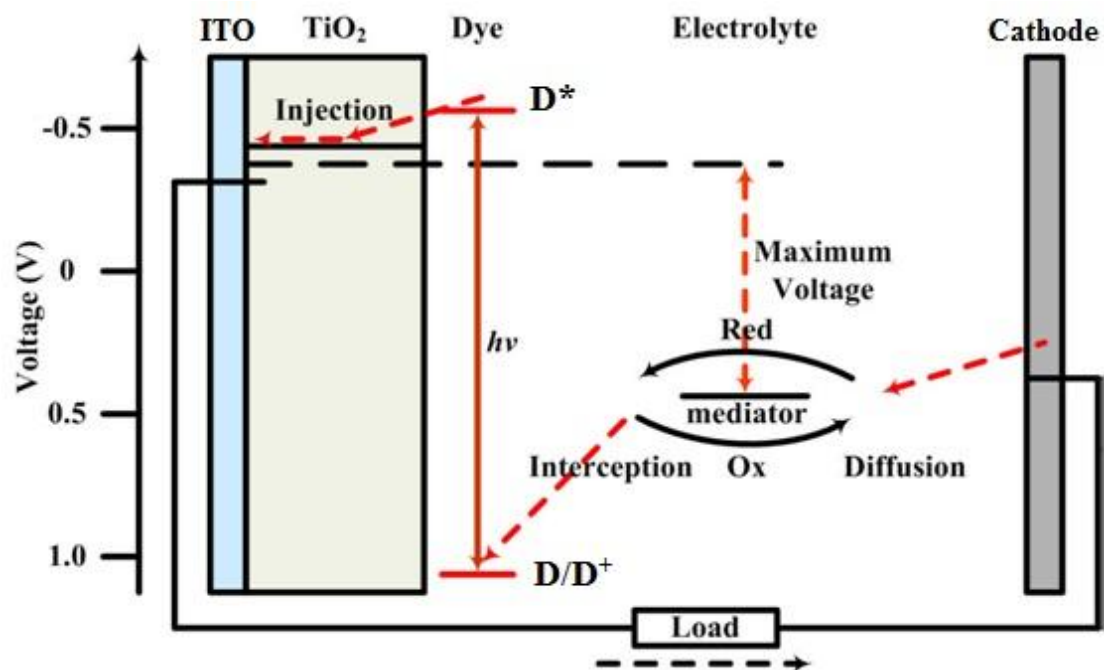


圖 2-4 染料敏化太陽能電池工作原理[4]

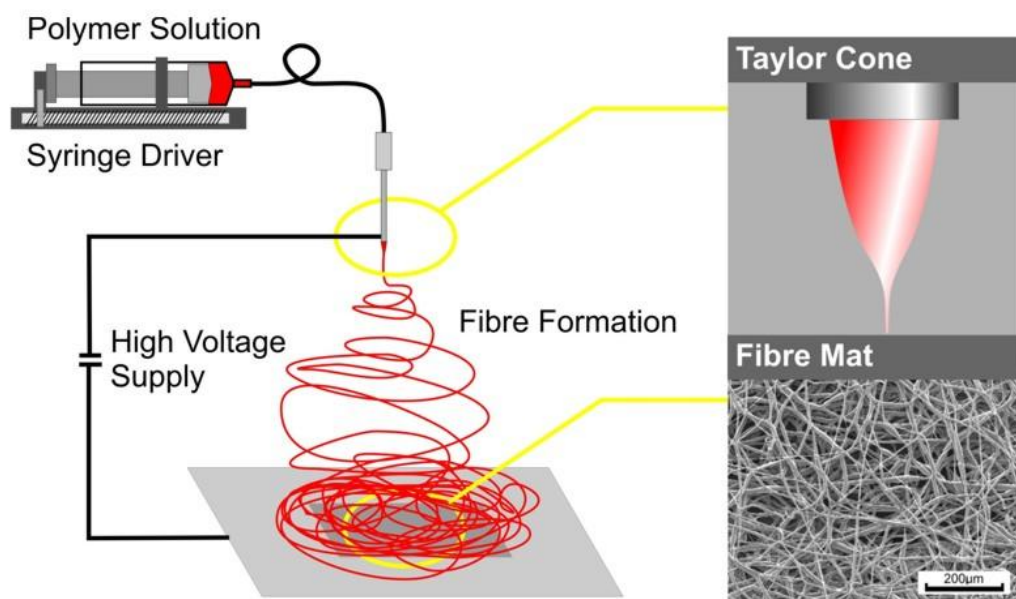


圖 2-5 電氣紡絲法示意圖[28]

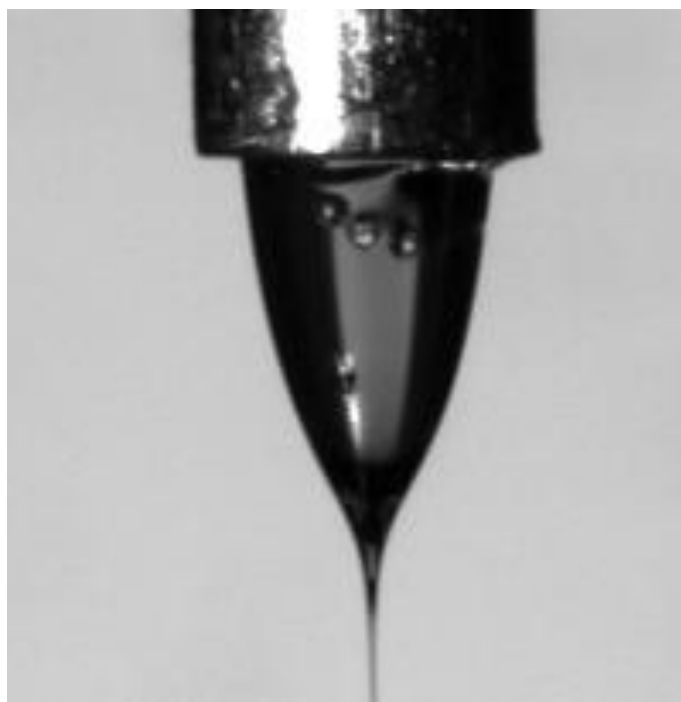


圖 2-6 泰勒錐[28]

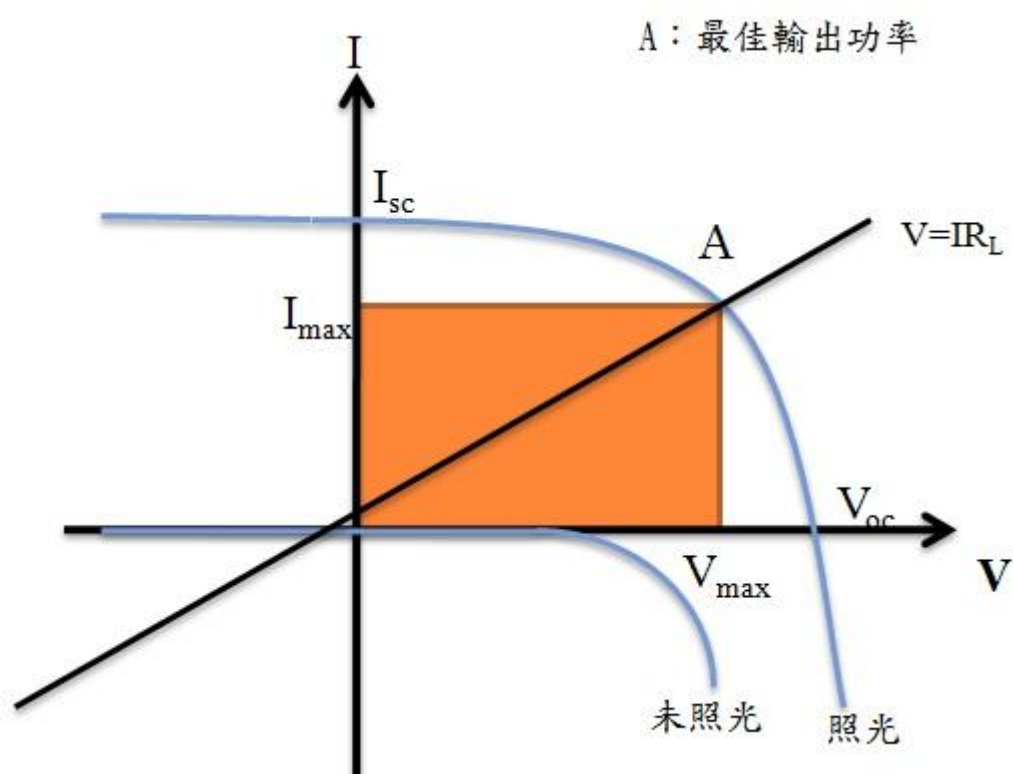


圖 2-7 太陽能電池輸出電壓與電流之特性曲線

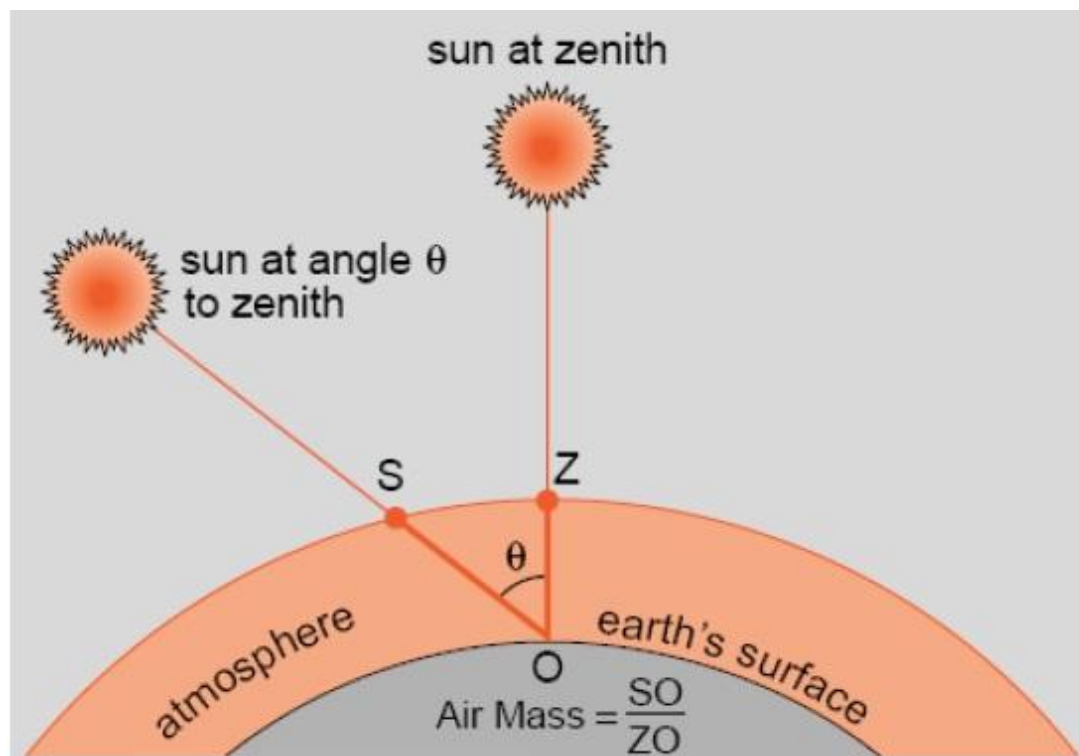


圖 2-8 太陽輻射與空氣質量關係[27]

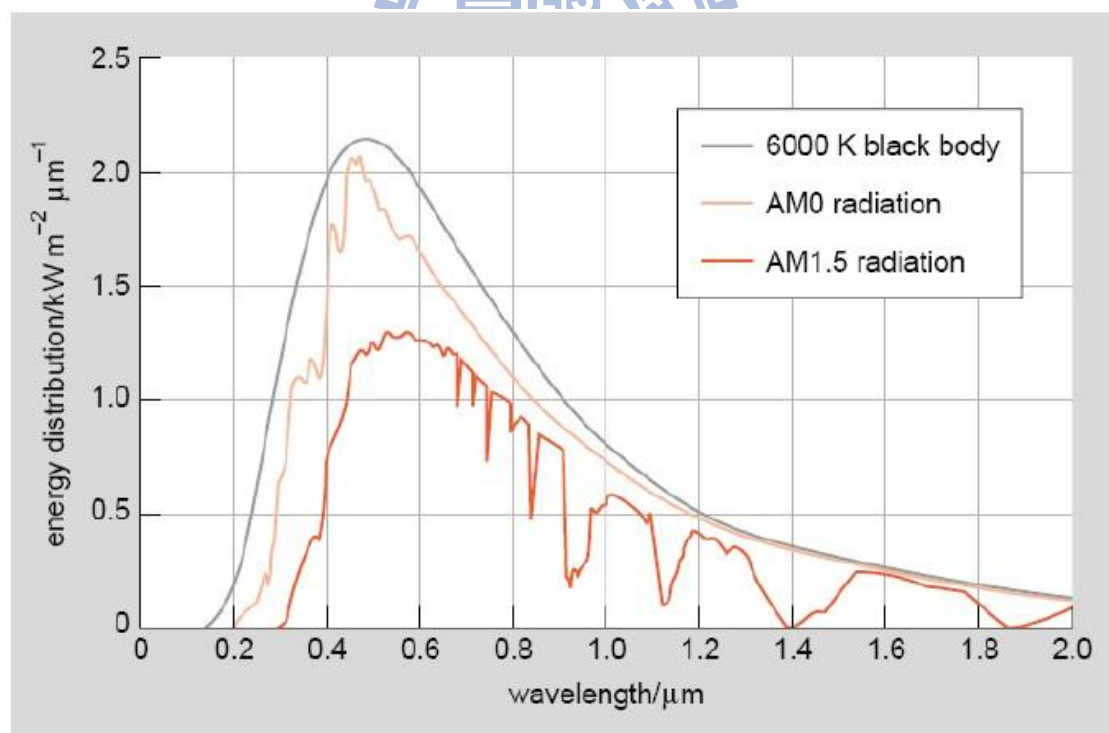


圖 2-9 不同條件下太陽光譜能量分布[27]

第三章 實驗流程與規劃

3-1 實驗流程

圖 3-1 為實驗流程圖。首先選定基板，在渡有 ITO 那面製作半導體電極與對電極，半導體電極那部分要浸泡染料，之後兩電極對接，打入電解液，進行封裝，最後光電特性的量測比較效率。

3-2 實驗參數

表 3-1 為實驗參數。

1. 基板：實驗所使用的基板為不可彎折的 ITO 玻璃以及可撓性的 ITO PET。
2. 半導體電極：在實驗中分成五組，第一組為 Sol-Gel 上一層二氧化鈦半導體層；第二組為先 Sol-Gel 一層二氧化鈦再噴上一層以 PEO 內含 25 wt% 二氧化鈦的絲；第三組為 PEO 內含 25 wt% 二氧化鈦的絲；第四組為 PEO 內含 10 wt% 二氧化鈦的絲；第五組為以 PVAc 內含 25 wt% 二氧化鈦的絲。
3. 染料：有三組染料第一組為 N719；第二組為 Z907，第三組為紅蘿蔔萃取的天然染料。
4. 對電極：碳、白金。

3-3 主要實驗儀器及設備

1. 直流高壓供應器，圖 3-2，友聲電子(YSTC)，台灣。
2. 注射式針筒幫浦，圖 3-3，KDS-100，KDscientific，USA。
3. 電磁加熱攪拌器，圖 3-4，RCT Basic，IKA。
4. 超音波震盪器，圖 3-5，汎達科技，台灣。

3-3-1 電磁加熱攪拌器

電磁加熱攪拌器 (hot plate/magnetic stirrer) 是一個可以提供安全穩定熱源及均勻攪拌溶液的器具。這類儀器有的僅提供加熱功能，有的僅具有攪拌功能，實驗室這台是加熱與攪拌二種功能兼具的機型，圖 3-4。



3-3-2 電紡絲設備

研究室過去以電紡絲法進行薄膜的製作與應用研究，但實驗設備的架設比較簡便，所以針對基本的架構及本實驗所需進行一些改良。其設備包含：

1. 直流高壓電源供應器：操作電壓(10KV~30KV)，友聲電子，台灣，如圖 3-2 所示。此儀器主要是控制本實驗的操作電壓，操作範圍

在 5~30KV 之間，隨著電壓的高低不同在電紡絲過程後所噴灑的纖維粗細也會有比例變化。此直流高壓電源供應器有兩端接頭，一端為正極接頭，接合在不鏽鋼針頭上；另一端為負極接頭，接合在收集板上。

2. 注射式針筒幫浦：KDS-100，KDscientific，USA，如圖 3-3 所示。

此注射式針筒幫浦主要是用來控制本實驗的幫浦流速，當流速有改變時，在電紡絲過程後所噴灑的纖維型態也會不同。當針筒裝滿高分子溶液後立即放入夾具內固定，再打開開關使溶液流出，等到溶液穩定流出時，即可開始進行電紡。

3. 壓克力箱：如圖 3-6 所示。壓克力是良好的絕緣材料，此箱子可以將實驗的操作環境與外界隔絕，降低外界環境對高壓電場的影響，降低實驗誤差。

4. 不鏽鋼針頭(平頭)：規格#20，內徑 0.6mm，top corporation，日本，如圖 3-7 所示。不鏽鋼針頭需以砂紙磨平前端，使得液體通過針尖時為一完整液珠，不會有液珠歪斜的情況。

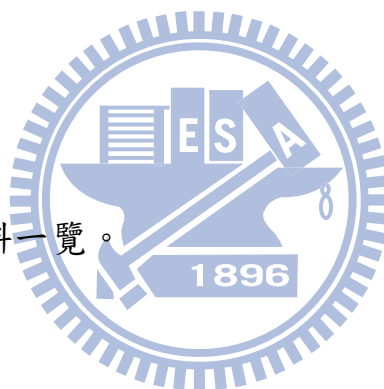
3-2-3 電紡絲實驗環境的架設

設備配置一般可分為兩種：

1. 臥式，意指射出方向為水平，電場之壓差為水平方向，高壓由左方通入，收集板及接地設置在右方，同時收集板之平面垂直地面。
2. 立式，意指射出方向為垂直，電場之壓差為垂直方向，高壓由上方通入，收集板及接地設置在下方，同時收集板之平面與地面平行。臥式電氣紡絲設備在絲纖維射出時易受重力影響，因此本實驗採用的是立式電氣紡絲架構，整個設備的完整架構，如圖 3-8 所示。

3-4 實驗材料

表 3-1 為使用材料一覽。



3-4-1 ITO 玻璃

本研究之基板選用 ITO(Indium Tin Oxide)透明導電玻璃，ITO 的成分為 90wt% In_2O_3 和 10wt% SnO_2 ，其規格為：ITO 膜厚 1250\AA ，可見光穿透率皆達 80% 以上。而透明導電玻璃(Transparent Conductive Oxide, TCO)則視實驗需求，利用鑽石刀裁切成適當大小。電紡前須先清潔基板上殘餘的切割碎屑、油質、灰塵及鐵離子[29]等各種污染物避免造成往後實驗上的誤差，因此使用以下的步驟以獲得乾淨的基

板表面，而清洗徹底的程度對塗佈所得薄膜和基板之間的附著性將有非常關鍵性的影響。

3-4-2 高分子溶液

在本實驗中，比較三組高分子溶液，將固定比例之 PEO 和 PVAc 加入乙醇中，以電磁加熱攪拌器劇烈攪拌 4 小時，之後再加入 0.3g TiO_2 繼續攪拌 3 小時得到進行電紡之高分子溶液。

3-4-3 染料

染料方面使用自然界植物(如葡萄、火龍果和紅蘿蔔)製作天然染料，與標準染料做比較。

天然染料製作方法參考圖 3-9，(a)先將購買的植物清洗，(b)剝皮、刨片，用二次水再次清洗，(c)放進烘箱中以 45°C 烘乾，(d)秤重 15g 的植物加入 40ml 無水酒精，(e)利用加熱器進行隔水加熱，溫度為 50°C ，時間 40 分鐘，以加快染料溶解的速度，(f)以超音波震盪一小時，(g)將雜質過濾乾淨。

標準染劑一般配置的濃度為 $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，故準備 5.3mg 的 N719，和 4.1mg 的 Z907 加入 15ml 的無水酒精，用超音波震盪一小時，使

染料均勻混合。

3-4-4 電解液

電解液使用丙醯碳酸酯(propylene carbonate) 20ml，加上 0.254 的碘(I_2)和 1.66g 的碘化鉀(KI)，以超音波震盪 1 小時使其均勻混合。

3-4-5 對電極

本實驗對電極製作分為兩種，為碳電極和白金電極。碳電極的製作方式，拿 ITO 玻璃，利用蠟燭燃燒產生時的碳將 ITO 面附著上一層碳。

3-5 實驗方法

3-5-1 Sol-gel 法製備 DSSC

如圖 3-12 使用 sol-gel 法製備 DSSC。(a)首先清洗 ITO 玻璃，並在三邊貼上膠帶固定。(b)將丙酮、水 TiO_2 粉末混合攪拌，製成 TiO_2 膠體溶液，抹上 TiO_2 膠體溶液，當作陽極。(c)撕掉膠帶，以 $150^\circ C$ 加熱 30min。(d)將 TiO_2 電極浸泡染料 18hr。(e)使用蠟燭將 ITO 玻璃渡上一層薄薄的碳。(f)浸泡染料後的 TiO_2 電極。(g)以燕尾夾固定 TiO_2 電極及碳極，並打入電解液。



3-5-2 電紡絲法參數

流程如圖 3-12，步驟(b)改成以電紡絲法噴上一層絲。

本實驗以聚醋酸乙烯酯(PVAc)和聚乙二醇(PEO)兩種溶液來進行電器紡絲，實驗參數為：操作電壓：20 KV、幫浦流速：5 ml / hr、工作距離(針頭至收集端)：13 cm。

3-6 染料敏化太陽能電池光電特性量測

3-6-1 儀器設備

1. 倒立式光學顯微鏡，DM IL，LEICA，如圖3-13所示。
2. 場發射掃描式電子顯微鏡，JSM-7001F，JEOL。
3. X 光繞射儀(X-ray diffraction—XRD)。
4. 太陽光模擬器(solar simulators)，Oriel class A, 91160A, Newport Corporation
5. Keithley 2400。

3-6-2 光學顯微鏡觀察絲纖維表面型態

小倍率之纖維表面型態觀察使用倒立式光學顯微鏡，DM IL，LEICA，Major Instruments Co., Ltd.，台灣之製品。觀察在不同的收

集條件下，射出成形纖維的成型條件，藉以歸納出最佳射出成形環境及條件。

3-6-3 電子顯微鏡觀察表面顯微結構

利用場發射掃描式電子顯微鏡，觀察高分子薄膜表面型態。場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)是以電場發射原理產生電子，場發射槍為鎢針尖，當施加一負偏壓於電子槍時，強大的電場會集中在針尖，藉此游離電子，再將游離的電子聚焦，用電子束撞擊材料表面，以偵測二次或背向散射電子。SEM 主要是用來看物質表面的影像(topography)，解析度可達 15\AA 。本實驗使用 JSM-6500F 場發射電子顯微鏡，加速電壓 15kV 來觀察表面顯微結構。此外亦以能量散佈分析儀(EDS)進表面化學成分分析及面掃描(Mapping)偵測化學成分分佈。

3-6-4 X 光繞射儀(XRD)

X 光繞射儀(X-ray diffraction—XRD)是以高能量的電子撞擊材料表面來產生 X 光，不同成分與結構的材料會有其特性的 X 光光譜。利用實驗所得到的特性光譜與國際性粉末繞射標準委員會(Joint

Committee on Powder Diffraction Standards—JCPDS)所建立的粉末繞射資料庫(Powder Diffraction File — PDF)比對，則可得出待測物的成分與結構。本實驗利用 XRD 來鑑定 TiO_2 和高分子材料結構。

3-6-5 太陽光模擬器(solar simulators)

由氙氣燈模擬太陽光的入射光源，使用 AM1.5 之濾光片，入射光的日照強度為 100 mW/cm^2 。在進行太陽能電池之 I-V 量測時，太陽能電池是置於光源下方 5 公分處，操作時溫度為 25°C 。將待測之電池元件置於模擬光源下，兩電極利用外部線路外接至 Keithley 2400 給予偏壓進行掃描，經由儀器自動化量測後再經計算，可得到電池元件之操作表現，包含開路電壓(V_{oc})、短路電流(I_{sc})、填充因子(Fill Factor)、光電轉換效率等數值。

表 3-1 實驗參數

Substrate	ITO Glass
	ITO PET
Semiconductor electrodes	Sol-Gel
	Sol-Gel + Electrospinning (PEO +25 wt% TiO_2)
	Electrospinning PEO 25 wt% TiO_2
	Electrospinning PEO 10 wt% TiO_2
	Electrospinning PVAc 25 wt% TiO_2
Dye	N719
	Z907
	Carrot
Counter electrode	Carbon
	Platinum

表 3-2 使用材料

材料	規格	廠牌
TiO_2	20 nm, 99%, 120m ² /g, 球型	東成昌
PEO	M.W.300000	友和貿易
PVAc	M.W.50000	友和貿易
Ethanol	95%	友和貿易
Ethanol	99%	友和貿易
Acetic Acid		友和貿易

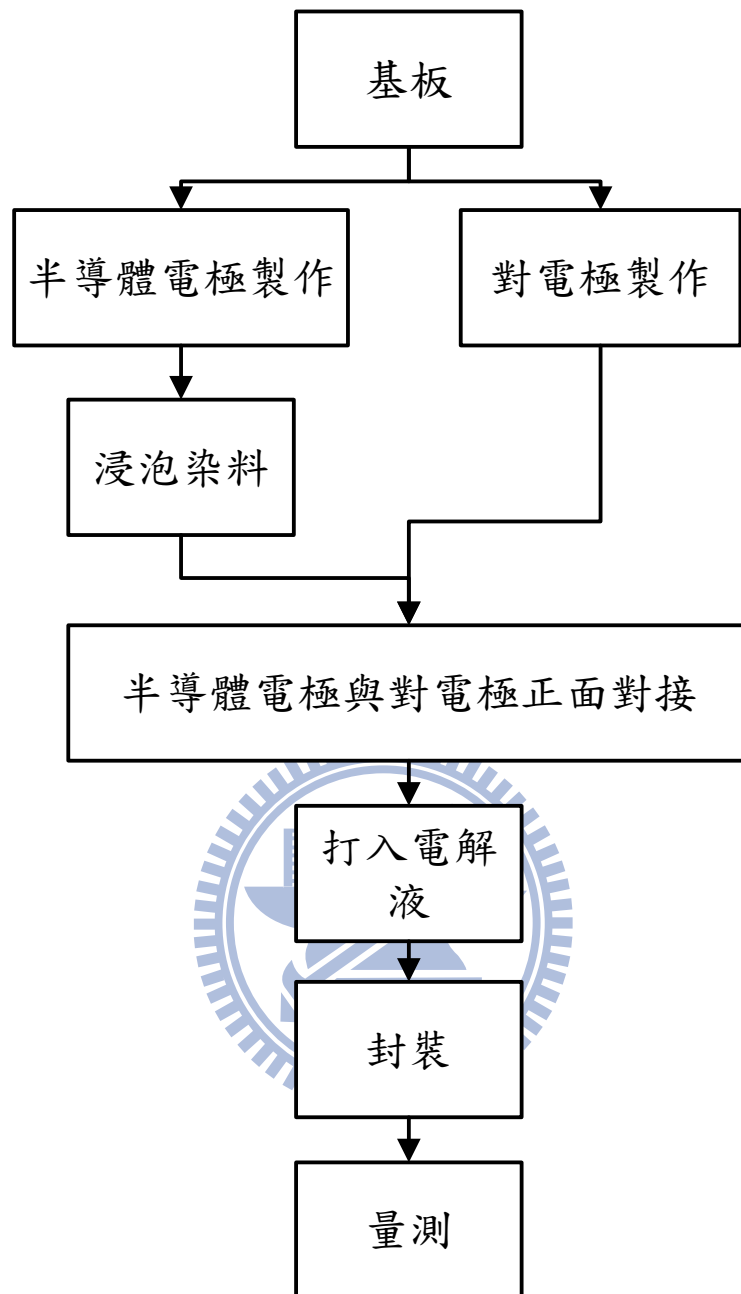


圖 3-1 實驗流程圖

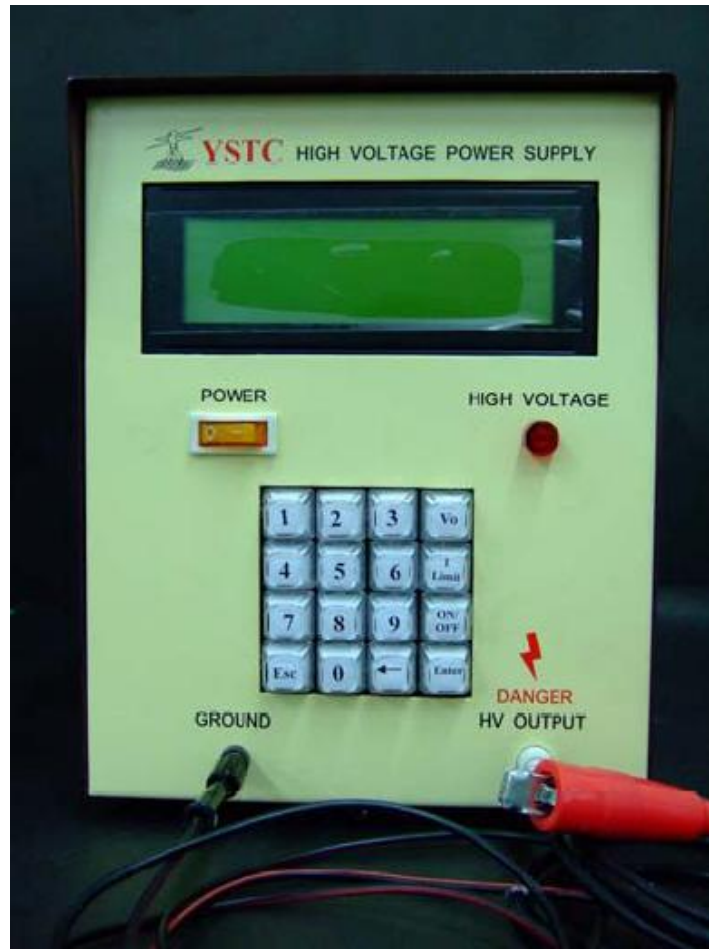


圖 3-2 高壓電源供應器



圖 3-3 注射式針筒幫浦



圖 3-4 電磁加熱攪拌器



圖 3-5 超音波震盪器



圖 3-6 壓克力絕緣箱

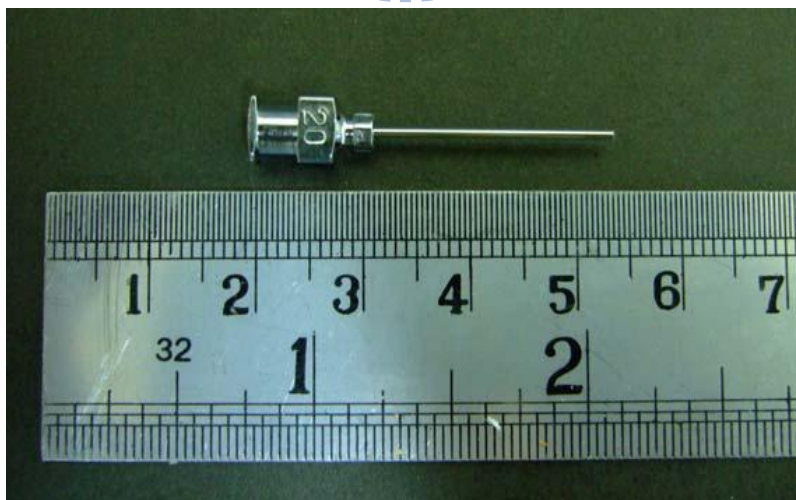


圖 3-7 不鏽鋼針頭(平頭，規格為#20)

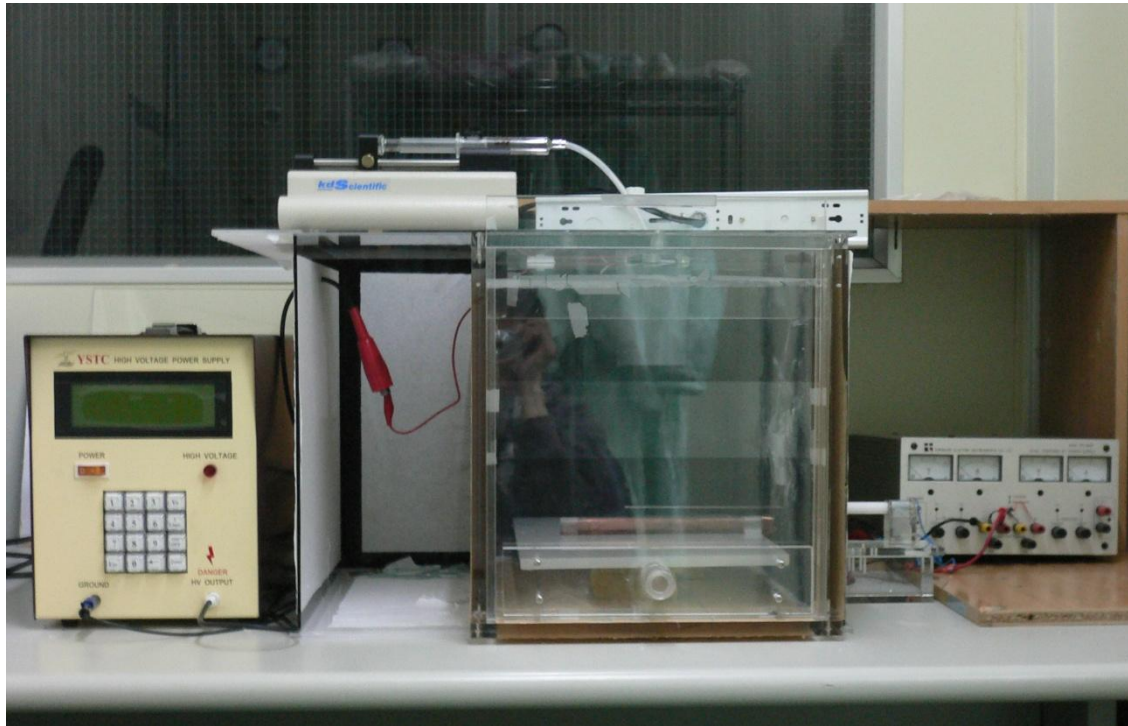


圖 3-8 電氣紡絲設備圖

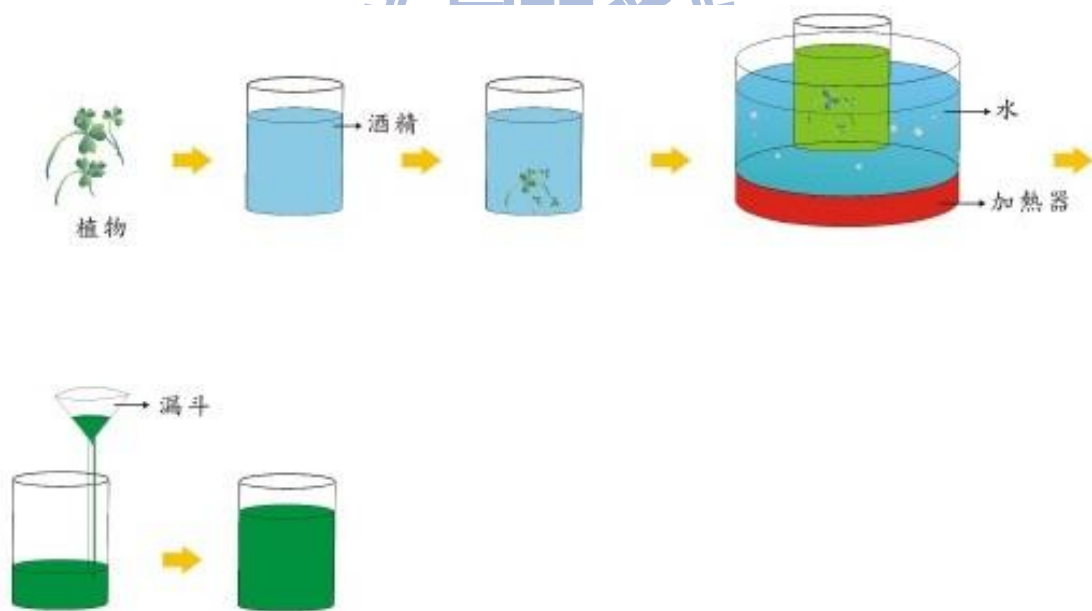


圖 3-9 天然染料製備方法[30]

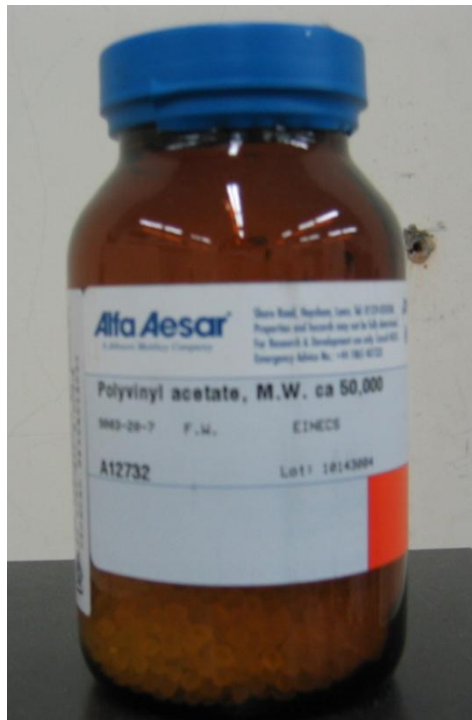


圖 3-10 聚醋酸乙烯酯

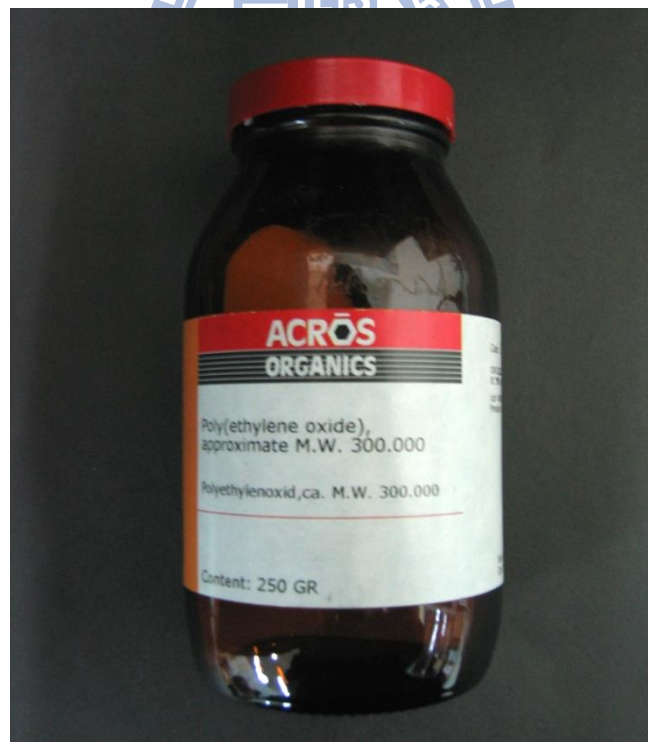


圖 3-11 聚乙二醇

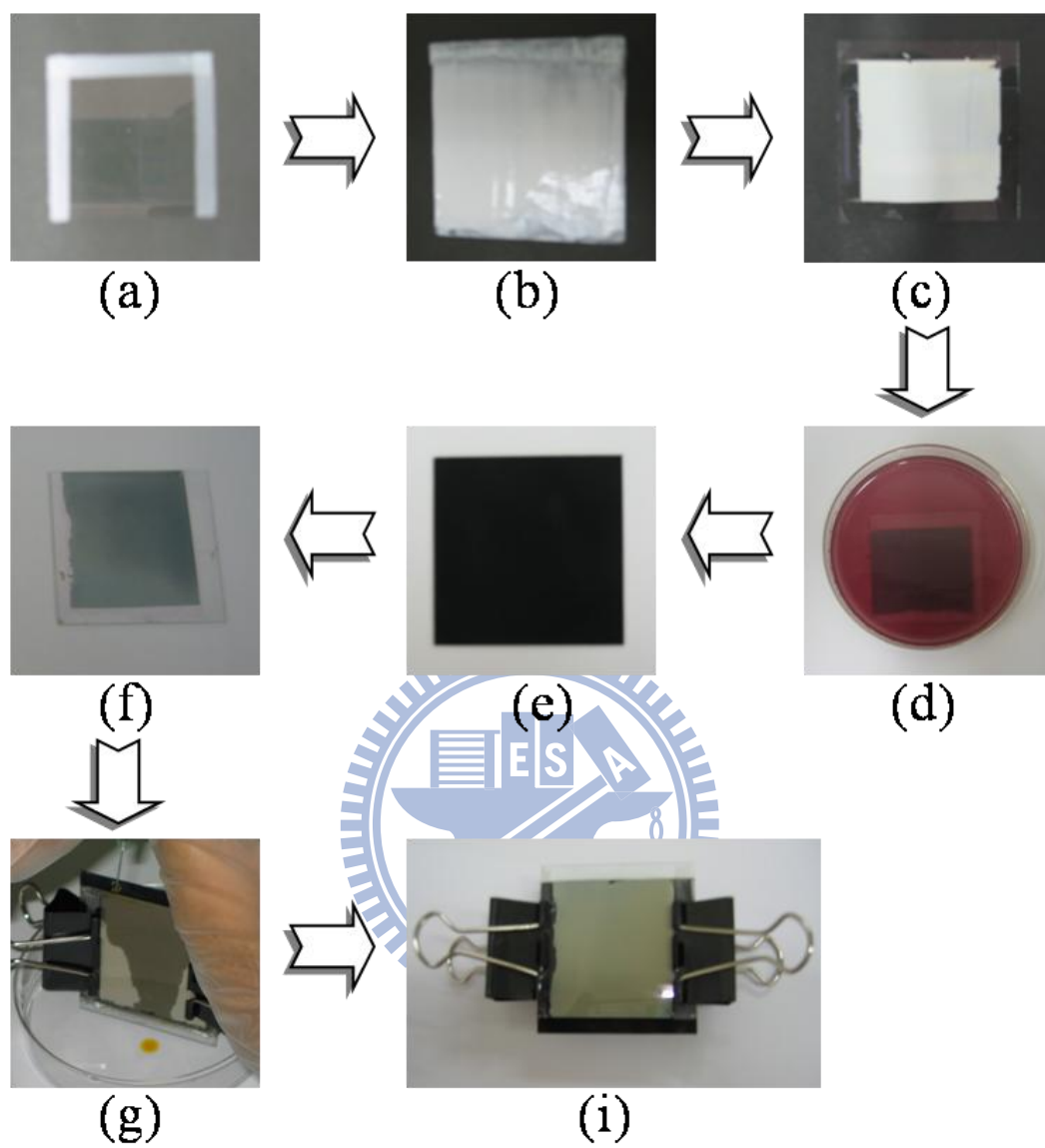


圖 3-12 sol-gel 法製備 DSSC 流程



圖 3-13 倒立式光學顯微鏡



第四章 實驗結果與討論

4-1 染料比較

本實驗所比較染料分別為：N719、Z907 和自製的紅蘿蔔染料，光譜圖如圖 4-1、4-2 所示。半導體電極使用 Sol-Gel 法製作半導體電極，對電極為白金，電解液為 I^-/I_3^- 。

實驗結果，圖 4-3 為 N719 染料的 I-V 曲線圖，圖 4-4 為 Z907 染料的 I-V 曲線圖，圖 4-5 為紅蘿蔔染料的 I-V 曲線圖。由表 4-1、圖 4-6、圖 4-7 和圖 4-8，得知 N719 的開路電壓、短路電流和轉換效率為高，Z907 染料次之，紅蘿蔔染料目前效率看起來最低。

雖然紅蘿蔔染料效率不高，但因其價格便宜、取得容易，因為他為天然植物萃取不具毒性，所以實驗中得以大量採用。

4-2 半導體電極

在染料敏化太陽能電池中，半導體電極為其重要元件之一，而本研究最主要的目的為製作可撓性染料敏化太陽能電池，因此比較不同光電極的製程，在玻璃基板及可撓性 PET 基板上之光電特性，為一重要實驗。

4-2-1 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃之光電特性分析

本研究比較幾種不同半導體電極製程在 ITO 玻璃上的差異，染料使用紅蘿蔔經過隔水加熱粹取之天然染料，電解液為 I^-/I_3^- ，對電極為白金。

實驗結果，圖 4-5 為(A)Sol-Gel 法的 I-V 曲線；圖 4-9 為(B)先 Sol-Gel 一層 TiO_2 再噴上一層 PEO 內含 25wt% 的 TiO_2 的 I-V 曲線，圖 4-10 為(C)電紡絲法噴上一層 PEO 內含 25wt% TiO_2 的 I-V 曲線，圖 4-11 為(D)電紡絲法噴上一層 PEO 內含 10wt% TiO_2 的 I-V 曲線，圖 4-12 為(E)電紡絲法噴上一層 PVAc 內含 25% TiO_2 。

由表 4-2 和圖 4-13、圖 4-14 和圖 4-15 可以發現，Sol-gel 法(A)是最好的製程方法、其次為(B)Sol-Gel 加上一層電紡絲，電紡絲中最好的是高分子材料使用 PVAc。由(C)和(D)可以得知二氧化鈦比例越高光電性質越佳。

4-2-2 不同半導體電極製程於 ITO PET 之光電特性分析

將基板從玻璃換成 PET 薄膜時，要比較不同製程在 PET 導電膜上的差異，以下我們做了幾組實驗，(A)為 Sol-Gel 法在 PET 上塗上

一層二氧化鈦，(A)的 I-V 曲線如圖 4-16，(B)為先 Sol-Gel 一層 TiO_2 再以電紡絲法噴上一層 PEO 內含 25wt% TiO_2 ，(B)的 I-V 曲線如圖 4-17，(C)為電紡絲法噴上一層 PEO 內含 25wt% TiO_2 ，(C)的 I-V 曲線如圖 4-18，(D)為電紡絲法噴上一層 PVAc 內含 25wt% TiO_2 ，(D)的 I-V 曲線如圖 4-19。

由表 4-2、圖 4-20、圖 4-21 和圖 4-22，(A)、(B)、(C)和(D)四種製程在 PET 上(D)為最好的參數

4-2-3 同製程不同基板之比較

由表 4-3、圖 4-23、4-24 和 4-25 來看，本來 Sol-Gel 法在 ITO 玻璃上效率最佳，現在下降到跟電紡絲噴上一層 PEO 相差不遠，光電性質以電紡絲噴上一層 PVAc 最好，應與 PET 基板平整度不好，Sol-Gel 法無法均勻附著在基板上有關，但電紡絲法沒有此種限制。

此外除了 PVAc 以外，所有製成光電性質都呈現下降的趨勢，應該與 ITO PET 基板電阻值過高有關。

4-2-4 可撓性 PET 彎折測試

經過彎折後 Sol-Gel 法抹上二氧化鈦有散掉、脆裂的現象，它的

I-V 曲線如圖 4-26，和未經過彎折的 I-V 曲線圖 4-16 相比，產生了干擾的現象，應該是二氧化鈦跑進電解液中隨著流動照成。

但是電紡絲法噴上一層 PVAc 二氧化鈦半導體電極，具有極高的可撓性，未產生碎裂的情形，由表 4-4、圖 4-28、圖 4-29 和圖 4-30 來看，不只光電性質沒有下降的趨勢，反而效率更佳。

4-3 以 SEM 觀察表面顯微結構

利用電子顯微鏡 SEM 觀察 ITO 玻璃、Sol-Gel 法製備 TiO_2 表面型態、電氣紡絲製備含 TiO_2 之聚醋酸乙烯酯/聚乙二醇纖維表面顯微結構，如圖 4-31 所示(a) ITO 玻璃放大倍率 500 倍(b) ITO 玻璃放大倍率 5000 倍、(c) Sol-Gel 法製備 TiO_2 表面型態放大倍率 500 倍(d) Sol-Gel 法製備 TiO_2 表面型態放大倍率 5000 倍、(e) 電氣紡絲製備含 TiO_2 之聚醋酸乙烯酯/聚乙二醇纖維表面顯微結構放大倍率 500 倍(f) 電氣紡絲製備含 TiO_2 之聚醋酸乙烯酯/聚乙二醇纖維表面顯微結構放大倍率 5000 倍。

圖 4-31(a、b)所示，當放大 500 倍時，可觀察到導電層均勻的分布在玻璃上，圖 4-31(c、d)可觀察到 TiO_2 在 ITO 玻璃上的，圖 4-31(e)可看到聚醋酸乙烯酯/聚乙二醇纖維表面佈滿 TiO_2 粉末，且表面些許

粗糙，達到當初設定的要求，當放大至 5000 倍時如圖 4-31(f)，可觀察到表面有平均散佈的孔洞，應為溶劑揮發時所形成，TiO₂ 粉末大約 30nm。

4-3-1 表面化學成分分析及掃描偵測化學成分分佈

以能量散佈分析儀(EDS)進表面化學成分分析及掃描(Mapping)偵測化學成分分佈，觀察表 4-6，在 ITO-blank 這欄中，含量最多為銦，其次是氧，再來才是錫，符合 ITO 導電膜為 90% In₂O₃+10% SnO₂；在 ITO-TiO₂ 這欄中，抹上 TiO₂ 後鈦的含量最多，其次是氧，但銦跟錫重量比微乎其微；在 ITO-TiO₂-PVAc 這欄，因為 PVAc 跟 PEO 為高分子聚合物，故重量比最多為碳，其次為氧，接下來才是鈦，銦跟錫幾乎為零。

表 4-1 不同染料對敏化太陽能電池之光電特性

Properties Dye	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	F.F.(%)	$\eta(\%)$
N719	0.54001	5.59100	0.62122	49.225	0.16513
Z907	0.42003	0.85344	0.09483	46.685	0.01859
Carrot	0.31004	0.07882	0.00876	43.426	0.00118

表 4-2 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃之光電特性

Properties Condition	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	F.F.(%)	$\eta(\%)$
Sol-Gel	0.31004	0.07882	0.00876	43.426	0.00118
Sol-Gel & Electrospinning PEO	0.34565	0.05622	0.00625	47.445	0.00102
Electrospinning PEO 25wt% TiO_2	0.24997	0.00908	0.00101	51.04	0.00013
Electrospinning PEO 10wt% TiO_2	0.09191	0.00269	0.0003	57.137	0.00002
Electrospinning PVAc	0.29501	0.01431	0.00159	47.139	0.00022

表 4-3 不同半導體電極製程於 ITO PET 之光電特性

	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	F.F.(%)	$\eta(\%)$
Sol-Gel	0.20898	0.00648	0.00072	39.885	0.00006
Sol-Gel & Electrospinning PEO	0.25491	0.01064	0.00118	49.458	0.00015
Electrospinning PEO	0.20013	0.00345	0.00038	46.814	0.00004
Electrospinning PVAc	0.40299	0.04608	0.00512	49.061	0.00101

表 4-4 同製程不同基板之光電特性

		$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	F.F.(%)	$\eta(\%)$
Sol-Gel	ITO Glass	0.31004	0.07882	0.00876	43.426	0.00118
	ITO PET	0.20898	0.00648	0.00072	39.885	0.00006
Sol-Gel & Electrospinning PEO	ITO Glass	0.34565	0.05622	0.00625	47.445	0.00102
	ITO PET	0.25491	0.01064	0.00118	49.458	0.00015
Electrospinning PEO	ITO Glass	0.24997	0.00908	0.00101	51.04	0.00013
	ITO PET	0.20013	0.00345	0.00038	46.814	0.00004
Electrospinning PVAc	ITO Glass	0.29501	0.01431	0.00159	47.139	0.00022
	ITO PET	0.40299	0.04608	0.00512	49.061	0.00101

表 4-5 不同製程在 PET 基板折過與未折之比光電特性

		$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	F.F.(%)	$\eta(\%)$
Sol-Gel	Original	0.20898	0.00648	0.00072	39.885	0.00006
	break off	0.13009	0.00142	0.00016	57.895	0.00001
Electrospinning PVAc	Original	0.40299	0.04608	0.00512	49.061	0.00101
	break off	0.44403	0.06102	0.00678	56.943	0.00171

表 4-6SEM-EDS 放大倍率 1000 倍

	Ito-blank		ITO-TiO2		ITO-TiO2-PVAc	
	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
C K					25.23	37.31
O K	34.69	64.69	45.22	72.46	47.21	52.40
Ti K			49.08	26.27	27.90	10.35
In L	35.32	9.18	5.20	1.16	-0.36	-0.06
Sn L	7.05	1.77	0.50	0.11	0.01	0.00
Si K	22.94	24.36				
Totals	100.00		100.00		100.00	

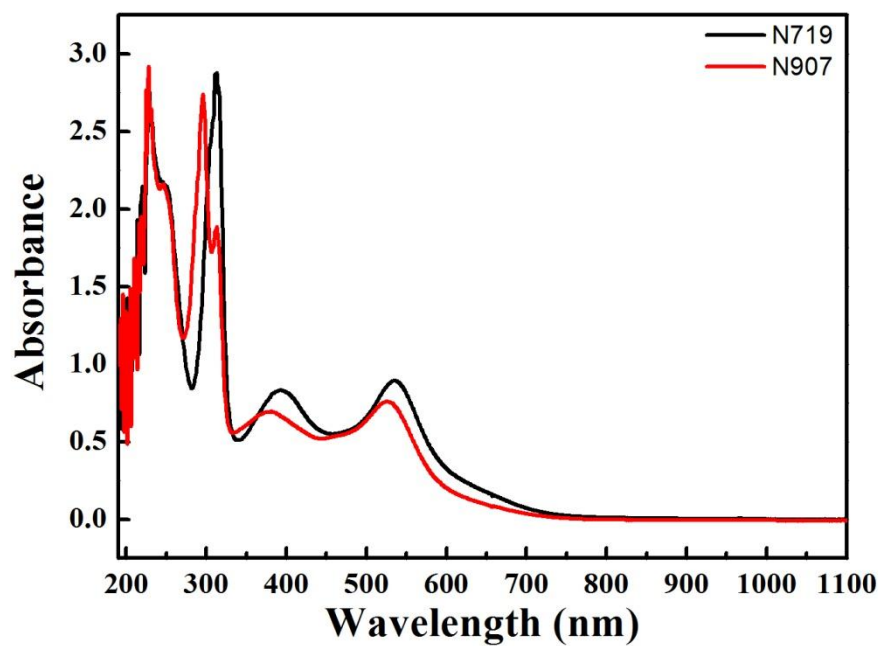


圖 4-1 N719 及 Z907 光譜圖

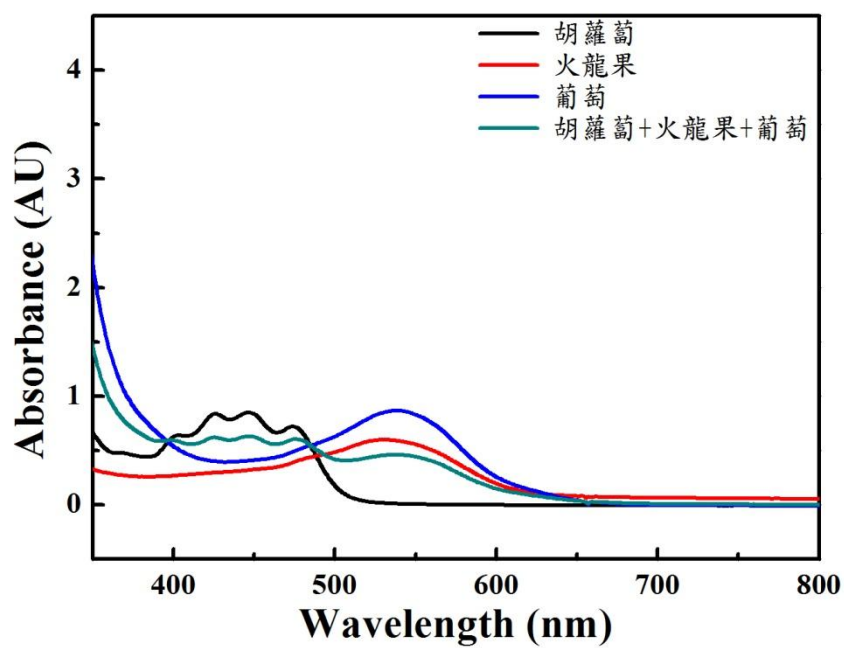


圖 4-2 天然植物光譜圖比較

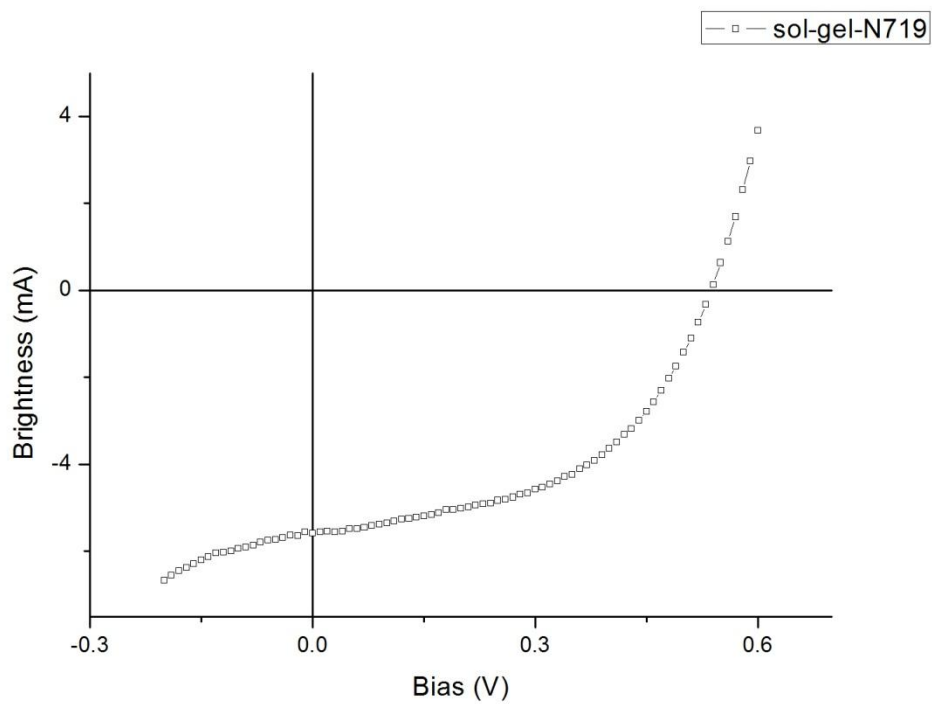


圖 4-3 在 ITO 玻璃上 Sol-gel 法浸泡 N719 染料之 I-V 曲線

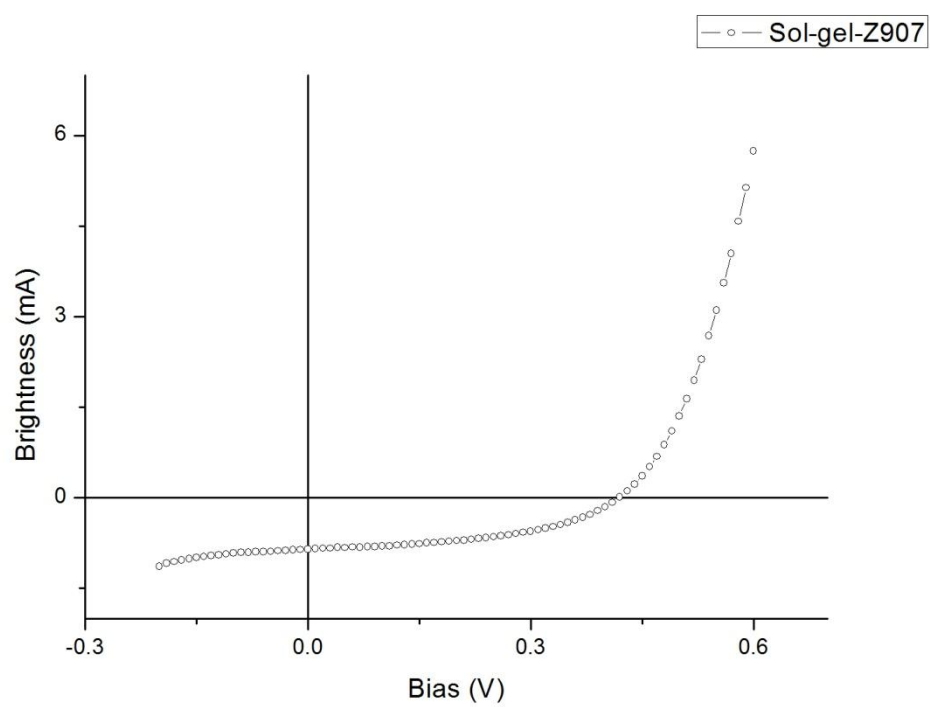


圖 4-4 在 ITO 玻璃上 Sol-gel 法浸泡 Z907 染料之 I-V 曲線

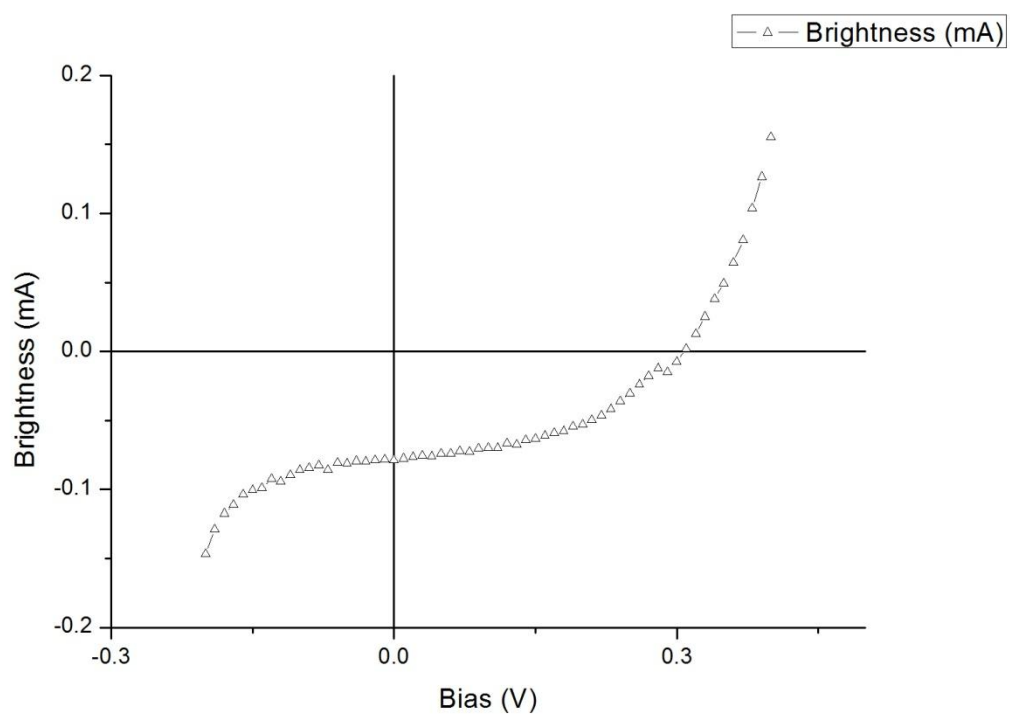


圖 4-5 在 ITO 玻璃上 Sol-gel 法浸泡紅蘿蔔染料之 I-V 曲線

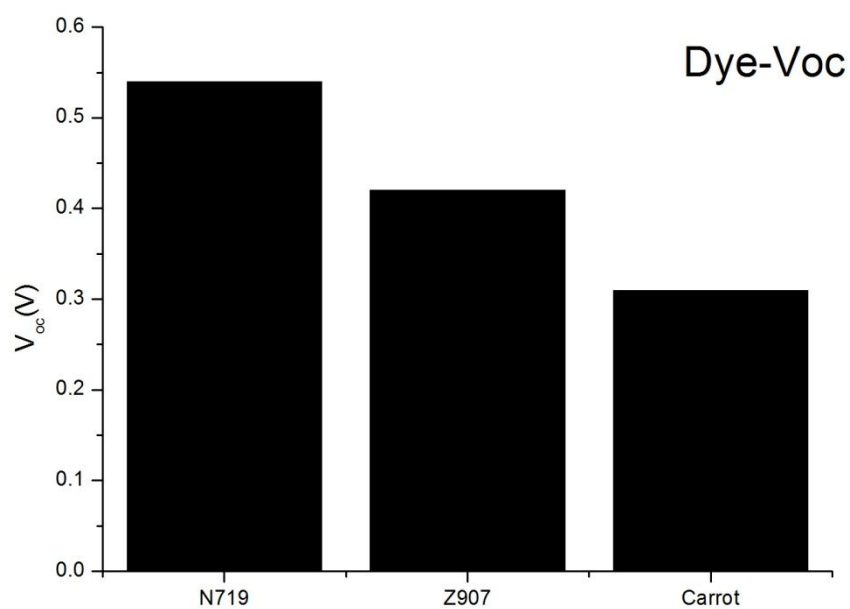


圖 4-6 不同染料在 ITO 玻璃上開路電壓比較

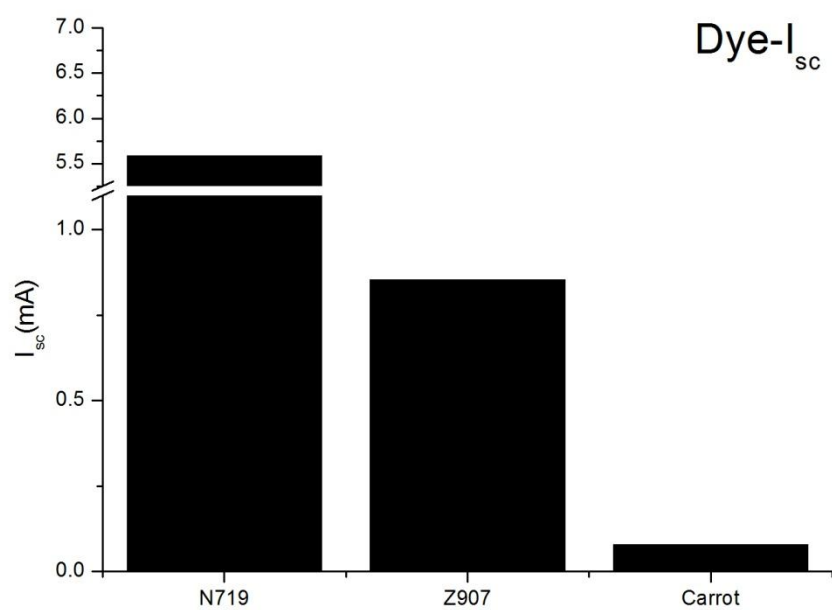


圖 4-7 不同染料在 ITO 玻璃上短路電流比較

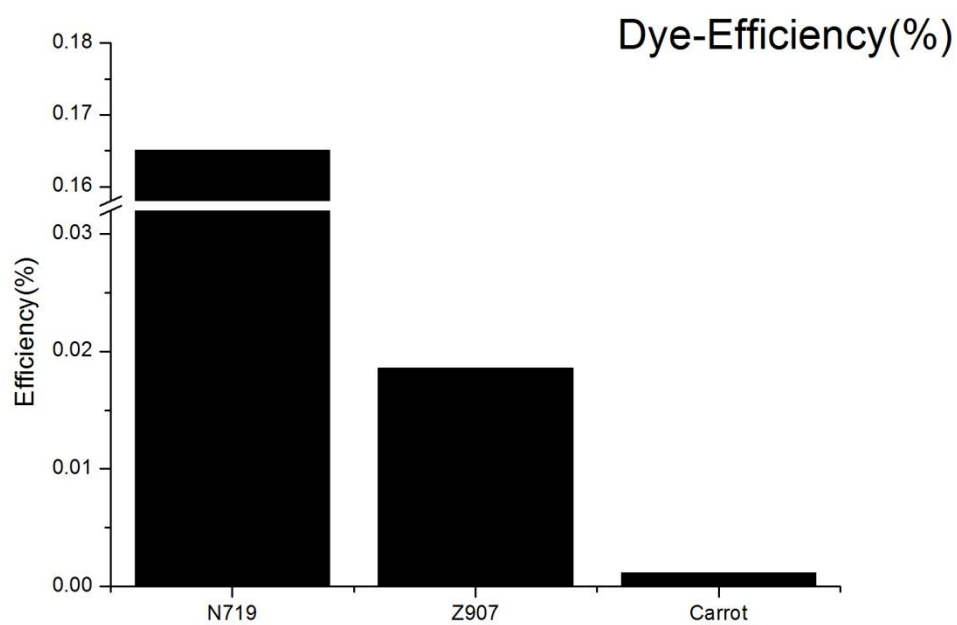


圖 4-8 不同染料在 ITO 玻璃上效率比較

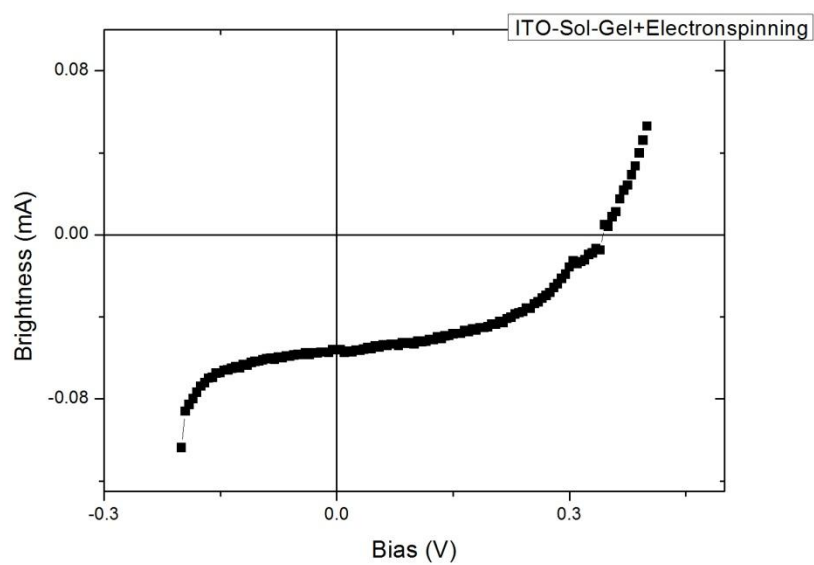


圖 4-9 在 ITO 玻璃上 Sol-Gel 加上 Electrospinning PEO 溶液內含

25wt% TiO_2 之 I-V 曲線

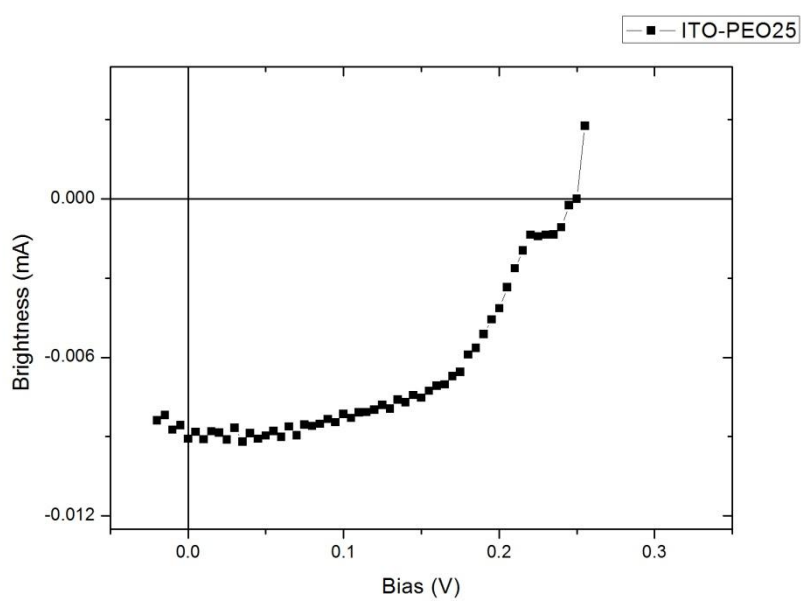


圖 4-10 在 ITO 玻璃上 Electrospinning PEO 溶液內含 25wt% TiO_2 之 I-V

曲線

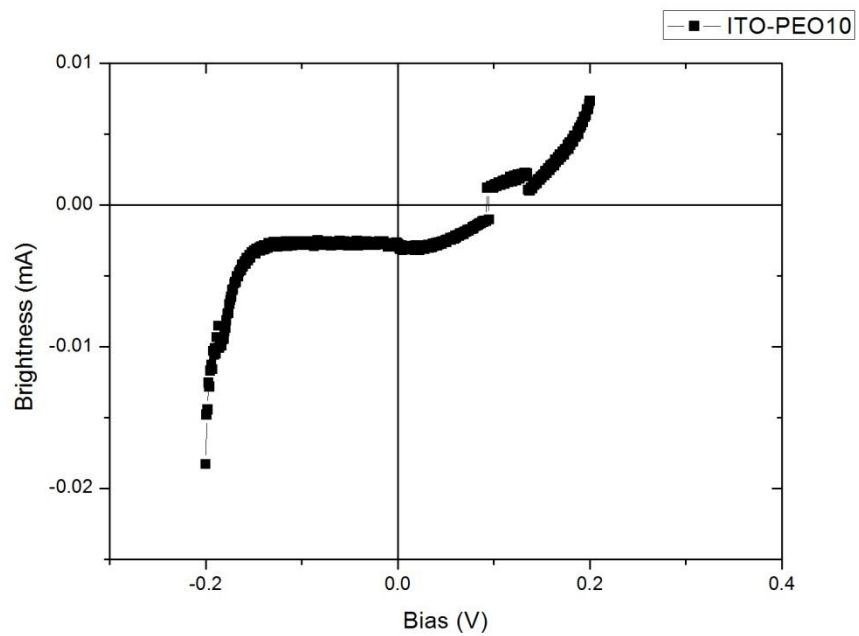


圖 4-11 在 ITO 玻璃上 Electrospinning PEO 內含 10wt% TiO_2 之 I-V 曲

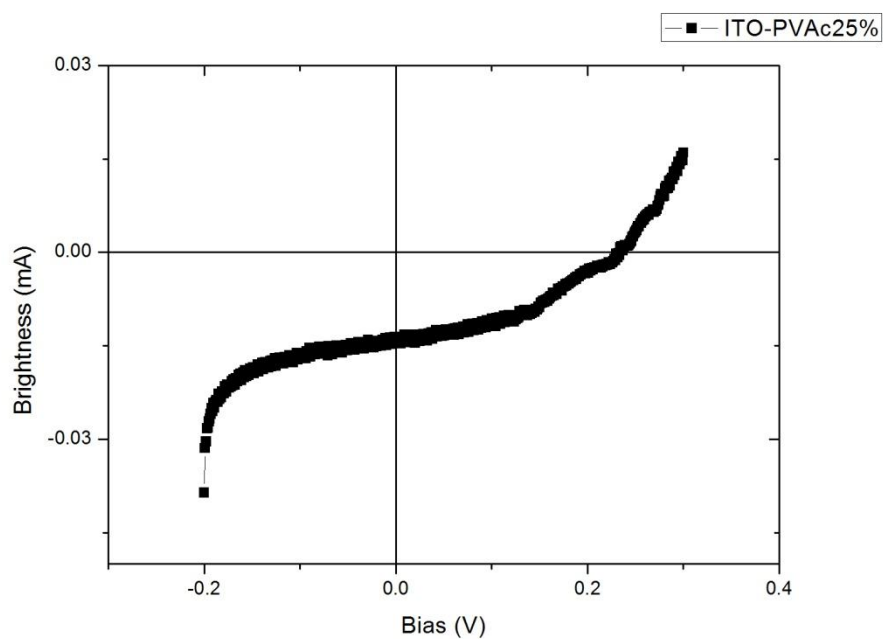


圖 4-12 在 ITO 玻璃上 Electrospinning PVAc 內含 25wt% TiO_2 之 I-V 曲

線

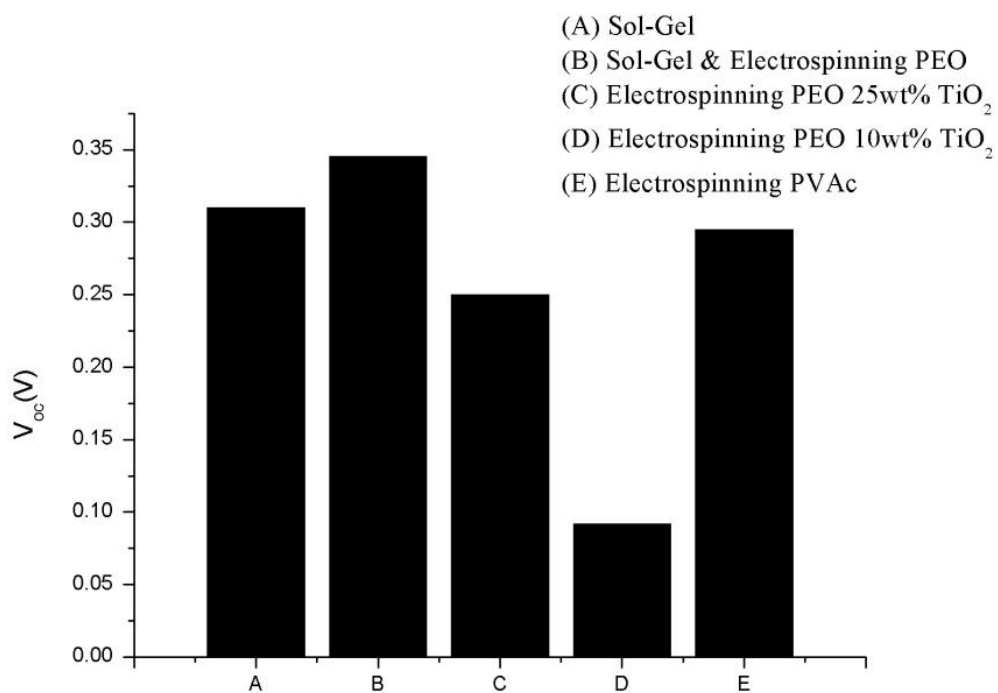


圖 4-13 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃之開路電壓

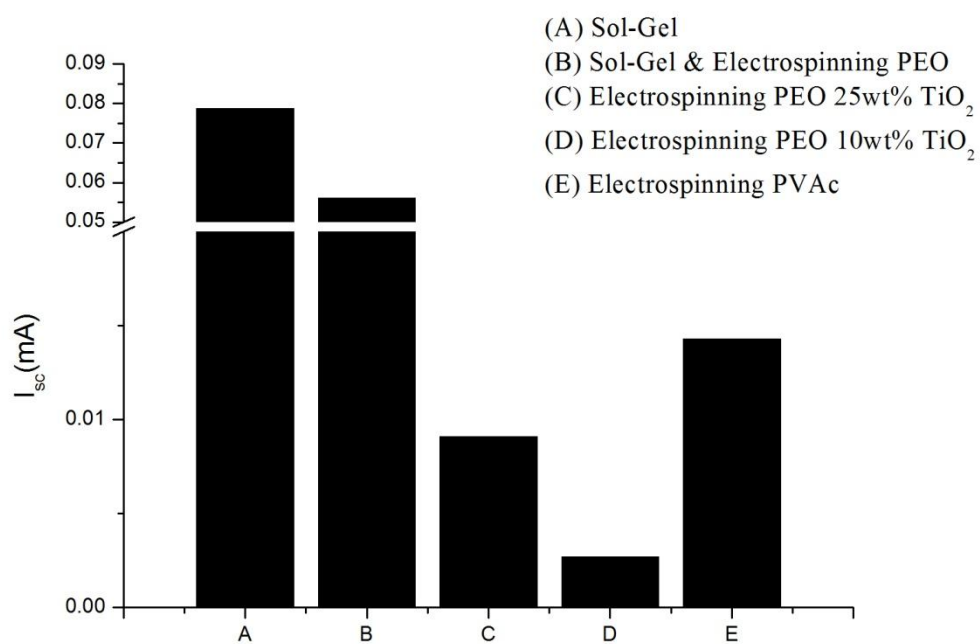


圖 4-14 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃短路電流比較

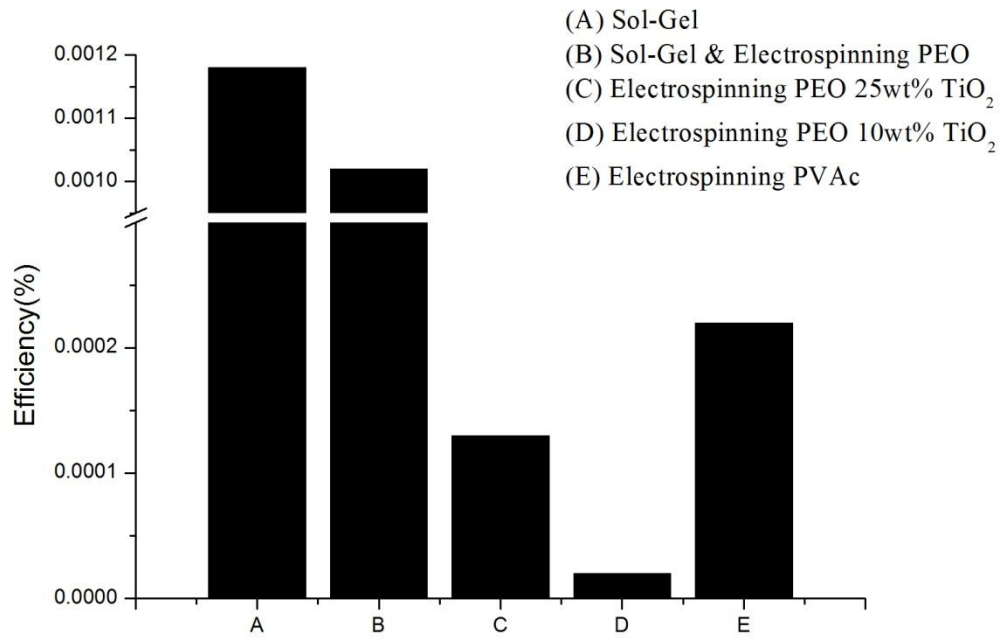


圖 4-15 不同半導體電極製程於 ITO 玻璃效率比較

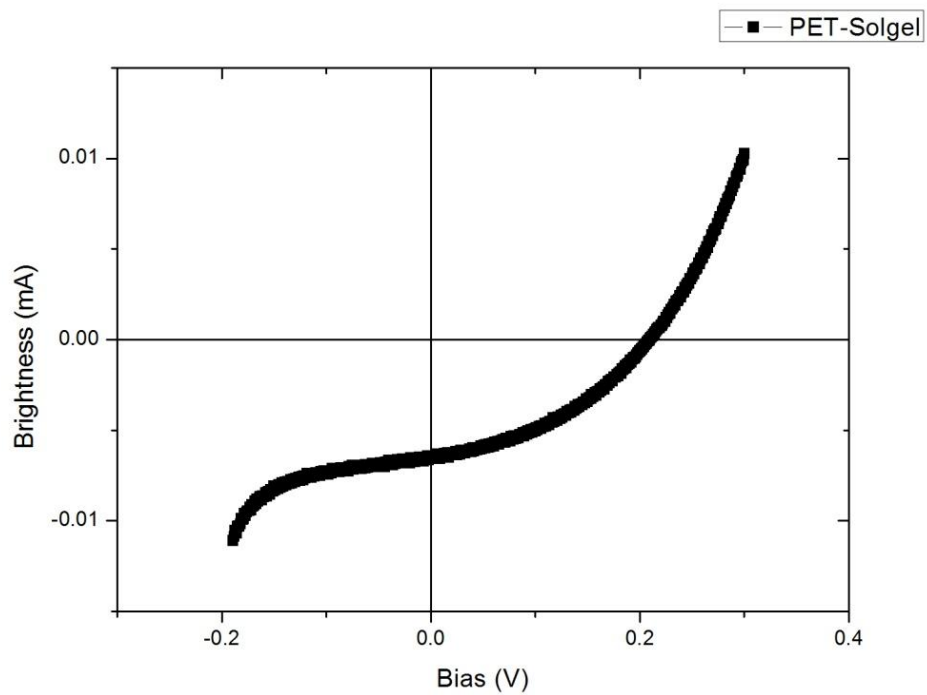


圖 4-16 在 ITO PET 上 Sol-gel 法之 I-V 曲線

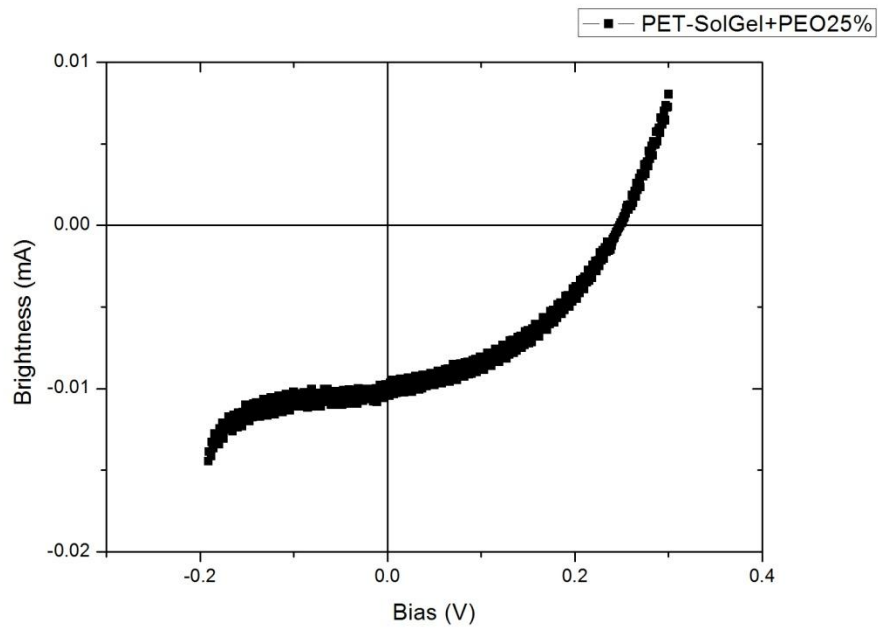


圖 4-17 在 ITO PET 上 Sol-Gel & Electrospinning PEO 內含 25wt% TiO_2

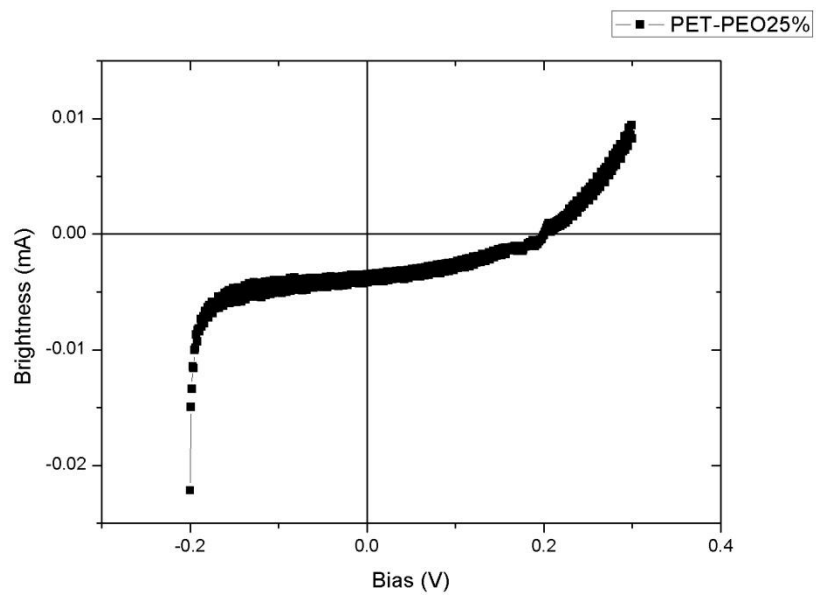
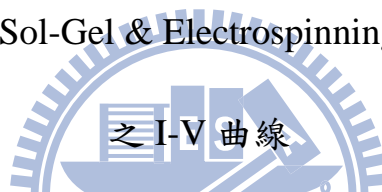


圖 4-18 在 ITO PET 上 Electrospinning PEO 內含 25wt% TiO_2 之 I-V 曲

線

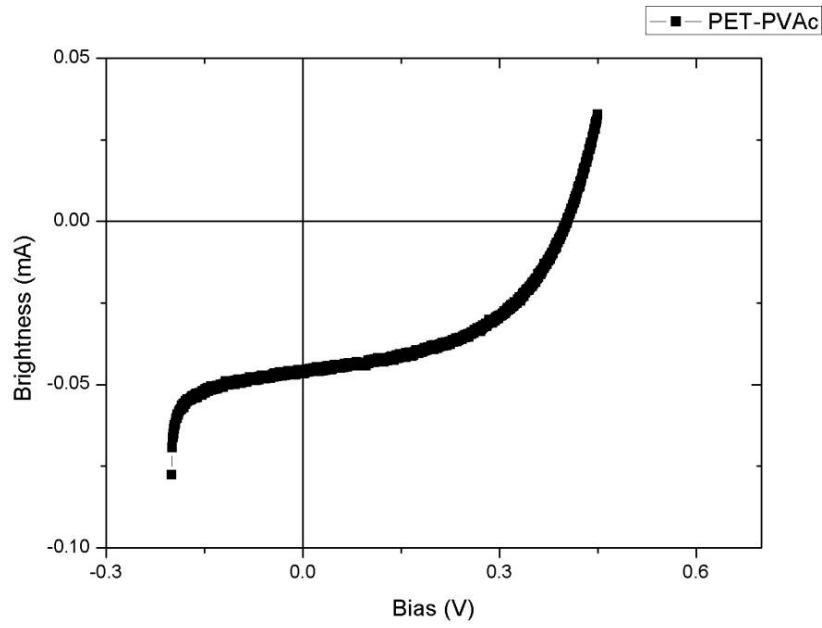


圖 4-19 在 ITO PET 上 Electrospinning PVAc 內含 25wt% TiO_2 之 I-V

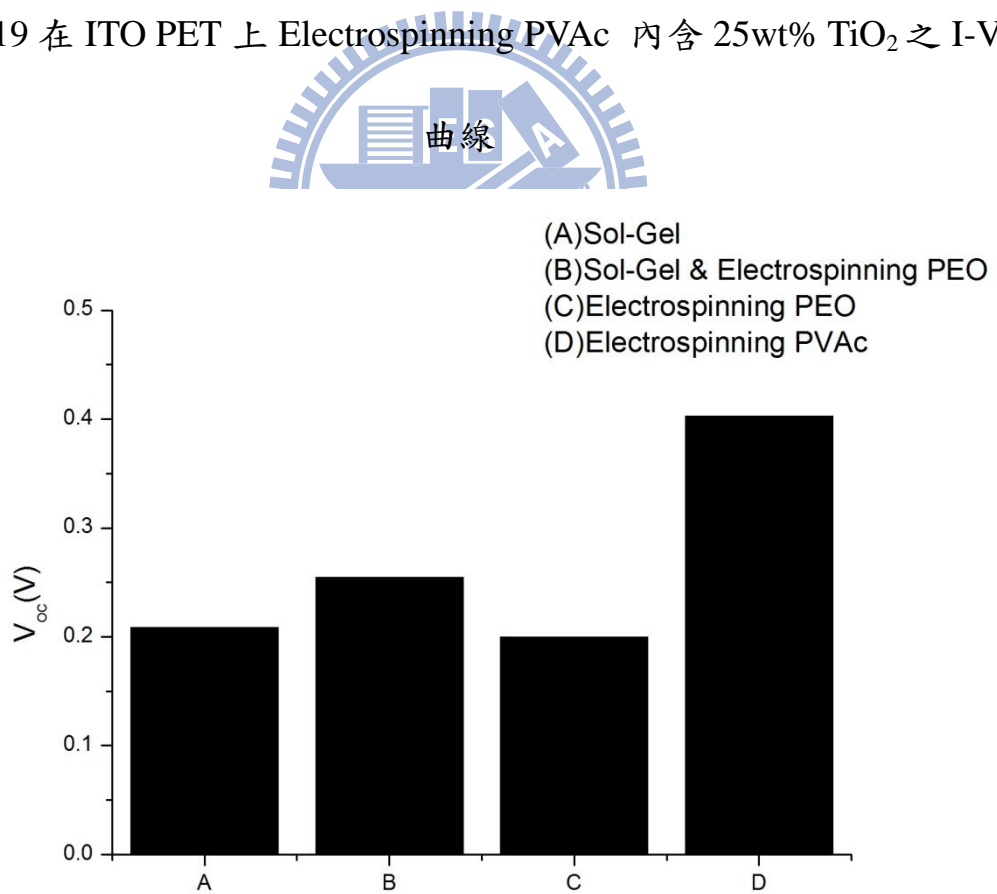


圖 4-20 不同製程在 ITO PET 上的開路電壓

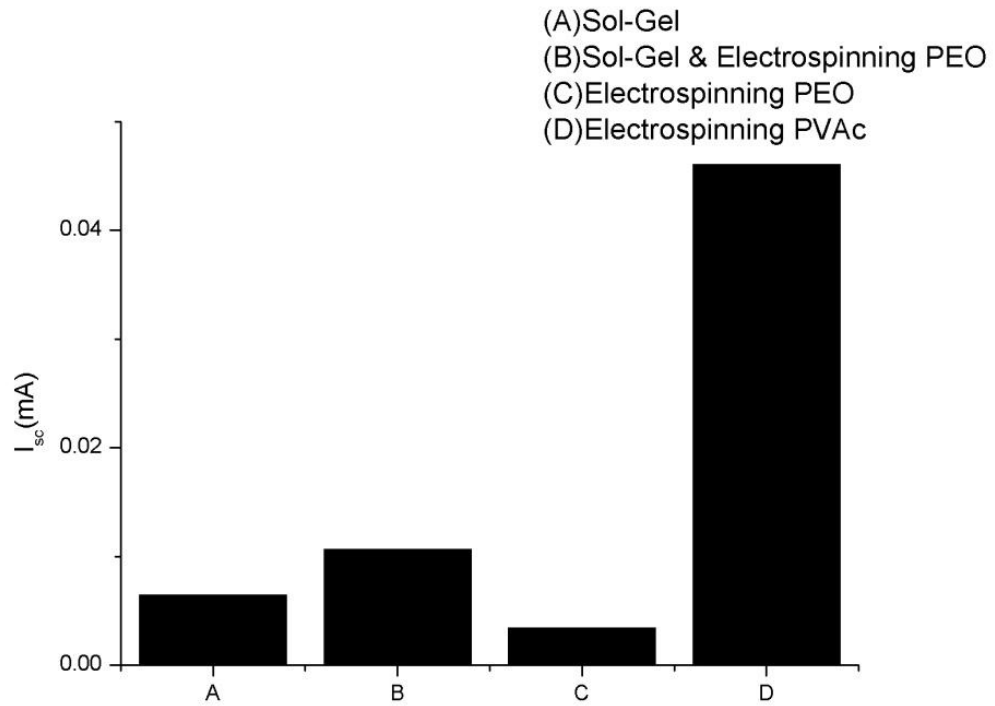


圖 4-21 不同製程在 ITO PET 上的短路電流

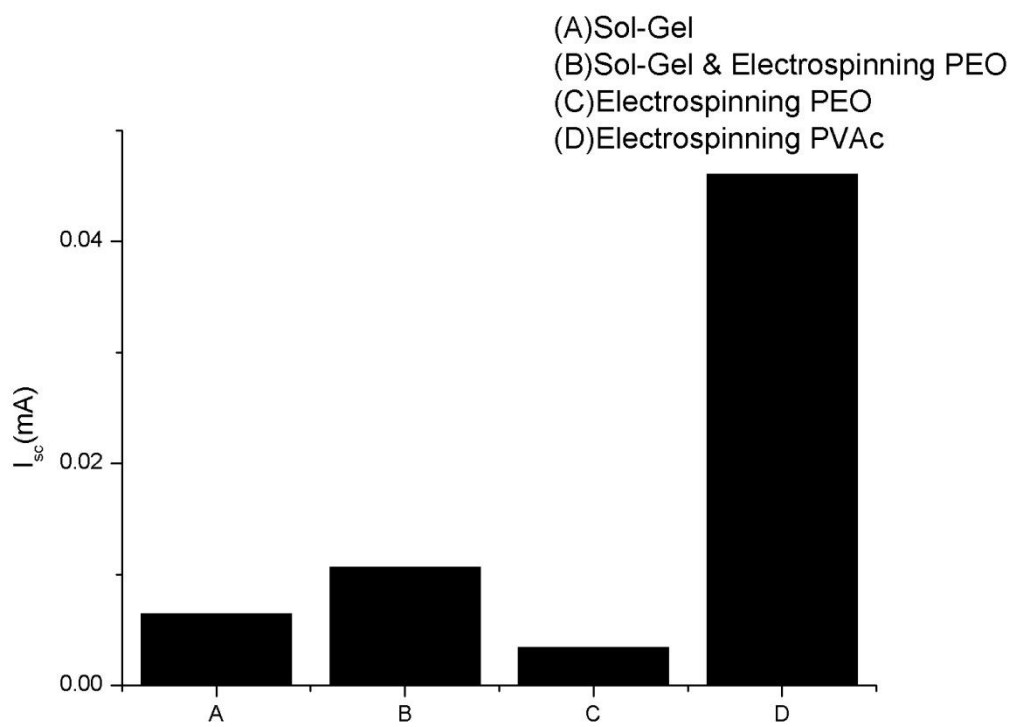


圖 4-22 不同製程在 ITO PET 上的效率比較

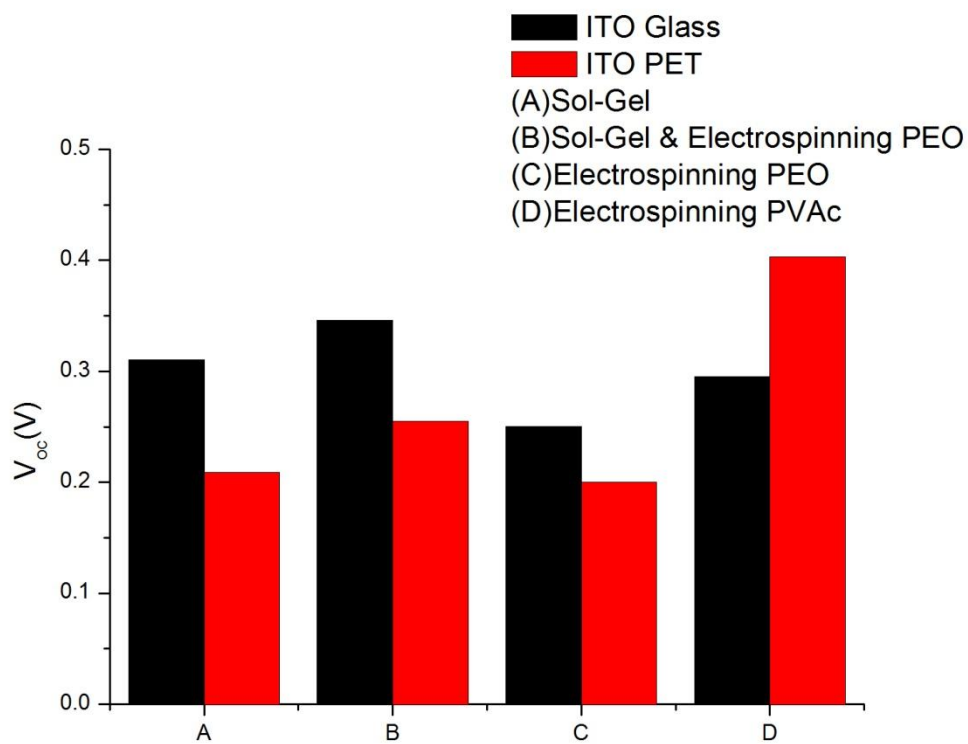


圖 4-23 同製程在不同基板之開路電壓比較

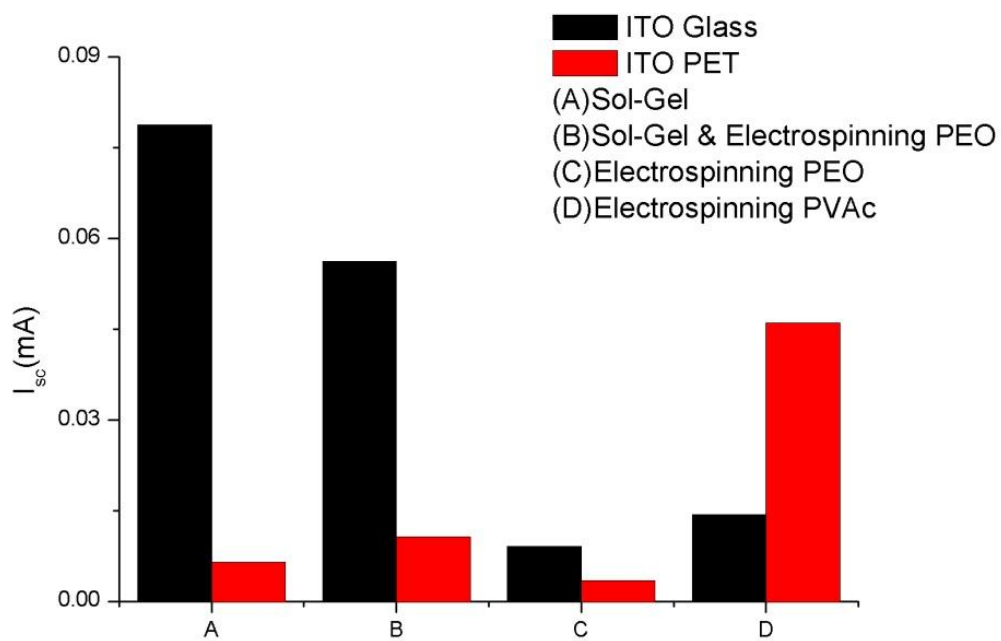


圖 4-24 同製程在不同基板之短路電流比較

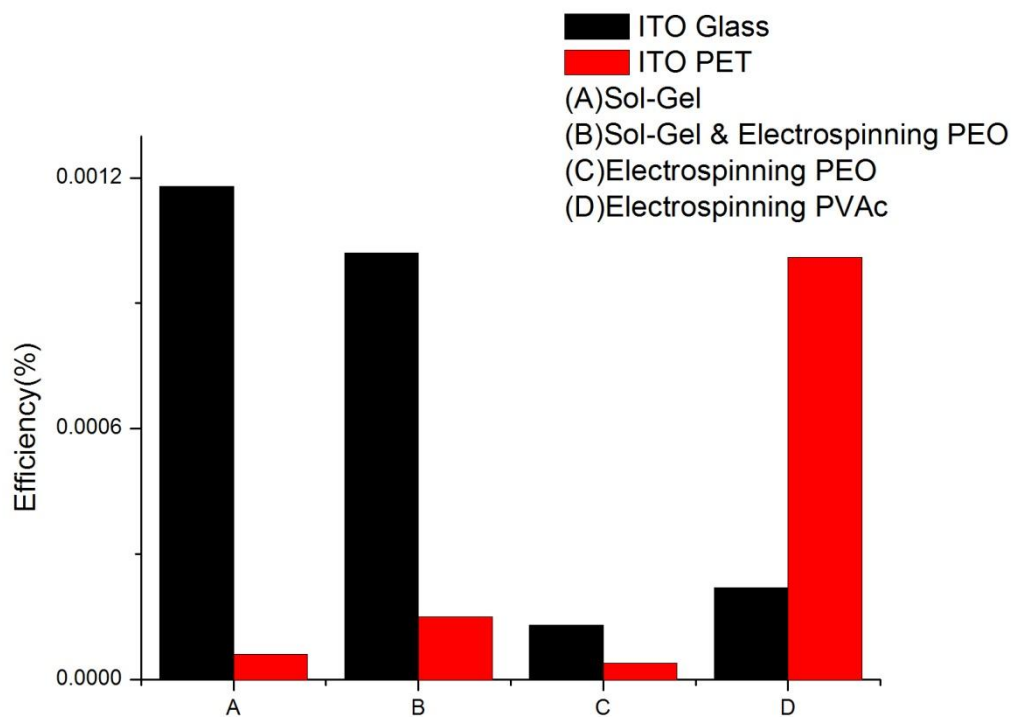


圖 4-25 同製程在不同基板之效率比較

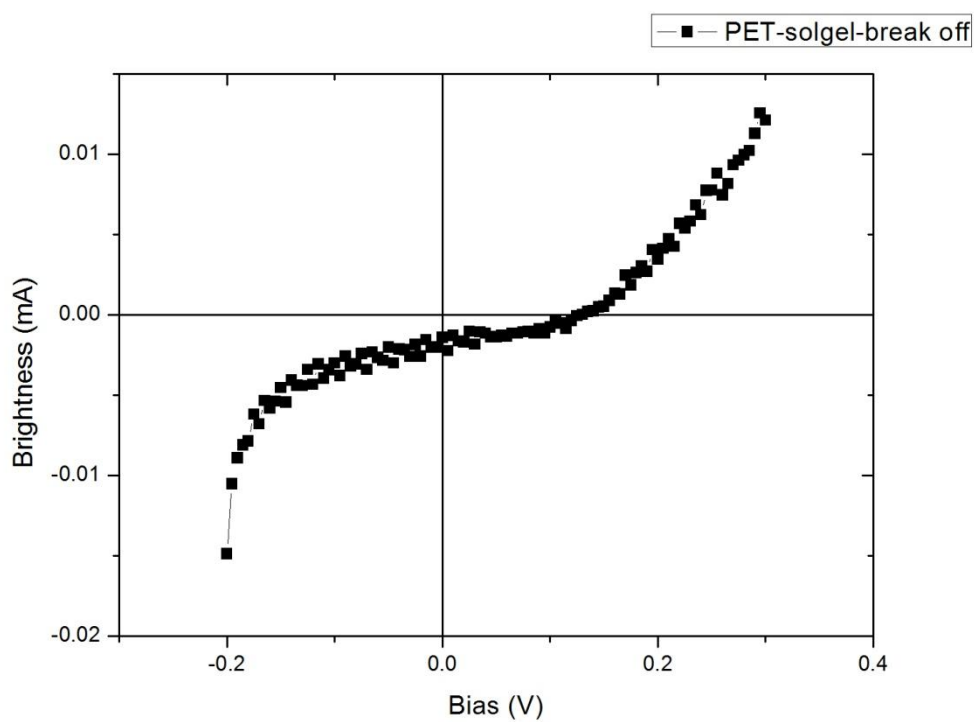


圖 4-26 在 ITO PET 上 Sol-gel 法經過彎折之 I-V 曲線

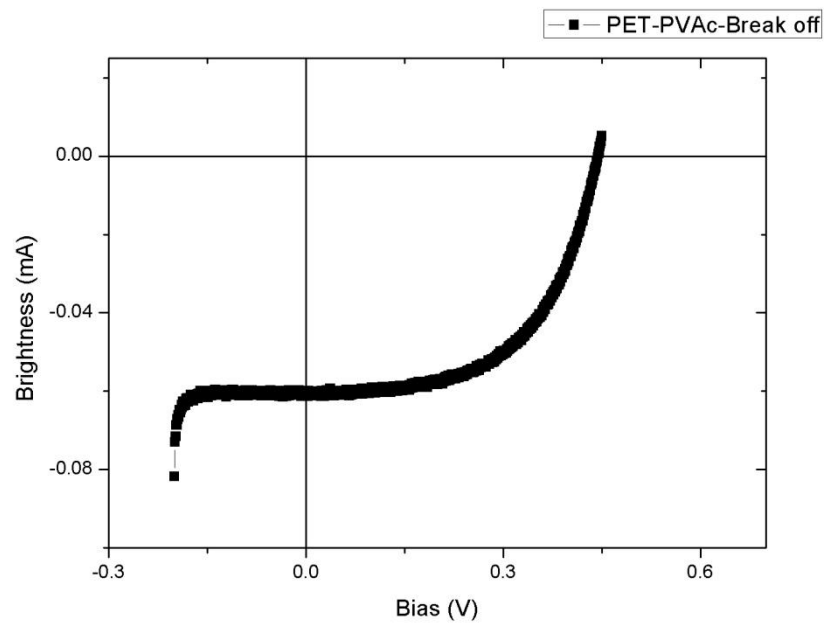


圖 4-27 在 ITO PET 上 Electrospinning PVAc 內含 25wt% TiO_2 經過彎

折之 I-V 曲線

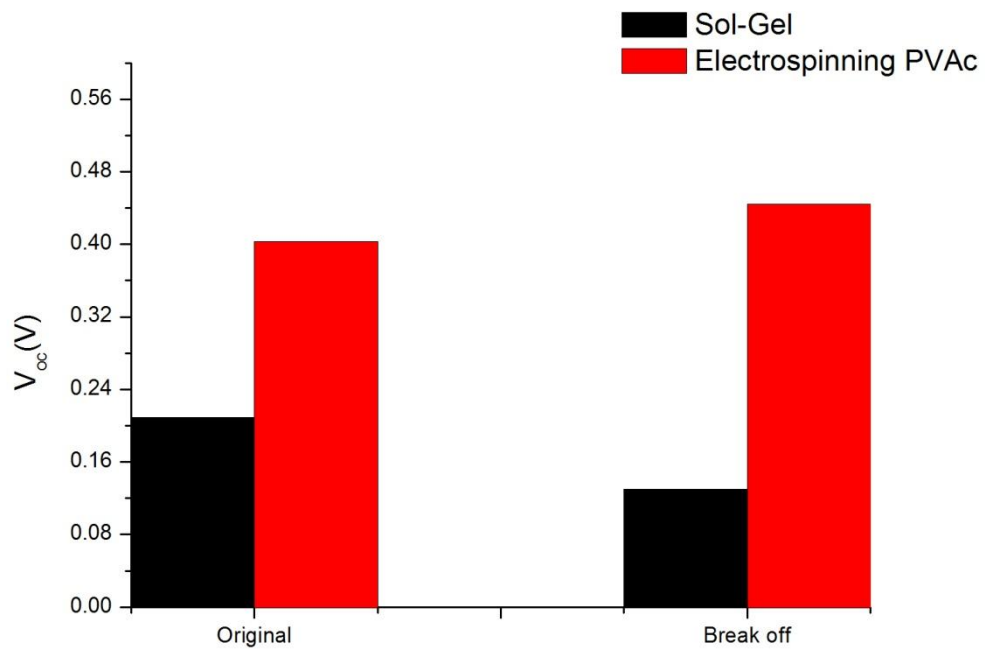


圖 4-28 PET 基板折過與未折開路電壓之差異

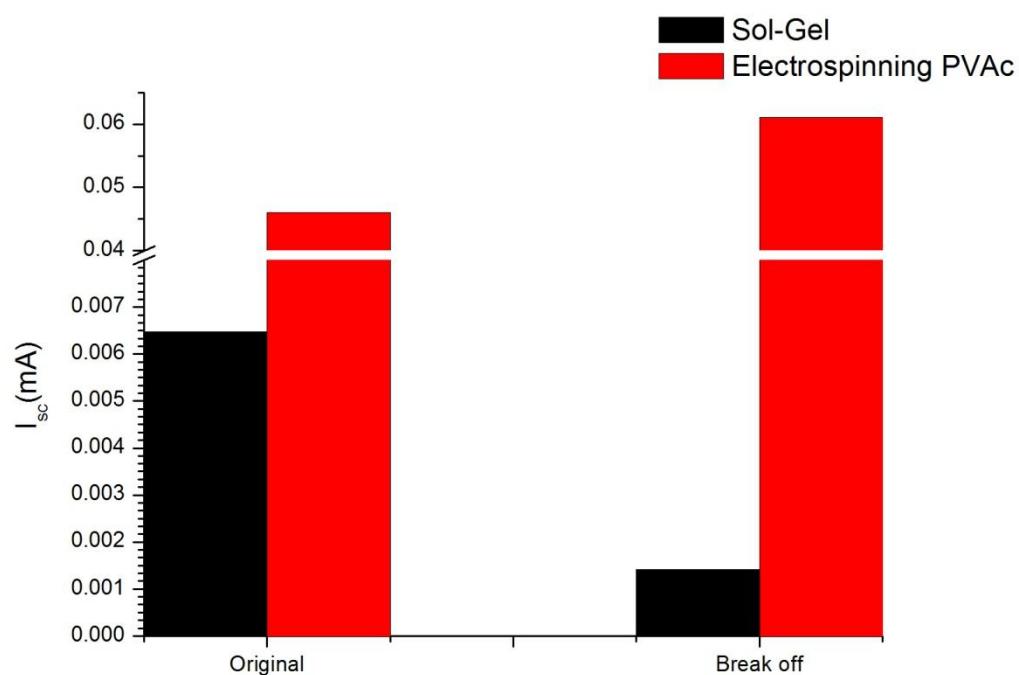


圖 4-29 PET 基板折過與未折短路電流之差異

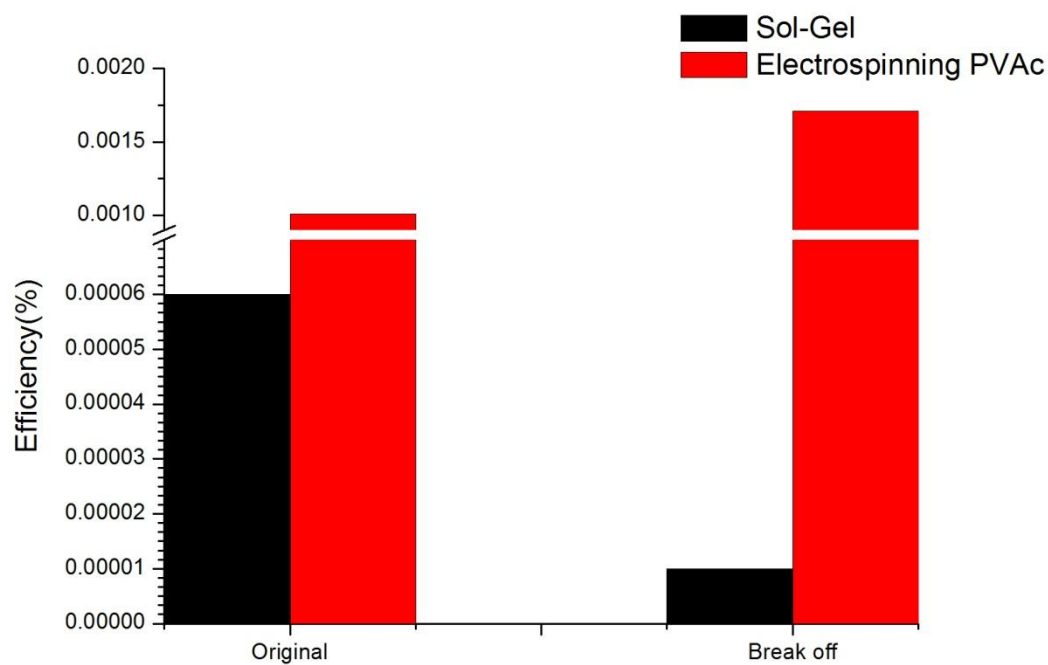
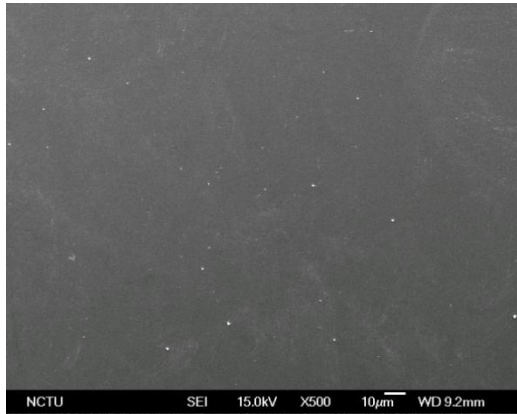
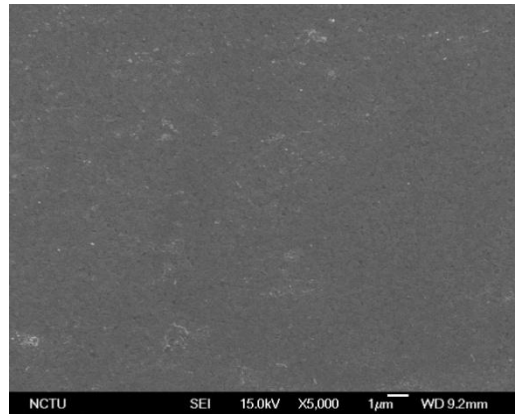


圖 4-30 PET 基板折過與未折效率之差異



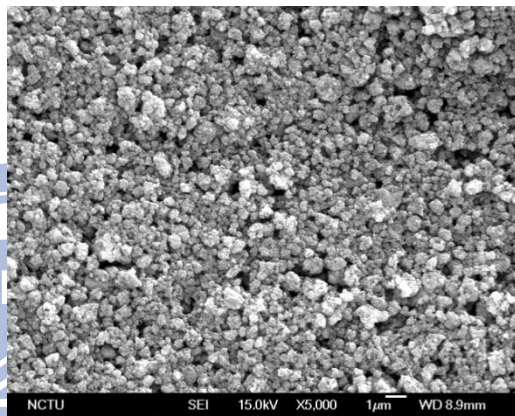
(a) ITO 玻璃放大倍率 500 倍



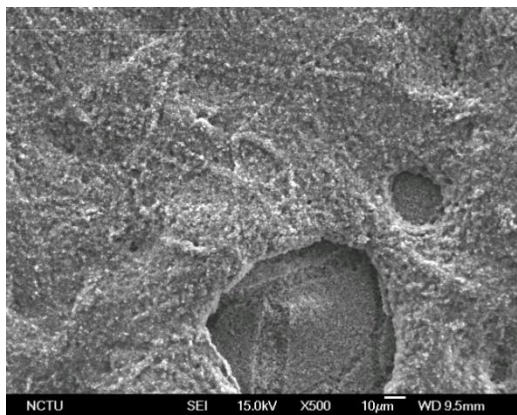
(b) ITO 玻璃放大倍率 5000 倍



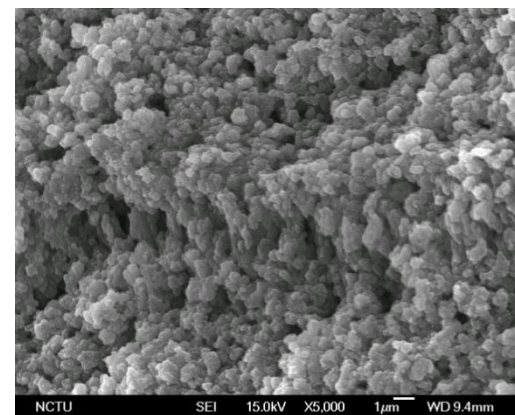
(c) TiO_2 表面型態放大倍率 500 倍



(d) TiO_2 表面型態放大倍率 5000 倍

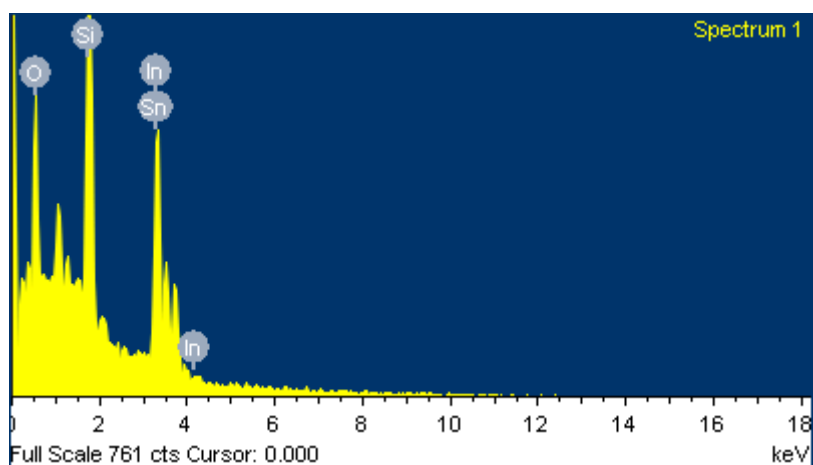


(e) TiO_2 、PVAc/PEO 放大 500 倍

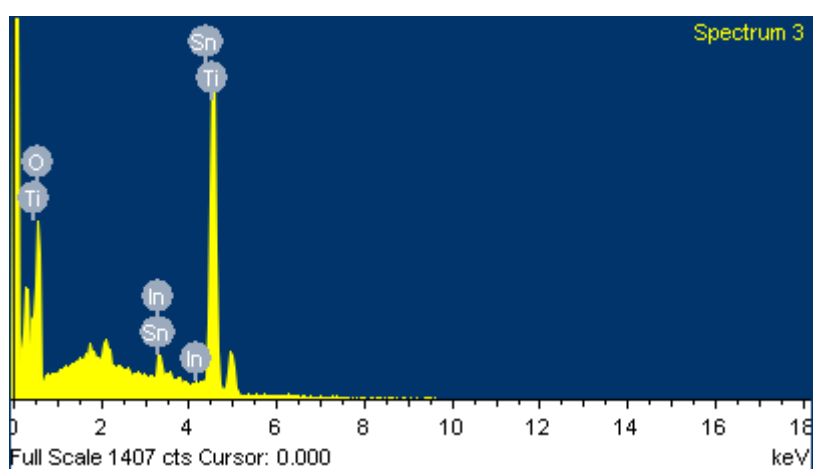


(f) TiO_2 、PVAc/PEO 放大 5000 倍

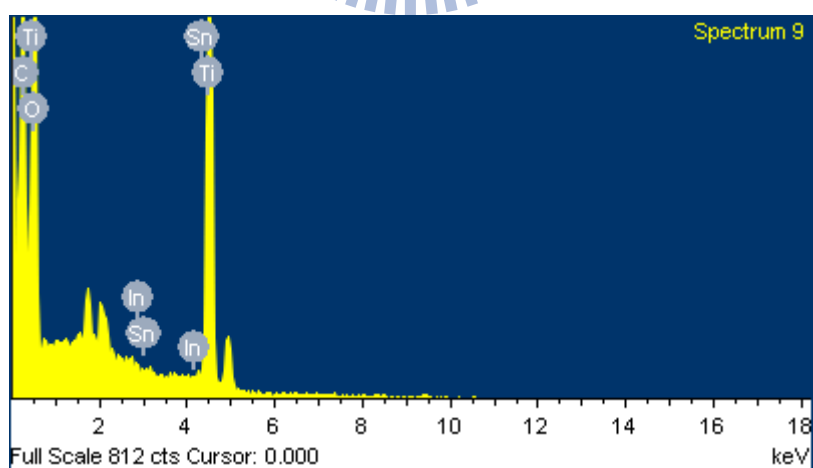
圖 4-31 電子顯微鏡觀察表面型態



(a) Ito-blank-SEM-EDS 放大倍率 1000 倍



(b) ITO-TiO₂-SEM-EDS 放大倍率 1000 倍



(c) ITO-TiO₂-PVAc-SEM-EDS 放大倍率 1000 倍

圖 4-32 以 SEM-EDS 放大倍率一千倍觀察

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

如圖 4-4、圖 4-5 和圖 4-6 得知染料以 N719 的光電性質最佳，紅蘿蔔染料的光電轉換效率雖差強人意，但其具有成本低廉、容易取得、不具有毒性且可以節省使用稀有金屬之特性，便於本實驗進行結構設計，故在實驗中得以大量採用。

由於 ITO PET 電阻值超過一千歐姆，與 ITO 玻璃的電阻值只有 40~50 歐姆相比差了 20 倍，由圖 4-22 可知光電流被電阻消耗了許多，導致效率較 ITO 玻璃差，但是其中電紡絲法噴上一層 PVAc 內含 25wt% 二氧化鈦為例外，圖 4-23。

在 ITO PET 上，將高分子材料(聚醋酸乙烯酯)PVAc 以電紡絲法噴上一層半導體電極，因為 PET 基板並不平整，電紡絲法較不受此限制，故電紡絲法在 PET 基板上的光電性質比 Sol-Gel 法抹上一層半導體電極更好。

可撓性染料敏化太陽能電池的特點就是必須可以彎折，在實驗最後將，Sol-Gel 一層二氧化鈦半導體電極與電紡絲噴上一層 PVAc 二氧化鈦半導體電極，折了 45 度角，Sol-Gel 法製作的半導體電極產生

碎裂的情形。但是 PVAc 半導體電極，如圖 4-26，光電性質不因彎折而變差。

5-2 未來展望

本實驗中，在很多不足的地方需要克服，提高光電壓及光電流為將來研究的重點，可分為下列幾點

1. 透明導電基板：導電性越高和透光性越好的基板，且加熱過程中不能導致電阻提升。
2. 半導體電極的製作：有許多因素影響電紡時絲的成形性，例如：流速、電壓和高分子溶液的黏滯系數，為了得到更好的光電性質，需增加二氧化鈦溶度在分子溶液中的比例，但是較高的二氧化鈦比例卻增加高分子溶液的黏滯系數，造成電紡時的成形性不易。所以在往後嘗試其他高分子溶液與二氧化鈦比例，提高光電性質的提升。以電紡絲噴上一層 PEO 做為半導體電極出來的 I-V 曲線，如圖 4-8、圖 4-9 和圖 4-16 都有產生干擾的情形，目前猜測為 junction 的問題，是必須克服的問題。
3. 染料：使用市售 β -胡蘿蔔素或葉綠素來進行染料的泡製，並

比較不同濃度下的光電轉換效率。目前實驗中，以無水酒精來作為天然染料的溶劑，但聚醋酸乙烯酯在酒精中會產生溶解的現象，找尋其他溶劑來泡製染料，解決聚醋酸乙烯酯在紅蘿蔔染料會溶解的情形，以增加其光電性質。N719 使用乙晴和第三丁醇為溶劑，不能應用在 PET 上，需尋找其他的溶劑。

4. 密封材料：目前是使用 AB 膠作為材料，但是電解液對於 AB 膠容易產生侵蝕的現象，確保密封材料的長期穩定性是必要的。



參考文獻

- [1] 蔡進譯，「超高效率太陽電池-從愛因斯坦的光電效應談起」，物理雙月刊，第七卷，701~719 頁，2005。
- [2] M. Gratzel, "Photo-electrochemical cell," U.S. Patent 4927721, 22 May 1990, 1990.
- [3] J. Desilvestro, M. Gratzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, "Highly efficient sensitization of titanium dioxide," Journal of the American Chemical Society, vol. 107, pp. 2988-2990, 1985.
- [4] B. O'Regan and M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," Nature, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [5] H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S. E. Lindquist, L. Malmqvist, A. Hagfeldt, "A New Method for Manufacturing Nanostructured Electrodes on Plastic Substrates," Nano Letters, vol. 1, pp. 97-100, 2001.
- [6] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications," Journal of the American Ceramic Society, vol. 80, pp. 3157-3171, 1997.
- [7] 張正華，李陵嵐，葉楚平，楊平華，有機與塑膠太陽能電池，五南圖書出版股份有限公司，2007。
- [8] B. Jing, M. Zhang, T. Shen, "Advances in dye-sensitized solar cell," Chinese Science Bulletin, vol. 42, pp. 1937-1948, 1997.
- [9] J. Y. Kim, T. H. Kim, D. Y. Kim, N. G. Park, K. D. Ahn, "Novel thixotropic gel electrolytes based on dicationic bis-imidazolium salts for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells," Journal of Power Sources, vol. 175, pp. 692-697, 2008.
- [10] J. H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, "Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," Chemsuschem, vol. 1, pp. 699-707, 2008.
- [11] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. H. Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II)

- charge-transfer sensitizers ($X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," Journal of the American Chemical Society, vol. 115, pp. 6382-6390, 1993.
- [12] H. L. Simons, "Process and apparatus for producing patterned Non-Woven fabrics," U.S Patent, Oct 1966, 1966.
- [13] P. K. Baumgarten, "Electrostatic spinning of acrylic microfibers," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 36, pp. 71-79, 1971.
- [14] L. Larrondo and R. S. J. Manley, "Electrostatic fiber spinning from polymer melts. II. Examination of the flow field in an electrically driven jet," Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 19, pp. 921-932, 1981.
- [15] H. R. Darrell and C. Iksoo, "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning," Nanotechnology, vol. 7, p. 216, 1996.
- [16] H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning," Polymer, vol. 40, pp. 4585-4592, 1999.
- [17] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers," Journal of Electrostatics, vol. 35, pp. 151-160, 1995.
- [18] J. Zeng, X. Xu, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, X. Jing, "Biodegradable electrospun fibers for drug delivery," Journal of Controlled Release, vol. 92, pp. 227-231, 2003.
- [19] M. G. S. S.A. Angadjivand, P.D. Eitzman and M.E. Jones., "Method and apparatus for making a nonwoven fibrous web from free-fiber and polar liquid," U.S. Patent 6375886, 23 Apr 2002, 2002.
- [20] P. P. Tsai, H. S. Gibson, P. Gibson, "Different electrostatic methods for making electret filters," Journal of Electrostatics, vol. 54, pp. 333-341, 2002.
- [21] S. Mi Yeon, "Electrospun TiO_2 electrodes for dye-sensitized solar cells," Nanotechnology, vol. 15, p. 1861, 2004.
- [22] M. Y. Song, Y. R. Ahn, S. M. Jo, D. Y. Kim, J. P. Ahn, " TiO_2 single-crystalline nanorod electrode for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells," Applied Physics Letters, vol. 87, Sep 2005.

- [23] M. Y. Song, D. K. Kim, K. J. Ihn, S. M. Jo, D. Y. Kim, "Electrospun TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells," Nanotechnology, vol. 15, pp. 1861-1865, Dec 2004.
- [24] M. Y. Song, D. K. Kim, K. J. Ihn, S. M. Jo, D. Y. Kim, "New application of electrospun TiO₂ solid-state dye-sensitized solar electrode to cells," 2005, pp. 77-80.
- [25] M. Y. Song, D. K. Kim, S. M. Jo, D. Y. Kim, "Enhancement of the photocurrent generation in dye-sensitized solar cell based on electrospun TiO₂ electrode by surface treatment," 2005, pp. 635-638.
- [26] Y. Hong, D. Li, J. Zheng, G. Zou, "In Situ Growth of ZnO Nanocrystals from Solid Electrospun Nanofiber Matrixes," Langmuir, vol. 22, pp. 7331-7334, 2006.
- [27] G. Boyle, Renewable Energy, Oxford University Press, 2004.
- [28] 黃宣諭，「以電氣紡絲法製備具方向性纖維之管狀結構」，國立交通大學，碩士論文，2009。
- [29] S. Ito, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jirousek, A. Kay, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: effect of device masking on conversion efficiency," Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 14, pp. 589-601, 2006.
- [30] 蔡昇佑，「染料敏化奈米太陽能電池研製與效率量測」，台北科技大學，碩士論文，2007。