

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高中組 化學科

第三名

050209

染出奇蹟-自製奈米銀提升 DSSC 效率

學校名稱：南投縣立旭光高級中學

作者：  高一 鄧浩佑  高一 李權恩  高一 林詣虔	指導老師：  陳英田  李佩樺
---	-----------------------------

關鍵詞：電化學法、奈米二氧化鈦、太陽能電池

# 染出奇蹟-自製奈米銀提升 DSSC 效率

## 摘要

有關於染料敏化太陽能電池(DSSC)的優化。首先使用平整的刮刀器均勻地塗抹 400um 的石墨膠在 DSSC 的電極上可以提高導電性。而 0.5M 的  $I/I_3^-$  電解液可以獲得最佳的填充因子和高轉換率。染料方面混合梔子紫、梔子綠和梔子藍色素可以增加吸收可見光波段並提高吸收度。ITO 導電玻璃的耐受溫度約為 300°C 左右，超過此溫度電阻逐漸增加。負極之奈米粒子所製備之  $TiO_2$  薄膜的最佳厚度為 5-10um，且 30nm 的粒徑比 25nm 和常規粒徑表現較好。使用  $Ti(Cl)_4$  乙醇溶液進行電解沉積時，最佳的電解沉積電位在 -1.025~-1.1V 區間內且其 DSSC 的轉換率可達 0.5%。加入奈米銀到 DSSC 的染料中可以有效提高吸收度，比例為奈米銀：混合染料=1:30 時可以有效提高 DSSC 的效能。

## 壹、前言

### 一、研究動機

在這科技高速發展的時代，對於能源的需求與日劇增，幾乎所有科技產品都需要能源，能源發展理所當然成了萬眾矚目的焦點，而能源分為非再生能源與再生能源。自工業革命以後，地球上的溫室氣體日益增加，其帶來的溫室效應正逐漸的改變地球上的生態，使不適應的物種漸漸消失。這時開始有人關注到再生能源的發展，我們認為太陽光是最容易獲取的能源，舉凡生物界的角度，能量以太陽光能進入地球，被生產者吸收，轉換成化學能，又被消費者攝取之後開始反覆循環，在各個生物間流動。我們不打算研究傳統的矽晶太陽能電池。其缺點是製造時易污染環境，成本高，優點是轉換效率較高。我們研究的是染料敏化太陽能電池 (DSSC, Dye Sensitized Solar Cell) 這項具有很大潛力的新興技術，其缺點是目前轉換效率不高，優點是成本低，對環境污染小。因此我們開始動身研究，希望能找出如何提升 DSSC 的轉換效率為能源發展做出貢獻。(圖 1)。

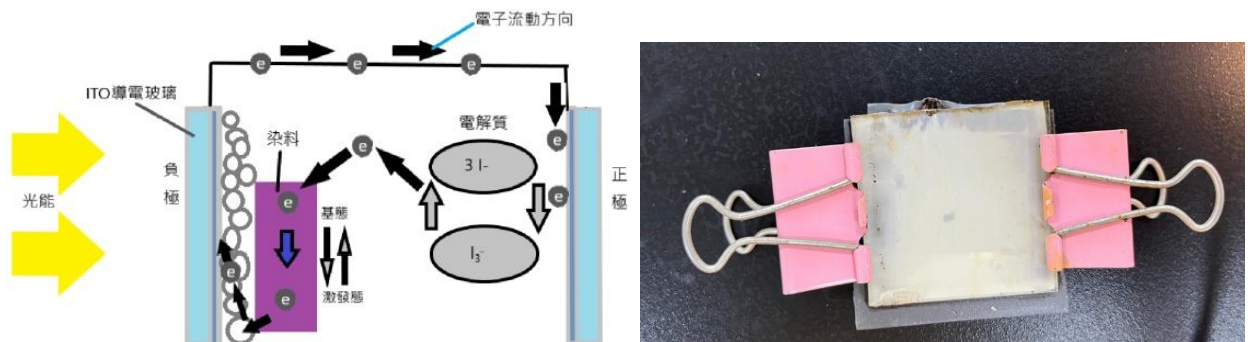


圖 1、研究動機-國中時期即有嘗試製備太陽能電池的實驗。

## 二、研究目的

- (一) 瞭解染料敏化太陽能電池 (DSSC) 的組成與產生電能之原理與機制。
- (二) 探討 DSSC 的各組成元件如對電極、電解質、染料對電池轉換效率的提升。
- (三) 探討 DSSC 的 ITO 材質以及奈米  $\text{TiO}_2$  層之製備方式對電池轉換效率的影響。
- (四) 嘗試利用添加實驗室自製之奈米銀到染料中來組裝一高效能之自製 DSSC。

## 三、文獻回顧

- (一) 染料敏化太陽能電池的各組成元件與 DSSC 產生電能之原理。

1. DSSC 之組成元件與其各元件之瞭解，電池組成結構如圖 2 (參考文獻 1)。

- (1) 工作電極亦是電池之負極 (-)：染料敏化太陽能電池通常由一對電極 (正極與負極) 組成，其中的負極即是一個透明的氧化錫導電玻璃電極，利用接受照光時用於收集電子意即電子輸出，而相對於另一對電極即是正極為電子輸入。
- (2) 對電極意即電池之正電極 (+)：通常是一個石墨電極板，用於收集電子該端相對於電池即是電子之輸入。當電池內部電荷從染料分子轉移到  $\text{TiO}_2$  微粒上時，電荷被轉移到石墨電極板上，而電荷由電池外部即負極通過外部電路傳遞到正極即可作功產生電力。
- (3) 電解液：電解液通常是一種離子溶液或有機溶液，用於產生氧化還原反應而傳遞電荷，當染料分子釋放出電子時，它們在電解液中移動，然後被工作電極收集。
- (4) 染料敏化層：染料敏化層由染料分子和二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 微粒組成，用於吸收太陽光線。染料分子被激發後，會釋放出電子而這些電子被轉移到  $\text{TiO}_2$  的微粒上，形成電荷，電荷再經由負極導電玻璃輸出到正極。

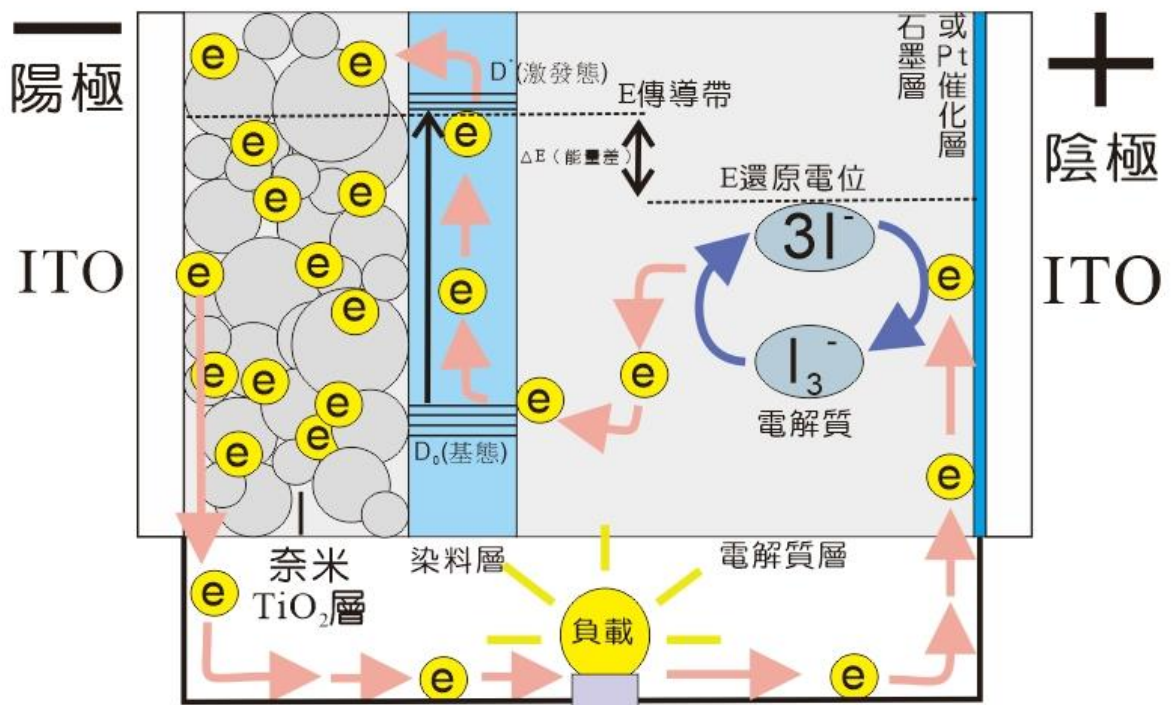


圖 2、染料敏化太陽能電池的結構與元件功用示意圖。

2. DSSC 產生電能之原理如圖 3 所示，當太陽光照射到透光負極之染料敏化層上時，染料分子被激發並釋放出電子，這些電子被轉移到  $\text{TiO}_2$  微粒上，形成電荷（如圖 3）。電荷在電解液中移動而通過外部電路傳遞電力，因此，染料敏化太陽能電池的原理是利用太陽光照射將光能轉換為可利用之電能（參考文獻 2）。

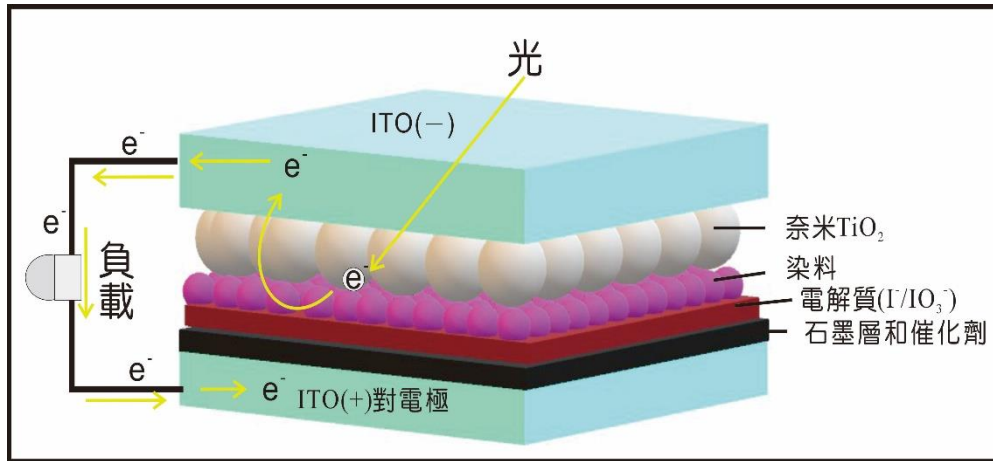


圖 3、染料敏化太陽能電池產生電力作用示意圖。

(二) 利用 DSSC 的輸出電壓-電流特性曲線來判定電池的轉換效率( $\eta$ )。

1. 染料敏化太陽能電池的輸出電壓-電流特性曲線 (I-V curve) 是評估其性能的一種方法如圖 4 (由參考文獻 3 整理) 該曲線描述了在不同負載電阻下，染料敏化太陽能電池輸出的電流和電壓之間的關係。
2. 以下針對太陽能電池的輸出電壓-電流特性曲線做說明。
  - (1) 開路電壓 ( $V_{oc}$ ): 開路電壓是在電路中未連接負載時的最大輸出電壓。這時電池的電流為零，因為電荷沒有任何負載可供釋放。
  - (2) 短路電流 ( $I_{sc}$ ): 短路電流是在電路中直接連接負載時的最大輸出電流。這時電池的電壓為零，因為所有的電荷都被直接釋放。
  - (3) 最大輸出電壓 ( $V_{max}$ ): 在  $V_{max}$  處，DSSC 的輸出功率最大 ( $P_{max}$ ，最大輸出電壓和最大輸出電流的乘積)，這是 DSSC 的最大效率處。因此， $V_{max}$  也可以用來評估 DSSC 的效率。
  - (4) 最大輸出電流 ( $I_{max}$ ):  $I_{max}$  代表的是 DSSC 所能夠輸出的最大電流，在 DSSC 中  $I_{max}$  通常出現在光照條件較強的情況下，而且通常伴隨著  $V_{oc}$  的下降。
  - (5) 填充因數 (FF): 填充因數是 DSSC 的關鍵性能參數之一。它是在最大輸出功率時，意即電池的最大輸出電壓和最大輸出電流的乘積與短路電流和開路電壓的乘積之比 [ $FF = (I_{max} \cdot V_{max}) / (I_{sc} \cdot V_{oc})$ ] 式(1)，填充因數越高，電池的性能越好。
  - (6) 轉換效率 ( $\eta$ ): 轉換效率  $\eta$  代表的是 DSSC 將光能轉化為電能的效率，轉換效率是一個重要的性能指標，轉換效率  $\eta$  越高，DSSC 就越能高效地將光能轉化為電能，轉換效率  $\eta$  是由其輸出功率與光照強度之比計算得出的。輸出功率是 DSSC 的電流和電壓的乘積，而光照強度是以標準太陽光照強度 (AM 1.5) 為基準的光照強度。因此，DSSC 的轉換效率可以表示為： $\eta = (\text{輸出功率} / \text{光照強度}) \times 100\%$  式(2)。DSSC 的轉換效率受到許多因素的影響，包括光敏染料的吸收光譜、電子傳輸、電

荷分離和集電等方面的效率等。

3. 染料敏化太陽能電池的輸出電壓-電流測量與電表接線方式如圖 5 (由參考文獻 4 及參考文獻 5 整理), DSSC 整個模組可以等效為一個電流源與一個二極體並聯, 其等效電路如圖 5 所示, 串聯電阻 ( $R_s$ ) 主要是由 DSSC 模組本身的體電阻、表面電阻、電極導體電阻和電極與 ITO 表面接觸電阻組成; 而並聯電阻 ( $R_p$ ) 主要是由 ITO 表面不整潔或是本身缺陷及電阻所造成的, 而根據克希荷夫定律可以得到 DSSC 電壓  $V$  與電流  $I$  的關係為如下式(3)、式(4)所示。

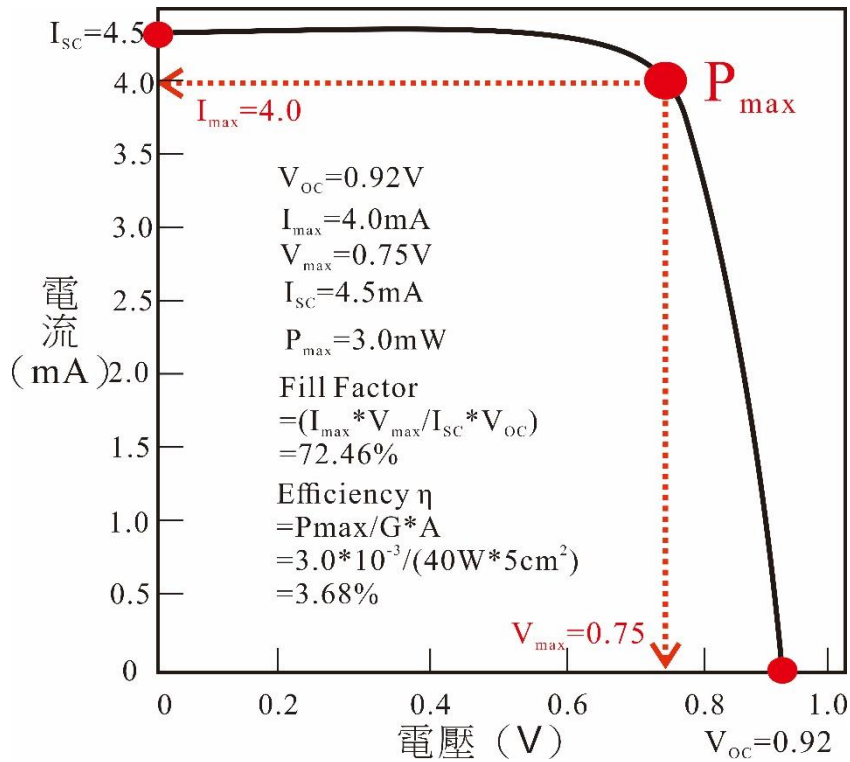


圖 4、染料敏化太陽能電池的電壓-電流曲線圖示說明。

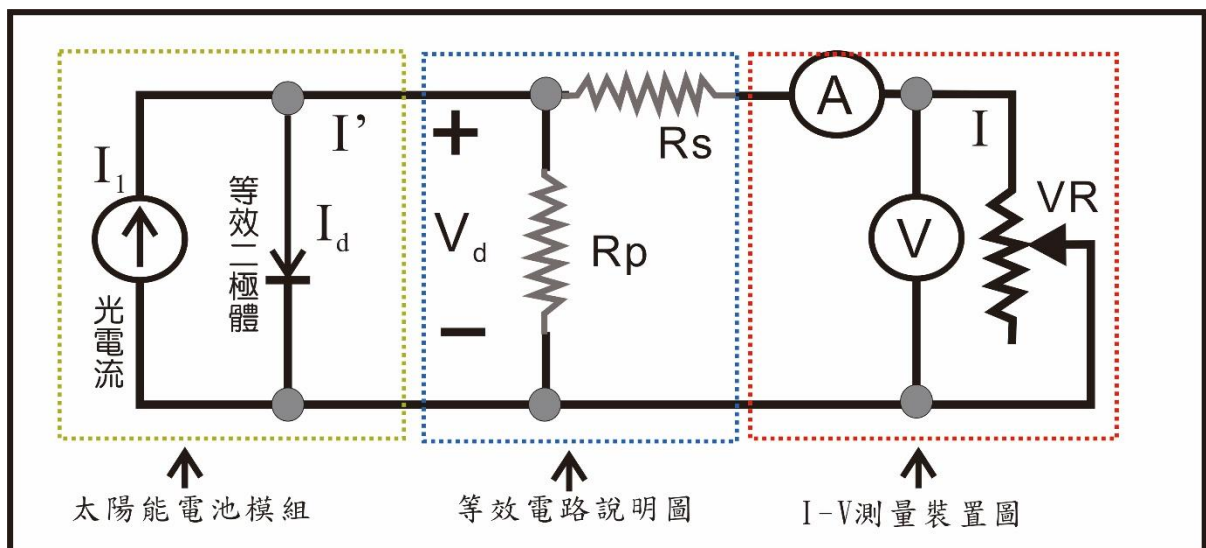


圖 5、染料敏化太陽能電池的電壓-電流測量裝置圖示。

$$I = I_1 - I_d - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad \text{式(3)}$$

$$I_d = I_0 \left\{ \exp \left[ \frac{V + IR_s}{n \frac{kT_c}{q}} \right] - 1 \right\} \quad \text{式(4)}$$

$I_1$ ：光電流

$I_d$ ：二極體電流

$I_0$ ：二極體逆向飽和電流

$I'$ ：DSSC 理論輸出電流

$R_s$ ：串聯電阻

$R_p$ ：並聯電阻

$N$ ：二極體之理想因數（1~2 之間）

$k$ ：波茲曼常數（ $k=1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ）

$T_c$ ：DSSC 溫度

$q$ ：電子帶電量（ $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ）

4. 依據上式(1)及(2)，故在相同照度光源照射下，因為材料本身的不同的  $R_p$  或  $R_s$ ，則如上圖 5 之 DSSC 的電壓-電流特性曲線就會有如圖 6 的變化（參考文獻 4）。

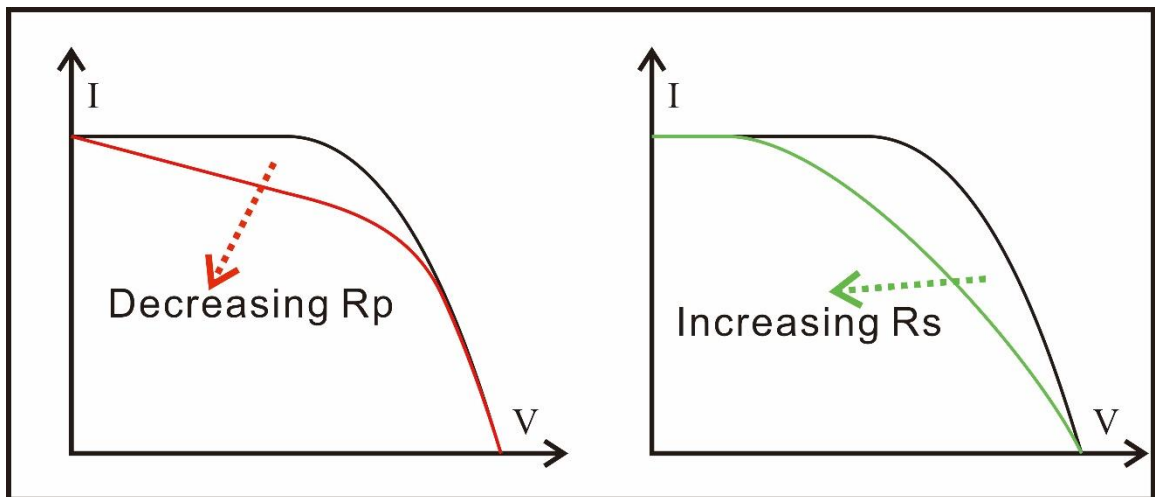


圖 6、DSSC 的電壓-電流特性曲線因為  $R_p$  或  $R_s$  的變化而改變趨勢。

(三) 利用電化學沉積法製備奈米二氧化鈦之原理（由參考文獻 6、7、8、9 整理）。

1. 電化學沉積法（Electrochemical Deposition）是利用電化學反應在電極表面沉積薄膜的一種方法。在製備奈米二氧化鈦時，可以利用電化學沉積法控制沉積過程中的溶液中  $\text{Ti}^{+4}$  離子的還原反應，使得其沉積在電極表面上形成奈米  $\text{TiO}_2$  薄膜。
2. 在電解沉積過程中，電流與電壓是兩個重要的物理參數，我們可以藉由通過測量電流與電壓的變化，可以瞭解電解沉積過程的動力學機制，Tafel 曲線是描述電解反應速率與電勢之間關係的曲線，可以用來解釋電解沉積過程中電流與電壓之間的關係。
3. 在電極附近之電極動力學，1905 年塔菲爾（Tafel）提出 Tafel 方程式（式 5），一個成功的電極電力學模型必須能解釋 Tafel 方程式，方程式看起來很複雜使用起來卻很方便且實用。

$$\eta = a + b \log i \quad (5)$$

$\eta$  : 電壓 (V), 即電極附近平衡電勢的偏離  $\eta = E - E_{eq}$

Tafel 常數  $a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_0$ ,  $b = \frac{-2.3RT}{\alpha nF}$ ,  $i$  : 電流、 $R$  : 常數、 $T$  : 絕對溫度、

$\alpha$  : 傳遞係數、 $i_0$  : 平衡時電流、 $n$  : 轉移電荷數、 $F$  : 法拉第常數

4. 我們可以依據 Tafel 方程式, 將  $\log i$  與  $\eta$  作圖得到 Tafel 曲線如圖 7, 在應用上這個曲線圖對於電極動力學是很有用的工具, 例如我們主要是在採取在陰極還原反應, 因此以陰極極化曲線來說, 在陰極以  $\log i$  與  $\eta$  作圖如得到一斜率之線段即是可知在該電壓區段有一主要擴散機制所主導。

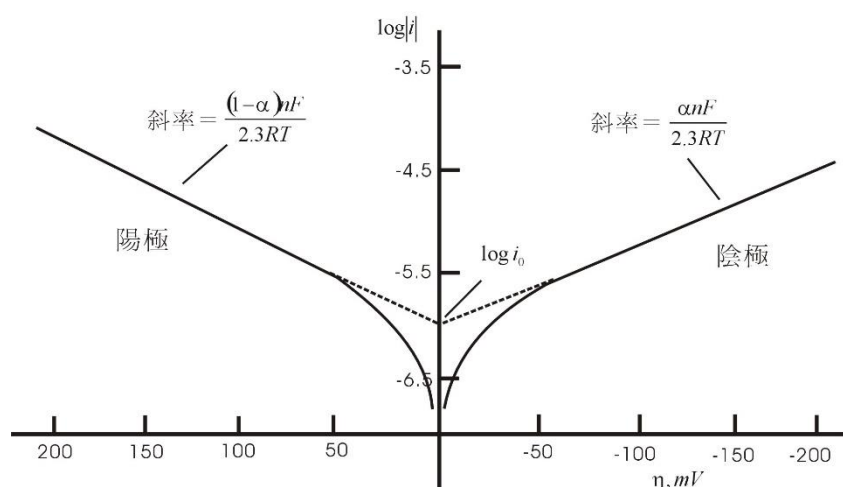


圖 7、電流－電壓的陽極與陰極的 Tafel 曲線說明示意圖。

5. Tafel 曲線通常包含兩個區域：陽極區和陰極區。在陰極區，電流與電壓之間的關係是線性的，斜率為電化學反應速率的倒數，在陽極區，電流與電壓之間的關係是非線性的，斜率為電化學反應速率的倒數，Tafel 曲線上的轉捩點稱為交點，交點的電位稱為極化電位，讓我們可以知道電極表面的活化程度和反應物的吸附程度。
6. 在電解沉積過程中，電流隨著電位的升高而增加，這是因為隨著電位的升高，陰極表面的還原反應速率增加，而陽極表面的氧化反應速率也增加。當電位達到一定值時，陰極表面的反應速率達到最大值，此時陰極區的 Tafel 曲線斜率最大，稱為交點。在交點之後，隨著電位的繼續升高，陰極區的 Tafel 曲線斜率開始降低，同時陽極區的 Tafel 曲線斜率也開始降低。
7. Tafel 曲線可以用來解釋電解沉積過程中電流與電壓之間的關係，說明理解電解沉積過程的動力學機制和反應速率的變化規律。
8. 電化學沉積法是一種通過控制溶液中金屬離子的還原反應在電極表面沉積薄膜的方法，可用於製備奈米二氧化鈦薄膜，這種方法具有製備簡單、控制好、適用於大面積製備等優點。
9. 目前已經知道可以電化學方法成功將利用四氯化鈦的乙醇溶液在鉑上進行電解沉積製備二氧化鈦薄膜(圖 8)，其主要要不同合適電位下有如下之化學反應式(6)~式

(9)生成，合適的電解沉積電位約在 1.0V~1.5V(region II)之間可有利於  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  之生成，而在烘箱 400~450°C 可轉化為奈米級  $\text{TiO}_2$  薄膜，但是超過 500°C 則容易由銳鈦礦轉為金紅石晶相(表 1：參考文獻 10 整理)。

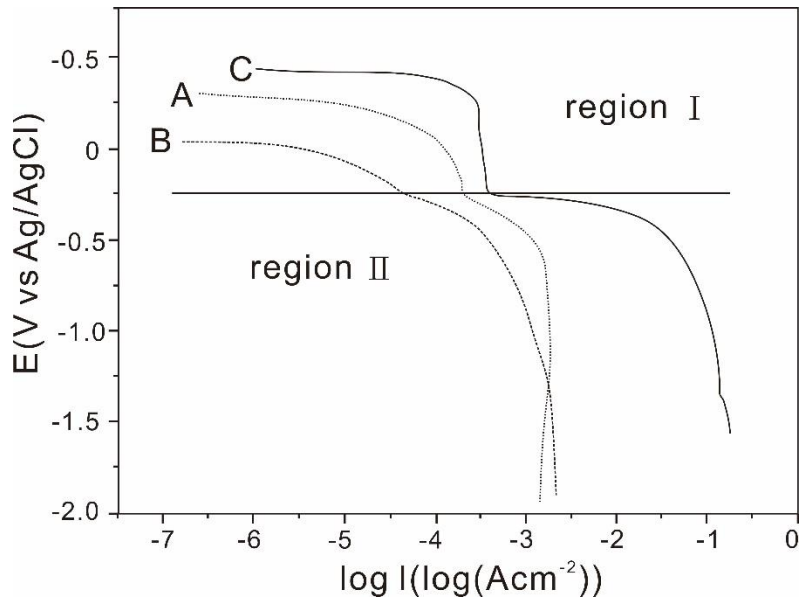
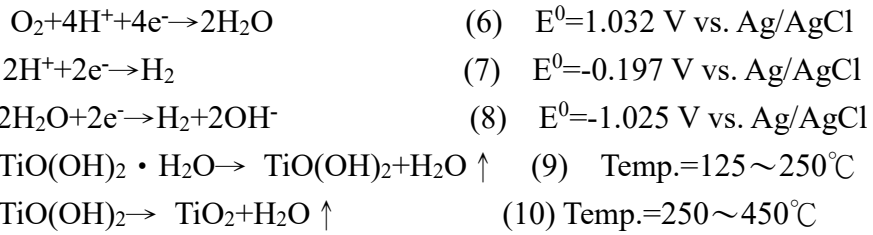
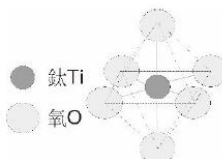
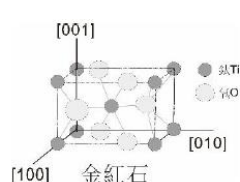


圖 8、Pt 在 0.1 M  $\text{TiCl}_4$  乙醇溶液中的陰極極化曲線，分別為通入空氣的情況(curve A)、通入  $\text{N}_2$  的情況(curve B)和在 HCl 水溶液中的情況(curve C)。

表 1、 $\text{TiO}_2$  晶相的物理性質比較。

性質 \ 二氧化鈦	銳鈦礦 (Anatase)	金紅石 (Rutile)
晶體結構	正方晶系 	正方晶系 
能量間隙(eV)	3.2	3.0
吸收波長 (nm)	384	411
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.79	4.13
晶格常數 a、b (埃)	a=b=3.78	a=b=4.58
晶格常數 c (埃)	c=9.49	c=2.95
折射率	2.52	2.71
硬度	5.5-6.0	6.0-7.0
熔點 (K)	1073K 轉為金紅石	2131K
介電常數	31	114



## 貳、研究設備與器材

- 一、實驗器材與藥品：導電玻璃(ITO)、滴管、恆電位儀(EC301)、抽風櫃、燒杯量筒、保鮮膜、高溫爐、熱風循環烘箱、鑷子、鱷魚夾、橡皮塞、各式藥品、噴燈、研鉢、焊槍、石蠟膜、刮刀、玻璃切割刀、鹵素燈、染料、石墨粉、長尾夾。
- 二、儀器設備：ps-2600 光譜儀、恆電位儀(EC-301)、超音波震盪機、高溫爐。
- 三、測量工具儀器：電子天平、數字型萬用電表、PH 計、游標卡尺 (表 2)。

表 2、部分實驗器材、藥品及設備一覽表。

實圖				
說明	秤取重量	乾燥	測光譜	拍攝光譜圖
名稱	數位天平	高溫烘箱	PASCO 主機	PS-2600
實圖				
說明	測量酸鹼值	測量電壓電流值	磁石攪拌機	熱泵法製銀
名稱	pH 計	萬用電錶	攪拌混合	高壓釜
實圖				
說明	製備奈米銀	熱泵法製奈米銀	超音波振盪器	製作染料
名稱	硝酸銀	聚乙烯吡咯烷酮	洗淨震盪	色素
實圖				
說明	電子元件	製備工作電極	測量大小	界面活性劑
名稱	可變電阻	25 nmTiO <sub>2</sub>	游標卡尺	聚乙二醇

## 參、研究過程與方法

### 一、探討主題與實驗流程：

我們確立要探討染料敏化太陽能電池（DSSC, Dye Sensitized Solar Cell）這個研究主題之後，便開始著手蒐集關於 DSSC 的相關研究資料，尤其是關於 DSSC 的組成元件、發電原理以及如何知道是一個好的 DSSC 意即轉換效率的測量，根據此次最重要之研究目的與所欲探討之問題，我們設計實驗步驟與流程圖（圖 9）如下：

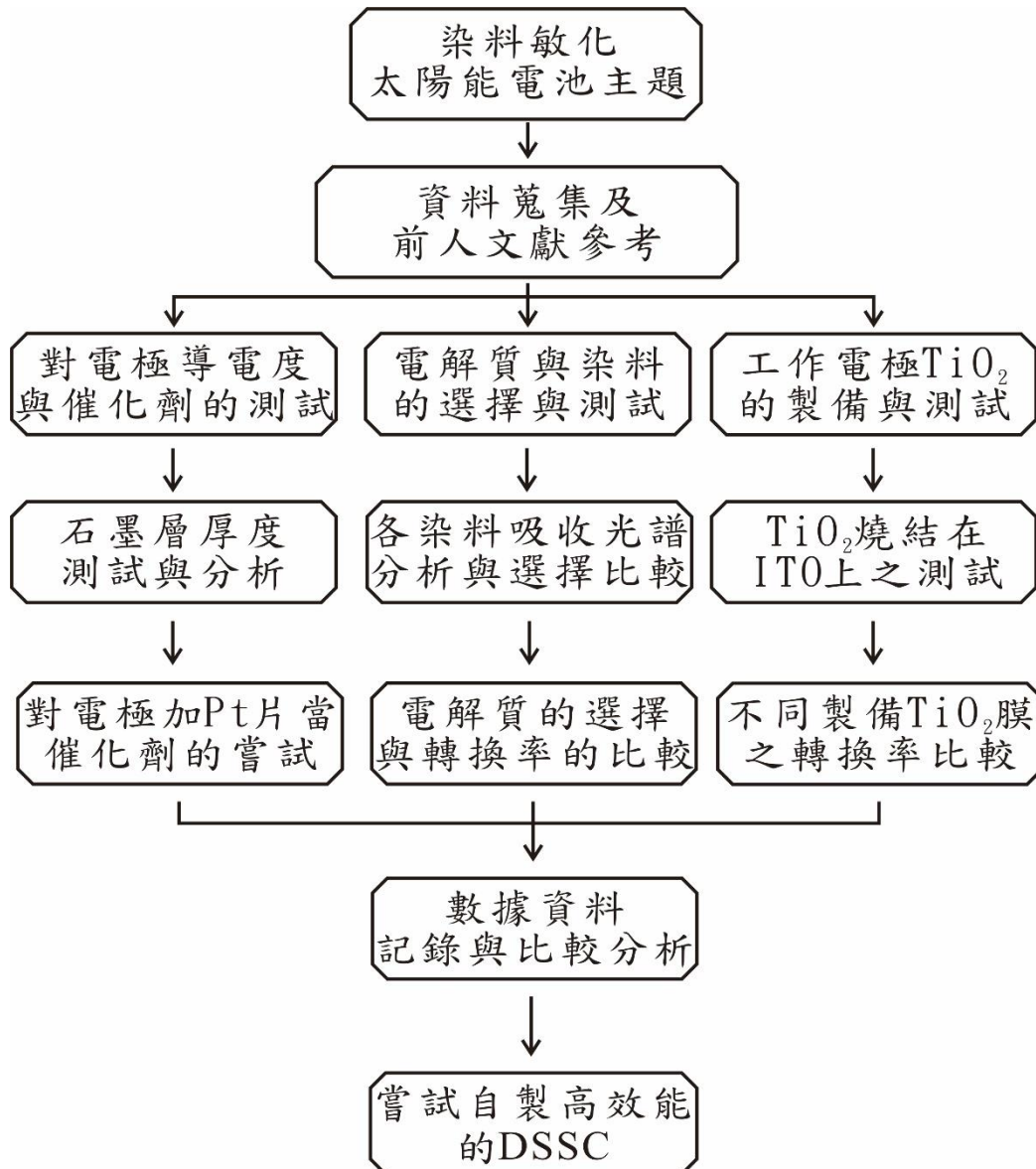


圖 9、實驗流程圖。

## 二、 DSSC 對電極意即正極石墨層之探究實驗。

(一)利用純 ITO、鉛筆與有添加石墨的比較。

1. 一開始想先使用純 ITO 來當太陽能電池的正極，而參考資料也有人利用鉛筆塗抹的來當正極故我們先將一片空白對組 ITO 玻璃與使用 2B 鉛筆塗抹上 ITO 做比對。
2. 將空白對照組與利用鉛筆石墨塗抹分別測量電阻值。
3. 接著我們先利用鉛筆想畫在 ITO 的導電面使其成為我們太陽能電池的正極,結果發現鉛筆無法塗抹上去而改用石墨導電膠

(二)將石墨導電膠以四面濕膜製備器（標準刮刀）塗抹法來比較石墨厚度差異（圖 10）。

1. 先試用參考資料所述的玻棒、水彩筆嘗試塗抹石墨膠到 ITO 導電玻璃上，結果顯示石墨膜很難均一平整，因此改採四面濕膜製備器在導電玻璃上塗抹製備石墨膠膜。
2. 利用不同塗抹厚度（5um、20um、250um 及 400um）之刮刀製備正極石墨層。
3. 重複上述步驟嘗試將過篩網之 400 目及 800 目碳粉加入到 5um 厚度之石墨層。
4. 將上述塗抹完成有石墨膠之正極試片放入 50°C 烘箱半小時後，測量其電阻值。

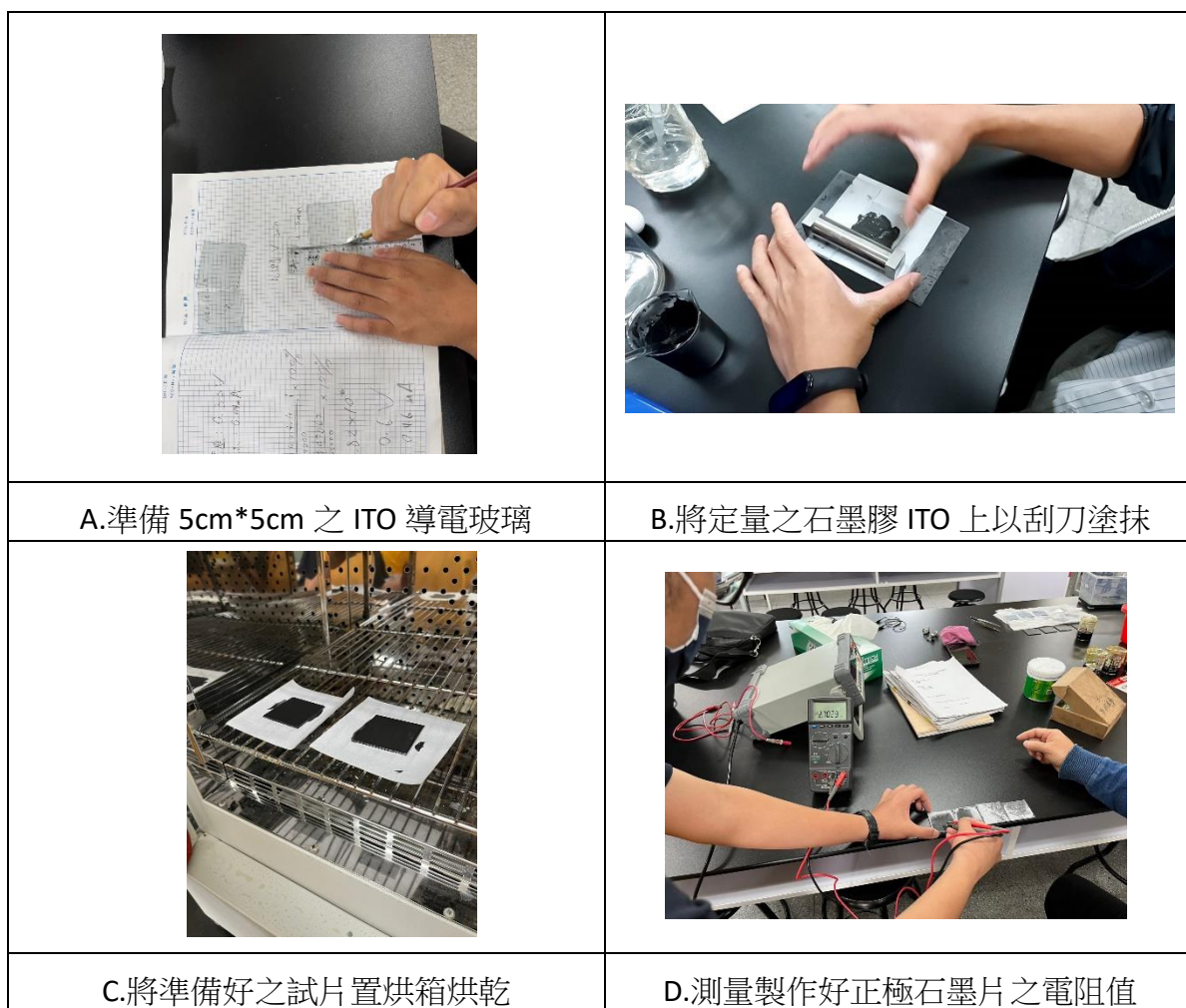


圖 10、將石墨導電膠以刮刀塗抹法來比較正極石墨厚度與電阻值實驗圖示。

### 三、 DSSC 電解質與染料的實驗與探究。

#### (一)DSSC 電解質 ( $I^-/IO_3^-$ ) 的比例與測試。

1. 我們是先選用  $I^-$  與  $IO_3^-$  來當作之 DSSC 之電解質，調配出 0.25M、0.5M、0.75M、1M 四種不同濃度的電解質。
2. 先使用電子天平量取 0.9g 的  $KIO_3$ ，再加入 25ml 的蒸餾水；再量取 8 g 的 KI 加入含有 0.9g 的  $KIO_3$  的 25ml 水溶液中，燒杯中滴入大約 40 滴的濃鹽酸(1M)，邊滴鹽酸邊攪拌，攪拌完成後再加水至 50ml，即可調出 0.25M 的  $I^-/IO_3^-$  電解液。
3. 接下來依據上述步驟 2，將 0.9g 的  $KIO_3$  改成 1.8g、2.7g、3.6g，將 KI 改成 17g、26g、34g，即可依序分別調成 0.5M、0.75M、1M 的  $I^-/IO_3^-$  電解液。
4. 為了找出哪種濃度對轉換最佳，所以選用  $TiO_2$  為 10um 厚的 ITO 為負極和塗 5um 厚含有 400 目碳粉的石墨膠為正極當作控制變因，來準備進行量測 I-V。
5. 量測 I-V 前先將電解液滴到負極上，並且全部覆蓋，再貼上  $\Gamma$  字型的石蠟膜，接者蓋上正極 ITO 並錯開，然後使用長尾夾夾住太陽能電池兩邊讓 DSSC 正負極緊密但是又不能接觸到，然後再用鱷魚夾夾住錯開的兩端亦即正負極(圖 11)。

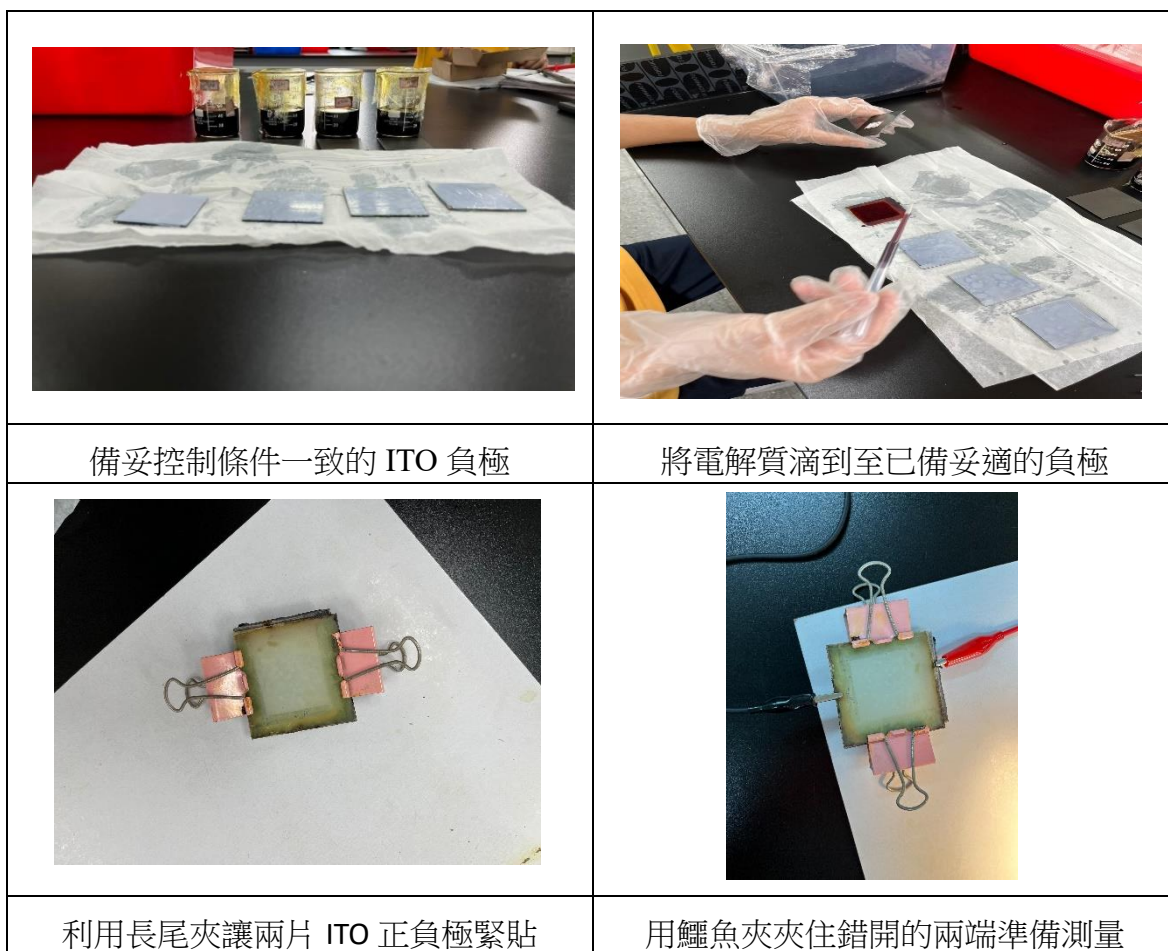


圖 11、電解質不同濃度的 DSSC 實驗組裝過程及實驗圖示。

6. 實際測量自己組裝好的 DSSC 之 I-V 值：

- (1) 要量測 DSSC 之電流-電壓特性曲線，我們先利用木頭當支架來架設好一發光功率為  $40\text{W}/\text{m}^2$  的鹵素燈泡充當太陽光源。
- (2) 將上述步驟 5 準備好之 DSSC 模組放置在鹵素燈泡光源下固定位置。
- (3) 將萬用電表及三用電表依照如圖 12 所示連接完成，電壓測量與 DSSC 並聯連接，而電流則與線路串聯連接。
- (4) 如圖可變電阻(VR)為負載電器，先將 VR 旋鈕轉至末端以產生最大阻抗如此可由電壓表中讀取  $V_{oc}$ ，再將 VR 旋鈕轉至另一末端以產生最小阻抗，如此獲得  $I_{sc}$ ，接著，緩慢地往左旋轉旋鈕慢慢加大電阻值，分別同時讀取電流及電壓值並記錄。
- (5) 再依據所記錄之數據填入 EXCEL 表中分析並做圖得到 I-V 特性圖，再由圖中估計  $I_{max}$  與  $V_{max}$ 。
- (6) 最後依據如後之公式算出填充因子與轉換效率評估 DSSC 之效能。

填充因子 $[FF= (I_{max} * V_{max}) / (I_{sc} * V_{oc}) ] \rightarrow$  式(1),而巳知  $P_{max}= I_{max} * V_{max}$

效率因子  $\eta = (\text{輸出功率}/\text{光照強度}) \times 100\% = \frac{P_{max}(mW)}{P(KW/m^2)S(cm^2)} \times 100\% \rightarrow$  式(2)


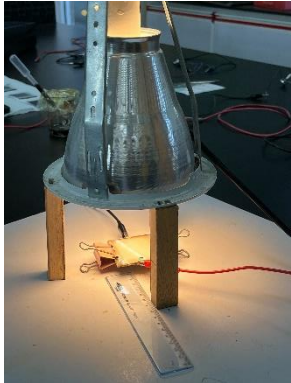
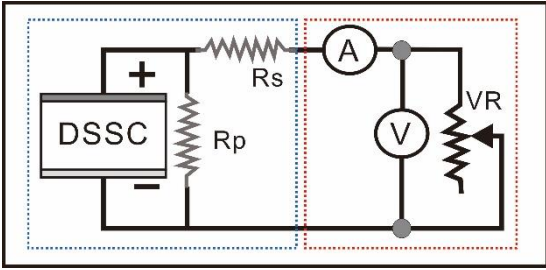
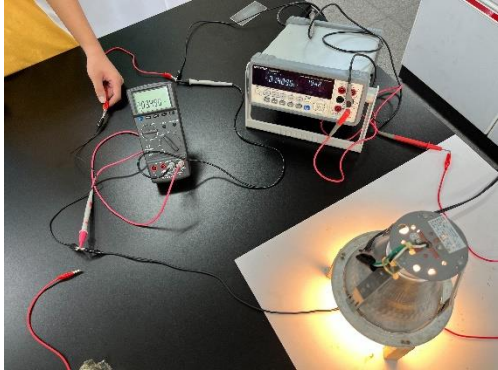
	
<p>自製鹵素燈泡座充當太陽光源</p>	<p>將 DSSC 模組放置在燈泡座下固定位置</p>
	
<p>電表測量線路組裝示意圖</p>	<p>實際測量 DSSC 電子線路照片</p>

圖 12、DSSC 模組測量 I-V 特性曲線實驗圖示。

## (二) 染料的选择与实验探究。

1. 先选择实验室用常用之色素：分别是红麴色素、蘿蔔紅、紫甘薯、梔子粉紅、梔子黃、梔子綠、梔子紅、梔子藍、梔子紫及食用色素紫色（圖 13）。
2. 取 1g 的染料加入 20ml 的水，接著倒入燒杯中攪拌全溶後，取 10ml 的染料溶液，然後用 50ml 的水去稀釋，稀釋完的溶液使用滴管滴進光譜比色管中進行分析，比較各色素之可見光之吸收波長以及吸收強度。

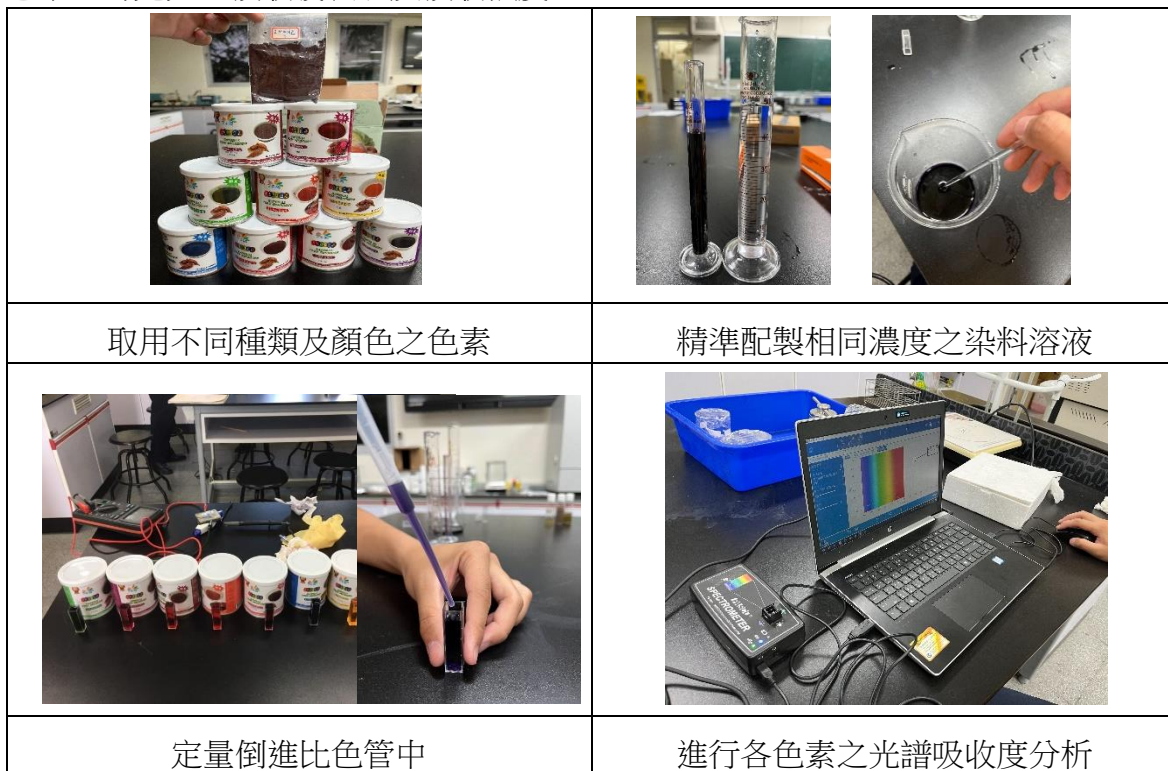


圖 13、DSSC 染料的选择与光谱分析实验探究步骤。

## 四、DSSC 工作電極 TiO<sub>2</sub> 的製備與探究。

(一) 依據參考文獻知道 ITO 導電玻璃的導電度會受溫度影響，因此我們決定讓玻璃在高溫爐上各溫度停留 30 分鐘，然後測其電阻值。

1. 將 10cm\*10cm 的 ITO 玻璃，切成 1cm\*2.5cm 的各小塊玻璃。
2. 先進超音波震盪以蒸餾水清洗 10 分鐘。
3. 放置高溫烘箱設定不同之溫度條件環境（50 度、100 度、150 度、200 度、250 度、300 度、350 度、400 度、450 度及 500 度），在烘箱內烘烤 30 分鐘。
4. 待冷卻後取出小塊 ITO 玻璃試片，測量其導電面之電阻值。

(二) 以四面濕膜之刮刀塗佈器比較奈米 TiO<sub>2</sub> 不同厚度之 DSSC 效率。

1. 欲探討 TiO<sub>2</sub> 薄膜在導電玻璃上的厚度對轉換率影響，並且找出最好的薄膜厚度條件。我們取厚度為 5um、10um、15um 及 25um 的四面刮刀，來塗抹粒徑 25nm 與 30nm 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，並以其製備 DSSC 再測量其 I-V 特性來比較 FF 及轉換率。

2. 操縱變因為  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度，分別為 5 微米、10 微米、15 微米及 25 微米。
3. 制變因： $\text{TiO}_2$  粒徑為 30nm 粒子，正極為 5 微米厚的石墨炭膠加 400 目碳粉，電解質為 0.5M 之  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$ 、染料為色素梔子紫、梔子綠及梔子藍混合，工作電極浸泡 24 小時。
4. 首先將塗抹  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度之 ITO 工作電極，放入高溫爐依據如圖 14 之升溫曲線烘烤製備工作電極(負極)。
5. 將烘烤完的工作電極放入調配好的染劑中，用保鮮膜密封靜置 24 小時。
6. 後將電解液滴到工作電極上，再貼上  $\Pi$  字型的石蠟膜，接者蓋上負極並錯開，同上 DSSC 標準封裝程序以及 I-V 測量步驟並記錄結果。

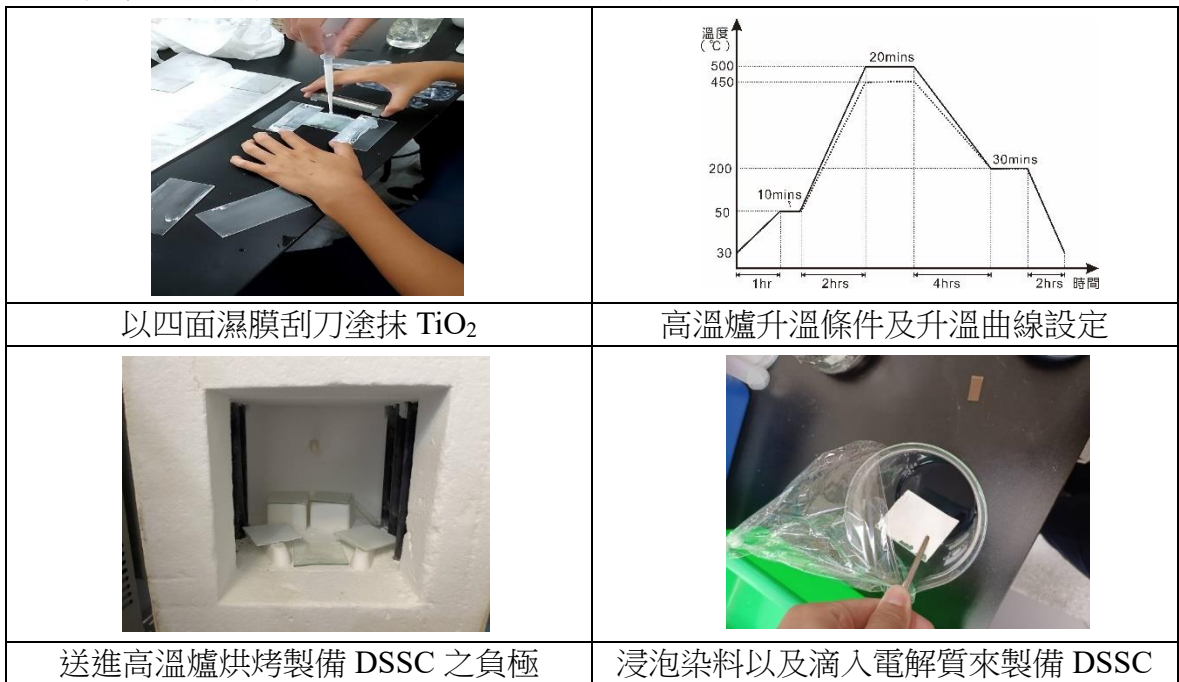


圖 14、DSSC 模組負極之  $\text{TiO}_2$  膜製作及實驗步驟圖示。

(三)呈上步驟(二)，欲探討  $\text{TiO}_2$  粒徑對 DSSC 效率之影響，另取實驗室一般試藥級  $\text{TiO}_2$ 、25nm  $\text{TiO}_2$  及 30nm  $\text{TiO}_2$  來嘗試比較。故控制變因為而負極上二氧化鈦膜之粒徑大小，其餘控制變因皆與上述步驟(二)相同。

(四)利用恆電位儀 EC-301 電解沉積奈米  $\text{TiO}_2$  膜之比較與嘗試。

1. 製備  $\text{Ti}(\text{Cl})_4$  電解先趨物，首先取  $\text{Ti}(\text{Cl})_4$  5 ml 加入純乙醇 400 ml 中，再利用 HCl 調 pH 值至 2.0 左右。
2. 先以 Pt 當作工作電極先以 LSV 之方式找出合適的電解沉積電位 (圖 15)。
3. 再將 Pt 換成 ITO 導電玻璃為工作電極以合適之電解沉積電位沉積 2 小時。
4. 獲得  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  沉積在 ITO 導電玻璃上，在高溫爐中烘烤成奈米  $\text{TiO}_2$  膜。
5. 在依據如上步驟(二) $\text{TiO}_2$  膜之製作程序，控制其它所有變因，只操縱改變  $\text{TiO}_2$  膜之形成變因，組裝完成 DSSC，測量其 DSSC 之電壓及電流值，計算填充因數(FF)以及轉換率( $\eta$ )並比較之。


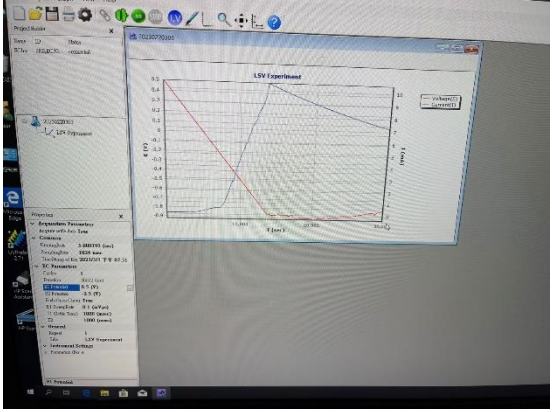
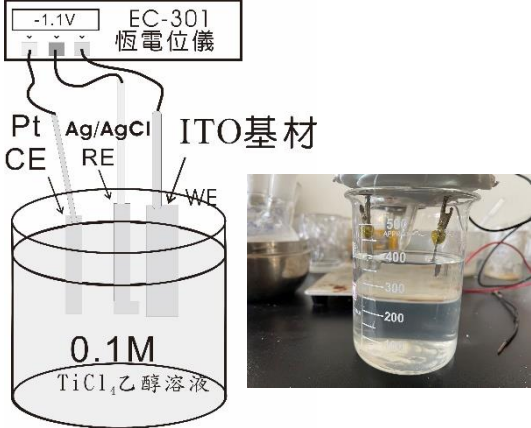
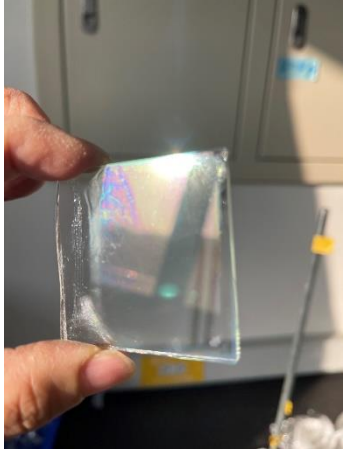
	
<p>電解沉積條件設定與測試</p>	<p>電解沉積程式控制與紀錄</p>
	
<p>恆電位儀三電極裝置示意</p>	<p>製備 <math>\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> 膜在 ITO 上</p>

圖 15、以電解沉積法製備 DSSC 模組負極之  $\text{TiO}_2$  膜實驗圖示。

### 五、 利用實驗室自製之奈米銀之添加到染料中來自製一高效能 DSSC。

- (一)利用上述步驟三與四之實驗結果，設計一結合合適 DSSC 正極石墨製備方式與厚度、電解質之最佳比例及濃度、最適合之色素染料以及最佳之負極奈米  $\text{TiO}_2$  膜製備方式及厚度，我們以自己實驗室所製備之奈米銀粒子添加到染料中，藉以提高光吸收、增強電荷轉移及抗氧化來提高 DSSC 的光吸收率與穩定性，從而增強 DSSC 的性能。
- (二)利用熱泵法製備奈米銀粒子並將奈米銀添加入到染料之實驗步驟（圖 16）。
  1. 依據我們社團實驗室利用熱泵法製備奈米銀之最佳條件來製備奈米銀粒子。
  2. 取 0.1M 的硝酸銀水溶液備用(溶液 A)，秤量 5g PVP(聚乙烯吡咯烷酮)，再加 100ml 蒸餾水，以 85 度攪拌直到溶解，配置成 100ml 水含 1.5g PVP 水溶液(溶液 B)，再配置 0.005M NaCl 水溶液備用(溶液 C)。
  3. 取上述溶液 A、溶液 B 及溶液 C 體積比為 4.8:12:1.2 進行混合，並放進高壓釜內襯鐵氟龍容器裡。
  4. 把高壓釜放烘箱內以 130 °C 加熱 2.5 小時後關閉烘箱退溫至室溫。
  5. 製備完成的奈米銀，以 ps2600 光譜機進行檢測判定奈米銀之粒子大小。



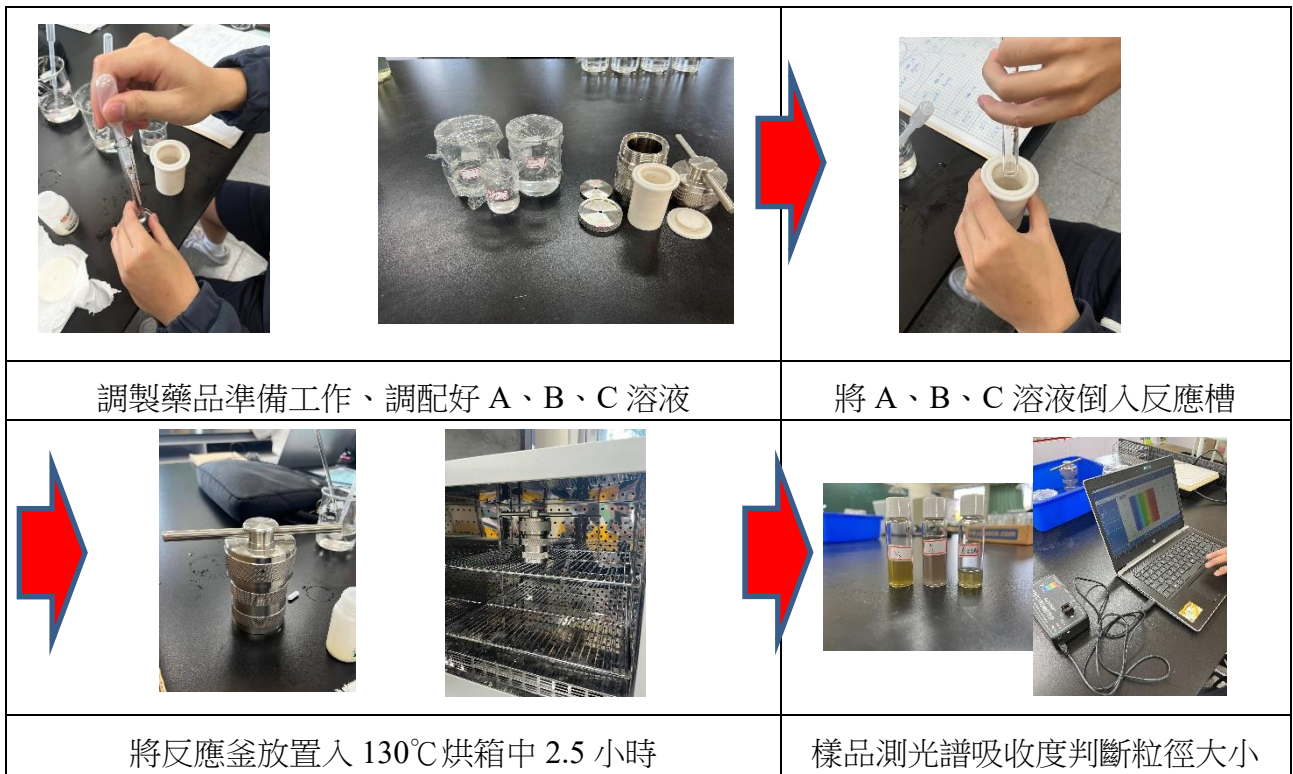


圖 16、實驗室利用熱泵法製備奈米銀之實驗步驟。

(三)將上述在高壓釜內襯鐵氟龍容器內所製備完成奈米銀粒子添分別依據 0ml、2ml、4ml、6ml 以及 8ml 加入到 60ml 之梔子紫、梔子藍及梔子綠混合染料溶液中，先測其光譜吸收度看看是否可以增加吸收度。

(四)再將上述步驟之奈米銀粒子之最佳添加量之混合染料，組裝到控制變因一致之 DSSC 中，分別測試其填充因數與轉換率並比較之。

## 肆、研究結果

一、 DSSC 對電極(正極)石墨層之實驗探究結果。

(一)以鉛筆塗抹在 ITO 導電玻璃上之結果與討論。

1. 圖 17 中可知鉛筆石墨粉與導電玻璃附著力不佳，因此需要另尋辦法。

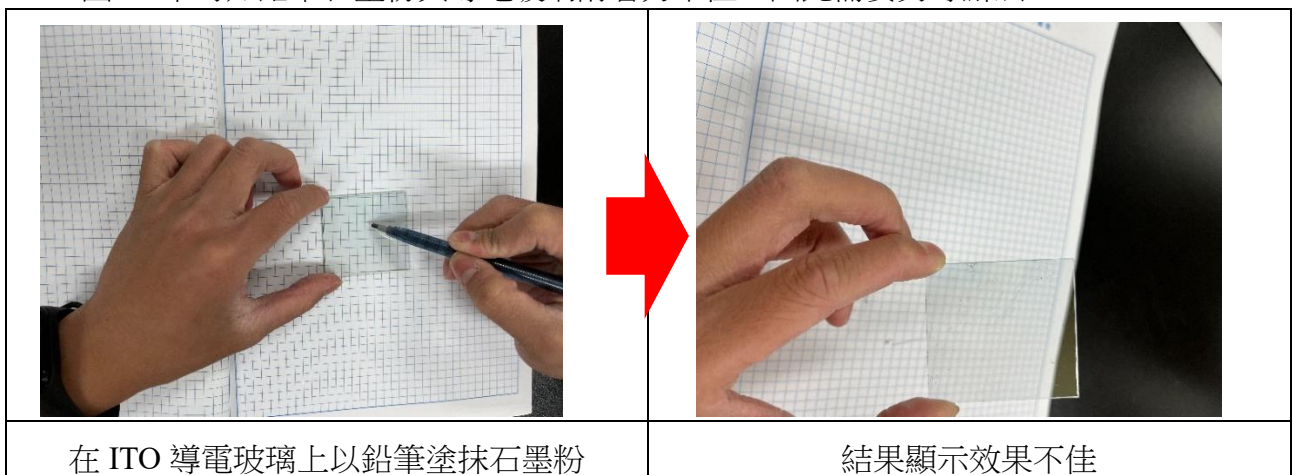


圖 17、鉛筆塗層實作圖。

(二)利用刮刀塗抹石墨膠之方式結果與比較。

1. 石墨塗抹層如圖 18 所示，與 ITO 結合力非常好。
2. 比較其導電度意即電阻值比較如圖 19 所示，顯示對電極之石墨層越厚後越好，而當 250um 與 400um 電阻值差異也已經不大，故爾後即取 250~400um 來使用。

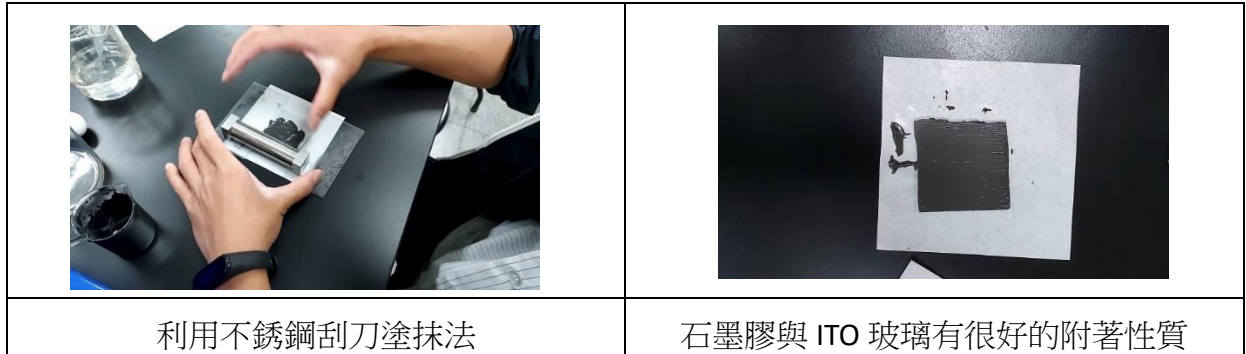


圖 18、對電極之石墨刮刀法成功塗層圖示說明。

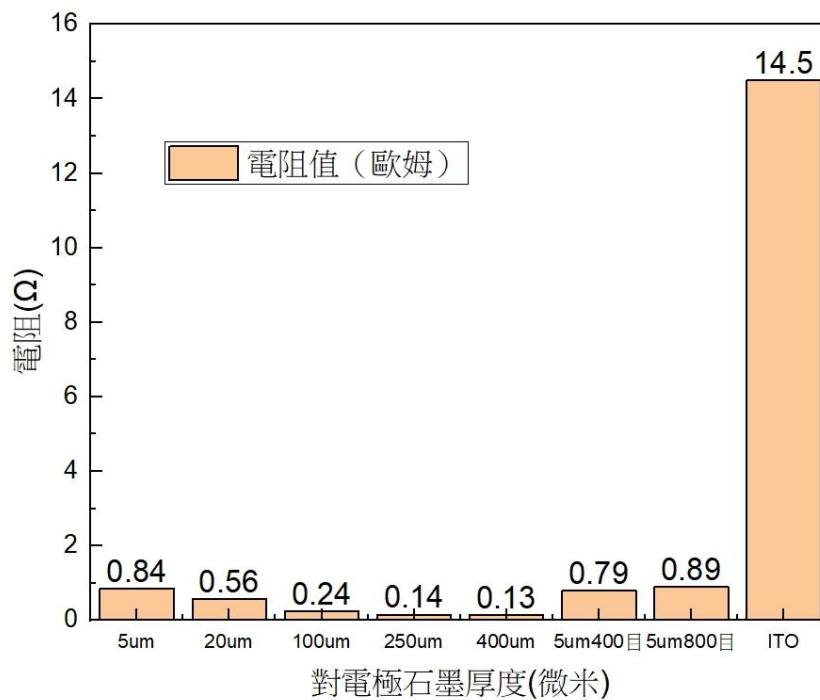


圖 19、對電極之不同石墨厚度與電阻值之比較圖。

二、 DSSC 電解質與染料的實驗與探究比較之結果。

(一)電解質  $I^-/IO_3^-$  不同濃度比較的實驗結果。

1. 不同濃度之 V-I 曲線紀錄實驗結果如圖 20 所示。將所紀錄之  $I_{max}$ 、 $V_{max}$  與  $I_{sc}$ 、 $V_{oc}$  代入填充因數公式(1)，可以得到不同濃度電解質之填充因數比較如圖 21，可知濃度為 0.5M 時，電池效能較佳。
2. 將紀錄之  $I_{max}$  與  $V_{max}$  也就是功率最大值以及我們所使用之鹵素燈泡功率 40 W/m<sup>2</sup> 以及 ITO 玻璃面積 5 cm<sup>2</sup> 代入轉換率公式(2)，可以比較得到轉換率大小比較如圖 22，可知濃度大約取 0.5M 為最佳。

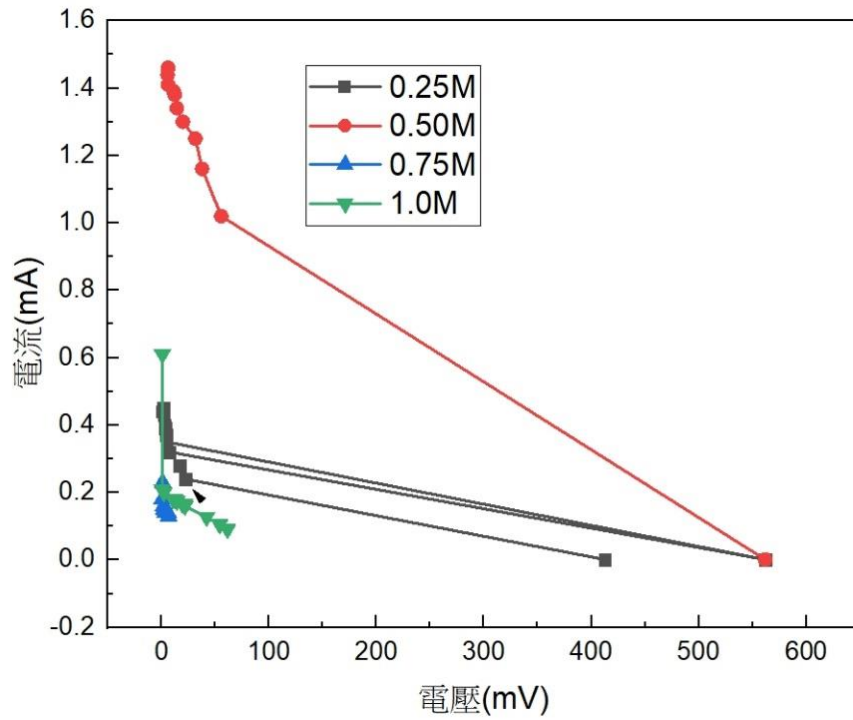


圖 20、電解質  $I^-/IO_3^-$  不同濃度其電壓電流曲線紀錄比較的實驗結果。

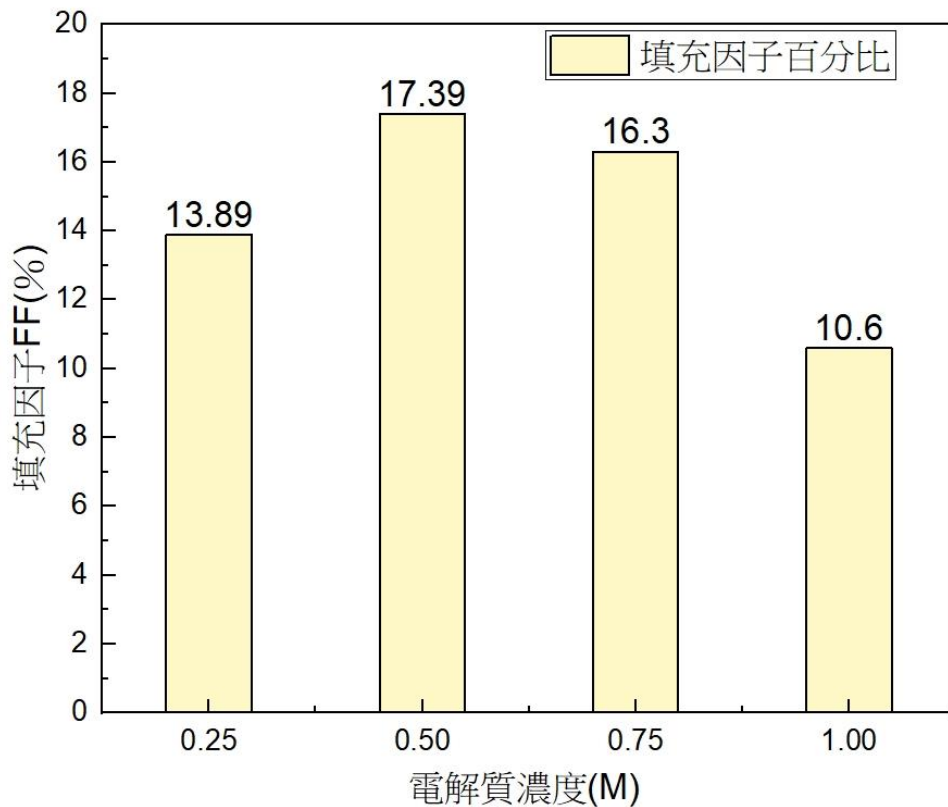


圖 21、電解質  $I^-/IO_3^-$  不同濃度其填充因數比較結果。

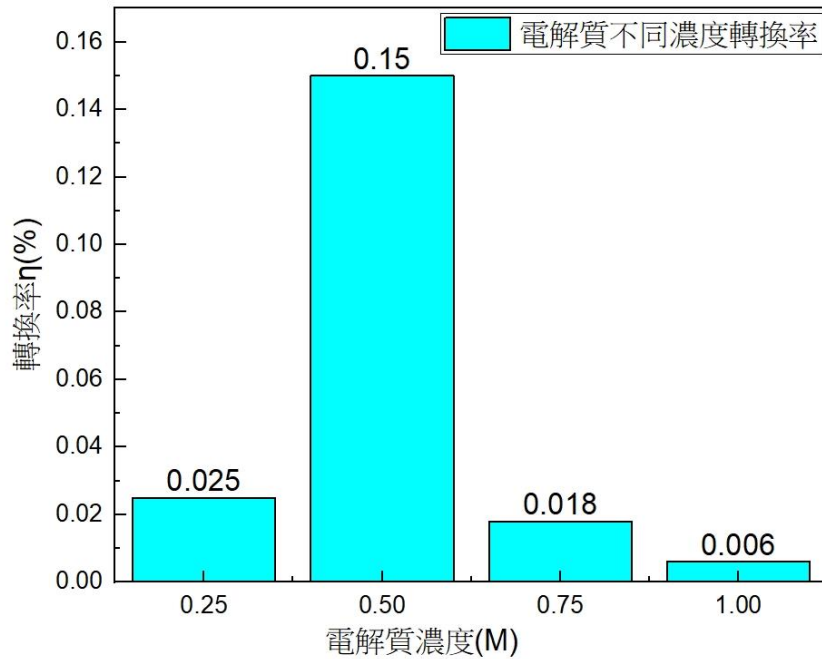


圖 22、電解質  $I^-/IO_3^-$  不同濃度其 DSSC 轉換率  $\eta$  的比較。

(二) 染料的选择與實驗探究結果。

1. 將各染料的吸收光譜分析如圖 23，可知不同色素來源所造成之吸收波段略有不同。
2. 而選擇實驗室中常購買之實用梔子色素之吸收光譜如圖 24，也可看到同樣為梔子色素但是不同顏色則相對應的吸收波段略有不同。
3. 為了增加太陽光可見光光譜各波長段的吸收，將梔子紫、梔子綠以及梔子藍等三色素以 1 : 1 : 1 之比例混合來當作 DSSC 的染料之用（如圖 25），可見吸收波段範圍變廣且吸收強度增強許多。

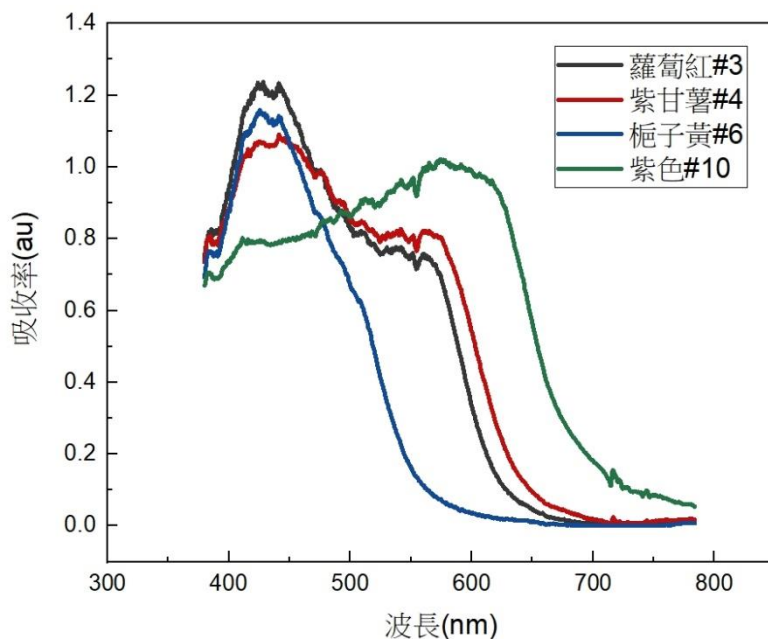


圖 23、不同材料之色素其可見光吸收波段的比較。

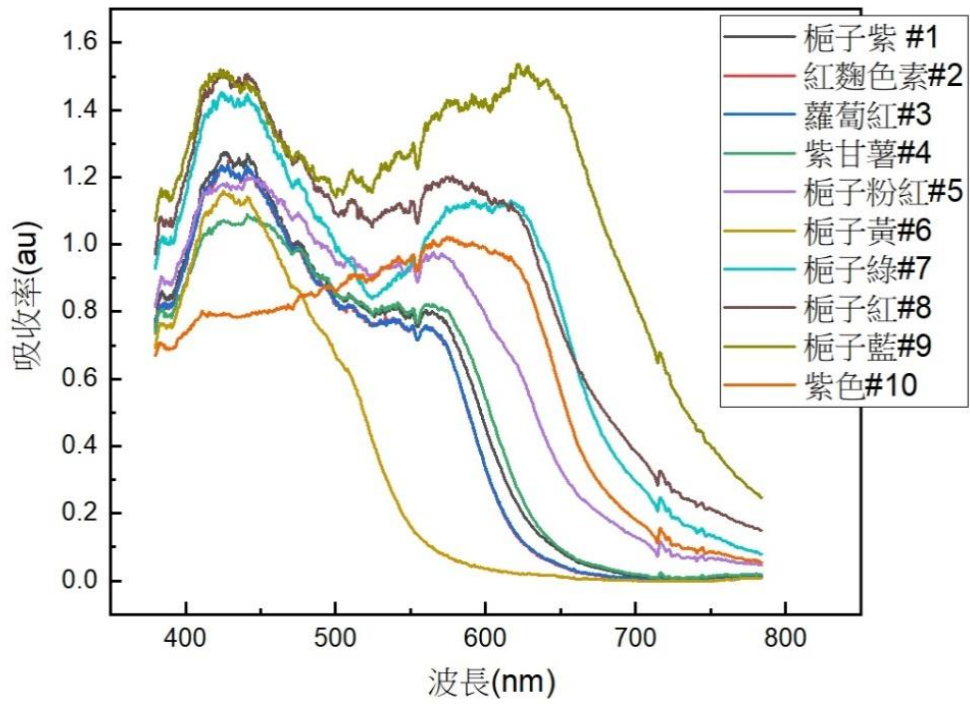


圖 24、同為梔子色素但是顏色不同之吸收可見光光譜波段。

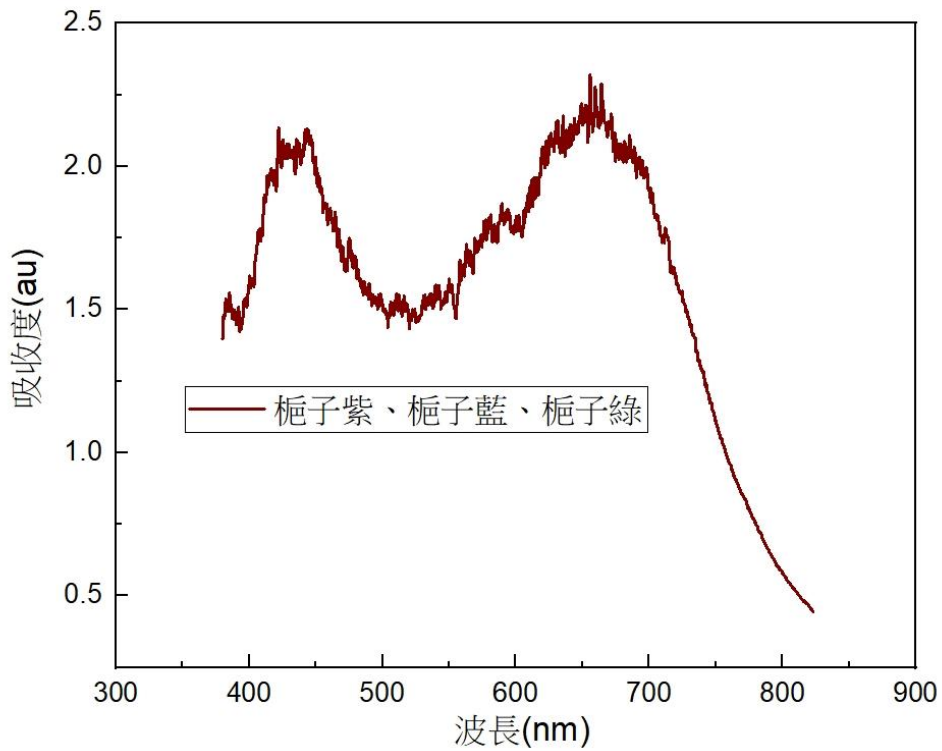


圖 25、將梔子紫、梔子藍與梔子綠三色素混合之增強吸收波段光譜結果。

### 三、 DSSC 工作電極（電池負極）之 $\text{TiO}_2$ 的製備與探究結果。

(一)針對 ITO 導電玻璃其不同溫度烘烤溫度下其導電度即電阻值之結果。

1. 其比較結果如圖 26 所示，可發現在  $300^\circ\text{C}$  以下時，電阻值變化不大，而  $350^\circ\text{C}$  以上時電阻逐步上升，當到達高溫如  $500^\circ\text{C}$  時，則電阻時會升高許多。
2. 因此如果使用刮刀塗抹法，奈米二氧化鈦之烘烤溫度我們將限制在  $450^\circ\text{C}$  左右。

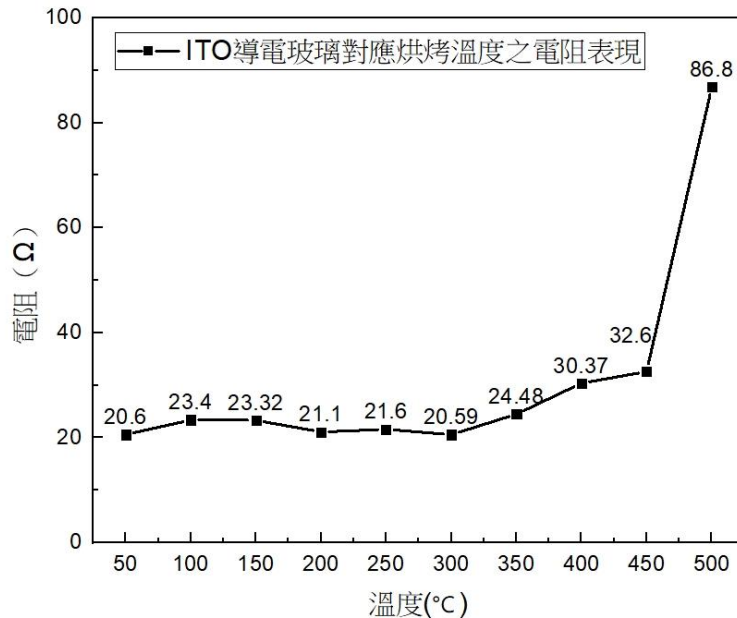


圖 26、ITO 導電玻璃與烘箱溫度設定之電阻值相關變化比較。

(二)粒徑 30nm 的  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度實驗結果。

1. 30nm  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度不同來成為 DSSC 負極材料所測之電壓-電流特性曲線如圖 27。
2. 將曲線中所得之相關參數一樣仿照上述電解質結果討論之方法代入公式(1)及(2)可以得到填充因子以及轉換率(圖 28)，由圖得知厚度以 5 $\mu\text{m}$  與 10 $\mu\text{m}$  之效能較佳。

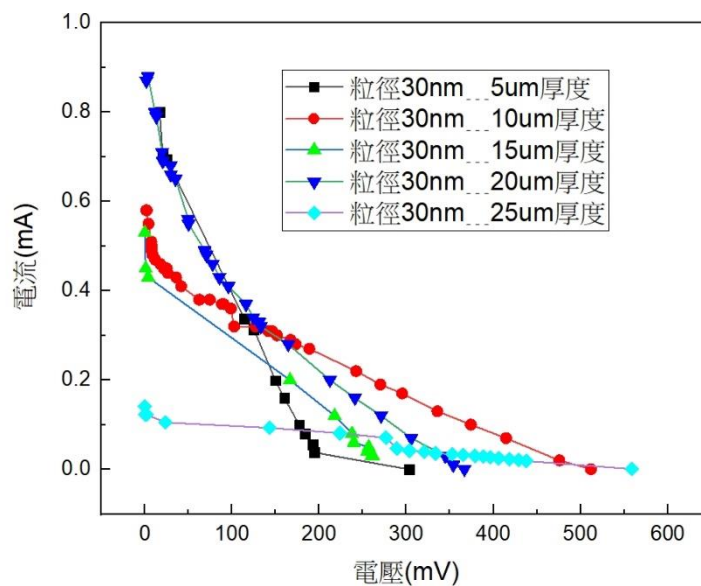


圖 27、30nm 的  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度不同之電壓-電流特性的實驗結果。

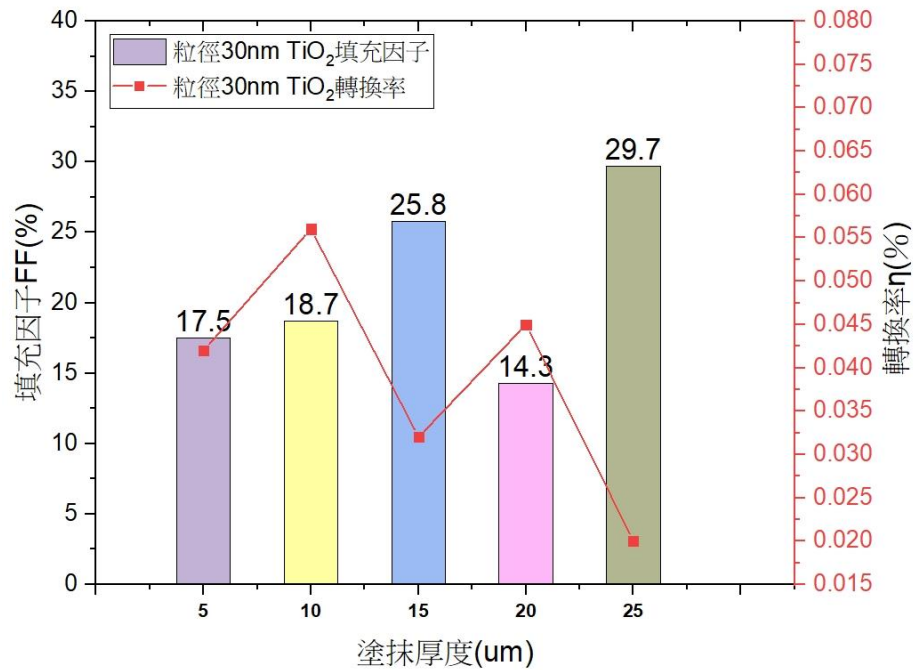


圖 28、30nm 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜厚度不同之 FF 與轉換率  $\eta$  的比較結果。

(三) 薄膜厚度一致但是 TiO<sub>2</sub> 的粒徑不同之實驗結果。

1. 以相同薄膜厚度 10um 的 TiO<sub>2</sub> 為原料而粒徑不同來成為 DSSC 負極材料所測之電壓-電流特性曲線如圖 29。
2. 而將曲線中所得之相關參數一樣代入公式(1)及(2)可以得到填充因子以及轉換率(圖 30)，由圖得知粒徑 30nm 與 25nm 之效能較佳。

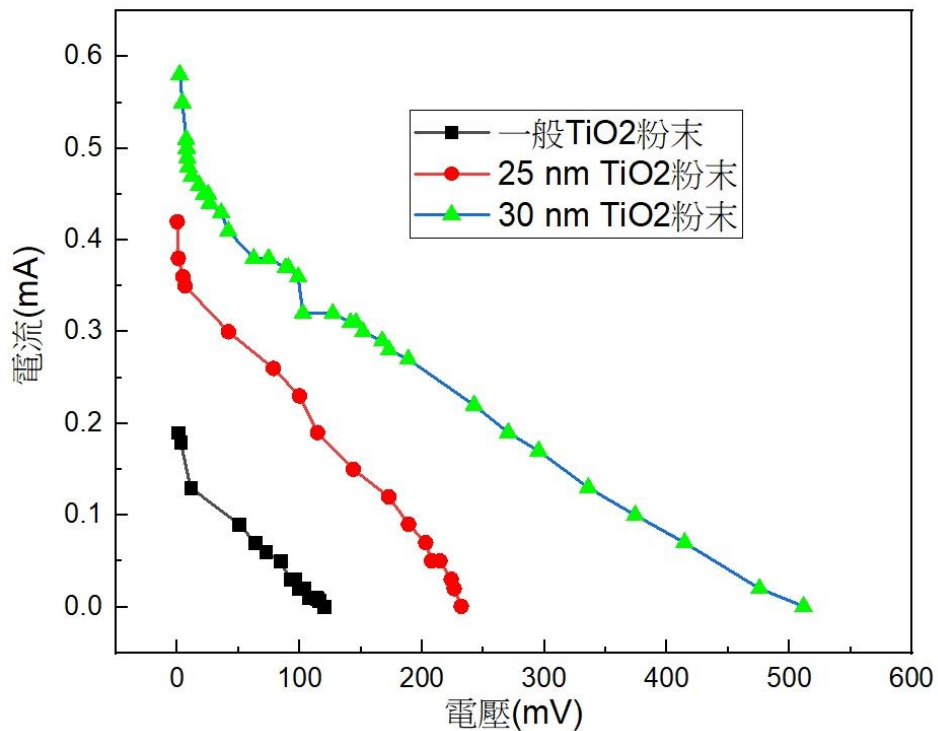


圖 29、在相同 10um 厚度下，不同的 TiO<sub>2</sub> 粒徑之電壓-電流特性的實驗結果。

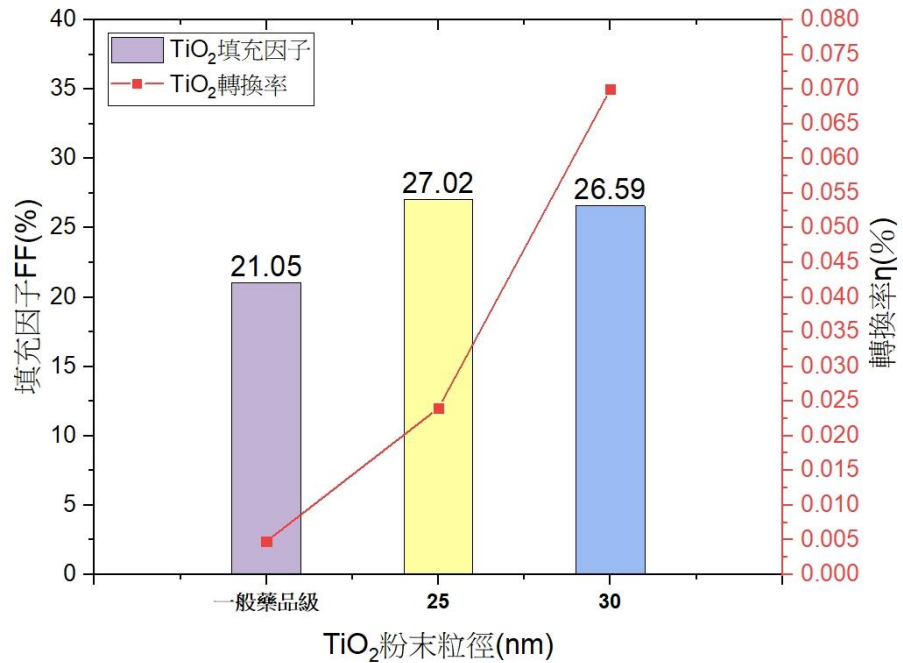


圖 30、在相同 10um 厚度下，不同的 TiO<sub>2</sub> 粒徑之 FF 與轉換率  $\eta$  的比較結果。

(四)電解沉積法製備 TiO<sub>2</sub> 奈米薄膜之實驗結果。

1. 以 Ti(Cl)<sub>4</sub> 乙醇溶液之陰極極化曲線如圖 31 所示，跟參考文獻 6 以及化學反應式 (6)~(10)互相比較確實可知最佳反應電位在-1.0V~-1.5V 之間。
2. 而參考文獻及圖 31 中可知當電壓太高如高於-1.025V 以上時，不利於生成 OH<sup>-</sup>，亦即不利於生成 TiO(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O，而太低即低於-1.2V (太負時)，會因為與 ITO 表面產生作用而造成問題，因此我們的最佳電解沉積電位選擇是在-1.025~-1.1V 區間左右。

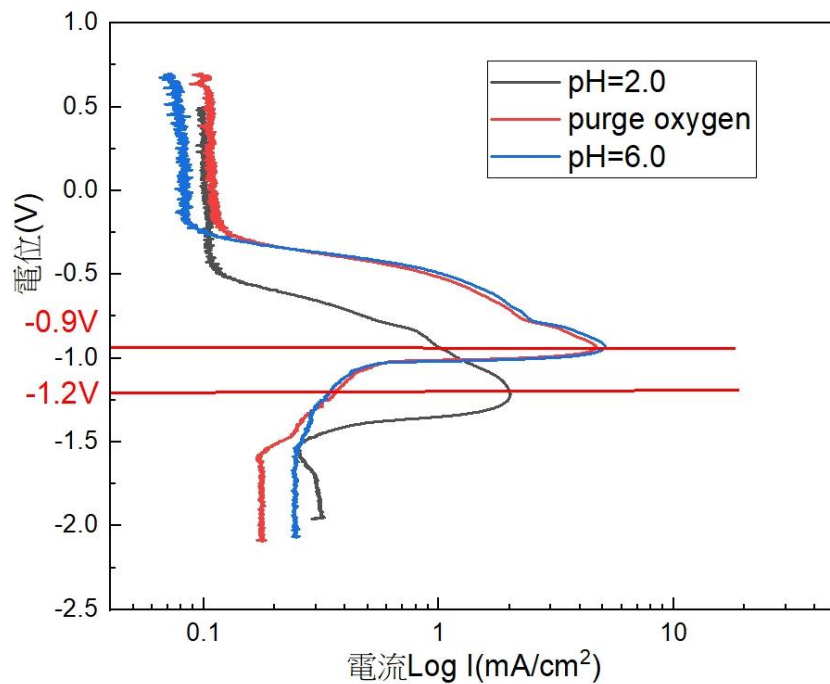


圖 31、以 0.1 M 的 Ti(Cl)<sub>4</sub> 乙醇溶液之陰極極化曲線比較分析結果。



3. 將 ITO 上所長之  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  薄膜送進高溫爐燒結成  $\text{TiO}_2$  之負極及其所製成之 DSSC 的電流-電壓曲線圖如圖 32、填充因子及轉換率比較如圖 33。可知在合適電壓區間確實可以成功利用電解沉積法製備奈米  $\text{TiO}_2$  在 ITO 玻璃上來製備 DSSC 的負極，而且轉換率來到實驗的歷史新高點 0.5 %。

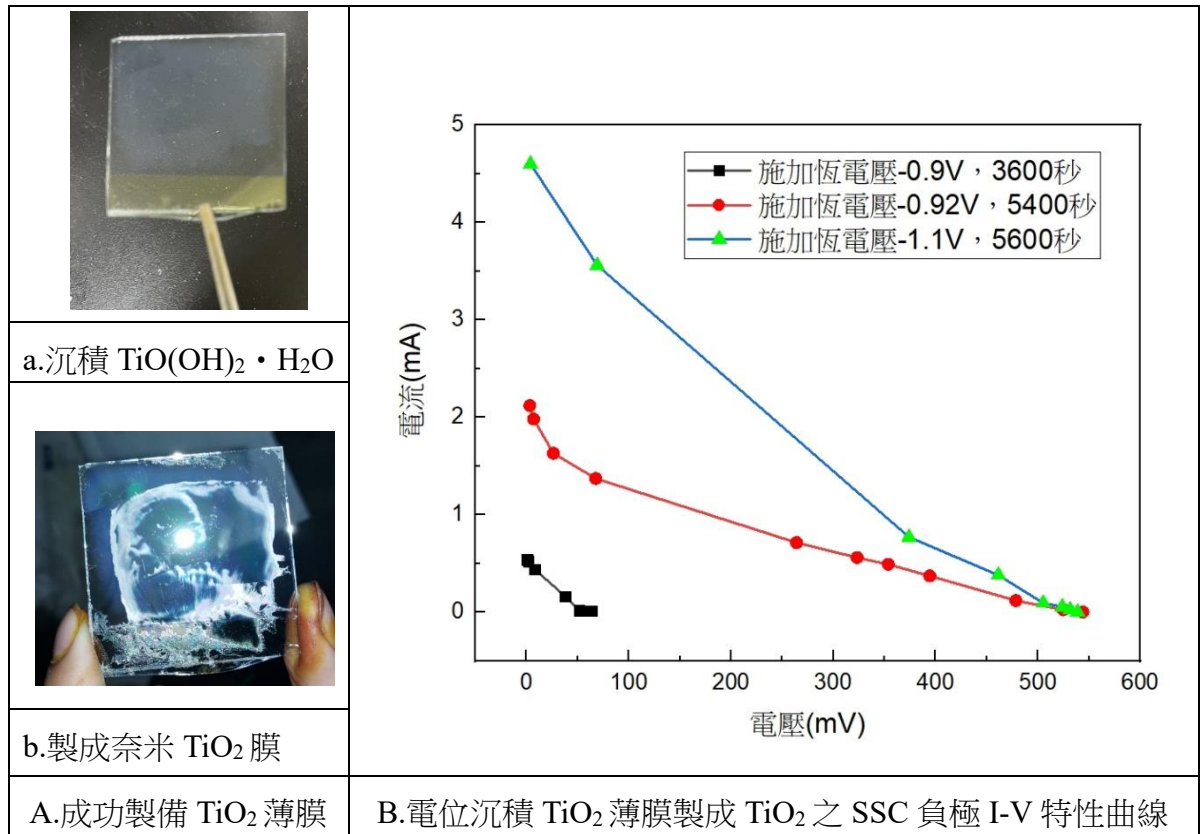


圖 32、以定電位沉積  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  之薄膜燒結成  $\text{TiO}_2$  後製備 DSSC 負極成果。

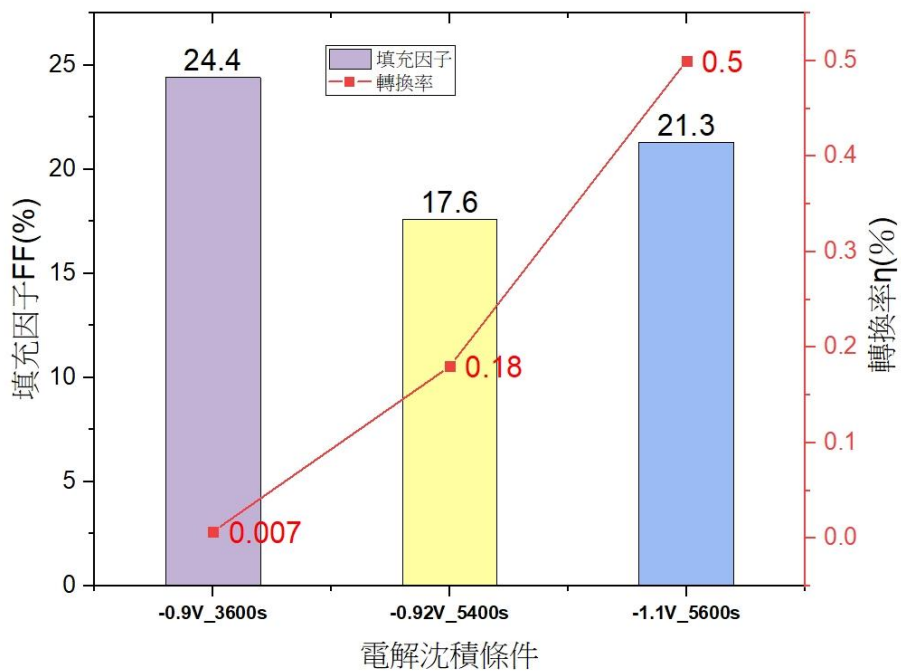


圖 33 以定電位沉積  $\text{TiO}_2$  之薄膜製備 DSSC 的電壓電流曲線結果。

四、 自製之奈米銀之添加到染料中來自製一高效能 DSSC 之結果。

(一)自製奈米銀的粒子大小粒徑分析結果。

1. 如欲利用奈米銀粒子之光譜來比較知道自製奈米銀粒子的粒徑大小，已知需要透過參考文獻 10 所列之奈米銀粒子粒徑大小(圖 34)與吸收光譜之對應關係以及參考文獻 11 銀奈米粒子的最大吸收波長與顆粒大小的關係(圖 35)，而由其趨勢線可知銀奈米粒子的顆粒越小，其最大吸收度的波長越短。

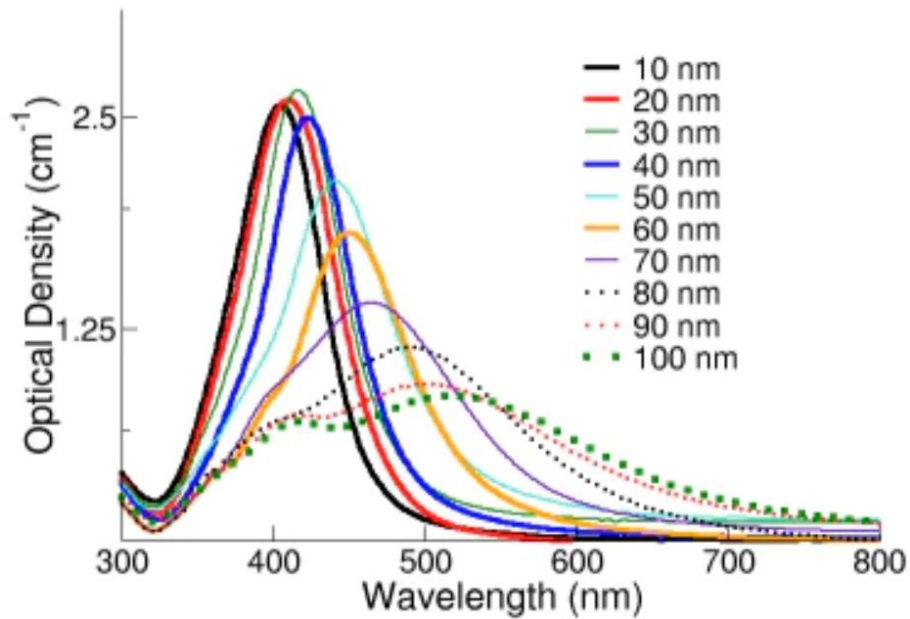


圖 34、奈米銀粒子粒徑大小與吸收光譜之對應關係。(文獻 11)

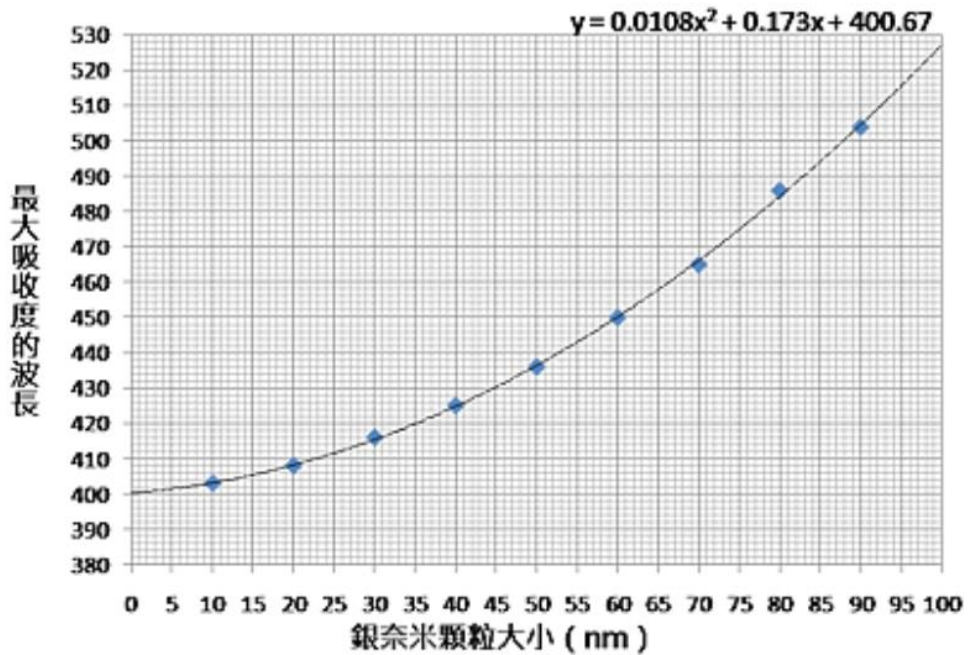


圖 35、銀奈米粒子的最大吸收波長與顆粒大小的關係。(文獻 12)

2. 我們自製的奈米銀光譜分析結果如圖 36 所示，與上圖 34 及圖 35 比較即知粒徑大約是落在 35-40nm 之間。

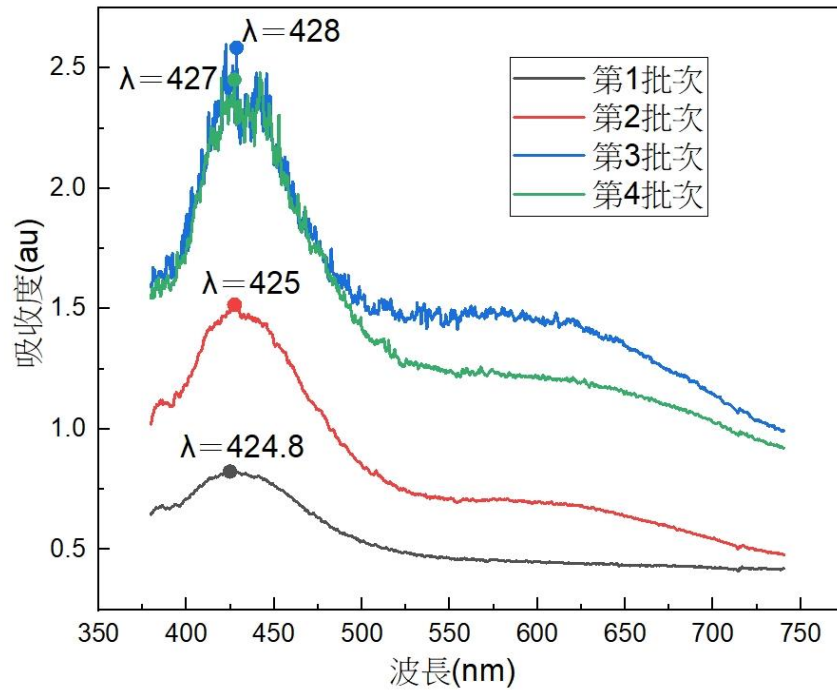


圖 36、自製銀奈米粒子的吸收光譜吸收度分析結果。

(二)加不同比例之奈米銀到混合染料之光譜分析結果。

1. 其光譜分析結果如圖 37，顯見添加奈米銀當添加比例高於 1:30 時，確實可以有效提升染料之可見光吸收度，且有增加越多效果愈佳之跡象。

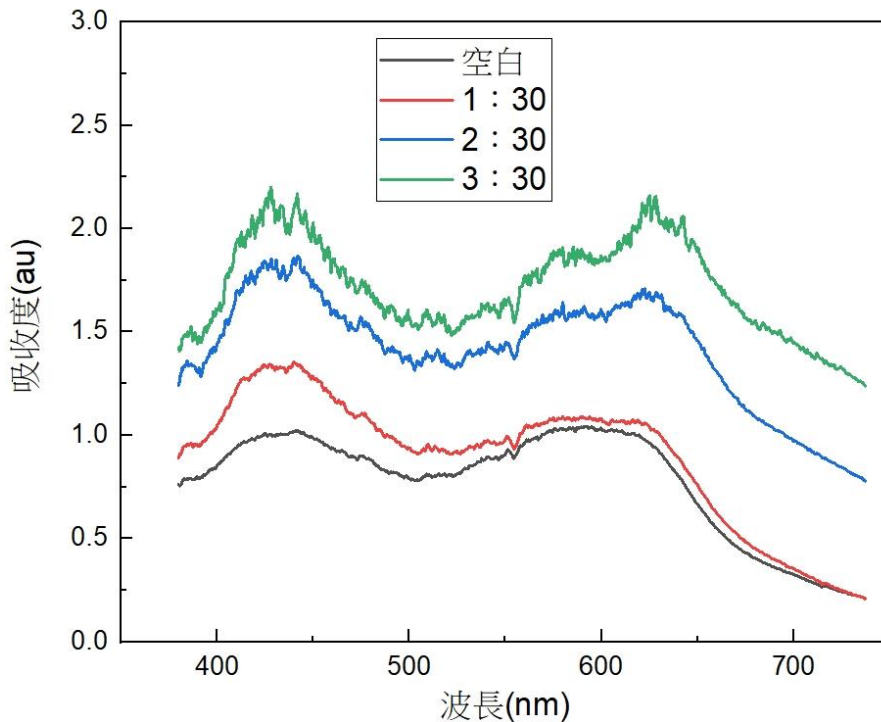


圖 37、自製銀奈米粒子添加到染料的吸收光譜吸收度比較結果。

(三)添加不同比例之奈米銀到混合染料之 DSSC 電壓-電流特性曲線之比較結果。

1. 以不同比例之奈米銀添加到染料所製備之 DSSC 的電壓-電流特性曲線如圖 38。
3. 而將曲線中所得之相關參數一樣代入公式(1)及(2)可以得到填充因子以及轉換率(圖 39)，由圖得知以添加 2ml 奈米銀之效能較佳。

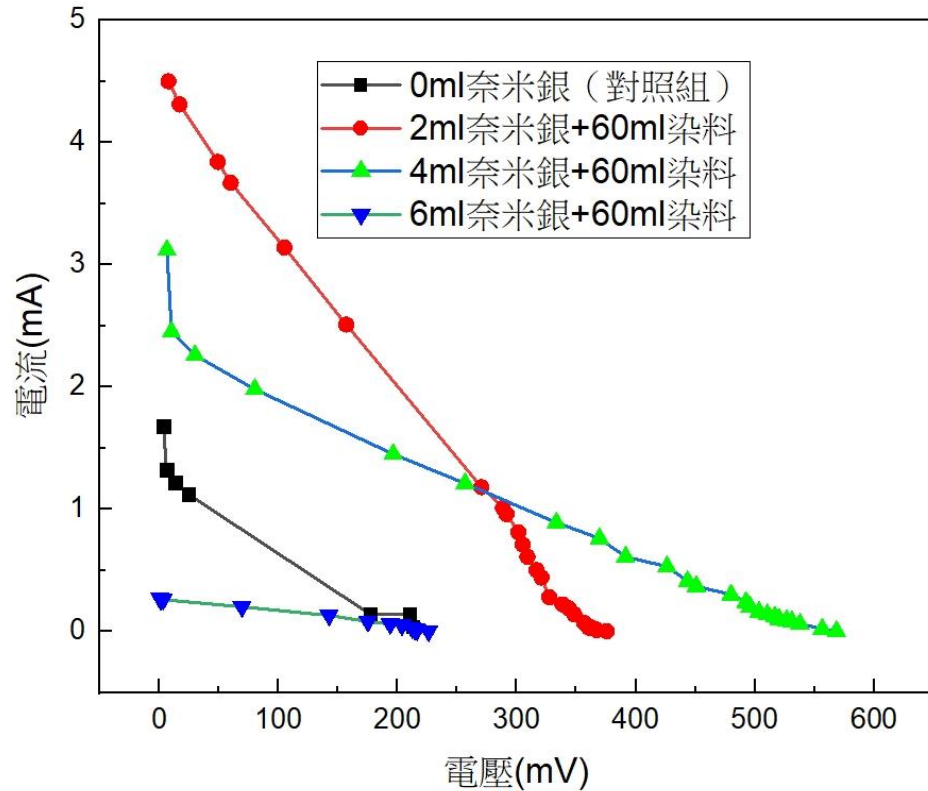


圖 38、不同比例之奈米銀添加到染料所製備之 DSSC 的電壓-電流特性結果。

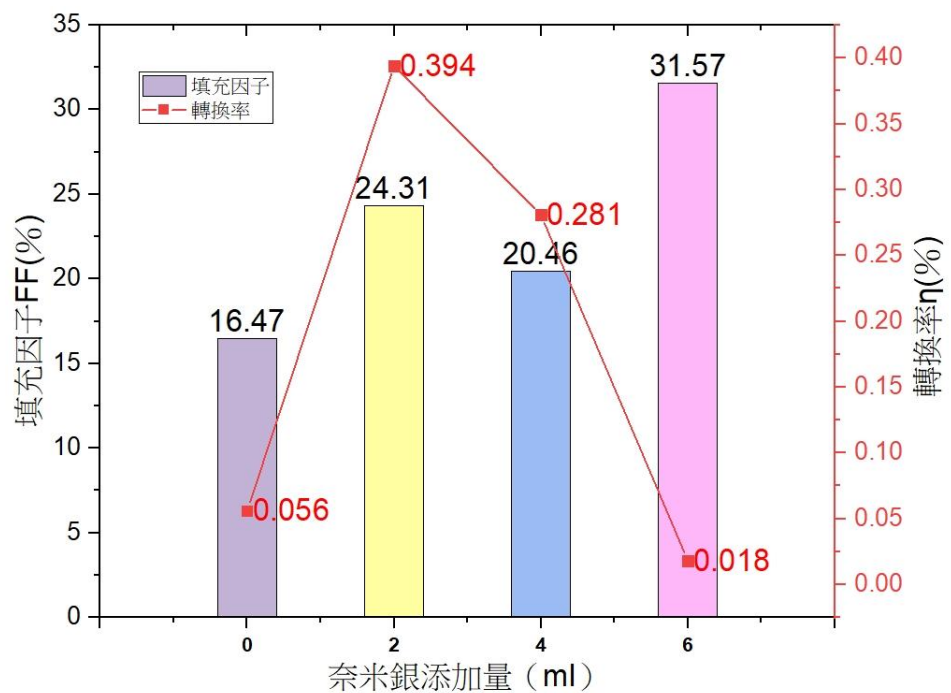


圖 39、不同比例之奈米銀添加到染料所製備之 DSSC 的 FF 與轉換率  $\eta$  的比較結果。

## 伍、討論

### 一、 DSSC 對電極(正極)石墨層之實驗探究結果與討論。

- (一)對電極對應於負極需要有利於其將電子傳遞過來，且對於電解質需要有催化效果更佳，尤其需要低電阻才可發揮較大效能。
- (二)根據我們的初步嘗試結果顯示利用平整的四面濕膜刮刀器將石墨膠塗抹在 ITO 正極上優於其它所謂鉛筆塗抹法，且厚度以 400um 有較低電阻之表現，意即正極石墨層越厚越好。
- (三)在正極石墨層上曾嘗試添加一片 Pt 測試其 DSSC 轉換效率，幾次嘗試效果皆不顯著。

### 二、 DSSC 電解質與染料的實驗與探究比較之結果與討論。

- (一)DSSC 的電解質一般需要讓內部的電荷能夠快速傳遞，且在電池內部高溫環境有高穩定性、良好的溶解性、低揮發性、低毒性以及電極材料相容性高等特點。因此根據以上原因所採用之我們初步嘗試利用  $I^-/IO_3^-$  電解液是以 0.5M 有最佳的填充因子以及轉換率之表現，也就是讓 DSSC 有較高效能之表現。
- (二)DSSC 染料的選擇需要注意其對於光吸收性能、光電轉換效率、耐光、耐熱和耐化學性能、低毒性以及電子注入效率高等，依據我們的顏色選擇以梔子紫加梔子綠及梔子藍三色混合可以增加吸收可見光波長區段且吸收度也增加。

### 三、 DSSC 工作電極（電池負極）之 $TiO_2$ 的製備與探究結果。

- (一)我們所使用之 ITO 是指氧化銻錫 (Indium tin oxide) 的透明導電薄膜，一般來說溫度升高會增加其電極電阻而導致 DSSC 輸出功率下降，高溫也會加速 ITO 電極表面的氧化，導致電極的導電性能下降且會降低 ITO 的透明度；ITO 電極的透明度，實驗結果顯示 ITO 導電玻璃對烘烤溫度的耐受度大約在 300°C 左右，350°C 以上時電阻逐漸增加，到 500°C 時電阻值即劇增。
- (二)DSSC 中  $TiO_2$  薄膜厚度的增加會增加 DSSC 的光吸收能力，因為它可以吸收更多的太陽光，並將其轉化為電能，因此光電轉換效率會增加；但是過厚的  $TiO_2$  薄膜則可能會減少電荷傳輸效率，因為電子和空穴需要通過薄膜才能到達工作電極，因此，選擇適當的  $TiO_2$  薄膜厚度對於實現最佳電荷傳輸效率十分重要。實驗結果顯示粒徑 30nm 的  $TiO_2$  薄膜厚度在 5~10um 間為最佳選擇。
- (三)DSSC 之  $TiO_2$  薄膜厚度中奈米  $TiO_2$  的粒徑越小越可以提供更大之表面積而增加 DSSC 的光吸收能力，而較小的顆粒也可提供更多的介面，而提高電子和空穴的分離效率提升光電轉換效率，而較小的顆粒容易受到紫外線的損傷，反而較大的顆粒可以提供更多的電子通道，從而提高電子的傳輸效率提高電子的傳輸效率，而實驗實驗結果是以粒徑 30nm > 25nm > 一般粒徑之二氧化鈦。

(四)利用電解沉積法製備  $\text{TiO}_2$  奈米薄膜之需要選擇合適的先驅物溶液而電解沉積條件需要時間、電壓及電流密度等參數條件，而沉積完成之表面處理也需要合適溫度的熱處理等，實驗結果顯示以  $\text{Ti}(\text{Cl})_4$  乙醇溶液的最佳電解沉積電位選擇是在 1.025~1.1V 區間左右，目前可成功製備  $\eta = 0.5\%$ ，未來增加沉積量是我們要努力的方向。

四、 自製之奈米銀之添加到染料中來自製一高效能 DSSC 之結果。

(一)自製奈米銀的粒子大小粒徑經光譜分析比對約在 35~40nm 左右。而在 DSSC 中添加奈米銀已被證實因奈米銀的表面等離子共振現象可以使得染料吸收更多的光子，從而提高光吸收能力，且奈米銀的導電性能可以促進電子的傳輸和輸運，從而提高電子轉移速率，加上奈米銀的表面等離子共振現象還可以抑制電子和空穴的再複合，從而減少能量損失，且奈米銀可以形成有效的電子阻擋層，防止電極電子回流，故添加適量的奈米銀可以增強 DSSC 的光電轉換效率和穩定性，但添加過多的奈米銀會對 DSSC 的性能產生負面影響，實驗結果顯示在 60ml 的混合染料中添加 2ml 自製奈米銀確實可以有效提升染料對可見光之吸收度，且比例越高提升越多（目前是 6ml:60ml）。

(二)奈米銀：混合染料約 = 1：30 可以有效提升 DSSC 之效能。

## 陸、 結論

- 一、 DSSC 對電極(正極)石墨層以利用平整的四面濕膜刮刀器將石墨膠塗抹均一厚度為 400um 有較低電阻之表現，導電性較佳。
- 二、 對於 DSSC 電解質的選擇，初步嘗試是  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  電解液以 0.5M 有最佳的填充因子以及高轉換率之表現，也就是讓 DSSC 有較高效能之表現。
- 三、 DSSC 的染料選擇，依據我們的實驗結果是以梔子紫+梔子綠+梔子藍三色混合可以增加吸收可見光波長區段且吸收度也會增加。
- 四、 實驗結果顯示所使用之 ITO 導電玻璃對烘烤溫度的耐受度大約在 300°C 左右，350°C 以上時電阻逐漸增加，到 500°C 時電阻值即劇增。
- 五、 DSSC 中  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度從實驗結果顯示粒徑 30nm 的  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度在 5~10um 間為最佳選擇。而  $\text{TiO}_2$  粒徑大小之結果表現以粒徑 30nm > 25nm > 一般粒徑。
- 六、 利用電解沉積法製備  $\text{TiO}_2$  奈米薄膜之實驗結果顯示以  $\text{Ti}(\text{Cl})_4$  乙醇溶液的最佳電解沉積電位選擇是在 -1.025~-1.1V 區間左右，目前可成功製備轉換率 0.5% 以上。
- 七、 熱泵法自製奈米銀的粒子大小粒徑約在 35~40nm 左右，而在 DSSC 添加奈米銀到染料實驗結果奈米銀確實可以有效提升染料對可見光之吸收度，且比例越高提升越多，而奈米銀：混合染料 = 1：30 可以有效提升 DSSC 之效能。
- 八、 從一開始嘗試自製 DSSC 的轉換率從 0.15% 到最後最高可以達 0.5%，我們已經提升了 3~4 倍，爾後希望可繼續提升至一般商轉太陽能電池的 10~20% 的水準。

## 柒、參考文獻資料

1. 閔庭輝、姬梁文、陳文瑞、陳胤維、邱騰震(2007)，不同的二氧化鈦電極結構應用於染料敏化太陽能電池之研究 Applications of Different TiO<sub>2</sub> Electrode Structures on Dye-Sensitized Solar Cell，科儀新知，二十八(5)，73-81。
2. 靜宜大學應用化學系，吳仁彰，太陽能電池-染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell;DSSC)介紹，2016.8.23。  
<https://vtedu.mt.ntnu.edu.tw/uploads/1608797734624GBolNgLf.pdf>
3. 洪睿襄(2009)，以無電鍍法製備二氧化鈦-銀複合電極在染料敏化太陽能電池上的應用，國立臺北科技大學材料科學與工程研究所碩士學位元論文。
4. 南臺科技大學，實驗十：太陽能電池的電壓-電流特性曲線，2022.11.2 查詢。  
[https://my.stust.edu.tw/sys/read\\_attach.php?id=348934](https://my.stust.edu.tw/sys/read_attach.php?id=348934)
5. 東海物理教學實驗室，實驗 8：太陽能實驗，2022.11.5 查詢。  
<https://physcourse.thu.edu.tw/~mengwen/exp-photonics/exp-photonics-PPTpdf/PPT-1091-108.pdf>
6. Ming-Jia Wang, Ching-Fei Li, Wei-Jun Lai, Shio-Kang Yen, “Characterization of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by electrolytic deposition for lithium ion battery anodes”, Thin Solid Films 520 (2012) 6744–6751.
7. CHI-MIN LIN, SHIO-KANG YEN, “Characterization and bond strength of electrolytic HA/TiO<sub>2</sub> double layers for orthopedic applications”, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE:MATERIALS IN MEDICINE 15, 2004, p.1237-1246.
8. Chi-Min Lin and Shio-Kang Yen, “Characterization of Electrolytic TiO<sub>2</sub> Coating on Ti for Biomedical Applications”, Journal of The Electrochemical Society, 151(12),p.127-p.133,2004.
9. 黃馨嫻、龔鬱涵，在 sapphire 基材上以電化學沉積製備 YAG 螢光薄膜，臺灣 2007 年國際科學展覽會研究報告書。
10. 蘇煥凱(2014)，使用奈米銀粒子提升染料敏化太陽能電池效率之研究，亞洲大學資訊工程學系:碩士論文。
11. Sliver Nanoparticles: Optical Properties，2022.10.12 查詢。  
<http://nanocomposix.com/kb/silver/optical-properties>
12. 微量金奈米/銀奈米粒子的合成及鑑定，2022.10.12 查詢。  
<https://shawn910018.pixnet.net/blog/post/57021211>

## 【評語】 050209

本研究從事有關於染料敏化太陽能電池(DSSC)的優化。從一開始嘗試自製 DSSC 的轉換率從 0.15%到最後最高可以達 0.5%，已經提升了 3~4 倍。但缺點是目前轉換效率不高，且銀奈米粒子的作用也不太清楚，因此本研究希望能找出如何提升 DSSC 的轉換效率是重要的。



## 作品海報



染出奇蹟——

自製奈米銀提升DSSC效率



有關於染料敏化太陽能電池(DSSC)的優化。首先使用平整的刮刀器均勻地塗抹400um的石墨膠在DSSC的電極上可以提高導電性。而0.5M的I<sup>-</sup>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>電解液可以獲得最佳的填充因子和高轉換率。染料方面混合梔子紫、梔子綠和梔子藍色可以增加吸收可見光波段並提高吸收度。ITO導電玻璃的耐受溫度約為300°C左右，超過此溫度電阻逐漸增加。負極之奈米粒子所製備之TiO<sub>2</sub>薄膜的最佳厚度為5-10um，且30nm的粒徑比25nm和常規粒徑表現較好。使用Ti(Cl)<sub>4</sub>乙醇溶液進行電解沉積時，最佳的電解沉積電位在-1.025~-1.1V區間內且其DSSC的轉換率可達0.5%。加入奈米銀到DSSC的染料中可以有效提高吸收度，比例為奈米銀：混合染料=1:30時可以有效提高DSSC的效能。

## 壹、研究動機

再生能源的發展，我們認為太陽光是最容易獲取的能源而且可以取之不盡是屬於綠色能源，但是我們不打算研究傳統的矽晶太陽能電池而是選擇染料敏化太陽能電池(DSSC, Dye Sensitized Solar Cell)這新興技術來作為研究主題，DSSC目前轉換效率不高，優點是成本低，對環境污染小。因此我們開始這項主題研究，希望能找出如何提升DSSC的轉換效率為能源發展做出貢獻。

### 一、實驗步驟與流程如圖1。

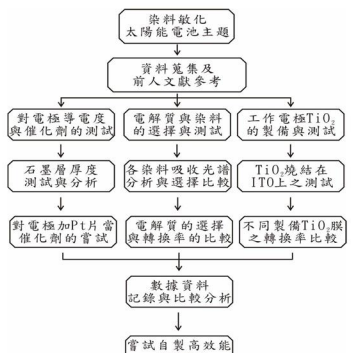


圖1、實驗流程圖。

### 四、DSSC電解質與染料的實驗與探究。

(一)DSSC電解質(I<sup>-</sup>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的比例與測試如圖6。

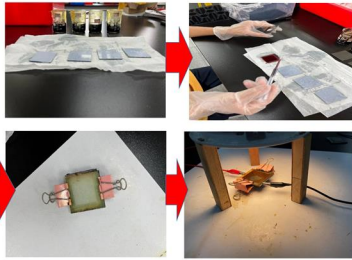


圖6、電解質不同濃度的DSSC組裝過程圖示。

(二)實際測量自己組裝好的DSSC之I-V值圖7。

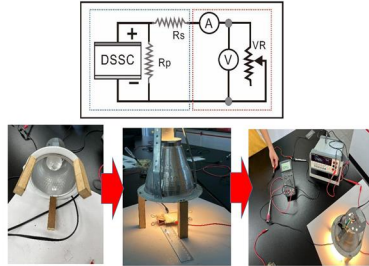


圖7、DSSC模組測量I-V特性曲線實驗圖示。

(三)染料的选择與實驗探究如圖8。

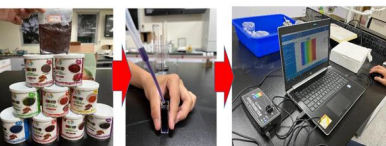


圖8、DSSC染料的选择與光譜分析探究步驟。

## 貳、研究目的

- 一、瞭解染料敏化太陽能電池的組成與產生電能之原理與機制。
- 二、探討DSSC的電極、電解質以及染料對於電池轉換效率的提升。
- 三、探討DSSC的ITO及奈米TiO<sub>2</sub>層之製備方式對電池轉換效率的影響。
- 四、利用添加自製之奈米銀到染料中來組裝一高效能之自製DSSC。

## 參、研究設備與器材

- 一、導電玻璃(ITO)、恆電位儀(EC301)、高溫爐、熱風循環烘箱、各式藥品、石蠟膜、刮刀、鹵素燈、染料、石墨粉、長尾夾。
- 二、儀器設備：ps-2600光譜儀、恆電位儀(EC301)與電腦及軟體。
- 三、測量工具及儀器：電子天平、萬用電表、pH計、游標卡尺。

## 肆、實驗步驟與方法

### 二、實驗原理說明與文獻回顧。

(一)染料敏化太陽能電池的各組成元件與DSSC產生電能之原理如圖2。

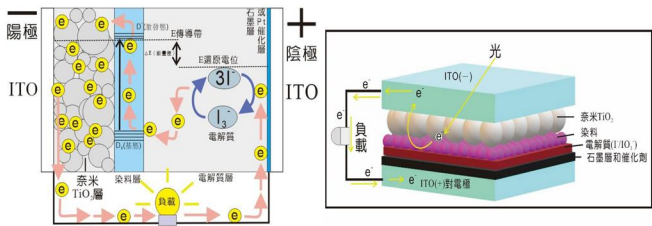


圖2、染料敏化太陽能電池的結構與元件功用說明圖。

(二)利用DSSC的輸出電壓-電流特性曲線判定電池的轉換效率(η)圖3。

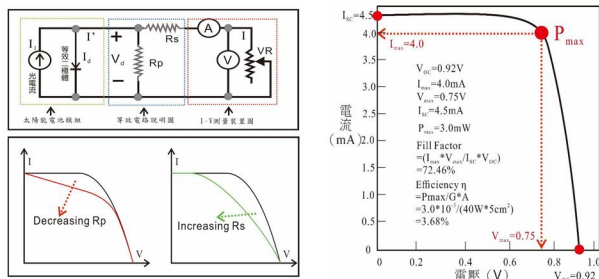


圖3、DSSC的電壓-電流測量裝置與其I-V曲線與轉換率說明圖示。

(三)利用電化學沉積法製備奈米二氧化鈦之原理如圖4。

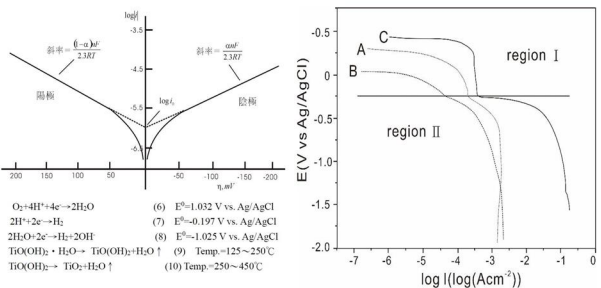


圖4、利用電化學沉積法製備奈米二氧化鈦之原理圖示。

### 三、DSSC對電極石墨層之探究實驗。

- (一)利用純ITO、鉛筆與有添加石墨的比較。
- (二)將石墨導電膠以四面濕膜製備器塗抹法來比較石墨厚度如圖5。



圖5、定量石墨導電膠以刮刀塗抹法來比較不同石墨厚度電阻值。

五、DSSC工作電極(負極)TiO<sub>2</sub>的製備塗抹法如圖9及電解沈積法如圖10。六、自製之奈米銀添加到染料自製一高效能DSSC如圖11。

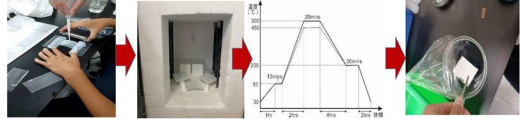


圖9、刮刀塗抹DSSC模組負極之TiO<sub>2</sub>膜製作圖示說明。

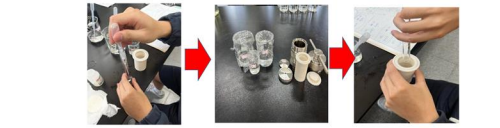


圖11、利用熱氣泵法製備奈米銀之實驗步驟圖示。



圖10、DSSC模組負極以電解沈積法製作TiO<sub>2</sub>膜說明。

### 伍、結果與討論

一、DSSC對電極(正極)石墨層之實驗探究結果。(二)染料之選擇與實驗結果如圖17~19。

(一)鉛筆塗抹ITO之結果如圖12效果不佳。



圖12、鉛筆塗層實作結果不佳。

(二)刮刀塗抹石墨膠之方式結果如圖13。



圖13、不同石墨厚度與電阻值之比較圖。

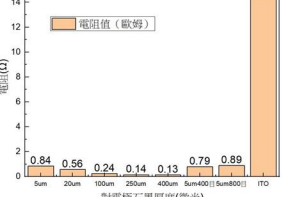


圖13、不同石墨厚度與電阻值之比較圖。

二、DSSC電解質與染料的比較之結果。

(一)電解質不同濃度比較如圖14~16。

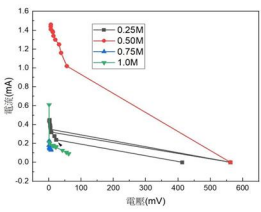


圖14、I/O<sub>3</sub>不同濃度其V-I曲線紀錄結果。

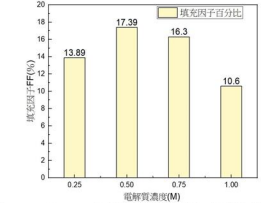


圖15、I/O<sub>3</sub>不同濃度其填充因數比較。

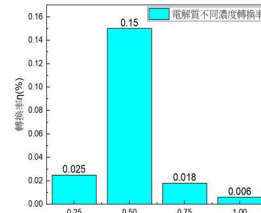


圖16、I/O<sub>3</sub>不同濃度其轉換效率比較。

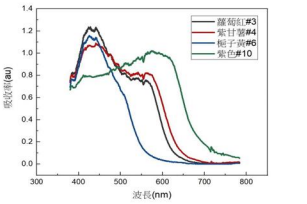


圖17、不同色素可見光吸收波段的比較。

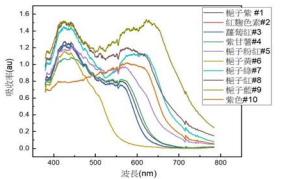


圖18、同為梔子色素但是顏色不同之吸收可見光光譜波段。

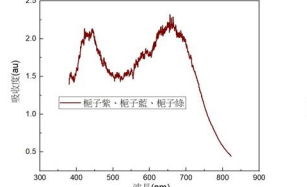


圖19、將梔子紫、梔子藍與梔子綠三色素混合之增強吸收波段光譜結果。

三、DSSC負極之TiO<sub>2</sub>的製備與探究結果。

(一)ITO其不同溫度其導電度之結果如圖20。

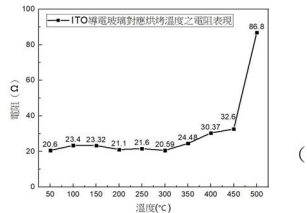


圖20、ITO與溫度變化之電阻值比較。

(二)30nm的TiO<sub>2</sub>薄膜厚度比較如圖21~22。

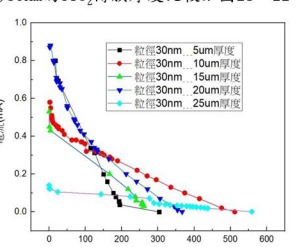


圖21、30nm的TiO<sub>2</sub>薄膜厚度之V-I結果。

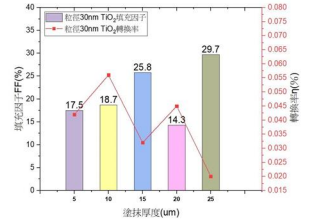


圖22、30nm的TiO<sub>2</sub>薄膜厚度不同之FF與轉換率η的比較結果。

(三)薄膜厚度一致但是TiO<sub>2</sub>粒徑不同之比較結果如圖23~24。

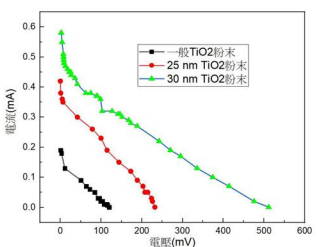


圖23、在相同10um厚度下，不同的TiO<sub>2</sub>粒徑之電壓-電流特性的實驗結果。

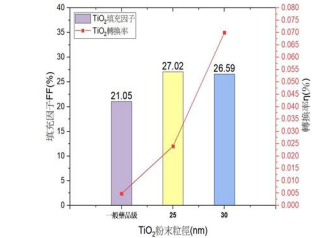


圖24、在相同10um厚度下，不同的TiO<sub>2</sub>粒徑之FF與轉換率η的比較結果。

(四)電解沈積法製備TiO<sub>2</sub>薄膜之以Ti(Cl)<sub>4</sub>乙醇溶液之陰極極化曲線如圖25，電壓高於-1.025V時，不利於生成OH<sup>-</sup>，不利於生成Ti(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O，而低於-1.2V，會與ITO表面產生作用，因此最佳電解沈積電位在-1.025~-1.1V區間。

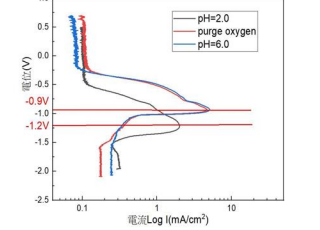
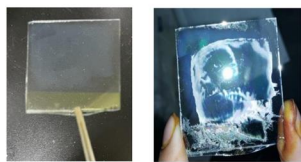
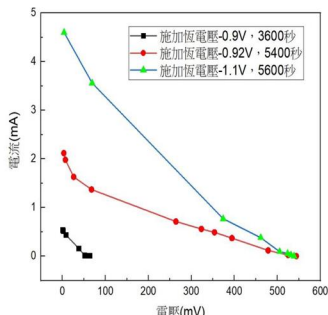


圖25、以0.1 M的Ti(Cl)<sub>4</sub>乙醇溶液之陰極極化曲線比較分析結果。

(五)定電位電解沉積TiO(OH)<sub>2</sub>之燒結成TiO<sub>2</sub>薄膜成果如圖26以及製成DSSC之V-I特徵曲線如圖27。



A.成功電解沉積TiO(OH)<sub>2</sub>之薄膜。 B.成功燒結製備TiO<sub>2</sub>之薄膜。



27、不同電解條件下所製備之TiO<sub>2</sub>之薄膜來製造DSSC之電壓-電流特徵曲線。

(六)定電位沉積TiO<sub>2</sub>之薄膜製備DSSC的轉換效率比較如圖28。

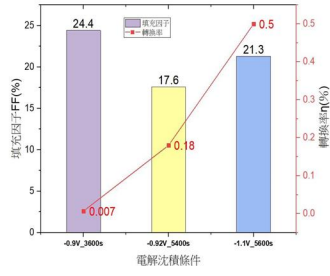


圖28、不同沉積條件之轉換效率比較。

圖26、定電位電解沉積TiO(OH)<sub>2</sub>之薄膜燒結成TiO<sub>2</sub>成果。

四、自製之奈米銀之添加到染料中來自製一高效能DSSC之結果。

(一)自製奈米銀的粒子大小粒徑分析結果如圖29~31。

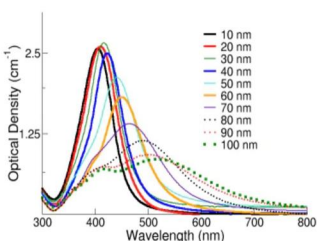


圖29、奈米銀粒徑大小與吸收光譜之對應。

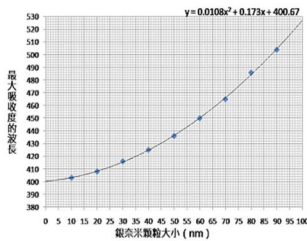


圖30、奈米銀最大吸收波長與顆粒大小。

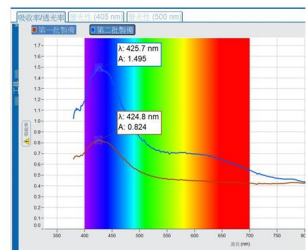


圖31、自製奈米銀的吸收光譜吸收度分析。

(二)加不同比例之奈米銀到混合染料之光譜分析結果圖32。

(二)添加不同比例之奈米銀到混合染料之DSSC電壓-電流特性曲線之比較結果如圖33~34。

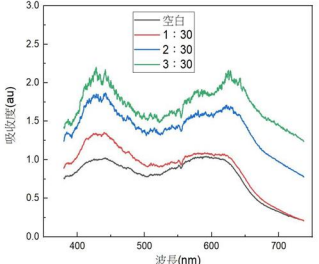


圖32、奈米銀添加到染料的光譜分析結果。

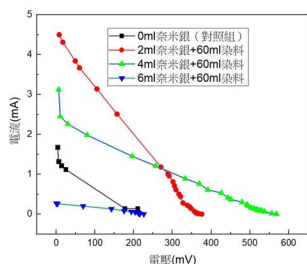


圖33、不同比例之奈米銀添加到染料所製備之DSSC的電壓-電流特性結果。

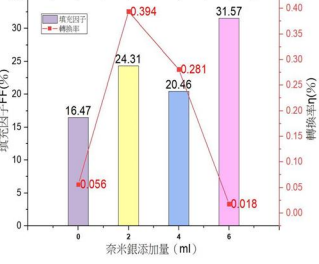


圖34、不同比例之奈米銀添加到染料所製備之DSSC的FF與轉換效率η的比較結果。

五、結果討論。

- DSSC對電極對應於負極需要有利於其將電子傳遞過來，且對於電解質需要催化效果更佳，尤其需要低電阻才可發揮較大效能。
- DSSC的電解質一般需要讓內部的電荷能夠快速傳遞，且在電池內部高溫環境有高穩定性、良好的溶解性、低揮發性、低毒性以及電極材料相容性高等特點。DSSC染料的选择需要注意其對於光吸收性能、光電轉換效率、耐久、耐熱和耐化學性能、低毒性以及電子注入效率高等。
- ITO是指氧化銦錫 (Indium tin oxide) 的透明導電薄膜，一般來說溫度升高會增加其電極電阻而導致DSSC輸出功率下降，高溫也會加速ITO電極表面的氧化，導致電極的導電性能下降且會降低ITO的透明度。
- DSSC中TiO<sub>2</sub>薄膜厚度的增加會增加DSSC的光吸收能力，但是過厚的TiO<sub>2</sub>薄膜則可能會減少電荷傳輸效率，因為電子和空穴需要通過薄膜才能到達工作電極。而TiO<sub>2</sub>的粒徑越小越可以提供更大之表面積而增加DSSC的光吸收能力，而較小的顆粒容易受到紫外線的損傷，反而較大的顆粒可以提供更多的電子通道。
- 利用電解沉積法製備TiO<sub>2</sub>奈米薄膜之需要選擇合適的先驅物溶液而電解沉積條件需要時間、電壓及電流密度等參數條件，而沉積完成之表面處理也需要合適溫度的熱處理等。
- 奈米銀已被證實因沉積銀的表面等離子共振現象可以使染料吸收更多的光子，從而提高光吸收能力，且奈米銀的導電性能可以促進電子的傳輸和輸運，從而提高電子轉移速率。

陸、結論

- DSSC正極石墨層以利用平整的四面濕膜刮刀器將石墨膠塗抹均一厚度為400um有較低電阻之表現。
- DSSC電解質初步嘗試是I<sup>-</sup>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>電解液以0.5M有最佳的填充因子以及高轉換率之表現。
- DSSC的染料選擇，實驗結果是以梔子紫、綠、藍三色混合可以增加吸收可見光波長區段且吸收度也會增加。
- 實驗結果顯示所使用之ITO導電玻璃對烘烤溫度的耐受度大約在300°C左右，350°C以上時電阻逐漸增加，到500°C時電阻值即劇增。
- DSSC中TiO<sub>2</sub>薄膜厚度從實驗結果顯示粒徑30nm的TiO<sub>2</sub>薄膜厚度在5~10um間為最佳選擇。而TiO<sub>2</sub>粒徑大小之結果表現以粒徑30nm>25nm>一般粒徑。
- 利用電解沉積法製備TiO<sub>2</sub>奈米薄膜之實驗結果顯示以Ti(Cl)<sub>4</sub>乙醇溶液的最佳電解沉積電位選擇是在-1.025~-1.1V區間左右，目前可成功製備轉換率0.5%以上。
- 熱蒸法自製奈米銀的粒徑約在35~40nm左右，而在DSSC添加奈米銀到染料實驗結果奈米銀確實可以有效提升染料對可見光之吸收度，且比例越高提升越多，而奈米銀：混合染料=1：30可以有效提升DSSC之效能。
- 從一開始嘗試自製DSSC的轉換率從0.15%到最後最高可以達0.5%，我們已經提升了3~4倍，爾後希望可繼續提升至一般商轉太陽能電池的10~20%的水準。

柒、參考文獻

一、閔庭輝、姬宏文、陳文瑞、陳鳳維、邱騰雲(2007)，不同的二氧化鈦電極結構應用於染料敏化太陽能電池之研究，科儀新知，二十八(5)，73-81。  
 二、靜宜大學應用化學系，吳仁彰，太陽能電池-染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell:DSSC)介紹，2016.8.23。  
 三、洪春襄(2009)，以無電鍍法製備二氧化鈦-銀複合電極在染料敏化太陽能電池上的應用，國立臺北科技大學材料科學與工程研究所碩士學位論文。