

# 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

閔庭輝、姬梁文、陳文瑞、陳胤維、邱騰震

Teen-Hang Meen, Liang-Wen Ji, Wen-Ray Chen, Yin-Wei Chen, Teng-Zhen Chiu

現今社會的發展，人們對石油的需求越來越大。但是石化燃料終會耗盡，並帶來空氣污染。所以發展乾淨、應用範圍廣、取之不盡、用之不竭的替代能源為目前當務之急。1991 年 Grätzel 教授發表關於二氧化鈦染料敏化太陽電池的應用，開啟了太陽能電池的新紀元。在本篇研究中，將探討用不同的二氧化鈦電極結構應用在染料敏化太陽能電池上。我們針對不同的二氧化鈦結構做了 X 光繞射、接觸角、紫外光／可見光光譜等分析。結果證明以具高比表面積的奈米結晶性半導體材料供染料吸附，確實可有效提升電池整體效能。從研究結果可以證明二氧化鈦電極和 TCPP 染料接觸面積的重要性，它對於染料敏化太陽能電池效率的提昇，扮演重要關鍵的角色。

The life of mankind with the development of the technology becomes more convenience and comfortable. It also makes us to need more energy, and the development of new energy becomes very important in this year. Recently, a new type of solar cell based on dye-sensitized nano-crystalline titanium dioxide has been developed by Grätzel and coworkers. Dye-sensitized solar cells based on nano-crystalline TiO<sub>2</sub> electrodes are currently attracting widespread attention as a low cost alternative to conventional inorganic photovoltaic devices. In this research, applications of different TiO<sub>2</sub> electrode structures on dye-sensitized solar cell were investigated. We investigate these different TiO<sub>2</sub> electrode structures by X-ray diffraction (XRD), contact angle, ultraviolet-visible spectrophotometer (UV/Vis spectrophotometer). These results provide clear evidence for the contact area between TiO<sub>2</sub> electrode and TCPP sensitizer plays an important role on the efficiency of dye-sensitized solar cell.

### 一、前言

當今世界能源危機問題、燃燒礦物能源引起的溫室效應及環境污染問題等引起了人們的高度重

視。太陽能佔地球總能源 99% 以上，與石化燃料相比，太陽能源取之不盡、用之不竭；與核能相比，太陽能更安全，其應用不會對環境構成任何污染，因此太陽能越來越受到人們的重視。長期以來，科

學家們一直在尋找有效的太陽能轉換裝置，其中之一就是研究太陽能電池。1991 年瑞士 M. Grätzel 教授的實驗室發展出一種高效率、低成本的太陽能電池，是利用奈米級結晶  $\text{TiO}_2$  多孔膜製作電極，以鈦錯化合物 (Ru-complex) 之染料敏化處理後，再使用碘/碘離子 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) 溶液作為電解質，相對電極為鍍上鉑金屬的導電玻璃<sup>(1,2,3)</sup>。因其具有低製造成本、高效率、製程簡易、可大面積化並且具可撓曲性<sup>(4)</sup>之優點，為一般矽晶圓為主的太陽電池所欠缺，而頗受矚目。

染料的功用在於吸收太陽光釋出的電子，奈米材料主要做為電極與傳導電子。使用奈米顆粒燒結而成的奈米多孔性電極之目的為增加電極/染料界面面積，使太陽光能有效被吸收。常被運用的奈米多孔性電極有  $\text{TiO}_2$ <sup>(1,5)</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>(6)</sup>、 $\text{SnO}_2$ <sup>(7)</sup>。一個有效率的染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC)，首先即是扮演最重要角色的工作電極，也就是  $\text{TiO}_2$  電極，它必須能提供染料 (光敏劑) 吸附的表面積、電流的路徑，還必須具有多孔性的結構來幫助電解質的擴散。光敏染料分子化學吸附在奈米級半導體  $\text{TiO}_2$  表面，將提高光電陽極吸收太陽光的能力，因為奈米級  $\text{TiO}_2$  粒子所組成的多孔結構，體積小 ( $10-30 \text{ nm}$ )<sup>(8,9)</sup>、粗糙度夠大、比表面積也大，能夠提供染料分子很充足的吸附面積，故即使粒徑表面的染料只有一層，所表現出來的吸收效率還是很好。本研究將利用溶膠-凝膠法、濺鍍法、黃光製程的方式來製備  $\text{TiO}_2$  薄膜，並製作成太陽能電池的元件，以探討與比較是否能改善二氧化鈦與染料吸附的表面積，以及對染料敏化太陽能電池效率的影響。

## 二、染料敏化太陽能電池背景知識

### 1. 工作原理及特性

染料敏化太陽能電池 (DSSC) 的組成結構主要可分為幾個部分，如圖 1<sup>(10)</sup> 所示。DSSC 的基本原理如圖 2 所示，如圖可看出工作原理與相對能階位置，經太陽光照射下，使染料本身產生激發電子，由於染料分子 LOMO (lowest occupied molecular orbital) 能階較  $\text{TiO}_2$  導帶高 ( $E_c$ : conduction band)，

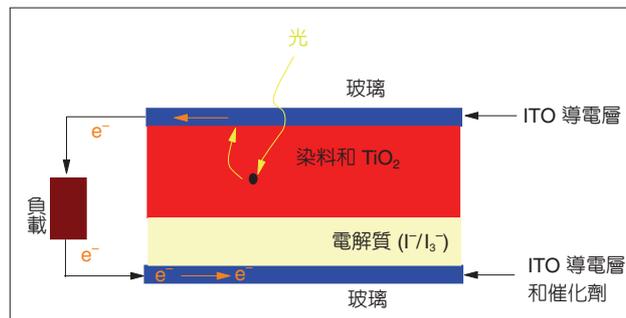


圖 1. 染料敏化太陽能電池的結構示意圖。

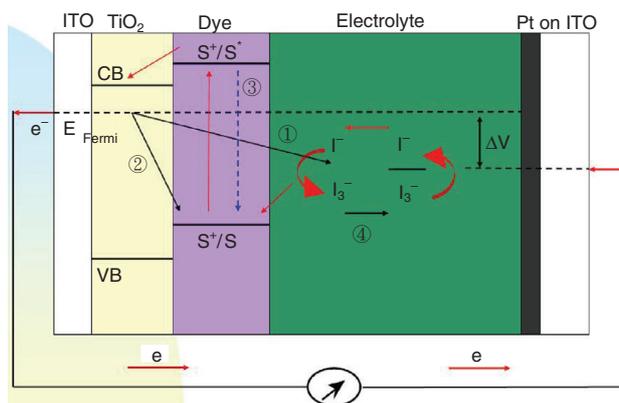
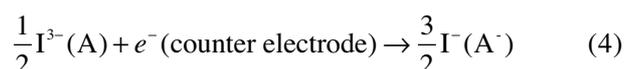
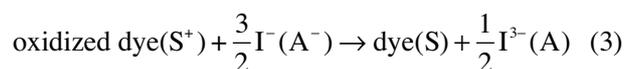
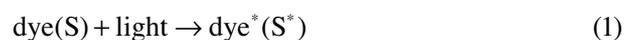


圖 2. 染料敏化太陽能電池的發電示意圖。

所以激發態電子迅速跳入較低的  $\text{TiO}_2$  導帶中，而形成染料陽離子，其中  $\text{TiO}_2$  不單作為染料支持劑，且為電子的受體和導體，雖然少部分電子會經由結合過程而消失，但大部分電子經由導電玻璃而輸至外電路。氧化態的染料從電解質獲得電子而還原，輸出的光電壓為光照下半導體的費米能階 (Fermi level) 與電解質氧化還原可逆電對 (redox couple) 的 Nernst potential 差 ( $\Delta V$ )，電解液經由相對電極上傳來的電子而被還原。這樣，整個電路得到再生，沒有淨反應生成，持續的光電流由此產生，整個反應表示如下：



其中有四個路徑會降低 DSSC 的整體效率，即為圖 2 之 (1)–(4)。途徑 (1) 為逆向之光電流 (暗電流，dark current)，TiO<sub>2</sub> 接受染料激發態的電子後，電子往反方向之電解質注入，於電解質發生電子–電洞對的再結合，損失能量之外，其產生的反方向電流會降低光電流值，也造成降低整體效率的影響。(2) 為注入 TiO<sub>2</sub> 的電子與表面染料基態之電洞發生表面再結合效應，同樣會造成能量損失以及對整體電子的迴路不利。(3) 為染料自身的電子–電洞對再結合，會釋放出熱能或螢光，降低整體的效率。(4) 為電解質中的離子傳遞 (ionic diffusion)，造成逆方向的電流發生，進而降低整體的效率。為了避免或降低這些不利因素的影響，已有許多研究投入<sup>(11-13)</sup>。

與傳統矽晶片太陽能電池相比，DSSC 的光電發生機制顯得很不一樣。傳統矽晶片太陽能電池 (p/n junction cells) 與 DSSC 的比較如表 1 所示。

一般傳統的半導體太陽能電池主要是讓光的吸收及電荷攜帶輸送的功能同時進行<sup>(14)</sup>，而 DSSC 卻是分開的，先吸收入射光，再進行電子、電洞分開的反應。一個有效率的染料敏化太陽能電池，首先即是扮演最重要角色的工作電極，也就是 TiO<sub>2</sub> 電極，它必須能提供染料 (光敏劑) 吸附的表面積、電流的路徑，還必須具有多孔性的結構來幫助電解質的擴散。早期的研究著眼於平的 (flat) 電極，存在了一些問題，其表明只有緊密吸附在半導體表面的單層染料分子才能產生有效的敏化效率，而多層

表 1. 傳統矽晶片太陽能電池與 DSSC 的比較。

p/n or PE cells	DSSC
電子–電洞對分離原因為 p/n 界面照光產生內建空間電場的電位差	染料吸光光能激發電子，產生電子–電洞對的分離
介面為一結晶面，有很大的機會發生電子–電洞對再結合	介面為多孔性奈米級結晶面，大幅提昇比表面積 (增加約 10 <sup>3</sup> 倍)
光電壓 (photovoltage) 源自 p/n 介面的內建電場之電位差	光電壓為 TiO <sub>2</sub> 照光後傳導帶 (CB) 之費米能階與電解質氧化還原電位差 (E <sub>rodex</sub> )
光電流的傳輸路徑存在多種可能	光電流的傳輸路徑只有一種

染料會阻礙電子的傳輸。然而，在一個平滑、緻密的半導體表面，單層染料分子僅能吸收不到 1% 的入射光。因此，染料不能有效地吸收入射光是造成以往太陽能電池光電轉換效率較低的一個重要原因。光敏染料分子化學吸附在奈米級半導體 TiO<sub>2</sub> 表面，將提高光電陽極吸收太陽光的能力，是因為奈米級 TiO<sub>2</sub> 粒子所組成的多孔結構，體積小 (1–15 nm)<sup>(15)</sup>、粗糙度夠大、比表面積也大，能夠提供染料分子很充足的吸附面積，故即使粒徑表面的染料只有一層，所表現出來的吸收效率還是很好。

### 3. 染料與電解質

染料色素性能的優劣將直接影響到 DSSC 電池之光電轉換效率，正因如此其元件對於染料的要求很嚴格，它就像是驅動分子內電子的馬達。前述提到要藉由光激發 TiO<sub>2</sub> 而致反應，其需要低於 388 nm 之紫外光，但紫外光佔太陽光能的 6%，是故必須利用佔太陽光能最高比例的可見光，而染料能夠幫助將 TiO<sub>2</sub> 的吸收波長提高到可見光區，因此染料能藉由可見光驅使電子發射至 TiO<sub>2</sub> 半導體電極，並接受來自電解質的電子。而一般染料必須符合以下幾點條件<sup>(16)</sup>：

- (1) 能緊密吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面，也就是說能夠快速的達到吸附平衡且不易脫落，所以色素分子母體中，一般應該要含有易與奈米半導體表面結合的基團，如 -COOH、-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>。如色素上之 -COOH 會與二氧化鈦膜上的羥基合生成酯類，而增強了二氧化鈦導帶 3d 軌帶和色素染料 π 軌帶電子的耦合，使電子轉移更容易。
- (2) 對可見光具有很好的吸收特性，即是能吸引大部分的入射光。
- (3) 其氧化態 (S<sup>+</sup>) 和激發態 (S<sup>\*</sup>) 要能有較高的穩定性和活性。
- (4) 激發態壽命足夠長，並具有很高的電荷 (電子、電洞) 傳輸效率。
- (5) 具有足夠負的激發態氧化還原電位，以保證色素激發態電子注入二氧化鈦導帶。
- (6) 在氧化還原過程 (包括基態和激發態) 中要有相對低的勢位，以便在初級和次級電子轉移過程中的自由能損失最小。

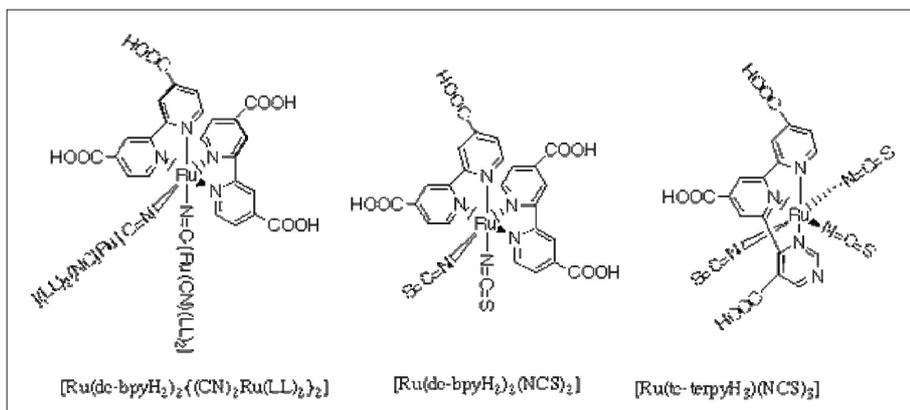


圖 3. 三種 Ru-polypyridine 鈷合物。

對於世界上已發展的染料中，Ru-bipyridine 的錯合體是目前被證實為最有效的染料，歸因於其有寬的吸收光譜、有利的光電化學性質、高穩定的氧化態。浸泡 Ru 配體 (圖 3 所示) 的染料敏化太陽能電池能接受  $5 \times 10^7$  次的氧化還原反應，其耐久性相當良好，光電轉換效率能提昇至 10% 以上<sup>(17)</sup>。但高效率的背後代表著高成本，昂貴的價格造成其他染料的研究與發展，例如葉綠素 (chlorophyll) 和紫質 (porphyrin) 衍生物<sup>(18)</sup> 等，所以在本研究中選用自然的紫質衍生物中的 tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin [TCPP] 作為染料，圖 4 為 TCPP 之分子結構圖。

在本研究中主要採用的是液態的電解質，液態電解質的高離子導電度是其擁有高效率的原因，但其還是有元件密封不易而使得電解質揮發或乾涸之缺點，因此就有了固態電解質的發展和研究，諸如

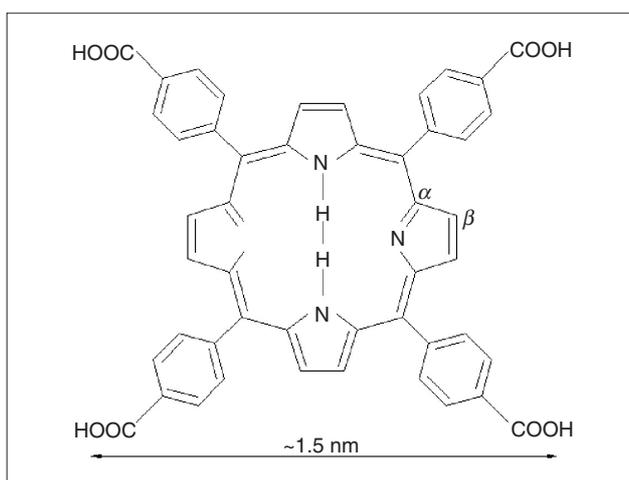


圖 4. TCPP 之分子結構圖。

改用 P 型半導體或電洞傳輸材料等，但高的製備成本和低光電轉換效率都是其缺點；此外，另一型態的電解質為膠態高分子電解質 (gel polymer electrolytes)，能夠在於常溫狀態下提供較高的導電度，故能兼顧耐用性和效率。

### 三、實驗方法

#### 1. 二氧化鈦電極製作

在本文中所探討的是利用不同的二氧化鈦電極結構應用在染料敏化太陽能電池上的影響 (圖 5 則是實驗流程圖)，故我們採用溶膠-凝膠法和濺鍍法及黃光製程的方式來製備 TiO<sub>2</sub> 電極。TiO<sub>2</sub> 鍍膜液製備乃是採用溶膠-凝膠法，我們採用金屬烷氧化物作為起始原料，取 3.6 g 的四丁基氧鈦 (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>))，以 5.85g 之乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 為溶劑，並加入 0.55 mL 的鹽酸和 1 mL 的水，並持續攪拌 10

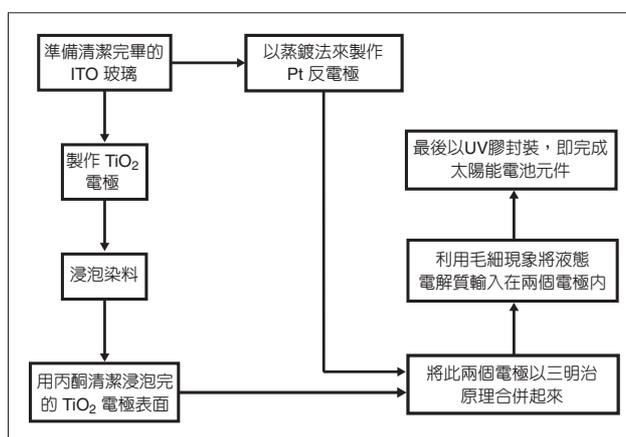


圖 5. 染料敏化太陽能電池實驗流程。

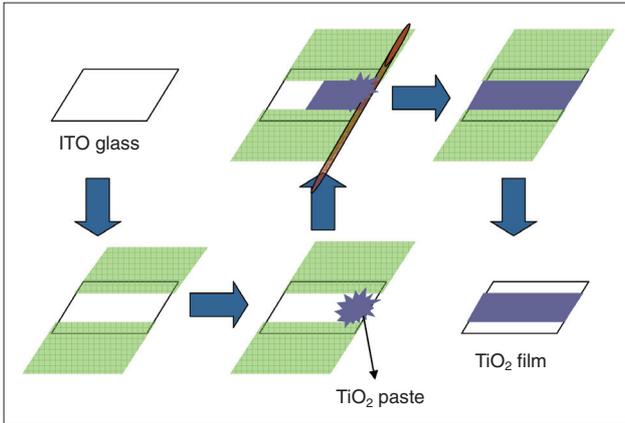


圖 6. 塗佈 TiO<sub>2</sub> 電極之過程圖。

小時，待溶液變成膠狀，即完成 TiO<sub>2</sub> 鍍膜液之製備。之後放入烘箱中，以 100 °C 烘烤乾後，接著放入高溫爐中以 2 °C/min 加熱到 500 °C，並維持 1 小時後自然冷卻至室溫，然後塗佈在 ITO 導電玻璃上，即完成 TiO<sub>2</sub> 塗佈電極的製備 (如圖 6)。

另外，我們也採用濺鍍法的方式來製備 TiO<sub>2</sub> 薄膜電極，使用 RF 濺鍍機，其內放置 Ti 鈹材做為濺鍍的材料，使用耐熱膠帶將 ITO 導電玻璃黏在 holder 上，抽取真空達  $5 \times 10^{-6}$  Torr 後，得以開始打電漿，之後再將濺鍍好的 TiO<sub>2</sub> 薄膜以 600 °C 的溫度來做退火處理，即完成 TiO<sub>2</sub> 薄膜電極的製備。而黃光製程的方式是將濺鍍好的 TiO<sub>2</sub> 薄膜以丙酮 (acetone) 清洗約 20 秒，以確保表面是乾淨的 (圖 7 為製作流程圖)，接下來，放入烤箱以 50 °C 烘烤 10 分鐘，取出放置在旋轉塗佈機 (spin-coating) 的轉台上，塗佈負光阻，此方式可得厚度約 4 μm 的光阻，取出後以 90 °C 軟烤 30 分鐘；接下來放入光罩 (photo mask) 曝光 15 秒，之後放置烤箱烤乾 5 分鐘，接著取出試片放入顯影劑顯影 25 秒。另外，採用濕蝕刻的方式將不要的 TiO<sub>2</sub> 薄膜去除，蝕刻液為氫氟酸 (HF) + 硝酸 + 去離子水 (DI water)，濃度的調配為 1:1:1，再用丙酮將 TiO<sub>2</sub> 薄膜上的光阻去除，即完成 TiO<sub>2</sub> 電極的製備。

## 2. 背電極的製備

利用蒸鍍法來製備白金 (Pt) 背電極，使用電子束蒸鍍機 (electron-beam evaporation)，放置內含 Pt 靶材的坩鍋作為蒸鍍材料，並利用耐熱膠帶將導電

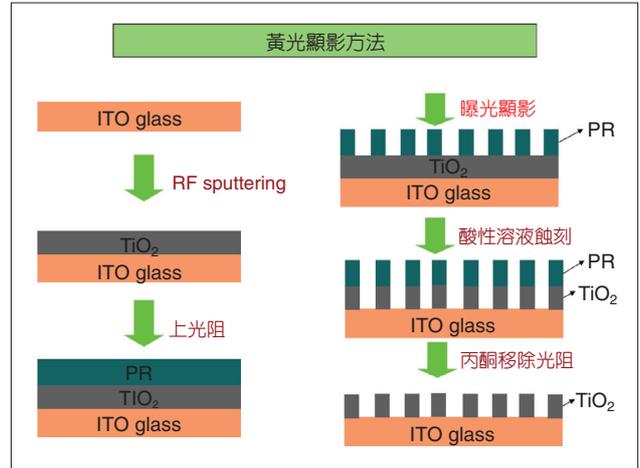


圖 7. 黃光顯影製作流程圖。

玻璃黏在 holder 上，抽取真空度到達  $2 \times 10^{-6}$  Torr 後，以 0.3 Å/s 的鍍率開始蒸鍍，設定蒸鍍 20 nm 的厚度，蒸鍍約 20 分鐘後即完成白金電極的製備。

## 3. 染料與電解質的製備

### (1) 染料製備

調配濃度為  $3 \times 10^{-4}$  M 的 TCPP (tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) 之乙醇 (ethanol) 溶液。

### (2) 電解質製備

調配濃度含 0.5 M 的碘化鉀 (KI) 與 0.05 M 的碘 (I<sub>2</sub>) 之乙腈 (acetonitrile) 溶液作為電解質溶液。

## 4. 元件封裝與量測

將浸泡與吸附染料完成的 TiO<sub>2</sub> 電極和 Pt 電極形成三明治結構的太陽能電池元件，先將另外三邊以 UV 膠封合，預留一邊做為填充電解質的功用，之後將調配好的電解質溶液，以毛細現象的原理將其填充至兩電極之間，最後再用 UV 膠將其封合，組裝完成的元件為 ITO/TiO<sub>2</sub>(TCPP)/[0.5 M KI, 0.05 M I<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN]/Pt/ITO (如圖 8)。

## 四、結果與討論

我們用溶膠-凝膠法製備出來的 TiO<sub>2</sub> 是屬於非晶型，而所需要的是具有光學特性 anatase 結晶

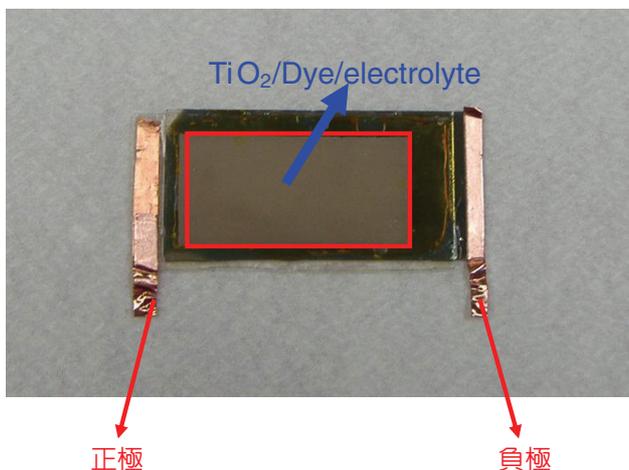


圖 8. 染料敏化太陽能電池之組裝完成圖。

相的  $\text{TiO}_2$ ，所以必須加以鍛燒才能得到良好的結晶相。圖 9 為  $\text{TiO}_2$  薄膜在不同溫度下鍛燒的 XRD 繞射圖，由圖中可發現在不同溫度鍛燒下，其結晶方向的強度，在鍛燒溫度為  $300^\circ\text{C}$  時，anatase 的結晶方向已經出現，分別在  $2\theta = 25.6^\circ$  (101)、 $2\theta = 37.9^\circ$  (004)、 $2\theta = 47.9^\circ$  (200)、 $2\theta = 53.9^\circ$  (105) 和  $2\theta = 55.06^\circ$  (211)。其中鍛燒溫度為  $500^\circ\text{C}$  時，其 anatase 的結晶方向 (101) 繞射峰值為最高，當鍛燒溫度為  $600^\circ\text{C}$  時，相較於  $500^\circ\text{C}$  其 (101) 繞射峰值較小，鍛燒溫度來到  $700^\circ\text{C}$  時，可發現結晶方向由 anatase 轉變為 rutile 相，分別為  $2\theta = 27.45^\circ$  (110)、 $2\theta = 36.09^\circ$  (101)、 $2\theta = 41.23^\circ$  (111)、 $2\theta = 54.32^\circ$  (211) 和  $2\theta = 56.64^\circ$  (220)。經由 XRD 繞射儀分析後，可知道鍛燒溫度在  $500^\circ\text{C}$  時會有最佳的

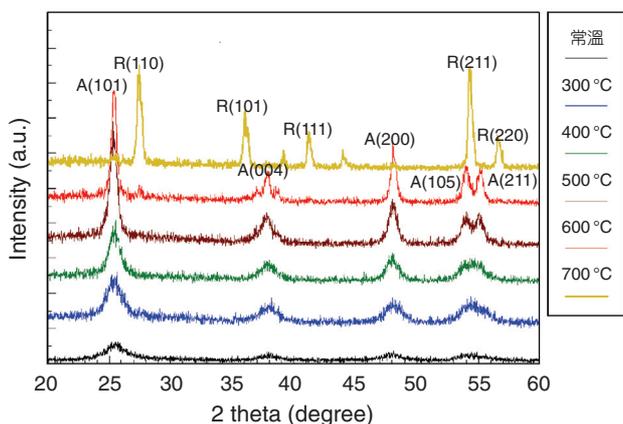


圖 9.  $\text{TiO}_2$  粉末在不同溫度鍛燒下之 XRD 繞射圖。

表 2. 接觸角數值。

	常溫	退火 $500^\circ\text{C}$	退火 $600^\circ\text{C}$	退火 $700^\circ\text{C}$
照射 0 min	$63^\circ$	$29.7^\circ$	$24.5^\circ$	$15.7^\circ$
照射 5 min	$25.3^\circ$	$7.3^\circ$	$3.8^\circ$	$11.4^\circ$
照射 10 min	$5^\circ$	$3.5^\circ$	$2.4^\circ$	$13.6^\circ$
照射 15 min	$3.3^\circ$	$1.7^\circ$	$1.6^\circ$	$14.8^\circ$

anatase 結晶相位。

利用濺鍍法成長的  $\text{TiO}_2$  薄膜其結晶相也是屬於非晶型，也需要經由高溫退火之後才能得到良好的結晶相位。圖 10 為  $\text{TiO}_2$  薄膜在不同溫度退火下的 XRD 繞射圖，由圖中可發現薄膜在未經過退火處理之前，是呈現非晶的，而當退火溫度來到  $500^\circ\text{C}$  時，可以發現 anatase 的結晶方向已經出現，分別在  $2\theta = 25.6^\circ$  (101)、 $2\theta = 37.9^\circ$  (004) 與  $2\theta = 47.9^\circ$  (200)，而在退火溫度為  $600^\circ\text{C}$  時，其 anatase 結晶方向  $2\theta = 25.6^\circ$  (101) 之繞射峰值為最強，退火溫度來到  $700^\circ\text{C}$  時，此時  $\text{TiO}_2$  結晶方向由 anatase 相轉變為 rutile 相，分別為  $2\theta = 27.45^\circ$  (110)、 $2\theta = 36.09^\circ$  (101)、 $2\theta = 54.32^\circ$  (211) 和  $2\theta = 56.64^\circ$  (220)。在經由 XRD 繞射圖分析後，得到  $\text{TiO}_2$  薄膜在退火溫度為  $600^\circ\text{C}$  時會有最佳的 anatase 結晶相位。

圖 11 為不同退火溫度下薄膜接觸角的變化，由圖中可以發現，在未退火與退火溫度為  $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  時，照射時間為 0 min  $\rightarrow$  5 min  $\rightarrow$  10 min  $\rightarrow$  15 min，接觸角很明顯的變小，且照光時間

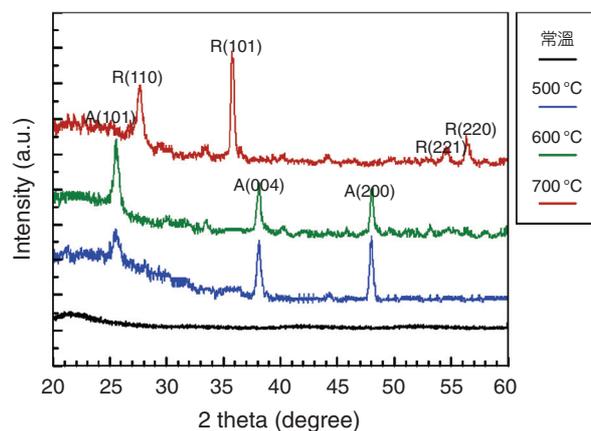


圖 10.  $\text{TiO}_2$  薄膜在不同溫度退火下之 XRD 繞射圖。

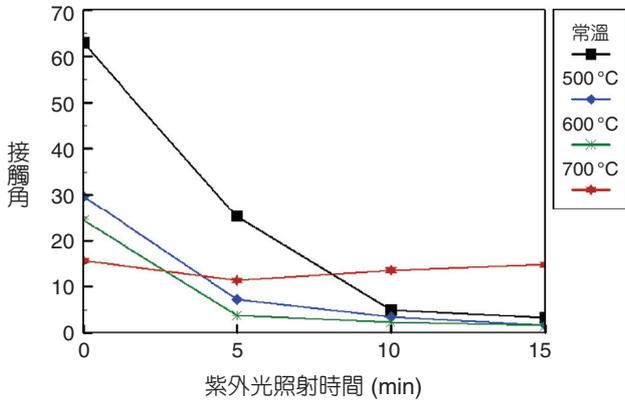


圖 11. TiO<sub>2</sub> 薄膜在不同退火溫度下其接觸角的變化。

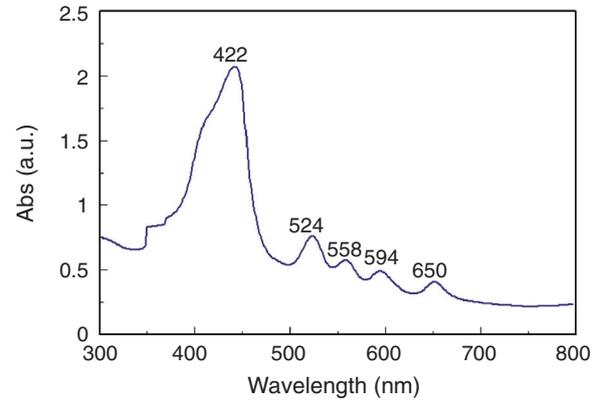


圖 13. 染料分子 TCP 的吸收光譜圖。

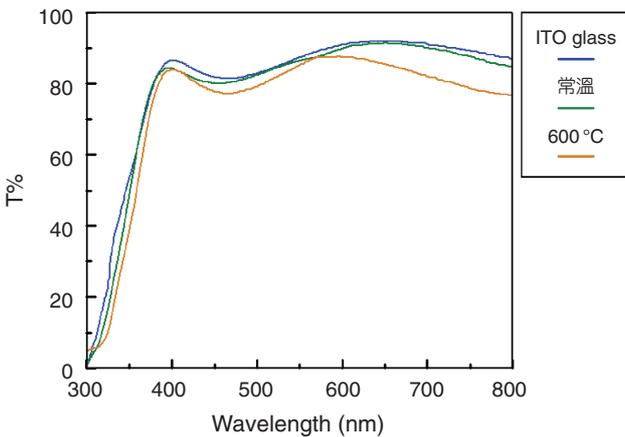


圖 12. ITO 導電玻璃在鍍膜前後之穿透率的比較。

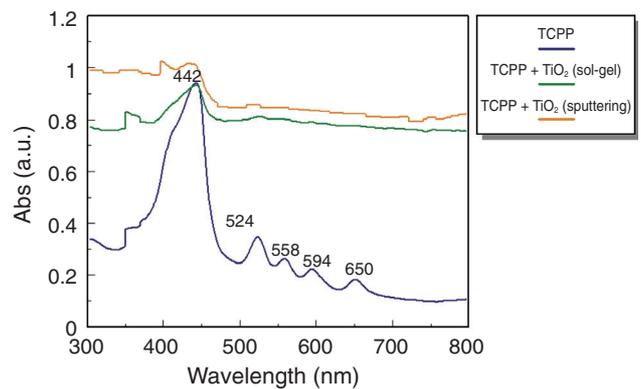


圖 14. TCP solution 及其吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面之吸收光譜。

越長，其薄膜與 DI water 的接觸角越小，而退火溫度在 600 °C 時，其接觸角為最小，如表 2 所示，故得到光對 TiO<sub>2</sub> 激發反應的應證。另外，在退火溫度為 700 °C 時，接觸角明顯有變大的趨勢，這個現象也代表著 TiO<sub>2</sub> 薄膜因其在 700 °C 時會從 anatase 相轉變為 rutile 相，光學特性也就相對的較差，由此也可和 XRD 分析的結果來作佐證。

圖 12 為 ITO 導電玻璃在不同條件下所量測出來的穿透率，可以由這三條曲線看出，當 ITO 導電玻璃鍍上一層 TiO<sub>2</sub> 薄膜後其穿透率略微下降，經由退火之後，發現穿透率比未退火前更下降一些。之所以會有這種情況是因為退火之後，其薄膜較致密的緣故，導致穿透率下降。不過整體而言，在可見光範圍 400–800 nm 之間，其穿透率幾乎都保持在 80% 以上，也說明所鍍的 TiO<sub>2</sub> 薄膜對光的

穿透影響有限，其穿透的效果還是不錯的。

圖 13 是針對染料 TCP 所做的吸收光譜圖分析，我們可以發現在波長 400–800 nm 可見光範圍內，有吸收的效果。而圖 14 為 TCP 溶液及其吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面之吸收光譜，圖中三條曲線分別是 TCP 之乙醇溶液的吸收光譜、用溶膠－凝膠法的方式製備的 TiO<sub>2</sub> 電極經由吸收染料 TCP 後之光譜，以及用濺鍍的方式製備的 TiO<sub>2</sub> 電極經由吸附染料 TCP 之光譜。我們可以看到，在光波段 400–800 nm 可見光範圍內，不論是用溶膠－凝膠的方式還是濺鍍的方式製備的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，經過吸附染料 TCP 後，其吸收效果相較於 TCP 之乙醇溶液有較明顯的提升，而就整體吸收強度來看，用濺鍍的方式製備的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，其染料分子的吸收比起用溶膠－凝膠法製備的 TiO<sub>2</sub> 有較強的趨勢。這

是因為濺鍍法製備的  $\text{TiO}_2$  電極，薄膜是透明無色的，相較於溶膠－凝膠法製備的  $\text{TiO}_2$  電極，就光穿透性來說，是比較好的，染料分子的吸附也更好。圖 15 為曝光顯影後之 SEM 的正視圖，圖中可以發現到經由曝光顯影後，其圓柱大小滿均勻分布的，每個圓柱的半徑約為  $20\ \mu\text{m}$ ，圓柱之間的距離也很一致，間距約為  $20\ \mu\text{m}$  左右。

此研究發現利用黃光顯影製程比濺鍍方式製作的還要好，雖然後者的薄膜為透明無色的，光穿透性佳，但黃光顯影做出來的孔洞能與染料吸附更多的表面積，也因此染料分子能充分吸收到更多的光源，分離的電子－電洞對數目相對的增加，進而提高光電轉換效率。此外，在實驗中我們在染料裡添加一種 DCA (deoxycholic acid) 的物質，進一步探討其對染料敏化太陽能電池效率的影響。由於 DCA 是當成一種共同吸附劑 (coadsorbent)，它的功用在於避免染料分子的聚集和減少覆蓋在  $\text{TiO}_2$  表面回電子的轉移，對整體的效率有提升的效果，也證明其對太陽能電池效率的提升確實有所幫助。

## 五、結論

本研究分別以溶膠－凝膠法和濺鍍法以及利用黃光製程的方式來製備  $\text{TiO}_2$  電極，由 XRD 分析發現， $\text{TiO}_2$  粉末在鍛燒溫度為  $500\ ^\circ\text{C}$  時有較強的銳鈦礦結晶相 ( $2\theta = 25.6^\circ$  (101))，而在  $\text{TiO}_2$  薄膜方面，退火溫度為  $600\ ^\circ\text{C}$  時，其銳鈦礦結晶相 ( $2\theta = 25.6^\circ$  (101)) 為最強，兩者皆在  $700\ ^\circ\text{C}$  時由銳鈦礦相 (anatase) 轉變為金紅石相 (rutile)。而在接觸角的分析方面， $\text{TiO}_2$  薄膜在未照光和照紫外光後，接觸角明顯變小，而且照光時間愈長，其薄膜與 DI water 的接觸角愈小，故得到光對  $\text{TiO}_2$  激發反應的應證。光穿透方面，當在 ITO 導電玻璃上鍍上一層  $\text{TiO}_2$  之後，其光穿透率在  $400\text{--}800\ \text{nm}$  可見光範圍內都在  $80\%$  以上，薄膜再經過退火後，穿透率雖然有一點下降，但都還是保持在  $80\%$ ，由此可知薄膜對光穿透的影響有限，整體的穿透效果還是不錯的。

染料是選用自然的紫質衍生物 TCPP，其有如植物中葉綠素的原理一樣，能夠幫助  $\text{TiO}_2$  的光激

發波段提昇至可見光區，而由吸收光譜圖來看，吸附染料後的  $\text{TiO}_2$  會有較強的吸收能力。綜合以上研究發現，利用黃光製程所製作出的柱狀  $\text{TiO}_2$  電極其效率優於用溶膠－凝膠法的方式製備的  $\text{TiO}_2$  電極，以及用濺鍍的方式製備的  $\text{TiO}_2$  電極，因為用黃光製程出的柱狀  $\text{TiO}_2$  電極與染料吸附面積增大，對於太陽光吸收範圍更大，且我們在染料中加入一種共同吸附劑 DCA (deoxycholic acid) 的物質，DCA 的加入避免染料分子的聚集和減少覆蓋在  $\text{TiO}_2$  表面回電子的轉移，因此有助於太陽電池效率的提升。

## 六、未來發展

本研究是針對工作電極的結構做改變，探討是否能改善太陽能電池的效率。目前看來以濺鍍的方式成長  $\text{TiO}_2$  薄膜後，再利用黃光製程的方式製作出柱狀  $\text{TiO}_2$  電極，確實能改善太陽能電池的效率。未來我們將利用此方法作成大面積的奈米柱狀結構電極，相信對於太陽能電池的效率會有顯著提昇的效果。另外在本研究中所使用的電解質是屬於液態的，在封裝上要避免內部電解質外漏、揮發等問題，因此可考慮用自動點膠機來做封裝的步驟，而未來也可考慮用固態電解質來取代液態電解質<sup>(19,20)</sup>。此外，本研究中使用之染料 (TCPP)，雖然可以添加 DCA 來增進光電轉換效率，然而，其與實際之應用還是有一段距離，故在未來染料應用上將會考慮有較高效能之 Ru 錯合體染料。

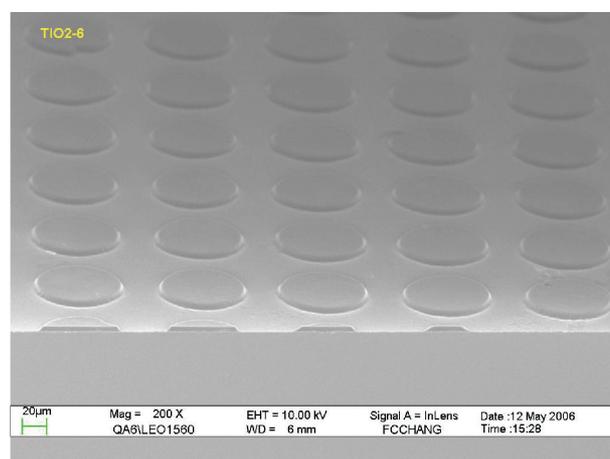


圖 15. 曝光顯影後之 SEM 正視圖。

## 誌謝

本研究由國科會贊助，計畫編號 NSC95-2622-E-150-072。

## 參考文獻

1. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
  2. Vlachopoulos *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1216 (1988).
  3. M. Grätzel, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.*, **164**, 3 (2004).
  4. C. J. Brabec and N. S. Sariciftci, *Materials Today*, **3**, 5, (2000).
  5. E. W. McFarland and K. Tang, *Nature*, **421**, 616, (2003).
  6. J. B. Baxter and E. S. Aydil, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 607 (2006).
  7. S. Chappel and A. Zaban, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **71**, 141 (2002).
  8. J. Nelson, *Science*, **293**, 10 (2001).
  9. B. Y. Wei, H. M. Lin, C. C. Kao, and A. K. Li, *J. Materials Science & Engineering*, **35**, 64 (2003).
  10. G. P. Smestad and M. Grätzel, *M. J. Chem. Educ.*, **75**, 752 (1998).
  11. M. Grätzel, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **4**, 314 (1999).
  12. K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, **77**, 347 (1998).
  13. A. Fujishima *et al.*, *Solar Energy Mater. & Solar Cell*, **81**, 197 (2004).
  14. J. Nelson, *Science*, **293**, 10 (2001).
  15. T.-V. Nguyen, H.-C. Lee, and O.-B. Yang, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 967 (2006).
  16. 劉茂煌, *工業材料*, 203 (2002).
  17. C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3157 (1997).
  18. W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, and K. W. Jolley, *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 1363 (2004).
  19. J. Jiang, D. Gao, Z. Li, and G. Su, *Reactive & Functional Polymers*, **66**, 1141 (2006).
  20. A. M. Stephan, *European Polymer Journal*, **42**, 21 (2006).
- 
- 閔庭輝先生為國立中山大學電機工程博士，現任國立虎尾科技大學電子工程系教授兼系主任。
  - 姬梁文先生為國立成功大學微電子工程博士，現任國立虎尾科技大學光電與材料科技研究所副教授。
  - 陳文瑞先生為國立成功大學微電子工程博士，現任國立虎尾科技大學電子工程系助理教授。
  - 陳胤維先生現為國立虎尾科技大學光電與材料科技研究所碩士班學生。
  - 邱騰震先生為南台科技大學電機工程系碩士班畢業生。
  - Teen-Hang Meen received his Ph.D. in electrical engineering from National Sun Yat-Sen University. He is currently a professor and the chairman in the Department of Electronic Engineering at National Formosa University.
  - Liang-Wen Ji received his Ph.D. in microelectronics from National Cheng-Kung University. He is currently an associate professor in the Institute of Electro-Optical and Materials Science at National Formosa University.
  - Wen-Ray Chen received his Ph.D. in microelectronics from National Cheng-Kung University. He is currently an assistant professor in the Department of Electronic Engineering at National Formosa University.
  - Yin-Wei Chen is a M.S. student in the Institute of Electro-Optical and Materials Science at National Formosa University.
  - Teng-Zhen Chiu received his M.S. in electrical engineering at Southern Taiwan University of Technology.