

# 電氣紡絲法製備薄膜式染料敏化太陽能電池技術研究

蔡建皇<sup>1</sup>、徐瑞坤<sup>2</sup>、陳立群<sup>2</sup>

<sup>1</sup>南開科技大學 自動化工程系

<sup>2</sup>國立交通大學 機械工程系

通訊作者：蔡建皇

聯絡地址：南投縣草屯鎮中正路 568 號

電子郵件：chtsai@nkut.edu.tw

投稿日期：2012 年 8 月

接受日期：2012 年 11 月

## 摘 要

本研究藉由電氣紡絲來製備薄膜式染料敏化太陽能電池，進而改善生產設備與開發其技術，於此，我們運用聚電性高分子作為其太陽能電池載體，其目的就是為了改善傳統銻錫氧化物與參雜氟的透明導電玻璃基板的缺點，進而製備高效率薄膜式染料敏化太陽能電池，搭配電氣紡絲技術發展太陽能電池，計畫中成功對 N719 染料、配合胡蘿蔔染料，進行太陽能電池光電轉換效率測試，雖然胡蘿蔔作為染料效率低於 15%，且相較其他太陽能元件發電效率為低，但由於成本低廉，仍為值得嘗試之製程選擇。

**關鍵詞：**電氣紡絲、光電轉換、太陽能電池

## 壹、緒論

以台灣天然資源來看幾乎可定義為匱乏，政府和各界對此議題更益重視，再生能源的研究開發是全球性的趨勢，且是立即性的努力方向和目標。在多種再生能源中，除了風力發電、潮汐發電、水力發電之外，太陽能發電被建議具發展潛力和應用價值。太陽所產生的光和熱，提供地球生態不斷的循環，作為物種進行演變的主要原動力，其亦是地球上其他能源資源的最起始產生的源頭，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。由於環保意識的抬頭，太陽能源受到重視，利用傳統矽太陽能電池的材料研發可撓式彎曲薄膜可以適用各種應用之場合，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，如何將大自然源源不絕的太陽能有效率地轉換為電能，成為人類解決能源危機和環境污染的重要途徑和希望。

但是矽太陽能電池晶片的高製作成本與污染相對染料敏化太陽能電池而言高出許多，染料敏化太陽能電池的原理乃是來自於光合作用，因此製作成本低廉污染少，其光電轉換效率已超過 15%，已適合進入商業發展階段。而利用金屬的光電效應做太陽能電池的最大限制，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能電池其最大光-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作太陽能電池，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。因此該效應在太陽能電池的應用上沒有實際的應用價值。

色素染料敏化電池可成為太陽能電池創新的方向，其對應成品可由透明導電基板、二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 奈米微粒薄膜 (Lindström, Holmberg, Magnusson, Lindquist, Malmqvist, & Hagfeldt, 2001; O'Regan & Graetzel, 1991) 染料 (光敏化劑)、電解質和 ITO 電極所構成。二氧化鈦粉體為便宜、能隙寬廣且蘊藏量豐富的半導體材料之一，此材料因其各種優異的性質，故廣泛地應用於油漆工業、生醫、國防等重要的行業之中。故而此類太陽能電池的好處在於二氧化鈦和染料的材料成本低廉，且可運用印刷的模式量產製作，基板亦可更多樣化，然而目前最大挑戰在於光電轉換效率仍然相當低 (平均約在 7~8%)，同時放置於 UV 照射與高熱容易展現光劣化現象，而此產品若最後經過封裝程序將會較困難，因此產品設備開發較難以推行，而目前仍以實驗室產品為主。基於其低廉成本以及廣泛應用層面的吸引力，許多實驗室仍積極進行技術的突破。

另外，亦有報導提到有機導電高分子太陽能電池是直接利用有機高分子半導體薄膜 (厚度約 100nm) 作為感光 and 發電材料，此種技術有薄膜製程容易 (可用噴墨、浸泡塗佈等方式)，且可用化學合成技術改變分子結構，藉以提昇光電轉換效率，另一優點是採用軟性塑膠作為基板材料，因此質輕，且具有高度的可撓性。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)、真空濺射法 (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。

然而，此材料研究需進一步開發與建立，近年來，可撓式彎曲薄膜被廣泛應用在太陽能電池開發上，因其具有可撓式彎曲的特質及高的面積-體積比，擁有多樣性的表面形結構，此特性都有利於光電效率的轉換，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「染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cells, DSSC)」。在低光強度照射下，質量傳送動力學速度一般不再能夠滿足染料的再生，此時孔徑大小對光電性能影響增大，造成此結果的主要原因是，小孔吸附染料後，剩餘的空間較小，電解質在其中擴散的速度大大降低，因此產生效率也將下降。為了防止在燒結過程中膜發生破裂，並增加膜的孔洞，可在奈米二氧化

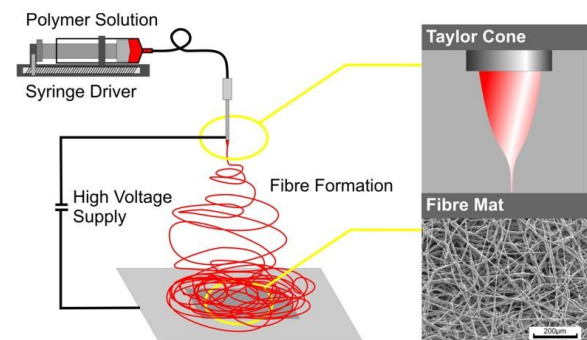
鈦膠體中添加一定比例的表面活性劑，為提高電子的注入效率，從而提高染料敏化奈晶電池的光電轉換效率，可採用陽極氧化水解法在二氧化鈦膜表面再電解沉積上一層緻密的純二氧化鈦奈米薄膜。多孔奈米晶體二氧化鈦薄膜是這種新型太陽能電池的重要組成部分 (張正華、李陵嵐、葉楚平、楊平華, 2007; Jing, Zhang, & Shen, 1997)。

DSSC 的簡易實際製程，是將奈米級的二氧化鈦粉末 (粒徑約 20~30 nm) 直接均勻地溶於有機溶劑內，形成膠質體，然後利用類似網版印刷的塗佈方式將其均勻地塗佈於 ITO 導電玻璃上，形成一奈米多孔薄膜 (nano-porous film)，當作 DSSC 的工作電極，膜厚可通過絲網的數目來控制，一般在 2~20um 左右。這樣製得的二氧化鈦粗糙因子在 1000 以上， $\text{TiO}_2$  粒徑越小，比表面積越大，此時薄膜電極中孔洞半徑變小，一般說來，吸附的染料分子越多，因而光生電流也就越強。

## 貳、方法

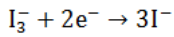
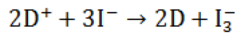
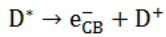
### 一、實驗方法

電氣紡絲法是 1934 年由 Formhals 所開發出的專利技術 (Formhals, 1934, 1939, 1940)，設備如圖一所示，因為這類生產技術應用到靜電力 (electrostatic force)，可稱為電氣紡絲法 (Baumgarten, 1971; Larrondo & Manley, 1981; Simons, 1966)，以電氣紡絲法生產生物可分解奈米纖維時，原料是長鏈分子的聚合物溶液，如生物可分解的膠原蛋白 (collagen) 或是聚乳酸 (PLA)。當溶液被打入通電的金屬噴嘴，高壓電在噴嘴的外圍會創造出一個三角錐狀的液體形狀，稱為 Taylor Cone，其接著微細的奈米纖維並呈現噴射狀。奈米級的纖維從噴射出至蒐集板表面時並不遵循直線路徑的原則，如此可以藉由旋轉蒐集板而編織出一張多孔性生物可降解高分子薄膜 (Angadjiv, Eitzman, & Jones, 2002; Darrell & Iksoo, 1996; Doshi & Reneker, 1995; Fong, Chun, & Reneker, 1999; Zeng, Xu, Chen, Liang, Bian, & Yang et al., 2003)，如圖一 (黃宣諭, 2008)。



圖一 電氣紡絲法製作實驗設備

本實驗中染料敏化太陽能電池的構成，半導體電極是利用二氧化鈦與有機高分子聚合物的混合溶液進行電氣紡絲，由於二氧化鈦擁有小粒徑、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，陰極鍍上一層碳，中間注入電解質溶液。染料敏化太陽能電池的工作原理示意圖如圖二，染料 (D) 吸附在二氧化鈦電極上，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<sub>2</sub> 的導帶，染料分子則被氧化成 D<sup>+</sup>；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，故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能電池，DSSC 是透過光電化學反應所製得的太陽能電池，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二氧化鈦分子間電子的流動和轉移，使之產生電流和電位，而形成太陽能電池裝置。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。

Substrate
Counter electrodes
Electrolyte
Dye
TiO <sub>2</sub>
Substrate

圖二 染料敏化太陽能電池的結構示意圖

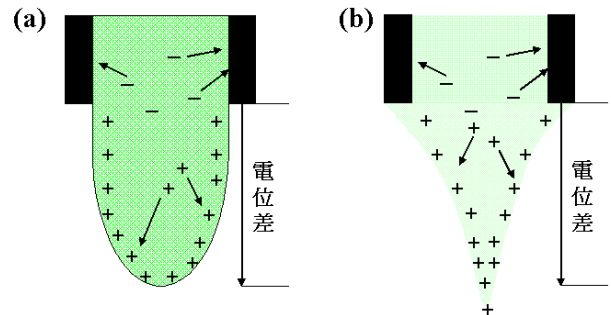
## 二、實驗設計

研究的主要目的為以電氣紡絲製備具方向性纖維結構之生物可分解管狀結構。使用聚乳酸 (PLA) 及聚乙二醇 (PEO) 為原料，混合配製出溶液，再以電氣紡絲方式製備在徑向上具方向性纖維的管狀結構。首先以聚乳酸 PLA 溶液進行電氣

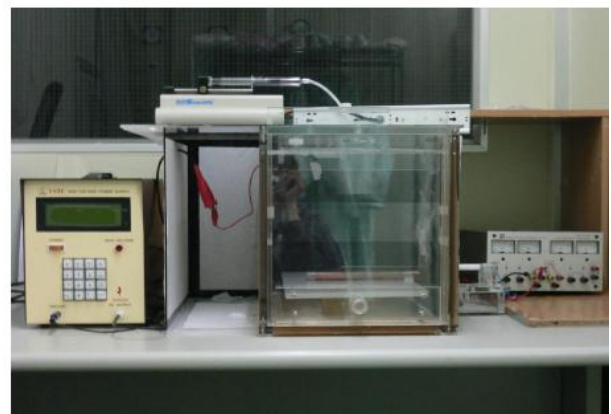
紡絲，觀察成形後的管狀結構是否在巨觀及微觀下都具備方向性的纖維結構，並確立基本的實驗儀器架設方式及研究過程，再進一步使用聚乳酸-聚乙二醇的混合溶液進行電氣紡絲，如圖三示：A 為解離的正離子受電場牽引，推擠管道出口端液面成為圓錐形；B 為正離子受電場牽引力大於液面表面張力，形成穩定電噴灑的泰勒錐。研究的流程，可概分四部分：

1. 電器紡絲 (electrospinning) 實驗設備及環境的建立。
2. 具方向性纖維製備之研究。
3. 方向性纖維管狀結構的顯微觀測及分析。
4. 製備小管徑具方向性纖維結構。

以電氣紡絲法進行薄膜的製作與應用研究，實驗設備的架設較簡便，所以針對基本的架構及本實驗所需進行一些改良。首先將整個電氣紡絲設備架構完成。設備配置控制射出方向為垂直，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，如圖四所示 (黃宜諭，2008)。



圖三 電氣紡絲法製作實驗原理(a)：為控制射出方向為垂直，電場之壓差為垂直方向，形成穩定過程之電噴灑示意圖; (a)：為泰勒錐原理之示意圖)



圖四 本研究電氣紡絲法所製作實驗設備

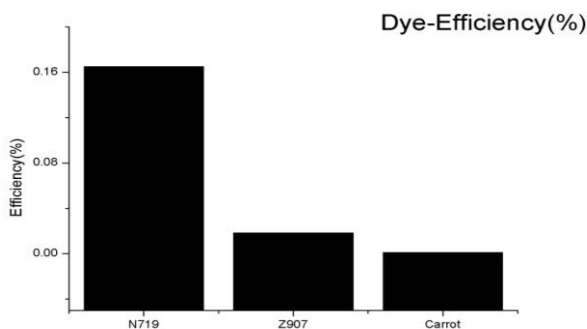
## 參、結果

本計畫期望能發展最佳的薄膜式染料敏化太陽能電池 (DSSC)，利用電氣紡絲將導電性高分子與二氧化鈦粉末進行薄膜式染料敏化太陽能電池之電極設計製作並針對此電極進行電性量測。在色素染劑方面也利用電氣紡絲製備成感光纖維薄膜，進行感光光譜分析，分析出薄膜電極與感光纖維薄膜光譜之最佳參數條件，以利製備成可曲折式薄膜染料敏化太陽能電池並且進行光電轉換效率測試，以期能提升光電轉換率。

本計畫對 N719 染料, 鈦配合物 Z907 染料與胡蘿蔔染料等，進行太陽能電池光電轉換效率測試，後期重點為針對太陽能電池物性分析，研究過程之說明如下列敘述：

### 一、不同半導體電極製程於 ITO 玻璃之比較

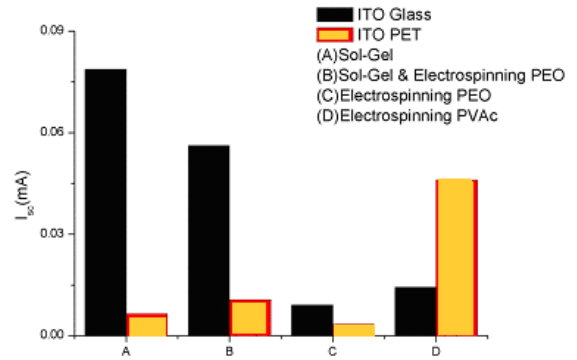
圖 5 不同染料在 ITO 玻璃上效率比較，雖然胡蘿蔔作為染料，效率比較其他為低，但由於成本低廉，仍為值得嘗試之染料選擇，將積極嘗試染料實驗參數。



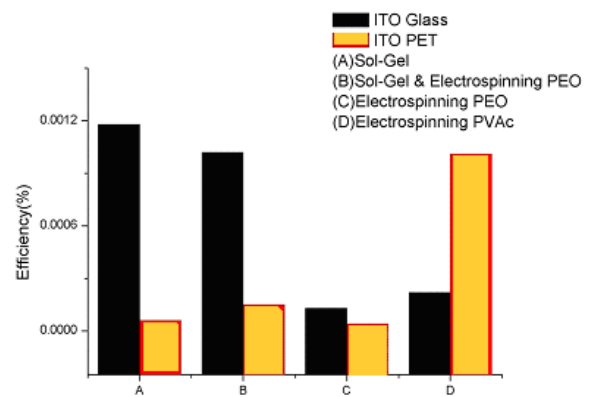
圖五 不同染料在 ITO 玻璃上效率比較

### 二、同製程不同基板之光電性質

圖六為同製程在不同基板之短路電流比較，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，由圖六可知光電流被電阻消耗了許多，導致短路電流較 ITO 玻璃差，但是其中電氣紡絲法噴上一層 PVAc 內含 25wt% 二氧化鈦為例外。圖七為同製程在不同基板之效率比較，在 ITO PET 上，將高分子材料（聚醋酸乙烯酯）PVAc 以電氣紡絲法噴上一層半導體電極，因為 PET 基板並不平整，電氣紡絲法較不受此限制，故電氣紡絲法在 PET 基板上的光電性質比 Sol-Gel 法抹上一層半導體電極更好。



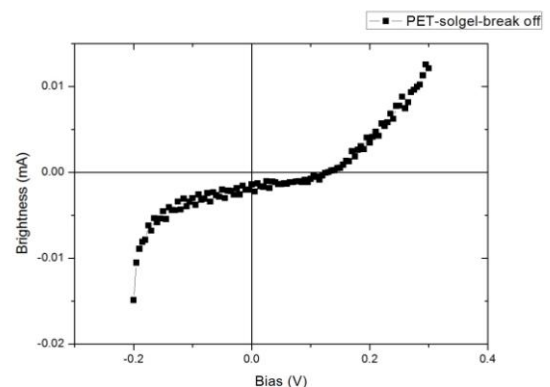
圖六 同製程在不同基板之短路電流比較



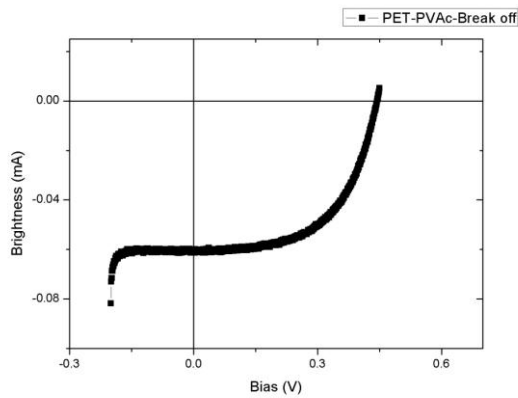
圖七 同製程在不同基板之效率比較

### 三、PET 基板折過與未折之光電性質

可撓性染料敏化太陽能電池的特點就是必須可以彎折，如圖八在實驗將 Sol-Gel 一層二氧化鈦半導體電極與電氣紡絲噴上一層 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，如圖九，光電性質不因彎折而變差。



圖八 在 ITO PET 上 Sol-Gel 法經過彎折之 I-V 曲線



圖九 在 ITO PET 上 Electrospinning PVAc 內含 25wt% TiO<sub>2</sub> 經過彎折之 I-V 曲線

## 肆、結論

在 ITO PET 上，將高分子材料（聚醋酸乙烯酯）PVAc 以電氣紡絲法噴上一層半導體電極，因為 PET 基板並不平整，電氣紡絲法較不受此限制，故電氣紡絲法在 PET 基板上的光電性質比 Sol-Gel 法抹上一層半導體電極更好，此製程將可更適合於後續搭配 PET 基板。綜觀本實驗，預期可撓性染料敏化太陽能電池的特點，可彎折特性是一大賣點，尤其以普及化與抗破壞的出發點而言，故而本實驗運用 Sol-Gel 法抹上一層半導體電極，搭配於二氧化鈦半導體電極，同時再以電氣紡絲噴上一層 PVAc 二氧化鈦半導體電極，使之彎折了 45 度角，比較 Sol-Gel 法製作的半導體電極卻產生碎裂的情形，然而 PVAc 半導體電極，量測所得之光電性質不因彎折而變差，此實驗結果得到高分子材料製作法，將有助於未來可撓性元件之設計與光電特性提升。

## 伍、誌謝

此題目於研究及實驗過程中，承蒙交通大學機械系徐瑞坤教授的指導與陳立群同學的共同協助，使得本實驗進行順利並且取得重要實驗數據，因此使本研究能獲得重要的共同成果，特在此誌謝。

## 參考文獻

張正華、李陵嵐、葉楚平、楊平華（2007）。**有機與塑膠太陽能電池**。台北市：五南。  
黃宜諭（2008）。**以電氣紡絲法製備具方向性纖維之管狀結構**。未出版之碩士論文，新竹市，國立交通大學機械工程系碩士班。

- Angadjiv, M. G. S. S. A., Eitzman, P. D., & Jones, M. E. (2002). *Method and apparatus for making a nonwoven fibrous web from free-fiber and polar liquid*. U.S. Patent 6375886.
- Baumgarten, P. K. (1971), Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 36, 71-79.
- Darrell, H. R., & Iksoo, C. (1996). Nanometre diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7, 216.
- Doshi, J., & Reneker, D. H. (1995). Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 35, 151-160.
- Fong, H., Chun I., & Reneker D. H. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40, 4585-4592.
- Formhals, A. (1934). *Process and apparatus for pebpabing*. US patent, 1,975,504.
- Formhals, A. (1939). *Method and apparatus for spinning*. US patent, 2,160,962.
- Formhals, A. (1940). *A formals*. US patent, 2,187,306.
- Jing, B., Zhang, M., & Shen T. (1997). Advances in dye-sensitized solar cell. *Chinese Science Bulletin*, 42, 1937-1948.
- Larrondo, L., & Manley, R. S. J. (1981). Electrostatic fiber spinning from polymer melts (II): Examination of the flow field in an electrically driven jet. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19, 921-932.
- Lindström, H., Holmberg, A., Magnusson, E., Lindquist, S. E., Malmqvist, L., & Hagfeldt, A. (2001). A new method for manufacturing: Nanostructured electrodes on plastic substrates. *Nano Letters*, 1, 97-100.
- O'Regan, B., & Graëtze, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353, 737-740.
- Simons, H. L. (1966). *Process and apparatus for producing patterned non-woven fabrics*. U.S Patent, Oct 1966.
- Schreuder-Gibson, H., & Gibson, P. (2002). Different electrostatic methods for making electric filters. *Journal of Electrostatics*, 54, 333-341.
- Zeng, J., Xu, X., Chen, X., Liang, Q., Bian, X., & Yang, L. et al. (2003). Biodegradable electrospun fibers for drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 92, 227-231.

# The Study of Dye-Sensitized Thin Films Solar Cell by Electrospinning Method

Chien-Huang Tsai <sup>1</sup>, Ray-Quan Hsu <sup>2</sup>, Li-Chun Chen <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Automation Engineering, Nan Kai University of Technology

<sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, National Chiao Tung University

## Abstract

In order to improve the technique of solar cell, we employed the electrospinning method to create dye-sensitized solar cell that served the advanced in equipment development. In this work, we evaluated the flexible dye-sensitized solar cell by electrospinning method, choosing the conductive polymer as the carrier in order to reform the flaw of the traditional indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) glass base, and to make it as flexible construction as well as good photoelectric conversion efficiency. Those materials (N719, Z907, Carrot) were the based on photosynthesis which led the low cost and the pollution; the photoelectric conversion efficiency of dye-sensitized solar cell had exceeded 15% which fit to enter to a good developing commercial stage.

**Keywords:** dye-sensitized solar cell, electrospinning, solar cell