



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I397563B1

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：099130466

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 09 日

(51) Int. Cl. : C09D179/08 (2006.01)

C09D177/00 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

H01B1/20 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

(71) 申請人：國立臺灣大學 (中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY (TW)

臺北市大安區羅斯福路 4 段 1 號

(72) 發明人：何國川 HO, KUO CHUAN (TW)；林江珍 LIN, JIANG JEN (TW)；王映樵 WANG, YING CHIAO (TW)；黃冠傑 HUANG, KUAN CHIEH (TW)；董睿軒 DONG, RUI XUAN (TW)；蔡韋政 TSAI, WEI CHENG (TW)

(74) 代理人：洪澄文；顏錦順

(56) 參考文獻：

TW 200933903A

審查人員：陳文正

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 0 頁

(54) 名稱

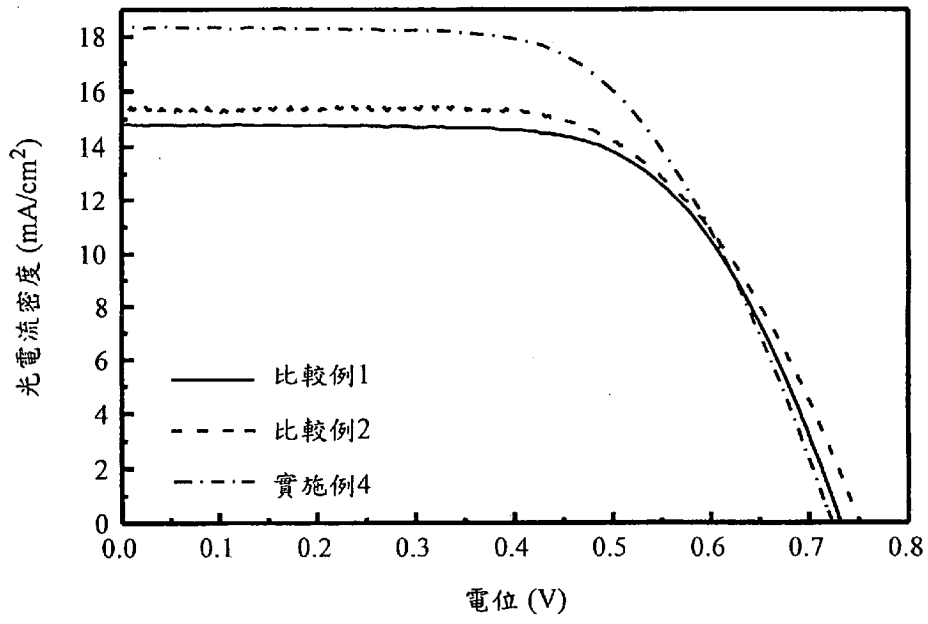
染料敏化太陽能電池之對電極之製法

METHOD FOR FABRICATING A COUNTER ELECTRODE OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

(57) 摘要

本發明提供染料敏化太陽能電池之對電極之製法，包括以下步驟：(a) 提供一聚胺高分子，其中聚胺高分子包括聚亞醯胺或聚醯胺；(b) 混合聚胺高分子、一奈米碳管、一鉑鹽於一溶劑中，以製備一均質懸浮液；(c) 加入一還原劑於均質懸浮液中，以製備一混合溶液，其中混合溶液包括複數個鉑奈米粒子；(d) 以塗佈法 (coating method) 將混合溶液塗佈於一基材上；以及 (e) 對基材進行一熱處理，以於基材上形成一導電薄膜。

The invention provides a method for fabricating a counter electrode of dye-sensitized solar cells, which includes: (a) providing a polyamine compound, wherein the polyamine comprises polyimide or polyamine; (b) mixing the polyamine compound, a carbon nanotube, a platinum salt and a solvent to obtain a homogeneous suspension; (c) adding a reducing agent into the homogeneous suspension to obtain a mixing solution, wherein the mixing solution comprises a plurality of platinum nanoparticles; (d) coating the mixing solution on a substrate by coating method; and (e) heating the substrate to form a conductive film on the substrate.



第 2 圖

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 09130466 (C9D) 17/8 (2006.01)
 ※申請日： 99.9.09 ※IPC 分類： (C9D) 17/8 (2006.01)
 一、發明名稱：(中文/英文)
 染料敏化太陽能電池之對電極之製法 (C9D) 2/4 (2006.01)
 Method for fabricating a counter electrode of dye-sensitized solar cells (H01B) 2/0 (2006.01)
 (H01M) 1/0 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明提供染料敏化太陽能電池之對電極之製法，包括以下步驟：(a) 提供一聚胺高分子，其中聚胺高分子包括聚亞醯胺或聚醯胺；(b) 混合聚胺高分子、一奈米碳管、一鉑鹽於一溶劑中，以製備一均質懸浮液；(c) 加入一還原劑於均質懸浮液中，以製備一混合溶液，其中混合溶液包括複數個鉑奈米粒子；(d) 以塗佈法 (coating method) 將混合溶液塗佈於一基材上；以及(e) 對基材進行一熱處理，以於基材上形成一導電薄膜。

三、英文發明摘要：

The invention provides a method for fabricating a counter electrode of dye-sensitized solar cells, which includes: (a) providing a polyamine compound, wherein the polyamine comprises polyimide or polyamine; (b) mixing the polyamine compound, a carbon nanotube, a platinum salt and a solvent to obtain a homogeneous suspension; (c) adding a reducing agent into the homogeneous suspension to obtain a mixing solution, wherein the mixing solution

comprises a plurality of platinum nanoparticles; (d) coating the mixing solution on a substrate by coating method; and (e) heating the substrate to form a conductive film on the substrate.

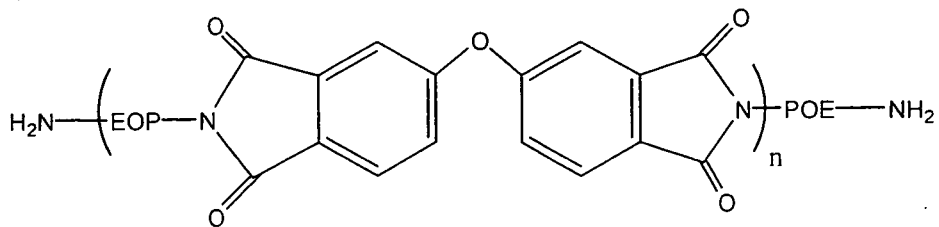
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種電極之製法，且特別是有關於一種染料敏化太陽能電池之對電極之製法。

【先前技術】

近年來由於受到全球氣候變遷、環境污染問題以及資源日趨短缺的影響，在環保意識高漲與能源危機的警訊下刺激了太陽光電產業的蓬勃發展。於各種太陽能電池中，由於染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)具備大面積、製程簡便、成本低廉等優點，因此成為新一代太陽能電池技術發展之主流。

關於染料敏化太陽能電池(DSSC)在對電極(counter electrode)方面的研究，由於鉑(Pt)具有優異的催化效果，因此習知將鉑形成於電極的表面作為一催化層，然而，鉑的價格昂貴，因此使染料敏化太陽能電池成本無法降低。此外，儘管降低鉑的使用量可以減少成本，但是電極的催化能力亦會隨之降低。

之後，有研究將鉑奈米粒子(platinum nanoparticles, PtNPs)修飾於奈米碳管(nanotube)中，希望藉由奈米碳管提高整體電極的表面積，以減少鉑之使用量。然而，奈米碳管分子之間具有強大的凡得瓦力(van der Waals attraction)，需要經過化學改質法(chemical modification method)或物理吸附法(physisorption)以使奈米碳管均勻分散，而這些處理方法的製程繁瑣且費時，不適合量產。

因此，業界亟需發展一種染料敏化太陽能電池(DSSC)之對電極之製法，此製法不但可使奈米碳管均勻分散，以減少鉑的使用量，且同時具有優異的催化效果。

【發明內容】

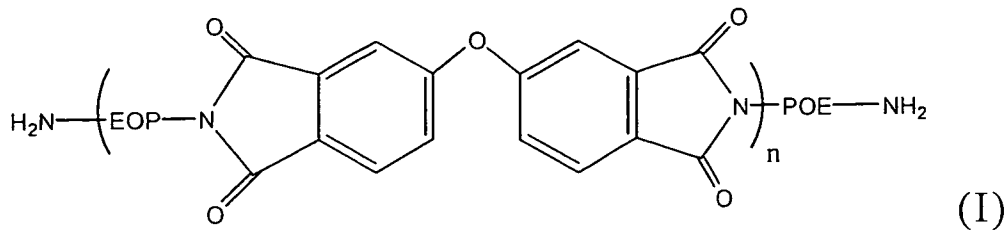
本發明提供一種染料敏化太陽能電池之對電極(counter electrode)之製法，包括以下步驟：(a) 提供一聚胺高分子(polyamine)，其中該聚胺高分子包括聚亞醯胺(polyimide)或聚醯胺(polyamide)；(b) 混合該聚胺高分子、一奈米碳管(carbon nanotube, CNT)、一鉑鹽(platinum salt)於一溶劑中，以製備一均質懸浮液(homogenous suspension)；(c) 加入一還原劑於該均質懸浮液中，以製備一混合溶液，其中該混合溶液包括複數個鉑奈米粒子；(d) 以塗佈法(coating method)將該混合溶液塗佈於一基材上；以及(e) 對該基材進行一熱處理，以於該基材上形成一導電薄膜。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

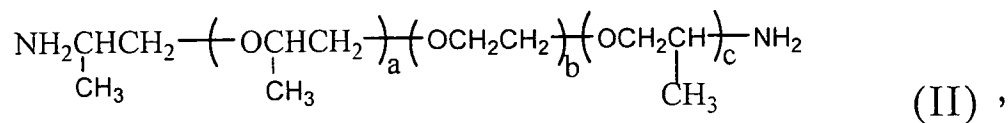
【實施方式】

本發明提供一種染料敏化太陽能電池之對電極(counter electrode)之製法，包括以下步驟(a)~(e)，主要藉由聚胺高子作為奈米碳管之分散劑與作為鉑奈米粒子之穩定劑，使鉑奈米粒子均勻分散於奈米碳管中，有效提高電極的表面積，以減少鉑的使用量，降低製程的成本。

首先進行步驟(a)，提供一聚胺高分子(polyamine)，其中聚胺高分子包括聚亞醯胺(polyimide)或聚醯胺(polyamide)，此聚亞醯胺包括一含聚醚片段之聚亞醯胺(poly(oxyethylene)-segmented imide, POE-imide)，具有下列式(I)：

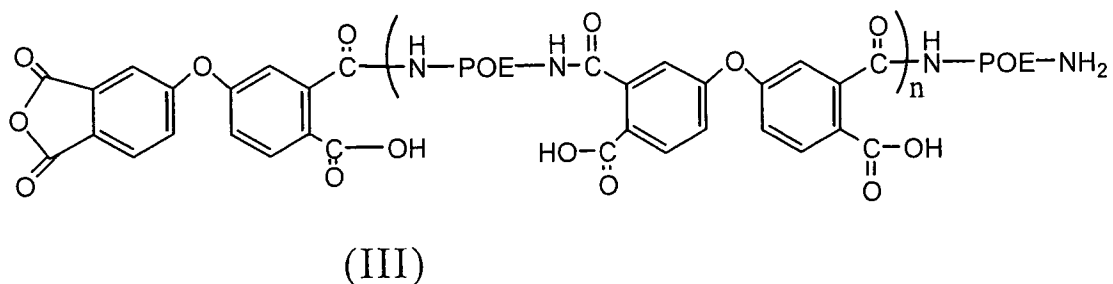


其中 $n = 1 \sim 16$ ；且 POE 具有下列式(II)：



其中 $a+c=6$, $b=39$ 。

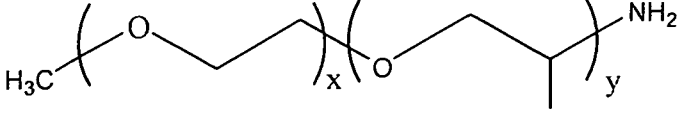
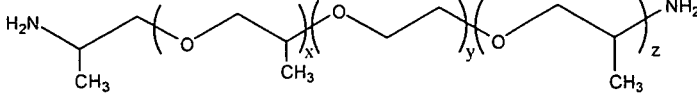
而聚醯胺 (polyamide) 包括一含聚醚片段之聚醯胺 (poly(oxyethylene)-segmented amide, POE-imide)，具有下列式 (III)：



其中 $n = 1 \sim 2$ ；且 POE 同上述式(II)。

上述之聚亞醯胺 (polyimide) 或聚醯胺 (polyamide) 可由聚醚胺 (poly(oxyalkylene)-amine) 與交聯化合物 (linker compounds) 反應而得，其中聚醚胺包括聚醚單胺 (poly(oxyalkylene)-monoamine)、聚醚二胺 (poly(oxyalkylene)-diamine) 或聚醚三胺 (poly(oxyalkylene)-triamine)，詳列於表 1 中。交聯分子包括四酸二酐 (dianhydride) (請參見表 2) 與環氧樹脂 (epoxy) (請參見表 3)。

表 1

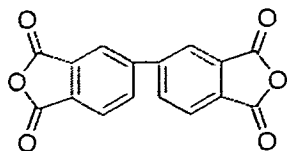
聚醚胺	結構	種類
聚醚單胺		POP-600-1 x=1, y=9
		POP-2000-1 x=6, y=29
		POE-1000-1 x=19, y=3
		POE-2000-1 x=31, y=10
聚醚二胺		POP-230-1 x+z=25, y=0
		POP-400-1 x+z=6.1, y=0
		POP-2000-2 x+z=33, y=0
		POP-4000-1 x+z=68, y=0
		POE-220-1 x+z=1.2, y=2
		POE-600-1 x+z=3.6, y=9
		POE-900-1 x+z=6, y=12.5

		POE-2000-2 $x+z=6, y=39$
聚醚三胺		POP-400-2 $R=C_2H_5, n=1$ $x+y+z = 5\sim6$
		POP-300-1 $R=H, n=0$ $x+y+z = 50$
		POP-5000-1 $R=H, n=0$ $x+y+z = 85$

表 2

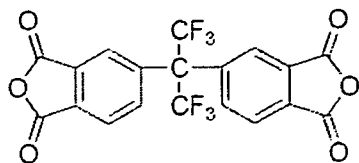
化學學名	結構式	分子量
3,3',4,4'-二苯甲酮 四羧二酸酐 (3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride , BTDA)		322
均苯四羧二酸酐 (Pyromellitic dianhydride , PMDA)		218

3, 3',4, 4'-二苯基
四羧二酸酐
(3,3',4,4'-Biphenyl
tetracarboxylic
dianhydride
, s-BPDA)



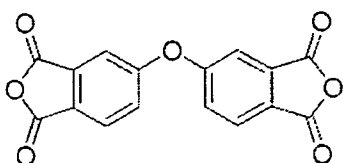
294

4,4' (六氟異丙
基)雙(磷苯二甲
酸酐)
4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)
diphthalic
anhydride, 6FDA)



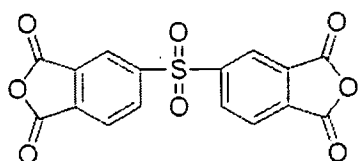
444

4,4'-二苯醚四羧
酸二酐
(4,4'-Oxydiphthalic
dianhydride,
ODPA)



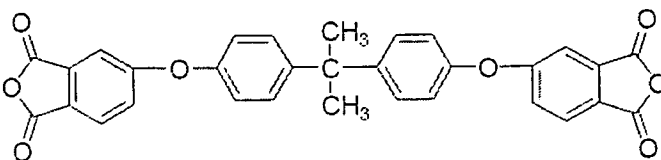
310

3,3',4,4'-二苯砜四
羧酸二酐
3,3',4,4'-Diphenyl
sulfone
tetracarboxylic
dianhydride
(DSDA)



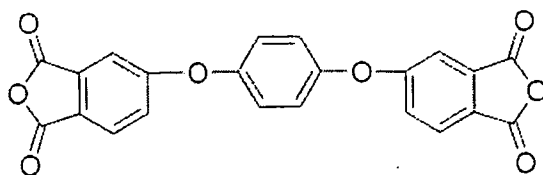
358

4,4'-雙酚A二酐
4,4'-Biphenol A
dianhydride
(BPADA)



520

對苯二酚雙(磷苯
二甲酸酐)
Hydroquinone
diphthalic
anhydride
(HQDA)



402

表 3

化學學名	結構式	分子量
雙酚 A 二縮水甘油醚 Diglycidyl ether of bisphenol A (BE188)		350
聚乙二醇縮水甘油醚 Poly (ethylene glycol) diglycidyl ether		526
聚丙二醇縮水甘油醚 Poly (propylene glycol) diglycidyl ether		640

之後，進行步驟(b)，混合聚胺高分子、奈米碳管(carbon nanotube)、鉑鹽(platinum salt)於溶劑中，以製備 (homogenous suspension)，其中奈米碳管為單壁(single-wall)或多壁(multi-wall)奈米碳管，而鉑鹽(platinum salt)包括六氯鉑酸(H_2PtCl_6)、氯鉑酸鉀(K_2PtCl_6)、氯鉑酸銨($(NH_4)_2PtCl_6$)、六氯合鉑酸銻(Rb_2PtCl_6)或六氯合鉑酸銻(Cs_2PtCl_6)。此處所謂之「均質懸浮液」，意指溶質為不完全溶解，但是於溶劑中呈現「懸浮分散」，其中「溶解」為分子級大小的分散，「懸浮分散」為 μm 以下，分子級大小以上的粒子的分散，而本發明之分散為懸浮分散。

聚胺高分子、奈米碳管(carbon nanotube)與鉑鹽之混合重量比為約(1:1:1)~(99:1:99)，較佳為約(1:1:99)~(99:1:99)，更佳為約99:1:1)~(99:1:99)。於一較佳實施例中，聚胺高分子、奈米碳管(nanotube)與鉑鹽之混合重量比為約28:1:28。

於步驟(b)中所使用之溶劑包括水、乙醇(ethanol, C_2H_5OH)、丙酮(acetone, $(CH_3)_2CO$)、丙二醇單甲基醚酯(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)、甲苯(toluene)、N-甲基吡咯酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP)、四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)、

乙二醇(ethylene glycol, EG)、甘油(glycerin)或上述之組合。然而，溶劑不限於上述提及之溶劑，只要能將上述物質混合成均質懸浮液之溶劑，且可溶解鉑鹽與聚胺高分子之溶劑皆在本發明所保護之範圍內。於一較佳實施例中，可使用水作為溶劑，以符合環保的需求。

之後，進行步驟(c)，加入還原劑於均質懸浮液中，以製備混合溶液，其中還原劑包括硼氫化鈉(sodium borohydride, NaBH_4)、甲醇(CH_3OH)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)、單乙醇胺(monoethanolamine, MEA, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$)、二乙醇胺(diethanolamine, DEA, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH}$)或二甘醇胺(diglycolamine, DGA, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$)。還原劑之作用在於將鉑鹽還原成鉑奈米粒子，以使混合溶液中包括複數個鉑奈米粒子，其中鉑奈米粒子之粒徑大小為約 8 nm~30 nm，較佳為約 18 nm~30 nm，更佳為約 8 nm~18 nm。

此處需注意的是，本發明聚胺高分子之苯環與奈米碳管上的苯環之間會形成 π - π 作用力(π - π interaction)，且於聚胺高分子上帶有負電的醯亞胺根(imide)與氧，會與奈米碳管之間形成正負靜電作用力(electrostatic interaction)，因此，本發明藉由聚胺高分子作為分散劑，將奈米碳管包覆於其中，使奈米碳管均勻分散，以形成均質懸浮液。

此外，鉑鹽中的負電荷會與聚胺高分子中的正電荷相吸引，使鉑鹽均勻地分散於高分子中，因此於步驟(c)加入還原劑之後，鉑鹽被還原後形成均勻分散的鉑奈米粒子。於一實施例中，當鉑鹽為六氯鉑酸(H_2PtCl_6)，其中 Pt^{4+} 之正電荷會與聚胺高分子中的氧化乙烯根($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, ethylene oxide)產生正負靜電作用力(electrostatic interaction)。綜上所述，本發明之聚胺高子具有雙重

功能，其不但可作為奈米碳管之分散劑，以可作為鉑奈米粒子之穩定劑。

接著，進行步驟(d)，以塗佈法(coating method)將混合溶液塗佈於基材上。基材為透明導電基材，包括摻雜氟之二氧化錫玻璃(fluorine-doped tin oxide glass, FTO)、氧化銦錫(indium tin oxide glass)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(poly (ethylene terephthalate), PET)或聚亞醞胺(PI)。塗佈法包括旋轉塗佈法(spin coating)、棒狀塗佈(bar coating)、浸漬塗佈(dip coating)、滾筒塗佈(roll coating)、噴霧塗佈(spray coating)、凹版式塗佈(gravure coating)、噴墨印刷(ink jet printing)或刮刀塗佈(blade coating)。塗佈法之轉速為約 500 rpm ~ 4000 rpm，較佳為約 1000 rpm ~ 3000 rpm，更佳為約 1500 rpm ~ 2000 rpm。塗佈之時間為約 5 秒~ 30 秒。

此處需注意的是，本發明之基材為導電透明基材，且相對於一般使用濺鍍法形成鉑對電極，本發明鉑奈米粒子之使用量較少，不會完全擋住光線，其具有良好之穿透度，因此本發明之對電極可組裝成前照式染料敏化太陽能電池(front-side illuminated DSSC)，亦可組裝成背照式染料敏化太陽能電池(back-side illuminated DSSC)。

於一較佳實施例中，使用旋轉塗佈法(spin coating) 將混合溶液塗佈於摻雜氟之二氧化錫玻璃(FTO)上，於轉速為 2000 rpm 的條件下塗佈 15 秒。

之後進行步驟(e)，對基材進行熱處理，以於基材上形成導電薄膜。熱處理之目的之一在於裂解聚胺高分子，以暴露出鉑奈米粒子與奈米碳管，另一目的在於幫助未還原之鉑鹽還原成鉑奈米粒子。熱處理之溫度為約 170°C ~ 350°C，熱處理之時間為約 10 分

液塗佈於摻雜氟之二氧化錫玻璃(FTO)上，於轉速為 2000 rpm 的條件下塗佈 15 秒。

之後進行步驟(e)，對基材進行熱處理，以於基材上形成導電薄膜。熱處理之目的之一在於裂解聚胺高分子，以暴露出鉑奈米粒子與奈米碳管，另一目的在於幫助未還原之鉑鹽還原成鉑奈米粒子。熱處理之溫度為約 170°C~350°C，熱處理之時間為約 10 分鐘~50 分鐘。最後得到之導電薄膜之膜厚為約 400~500 nm，較佳為約 400~450 nm。

之後，上述步驟製得之對電極可與一般習知之電解質、染料與陽極組裝成一染料敏化太陽能電池，此太陽能電池之開路電壓(open-circuit voltage, V_{oc})為約 0.65~0.75 V，短路電流(short-circuit current, J_{sc})為約 16~20 mA/cm²，填充因子(fill factor, F. F.)為約 0.55~0.65；光電轉換效率(power conversion efficiency, η)為約 7~9%。此外，相較於習知濺鍍法(sputter)製備鉑對電極，本發明之染料敏化太陽能電池具有較佳之短路電流(J_{sc})與光電轉換效率(η)。

縱上所述，本發明染料敏化太陽能電池對電極之製法中，藉由聚胺高分子之輔助，使奈米碳管與鉑奈米粒子能均勻分散於溶液中，進而有效提高對電極之表面積，使對電極具有較佳的催化活性，有助於提升染料敏化太陽能電池之光電轉化效率。

【實施例】

比較例 1

使用濺鍍法(sputter)將鉑粒子形成於摻雜氟之二氧化錫玻璃(FTO)，以得到對電極。

99年10月6日 修正頁(本) 劃線

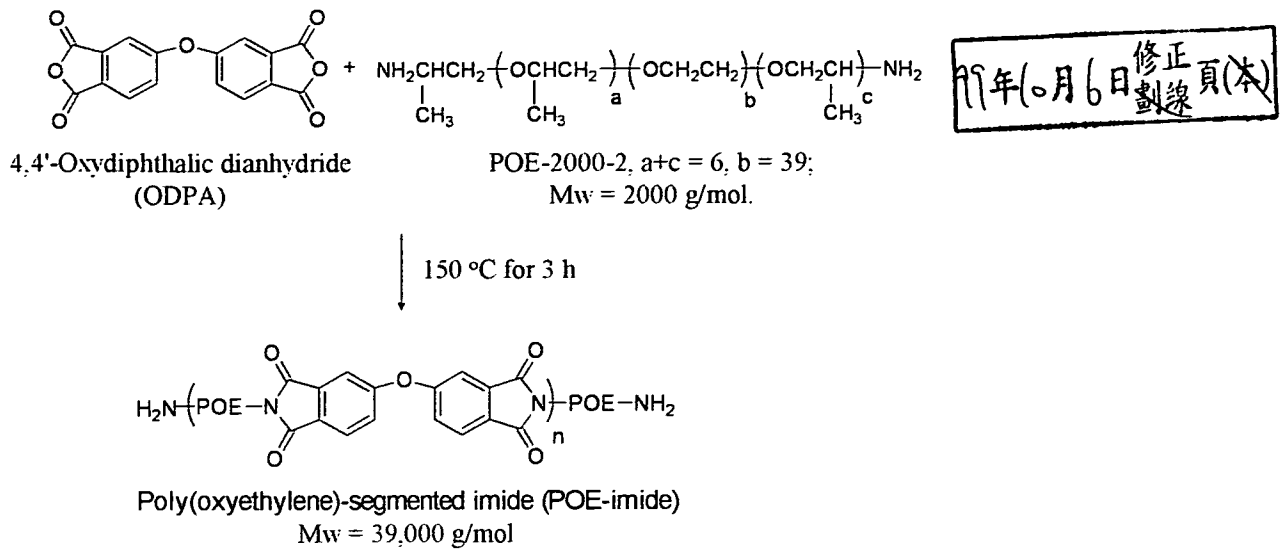
比較例 2

取 0.036 g 多壁奈米碳管溶於 7.107 g 二甲基甲醯胺 (dimethyl fumarate, DMF) 中置於圓底燒瓶內並以超音波震盪以得到 A 溶液。加 6.143 g 水到 A 溶液中，之後再加入 1.0 g 六氯鉑酸 (H_2PtCl_6) 到 A 溶液中，待完全溶解之後，利用硼氫化鈉 (sodium borohydride, $NaBH_4$) 作為還原劑，最後得到 PtNPs/CNT 混合溶液。

於比較例 2 中，由於未使用本發明之聚胺高分子，所以如附件與附件二所示 (其中附件二為附件一中圓圈 101 之放大圖)，會觀察到奈米碳管和白金聚集的現象，由此可知，添加本發明之聚胺高分子確實可作為奈米碳管的分散劑。

實施例 1 製備聚亞醯胺

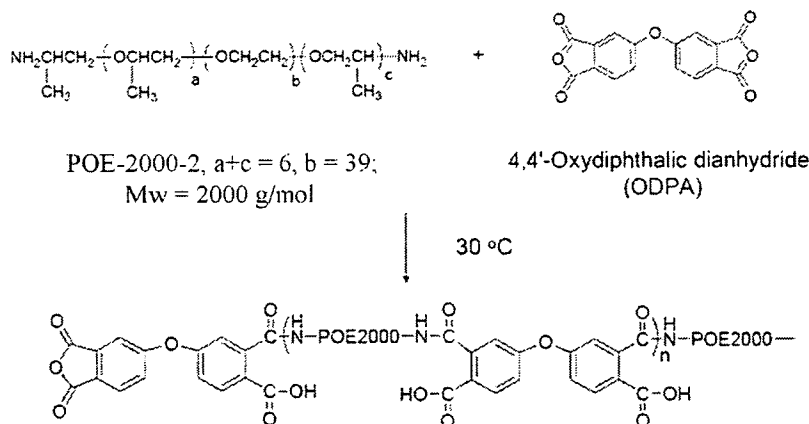
請參見**流程 1**，此流程為形成聚亞醯胺之反應流程圖。合成步驟如下：以莫耳數比 6：5 比例合成 POE-2000-2/dianhydride。取 100 ml 之三頸瓶，將 10 g (0.005 mol) 的 POE-2000-2 溶於 10 ml 四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)，再加入 1.3 g (0.0042 mol) 的 4,4'-二苯醯四羧酸二酐 (4,4'-Oxydiphthalic dianhydride, ODPA)，以機械攪拌，全程充氮氣，溫度控制於 150 °C，持續反應 3 小時。反應過程中以紅外線光譜儀 (IR spectra) 監控，每隔一段時間取樣，直至酸酐 (anhydride) 官能基訊號消失且具亞醯胺 (imide) 官能基不再增加為止，會後得到淡黃色黏稠固體之產物。



流程 1

實施例 2 製備聚醯胺

請參見**流程 2**，此流程為形成聚醯胺(polyamide)之反應流程圖。實施例 2 與實施例 1 之反應步驟相似，差別僅在於實施例 2 反應之溫度為約 30°C，最後同樣得到淡黃色黏稠固體之產物。



流程 2

實施例 3 製備對電極

分別製備 A 溶液與 B 溶液。取 0.036 g 多壁奈米碳管溶於 7.107 g 二甲基甲醯胺(dimethyl fumarate, DMF)中置於圓底燒瓶內並以超音波震盪以得到 A 溶液。取 1.0 g **實施例 1** 之高分子溶於 5.143 g 水中得到一 B 溶液，待 A、B 溶液分散均勻後隨即混合成

C 溶液，再加入 1.0 g 六氯鉑酸(H_2PtCl_6)，待完全溶解之後，利用硼氫化鈉(sodium borohydride, $NaBH_4$)作為還原劑，最後得到一混合溶液(POE-imide@Pt@CNT)。

利用旋轉塗佈法，將此混合溶液以 2000 rpm 轉速塗佈於摻雜氟之二氧化錫玻璃(FTO)上，經過 $350^\circ C$ 20 分鐘的熱處理，最後得到對電極。

請參見第 1 圖，此圖顯示**實施例 3**與**比較例 1**之循環伏安圖(cyclic voltammetry)(以銀/氯化銀($Ag/AgCl$)作為參考電極)，由圖中可以明顯地觀察到**實施例 3**之還原電流(I_{pc})高於**比較例 1**之還原電流，顯示本發明之對電極之催化效果較好。

表 4 顯示**實施例 3**與**比較例 1**之導電度(conductivity, σ)、串聯電阻(series resistance, R_s)、電荷轉移電阻(charge transfer resistance, R_{ct})與方均根粗糙度(root-mean-square roughness, R_{ms})之數據，其中串聯電阻(R_s)或電荷轉移電阻(R_{ct})越小，代表阻力較小，有利於電荷轉移；而方均根粗糙度(R_{ms})越大，代表電極表面積越大。由表 4 中可得知，本發明**實施例 3**之電荷轉移電阻(R_{ct})小於比較例 1 與比較例 2，且方均根粗糙度(R_{ms})大於比較例 1，由此可知，本發明之對電極因為具有較大的表面積，因此有助於提高催化效果。

表 4

對電極	σ ($S\ cm^{-1}$)	R_s ($\Omega\ cm^2$)	R_{ct} ($\Omega\ cm^2$)	R_{ms} (nm)
比較例 1	17.15±1.26	20.35±0.47	0.50±0.04	10.38±0.09

實施例 3	1.96±0.09	22.92±0.24	0.28±0.03	22.69±5.01
-------	-----------	------------	-----------	------------

實施例 4 製備染料敏化太陽能電池

將實施例 3 之對電極、含有二氧化鈦 (TO₂) 之陽極 (photoanode)、染料與電解質組合成染料敏化太陽能電池，其中電解質為 0.6 M 1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎰 (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide, DMPII), 0.1 M 碘化鋰 (LiI), 0.05 M 碘 (I₂) 與 0.5 M 4-叔丁基吡啶 (4-tert-butylpyridine, TBP) 溶於 (MPN) 中，其中染料為 N719 染料 (RuL₂(NCS)₂:2TBA)。

第 2 圖顯示實施例 4、比較例 1 與比較例 2 之光電流-電位圖 (I-V)，由圖中可得知，於相同電位下，實施例 4 之光電流明顯高於比較例 1 與比較例 2。

表 5 中顯示實施例 4、比較例 1 與比較例 2 組成之染料敏化太陽能電池 (DSSC) 之開路電壓 (open-circuit voltage, V_{oc})、短路電流 (short-circuit current, J_{sc})、填充因子 (fill factor) 與光電轉換效率 (power conversion efficiency, η) 之數據。由表 5 中可得知，本發明實施例 4 之短路電流與光電轉換效率皆高於比較例 1 與比較例 2，因此，本發明之製法不但可以減少鉑之使用量，且藉由奈米碳管提高電極之表面積，以有效增進短路電流與光電轉化效率。

表 5

對電極	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	F.F.	η (%)
比較例 1	0.74±0.01	14.62±0.19	0.64±0.01	6.92±0.07

比較例 2	0.75	15.29	0.62	7.16
實施例 4	0.73±0.01	18.01±0.91	0.61±0.01	8.00±0.23

雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為一循環伏安圖，用以說明本發明一較佳實施例與比較例對電極之催化效果。

第 2 圖為一光電流-電位圖(I-V)，用以說明本發明一較佳實施例與比較例之太陽能電池之光電性能表現。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種染料敏化太陽能電池之對電極(counter electrode)之製法，包括以下步驟：

(a) 提供一聚胺高分子(polyamine)，其中該聚胺高分子包括聚亞醯胺(polyimide)或聚醯胺(polyamide)；

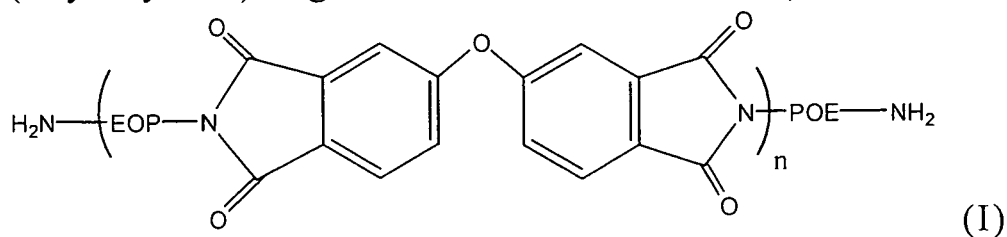
(b) 混合該聚胺高分子、一奈米碳管(carbon nanotube)、一鉑鹽(platinum salt)於一溶劑中，以製備一均質懸浮液(homogenous suspension)；

(c) 加入一還原劑於該均質懸浮液中，以製備一混合溶液，其中該混合溶液包括複數個鉑奈米粒子；

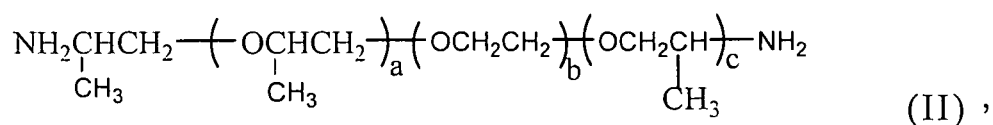
(d) 以塗佈法(coating method)將該混合溶液塗佈於一基材上；
以及

(e) 對該基材進行一熱處理，以於該基材上形成一導電薄膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中該聚亞醯胺包括一含聚醚片段之聚亞醯胺(poly(oxyethylene)-segmented imide, POE-imide)，具有下列式(I)：



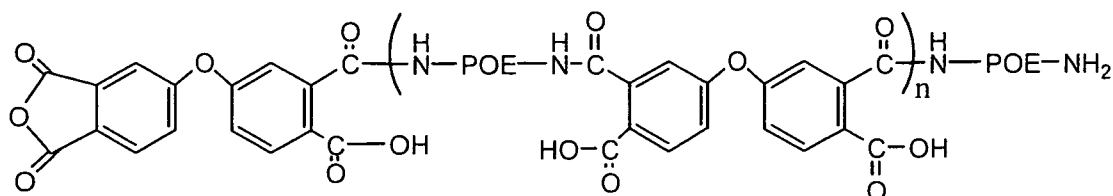
其中 $n = 1 \sim 16$ ；且 POE 具有下列式(II)：



其中 $a+c=6, b=39$ 。

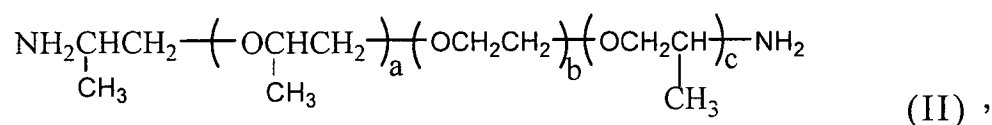
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電

極之製法，其中該聚醯胺(polyamide)包括一含聚醚片段之聚醯胺(poly(oxyethylene)-segmented amide, POE-imide)，具有下列式(III)：



(III)

其中 $n = 1 \sim 2$ ；且 POE 具有下列式(II)：



其中 $a+c=6, b=39$ 。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中該聚胺高分子的分子量為約 2,000 ~ 200,000 g/mol。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中該奈米碳管為單壁(single-wall)或多壁(multi-wall)奈米碳管。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中該鉑鹽(platinum salt)包括六氯鉑酸(H_2PtCl_6)、鉑酸鉀(K_2PtCl_6)、鉑酸銨($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$)、六氯合鉑酸銣(Rb_2PtCl_6)或六氯合鉑酸銻(Cs_2PtCl_6)。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中該還原劑包括硼氫化鈉(sodium borohydride, NaBH_4)、甲醇(CH_3OH)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)、單乙醇胺(monoethanolamine, MEA, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2$)、二乙醇胺(diethanolamine,

DEA, $(C_2H_4OH)_2NH$)或二甘醇胺(diglycolamine, DGA, $C_4H_{11}NO_2$)。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中於步驟(b)中，該聚胺高分子、該奈米碳管(nanotube)與該鉑鹽之混合重量比為約 1 : 1 : 1~99 : 1 : 99。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中於步驟(b)中，該溶劑包括水、乙醇(ethanol, C_2H_5OH)、丙酮(acetone, $(CH_3)_2CO$)、丙二醇單甲基醚酯(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)、甲苯(toluene)、N-甲基吡咯酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP)、四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)、乙二醇(ethylene glycol, EG)、甘油(glycerin)或上述之組合。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中於步驟(c)中，該些鉑奈米粒子之粒徑大小為約 8 nm~ 30 nm。

11.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中於步驟(d)中，該基材包括摻雜氟之二氧化錫玻璃(fluorine-doped tin oxide glass, FTO)、氧化銦錫(indium tin oxide glass)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(poly (ethylene terephthalate), PET)或聚亞醯胺(PI)。

12.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中於步驟(d)中，該塗佈法包括旋轉塗佈法(spin coating)、棒狀塗佈(bar coating)、浸漬塗佈(dip coating)、滾筒塗佈(roll coating)、噴霧塗佈(spray coating)、凹版式塗佈(gravure coating)、噴墨印刷(ink jet printing)或刮刀塗佈(blade coating)。

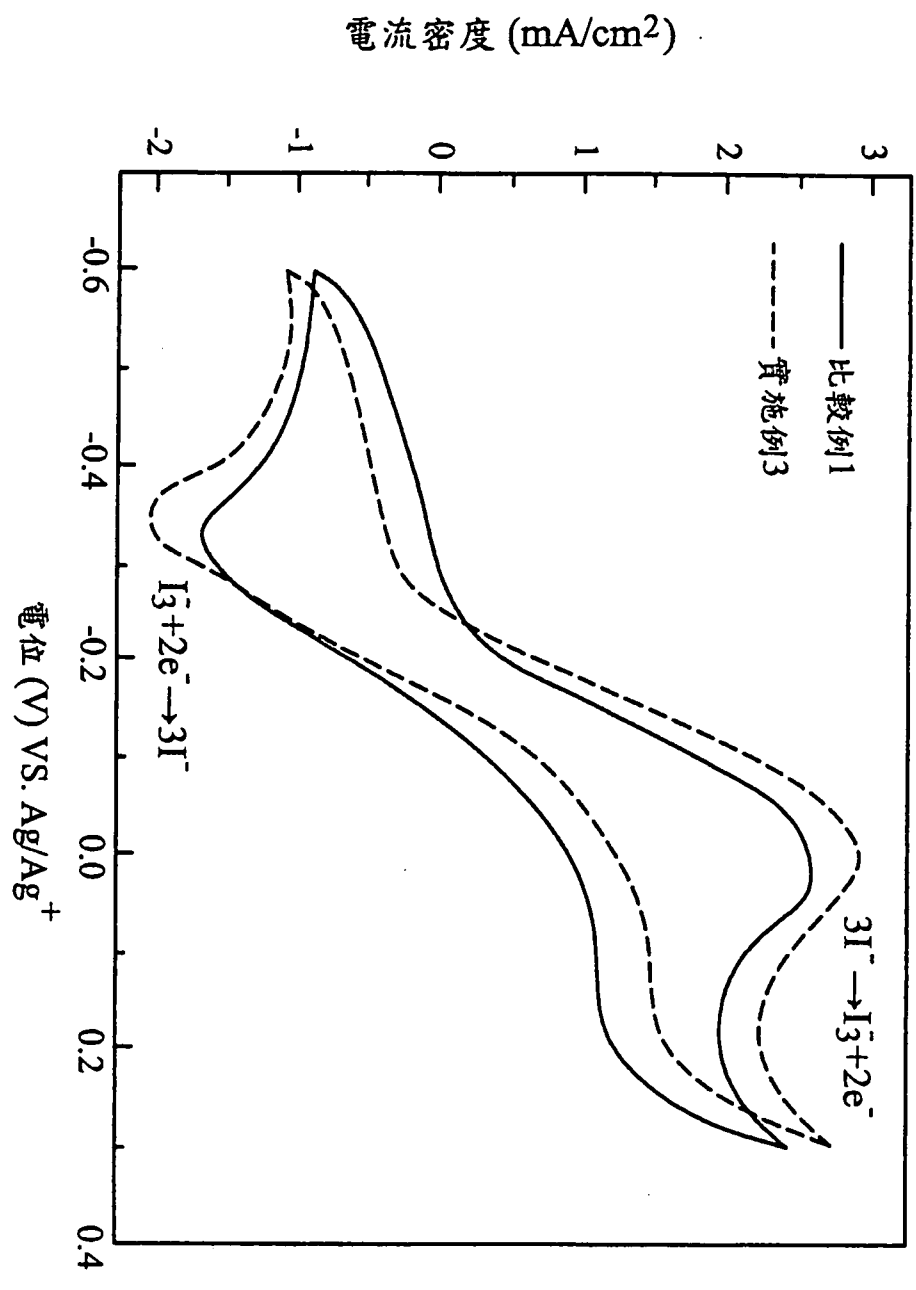
13.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中於步驟(d)中，該塗佈法之轉速為約 500 rpm ~ 4000

rpm，塗佈之時間為約 5 秒~ 30 秒。

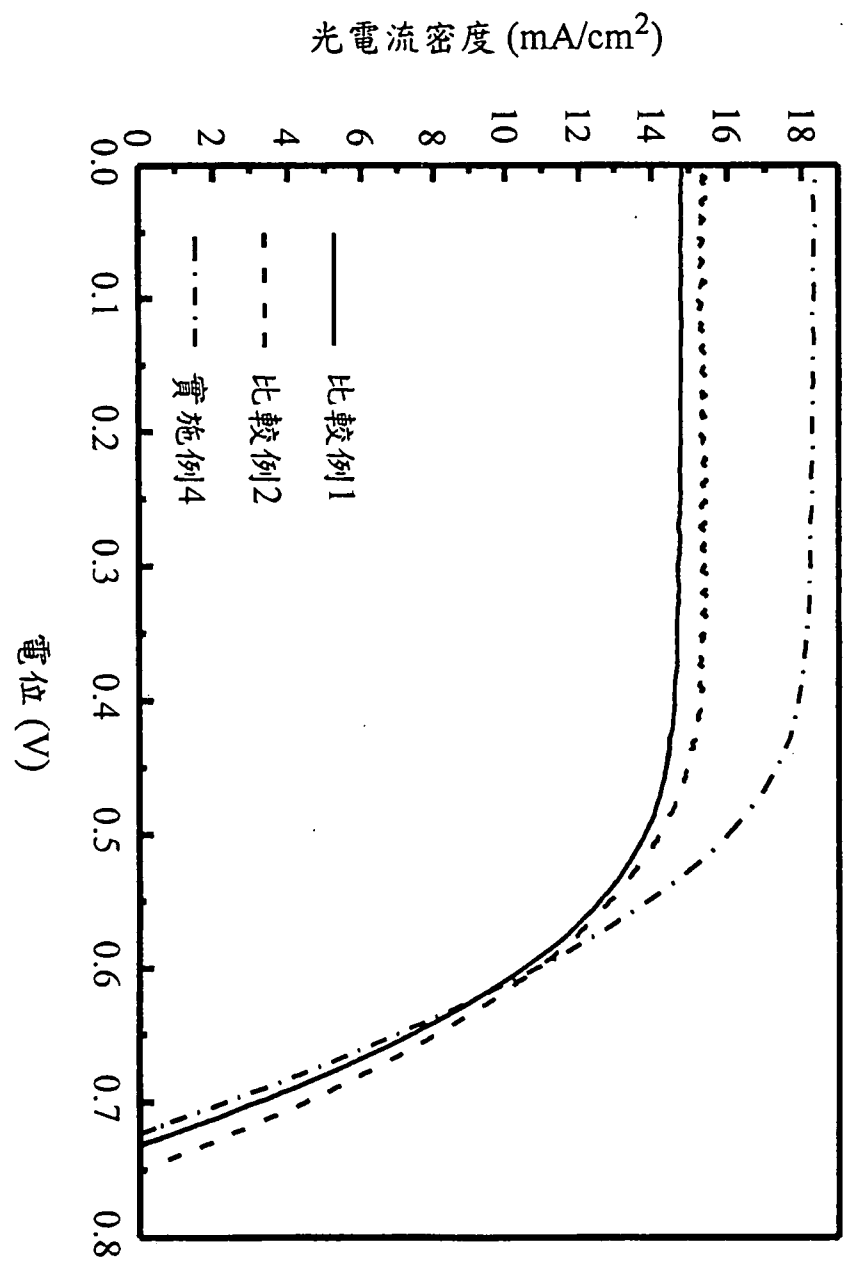
14.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中於步驟(e)中，該熱處理之溫度為約 170°C~350°C，該熱處理之時間為約 30 分鐘~ 40 分鐘。

15.如申請專利範圍第 1 項所述之染料敏化太陽能電池之對電極之製法，其中於步驟(e)中，該導電薄膜之膜厚為約 400 nm~500 nm。

八、圖式：(如後所示)



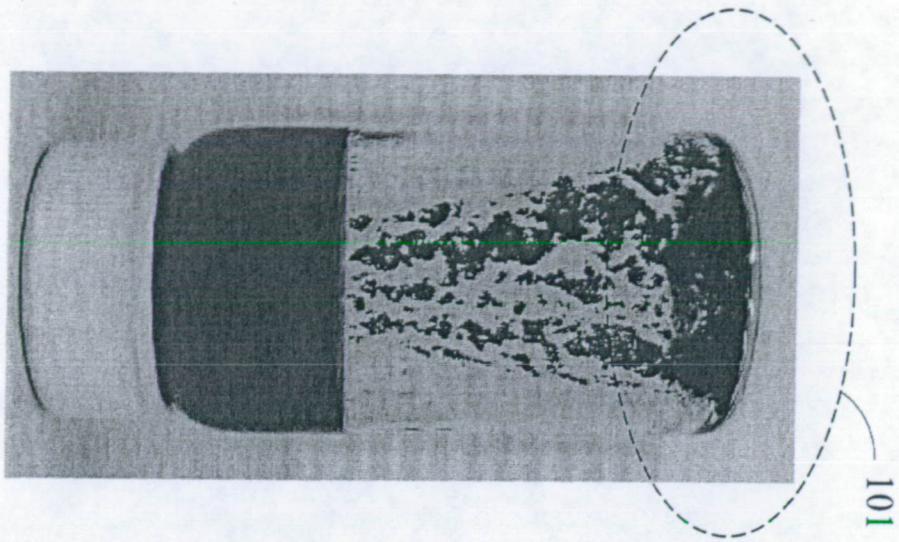
第 1 圖



第 2 圖

要
公
4
6

附件一



附件二

