

中華民國第 62 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

探究精神獎

052405

環境永續螢光碳量子點於太陽能電池之應用

學校名稱：國立臺灣師範大學附屬高級中學

作者：	指導老師：
高一 簡佑恩	江青釗
高一 魏啟恆	李柏翰
高一 張嘉宸	

關鍵詞：螢光碳量子點、太陽能電池、綠色能源

摘要

有機太陽能電池(OSCs)因製程簡單、可撓性高及成本低等特性而備受矚目。本研究除了致力於提升 OSCs 的元件效率之外，亦將聯合國永續發展目標(SDGs)融入研究之中。為了符合永續發展的精神，本研究以生物可降解、安全無毒以及生產便宜的永續材料，來取代目前 OSCs 所使用的環境有害及難以回收之材料與製程，讓 OSCs 從材料製程端就符合 SDGs 的技術發展與產品應用趨勢。台灣桂竹、功勞葉植物及菠蘿均是台灣盛產常見之天然植物，將其利用於製備螢光碳量子點作為 OSCs 中界面優化材料，能有效降低電子傳輸層之表面粗糙度、界面缺陷及串並聯電阻，讓 OSCs 元件的效率提升。研究結果顯示，菠蘿螢光碳量子點具有優化氧化鋅電子傳輸層特性的最佳能力，能使 OSCs 的光電轉換效率由 12.76% 提升至 13.99%。

壹、研究動機與目的

一、研究動機

太陽能是一種清潔、可持續、豐富且取之不盡的天然能源，被視為是未來綠色能源最主要的提供來源，而太陽能電池就是一個能將太陽光轉化為電能的元件設備。太陽能電池通常由 n 型和 p 型的半導體組成，n 型半導體的角色是施體，可以提供自由的電子；而 p 型半導體的角色是受體，可以提供自由的電洞。因此當太陽光照射在此材料時，只要光子的能量大於材料的能隙都會被吸收，進而產生電子和電洞。電子吸收了太陽光的能量，會往 n 型半導體的方向移動，同時電子離開後所形成的電洞會往 p 型半導體的方向流動，如此就會形成了電流，成了我們日常可以使用的電能。直至目前為止，科學家們已經發展出不同種類的太陽能電池，主要可區分為矽太陽能電池、化合物半導體太陽能電池(或稱薄膜太陽能電池)、有機太陽能電池等。矽太陽能電池是目前受到研究最完整、技術最純熟、效率最高且被廣泛實際應用之太陽能電池，不過由於矽太陽能電池的材料是矽晶圓，其製程條件繁複且嚴苛，成本較高且耗費較多之水及電能，但其光電轉換效率較高因而適合安裝在面積較小的住宅或商用型屋頂系統，能在有限的屋頂面積發揮最大的發電效率。薄膜太陽能電池由一層光伏塗料，如碲化鎘(CdTe)、銅銦鎳硒(CIGS)等，直接塗佈在玻璃、塑膠或金屬基材上面，最常見的薄

膜太陽能由兩片基材夾住光伏薄膜，因為較薄的厚度可以降低電子再度復合的機會，所以薄膜太陽能電池也有優異的光電轉換效率，且可大面積製備及無需框的架構，外觀也較矽太陽能電池美觀。但是由於材料中的碲、鎘、鎵、硒等在地球的含量很低且具高污染性，並且考慮到薄膜太陽能電池回收時較為困難，因而使此類太陽能電池的發展受到限制。有機太陽能電池則具備上述兩種電池的優點，具備重量輕、半透明、

柔韌、顏色可視應用端需求調整等優勢，另外可將有機半導體材料塗佈於可撓的基材上，可大量生產出大面積、低成本、加工性佳、高吸光效率、可彎曲及變形的太陽能電池模組，大大提升了太陽能電池的應用性能。不過有機太陽能電池的材料中通常使用了含有重金屬的無機半導體奈米點材料，也需要有危害性的溶劑處理製程的有機小分子或基於含有重金屬的分子複合物的染料敏化劑，這些

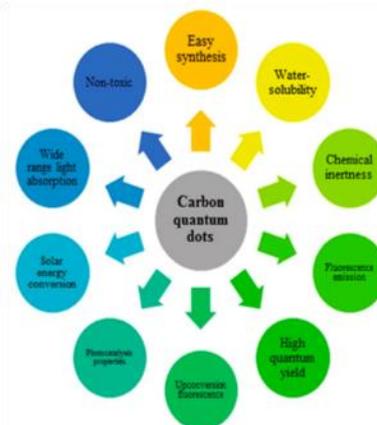


圖 1.碳量子點特性。[1]

缺點限制了有機太陽能電池在未來的持續發展。因此在此研究中，我們將研究主題放在深具實際應用潛力的有機太陽能電池，並且改採用來自天然對環境友善的碳量子點材料，碳量子點具有便宜、可持續（它們也可以從可再生的前體中獲得）且無毒；特別是，它們的水溶性可以免去有害溶劑的使用，其特性如圖 1 所示，非常適合用來取代上述這些有疑慮且成本高的材料。希望藉此研究來證明，對環境友善之天然植物生質材料可以應用於有機太陽能電池的製備上面，也可以有效的提升有機太陽能電池的性能，讓高性價比的有機太陽能電池能開啟大量商業化應用的契機 [1]。

二、有機太陽能電池簡介

本研究之主題聚焦於有機聚合物太陽能電池或稱為高分子有機太陽能電池（polymer solar cells），1981 年時 A. Takahashi 研究團隊最早將共軛高分子材料使用於製作太陽能電池。目前高分子有機太陽能電池常用的材料為聚 3-己烷基噻吩（P3HT）聚合物半導體（p 型材料）、苯基-C61 丁酸甲酯（PCBM）（n 型材料）所組成。其做法是將這兩種有機半導體材料以有機溶劑溶解後進行混合，然後再塗佈到元件上。均勻混合後的 p-n 界面面積能有效提高，

增加激子被拆解的機會而提升電池效率。高分子有機太陽能電池在過去十年中迅速發展，藉由高效 π 共軛光活性劑的材料開發，其元件的光電轉換效率 (PCE) 超過 17%，此效率也超過一般被認為是商業化門檻的 15%，如圖 2 所示。儘管如此，高分子有機太陽能電池在其大量實現商業化之前，尚有一些問題需要克服，除了進一步提高光電轉換效率之外，尚需要付出更多努力提高材料的長期穩定性，以及必須使用對環境友善之相關材料，確保高分子有機太陽能電池的大量實際應用。

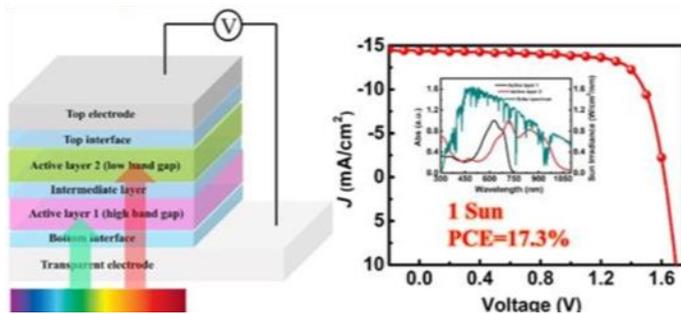


圖 2. 有機太陽能電池的特性。[2]

有機太陽能電池的原理與其他太陽能電池類似，其基本結構與工作原理，如圖 3 所示。最下面一層為陰極，一般為金屬鈣/鋁的層積所構成，陰極上面為吸光主動層，此層由含有電子施體與電子受體的混合材料為主，如圖中所示吸光主動層是夾在陰極和電洞傳導層(Hole Transport Layer)之間。在太陽光能轉換成電能的過程中，太陽光首先會被吸光主動層的材料所吸收，接著於最高佔據分子軌域(HOMO)的電子吸收能量後，會被激發到最低未被佔據分子軌域 (LUMO)，因而產生了束縛的電子電洞對稱為激子(exciton)。當激子擴散到電子施體與受體的界面時，激子在克服束縛能後將離解成自由載子。最後電子電洞分別被太陽能電池的陰極與陽極所收集，因而能將光能轉換成電能。然而一旦激子在擴散長度內仍未到達電子施體與受體界面，電子與電洞將會再結合，因而造成了電池元件效率的下降。因此，如何使這些激子可以適當地被導引到電子施體與受體的界面，是增加太陽能電池元件效率的一個很重要的關鍵。另一方面，最常被用來當作電子施體的材料是 P3HT，因為 P3HT 具有高的電洞

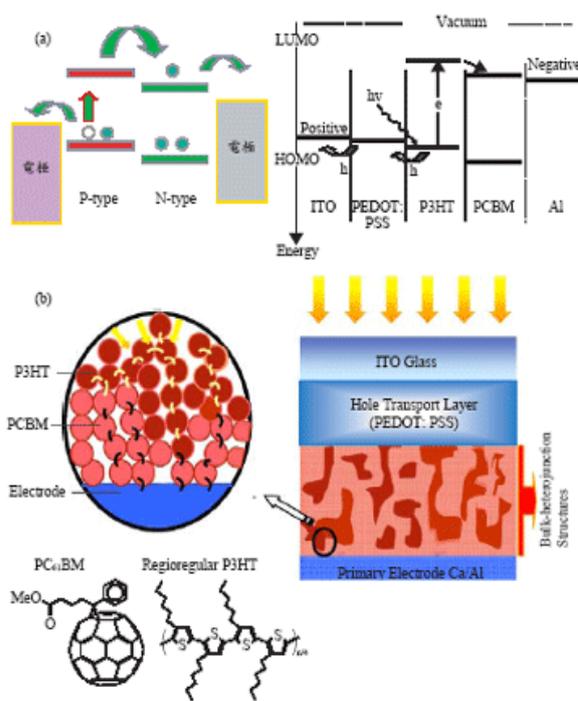


圖 3. 有機太陽能電池的工作機制。[3]

遷移率與良好的穩定度。這類共軛高分子的立體規則性對於元件的效率非常重要，具有高立體規則性的 P3HT 會有較高的元件效率。而在電子受體的材料方面，目前最常使用的材料是碳六十的衍生物 (PC₆₀BM)，PCBM 具有高的電子遷移率，而且可溶於一般的有機溶劑，PCBM 亦具有阻擋電洞傳輸至陰極的功能。當 P3HT 與 PCBM 以一定比例混合之後作為吸光主動層材料，可形成所謂的塊材異質界面 (bulk heterojunction) 結構，此結構可以得到穩定性良好的光電轉換效率。吸光主動層上面為電洞傳輸層 PEDOT:PSS，此層可以協助將電洞迅速的導向陽極，避免電子-電洞對結合降低元件的效率。圖中最上層為陽極，陽極通常是使用銦錫氧化物(ITO)沉積在玻璃基板上所構成，經由陽極、電洞傳輸層、吸光主動層、陰極等層狀結構組合即可完成有機太陽能電池的製備。至於有機太陽能電池的效率計算方面，元件通常是在空氣質量 1.5 G 的條件下所做的測試，在此條件下入射光的單位面積入射功率為 100 mW/cm²。太陽能電池的元件的光電轉換效率(PCE)的計算公式為： $PCE = (FF \times J_{sc} \times V_{oc}) / P_o$ 其中 J_{sc} 是短路電流、 V_{oc} 是開路電壓、 FF 是填充因子、 P_o 是入射光源的功率密度 [4]。

三、碳量子點簡介

一般來說，碳量子點被稱為表面鈍化的碳奈米顆粒（尺寸小於 10 nm），是一種新型的碳基零維材料，由於其優異的光穩定性、良好的生物相容性、低毒性、優異的水溶性、對目標分析物的高靈敏度和優異的選擇性、可調諧的螢光發射，而引起了人們的廣泛關注與研究。根據各種碳量子點種類的分類結果如圖 4 所示，沒有量子限制的非晶準球形奈米點被認為是碳奈米點，而具有量子限制和晶體結構的球形奈米點被稱為碳量子點，而 π 共軛的單片被稱為石墨烯量子點[5]。目前，對於碳量子點的螢光發生原因主要有三種觀點：（1）表面態發射，由碳主鍊和連接的化學基團的雜化決定；（2）核心態發

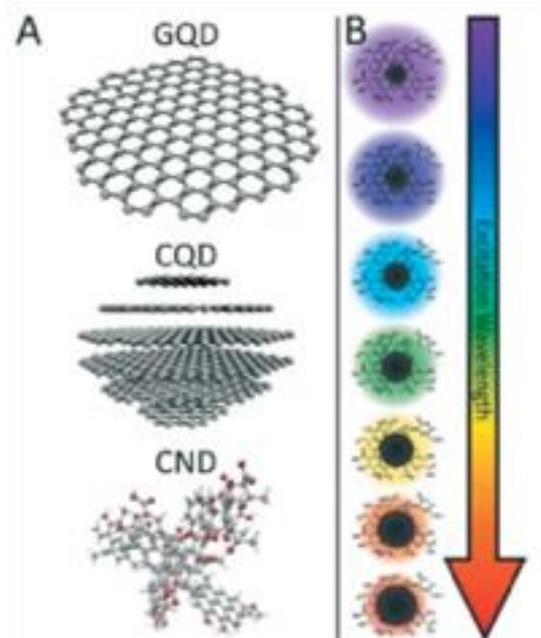


圖 4. (A) 單層石墨烯奈米點、多層碳奈量子點和非晶碳奈米點的代表結構。(B)這些材料常見螢光的表示。 [5]

射（量子限制），由缺陷較少和修飾基團的完美碳晶體誘導；(3)分子螢光，由螢光雜質引起 [6]。碳量子點被認為是傳統有機太陽能電池材料中的無機半導體奈米點和敏化劑的良好替代品，因為它們具有便宜、可持續獲得、無毒性等特點；特別是碳量子點具有水溶性可以防止使用加工小分子和中等大小有機分子時通常需要用到的有害的有機溶劑。

從文獻中的研究資料可知，由天然的生質材料製備生質碳量子點是一個非常合理且優良

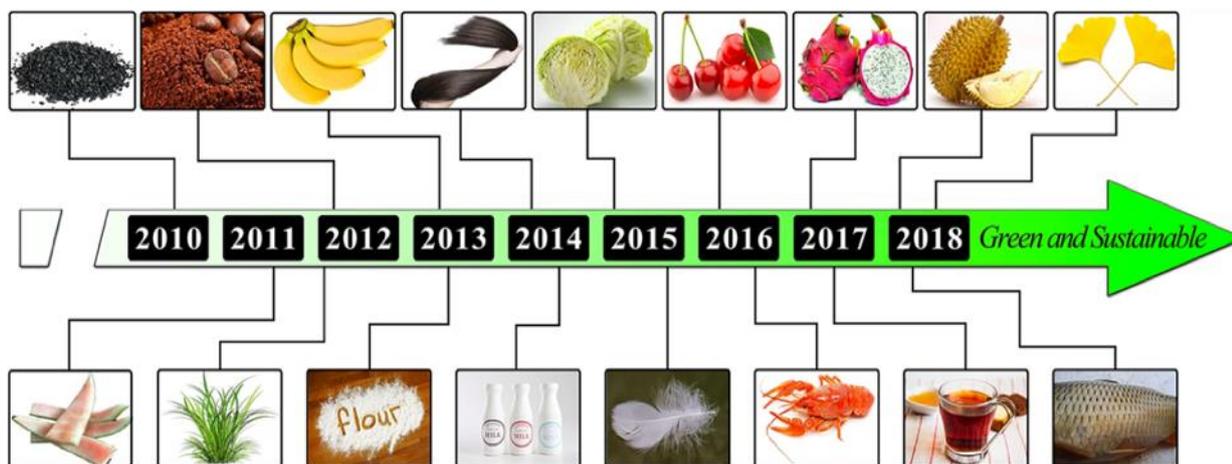


圖 5. 生質 CDs (BCDs)近年的發展情形。 [7]

的概念。事實上，與其他碳源相比，生質碳源是一種生態友好的天然產物，在製備生質碳量子點方面具有許多優勢，包括廉價、原料來源易得、環境友善和產量豐富。此外，從天然生質材料中生產 BCDs 可以將低價值的生質材料廢物，轉化為有價值和有用的材料。與需要添加外部雜原子的人造碳源的碳量子點相比，含有雜原子的生質材料是製備碳量子點的最佳原料。近 10 年來，各種生物質材料已被用作碳源來製備生質碳量子點，如上圖 5 所示 [7]。使用的生物質材料包括，核桃皮、大蒜、木瓜汁、稻殼、冬瓜、荔枝種子、鵝毛、蠶蛹、蜂花粉、牛奶、葉下珠、烤羊肉等，而這些生質碳量子點也已經被應用於生物成像、傳感器、太陽能電池、催化、藥物輸送等和其他應用的研究上面，如圖 6 所示。

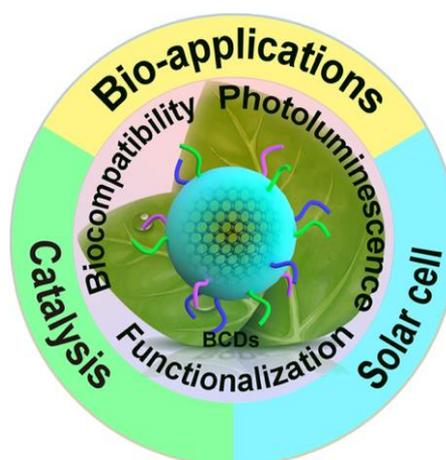
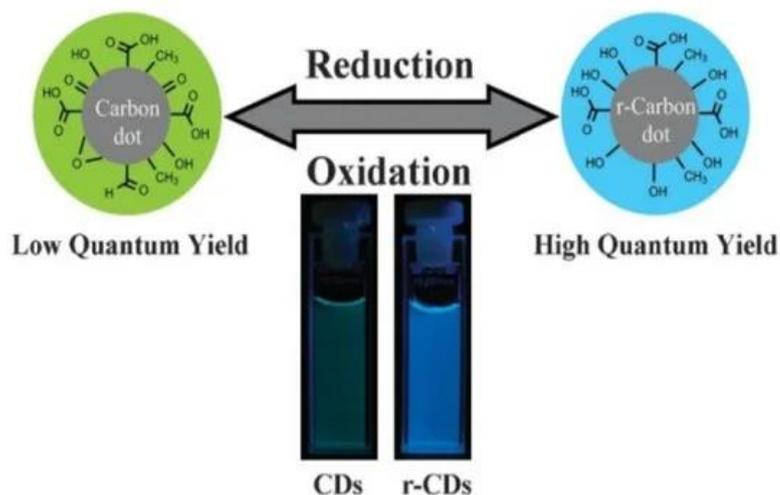


圖 6. 生質碳量子點的特性及應用。 [7]

碳量子點的尺寸大小和結晶度也會受到合成方法和合成條件所影響。例如由用雙射方法從單鏈聚合物奈米粒子開始製備尺寸可控的碳量子點，即控制線性聚合物之烯二炔部分的量來獲得分佈窄且尺寸可調的碳量子點。亦有學者利用在不同施加電位下對碳纖維進行電化學蝕刻來控制碳量子點的尺寸，在 0.5 V、1.5 V 和 2.5 V 的施加電位下碳量子點的平均直徑分別為 3.3 nm、2.7 nm 和 2.2 nm。此外，碳量子點的後處理步驟，如透析、離心、超過濾、凝膠電泳和柱層析等方法均能用於獲得高純度和大小可調的碳量子點。另有學者通過在氨溶液中對氧化石墨烯進行溫和水熱處理，合成了氨基功能化的石墨烯量子點。獲得的樣品可以通過控制胺官能化將其螢光發射從紫色調整為黃色，由此證明不同的氨基基團對碳量子點的能隙調控具有重要的影響 [8]。另外由先前的學者研究中知，通過硝酸處理、電化學蝕刻等氧化方法獲得的碳量子點，在其表面存在

含氧官能團，這些官能團很容易進行合成後還原處理，從而改變其螢光性能。特別是通過氧化石墨烯切割得到的碳點經處理後，它們在氧化態的綠色發射變成了在還原態的藍色發射，同時它們的量子轉換效率 (Quantum Yield) 有所提高，如圖 7 所示 [9]，此現象被證明是



可逆的，還原態發藍色光的碳量子點在幾個循環中被重新氧化成發綠色光的碳量子點。表明還原處理導致碳量子點表面上存在的含氧物質（主要是羰基和環氧基團）部分轉化為羥基，這些含氧物質會誘導大量無序狀態導致在較長波長處達到峰值的綠螢光發射，而還原劑（ NaBH_4 ）的作用又導致這些無序誘導狀態的部分降低，因此導致在較短波長處達到峰值的藍螢光發射 [10-11]。

四、研究目的

如上所述，有機太陽能電池具備重量輕、半透明、柔韌、顏色可視應用端需求調整等優勢。另外可將有機半導體材料塗佈於可撓的基材上，可大量生產出大面積、低成本、加工性

佳、高吸光效率、可彎曲及變形的太陽能電池模組，大大擴大了太陽能電池的性能及應用範圍，也是未來穿戴式元件之最佳選擇。但是，有機太陽能電池的材料中通常使用了含有重金屬的無機半導體奈米點，且需要使用有危害性的溶劑處理製程來溶解有機小分子或基於含有重金屬的分子複合物染料敏化劑，這些缺點限制了有機太陽能電池在實際商轉的持續發展。在此研究中，我們將研究主題放在深具實際應用潛力的有機太陽能電池，並且改採用來自天然對環境友善的植物碳量子點材料，來取代這些有疑慮且成本高的材料，碳量子點被認為是傳統有機太陽能電池材料中的無機半導體奈米點和敏化劑的良好替代品，因為它們具有便宜、可持續獲得、無毒性等特點；特別是碳量子點具有水溶性可以防止使用加工小分子和中等大小有機分子時通常需要用到的有害有機溶劑。為了進一步提升本研究所用材料之永續利用性，本研究採用天然的植物生質材料來製備合成生質碳量子點，希望藉此研究來證明，對環境友善之生質碳量子點材料可以應用於有機太陽能電池的製備上面，也可以有效的提升有機太陽能電池的性能，讓高性價比的有機太陽能電池能開啟大量商業化應用的契機。全球各國正面臨能源逐漸用盡狀況，發展出一個乾淨安全的永續替代能源，是全世界正積極開發綠能的主要原因。太陽能就是一種無污染且具永續性之的能源，是人類改善生活未來趨勢的關鍵所在。在全世界目前所面臨的環保意識高漲、地球溫室效應所造成的氣候變遷及自然災害日益嚴重，種種都更突顯出以太陽能這種潔淨能源發電的重要性，越來越重要。而擷取太陽能的主要裝置就是太陽能電池，因此開發出具有低成本、高效率、可大量生產及實際應用性之太陽電池與模組技術，是國家能源轉型能否成功的關鍵。相信在全世界科學家的努力之下，任何的技術瓶頸終將會被克服，加上政府政策的獎勵與推動，太陽能成為替代能源將指日可待，而我們也很慶幸能夠參與此專研計畫，讓我們對太陽能電池方面的知識增長很多。從資料收集、研讀、擬定實驗計畫、完成實驗工作、進行檢測分析、整理數據、撰寫報告等過程，相當艱辛也需要投入精力與體力去完成每一個階段的工作。另外從有機太陽能電池的專研中，我也體會到每一種技術所牽涉的學科相當的多，包含物理、化學、數學、材料、有機化學、電化學等，因此也讓我們感受到跨領域學習對未來我們在學習上的重要性。

貳、研究設備及器材

本專題使用天然植物製備螢光碳量子點、吸光主動層混成材料及太陽能電池元件之後，必須進行各項性質分析檢測的工作，檢測項目有粒徑分布檢測、材料晶體結構檢測、化學結構檢測、表面形貌檢測、光學性質檢測、微結構性質檢測、光電性能檢測等，這些檢測項目及相對應使用到的儀器及設備如下圖 8 所示。在粒徑尺寸檢測方面，以雷射粒徑量測儀(PSA, Beckman Coulter LS230)來量測碳量子點的粒徑大小。在化學結構檢測方面，利用傅立葉變換紅外光譜(FTIR)量測碳量子點表面之官能基及使用 X 射線光電子能譜(XPS)分析材料表面之化學元素及其鍵結特性。在表面形貌檢測方面，以高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)來分析碳量子點的型態及粒子聚集的狀態，並以原子力顯微鏡(AFM)量測修飾層及吸光主動層膜材表面之形態與表面粗糙度。在光學性質檢測方面，以紫外光-可見光(Uv-Vis)光譜及螢光(PL)光譜，分別量測碳量子點及吸光主動層的光譜吸收範圍及螢光發射範圍。在微結構檢測方面，以 TEM 來觀察碳量子點之微觀結構。吸光主動層的檢測方面，當在手套箱內完成吸光層材料的製備，我們同樣會進行 FTIR 分析化學結構，以 UV 及 PL 分析吸收光及發射光的範圍。待分析完成吸光層的各项分析檢測工作並得到最佳實驗參數後，再以蒸鍍機進行銀電極的製備以完成有機太陽能電池元件的製備。隨後此太陽能電池元件再以太陽光模擬儀及電流-電壓(I-V)、電容-電壓(I-V)量測系統，量測其光電轉換效率等重要電性參數。上述這些製程及檢測分析及相對應使用到的儀器及設備，如下圖 8 及圖 9 所示。



圖 8. 各項檢測儀器設備相關示意

一、製程設備

1. 精密五位數位天秤/ 廠牌/型號：Precisa /ES 225SM-DR
2. 無塵操作台/ 廠牌/型號：偉雄科技股份有限公司/ONL-3
3. 電漿清洗機/ 廠牌/型號：Harrick plasma/ PDC-32G
4. 熱平板加熱裝置/ 廠牌/型號：Shin kwang machinery/HP-20D
5. 試管振盪器/ 廠牌/型號：宏惇有限公司/MX-S
6. 手套箱/ 廠牌/型號：科陶有限公司/mBRAUN LABstar
7. 磁石攪拌加熱器/ 廠牌/型號：Corning/ PC-420
8. 精準抗溶劑型旋轉塗佈機/ 廠牌/型號：Laurell /WS-650MZ-23NPPB
9. 有機電子材料蒸鍍機/ 廠牌/型號：高敦股份有限公司/KD-THERMAL
10. 超音波震盪機/ 廠牌/型號：Delta/DC200H
11. 熱循環烘箱/ 廠牌/型號：Delta/DC200H
12. 離心機/ 廠牌/型號：Beckman coulter /3675- 86

二、分析儀器

1. 外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE，MFS-330-IPCE)：
當光子入射到元件的表面時材料產生電子電洞對，形成電流，把收集到的電子與所有入射的光子數之比稱為外量子效率。
2. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM，Veeco，DI3100)：
利用 Tapping mode 進行薄膜表面型態分析。
3. 螢光/磷光光譜儀(Photoluminescence, PL；HORIBA；Fluoromax-4):
利用各碳量子點之放射波長進行激發量測。
4. 太陽光模擬器(Solar Simulator Air Mass 1.5G, AM1.5；Peccell；PEC-L11):
以穩定光源模擬太陽光測量太陽能電池效率。
5. 高解析穿透式電子顯微鏡 (HRTEM(JEOL JEM-2100 LaB6):
將碳量子點於銅網上，真空下拍攝表面結晶圖像及粒徑大小。
6. 紫外光/可見光分光光譜儀(Ultraviolet/Visible Spectrophotometer, UV；Jasco；V-770):

用於測量碳量子點及吸光主動層之吸光特性。

7. 傅立葉紅外線光譜儀傅立葉轉換紅外光譜(Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR))：
可利用分子間的振動模式吸收特定紅外線能量，來鑑別出碳量子點的官能基。

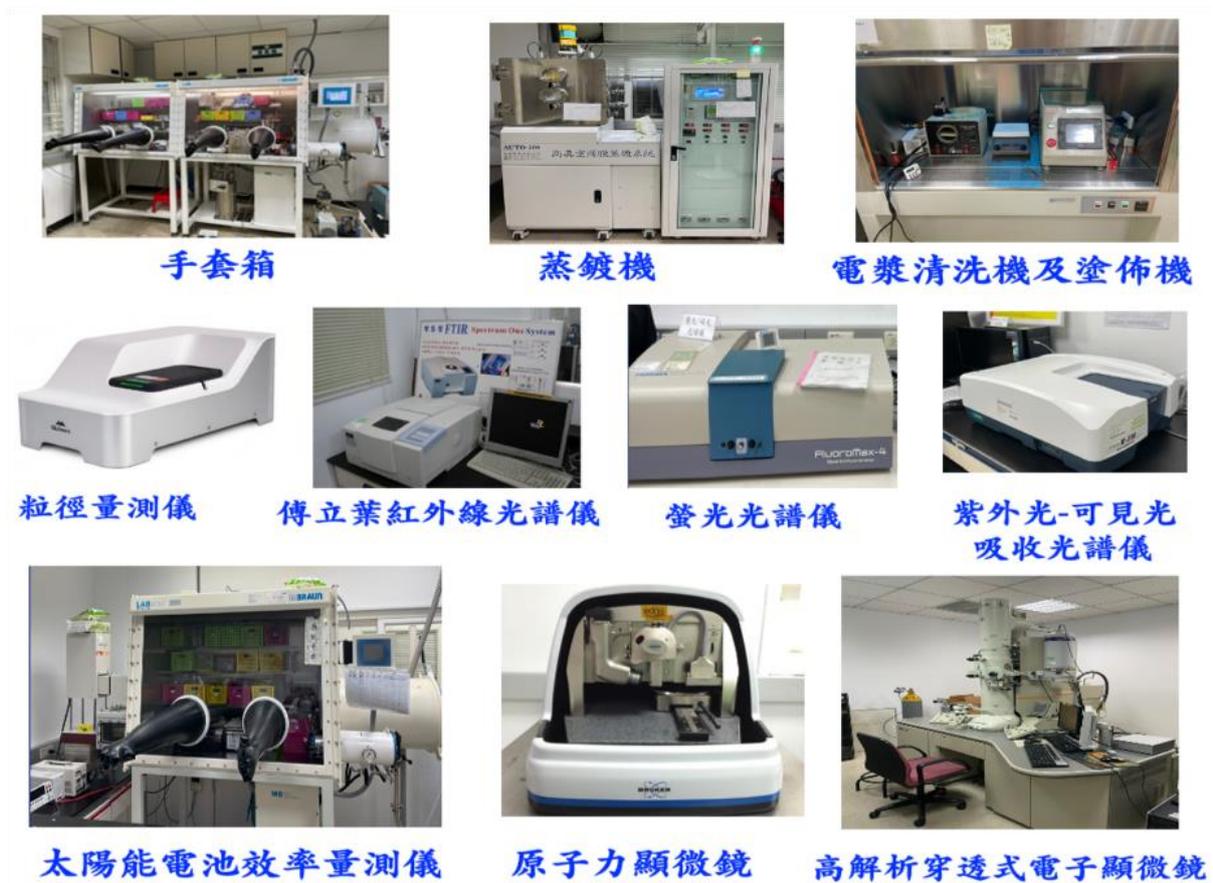


圖 9. 本專研使用之製程及各項檢測儀器設備的照片。

參、研究過程與方法

一、碳量子點製備方法

由台灣桂竹、功勞葉和菠蘿為原料所製備之碳量子點材料分別以 QB、QM 和 QP 代號表示。台灣桂竹在高溫爐中經 1100 °C 下煨燒 96 小時，形成黑色材料。功勞葉和菠蘿，通過暴露在陽光下乾燥。將碳化的竹碳和乾燥的功勞葉和菠蘿磨成粉末。分別將 QB、QM 和 QP 粉末各 (5 g) 分別放入各自的燒杯中並用去離子水 (100 mL) 處理。將每種混合物徹底攪拌並用 1 M NaOH 將 pH 值調節至 12.0，將碳化的 QB 在 80 °C 下萃取到水相中 2 h。對於 QM 和 QP 則在 120 °C 和 1.2 kg/cm² 下進行水熱處理 3 小時；將得到的每種混合物離心 (6000 rpm, 30 分鐘)，然後將上層清液通過 0.22 μm 膜過濾，以去除任何固體殘留物。然後將過濾的碳量子點水溶液通過具有 3500g/mol 截留分子量的膜進行透析，以去除小分子雜質，得到 QB、QM 和 QP 溶液；將各碳量子點溶液在真空烘箱中濃縮乾燥，得到碳量子點的粉末產物。

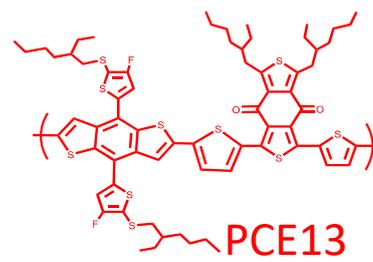
二、有機太陽能電池元件製備方法

(1) 實驗設計

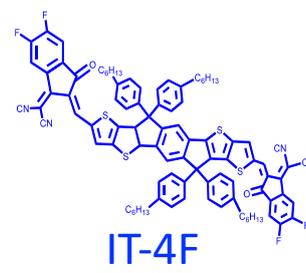
本專題研究設計之有機太陽能電池元件結構為：玻璃基板/ITO/ZnO(電子傳輸層)/碳量子點/PCE13: IT-4F(吸光主動層)/MoO₃/Ag，(我們以碳量子點作為電子傳輸層與吸光主動層之間的修飾層)。我們分別以 AFM、水接觸角、UPS 等量測經過碳量子點修飾前後之表面粗糙度、表面能及功函數，並使用市售 PCE13: IT-4F 當作吸光主動層材料，進行光電轉換效率 (Power Conversion Efficiencies PCEs) 及外部量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 的探討。除此之外，本研究亦比較了不同碳量子點材料對元件之光電轉換率 (PCE)、短路電流 (Jsc)、開路電壓 (Voc)、填充因子 (FF)、串聯電阻 (Rs) 與並聯電阻 (Rsh) 等的影響。

吸光主動層材料化學名稱及化學結構：

PCE13: Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexylthio)-4-fluorothiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]



IT-4F: 3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene



(2) 有機太陽電池元件製備

製備具有以下結構：玻璃基板(Glass)/陰極電極銻錫氧化物(ITO)/電子傳輸層 ZnO/碳量子點修飾層/吸光主動層/電洞傳輸層 MoO₃/陽極電極 Ag，的有機太陽能電池元件，其方法及步驟如下所述，製備流程如圖 10 所示。

1. ITO 玻璃圖案化：首先需要定義元件的有效面積，因此我們使用 1.5cm × 1.5cm ITO 玻璃，並在置中位置黏耐腐蝕膠帶(遮蔽寬度為 5 mm)，之後將試片用鹽酸蝕刻 13 分鐘，蝕刻完成後拆除耐腐蝕膠帶，並使用泡沫水清洗基板表面，再分別依序使用超音波震盪機以去離子水、丙酮、異丙醇，分別清洗 10 分鐘、10 分鐘、15 分鐘，以清潔試片表面。
2. 電子傳輸層：將試片放入電漿清洗機抽真空 3 分鐘，接著打氧電漿 10 分鐘，ZnO 溶液使用 0.45 微米過濾頭過濾，在無塵操作台裡將過濾後溶液滴在試片上，用旋轉塗佈機以 4000rpm，30 秒的參數塗佈到 ITO 基板上，再於平板加熱裝置上以 170°C 烘烤 30 分鐘，便可得到約 35 奈米的 ZnO 溶液完全揮發形成薄膜。
3. 碳量子點界面修飾層：將天然碳量子點材料稀釋於去離子水中，濃度均為 0.5 mg/ml，並且以 4000 rpm 轉 20 秒旋塗於電子傳輸層之上，然後在手套箱中將樣品乾燥 100°C 加熱板上烤 20 分鐘，讓薄膜成形。
4. 吸光主動層：將市售施體材料 (PCE13) :受體材料 (IT-4F) 以 1 : 1 比例混合於氯苯溶劑中濃度為 10mg / ml，再加入 0.6 vol% 的 1,8-二碘辛烷添加劑以提升其分散性，充分攪

拌過夜，在手套箱中用精準抗溶劑型旋轉塗佈機以二階段轉速方式（第一階段 2000rpm/10 秒+第二階段 4000rpm/20 秒）塗佈到 ZnO/碳量子點界面修飾層試片上，

5. 電洞傳輸層及 Ag 電極：將試片側邊的薄膜刮除，裸露出部分 ITO，用於連接 ITO 電極，將光罩於試片上，其光罩定義每條上電極寬度為 0.2 cm，與 ITO 電極接觸的面積為 0.1cm^2 ，高真空熱蒸鍍的方式蒸鍍其參數為鍍率 1 \AA/s 、真空度為 10^{-6} torr ，設定 MoO_3 厚度為 5 奈米，再蒸鍍上去厚度為 100 奈米的 Ag 陽極；即完成玻璃基板(Glass)/陰極電極銻錫氧化物(ITO)/電子傳輸層 ZnO/碳量子點/吸光層/電洞傳輸層 MoO_3 /陽極電極 Ag 的有機太陽能電池元件的製作。
6. 在手套箱中測量電池性能：使用計算機控制的 Keithley 2400 測量元件和具有 AM 1.5 G 照度 (100 mW /cm^2) 的太陽光模擬器，(Oriol®Sol2A Class ABA) 確定元件的電流密度-電壓 (J-V) 曲線。使用帶有 KG-5 濾光片的標準 Si 二級參比電池蓋來校準照明強度。使用 Enlitech QE-R 光譜響應測量系統測量 EQE，以校准元件的電流密度。使用在環境溫度下以動態力模式運行的 Bruker Dimension Edge 顯微鏡記錄 AFM 圖像。ZnO 表面的功函數 (WF)通過使用紫外光電子光譜法 (UPS) 進行測量，該系統具有 windowless He 放電光源，該光源提供 21.2 eV 的 He (I) 發射。光電子的取出角設定為 90° ；使用的通過能量為 0.58 eV。樣品在 -5 V dc 偏壓，以驅動低能量的二次電子進入檢測器。

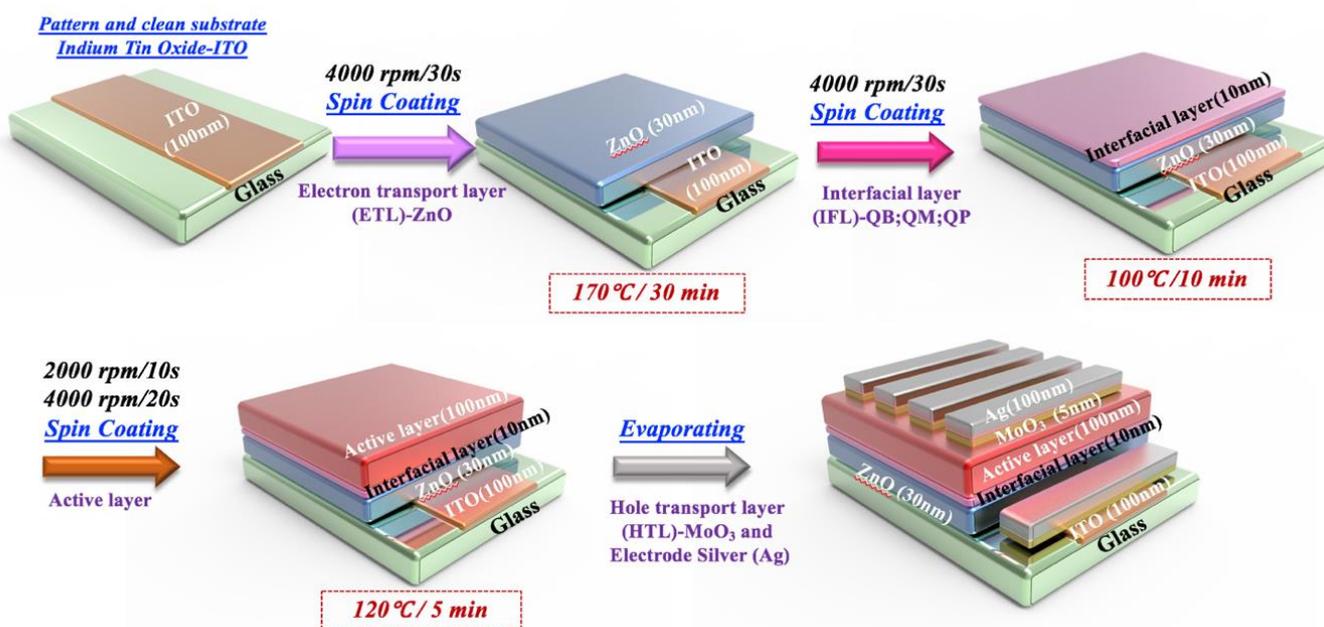


圖 10. 有機太陽能電池元件製備流程圖。

肆、研究結果與討論

一、碳量子點化學結構，光學性質及粒徑光譜分析

優化碳量子點的製備，首先用 1 M NaOH 將 pH 值調節至 12.0 以萃取出碳量子點，以台灣桂竹、功勞葉和菠蘿所提取之碳量子點分別以 QB、QM 和 QP 標示，其量子產率值分別為 2.27%、9.36%和 17.64%。隨後碳量子點溶液在激發光波長 365nm 下激發可產生藍色的螢光（如圖 11 所示）。以螢光光譜儀來分析台灣桂竹、功勞葉和菠蘿的碳量子點的螢光現象，QB、QM 和 QP 樣品分別以激發波長為 310 nm、390 nm 和 330 nm 激發（如圖 12(a)所示）由光致發光光譜檢測到 QB、QM 和 QP 三種樣品的發射波長分別為 420 nm、465 nm 和 420 nm。除此之外，UV-Vis 吸收光譜則顯示吸收波長範圍在 200 至 300 nm 之間，呈現出碳量子點的 π - π^* 躍遷的吸收特徵，如圖 12(b)所示。

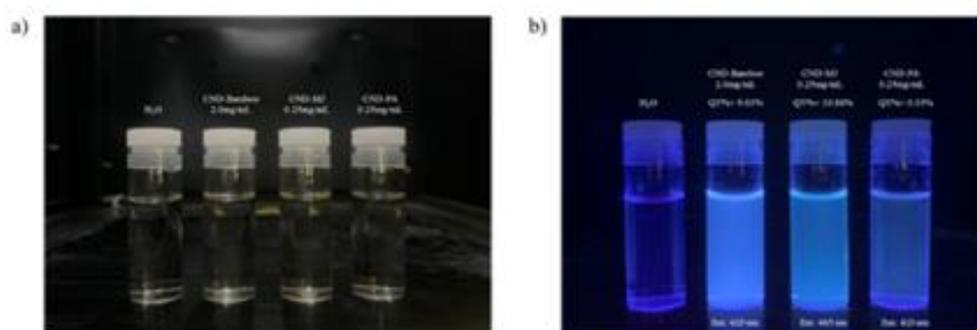


圖 11. (a)日光及(b)紫外光照射下碳量子點之照片

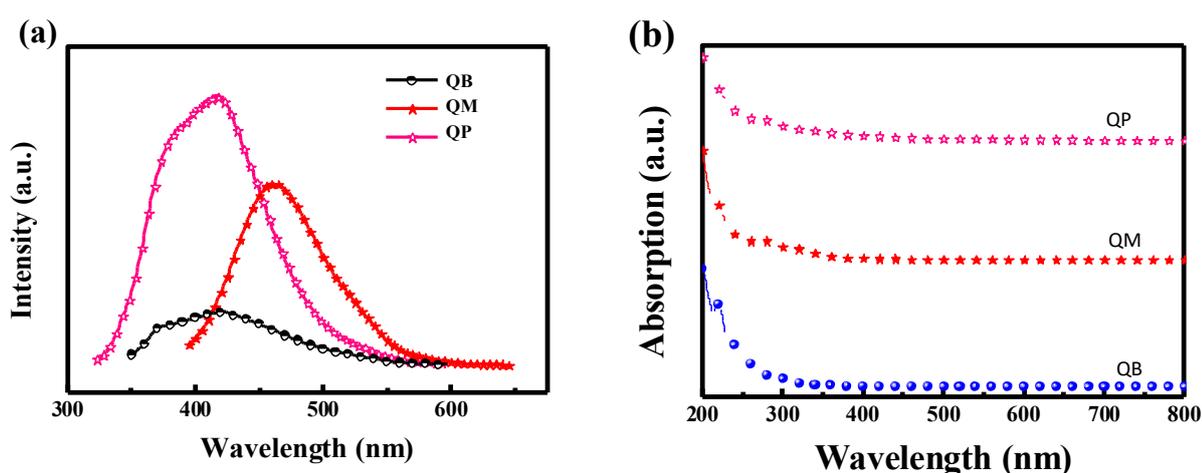


圖 12. (a) 不同碳量子點的螢光光譜和(b)不同碳量子點之紫外-可見吸收光譜。

接著將 QB、QM 和 QP 樣品分別進行傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR)的分析檢測。由圖 13 可知，QB 呈現有 O-H、C=C、C=O、CH 和 COC 的特徵吸收峰，其對應的峰位置在 3383 cm^{-1} 、 1652 cm^{-1} 、 1589 cm^{-1} 、 1408 cm^{-1} 和 1016 cm^{-1} 。而 QM 樣品顯示具有 O-H、C-H、C=O、C-H 和 C-O-C 的特徵吸收峰，分別對應於 3421 cm^{-1} 、 2935 cm^{-1} 、 1593 cm^{-1} 、 1409 cm^{-1} 和 1053 cm^{-1} 。QP 樣品則顯示具有 O-H、C-H、C=O、CO 和 COC，分別對應於 3421 cm^{-1} 、 2935 cm^{-1} 、 1645 cm^{-1} 、 1417 cm^{-1} 、 1153 cm^{-1} 和 1024 cm^{-1} 。

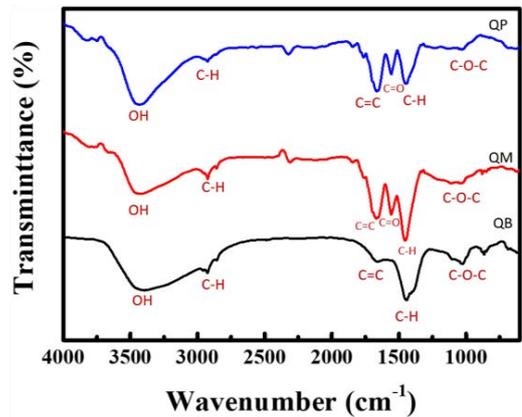


圖 13. QB、QM 和 QP 之 FTIR 光譜圖。

本研究亦利用 X 射線光電子能譜分析(XPS)來分析碳量子點的表面化學結構。圖 14 為 QB XPS 光譜分析圖，圖 14(a)為 C1s 光譜顯示了 C-C、C=C、C-O、C=O 和 C-OH 等不同的碳鍵結型態，圖 14(b)的 O1s 光譜顯示了 C=O 和 C-OH/C-O 等不同的氧鍵結型態，XPS 的結果顯示了與 FTIR 結果相對應的官能團，獲得一致的結果。然而，QB 樣品的 C 和 O 的百分比很高，可以證明碳化的台灣桂竹被高度氧化。接著由 QM 樣品的 XPS 光譜(如圖 15 所示)，圖 15(a) C1s 光譜顯示了，C-C/C=C、C-N、C-O 和 C=O/C=N 的碳鍵結，圖 15(b) O1s 光譜顯示了，C=O 和 C-O 的氧鍵結型態，QM 樣品的 XPS 分析結果除了顯示了與 FTIR 結果相對應的官能團，還有氮鍵結存在。QM 碳量子點包含氮，因為功勞葉含有氮化合物，因此通過高壓和高溫水熱過程就形成“N-摻雜的碳量子點”。

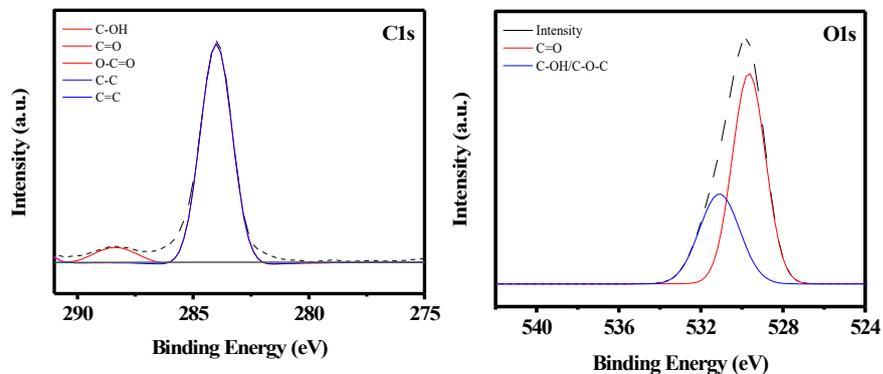


圖 14. QB 之(a) C1 和(b) O1 XPS 光譜圖。

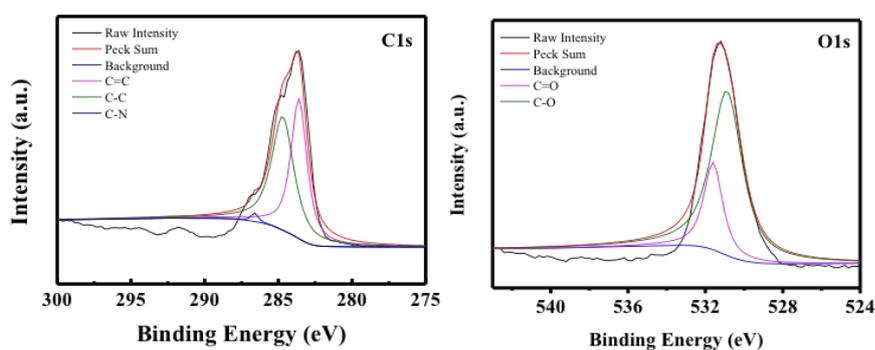


圖 15. QM 之 (a) C1s (b) O1s 之 XPS 光譜圖。

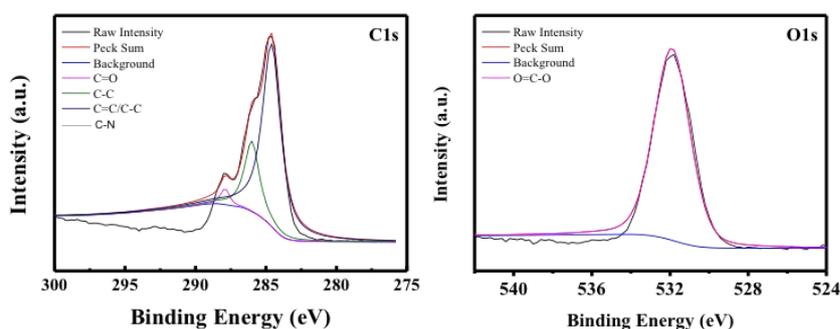


圖 16. QP 之 (a) C1s ，(b) O1s 之 XPS 光譜圖。

接著由 QP 樣品的 XPS 掃描光譜(如圖 16 所示)，圖 16(a)的 C1s 光譜顯示了，C-C/C=C、C-N、C-O 和 C=O/C=N 等不同的碳與氮鍵結型態，圖 16(b) O1s 光譜顯示 C=O 和 C-O 的鍵結型態。QP 樣品的 XPS 結果顯示了與 FTIR 結果相對應的官能團，其碳量子點化學組成類似於 QM 具有氮的鍵結，因為菠蘿前趨物亦含有氮化合物，因此通過高壓和高溫水熱過程也形成了“N-摻雜碳量子點”。故由 FTIR 及 XPS 結果顯示 QB 表面具有 OH 極性官能基，QM 及 QP 除了 OH 官能基之外還具有 NH₂ 之極性官能基，並且三種碳量子點均具有 C=C 的 $\pi - \pi^*$ 電子躍遷。圖 17 顯示應用雷射粒徑量測檢測 QB、QM 和 QP 樣品的粒徑分布，其結果為三種樣品的平均粒徑分別為 4.0 nm、3.5 nm 和 2.7 nm，此結果符合碳量子點尺寸為 1-10nm 的碳量子點定義，也證明本研究中對於碳量子點材料的製備是成功的。

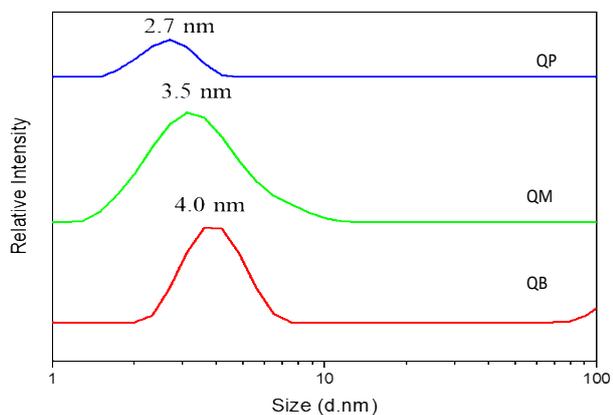


圖 17. QB、QM 和 QP 之粒徑分佈光譜圖。

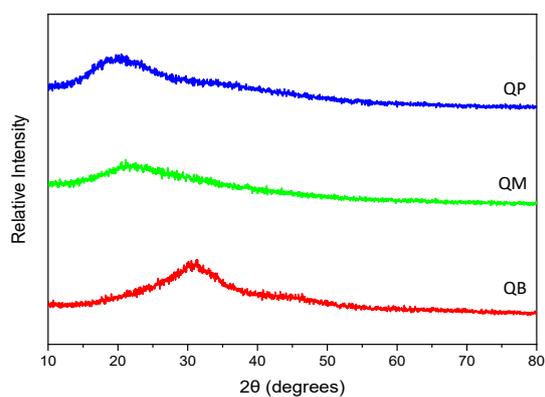


圖 18. QB、QM 和 QP 之 XRD 光譜圖。

接著由 XRD 來分析碳量子點的晶體結構，如圖 18 所示。QB、QM 和 QP 的 XRD 光譜顯示 2θ 在 31.24、22.08 和 20.16 等位置的繞射峰，將 2θ 代入布拉格定律， d -間距分別為 2.9 Å、2.4 Å 和 2.1 Å，其值與 HR-TEM 所測得之晶格間距相當接近。另外，QB、QM 和 QP 的 HR-TEM 也顯示這些樣品的粒徑都在在 1 到 10 nm 之間。

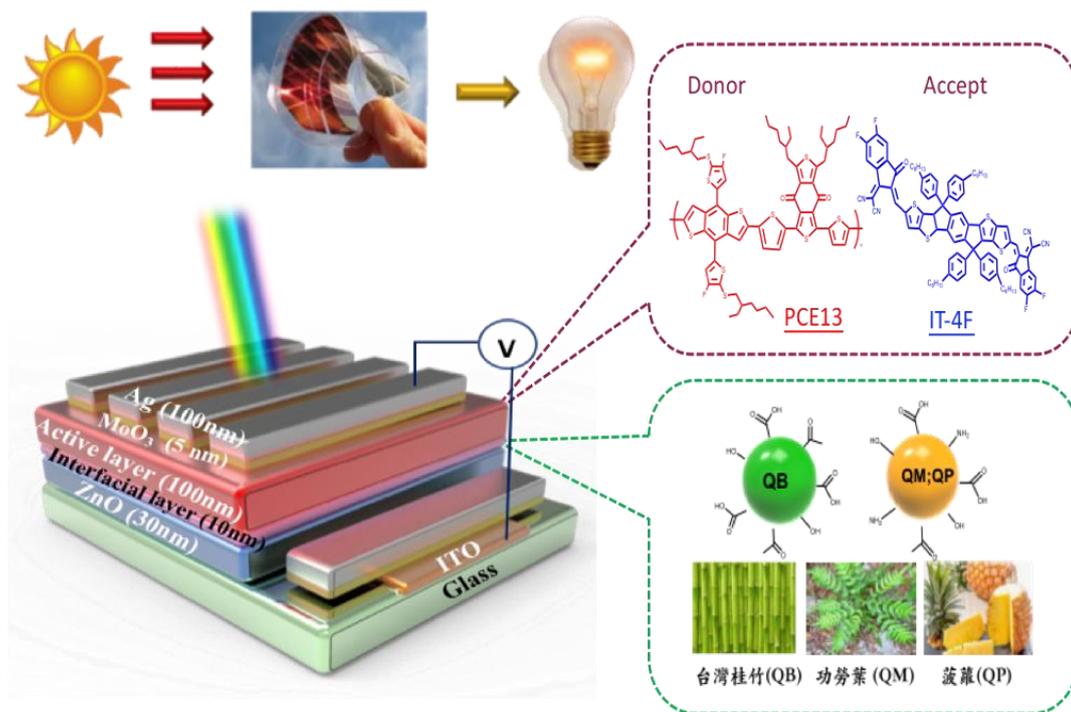


圖 19. 台灣桂竹、功勞葉和菠蘿所製備的碳量子點於有機太陽能電池應用之示意圖。

二、界面層表面型態分析

由 FTIR 及 XPS 光譜鑑定 QB、QM 和 QP 三種不同界面層的官能基團，結果顯示 QB 表面具有 OH 極性官能基，QM 及 QP 除了 OH 官能基還具有 NH₂ 之極性官能基，並且三種碳量子點且均具有 C=C 的 $\pi - \pi^*$ 電子躍遷。這些極性基團會影響到有機太陽能電池界面層對於 ZnO 表面能的修飾能力。將三種不同官能基碳量子點材料應用於有機太陽能電池的界面層中，並使用 PCE13: IT-4F 為吸光主動層材料，進行一系列的分析碳量子點結構中含有羥基 OH 及 NH₂，使我們可以預期有界面層修飾 ZnO 的作用，修飾功函數會使能階更加匹配，因此電荷傳輸更快，整體元件性能表現提升。接著以接觸角的測量並配合表面能的計算來比較三種碳量子點對太陽能元件的影響。接觸角測量所用之液體分別為以去離子水及二碘甲烷（CH₂I₂，DIM），量測結果如表 1 所示。由表中之數據知，未改質之氧化鋅及經三種碳量子點界面修飾之氧化鋅材料的水接觸角分別為 39.22° (ZnO)、38.82° (ZnO/ QB)、27.99° (ZnO/ QM)和 24.18° (ZnO/ QP)，由此數據可以計算出表面能分別為 68.49、73.59、78.21 和 79.83 mN m⁻¹。表面能的數據顯示出經由碳量子點改質後之氧化鋅膜層的表面能均提高。我們知道當層狀材料表面具有不同的極性基團時，與水的接觸角會有不同程度的降低，其中經由 QM 與 QP 修飾的 ZnO，其水接觸角展現明顯的降低。由文獻的結果可知，提升氧化鋅的表面批覆性將有助於改善界面缺陷的生成。同時表面能也是影響吸光主動層材料的型態，並對元件的性能造成影響。總結前述結果知，經由 QM 及 QP 修飾的元件有較高的表面能，後面的元件性能測試亦顯示，有較高的表面能的電子傳輸層其元件性能亦較高，結果一致。

表 1. ZnO 和 ZnO/IFL 薄膜的接觸角 (θ) 和表面能數據。

ZnO/IFL	θ water[°]	θ DIM[°]	γ_{polar} [mN m ⁻¹]	$\gamma_{\text{dispersive}}$ [mN m ⁻¹]	γ_{total} [mN m ⁻¹]
ZnO	39.22	37.48	28.31	40.18	68.49
ZnO/QB	38.82	24.11	27.62	45.97	73.59
ZnO/QM	27.99	23.93	32.09	46.12	78.21
ZnO/QP	24.18	23.61	33.82	46.01	79.83

在前面的檢測中我們以雷射粒徑分析儀來確認 QB、QM 和 QP 等材料的平均粒徑分別為 4.0 nm、3.5 nm 和 2.7 nm，此結果符合碳量子點尺寸範圍在 1-10nm 之間的定義。這個大小的碳量子點剛好可以填補 ZnO 的表面，並降低 ZnO 的表面粗糙度。接著，我們以原子力顯微鏡 (AFM)來探測 ZnO 和 ZnO/界面層的表面形貌，如圖 20 所示，結果顯示 ZnO 表面的均方根粗糙度(RMS)為 10.73 nm，經由 QB、QM 和 QP 修飾後表面粗糙度皆有所下降，R_{MS} 分別為 7.94 nm、6.09 nm 與 5.39 nm。其中 QM 與 QP 可以有效地降低 ZnO 的表面粗糙度，使其表面較光滑，光滑的傳輸層表面已被表明有助於吸光主動層的披覆並檢減少界面缺陷的生成，進而降低元件的串聯電阻從而提升元件性能。

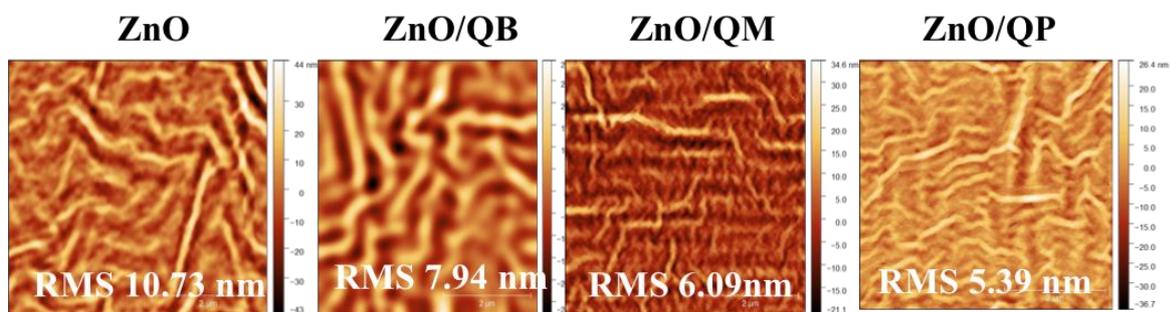


圖 20. ZnO 和 ZnO/(QB, QM, QP)不同碳量子點修飾層之 AFM 圖。

三、有機太陽能電池光電性質分析

元件對太陽光的吸收能力與其性能至關重要。圖 21 中 (a)為以各種不同天然植物碳量子點界面層、(b)為施體及受體、(c)為吸光主動層的 UV-Vis 吸收光譜圖。結果顯示天然植物碳量子點界面層在可見光區沒有吸收，故不會影響吸光層於可見光區的吸收，圖 21(b)結果則顯示施體及受體分別為 520nm 及 750nm 範圍吸光，故兩種不同吸光範圍材料經混成後可有效的提高元件的可見光吸光範圍。圖 21(c)為吸光層在 500-800nm 有明顯且寬廣的吸收且不會受天然植物碳量子點界面層的影響，此結果也說明了此天然植物碳量子點界面層適用於有機太陽能電池的實際應用。

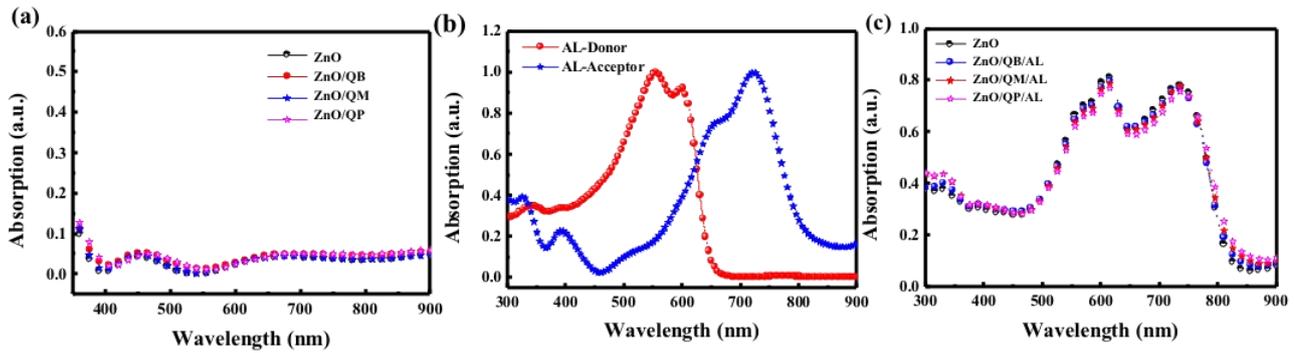


圖 21 (a) 不同植物碳量子點界面層 (b) 施體及受體 (c)吸光層(AL)的 UV-Vis 吸收光譜圖。

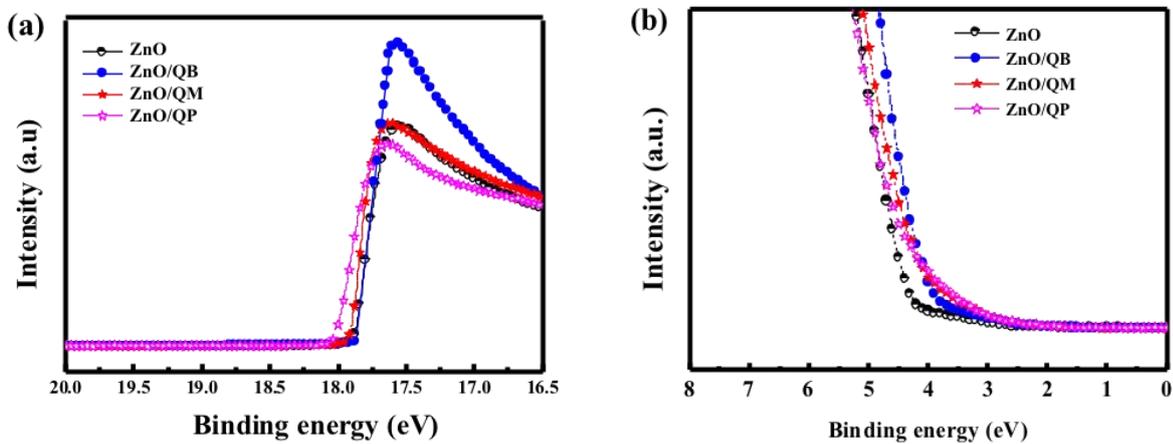


圖 22. 具有不同植物碳量子點界面層之 UPS 光譜: (a)光電發射截止區域, (b)價帶區域。

由文獻資料知，界面層材料上的-OH 及-NH₂等極性基團會與氧化物(ZnO)電極表面作用形成界面偶極子，進而改變氧化物電極的功函數。因此我們藉由紫外光能譜儀(UPS)來鑑定碳量子點的修飾對於 ZnO 功函數(WF)的影響，結果如圖 22 及表 2 所示。ZnO 的 WF 為 3.38 eV，當 ZnO 經由 QM 及 QP 的修飾後 WF 分別下降至 3.29eV 與 3.13 eV。降低功函數有助於使 ZnO 與吸光主動層(active layer, AL)有更好的能階匹配，進而有利於提高電荷提取和減少電荷重組從而改善元件性能。但經由 QB 修飾後 WF 則提升至 3.54 eV，這可能會限制載流子傳輸的速率。我們可由 WF 進一步計算 HOMO、Band Gap 及 LUMO 之能階。圖 23 能階圖及表 2 結果顯示碳量子點具有可使 ZnO 與吸光主動層具有更好的能階匹配之功能。

表 2. ZnO/AL 和 ZnO/碳量子點/AL 薄膜的功函數變化數據

界面層	$E_{out-off}$	EF	WF	HOMO	Band Gap	LUMO
ZnO/AL	17.84	4.07	3.38	7.45	3.16	4.29
ZnO/QB/AL	17.68	3.78	3.54	7.32	3.08	4.24
ZnO/QM/AL	17.93	3.90	3.29	7.19	3.02	4.17
ZnO/QP/AL	18.09	4.01	3.13	7.14	2.99	4.13

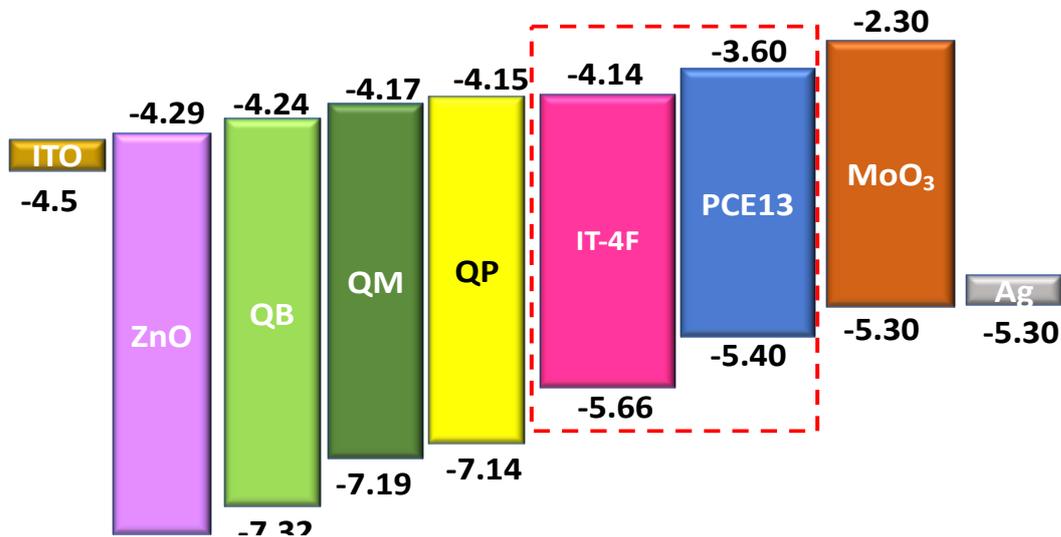


圖 23. 陰極 ITO，電子傳輸層 ZnO，碳量子點，吸光層，電洞傳輸層 MoO₃及陽極電極 Ag 之能階圖。

接著我們分析界面層對於吸光主動層共混型態的影響，我們使用由吸光主動層 PCE13: IT-4F 來做評估，樣品結構為：Glass/ITO/ ZnO/界面層/吸光主動層（AL）。使用原子力顯微鏡的輕敲模式(tapping-mode)來探測吸光主動層的表面形貌圖，如圖 24 所示。圖中顯示沉積在 ZnO 上的吸光主動層表面粗糙度為 2.56 nm，經由 QB、QM 和 QP 修飾後吸光主動層表面粗糙度分別為 1.58 nm、1.29 nm 及 1.22 nm，均比未修飾表面粗糙度結果小。圖中亦顯示未修飾的吸光主動層展現約 30-40nm 的相域尺寸，經由 QB 修飾的吸光主動層展現出最小的相域尺寸(約 35-30nm)，這有利於激子的拆解（表示預防電子電洞再結合）。經 QM 修飾後吸光主動層呈現約 25-30nm 的相域尺寸，只略小於未修飾的結果。經 QP 修飾的吸光主動層則展現出約 20-

30nm 的相域尺寸。這種大小被廣泛認為是最理想的相域尺寸，可以使激子的拆解與載子的傳輸（表示電子電洞分開後各別傳輸）提高從而改善元件的性能。

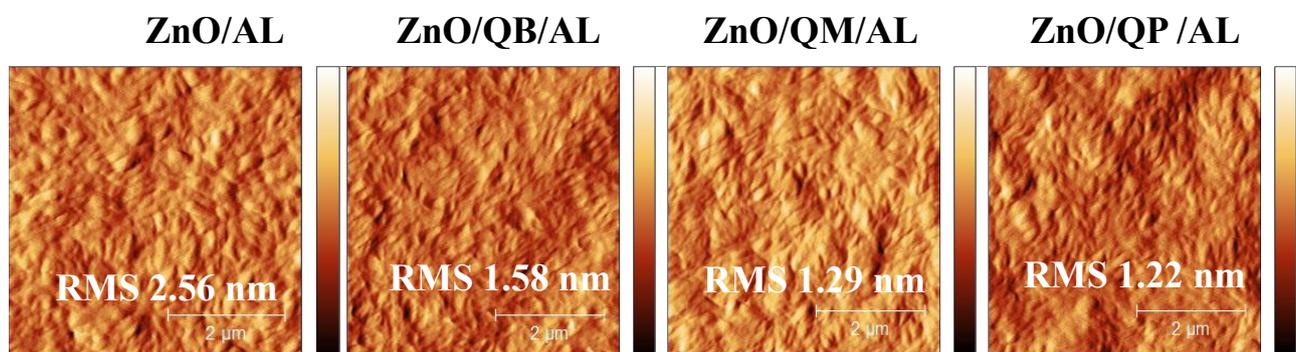


圖 24. ZnO/AL 及 ZnO/不同植物碳量子點界面層/AL 之 AFM 圖。

接著我們製備了有機太陽能電池元件來評估界面層材料對於太陽能電池元件性能的影響，元件結構為：ITO 玻璃/ ZnO（有或沒有量子點修飾層）/ PCE13: IT-4F/ MoO₃（3 nm）/ Ag（100 nm）。元件的 J-V curve (如圖 25 a 所示)則以 AM 1.5 G 太陽光模擬器輻照（100 mW/cm²）來測量，表 3 總結了不同製備條件之元件的平均和最佳性能數值。由結果知未經碳量子點界面層修飾的元件其光電轉換效率(PCE)為 12.44±0.27%，短路電流(J_{sc})為 20.55±0.31 mA cm⁻²，開路電壓(V_{oc})為 0.88±0.02V，填充因子(FF)為 68.77±2.48%。經由 QM 界面層修飾後的元件光電轉換效率(PCE)提升至 13.42±0.11%，且最佳元件的光電轉換效率可達 13.53%。此性能提升與吸光主動層的相域形態有關。由文獻研究中知，碳量子點可以使吸光層分子相域變小，因此有較高的激子分離效率。同時電子傳輸層的表面粗糙度和功函數的下降，均能夠讓電子及電洞被有效地被收集，因此元件的 J_{sc} 從未修飾的 20.55±0.31 mA cm⁻²經由 QB 修飾的元件提升至 20.94±0.24 mA cm⁻²。其光電轉換效率只有些微的提升，主要是因為電子傳輸層表面與吸光主動層的共混型態，在修飾前後並無明顯改善。最後經由 QP 修飾後，光電轉換效率提升至 13.90±0.08%，且最佳元件的光電轉換效率可達 13.99%，原因是元件串聯電阻（R_s）和最大的並聯電阻（R_{sh}）改變所致，其中串聯電阻受材料體電阻與界面接觸電阻所影響。碳量子點的作用有效降低電子傳輸層的表面粗糙度與功函數，使得串聯電阻有效降低。並聯電阻通常對元件的漏電流與載子複合程度產生影響。QP 的界面修飾作用有效提升吸光主動層的共混形

態，使激子拆解與載子傳輸效率提高，造成載子複合的機率下降，因此提高了 R_{sh} ，以至於填充因子由未修飾的 $68.77 \pm 2.48\%$ 提升至 $70.92 \pm 1.44\%$ 。

表 3. 以各種不同植物碳量子點界面層製備有機太陽能電池元件之電性比較

有機太陽能電池元件	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	PCE_{best} (%)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \text{ cm}^2$)
ZnO/AL	0.88 ± 0.02	20.55 ± 0.31	68.77 ± 2.48	12.44 ± 0.27	12.76	6.24 ± 0.66	449 ± 113
ZnO/QB/AL	0.88 ± 0.01	20.94 ± 0.24	70.01 ± 1.01	12.90 ± 0.13	13.05	5.64 ± 0.58	548 ± 289
ZnO/QM/AL	0.88 ± 0.01	21.56 ± 0.16	70.74 ± 1.62	13.42 ± 0.11	13.53	5.44 ± 0.49	569 ± 311
ZnO/QP/AL	0.89 ± 0.02	22.13 ± 0.14	70.92 ± 1.44	13.90 ± 0.08	13.99	5.34 ± 0.42	578 ± 325

最後，我們測量元件的外部量子效率光譜(EQE)，如圖 25b 所示，並搭配 EQE 光譜可以計算出元件對應的 J_{sc} ，結果顯示未經碳量子點界面層修飾的元件 J_{sc} 為 18.75 mA cm^{-2} ，經由 QB、QM 和 QP 修飾的元件 J_{sc} 分別為 19.26 、 20.26 和 21.02 mA cm^{-2} 。由 EQE 曲線計算得出的 J_{sc} 值非常接近從 AM1.5G 太陽模擬器獲得的值，且變化趨勢是一致的，此結果可以證明由 AM1.5G 太陽模擬器所得之 PCE 測量是相當可靠且具有準確性。

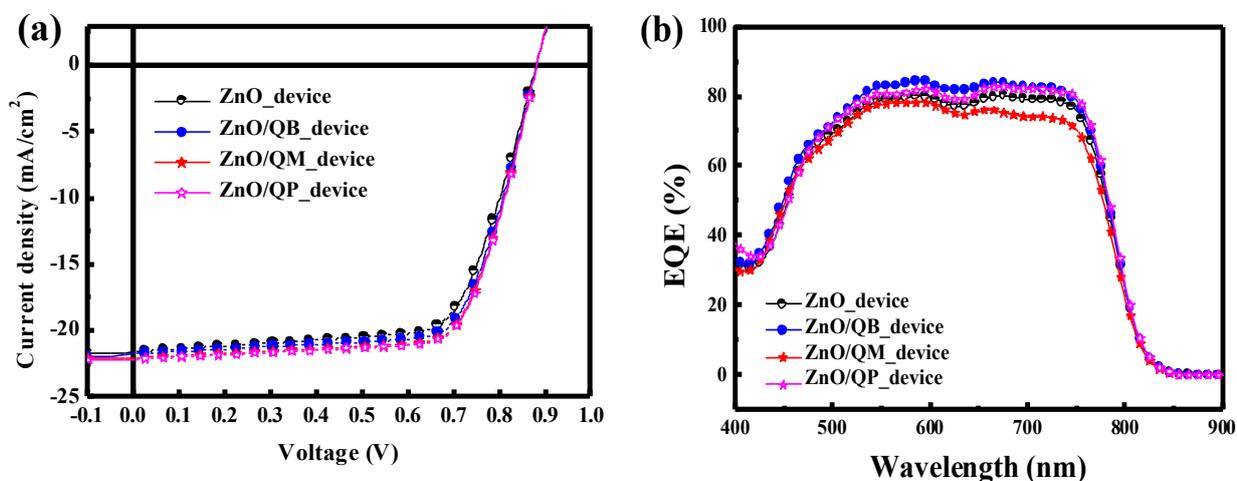


圖 25 不同植物碳量子點界面層製備有機太陽能電池元件之(a)J-V 曲線及 (b) EQE 光譜圖。

此專題研究在市賽科展中我們很榮幸獲得特優獎項，市賽科展結束我們仍然持續進行此專題的研究，主要是針對元件的穩定性。由於有機太陽能電池的穩定性將是其能否取代矽太陽能電池的重要關鍵性能，因此我們將製備的有機太陽能電池元件儲存在手套箱中來評估元件的穩定性。圖 26 結果顯示以 QB、QM 及 QP 修飾過之元件在經過 40 天後，其 PCE 值並沒有太大的差異，因此可以證實我們所製備之元件具有優異的穩定性。

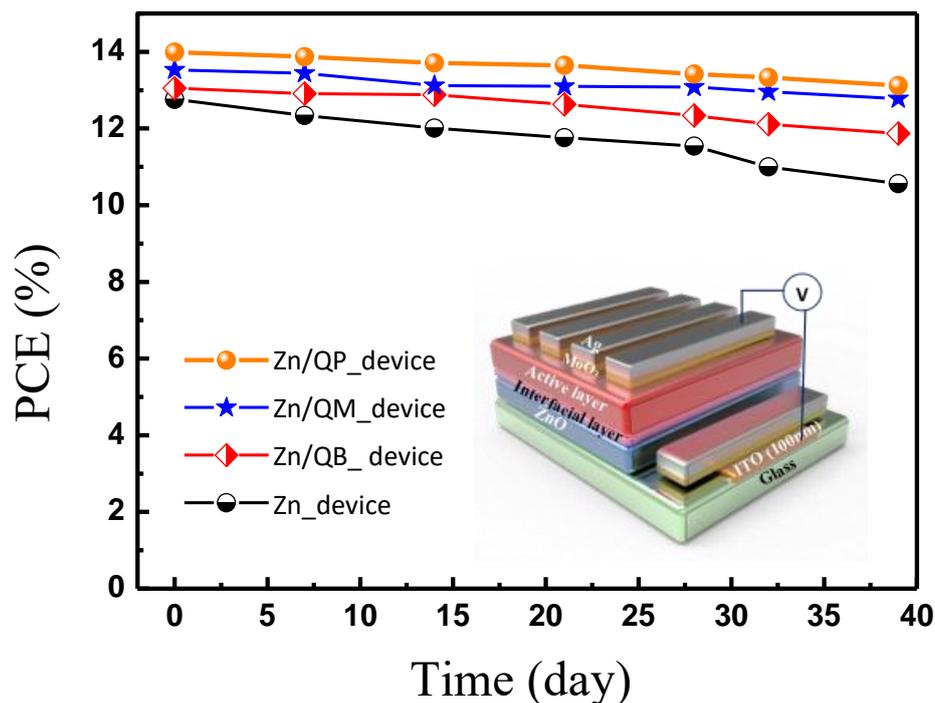


圖 26 不同植物碳量子點界面層製備有機太陽能電池元件之穩定性量測

伍、結論

經由以上之碳量子點材料製備、太陽能電池元件製備、材料性質與元件性能之分析檢測等研究工作，本研究獲得以下幾個重要的結論：

- (1).我們成功製備以台灣桂竹（QB）、功勞葉（QM）和菠蘿（QP）為原料的螢光碳量子點材料。在激發波長分別為 310 nm、390 nm 和 330 nm 之下，三組樣品的光致發光光譜檢測到的發射波長，分別為 420 nm、465 nm 和 420 nm。UV-Vis 吸收光譜顯示碳量子點材料的吸收波長為 200 至 300 nm，呈現出碳量子點的 $\pi - \pi^*$ 躍遷。由 FTIR 及 XPS 分析化學結構的分析結果顯示，兩者檢測出來的相對應官能基團是一致的。QB 樣品的 XPS 分析顯示 C 和 O 的百分比很高，證明碳化的台灣桂竹被高度氧化，而功勞葉和菠蘿碳量子點則是包含氮，通過水熱過程形成“N-摻雜的碳量子點”。雷射粒徑儀測出 QB、QM 和 QP 的粒徑分別為 4.0 nm、3.5 nm 和 2.7 nm。而 XRD 光譜顯示 d-間距分別為 2.9 Å、2.4 Å 和 2.1 Å。HR-TEM 顯示這些碳量子點的粒徑均符合碳量子點尺寸在 1 到 10 nm 之間的適當範圍。
- (2).由 FTIR 光譜來鑑定 QB、QM 和 QP 三種材料界面層的官能基團，比較後可以發現三種碳量子點含有羥基 OH 或 NH_2 極性官能基，這些極性基團將會影響有機太陽能電池界面層對於 ZnO 表面能的修飾。將此三種不同官能基碳量子點材料應用於有機太陽能電池的界面層中，並使用 PCE13: IT-4F 為吸光主動層材料，經界面修飾後的功函數會使材料間的能階更加匹配，因此電荷傳輸更快，整體元件性能表現提升。
- (3).由 ZnO 與 ZnO/界面修飾層的表面能分析結果知，ZnO、ZnO/QB、ZnO/QM 與 ZnO/QP 的水接觸角分別為 39.22° 、 38.82° 、 27.99° 與 24.18° ，對應的表面能分別為 68.49、73.59、78.21 與 79.83 mN m^{-1} 。根據界面層材料表面極性基團的不同，水接觸角展現不同程度的下降，其中經由三種 QB、QM 和 QP 修飾的 ZnO 層的表面能均有提升，此有助於吸光主動層材料的完整填覆，並改善界面缺陷的生成。同時表面能是影響吸光主動層材料共混型態的重要因素，因此會明顯地影響太陽能電池元件的性能。
- (4).由原子力顯微鏡(AFM)對 ZnO 和 ZnO/界面修飾層的表面形貌分析中知，ZnO 表面的均方根粗糙度經由三種碳量子點修飾後皆有下降，其值由原本 10.73nm 分別下降為 7.94、6.09

與 5.39 nm。ZnO 的表面粗糙度降低有助於吸光主動層的填整作用及減少界面缺陷的生成，進而降低元件的串聯電阻從而提升元件性能。

- (5).由 UV-Vis 吸收光譜分析結果知，元件吸光層於 500-800 nm 有明顯且寬廣的吸收且不會受生質碳量子點界面層的影響。在 AM 1.5G 下製備的太陽能元件可以得到優異的光電性能表現，經 QM 修飾之元件的平均 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、PCE 及最佳 PCE 值分別為 $21.56 \pm 0.16 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $0.88 \pm 0.01 \text{ V}$ 、 $70.74 \pm 1.62\%$ 、 $13.42 \pm 0.11\%$ 、 13.53% ；經 QP 修飾之元件的平均 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、PCE 及最佳 PCE 的值分別為 $22.13 \pm 0.14 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $0.89 \pm 0.02 \text{ V}$ 、 $70.92 \pm 1.44\%$ 、 $13.90 \pm 0.08\%$ 、 13.99% 。最後透過 UPS 觀察到經 QM 及 QP 修飾後之材料功函數均有下降使材料間的能階更加匹配，有利於電荷傳輸造成元件性能的提升。
- (6).經 QB、QM 及 QP 修飾之元件經過 40 天後其 PCE 值並沒有太大的差異，證實此研究所製備之元件具有優異的穩定性。
- (7).總和以上所述，本研究提供了一種簡單、快速、低成本且對環境友善之方法，此方法不僅具有實際應用的潛力，同時也能夠兼具有效優化有機太陽能電池性能及環境永續的目標。

陸、未來展望

- (1).持續驗證生質碳量子點材料在大量生產製備下，其品質可以獲得有效控制，仍然能有效提升有機太陽能電池的性能。
- (2).持續提升有機太陽能電池的光電轉換效率及環境穩定度，讓高性價比的有機太陽能電池能開啟大量商業化應用的契機。
- (3).綠電及再生能源發展關係國家在六大核心戰略產業推動的成敗，展望未來期許本專題研究之研究成果能為國家做出重要的貢獻。

柒、參考文獻資料

- [1] Molaei, M.J. ((2020). The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review. *Sol. Energy* , 196, 549–566.
- [2] Meng, L.X., Zhang, Y. , Wan, X.J., LI , C., Zhang , X., Wang, Y. , Ke , X., Xiao, Z, Ding , L., Chen , Y.S.(2018). Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency, *Science* ,361,1094-1098.
- [3] 陳志平(2008)。高分子有機太陽能電池技術發展概況。工業材料雜誌，第 262 期。
- [4] 陳俊太、許千樹，(2012)。奈米結構於有機高分子太陽能電池的應用，TCIA 台灣化學科技產業會刊，第 10 期。
- [5] Essner, J.B., Baker, G.A. (2017). The emerging roles of carbon dots in solar photovoltaics: A critical review. *Environ. Sci. Nano*, 4, 1216–1263.
- [6] Vercelli, B. (2021). The Role of Carbon Quantum Dots in Organic Photovoltaics: A Short Overview,.*Coatings* 11, 232,1-24.
- [7] Meng ,W., Bai, X., Wang, B., Liu Z., Lu, S., Yang, B. (2019).Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications, *Energy Environ. Mater.* 2, 172-192.
- [8] Tetsuka, H., Nagoya, A., Fukusumi, T., Matsui, T. (2016) .Molecularly Designed, Nitrogen-Functionalized Graphene Quantum Dots for Optoelectronic Devices. *Adv. Mater.*, 28, 4632-4638.
- [9] Zheng, H., Wang, Q., Long, Y., Zhang, H., Huang, X., Zhu, R. (2011) Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway. *Chem. Commun.* , 47, 10650-10652.
- [10] 陳昱佑，樊孝汧，陳煥綸，莊宗原 (2021)。綠色製程製備源自天然植物之螢光碳量子與生物醫學應用化學 第七十九卷第三期201-208。
- [11] Chen, Y.Y., Jiang ,W.P., Chen H.L., Huang, H.C., Huang, G.J., H.M. Chiang, Chang, bC.C.,Huangh,C.L., Juang, T.Y. (2021).Cytotoxicity and cell imaging of six types of carbon nanodots prepared through carbonization and hydrothermal

【評語】 052405

- 一、 本研究針對有機太陽能電池，利用台灣桂竹、功勞葉和菠蘿來製備螢光碳量子點，經過表面修飾後期望提升其光電轉化率。研究內容完整，與一般碩士論文相仿。雖然利用生質原料來替代且性能有達到些微的提升，惟不確定是否達到其經濟價值。
- 二、 作品特色為使用台灣植物，但碳量子點應用於有機太陽能電池相關研究較多，較缺乏創新性。對於碳量子點製作方面並未說明桂竹為何需高溫爐中經 1100 °C 下煅燒 96 小時，而功勞葉及菠蘿僅暴露於陽光下乾燥，再將其磨成粉末。
- 三、 數據結果的呈現完整，但報告中較缺乏實驗成品圖，有機太陽能元件製備的部分，圖片與文字說明處的參數不完全相同。本研究所使用製程設備與分析儀器先進昂貴，宜說明如何完成相關實驗觀察。

作品簡報

環境永續螢光碳量子點於太陽能電池之應用

組別:高級中等學校組

科別:工程學科(二)

目 錄

1

簡 介

2

研究動機

3

實驗方法

4

結果與討論

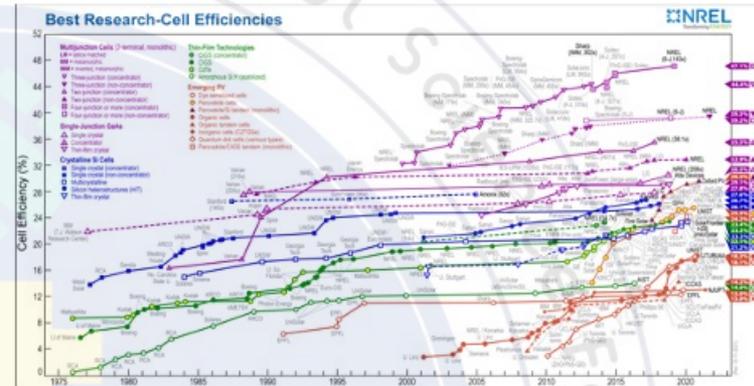
5

結 論

中華民國九年十一月二十三日
National Primary School Science Fair
九年十一月二十三日
科學科
中小學科學科



簡介



1st Generation

2nd Generation

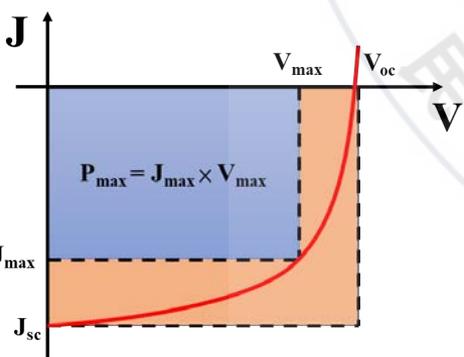
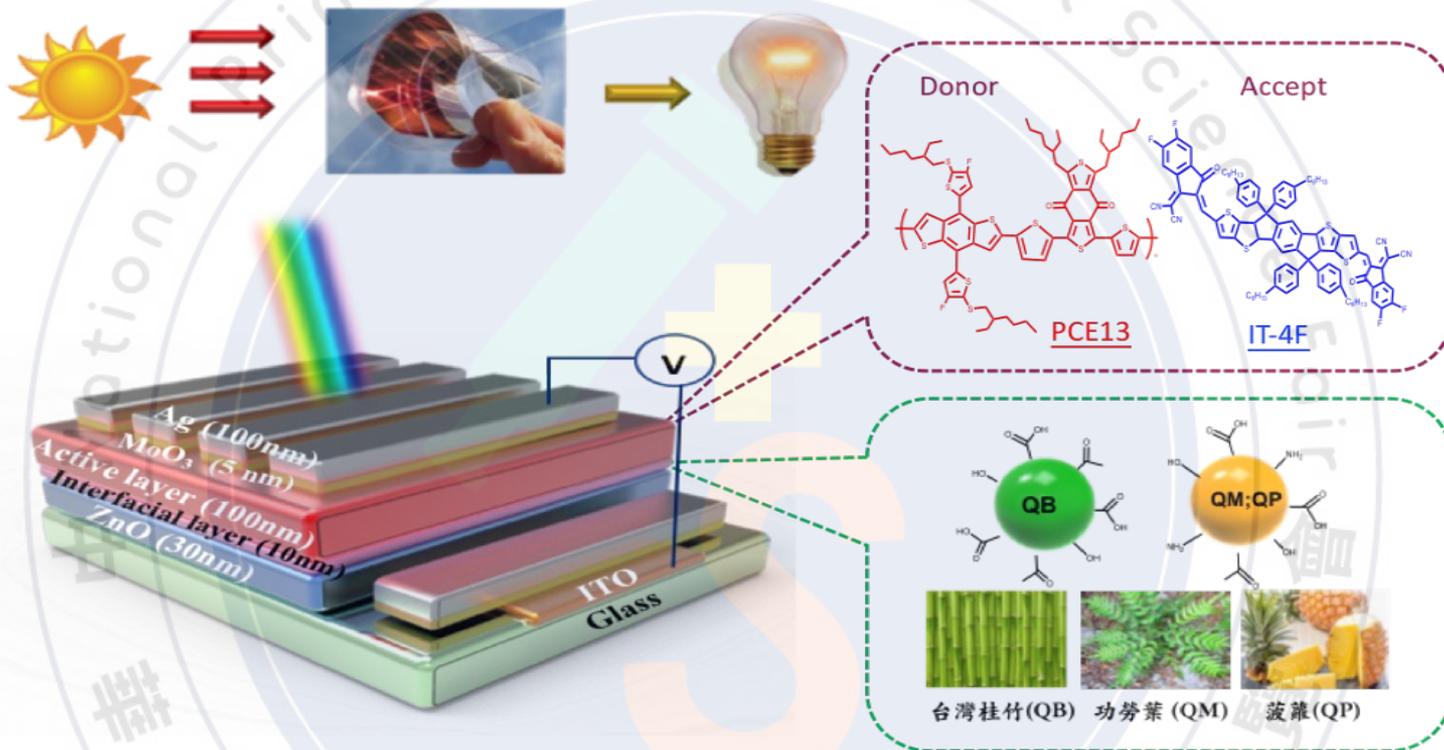
3rd Generation

- ✓ Monocrystalline Solar Panels (Mono-Si)
- ✓ Polycrystalline Solar Panels (Poly-Si)

- ✓ Thin-Film Solar Cells (TFSC)
- ✓ Amorphous Silicon Solar Cell (A-Si)

- ✓ Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)
- ✓ Perovskite Solar Cells (PVSK)
- ✓ Copper Zinc Tin Sulfide (CZTS)
- ✓ Organic Photovoltaic (OPV)

研究動機

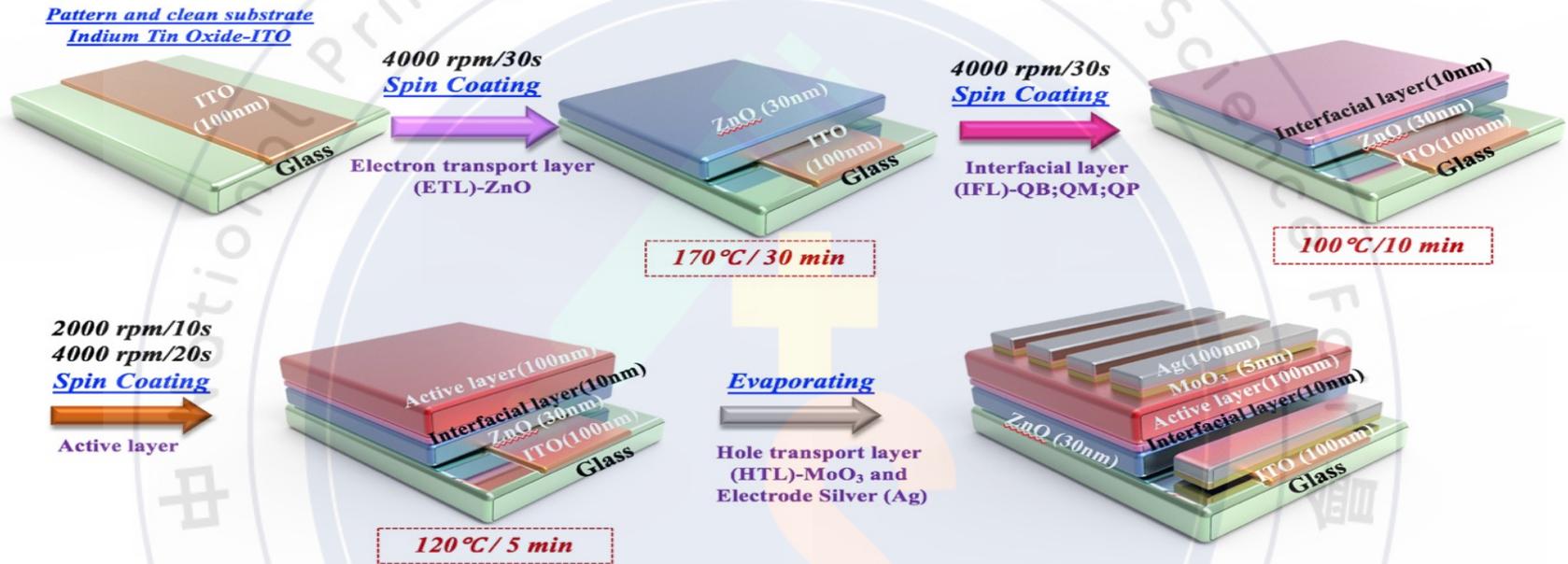


$$FF = \frac{J_{\max} \times V_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100\%$$

$$PCE = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

- J_{sc} : short-circuit current
- V_{oc} : open-circuit voltage
- FF : fill factor
- PCE : power conversion efficiency
- ETL/HTL : electron / hole transporting layer
- BHJ : bulk heterojunction

實驗方法



各項性質分析檢測儀器設備



◆ 植物碳量子點之製備

台灣桂竹,功勞葉和菠蘿碳量子點。

◆ 有機太陽電池元件結構

玻璃基板(Glass) /陰極電極錫氧化物(ITO)

電子傳輸層 ZnO /植物碳量子點 /吸光層/電洞傳輸層

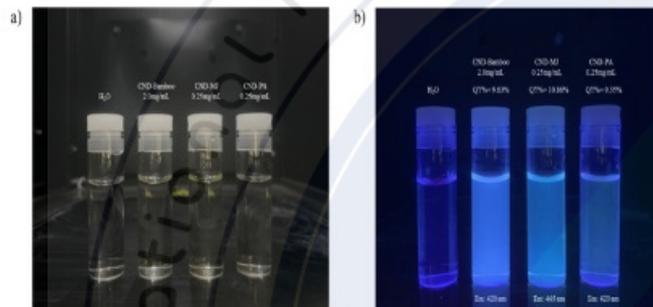
MoO₃ /陽極電極Ag

◆ 光電特性分析

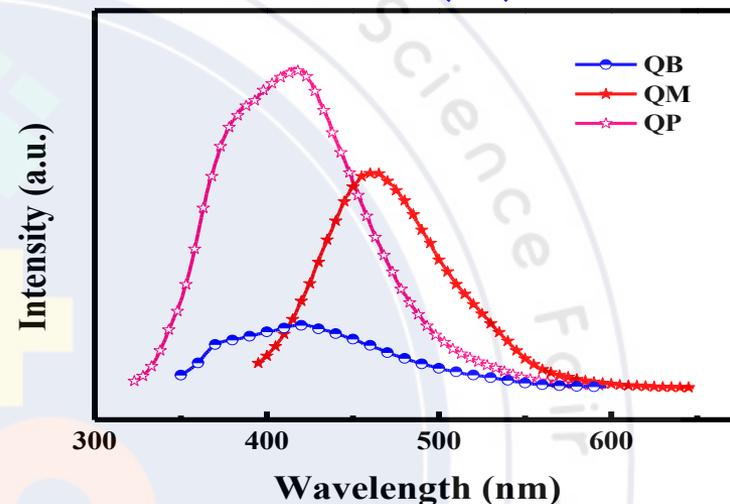
經過AM1.5照射下，使電子電洞分離，電子傳輸至陰極，電洞傳輸至陽極，即可將光轉換成電，達到使用有機太陽能電池的目的。

結果與討論-碳量子點之化學結構及光學性質分析

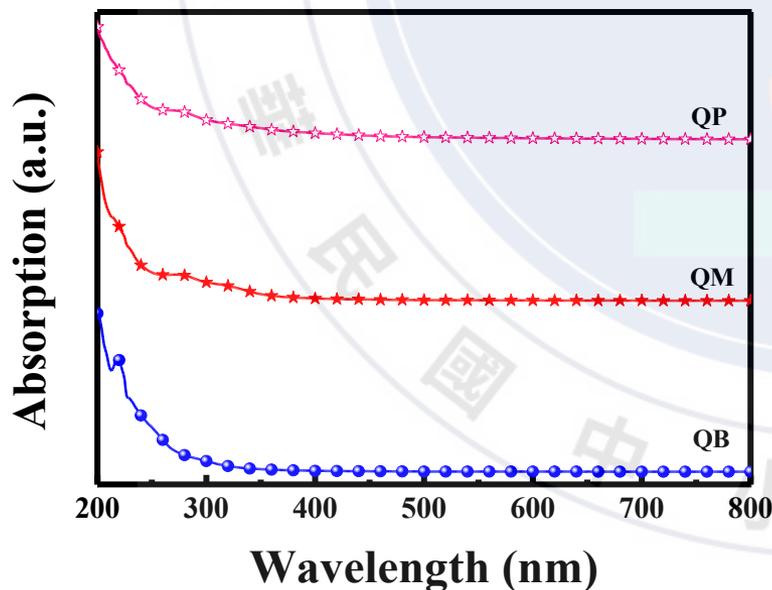
(a) 日光和 (b) 紫外光下 CQDs 之照片



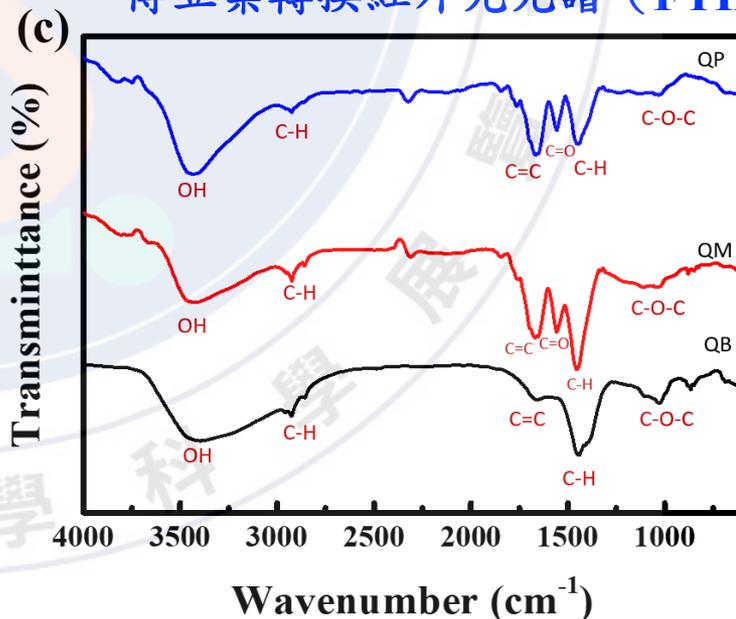
螢光光譜 (PL)



紫外-可見光吸收光譜(Uv-vis)

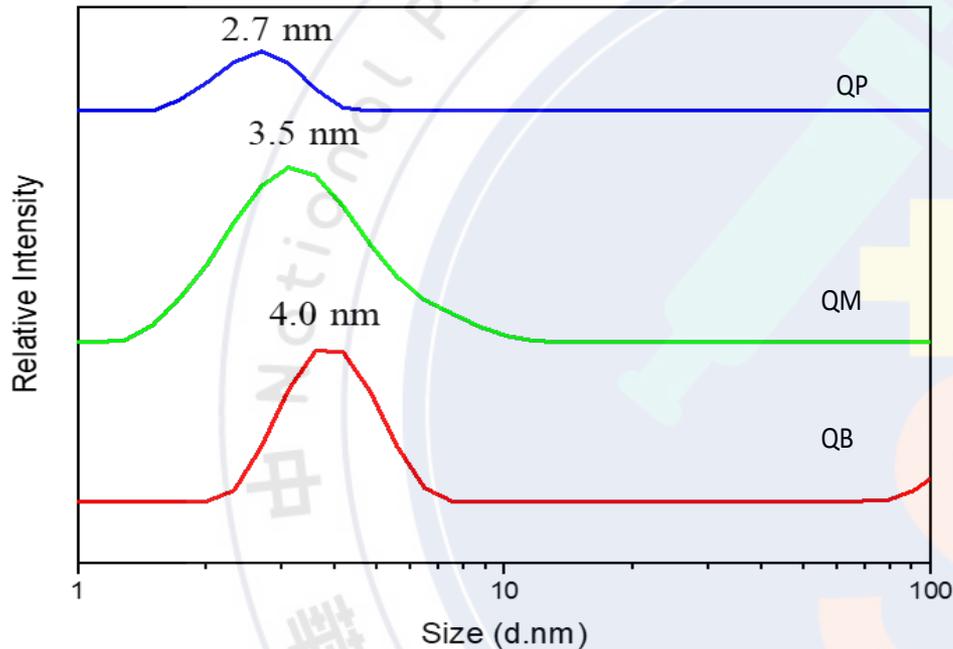


傅立葉轉換紅外光光譜 (FTIR)

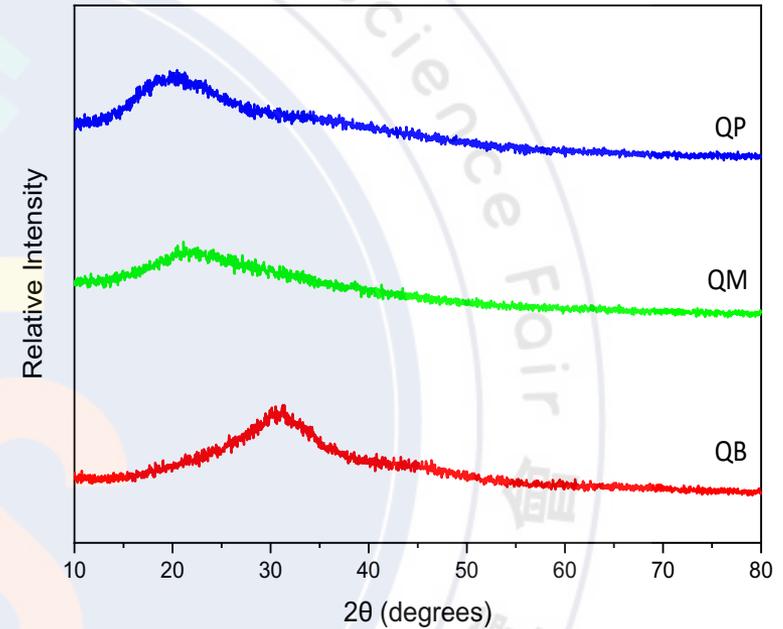


結果與討論-碳量子點之粒徑光譜分析

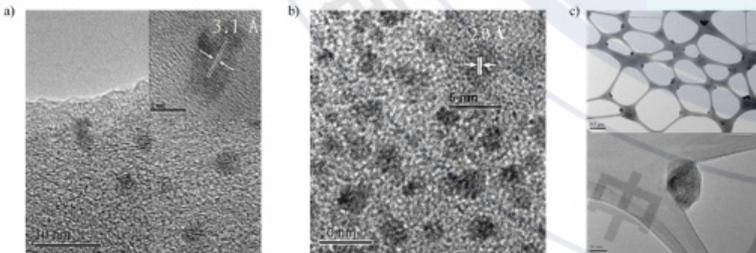
雷射粒徑分佈圖



X光繞射光譜圖(XRD)



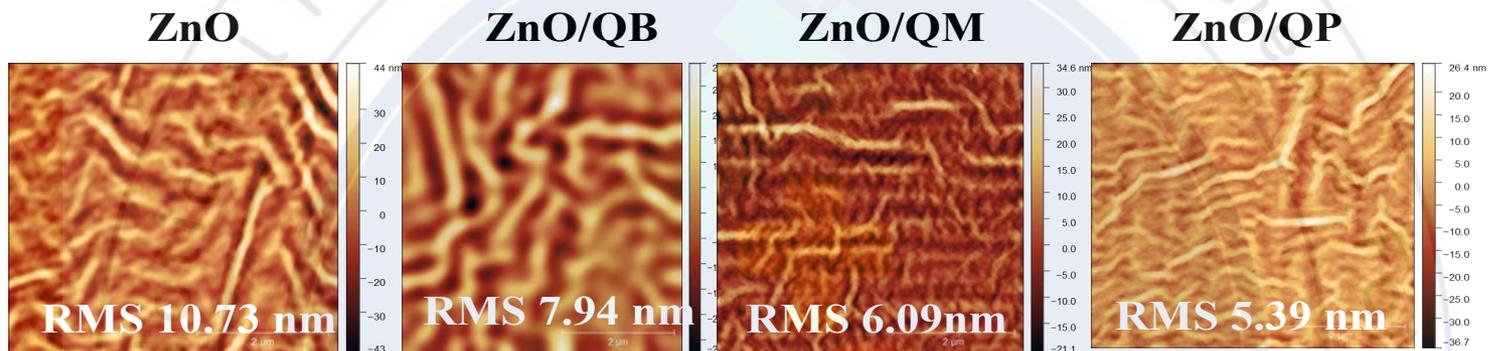
高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)



- 雷射粒徑檢測結果符合 1~10nm 的碳量子點定義。
- XRD 證實，此碳量子點具石墨結構具有優異之導電性能。
- HR-TEM 分析結果與上述檢測結果一致。

結果與討論-碳量子點界面層之表面能分析

ZnO 和 ZnO/不同碳量子點界面層之原子力顯微鏡(AFM)圖



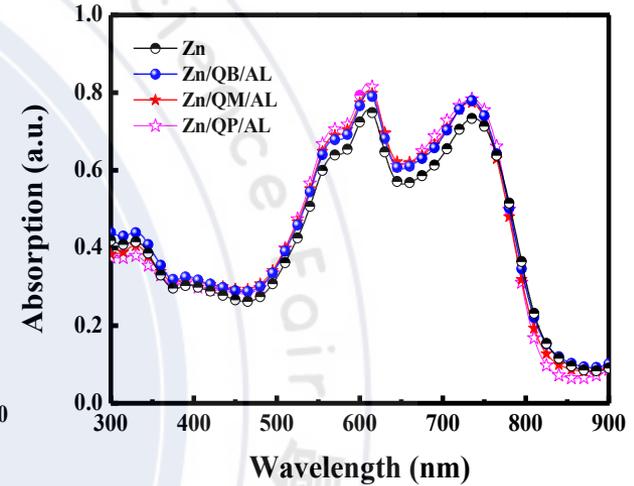
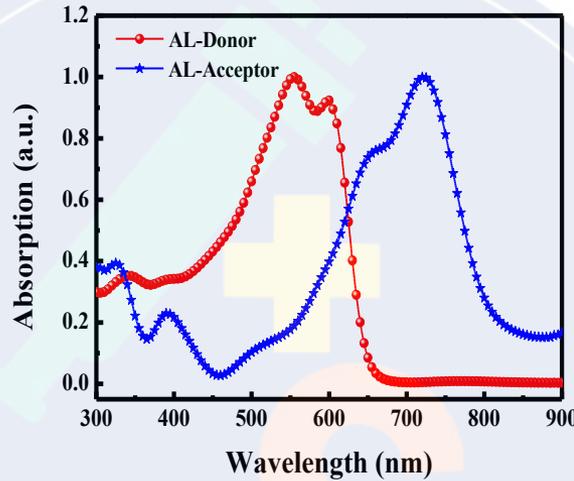
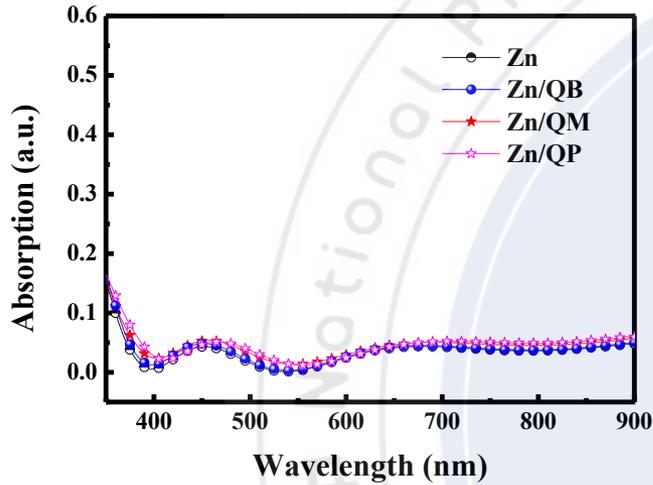
ZnO 和 ZnO/IFL(界面層) 薄膜的接觸角 (θ) 和表面能數據

ZnO/IFL	θ water[°]	θ DIM[°]	γ_{polar} [mN m ⁻¹]	$\gamma_{\text{dispersive}}$ [mN m ⁻¹]	γ_{total} [mN m ⁻¹]
ZnO	39.22	37.48	28.31	40.18	68.49
ZnO/QB	38.82	24.11	27.62	45.97	73.59
ZnO/QM	27.99	23.93	32.09	46.12	78.21
ZnO/QP	24.18	23.61	33.82	46.01	79.83

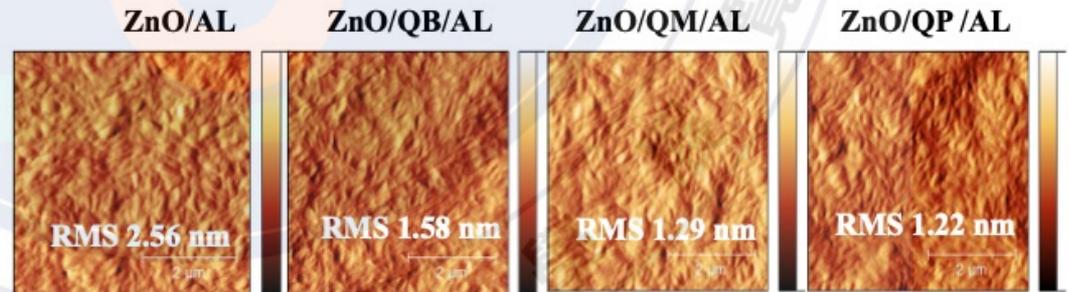
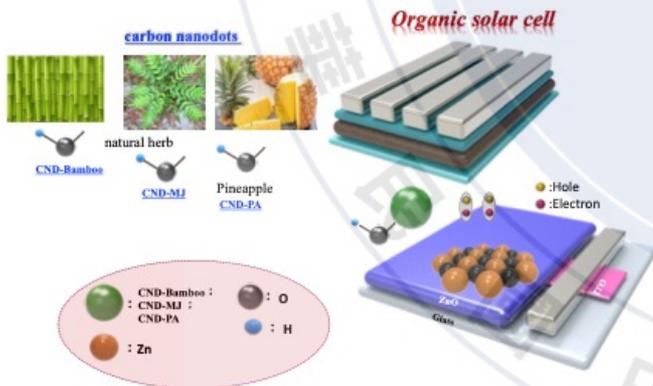
➤ 低表面粗糙度有助於降低元件的串聯電阻，從而提升太陽能元件的性能表現。

結果與討論-碳量子點界面層之光學分析

紫外-可見光吸收光譜(Uv-vis)



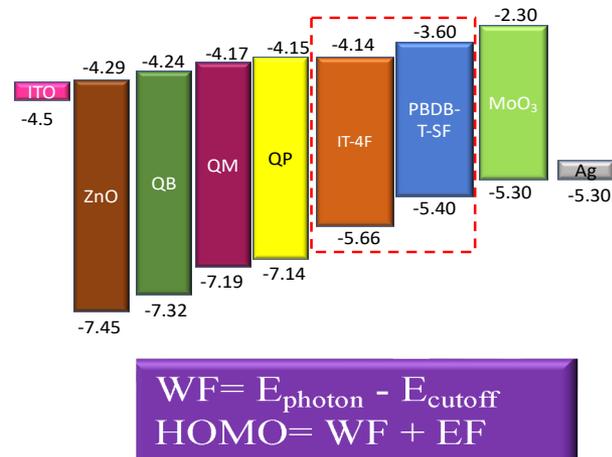
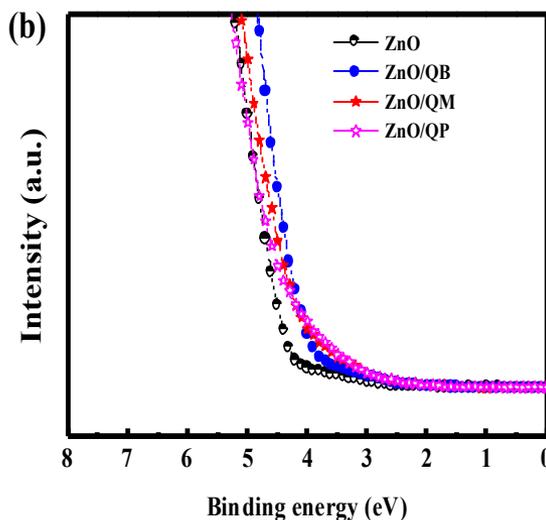
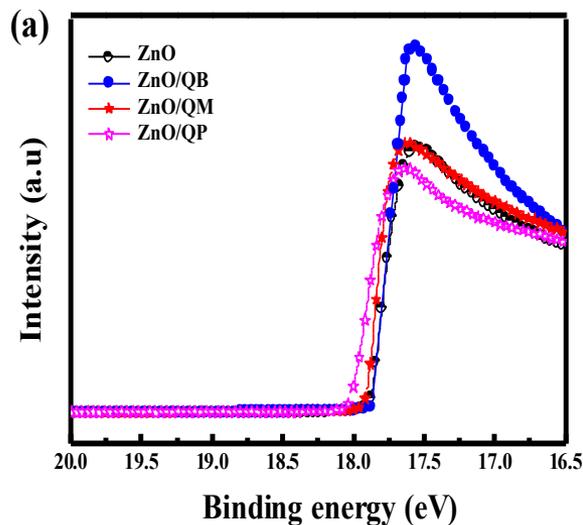
原子力顯微鏡 (AFM)



➤ 光學分析結果說明此生質碳量子點界面層適用於有機太陽能電池的應用。

結果與討論-有機太陽能電池之電性分析

UPS 光譜 (a)光電發射截止區域 (b)價帶區域

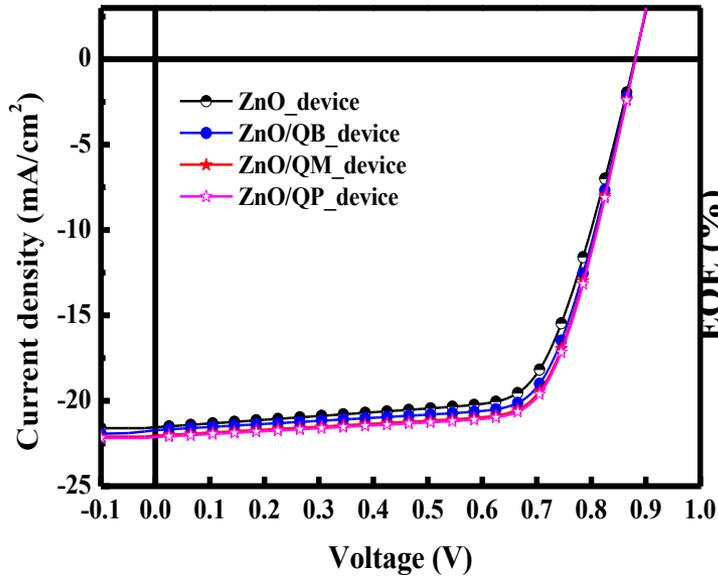


- UPS結果顯示ZnO的WF降低，有助於提高電荷提取和減少電荷重組，從而提高元件的性能。
- AFM結果顯示修飾後主動層表面粗糙度下降，使激子拆解與載子傳輸獲得最佳化，提高元件的性能。

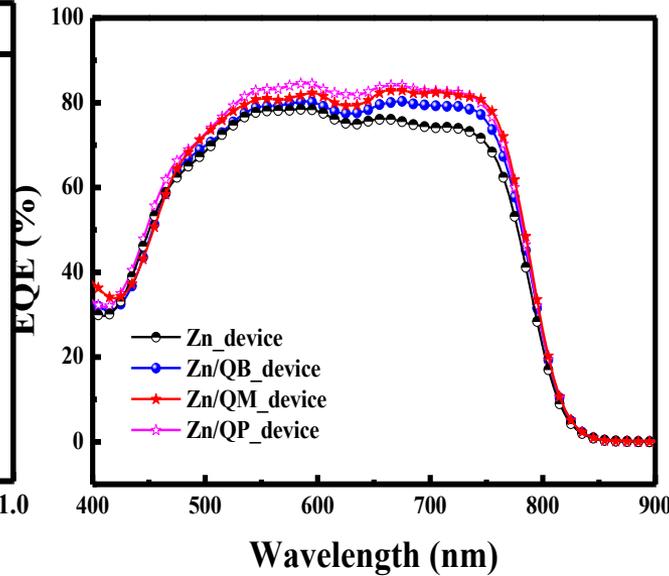
界面層	$E_{\text{out-off}}$	EF	WF	HOMO	Band Gap	LOMO
ZnO/AL	17.84	4.07	3.38	7.45	3.16	4.29
ZnO/QB/AL	17.68	3.78	3.54	7.32	3.08	4.24
ZnO/QM/AL	17.93	3.90	3.29	7.19	3.02	4.17
ZnO/QP/AL	18.09	4.01	3.13	7.14	2.99	4.13

結果與討論-有機太陽能電池之電性分析

J-V電性量測



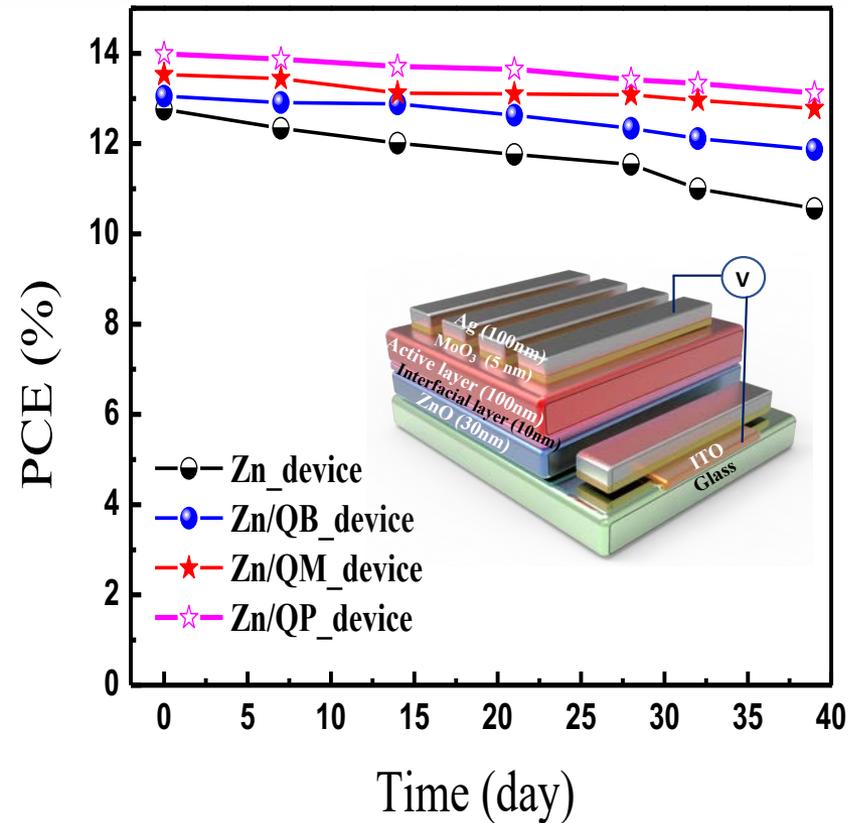
EQE光譜圖



- 經QM及QP修飾，PCE由12.76%分別提升至13.53%及13.99%。
- 乃因碳量子點誘導主動層形成較小相域，使更多激子被有效拆解。
- 同時也有效改善ZnO表面粗糙度和降低ZnO的功函數，幫助電荷有效地被收集。

有機太陽能電池元件	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	PCE _{best} (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{sh} (Ω cm ²)
ZnO/AL	0.88±0.02	20.55±0.31	68.77±2.48	12.44±0.27	12.76	6.24±0.66	449±113
ZnO/QB/AL	0.88±0.01	20.94±0.24	70.01±1.01	12.90±0.13	13.05	5.64±0.58	548±289
ZnO/QM/AL	0.88±0.01	21.56±0.16	70.74±1.62	13.42±0.11	13.53	5.44±0.49	569±311
ZnO/QP/AL	0.89±0.02	22.13±0.14	70.92±1.44	13.90±0.08	13.99	5.34±0.42	578±325

結 論



- 我們製備三種碳量子點，其中以QM及QP能成功應用於有機太陽能電池界面修飾層，兩者均展現有較大的水接觸角，使表面能提升。
- 在AFM上觀察到ZnO經CQDs修飾後表面更顯光滑，此降低表面粗糙度，有助於電子的傳輸元件的PCE可由12.76%提升至13.53%及13.99%。
- 修飾過之元件在經過40天後，其PCE值並沒有太大的差異，因此可以證實我們所製備之元件具有優異的穩定性。
- 此研究證實了可以使用生質材料來製備碳量子點，且此碳量子點可以有效提升太陽能元件之性能表現。這種簡單、環保、快速、低成本的方式讓有機太陽能電池在實際應用方面邁開一大步，對於能源取得及環境永續的平衡發展，可以有極大的貢獻。

- [1] Molaei, M.J. ((2020). A review. Sol. Energy , 196, 549-566.
- [2] Meng, L.X., Zhang, Y. , Wan, X.J., et al.,(2018). Science , 361,1094-1098.
- [3] 陳志平(2008)。工業材料雜誌，第 262 期。
- [4] 陳俊太、許千樹，(2012)。TCIA台灣化學科技產業會刊，第 10期。
- [5] Essner, J.B., Baker, G.A. (2017). Environ. Sci. Nano, 4, 1216- 1263.
- [6] Vercelli, B. (2021).Coatings 11, 232,1-24.