

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

有機太陽電池之試製與性能分析計畫

Manufacture and Performance Analysis of Organic Solar Cells

計畫編號：NSC 90-2626-E-164-002

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：袁文孝 修平技術學院 化學工程系 副教授

摘要

關鍵詞：奈米材料、有機太陽電池、有機染料、光電轉換、ITO 玻璃電極

本計畫的主要目標，為研究製造奈米材料有機太陽電池，研製過程包括下列步驟。先將奈米級二氧化鈦在透光導電玻璃電極上塗佈形成固定厚度之薄膜，高溫烘乾後，將有機染料溶液，定量滴於二氧化鈦薄膜，再於 110 °C 下烘乾，最後將含有碘與碘化鉀之溶液注入透光玻璃電極與底部電極之間，然後封裝並比較各種二氧化鈦薄膜厚對光電轉換能力之影響，並量測各種有機染料濃度對其產生之增強效應，於此實驗中電流導出位置必需加以固定，並且碘溶液層之濃度與厚度亦需控制一致，否則得到之結果無法比較。

本實驗使用之透光導電玻璃為 ITO 玻璃，電阻為 50 歐姆/公分，使用之有機染料為分子結構與葉綠素相似的 copper phthalocyanine 與 perylene tetracarboxylic anhydride，於相同光源照射下，比較二極間之電位與電流強度，電流強度隨薄二氧化鈦薄膜厚度之增加而略降，此可能為二氧化鈦膜厚之電阻所導致，至於電流強度隨染料濃度與組成不同而起之變化，擬定於未來繼續探討。

本研究除包括奈米材料有機太陽電池試製外，對傳統矽晶太陽能電池的製造與原理也做了完整的資料整理，以利瞭解有機太陽能電池之技術與市場前景。更對目前廣受矚目的有機太陽電池，包括三明治型、漢堡型、p-n 結合型、奈米材料型等之結構做了詳盡的資料搜尋與整理。奈米材料有機太陽能電池為頗具潛力的能源技術，該技術關係著電子產業昇級與轉型，

目前仍有許多技術改良與研發製造的空間，值得產學界共同研究探討。

Abstract

Keywords : nanomaterials, organic solar cells, organic dyes, electron to photon conversion, ITO glass electrode.

This project is aimed on the practice of construction method for nanomaterials enhanced organic solar cells. Prototype photon-to-electron solar cells were constructed according to the following procedure. The first step include the preparation of colloidal dispersion of nano-size titanium(IV)oxide, which was prepared by mixing TiO₂ in required amount of water with 1% of disperse reagent (Triton X-100), at the same time adjust the pH to 2~3 by nitric acid. The colloidal TiO₂ dispersion was then spread on a conducting ITO glass to form thin layer. This layer was air dried and then baked around 400°C on a heating plate. The second step include the preparation of organic dye solution, and impregnated the dye on dried TiO₂ layer then vacuum dried in oven at 120°C. The third step includes the construction of a piece of hollow centered cubic packing and a bottom electrode (a plane ITO glass) with the TiO₂ coated ITO glass electrode. The last step includes the preparation of KI and I₂ solution and injected this solution into the space surrounded by packing and two electrodes.

The ITO glass electrode applied in this project has an electric resistance of 50Ω/cm, and the organic dyestuff were copper phthalocyanine and perylene tetra-carboxylic-anhydride, these dyestuff were similar with nature chlorophyll in

ring structure.

It was found, under the same light beam, the current strength dropped with the increasing of the TiO₂ layer, which might due to the electric resistance increasing of the TiO₂ layer. Concerning about the change of current strength change through two electrodes as the function of dye concentrations were still under evaluation.

Besides the research in nanomaterials organic solar cell, literature survey were done in field of silicon based inorganic solar cells in order to evaluate the competition potential of organic solar cell both in technique and market possibility.

This research also comprise detailed structure survey for different type of organic solar cells, such as, Sandwich type, Hamburger type, P-N type, and the highlighted Nanomaterials type. The potential of this new technology is closely related with the future of electronic industry. It is indeed a valuable subject for both industry and government to put more attention on it.

一、計畫緣起

石油與煤是工業社會使用最多的能源，但儲量有限，且分配不均，多數國家仰賴進口，遇產油國政治動亂，甚易導致世界性的能源危機；同時燃燒產生廢氣造成空氣污染與全球暖化，對地球環境危害甚大。因此世界各工業國減少燃燒化石燃料所導致之 CO₂ 排放已成必然的趨勢。環顧各種可解決此問題的能源技術，核能發電因操作安全與核廢料問題廣受質疑，只有幾乎無污染的太陽電池發電，是最有潛力解決此問題的能源技術，也成為各工業大國積極研究與推廣的技術。

太陽電池為一種光電轉化元件，在 1950 年代於美國 Bell 實驗室誕生，其原理為利用摻有不同雜質的兩層半導體物質，一層材料的價電子易受光子激發而形成自由電子，另一層材料則含較多的電洞，可接納自由電子，將這些自由電子導出至外電路就能發電。目前主要的製造方法，大多使用高純度矽為基材，

在兩側加入磷與硼，分別形成 N 層與 P 層，並在兩側印刷集電電路(電極)、塗佈抗反射層、保護層等，即可封裝成模組供現場安裝。

上述類型的太陽能電池，主要由昂貴的無機材料(純矽為主)製成，可略分為單晶、複晶與非晶系三種。單晶系產品，需經拉晶製程，較貴，其系統效率約為 20%。複晶系產品，通常直接製成薄膜，避免拉晶製程，方法很多，系統效率約為 13%。非晶系產品，則以氫化矽為原料，可經電漿化學蒸氣成膜法(plasma chemical vapor deposition)、熱 CVD 法、光 CVD 法或反應性濺鍍法將薄膜層直接附著於電極基板上，其系統效率約為 6%。此類無機太陽電池的製造技術雖已成熟，但仍無法普及使用，主因為成本過高。其系統安裝價格約為 10,000 美元/kW，而太陽能電池本體的製造成本就佔了一半。因此各國政府，大多補助製造商以利推廣。但若要以其組成發電廠並大量推廣，僅靠政府補助並不可行，唯有尋找更廉價的材料與研發更有效的製程，方有可能。因此成本低的有機太陽電池技術逐漸受到人們注意。

約從 1990 年開始，模仿光合作用能量轉換機理的光電轉換技術逐漸成型，此類型光電轉換技術也是將光子的能量轉為電能，其發電材料主要是有機分子(或聚合物)，故稱為有機太陽電池。由於有機材料比高純度的矽或其它半導體原料價格低廉得多，只要能設計製造出壽命夠長的發電裝置，縱然能量轉換效率無法超越無機太陽電池，也能大量推廣。因此歐、美、日各國有許多所研究機構、學校與公司投入開發。有機太陽電池在結構上，不需要有明顯的 N 層與 P 層材料，基本結構通常包括：透明電極、有機色素層、金屬電極三部分，能量轉換效率的高低，不但取決於有機色素分子對光波在各種波長的吸收度，更取決於有機色素之價電子被光子激發後的導出技術，而此類技術的研發主要包括：促進電荷分離催化物質之研究、可同時吸收不同波段光子能量的人造有

機色素之開發、良好電子與電洞傳輸物質之研究、及適當電極之選取與研發，更進一步的研究甚至包括合成具有良好電荷分離催化性之物質做為電極。

有機太陽電池可略分為以下幾類：三明治型、漢堡型、p-n 結合型、納米材料型等，目前有機太陽電池的能量轉換效率約為 0.4~3.6 %。但最新的納米材料型，預估可使其效率提升至 10% 以上。

由於有機分子的電阻較高，因此新型有機色素的合成與自由電子之導出技術，為有機太陽電池之成敗關鍵，除此之外有機分子抗老化技術也有待突破。

本計畫的有關奈米材料有機太陽電池之研製，包括下列步驟。首先將奈米級二氧化鈦在透光導電玻璃電極上塗佈形成固定厚度之薄膜，高溫烘乾(400 °C)之後，將有機染料溶液，定量滴於二氧化鈦薄膜，再於 110 °C 下烘乾，最後將含有碘與碘化鉀之溶液注入透光玻璃電極與底部電極之間，然後封裝並比較各種二氧化鈦薄膜厚對光電轉換能力之影響，並量測各種有機染料濃度對其產生之增強效應，於此實驗中電流導出位置必需加以固定，並且碘溶液層之濃度與厚度亦需控制一致，否則得到之結果無法比較。

本計畫的目的為進行有機太陽電池之先期研究，期能瞭解基礎原理與發展現況，並試製奈米有機太陽電池，以利進一步探討結構改善之可能性，並充分瞭解影響光電轉換效率之諸多因素。

有機太陽電池為一項頗具潛力的新型能源技術，在市場化之前仍有許多值得研究改良的瓶頸與研發努力的空間。

二、 實驗方法

2-1 藥品及設備

本實驗使用之藥品與耗材主要有下列數項：

1. ITO 導電玻璃 (50 Ω/cm)
2. HNO₃ (試藥級)
3. Acetone (試藥級)

4. Titanium (IV)oxide (d = 4.170, Aldrich chem. Co.)

5.

3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic-di anhydride (C₂₄H₈O₆, Tokyo Kasei Kogyo Co.)

6. Phthalocyanine (C₃₂H₁₈N₈, Tokyo Kasei Kogyo Co.)

7. 碘 (試藥級)

8. 碘化鉀 (試藥級)

9. Triton×100

10. 無水乙二醇(試藥級)

11. 刮刀(PVC)

12. 針筒

13. 導電鋁膜

14. 可變電阻

15. 鹵素燈泡

16. 膠合墊片

本實驗使用之設備主要有下列數項：

1. 精密電力計
2. 一般照度計
3. 電熱電磁攪拌機
4. 真空烘箱
5. 三用電錶

2-2 奈米材料有機太陽電池製作步驟

本研究中有關奈米材料有機太陽電池試方法與步驟，詳述如下：

1. 將購入之 ITO 透明導電玻璃，以鑲鑽石刀裁切成適當大小。
2. 先後以丙酮與蒸餾水清洗 ITO 玻璃，清洗過程中，以鑷子夾住玻璃邊緣，以免影響成品性能，洗清之 ITO 玻璃放入烘箱烘乾後，置入乾燥器備用。
3. 將適量 TiO₂ 加入蒸餾水中，以硝酸調整其 pH 至 3~4 之間，同時攪拌均勻。
4. 在上述 TiO₂ 懸浮液中，加入少許爭稠劑，繼續攪拌均勻，形成塗佈漿料，以利塗佈加工。
5. 找出由步驟 4 所得 ITO 玻璃可導電

- 之一面，並在其四週用可重複黏著式貼紙附著，中央留空，留空部份之面積大小及形狀必須固定，以利成品之效率比較。
6. 以刮刀將上一步驟之 ITO 玻璃中央留空部份塗佈上 TiO_2 漿料，靜置數分，待其略為乾燥後，將四週貼紙取下，將 ITO 玻璃上之漿料層以高溫烘乾之，烘乾後之 TiO_2 層為純白色，若有雜色表示混入之爭稠劑未完全分解，需檢查烘箱溫度及真空裝置是否有誤。
 7. 將上步驟經塗佈 TiO_2 層，並烘乾之 ITO 玻璃，置入乾燥器備用。
 8. 配製不同濃度之染液，本實驗主要染料為結構類似葉綠素的 phthalocyanine 以及 perylene-tetracarboxylic-dianhydride 二種染料之組合，此二染料，前者有助於偏紫有色光之吸收，後者有助於偏紅有色光之吸收。
 9. 以滴管分數次將染液滴於 ITO 玻璃之 TiO_2 層，以控制滴入之染料量，風乾後以真空烘箱乾燥之，此為光陽極透明電極。
 10. 由步驟 2，另取一片洗清烘乾之 ITO 玻璃，當作底部電極，須注意底部電極導電之一面需與步驟 9 之加工面相對，並於其中央卡入墊片，墊片厚度需相同，墊片中央需留空，不可接觸到 TiO_2 層。並須注意二片玻璃電極之邊緣，須各保留約 3~5 mm，以供夾接引電導線連接外電路，做為性能測試用。
 11. 利用磁石攪拌器調配電解質液，在燒杯中加入無水乙二醇為溶劑，調配成 0.5 M 的碘化鉀與 0.05 M 的碘混合溶液，然後裝入滴管瓶中備用。
 12. 配置完成之電解質液，以針筒吸取後，穿刺過墊片注入墊片中央留空處，同時另以一針筒排出空氣，最後必須使二片玻璃電極之間完全充滿碘液，然後將針筒拔出，以防水膠將墊片上之針孔封死。
 13. 將步驟 10 邊緣所留之空位以導電鋁箔包覆，需注意包覆位置需相同，以利測試比較效率。
 14. 此成品需置於不透光之塑膠盒，測驗實驗前須避免光線照設，以免導致誤差。

三、結果與討論

本研究除了探討太陽電池之基本結構外，並專注於有機太陽電池於加工技術與材料性能上所面臨之瓶頸，包括突破這些瓶頸方法之研究分析。茲分成下列三項討論之：有機太陽電池之光化學反應機構、有機太陽電池之基本結構剖析、奈米材料有機太陽電池製作過程研究等。

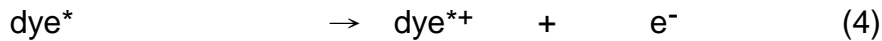
3-1 有機太陽電池之光化學反應機構

植物光合作用的光電反應機構，與有機太陽電池的光電反應機構類似，都是利用感光性物質吸收光子，成為激發態物質，再讓激發態物質釋放出電子。植物用來吸收光子的感光性物質主要為葉綠素，而有機太陽電池用來吸收光子的感光性物質主要為有機色素或有機色素混合物。

葉綠素(chlorophyll)吸收光子成為激發態，並釋出電子的過程，稱為電荷分離過程(Charge Separation)，其反應機構甚為繁複，但以電荷之發生而觀之，可簡化如下：



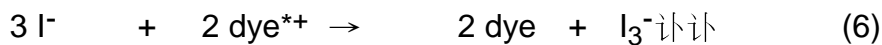
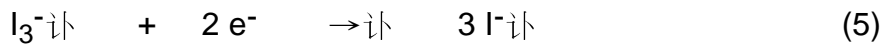
有機太陽電池則利用有機染料(dye)吸收光子成為激發態，並釋出電子，其反應機構亦甚繁複，以電荷之發生而觀之，可簡化如下：



由上述第(2)式與第(4)式所釋出之電子，必須另有介質(觸媒或催化劑)將其導出，使之與陽離子發生電荷分離，此類介質對植物的光合作用而言，是一種叫做 NAD 的磷酸鹽 NADP (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) 的輔 (coenzyme)，因為式(2)所生之電子實際上並非直接由葉綠素產生，而是水分子分解的產物，水分子分解之時除了產生電子同時也產生質子(氫陽離子)，必需由 NAD 將

氫的陽離子之暫時吸收(形成 NADH)，如此電子才可能與質子分開，產生電荷分離過程。

而目前發展性較高的有機奈米材料太陽電池，則利用碘溶液中的兩種離子(I⁻與 I₃⁻)互相轉換取代光合作用中 NAD 與 NADH 的角色。此種反應稱為感光性有機染料再生作用 [Dye Regeneration]，其反應方程式為：



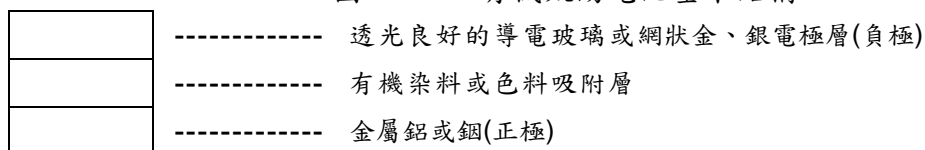
當碘溶液層與陰極相接觸，則上列第(5)式將先發生作用，接受由陰極流入之電子產生 I⁻，然後由 I⁻把有機染料受光子激發產生之電洞 (dye^{*+}) 暫時吸收，促使電子不斷由外電路流入陰極。並促使受光子激發的分子發生電荷分離效應，此過程稱為感光性有機染料再生作用，只要在光線照射充足並避免碘溶液發生電解現象而損耗發出之電力，即可源源不絕的將太陽光子的能量轉化為電能。

3-2 有機太陽電池之基本結構

一般太陽電池，大都以感光性有機染料吸收光子能量，產生負電荷與正電荷對(稱激子)，再以觸媒物質(I⁻與 I₃⁻)，暫時

吸收受激發的電子，促使電荷分離效應發生，同時用導電層(電極)將電子導至外電路形成電流。有機太陽電池的導電層(電極)材料很有選擇性，負極(cathode)大多為網狀金、銀或透光度良好的 In₂O₃ 或 SnO₂ 導電玻璃，而正極(anode)大多為金屬鋁或鈦，負極需具相當良好的透光性，不能阻礙光線的穿透。一般有機太陽電池的結構，可參考圖 3-2-1，但須注意，各層之中通常還有可能夾有特殊目的的其他材質或觸媒層，以增強光電轉換功能，由於構造不同，也就形成了多種不同的有機太陽電池。

圖 3-2-1：有機太陽電池基本結構



目前被廣為探討的有機太陽電池，可略分為以下數型：三明治型、漢堡型、p-n 結合型、納米材料型，其結構分述於下。

(1) 三明治型：

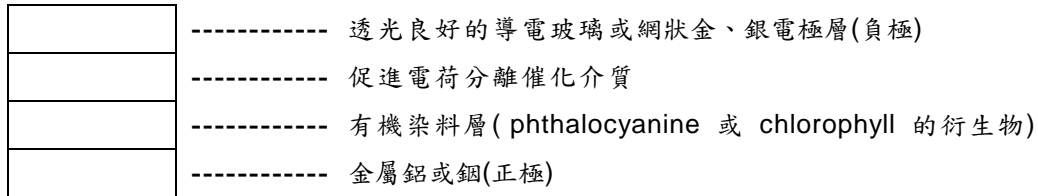
此類有機太陽電池，較早被探討，主要結構包括透光性網狀金箔電極、有機色素薄層、金屬鋁箔電極。其中之有機色素薄層通常由 copper phthalocyanine 或

chlorophyll 等以金屬原子為中心的有機雜環色素所組成，但此類太陽電池的能量轉換效率非常低，大約只有 0.5% 左右，很可能是受激分子上的電荷分離效果不良(就像光合作用少了 NAD 的催化)。此類電池結構最為原始，與圖 3-2-1 所顯示的相同。

(2) 漢堡型：

此類有機太陽電池，為三明治型太陽電池的改良型，與三明治型的不同點，是在有機色素薄層與電極層之間添加了一層催化介質(苯並吡啶)以促進電荷分離，此類太陽電池的能量轉換效率為 3~4 %，其結構如圖 3-2-2 所示。

圖 3-2-2：漢堡型有機太陽電池基本結構

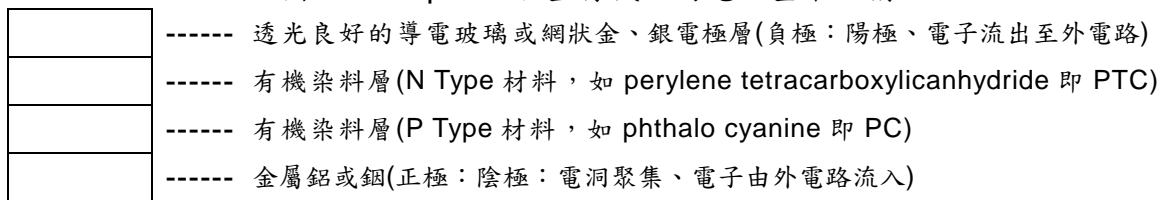


(3) p-n 結合型：

此類有機太陽電池，其結構是模仿矽晶太陽電池之結構，此類電池的致電有機薄膜有兩層，一層為 N 層，另一層為 P 層。P 層與 N 層結合界面上，因受陽光照射，部份價電子吸收光子能量，而成受激態，形成電子與電洞，電子經 N 層

傳輸至負極，電洞經 P 層傳輸至正極，如此就形成電流。將此電流導出至外電路，就能提供電力，由於有機層導電度不高，二層薄膜的接合界面縱然發生短暫的電子受激，亦難以將之有效導出，故能量轉換效率不高，約為 1~2 %，其結構如圖 3-2-3 所示。

圖 3-2-3：p-n 結合型有機太陽電池基本結構

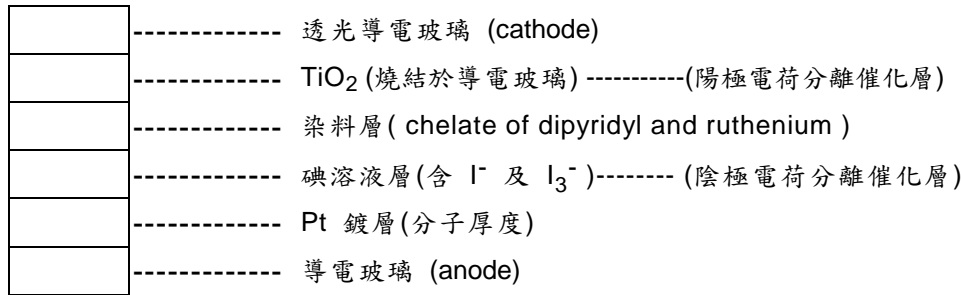


(4) 奈米材料光陽極型：

此類有機太陽電池，其結構是在透光的導電玻璃上面，燒結極薄的一層奈米級的二氧化鈦微粒(陽極吸收電子催化層)，其下吸附一層 dipyrityl 與 ruthenium 形成之螯合物(有機色素層)，再下一層就是含 I⁻及 I₃⁻ 離子的碘溶液層(陰極聚集電洞催化層)，最下層則為在玻璃上鍍有極薄(20~200nm)的鉑金屬原子的電

極。此類電池由於在陽極與陰極各有不同的催化物質，分別吸引電子和電洞向兩極傳輸，故能量轉換效率頗高，約可達 10 %，其結構如圖 3-2-4 所示，目前的研究主要在於抗老化性的加強，此乃由於有機螯合物的壽命不長，因此耐紫外線有機染料的合成與設計，是此類電池是否能大量推廣的要素。

圖 3-2-4：奈米材料光陽極型有機太陽電池結構



3-3 奈米材料有機太陽電池製作結果討論

本計畫進行中，所遇到之瓶頸及與研製工作面臨的主要問題，列述於下。

1. ITO 導電玻璃之選擇以單位長度之電阻愈小愈佳，國內市場上較易取得者為 30~50 歐姆/公分，使用前需一一測試，以免電阻差異懸殊，得到不正確之光電轉換效率比較結果。
2. ITO 導電玻璃厚度之均一性需良好，並且厚度不宜過薄，以免過脆易碎，加工困難，良率下降。
3. 只要能達到均勻塗佈之目的，增稠劑之添加愈少愈好，本實驗之添加量約為 1.0%。
4. 手工塗佈為本實驗在 TiO₂ 厚度控制上之瓶頸，多次塗佈及多次乾燥為解決之途徑，其膜厚則以原有 TiO₂ 之密度 (4.170g/cm³) 及塗佈量換算而得，可能與實測值略有差異。
5. 有機染料膜之烘烤溫度不宜過高，以免有機分子結構破壞，而失其增強光子吸收能力，而無法增強 TiO₂ 之光電轉換效率。
6. 有機染料溶液配製，需注意其溶解性與分散性，但以盡量少用界面活性劑為要。
7. 碘與碘化鉀混合液之濃度過稀與過濃均不適宜，過稀不利於電洞產

生，過濃則有礙電解液中之離子傳輸速度。

8. 多種染料混用時，需注意其穩定態之酸鹼度是否與碘與碘化鉀混合液之酸鹼度相符合，以免染料失效。

四、結 論

地球每年吸收之太陽能約為 5.4 億萬兆焦爾 (5.4 × 10²⁴ J)，相當於人類每年使用核能及化石燃料(煤與石油)發電總量的數萬倍。傳統能源導致的環境污染，已經不知不覺的改變了地球的生態與氣候，若無法改善，未來甚至將危及人類之生存。太陽能發電技術已被證實是技術上可行，太空船上許多耗電設備均已使用太陽能發電系統，其發展現況是尋找又可吸收各種頻率的射線來激發電子，但又不會因為吸收這些射線而因之老化的材料或技術。太陽能發電系統目前的發展瓶頸為成本昂貴，而且使用壽命與昂貴的造價相比顯得過於短暫，因此材料便宜的有機太陽能電池近年來廣受矚目。

本研究計畫不但對傳統矽晶太陽能電池的製造技術與發電原理做了一些基本整理，以利與有機太陽能電池之技術發展比較。更對目前廣受矚目的有機太陽能電池，包括三明治型、漢堡型、p-n 結合型、納米材料光陽極型等電池之結構做了詳細的資料搜尋與原理描述。除了各型有機太陽能電池之結構資料搜尋與原理描述，本計畫同時也對目前最有發展潛力之納米材料光陽極太陽能電池的實驗製造加以研究試製，更詳列出各層材料之基本製造步驟，可供國內有志從事此一研究工作的人員從事實驗製造之參考。

有機太陽能發電電池的基本構造雖然只有陽極、有機層、陰極，但在未來發展上除需注重有機層內致電分子的設計與合成外，更需同時注意附著於陽極的電子傳輸層材料以及附著於陰極的電洞傳輸層材料的開發研究，對於透光電極之透光率、集光效果和電導度也需持續研究改進。

五、成果自評

本計畫成果自評，如下：

1. 已完成奈米級二氧化鈦有機太陽電池之製作步驟研究，並以 ITO 導電玻璃、染料 copper phthalocyanine、染料 perylene tetracarboxylicanhydride 等材料，完成初步試製工作。
2. 有關有機染料濃度、二氧化鈦層厚度、電洞催化層材質及厚度等因素，對光電轉換特性之影響，擬於下年度持續進行。
3. 本研究計畫不但對傳統矽晶太陽能電池的製造技術與發電原理做了一些基本整理，以利與有機太陽能電池之技術發展比較。更對目前廣受矚目的有機太陽能電池，包括三明治型、漢堡型、p-n 結合型、納米材料光陽極型等電池之結構做了詳細的資料搜尋與原理描述。
4. 除了各型有機太陽能電池之結構資料搜尋與原理描述，本計畫同時也對目前最有發展潛力之奈米材料光陽極太陽能電池的實驗製造加以研究試製，更詳列出基本製造步驟，可供國內有志從事此一研究工作的人員從事實驗製造之參考。
5. 有機太陽能發電電池的基本構造雖然只有陽極、有機層、陰極，但在未來發展上除需注重有機層內致電分子的設計與合成外，更需同時注意附著於陽極的電子傳輸層材料以及附著於陰極的電洞傳輸層材料的開發研究，對於透光電極之透光率、集光效果和電導度也需持續研究改進。

參考文獻

1. B. A. Parkinson et al., *Solar Energy Materials*, vol.4, p.301, 1981.
2. M. A. Green, *Solar Cells*, Prentice-Hall, 96, 1982.
3. M. Shih, *Semiconductor Devices, physics and technology*, John Wiley & Sons, Toronto, 1985.
4. H. Tributsch, *J. Photochem.*, vol.29, p.89, 1985.
5. R. W. Birkmire, L. C. Dinetta, P. G. Lasswell, J. D. Meakin and L. E. Philips, *Solar Cells*, vol.16, p. 419, 1986.
6. M. A. Green, *High Efficiency Silicon Solar Cells*, Trans Tech Publications, 1987.
7. T. L. Chu, *Current Topics in Photovoltaics*, Academic Press, vol.3, p.235, 1988.
8. I. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids*, p.145, vol. 114, 1989.
9. S. M. Vernon, S. P. Tobin, S. J. Wjitzczuk, C. J. Keavney, Daly and Y. M. Dixon, *Solar Cells*, vol. 27, p.107, 1989.
10. B. O'Regan and M. Gratzel, vol.353-24, p.737, *Nature*, 1991.
11. G. P. Smestad and M. Gratzel, *Demonstrating Electron Transfer and Nano-technology: A Natural Dye Sensitized Nanocrystalline Energy Converter*, *J. Chem. Edu.* vol. 75-6, p.752-756, 1998.
12. R. Kern, S. Baumgartner, etc., *Long Term Stability of Dye Sensitized Solar Cells for Large Area Power Application*, *Central European Conference on Photo-voltaics*, Cracow, Germany, Oct. 25-27, 1999.