

# 以奈米碳管改質染敏太陽電池及其電化學特性之研究

黃仲翊、姚品全

E-mail: 321772@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本研究分為兩部份，第一部分探討以不同鹽類(LiI、NaI、KI)與溶劑Propylene carbonate(PC)組成之電解質系統，以交流阻抗(AC Impedance)進行電化學特性探討；以此作為染料敏化太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)的電解質系統，量測其光電轉換效率，探討各種電解質系統對於元件光伏特性之影響。本研究第二部分主要針對工作電極，以旋轉塗佈將配好的TiO<sub>2</sub>溶液塗佈於ITO玻璃上後燒結做為工作電極，並以不同厚度、異質結構觀察其對光電轉換效率的影響。電解質則以EKM-034(0.34 M KI+0.01M I<sub>2</sub> in PC)、ENM-034(0.34 M NaI+0.01M I<sub>2</sub> in PC)、ELM-034(0.34 M LiI + 0.01M I<sub>2</sub> in PC)觀察其I-V的表現。研究結果發現TiO<sub>2</sub>工作電極膜厚與旋塗次數成正比，而當工作電極膜厚達到9.1μm時(六層)，具有最佳的光電轉換效率，當工作電極膜厚再次增加時，光電轉換效率不再增加，短路電流略降。綜合以上結論，可知本研究之最佳製程參數：TiO<sub>2</sub>層數六層，電解質則以ELM-034，可得最大光電轉換效率， $\eta = 6.33\%$ ，光伏測試結果： $V_{OC} = 0.730V$ 、 $J_{SC} = 15.36mA$ 、 $FF = 56.46\%$ 。異質結構可以進一步提升光電轉換效率，其中結構(一)：ITO/P25-TiO<sub>2</sub>(6L)/CNT，光伏測試結果如下； $V_{OC} = 0.690V$ 、 $J_{SC} = 18.44mA$ 、 $FF = 53.60\%$ 、 $\eta = 6.82\%$ 。結構(二)：ITO/SG-TiO<sub>2</sub>(3L)/P25-TiO<sub>2</sub>(6L)/CNT，光伏測試結果如下； $V_{OC} = 0.657V$ 、 $J_{SC} = 18.06mA$ 、 $FF = 55.26\%$ 、 $\eta = 6.56\%$ 。結構(三)：ITO/SnO<sub>2</sub>/SG-TiO<sub>2</sub>(3L)/P25-TiO<sub>2</sub>(6L)/CNT，光伏測試結果如下； $V_{OC} = 0.663V$ 、 $J_{SC} = 19.15mA$ 、 $FF = 55.40\%$ 、 $\eta = 7.03\%$ 。由此可知：以奈米碳管修飾之二氧化鈦工作電極，有助於染料敏化太陽電池光電轉換效率的提升。交流阻抗分析與光伏量測結果顯示：溶劑PC系統中，電解質組成其大小為LiI > NaI > KI。

關鍵詞：染料敏化太陽能電池、交流阻抗法、電解質、奈米碳管

## 目錄

封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iv
ABSTRACT.....	vi	誌謝.....	viii
目錄.....	ix	圖目錄.....	xiii
第一章 緒論.....	xvi	1.1 前言.....	1
1.1.1 太陽能電池簡介.....	1	1.1.2 研究動機.....	2
1.1.2 太陽能電池簡介.....	1	1.1.3 本文架構.....	6
1.1.3 研究動機.....	2	第二章 文獻回顧與理論原	
1.1.4 本文架構.....	6	2.1 有機太陽能電池簡介.....	7
第二章 文獻回顧與理論原		2.2 染料敏化太陽能電池之工作原	
2.1 有機太陽能電池簡介.....	7	2.3 染料敏化太陽能電池組成簡介.....	12
2.2 染料敏化太陽能電池之工作原		2.3.1 TiO <sub>2</sub> 工作電	
2.3 染料敏化太陽能電池組成簡介.....	12	2.3.2 染料.....	14
2.3.1 TiO <sub>2</sub> 工作電		2.3.3 電解	
2.3.2 染料.....	14	2.3.4 對電極.....	16
2.3.3 電解		2.3.5 太陽光譜簡	
2.3.4 對電極.....	16	2.4 DSSC之交流阻抗等效電路.....	18
2.3.5 太陽光譜簡		2.5 染料敏化太陽能電池之供	
2.4 DSSC之交流阻抗等效電路.....	18	2.6 染料敏化太陽能電池之等效電路.....	23
2.5 染料敏化太陽能電池之供		2.7 染料敏化太陽能電池之光	
2.6 染料敏化太陽能電池之等效電路.....	23	2.7.1 短路電流( I <sub>sc</sub> , short circuit current ).....	28
2.7 染料敏化太陽能電池之光		2.7.2 開路電壓( V <sub>oc</sub> , open	
2.7.1 短路電流( I <sub>sc</sub> , short circuit current ).....	28	circuit voltage ).....	29
2.7.2 開路電壓( V <sub>oc</sub> , open		2.7.3 填充因子( FF, fill factor ).....	29
2.7.2 開路電壓( V <sub>oc</sub> , open		2.7.4 能量轉換效率( $\eta$ , power	
2.7.3 填充因子( FF, fill factor ).....	29	conversion efficiency ).....	30
2.7.4 能量轉換效率( $\eta$ , power		2.8 染料敏化太陽能電池之串聯電阻.....	32
2.7.4 能量轉換效率( $\eta$ , power		第三章 實驗設備與方	
2.8 染料敏化太陽能電池之串聯電阻.....	32	3.1 實驗藥品及材料.....	35
第三章 實驗設備與方		3.2 實驗儀	
3.1 實驗藥品及材料.....	35	3.2.1 燒結系統.....	36
3.2 實驗儀		3.2.2 濺鍍	
3.2.1 燒結系統.....	36	3.2.3 濃縮系統(Enrichment system).....	37
3.2.2 濺鍍		3.3 量測設	
3.2.3 濃縮系統(Enrichment system).....	37	3.3.1 冷場發射型掃描式電子顯微鏡(FE-SEM).....	38
3.3 量測設		3.3.2 太陽光模擬器	
3.3.1 冷場發射型掃描式電子顯微鏡(FE-SEM).....	38	3.3.3 紫外/可見光分光光譜儀(UV/VIS).....	40
3.3.2 太陽光模擬器		3.3.4 恆電位	
3.3.3 紫外/可見光分光光譜儀(UV/VIS).....	40	3.4 實驗方法.....	42
3.3.4 恆電位		3.4.1 實驗流	
3.4 實驗方法.....	42	3.4.2 氧化銦錫玻璃(ITO)基板之清洗.....	44
3.4.1 實驗流		3.4.3 電解液配	
3.4.2 氧化銦錫玻璃(ITO)基板之清洗.....	44	3.4.4 染料配製.....	46
3.4.3 電解液配		3.4.5 鍍膜液之製	
3.4.4 染料配製.....	46	3.4.6 工作電極之製作.....	48
3.4.5 鍍膜液之製		3.4.7 Pt對電極製	
3.4.6 工作電極之製作.....	48	3.4.8 組裝及電解液注入.....	49
3.4.7 Pt對電極製		第四章 結果與討	
3.4.8 組裝及電解液注入.....	49	4.1 工作電極製備SEM之膜厚分析.....	51
第四章 結果與討		4.2 UV/VIS分	
4.1 工作電極製備SEM之膜厚分析.....	51		
4.2 UV/VIS分			

析.....	54	4.2.1 D719染料於D.I Water溶劑分析[36].....	54	4.3光電量測部
份.....	56	4.3.1 PEG分子量於TiO <sub>2</sub> 之影響.....	56	4.3.2 電解質組成對光伏特性
之影響：不同濃度影響.....	57	4.3.3 工作電極的膜厚對光伏特性之影響.....	59	4.3.4 電解質組成對
光伏特性之影響：陽離子的影響.....	60	4.3.5 添加奈米碳管比例對光伏特性之影響.....	61	4.4 新穎
電極結構.....	64	4.4.1 SG-TiO <sub>2</sub> 工作電極的層數對光伏特性之影響.....	64	4.4.2 階層結
構工作電極對光伏特性之影響.....	66	4.4.3 奈米碳管修式P25-TiO <sub>2</sub> 對光伏特性之影響.....	69	
4.4.4 奈米碳管修式SG-TiO <sub>2</sub> 對光伏特性之影響.....	70	4.4.5 添加奈米碳管修式SnO <sub>2</sub> 對光伏特性之影		
響.....	72	4.5 電化學-交流阻抗分析.....	73	
4.5.1 工作電極的膜厚之交流阻抗分		析.....	73	
4.5.2 電解質組成之交流阻抗分析：陽離子的影響.....	75	4.5.3 奈米碳管修		
式P25-TiO <sub>2</sub> 之交流阻抗分析.....	76	4.5.4 奈米碳管修式SG-TiO <sub>2</sub> 之交流阻抗分析.....	77	
4.5.5 加		奈米碳管修式SnO <sub>2</sub> 之交流阻抗分析.....	78	
5 第五章 結論.....	80	參考文		
獻.....	82			

## 參考文獻

- [1] 葉大學電機工程研究所碩士論文, “ CuPc-C60有機光電元件之製作與特性研究 ”, 沈師宇2006.
- [2] N.Chu and D.Honemam, Solar Cells, 31 (1991) 197.
- [3] [http://ck10628.spaces.live.com/?\\_c11\\_BlogPart\\_BlogPart=blogview&\\_c=BlogPart&partqs=cat%3d%25e5%25a4%25aa%25e9%2599%25bd%25e8%2583%25bd%25e9%259b%25bb%25e6%25b1%25a0](http://ck10628.spaces.live.com/?_c11_BlogPart_BlogPart=blogview&_c=BlogPart&partqs=cat%3d%25e5%25a4%25aa%25e9%2599%25bd%25e8%2583%25bd%25e9%259b%25bb%25e6%25b1%25a0) [4] 張正華、李陵嵐、葉楚平、楊平華編, “ 有機與塑膠太陽能電池 ”, 五南圖書出版公司.
- [5] V. Y. Merritt, and H. J. Hovel, “ Organic solar cell of hydroxy squarylium ”, Appl. phys. Lett, vol. 29, p. 414, 1976.
- [6] C. W. Tang, “ Two-layer organic photovoltaic cell ”, Appl. phys. Lett, vol. 48, pp. 183 – 185, 1986.
- [7] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, “ Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes ”, Appl. phys. Lett, vol. 76, pp. 2650 – 2652, 2000.
- [8] P. Peumans, and S. R. Forrest, “ Very-high-efficiency double - heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells ”, Appl. phys. Lett, vol. 79, pp. 126 – 128, 2001.
- [9] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, “ 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances ”, Appl. phys. Lett, vol. 84,p. 3013, 2004.
- [10] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater, vol. 13, p. 85, 2003.
- [11] K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, “ Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices ”, Coordination Chemistry Reviews, vol. 77, pp. 347~414, 1998.
- [12] J.Ferber, M.Hilgendorff, A.P.Yartsev, V.Sundstrom, J.pHys.Chem. B2001,105,4895-4903.
- [13] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater. 13, 85, 2003.
- [14] 劉茂煌, 奈米光電池, 工業材料雜誌203期, P93.
- [15] K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, “ Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, ” Coordin. Chem. Rev, vol. 77, pp. 347 – 414, 1998.
- [16] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, “ Dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells based on novel coumarin dyes, ” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 77, p. 89, 2003.
- [17] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, “ Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells ”, Chem. Commun, p. 3036, 2003.
- [18] 童永樑, 鈦金屬染料在染料敏化太陽電池的演進, 工業材料雜誌255期, P110.
- [19] 蔡松雨, 染料敏化太陽電池技術介紹, 工業材料雜誌241 期, 96年1月, P107.
- [20] G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, and A. J. Frank, “ Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells: a study by intensity modulated photovoltage spectroscopy, ” J. Phys. Chem B, vol. 101, 8141 – 8155, 1997.
- [21] Liu. Y, Hagfeldt. A, Xiao. X, Lindquist, S. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 55, pp.267 – 281, 1998.
- [22] Hara, K. et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 70, 151 – 161(2001).
- [23] Y. Liu, A. Hagfeldt, X. R. Xiao, and S. E. Lindquist, “ Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO<sub>2</sub> solar cell, ” Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, vol. 55, p. 267, 1998.
- [24] A. Kay, M. Gratzel, “ Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder, ” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 44, pp. 99 – 117, 1996.
- [25] <http://yctrade.netfirms.com/page1.htm> [26] B. O' Regan, M. Gratzel, “ A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films ” Nature, 353, 737(1991) [27] Tsuyoshi Asano, Soichi Uchida, Takaya Kubo, and Yoshinori Nishikitani “ Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated with Novel Polymeric Solid Electrolyte Films ” 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pp. 11-18, May 2003.

- [28] Tsuyoshi Asano, Takaya Kubo, Yoshinori Nishikitani “ Electro- chemical properties of dye-sensitized solar cells fabricated with PVDF-type polymeric solid electrolytes, ” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 164,pp. 111 – 115, 2004.
- [29] Liyuan Han, Naoki Koide, Yasuo Chiba, Ashraf Islam, Takehito Mitate “ Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells:improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reducing internal resistance ” *C. R. Chimie*,vol. 9,pp. 645 – 651, 2006.
- [30] Christophe J. Barbe ’, Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank Lenzmann, Valery Shklover, and Michael Gratzel “ Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications ” *J. Am. Ceram. Soc.*0,3157 – 71.(1997) [31] Advanced Materials Research Center, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran “ SnO<sub>2</sub>/ZnO double-layer thin films: A novel economical preparation and investigation of sensitivity and stability of double-layer gas sensors ” *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 89 – 94 [32] 莊嘉琛 “ 太陽能工程-太陽能電池篇 ”, 全華, 台北市, 第一章、第二章、第四章, 民86.
- [33] Christophe J. Barbe ’, Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank Lenzmann, Valery Shklover, and Michael Gratzel “ Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications ” *J. Am. Ceram. Soc.*80,3157 – 71.(1997) [34] Advanced Materials Research Center, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran “ SnO<sub>2</sub>/ZnO double-layer thin films: A novel economical preparation and investigation of sensitivity and stability of double-layer gas sensors ” *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 89 – 94 [35] 東華大學電子工程研究所碩士論文, “ 二氧化鈦工作電極的結構對於染料敏化太陽能電池的表現之影響 ”, 李明福2009.
- [36] A Stanley and D Matthews, “ The Dark Current at the TiO<sub>2</sub> Electrode of a Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Photovoltaic Cell, ” *Aust.J.Chem*, vol. 48, pp. 1293-1300, 1995.
- [37] Jin-Kook Lee, Bo-Hwa Jeong, Sung-II Jang, Yun-Seon Yeo, Sung-Hae Park, Ji-Un Kim, Young-Guen Kim, Yong-Wook Jang, Mi-Ra Kim, “ Multi-layered TiO<sub>2</sub> nanostructured films for dye-sensitized solar cells, ” *J Mater Sci: Mater Electron*, pp. 608-739, South Korea, 2009.
- [38] Zhaoyue Liu, Kai Pan, Min Liu, Meijia Wang, Qiang Lu, Jinghong Li, Yubai Bai, Tiejun Li, “ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite electrode for the dye-sensitized solar cell, ” *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 2583 – 2589, 2005.