

量產奈米碳管及其做為色素增感型太陽電池對電極之研究

李柏毅、葉競榮；陳雍宗；姚品全

E-mail: 9511366@mail.dyu.edu.tw

摘要

理想的色素增感型太陽電池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSC)對電極必須具備：(1).良好的導電性以降低串聯電阻，(2).極佳的化學安定性，以避免受到電解液的侵蝕以及參與電化學反應，(3).具有降低媒子(mediator)氧化還原反應之過電壓(over-potential)，提升供給還原電子的速率。(4).高表面積以提升質傳速率。本研究利用奈米碳管具有快速轉移電子速度、多孔性高表面積及高導電性等特性，因此以其做為DSSC對電極材料。奈米碳管的合成使用常壓熱化學氣相沉積法，以Co-Mo/MgO載體觸媒，C₂H₂為碳源，H₂或NH₃為還原氣體，合成的主產物是多壁奈米碳管(multiwalled nanotubes, MWNT)。本法特點是不受基板大小限制、高奈米碳管產率以及容易純化分離等。研究發現本系統適合前處理溫度為800，成長溫度為800~900 密度較高。成長溫度越高奈米碳管管徑越大(7~13 nm)，系統產率為0.733g-CNT/hr，成長速率在成長的前10分鐘為最快，達到0.057g-CNT/min.g-cat。純化後的MWNT均勻分散在ITO導電面上，製作對電極及組裝DSSC。I-V特性量測證明，CNT對電極擁有較高的開路電壓，VOC=0.65V與短路電流，ISC=3.05 mA，比傳統白金對電極在相同測試條件下相比，VOC=0.49V，ISC=1.86 mA增加不少。相同[KI]/[I₂](5:1)，改變電解質濃度發現：電解質濃度與短路電流之間，有一最佳值[KI]/[I₂]=0.3M/0.06M，此時VOC=0.65V，ISC=3.05 mA，相同[KI]/[I₂]比例可以維持固定的開路電壓，VOC。當固定[KI]=0.3M，改變[I₂]，I-V量測結果顯示：增加[I₂]，可以提高短路電流。以太陽電池等效電路分析實驗數據，由理想二極體串聯電阻公式得到：上述最佳CNT對電極(ISC=3.05，VOC=0.65V)的等效串聯電阻，Ro=138，理想因子(ideal factor) n=0.56，而相同情況之白金對電極，=0.4，Ro=190。證明奈米碳管確實可以改善對電極的電子傳輸特性。

關鍵詞：氧化鎂；氣相沉積法；色素增感型太陽電池；對電極；奈米碳管；電解液；表面積；二極體；多孔性 奈米碳管；電解液；表面積；二極體；多孔性

目錄

封面內頁 簽名頁 授權頁	iii	中文摘要	iv
.	iv	英文摘要	vi
.	vii	目錄	viii
.	viii	圖目錄	xiii
.	xvi	第一章 緒論	xviii
.	1.1.1	奈米碳管	1.1.2
.	5.1.2.1	奈米碳管的電性	5.1.2.2
.	6.1.3	奈米碳管的主要製程	6.1.3.1
.	7.1.3.1	電弧放電法(Electric Arc Discharge)	8.1.3.2
.	9.1.3.3	化學氣相沈積法(Chemical vapor deposition)	10.1.4
.	11.1.5	濕式觸媒	17.1.6
.	19.1.6	奈米碳管的純化	19.1.6.1
.	19.1.7	奈米碳管的應用	21.1.7.1
.	22.1.7.2	儲氫材料的應用(Hydrogen Storage)	23.1.7.3
.	23.1.7.3	掃描探針的應用(probes)	23.1.7.4
.	24.1.7.5	場發射平面顯示器(Field Emitter for Flat Panel Display)	25.1.7.6
.	26.1.7	燃料電池	26.1.7
.	26.1.7	研究動機與背景	29.1
.	29.1	藥品與氣體	29.2
.	29.2	反應設備	31.2.4
.	29.2.3	觸媒製備	32.2.5
.	32.2.5	純化	33.2.6.1
.	32.2.6	微結構分析	33.2.6.2
.	33.2.6.1	掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy; SEM)	34.2.6.3
.	33.2.6.2	穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy; TEM)	35
.	34.2.6.3	拉曼光譜儀(Raman spectrum;RS)	35
.	35	第三章CNTs成長結果與討論	

37 3.1 前言	37 3.2 觸媒型態上的觀察
37 3.3 不同觸媒負載量的表面觀察	
39 3.4 前處理時間、溫度的影響	42 3.4.1 前處理時間的影響
43 3.4.2 前處理溫度的影響	44
3.5 成長時間、溫度的影響	46 3.5.1 成長溫度的影響
47 3.5.2 成長時間對碳產率的影響	49 3.6 純化前後的影響
50 第四章 DSSC對電極之研究	
53 4.1 研究背景	53 4.2 色素增感型太陽電池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)簡介
55 4.3 色素增感型太陽電池對電極	
56 4.4 光電化學太陽電池	58 4.5 色素增感型電化學電池(DSSC)的優點及其工作原理
62 4.6 有機太陽能電池之光電轉換特性	
67 4.6.1 短路電流(I_{sc} , short circuit current)	67 4.6.2 開路電壓(V_{oc} , open circuit voltage)
67 4.6.3 填充因子(FF , fill factor)	68 4.6.4 能量轉換效率(η , power conversion efficiency)
68 4.7 DSSC實驗部份	
70 4.7.1 實驗藥品	70 4.8 實驗步驟
70 4.8.1 氧化銦錫玻璃(ITO)基板之清洗	
70 4.8.2 工作電極的製作	71 4.8.3 對電極的製作
72 4.8.4 加入電解液及封裝	
73 4.9 I-V曲線之充電特性量測	73 4.10 太陽能電池之串聯電阻
76 4.11 結果與討論	
78 4.11.1 無碳管添加之白金對電極	78 4.11.2 添加碳管對DSSC之影響
79 4.11.3 改變不同濃度電解液對DSSC之I-V特性研究	80
79 4.11.4 電解液比例對DSSC之I-V特性研究	
82 4.11.5 串聯電阻量測計算	82 第五章 結果與討論
84 5.1 結論	
84 第六章 參考文獻	85

參考文獻

- [1] S. Iijima, " Helical microtubules of graphite carbon ", Nature, vol.354, no.7, pp-56.58, 1999.
- [2] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. vazquez, R. Beyers, Nature, 363, 605-609 (1993).
- [3] J. Kong, M. Cassell and H. G. Dai, " Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes ", Chemical Physics Letters, 292, 567-574 (1998).
- [4] C. Dillon, P. A. Parilla, J. L. Alleman, J. D. Perkins and M. J. Heben, " Controlling single-wall nanotube diameters with variation in laser pulse power ", Chemical Physics Letters, 316, 13-18 (2000).
- [5] Subramoney, " Novel Nano Carbons-Structure, Properties, and Potential Applications ", Advanced Materials, 1(15), (1157-1171) 1998.
- [6] A. Rao, " Nanostructured From of Carbon-An Overview ", International School of Solid State Physics-18th course: the three faucets Nanostructured Carbon for Advanced Applications (NATO-ASI), 2000, Italy.
- [7] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, and K. Tanigaki, Nature, 367, 519 (1994).
- [8] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Nature, 358, 220 (1992).
- [9] r, J. M. Planeix, V. Brotons, B. Coq, and J. Castaing, Chem. Phys. Lett., 226, 364 (1994). J. M. Lambert, P. M. Ajayan, P. Bernie [10] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes ", Imperial College Press, 1998, p75 [11]. C. Journet, P. Bernier, Appl. Phys. A, 67 (1998) 1.
- [12] H. Dai, A. G. Rinzer, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. ,260, 471 (1996).
- [13] Rao, A. M. et al., Science 275, 1997, 187.
- [14] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, Science, 265, 1212 (1994).
- [15] Alan M. Cassell, Jeffrey A. Raymakers, Jing Kong, Hongjie Dai, 1999, Journal Physical Chemistry B , 103, pp. 6484-6492 [16] J. F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, C. h. Laurent, J. B. Nagy, 2000, Chemical Physics Letters, 317, pp. 83-89 [17] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, 2001, Journal Vacuum Science Technol. A, 19, pp. 1800-1805 [18] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, 1997, Chemical Physics Letters, 313, pp. 91-97 [19] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, J. Chen, 1999, Chemical Physics Letters, 303, pp. 467-474 [20] Md. Shajahan , Y. H. Mo , A. K. M. Fazle Kibria , M. J. Kim , K. S. Nahm , Received 20 August 2003; accepted 30 April 2004 Available online 9 June 2004 , Carbon 42 (2004) 2245 – 2253 [21] 吳榮宗著 , 「工業觸媒概論」 , 國興出版社 , 1989 [22] T. W. Ebbesen, P.

M. Ajayan, H. Hiura and K. Tanigaki, "Purification. of carbon nanotubes". Nature,367, (1994) 519.

[23] 李元堯, 「21 世紀的尖端材料- 奈米碳管」, 化工技術, 第120期, 第140~159 頁, 民國九十二年。

[24] M. Yumura, S. Ohshima, K. Uchida, Y. Tasaka, Y. Kuriki, F. Ikazaki, Y. Saito, and S. Uemura, 1999, Diamond and Related Materials, 8, p.785 [25] K. Bladh, L.K.L. Falk, F. Rohmund, On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase, Appl. Phys. A 70 (2000) 317 – 322 [26] A. Fonseca¹, et al., Synthesis of single-and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts, Appl. Phys., A 67 (1998) 11-22 [27] Jose E. Herrera, et al., Relationship between the Structure/Composition of Co – Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by Disproportionation, Journal of Catalysis, 204 (2001) 129 – 145 [28] Ping ' an Hu, et al., Synthesis of single-walled carbon nanotubes using MgO as a catalyst support, Synthetic Metals 135 – 136 (2003) 833 – 834 [29]Solar Energy Mater.,and Solar Cells.,44(1996)99-117 [30]Solar Energy Mater.,and Solar Cells.,79(2003)459-469 [31]簡匯宏, 以化學氣相沉積法在氧化鎂觸媒載體上成長單層奈米碳管, 大同大學材料工程研究所碩士論文,2004.

[32]J.Am.Chem.SOC.,115(1993)6382-6390 [33]J.Photochem.,and Photobio.A:Chemistry,164(2004)179-182 [34]Electrochimica Actr.,51(2006)3814-3819 [35] J.Photochem.,and Photobio.A:Chemistry,145(2001)107-112 [36]Synthetic Metal.,77(1996)47-49 [37]J.Electrochem.Soc.,144(1997)876 [38]Chemistry Letter,32(2003)28-29 [39]黃調元,半導體元件物理與製作技術(第二版),國立交通大學出版社