

# 奈米二氧化鈦工作電極對色素增感型太陽能電池光電特性之影響

姜穎宏、姚品全

E-mail: 9601181@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本研究以奈米TiO<sub>2</sub>粉體製作色素增感型太陽電池之工作電極，研究製程參數對太陽電池光電轉換效率之影響，主要製程變因包括：寬能隙半導體工作電極的製備、增感染料系統篩選、對電極製備與太陽電池封裝等。奈米孔隙的TiO<sub>2</sub>粉體經由燒結容易形成緻密結構的薄膜電極，如何調控其孔隙度使成為多孔性薄膜結構，是製備良好色素增感型太陽電池結構的重要技術。多孔性薄膜工作電極具兩種相互牽制的效應：孔隙度越大，TiO<sub>2</sub>薄膜電極有效照光面積越小，染料分子披覆數量越少；反之，大的孔洞有助於電解質離子之擴散，因而減少質傳阻力，有助光電流之提升。為了達到最佳之效果，必須由製程條件調整膜厚與孔隙度大小。本研究將針對高載子傳輸速率之TiO<sub>2</sub>工作電極製備條件進行研究。實驗方法以旋轉塗佈法(Spin coating)於已鍍有氧化銻錫(Indium Tin Oxide, ITO)之導電玻璃上塗佈奈米級之TiO<sub>2</sub>(P25)當工作電極，這參數是將TiO<sub>2</sub>添加不同比例的Pentanedione、Triton X-100、PEG、不同燒結溫度、不同膜厚等條件下，及注入二種不同濃度的電解液，來研究對色素增感型太陽電池光電特性之影響。加入不同比例的Triton X-100當TiO<sub>2</sub>顆粒間的黏結劑，來增加TiO<sub>2</sub>顆粒間的接觸面積，以降低內電阻；加入不同比例的PEG可以調孔隙度大小，增加電解質離子之擴散，效能提升；在不同高溫燒結度下，所產生TiO<sub>2</sub>的晶相不同，對光的吸收光譜也有所不同，所產生效率也有所不同。研究結果發現：色素增感型太陽電池製作需要高度技巧，經由適當製程調控，整體的最佳值之開路電壓VOC=0.514 V，短路電流密度JSC=4.107 mA/cm<sup>2</sup>，FF=0.44.17%， $\eta$  0.3543%，Rs=65.52。由I-V量測的暗電流分析(dark current analysis)中發現：本電池結構之串聯電阻Rs大小與太陽電池之填充因子(FF)高度相關，此外增感染料的選用攸關光電流與電池效率。目前效率最佳的Ru-complex dye價格高昂，含有稀有貴金屬，多少會影響此一新穎太陽電池結構的發展，因此如何使用非ruthenium complex染料，達到合理的效率，是今後需要努力克服的障礙。

關鍵詞：奈米TiO<sub>2</sub>粉體；色素增感型太陽電池；染料；電解質；色素增感型；電解液；半導體；多孔性；燒結度

## 目錄

封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii
. . . . . iv 英文摘要 . . . . .	vi
. . . . . viii 目錄 . . . . .	ix
表目錄 . . . . .	xvi
第一章 緒論 1.1 前言 . . . . .	1
. . . . . 1.1.2 太陽能電池簡介 . . . . .	4
. . . . . 1.2.1 無機太陽能電池簡介 . . . . .	6
. . . . . 1.2.2 有機太陽能電池簡介 . . . . .	9
. . . . . 1.3 研究背景與目的 . . . . .	12
. . . . . 1.4 本文架構 . . . . .	13
第二章 色素增感型太陽能電池原理及文獻 2.1 色素增感型太陽能電池之結構與簡介說明 . . . . .	14
. . . . . 2.2 色素增感型太陽能電池之工作原理 . . . . .	25
. . . . . 2.2.1 太陽光譜簡介 . . . . .	25
. . . . . 2.2.2 作原理的起源:光合作用機制 . . . . .	27
. . . . . 2.2.3 色素增感技術之演化與應用 . . . . .	28
. . . . . 2.2.4 化學太陽電池的氧化還原機制 . . . . .	31
. . . . . 2.2.5 色素增感型太陽能電池之供電原理 . . . . .	34
2.3 色素增感型太陽能電池之等效電路 . . . . .	38
. . . . . 2.4 色素增感型太陽能電池原理之光電轉換特性 . . . . .	39
. . . . . 2.4.1 短路電流 . . . . .	39
. . . . . 2.4.2 開路電壓 . . . . .	40
. . . . . 2.4.3 填充因子 . . . . .	40
. . . . . 2.4.4 能量轉換效率 . . . . .	41
. . . . . 2.5 色素增感型太陽能電池之串聯電阻 . . . . .	43
第三章 實驗設備與方法 3.1 實驗系統規劃 . . . . .	46
. . . . . 3.2 實驗藥品及材料 . . . . .	47
. . . . . 3.2.1 實驗氣體 . . . . .	47
. . . . . 3.2.2 實驗藥品 . . . . .	47
. . . . . 3.2.3 實驗材料及工具 . . . . .	48
. . . . . 3.3 實驗設備 . . . . .	49
. . . . . 3.3.1 燒結系統 . . . . .	49
. . . . . 3.3.2 天秤 . . . . .	49
. . . . . 3.3.3 磁石共振機 . . . . .	51
. . . . . 3.3.4 烤箱 . . . . .	51
3.3.5 超音波震盪器 . . . . .	52
. . . . . 3.3.6 塗佈機(Spin-Coater) . . . . .	52
. . . . . 3.3.7 濺鍍機(Sputter) . . . . .	53
. . . . . 3.4 量測設備 . . . . .	53
. . . . . 3.4.1 掃描式電子顯微鏡 . . . . .	53
. . . . . 3.4.2 光功率檢測器 . . . . .	54
. . . . . 3.4.3 半導體參數分析儀 . . . . .	55
. . . . . 3.5 實驗內容 . . . . .	56
. . . . . 3.5.1 ITO清洗 . . . . .	56
. . . . . 3.5.2 染料調製 . . . . .	57
. . . . . 3.5.3 工作電極製作 . . . . .	57
. . . . . 3.5.3.1 添加2,4-Pentanedione於TiO <sub>2</sub> 之製備 . . . . .	59
. . . . . 3.5.3.2 添加Triton X-100於TiO <sub>2</sub> 之製備 . . . . .	60

3.5.3.3 TiO <sub>2</sub> 不同膜厚實驗之製備 . . . . .	61	3.5.3.4添加PEG於TiO <sub>2</sub> 之製備 . . . . .	62	3.5.3.5 TiO <sub>2</sub> 燒結溫度之製備 . . . . .	63
3.5.4 對電極製作 . . . . .	69	3.5.5 電解液調製 . . . . .	69	3.5.6 封裝及電解液注入 . . . . .	69
3.6 光電特性量測 . . . . .	71	第四章 結果與討論 4.1 添加2,4-Pentanedione於TiO <sub>2</sub> 之影響 . . . . .	74	4.2 添加Triton X-100之影響 . . . . .	76
4.3 TiO <sub>2</sub> 不同膜厚之影響 . . . . .	79	4.4 添加PEG於TiO <sub>2</sub> 之影響 . . . . .	84	4.5 TiO <sub>2</sub> 燒結溫度之影響 . . . . .	87
4.6 綜合上述製程最佳參數之TiO <sub>2</sub> 製作比較 . . . . .	90	第五章 結論及建議 5.1 結論 . . . . .	94	5.2 建議 . . . . .	95
參考文獻 . . . . .	95				97

## 參考文獻

- [1] M.Gra"tzel, " pHotoelectrochemical cells " Nature,414,338-344(2001) [2] 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.
- [3] M.Gra"tzel, " Powering the planet " Nature,403,363(2000) [4] B. O ' Regan , M.Gra"tzel, " A low-cost,high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films " Nature,353,737(1991) [5] 大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.
- [6] 南台科技大學機械工程研究所碩士論文, " 應用於染料敏化太陽能電池之二氧化鈦薄膜與粉末製程及其特性研究 ", 郭正鏞, P7, 2004.
- [7] R. Woodyard and G.A. Camdoes, Solar Cells, 31(1991),297.
- [8] N.Chu and D.Honemam, Solar Cells, 31 (1991) 197.
- [9] Ramanathan, K., et al., Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Thin-film solar cell. Prog. photovolt: Res. Appl.,2003. 11: p. 225-230.
- [10] V. Y. Merritt. and H. J. Hovel, " Organic solar cell of hydroxy squarylium " , Appl. phys. Lett., 29, 414, 1976.
- [11] C. W. Tang, " Two-layer organic photovoltaic cell " , Appl. phys. Lett. 48, 183, 1986.
- [12] 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. 76, 2650, 2000.
- [13] P. Peumans, and S. R. Forrest, " Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells " , Appl. phys. Lett., 79, 126, 2001.
- [14] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, " 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances " , Appl. phys. Lett., 84, 3013, 2004.
- [15] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater. 13, 85, 2003.
- [16] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. HumpHry-Baker, E. Muller, P. Lisja, N.Vlachopoulos, M. Gra"tzel, " Conversion of Light to Electricity by cis-X<sub>2</sub>Bis(2,2 -bipyridyl-4,4 -dicarboxylate)ruthenium ( Charge-Transfer Sensitizers (X=Cl-,Br-,I-,CN-,and SCN-) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes " , J. Am. Chem. Soc, 115, 6382, 1993.
- [17] J.Ferber, M.Hilgendorff, A.P.Yartsev, V.Sundstrom, J.pHys.Chem. B2001,105,4895-4903.
- [18] 東華大學 羅幼旭, TiO<sub>2</sub> 奈米多孔性薄膜於染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cell, DSSC) 之應用, [http://tns.ndhu.edu.tw/~nano/labtext/DSSC\\_lab.pdf](http://tns.ndhu.edu.tw/~nano/labtext/DSSC_lab.pdf) 1 [19] 工業材料, 奈米光電池, 劉茂煌, 203期, 91-97 [20] C.J Barbe, F.Areddse, P. Comte, M. Jirousek, F Lenzmann, V Shklover, M. Gra"tzel, " Nanocrystalline Titanium Oxide Electrode for pHotovoltaic Application, " J.Am. Cream. Soc.80,3157(1997).
- [21] A.Kay, M. Gra"tzel, " Artificial photosynthesis.1. photosensitization of TiO<sub>2</sub> solar Cells With Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins, " J.phys. Chem. 1993,97,6272-6277.
- [22] T.Ma\*, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, " Effect of functional group on photochemical properties and photosensitization of TiO<sub>2</sub> electrode sensitized by porpHyryn derivatives, " J. of photochemistry and photobiology a:chemistry 152(2002).
- [23] S.Churian, C. Wamser, " AdsorPtion and photoactivity of Terta(4-carboxypHenyl)porphyrin(TCPP) on Nanoparticulate TiO<sub>2</sub> " J. phys. Chem.B 2000,104,3624-3629.
- [24] Suman Cherian and Carl C. Wamser " AdsorPtion and photoactivity of Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO<sub>2</sub> " , J. phys. Chem. B 2000, 104, 3624-3629 [25] Y. Tachibana, S.A. Haque, I.P.Durrant D.R. Klug, " Electron Injection and Recombination in Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films:A comparison of Ruthenium Bipyridyl sensitized Dyes, " J. phys. Chem.B 2000,104,1198-1205.
- [26] 朱奕融, 奈米TiO<sub>2</sub> 粒子應用於染料敏化太陽能電池之研究, 南台科技大學電機工程研究所碩士論文, 2004 [27] Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Gra"tzel, D.R. Klug and J.R. Durrant, " Subpicosecond Interfacial Charges Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films, " J. phys. Chem. 100,20056(1996).
- [28] T. Hannapple, B. Burfeindt, W. Storck and Willig, " Measurement of Ultrafast photoinduced Electron Transfer From Chemically anchored

- Ru-dye Molecules into Empty Electronic States in a Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Films, " J. phys. Chem.B,101,6799(1997).
- [29] R. J. Ellingson, J. B. Asbury, S Ferrere.H. N. Ghosh,J. R. Sprague , T. Lian and A. J. Nozik , " Dynamics of Electron Injection in Nanocrystalline Titanium Dioxide Films Sensitized with [ Ru(4,4 ' dicarboxy-2-2 ' -bipyridine)2(NCS)2 ] by Infrared Transient Absorption, " J. phys. Chem.B,102,6455(1998).
- [30] A. Hagfeldt and M. Graetzel, " Molecular photovoltaics, " Acc. Res.,33,269(2000).
- [31] G. Schlichthorl,S. Y. Huang J. Sprague and A. J. Frank, " Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nano crystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells:A study by Intensity Modulated photovoltage Spectroscopy, " J. phys. Chem.B,101,8141(1997).
- [32] K. Schwarzburg and F. J. Willig, " Origin of photo voltage and photocurrent in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell " J. phys. Chem.B,103,5743(1999).
- [33] S. Y. Huang,G. Schlichthorl,A.J. Nozik, M. Graetzel, and A.J. Frank , " Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells, " J. phys. Chem. B,101, 2576 (1997).
- [34] D. Cahen, G. Hodes, M. Graetzel, J. F. Guillemoles and I. Riess, " Nature of photovoltaic Action in Dye-sensitized Solar Cells, " J. phys. Chem. B,104, 2053 (2000).
- [35] J.photochem.,and photobio.A:Chemistry,164(2004)179-182 [36] J.Am.Chem.SOC.,115(1993)6382-6390 [37] J.photochem.,and photobio.A:Chemistry,145(2001)107-112 [38] Electrochimica Acta.,51(2006)3814-3819 [39] Synthetic Metal.,77(1996)47-49182 [40] J.Electrochem.Soc.,144(1997)876 [41] 國立成功大學化工系吳季珍, K-12奈米實作研習營 " 奈米太陽能電池 ", 2004.07.21 [42] <http://yctrade.netfirms.com/page1.htm> [43] 國立交通大學電子物理系博士論文, " GaNAs材料磊晶成長與AlAs濕氧化膜之研究 ", 2001.
- [44] 工研院能資所吳志明, " Nanotechnology in energy application " PDF檔, 2005.11.16 [45] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenko, K. Muellen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, " Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic photovoltaics " , Science 293 10 (2001) 1119.
- [46] Holger Spanggaard\*, Frederik C. Krebs, " A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics " , Solar Energy Materials & Solar Cells 83 (2004) 125-146.
- [47] Stefan A. and Andreia M. " Electrical Properties of The ITO/CuPc/(CuPc+TpyP)/TpyP/Al Cells " , IEEE Trans. Appl. Sup. 76900(1997) and IEEE Trans. Appl. Sup. 72996 (1997).
- [48] S. Antohe, L. Ion, N. Tomozeiu, T. Stoica, E. Barna., " Sol. Energy Mater. & Sol. Cells " , 62 (2000) 207-216.
- [49] Chung-Yi Huang, Ying-Chan Hsu, Jian-Ging Chen, Vembu Suryanarayanan, Kun-Mu Lee, Kuo-Chuan Ho(2006), The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO<sub>2</sub> film on the performance of a dye-sensitized solar cell, Solar Energy Materials & Solar Cells 90, pp.2391-2397