

# 色素增感型太陽電池光電特性之研究

何浩千、姚品全

E-mail: 9601182@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

理想的太陽能電池的發展，必需要朝著四大準則而邁進：(1)效率要高、(2)生產成本要低、(3)可靠度及穩定度要好、(4)應用性要廣泛。以上述四點來看，傳統光伏特電池由於成本與應用性受限於材料問題，無法得到良好的改善。反觀色素增感型太陽電池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSC)，由於其先天的優勢，生產成本低，應用性也廣泛，唯獨效率及穩定度尚未得到良好的改善，因此其可研究性及其未來的發展無可限量。本研究以固態半導體太陽電池的Shockley mechanism電性模式，分析DSSC電化學電池，可以得到等效電路的串聯電阻( $R_s$ )以及二極體品質係數(diode quality,  $n$ )。此一模擬分析所得 $R_s$ 與 $n$ ，可以視為檢驗DSSC元件特性的重要參數。研究結果旋轉塗布次數與實際 $TiO_2$ 膜厚幾乎成直線關係，代表本研究旋轉塗佈製程的良好穩定性與控制性。開路電壓對膜厚大小的影響：當膜厚小於一定數值時，此時開路電壓幾乎維持一定數值(500~520 mV)，唯有膜厚超過一定厚度(20nm)以上，開路電壓出現明顯下降之趨勢。理論膜厚大小( $L_n$ )的估計與本研究使用之TCPP Dye的實驗結果相符。短路電流隨著膜厚增加，先增後減。將暗電流量測數據代入modified Shockley equation，結果顯示整體元件的串聯電阻先隨膜厚的增加減少，在旋塗4層時， $TiO_2$ 膜厚為13nm時，串聯電阻達到最小值123W。接著 $TiO_2$ 膜厚再次增加時，整體元件的串聯電阻隨膜厚的增加大幅，在旋塗8層時， $TiO_2$ 膜厚為27.5nm，串聯電阻高達506W，同時太陽電池光電流密度變得很小。無論薄膜厚度與其他特性參數為何，填充因子均維持在0.33~0.35，而與工作電極薄膜厚度無關，可能原因之一是本研究使用之染料分子TCPP，穩定性不佳。

關鍵詞：奈米 $TiO_2$ 粉體；色素增感型太陽電池；染料；電解質；穩定度；二極體；研究性；半導體；穩定性

## 目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權頁 . . . . .	iii
. . . . . iv 英文摘要 . . . . .	vi
. . . . . viii 目錄 . . . . .	ix
. . . . . xiii 表目錄 . . . . .	xvi
. . . . . 1.1 緒論 1.1 前言 . . . . .	1
. . . . . 1.1.2 太陽能電池原理與種類 . . . . .	3
4 1.2.1 P-N接合式太陽能電池 . . . . .	12
4 1.2.2 光伏特效應 . . . . .	8
8 1.2.3 光電化學式太陽能電池 . . . . .	12
13 1.3 色素增感型太陽電池 . . . . .	16
16 第二章 結構特性與原理 2.1 色素增感型太陽電池結構分析 . . . . .	17
17 2.1.1 工作電極(陽極) . . . . .	17
18 2.1.2 對電極(陰極) . . . . .	18
18 2.1.3 電解質 . . . . .	18
18 2.2 色素增感型太陽電池等效電路 . . . . .	20
20 2.3 色素增感型太陽電池工作原理 . . . . .	28
28 2.4 色素增感型太陽電池光電轉換特性重要參數 . . . . .	28
28 2.4.1 短路電流( $I_{sc}$ , short circuit current) . . . . .	28
28 2.4.2 開路電壓( $V_{oc}$ , open circuit voltage) . . . . .	28
29 2.4.3 填充因子(FF, fill factor) . . . . .	29
29 2.4.4 轉換效率( , power conversion efficiency) 29 2.5	31
Modified Shockley Equation分析DSSC . . . . .	31
34 2.6 色素增感型太陽電池再結合反應 . . . . .	34
35 2.7 色素增感型太陽電池優缺點 . . . . .	35
35 2.8 $TiO_2$ 工作電極 . . . . .	36
36 2.9 染料 . . . . .	36
41 2.10 電解液 . . . . .	43
43 2.11 對電極 . . . . .	43
45 2.12 太陽光源 . . . . .	48
48 第三章 實驗設備與方法 3.1 實驗系統規劃 . . . . .	50
50 3.2 實驗藥品及材料 . . . . .	51
51 3.2.1 實驗氣體 . . . . .	51
51 3.2.2 實驗藥品 . . . . .	51
51 3.2.3 實驗材料及工具 . . . . .	52
52 3.3 實驗設備 . . . . .	53
53 3.3.1 燒結系統 . . . . .	53
53 3.3.2 天秤 . . . . .	54
54 3.3.3 磁石共震機 . . . . .	54
55 3.3.4 烤箱 . . . . .	55
55 3.3.5 超音波震盪器 . . . . .	56
56 3.3.6 塗佈機(Spin-Coater) . . . . .	56
56 3.3.7 濺鍍機(Sputter) . . . . .	57
57 3.4 量測設備 . . . . .	57
57 3.4.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy; SEM) . . . . .	57
57 3.4.2 光功率檢測器 . . . . .	58
58 3.4.3 半導體參數分析儀 . . . . .	59
59 3.5 實驗內容 . . . . .	60
60 3.5.1 氧化銻錫玻璃(ITO)基板之清洗 . . . . .	60
60 3.5.2 染料調製 . . . . .	61
61 3.5.3 工作電極製作 . . . . .	61
61 3.5.4 對電極製作 . . . . .	64
64 3.5.5 電解液調製 . . . . .	64
64 3.5.6	64

封裝及電解液注入 . . . . .	64	3.6 光電特性量測 . . . . .	66	3.7 加入 Triton X-100 實驗 . . . . .	68
	68	3.8 TiO <sub>2</sub> 膜厚實驗 . . . . .	69	3.9 加入 PEG 實驗 . . . . .	69
	69	第四章 結果與討論 4.1 不同 TiO <sub>2</sub> 膜厚之影響 . . . . .	72	4.2 加入 Triton X-100 之影響 . . . . .	82
	82	4.3 加入 PEG 之影響 . . . . .	85	第五章 結論與建議 5.1 結論 . . . . .	89
	89	5.2 建議 . . . . .	89	參考文獻 . . . . .	91

## 參考文獻

- [1]. D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954) [2]. M. Gratzel et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382(1993).
- [3] S. Antohe, A. Merticaru(1997), Electrical Properties of the ITO/CuPc/(CuPc+TpyP)/TpyP/Al Cells, Semiconductor Conference, 1997 CAS 's 97 Proceeding, pp.501-504.
- [4] PIDA 2002 [5] 吳季珍, 奈米太陽能電池 Dye-Sensitized Solar Cells (色素增感型太陽能電池), (2004) [6] [http://china5.nikkeibp.co.jp/cgi-bin/china/news/ele/200310/ele2003\\_10100104.html](http://china5.nikkeibp.co.jp/cgi-bin/china/news/ele/200310/ele2003_10100104.html) [7] 蔡進譯, 超高效率太陽能電池-從愛因斯坦的光電效應談起, 物理雙月刊(廿七卷五期) [8] C. J. Barbe', F. A'rendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Gra'tzel, "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic application," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 3157 (1997).
- [9] 劉茂煌, 工業材料, 奈米光電電池, 203期, 91-97 [10] A. Kay, M. Gratzel, "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.
- [11] <http://www.sta.com.au/index.htm> [12] 朱亦融, 奈米 TiO<sub>2</sub> 粒子應用於染料敏化太陽能電池之研究, 2004 [13] 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 [14] 張芳碩, 染料敏化二氧化鈦光電化學太陽能電池之研究 [15] *J. Am. Chem. Soc.*, 115(1993)6382-6390 [16] *J. Photochem., and Photobio. A: Chemistry*, 164(2004)179-182 [17] *Electrochimica Acta*, 51(2006)3814-3819 [18] *J. Photochem., and Photobio. A: Chemistry*, 145(2001)107-112 [19] *Synthetic Metal*, 77(1996)47-49 [20] *Chemistry Letter*, 32(2003)28-29 [21] Subramoney, "Novel Nano Carbons-Structure, Properties, and Potential Applications", *Advanced Materials*, 1(15), (1157-1171) 1998.
- [22] 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.
- [23] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, and K. Tanigaki, *Nature*, 367, 519 (1994).
- [24] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, 358, 220 (1992).
- [25] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College Press, 1998, p75 [26] 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 [27] 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 [28] *J. Electrochem. Soc.*, 144(1997)876 [29] 李柏毅, 量產奈米碳管及其作為色素增感型太陽電池對電極之研究 [30] <http://hometown.aol.com/1klstars5/9b.htm> [31] 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 [32] <http://yctrade.netfirms.com/page1.htm> [33] *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 3624-3629, Suman Cherian and Carl C. Wamser, December 22, 1999 [34] S. Antohe, L. Ion, N. Tomozeiu, T. Stoica, E. Barna (2000) Electrical and photovoltaic properties of photosensitized ITO/a-Si:H p-i-n/TpyP/Au cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62, pp.207-216 [35] Martin A Green, *Solar Cells, Operating principles, technology and system applications*, University of New South Wales, 1992; pp.96-98 [36] 工研院能資所吳志明, "Nanotechnology in energy application" PDF 檔, 2005.11.16 [37] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenko"tter, K. Mu"llen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, "Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics", *Science* 293 10 (2001) 1119.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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).
- [41] S. Antohe, L. Ion, N. Tomozeiu, T. Stoica, E. Barna., "Sol. Energy Mater. & Sol. Cells", 62 (2000) 207-216.
- [42] 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