

# 新穎工作電極之製備及其應用於染敏太陽電池之研究

林鼎翔、姚品全

E-mail: 9806480@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本研究以Sol-gel TiO<sub>2</sub> 作為染敏太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) 之工作電極, 研究製程參數對DSSC 光電轉換效率的影響, 並利用能隙阻障的概念, 以sol-gel SnO<sub>2</sub> 進行工作電極結構的修飾, 嘗試得到更佳的光電轉換效率。首先研究工作電極製程參數, 以旋轉塗佈法將調配好的TiO<sub>2</sub>漿料塗佈於ITO 導電玻璃基板上, 探討以不同厚度與不同退火溫度製作之TiO<sub>2</sub> 工作電極, 所形成中孔奈米晶薄膜工作電極之差異。研究發現: 奈米孔隙的TiO<sub>2</sub> 經由燒結容易形成緻密結構的薄膜電極, 藉由添加不同比例之高分子, 調整工作電極孔隙結構, 可有效增加染料的被覆量, 增加入射可見光的吸收, 以提升整體DSSC 光電轉換效能。總結1.55 $\mu$ m 膜厚之TiO<sub>2</sub> 工作電極可得最佳光電轉換效率, 低於1.55 $\mu$ m 時, 染料的吸附量尚未飽和, 當膜厚超過1.55 $\mu$ m時, TiO<sub>2</sub> 薄膜易於乾燥後龜裂, 使成膜品質欠佳, 整體轉換效能因而下降。相同膜厚等條件下, 發現退火溫度以450 °C 時, 可以得到最佳的光電轉換效率。以上述最佳製程參數, 利用能隙阻障的概念, 以sol-gel SnO<sub>2</sub>進行工作電極結構的修飾, 所得DSSC 元件, 以標準光源進行光伏特性(photovoltaic performance)測試。探討此系列新穎工作電極結構, 對染敏太陽電池光電轉換效率提升的可行性。在雙層結構(TCO/TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> / Dye)時除了JSC 略為下降0.23 mA/cm<sup>2</sup>, VOC、FF、 $\eta$  城瑛陞W升。在三層結構時(TCO/ SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> / Dye), 與單層結構(TCO/ TiO<sub>2</sub> / Dye)工作電極相較, 對光電轉換效率並無明顯影響。綜合以上結論, 可知本研究之最佳製程參數: (1).單層結構(TCO/ TiO<sub>2</sub>(1.55 $\mu$ m)/ Dye)最大光電轉換效率: VOC=0.69V、JSC=10mA/cm<sup>2</sup>、FF=0.56、 $\eta$  鈔3.9%; 雙層結構(TCO/ TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(1.55 $\mu$ m)/ Dye) 最大光電轉換效率: VOC=0.71V、JSC=9.77mA/cm<sup>2</sup>、FF=0.64、 $\eta$  鈔4.53%; 三層結構(TCO/ SnO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub>(1.55 $\mu$ m)/ Dye) 最大光電轉換效率: VOC=0.68V、JSC=10.1mA/cm<sup>2</sup>、FF=0.57、 $\eta$  鈔4%。

關鍵詞: 染敏太陽電池, 溶膠-凝膠法、二氧化鈦, 新穎工作電極

## 目錄

授權書.....	iii	中文摘要 .....	iv	ABSTRACT.....	iv
vi 誌謝.....	viii	目錄.....	ix	圖目錄.....	xii
表目錄.....	xiv	第一章 緒論 .....	1	1.1 前言 .....	1
1.2 太陽能電池種類 .....	2	1.2.1 無機太陽能電池 .....	3	1.2.2 有機太陽能電池 .....	3
.....	5	1.3 研究背景與目的 .....	7	1.4 本文架構 .....	7
回顧與理論原理 .....	8	2.1 DSSC .....	8	2.2 TiO <sub>2</sub> 工作電極 .....	8
10.2.3 染料 .....	12	2.4 對電極 .....	14	x - 2.5 染料敏化太陽能電池之等效電路 .....	15
.....	15	2.6 染料敏化太陽能電池之光電轉換特性 .....	16	2.6.1 短路電流(ISC, short circuit current) .....	16
.....	16	2.6.2 開路電壓(VOC, open circuit voltage) .....	17	2.6.3 填充因子(FF, fill factor) .....	17
.....	18	2.6.4 能量轉換效率( , power conversion efficiency) ....	18	第三章 實驗設備與方法 .....	20
.....	20	3.1 實驗設備 .....	20	3.1 實驗設備 .....	20
.....	20	3.2 藥品耗材 .....	21	3.3 實驗方法 .....	22
.....	22	3.3.1 實驗流程 .....	22	3.3.1 實驗流程 .....	22
.....	22	3.3.2 ITO 玻璃基板之清洗 .....	23	3.3.3 製備工作電極 .....	23
.....	24	3.3.4 能隙阻障光電極製備 .....	29	3.3.4.1 新穎工作電極雙層結構 .....	29
.....	29	3.3.4.2 新穎工作電極三層結構 .....	29	3.3.4.2 新穎工作電極三層結構 .....	29
.....	31	3.3.4.3 Pt 對電極製備 .....	30	3.3.6 染料配製 .....	30
.....	31	3.3.6.1 染料用於不同溶劑製備 .....	31	3.3.6.2 測試工作電極表面吸附染料量 .....	31
.....	32	3.3.7 電解液調製 .....	33	3.3.8 元件組裝 .....	33
.....	35	3.4.1 紫外光-可見光光譜儀(UV-Vis)分析 .....	35	3.4.2 太陽能電池效率量測系統 .....	35
.....	35	3.4.3 場發射電子顯微鏡 .....	37	3.4.4 XRD 繞射分析 .....	38
.....	40	第四章 結果與討論 .....	40	4.1 工作電極之分析 .....	40
.....	40	4.1.1 TiO <sub>2</sub> 膜層厚度分析 .....	40	4.1.1 TiO <sub>2</sub> 膜層厚度分析 .....	40
.....	44	4.1.2 新穎工作電極之分析 .....	44	4.1.3 熱處理的溫度 .....	51
.....	55	4.1.4 UV-Vis 吸收光譜分析圖 .....	55	4.1.5 D719 染料於D.I Water 溶劑分析.....	59
.....	61	4.2 PEG 於TiO <sub>2</sub> 工作電極之影響 .....	61	5.1 結論 .....	63
.....	61	第五章 結論 .....	63	5.2 建議 .....	63
.....	64	參考文獻 .....	65	圖目錄 圖1-1 太陽能電池的種類 .....	3
.....	64	圖2-1 DSSC 之基本結構 .....	9	圖2-2 DSSC 之工作原理 .....	10

圖2-3 各種氧化物半導體的能階示意圖 .....	12	圖2-4 染料敏化太陽能電池之等效電路 .....	16	圖2-5 染料敏化太陽能電池未受光之I-V 特性曲線圖 .....	19
圖2-6 染料敏化太陽能電池受光之I-V 特性曲線圖 .....	19	圖3-1 DSSC 製作流程圖 .....	22	圖3-2 新穎工作電極製作流程圖 .....	23
圖3-3 TiO <sub>2</sub> 製備流程示意圖 .....	25	圖3-4 濃縮系統 .....	26	圖3-5 Sol-gel SnO <sub>2</sub> .....	27
圖3-6 雙層結構 .....	29	圖3-7 能隙阻障結構 .....	30	圖3-8 三層結構 .....	30
圖3-9 DSSC 結構示意圖 .....	34	圖3-10 UV-Vis 儀器 .....	36	圖3-11 太陽能電池效率量測系統 .....	36
圖3-12 場發射電子顯微鏡 .....	37	圖4-1 TiO <sub>2</sub> 各塗層之SEM 的膜厚圖.....	42	圖4-2 工作電極不同膜厚之IV curve .....	43
圖4-3 單層工作電極之IV curve .....	45	圖4-4 雙層工作電極之IV curve .....	46	圖4-5 三層工作電極之IV curve .....	47
圖4-6 TiO <sub>2</sub> 表面形態 .....	48	圖4-7 TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> 表面形態 .....	48	圖4-8 SnO <sub>2</sub> 表面形態 .....	49
圖4-9 TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 表面形態 .....	49	圖4-10 SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 表面形態 .....	50	圖4-11 SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 表面形態 .....	50
圖4-12 TiO <sub>2</sub> 退火300 到450 XRD .....	51	圖4-13 TiO <sub>2</sub> 一層退火300 到450 .....	52	圖4-14 TiO <sub>2</sub> 二層退火300 到450 .....	53
圖4-15 TiO <sub>2</sub> 三層退火300 到450 .....	54	圖4-16 未吸收染料之TiO <sub>2</sub> 工作電極之吸收光譜 .....	56	圖4-17 未吸附和已吸附染料之TiO <sub>2</sub> 工作電極之吸收光譜 .....	56
圖4-18 已吸附染料之新穎工作電極單層之吸收光譜 .....	57	圖4-19 已吸附染料之新穎工作電極雙層之吸收光譜 .....	57	圖4-20 已吸附染料之新穎工作電極三層之吸收光譜 .....	58
圖4-21 不同D719 濃度於去離子水中 .....	59	圖4-22 不同染料濃度於水溶劑之310nm 對照吸收峰.....	60	圖4-23 不同TiO <sub>2</sub> 層數之吸附染料反萃取於水溶劑之吸收光譜....	60
圖4-24 不同PEG 添加量於TiO <sub>2</sub> 溶液中 .....	62	表目錄 表1-1 無機太陽能電池的種類與能量轉換效率.....	4	表1-2 世界各國DSSC 研究近況 .....	6
表3-1 實驗設備 .....	20	表3-2 藥品名稱 .....	21	表3-3 配製不同濃度染料溶液樣品 (溶劑：D.I. Water) .....	32
表3-4 TiO <sub>2</sub> rutile 與anatase 相之XRD peaks 相關位置 .....	39	表4-1 工作電極不同膜厚之IV 表現 .....	43	表4-2 單層工作電極之IV curve .....	45
表4-3 雙層工作電極之IV curve .....	46	表4-4 三層工作電極之IV curve .....	47	表4-5 TiO <sub>2</sub> 一層退火300 到450 .....	52
表4-6 TiO <sub>2</sub> 二層退火300 到450 .....	53	表4-7 TiO <sub>2</sub> 三層退火300 到450 .....	54	表4-8 不同TiO <sub>2</sub> 層數之吸附染料反萃取於水溶劑 .....	61
表4-9 不同PEG 添加量 .....	62				

## 參考文獻

- [1] M.Gratzel, " pHotoelectrochemical cells, " Nature , 414,338-334(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.Gratzel, " Powering the planet " Nature , 403,363(2000) [4] wikipedia [http://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_power\\_satellite](http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_power_satellite) [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] 林明獻, 太陽電池技術入門.P1-7.
- [7] [http://www.eettaiwan.com/ART\\_8800403155\\_480202\\_NT\\_f6a216a0.HTM](http://www.eettaiwan.com/ART_8800403155_480202_NT_f6a216a0.HTM) [8] 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).
- [9] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, Adv. Funct.Mater. 13, 85.(2003).
- [10] H. Tsubomura ; M. Matsumura ; Y. Nomura and T. Amamiya , Nature,261,402.(1976).
- [11] Graetzel, M. et al., Nature, 335, p737.(1991).
- [12] Graetzel, M., Inorg. Chem., 44(20),P6841.(2005).
- [13] 李元智, 染料敏化太陽電池與模組, 工業材料雜誌255期,P102.
- [14] 荒川裕則, 色素增感太陽電池最新技術, P214, 日本.
- [15] D. Matthews, P. Infelta, M. Gratzel, " Calculation of the photocurrent-potential characteristic for regenerative, sensitized semiconductor electrodes " , Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 44,119.(1996).
- [16] K. Kalyanasundaram , M. Gratzel, " Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices " , Coordination Chemistry Reviews, 77, 347~414.(1998).
- [17] M. Gratzel, " Photoelectrochemical cells. " Nature, Vol. 414,338-344, Nov 15.(2001).
- [18] 劉茂煌, 奈米光電池, 工業材料雜誌203期,P93.
- [19] K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, " Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, " Coordin. Chem. Rev., 77, 347.(1998).
- [20] 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, 77, 89.(2003).
- [21] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, " Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells " , Chem. Commun.,3036. (2003).
- [22] 童永樑, 鈎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.

- [23] A. Kay, M. Gratzel, " Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells,44, 99(1996).
- [24] J.photochem.,and photobio.A:Chemistry,164(2004)179-182.
- [25] J.Am.Chem.SOC.,115(1993)6382-6390.
- [26] J.photochem.,and photobio.A:Chemistry,145(2001)107-112.
- [27] Electrochimica Actr.,51(2006)3814-3819.
- [28] Synthetic Metal.,77(1996)47-49182.
- [29]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.
- [30] 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.
- [31] Jin-Kook Lee A Bo-Hwa Jeong A Sung-II Jang A Yun-Seon Yeo A Sung-Hae Park A Ji-Un Kim A Young-Guen Kim A Yong-Wook Jang A Mi-Ra Kim; J Mater Sci: Mater Electron .
- [32] Zhaoyue Liua,b, Kai Pana, Min Liua, Meijia Wanga, Qiang L ua,Jinghong Lib,Yubai Baia, Tiejin Lia; Electrochimica Acta 50 (2005) 2583 – 2589.
- [33] Andrew Stanley ;Dennis Matthews; Aust. J. Chem,1995,48,1293-1300.
- [34] Christophe J. Barbe ', Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank Lenzmann, Michael Gratzel " Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications " J.Am. Ceram. Soc.,80,3157-7171.(1997).