

以不同濃縮比二氧化鈦溶膠製作染敏太陽電池之研究

林維恩¹、姚品全^{2*}

¹大葉大學電機工程研究所(彰化縣大村鄉學府路 168 號)

^{2*}大葉大學材料科學與工程學系(彰化縣大村鄉學府路 168 號)

*
pcyao@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究以溶膠-凝膠法 (sol-gel method)，調配不同濃縮比例之TiO₂鍍膜液，其濃縮比為 1:3 (鍍膜液 A)、1:9 (鍍膜液B)與 1:10 (鍍膜液C)。以旋轉塗佈法，於氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO)透明導電玻璃上成膜，經 450°C通空氣鍛燒後，做為染料敏化太陽電池(Dye-sensitized solar cell, DSSC)的工作電極。以高濃縮比鍍膜液成膜，可以減少多層塗佈所導致的製程失誤，有助於加速DSSC製作速度。本研究之目的在探討於相同的製程條件與工作電極厚度下，以不同的濃縮比例所製作的工作電極，對DSSC光伏特性之影響。在標準模擬光源(AM1.5)照射下，量測得到光電轉換效率，以鍍膜液A成膜元件: $J_{sc} = 4.07 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.60 \text{ V}$ 、 $\eta = 1.32\%$ ；以鍍膜液B成膜元件 $J_{sc} = 3.54 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$ 、 $\eta = 1.12\%$ ，而以鍍膜液C成膜元件可以達到: $J_{sc} = 7.69 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.60 \text{ V}$ 、 $\eta = 1.98\%$ 。由此可得知，以高濃縮比鍍膜液成膜所得DSSC元件，其短路電流有明顯的增加，而光電轉換效率也有明顯提升，因此是一種簡易的工作電極製作方式，同時亦可提升DSSC元件光伏轉換效率。

關鍵詞：溶膠-凝膠法 (sol-gel method)、二氧化鈦(TiO₂)、染料敏化太陽電池(DSSC)

前言

染敏太陽能電池的研究中，工作電極扮演了非常重要的角色。而光電轉換效率除了取決於白金對電極、奈米二氧化鈦工作電極的結構、染料及電解質之外，工作電極的厚度是一個重要的因素，厚度對於工作電極內部的電子擴散及傳輸[1-3]有直接的影響，這影響將會反應在開路電壓、短路電流、填充因子及光電轉換效率上。

目前大多的太陽能電池都是選用矽為原料，但是，矽製作的太陽能電池，製程複雜、成本昂貴，又兼具有生產與製造能力的廠商也不多，因此難以大規模普及。因此，應該往簡單製成的染料敏化太陽能電池去發展。染料敏化太陽能電池是以TiO₂來當電極的太陽能電池，利用其高表面積特性來吸附染料，組成元件之後進行照光，光電轉換效率可以高達 10%~12%，這種光電轉換效率與非晶矽太陽能電池的轉換效率相近，藉此可知，染料敏化太陽能電池具有商業化的機會。

一般來說製備奈米二氧化鈦薄膜的方法有液相沈積法 (Liquid Phase Deposition) [4-5]、物理氣相沈積法 (Physical Vapor Deposition) [6]、化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition) [7]、溶膠-凝膠法 (Sol-Gel Method) [8-10]等。其中溶膠 (Sol) 的定義為粒徑在 1-100 nm 之間的膠體粒子，藉由凡得瓦爾力及電雙層作用下，產生布朗運動而均勻分散於液相中，而形成所謂的溶膠。1991 年Gratzel[11-12]是用溶膠凝膠法，以Ti(i-OC₃H₇)₄ 或Ti(OC₄H₉)₄ 水解後，在特定溫度下形成TiO₂ 奈米溶膠，經真空蒸發濃縮得到凝膠。加入分散劑後，在透明導電層上鋪展、燒結。依需求得到相同的膜厚，其晶粒大小約奈米等級。此系統基本上是以兩片透明導電玻璃(ITO)所組合而成的。兩片ITO導電玻璃中夾有奈米二氧化鈦薄膜、染

料、電解液以及白金等物質。而玻璃的製備，一片作為工作電極，主要是將二氧化鈦所製成的膠體溶液，以旋轉塗佈的方式，均勻塗抹於ITO導電玻璃上，經由高溫燒結，形成工作電極。再將工作電極泡入染料中 12 小時以上。另一片則利用真空濺鍍的方式，度上一層白金薄膜，當成對電極使用。最後整合兩片導電玻璃，利用毛細孔原理，再將電解液注入，使二氧化鈦薄膜，被含有氧化還原對的電解液所填滿，相對的白金的對電極玻璃也被包覆，作為氧化還原反應的催化劑。此為染料敏化太陽能電池的結構。

本研究將針對已自行調配的TiO₂溶凝膠法為主體，進行不同濃縮比例的濃縮。以旋轉塗佈於ITO導電玻璃上做為染料敏化太陽能電池的工作電極，並於相同厚度下，組成元件後探討光電性質的影響。

實驗方法

本次實驗將配製Sol-Gel TiO₂(溶膠-凝膠法二氧化鈦) 鍍膜液，將75ml(TTIP) Titanium (IV) i-propoxide + 4.5ml Nitric Acid 於450ml去離子水，以磁石攪拌加熱機將溫度控制於80°C並持續攪拌8小時，然後冷卻並進行過濾濃縮，將二氧化鈦溶液濃縮成1:3、1:9、1:10(接下來將以鍍膜液A、B、C來表示)，最後將4g Polyethylene glycol, PEG(MW=20,000)分別加入濃縮後的溶液中，平均攪拌6小時，即完成奈米二氧化鈦鍍膜液。

再以2x2 cm² ITO導電玻璃作為基板，分別在基板上以旋轉塗佈法將二氧化鈦鍍膜液及Pt以濺鍍的方法，分別塗上0.5x0.5 cm² 作為工作電極以及對電極，工作電極經450°C燒結退火，膜厚分析之後，浸泡染料，與對電極進行整合。再以HMT-SCE(標準光譜為AM1.5太陽光模擬器下，光源強度：100 mW/cm²)太陽能電池效能檢測軟體，進行光電轉換效率量測、電化學阻抗頻譜分析儀(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)測試DSSC元件的內部阻抗、使用可見光譜儀(UV-Vis)作工作電極對染料吸附量的量測，最後再利用冷場發射型掃描式電子顯微鏡(Field Emission-Scanning Electro Microscopy)觀察工作電極的表面形貌及TiO₂厚度。

結果與討論

本次實驗所探討的為二氧化鈦鍍膜液於不同濃縮比例下，V_{oc}、J_{sc}(mA)、FF和η(%)的光電性質於相同厚度下會有哪些差異。

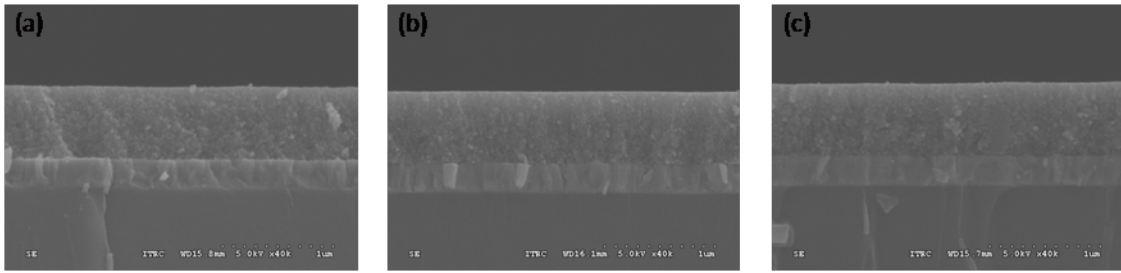
首先先經由FE-SEM來觀察工作電極是否處於相同厚度(圖一)。經觀察之後，三種鍍膜液的厚度接近，約為 650nm ±5nm。因此在相同厚度的情況下，進行其它光伏效應量測。經由UV-vis(圖二)可以得知，鍍膜液C由於經過較長時間的反應，產成再結晶，導製TiO₂顆粒較為大顆，造成比表面積的降低，所以染料吸附量較為鍍膜液A來的高[13]，再經由光散射於工作電極中，導致電流的提升，進而影響到光電轉換效率。I-V Curve(圖三)可以發現鍍膜液C的J_{sc}明顯高於鍍膜液A，由於吸附的染料較多，導致電子在工作電極內的傳導及擴散速率較其它鍍膜液優異，因而產生較低的阻抗(圖四)，與I-V Curve的結果相符合。

結論

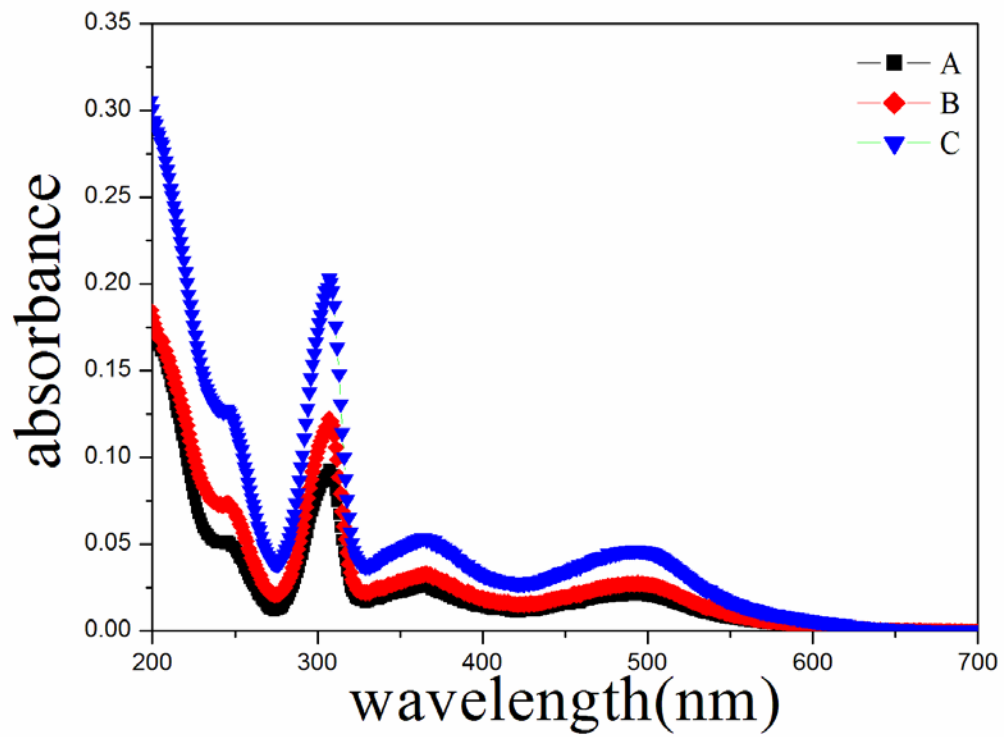
經由本次實驗可以發現，鍍膜液越濃稠，可能因為反應時間較長，造成二氧化鈦顆粒大小的改變，導致表面積的改變因而染料吸附量的不同，影響電池元件的電流值，進而影響到其光電轉換效率。結果發現不同濃縮比例的染敏太陽電池元件其J_{sc}從 4.07 mA/cm²提升至 7.69 mA/cm²，而光電轉換效率由η=1.32%躍增為η=1.98%。

參考文獻

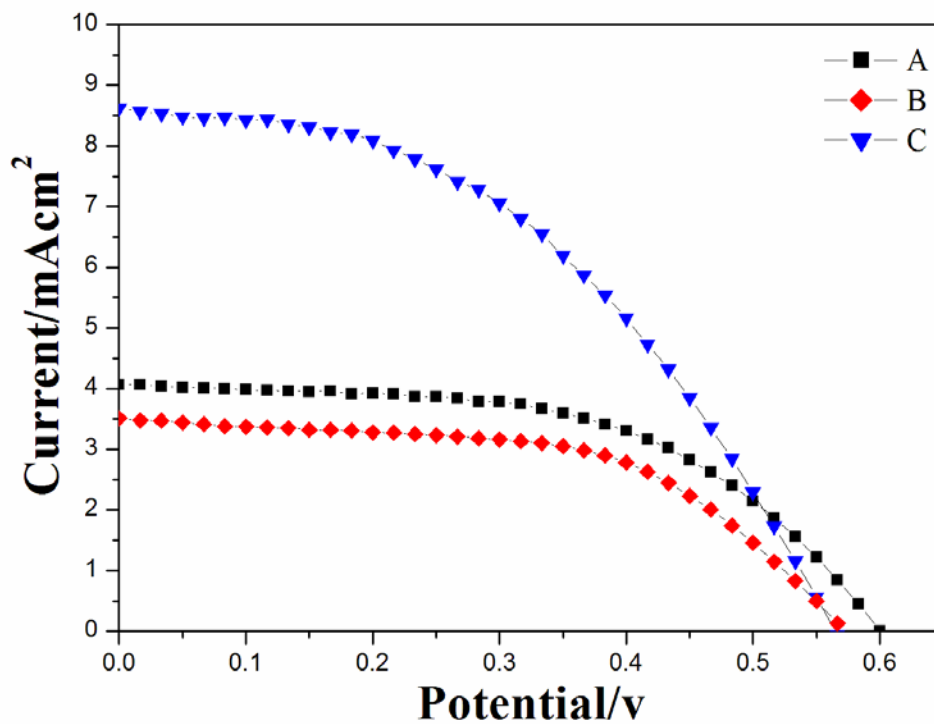
- [1] N.G. Park, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, Comparison of dye-sensitized rutile and anatase-based TiO₂ solar cells, *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 8989–8994.
- [2] M.G. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang, N.G. Park, J.S. Hong, K.J. Kim, Dependence of TiO₂ film thickness on photocurrent–voltage characteristics of dye-sensitized solar cells, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25 (2004) 742–744.
- [3] M.C. Kao, H.Z. Chen, S.L. Young, C.Y. Kung, C.C. Lin, The effects of the thickness of TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5096–5099.
- [4] H. Kishimoto, K. Takahama, N. Hashimoto, Y. Aoi and S. Deki, “Photocatalytic Activity of Titanium Oxide Prepared by Liquid Phase Deposition (LPD)”, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2019-2024.
- [5] T. Richardson and M. Rubin, “Liquid Phase Deposition of Electrochromic Thin Films”, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 2119-2123.
- [6] O. Treichel and V. Kirchoff, “The influence of pulsed magnetron sputtering on topography and crystallinity of TiO₂ films on glass”, *Surface and Coating Technology*, 123 (2000) 268-167.
- [7] E.K. Kim, M.H. Son, S.K. Min, Y.K. Han and S.S. Yom, “Growth of Highly Oriented TiO₂ Thin Films on InP(100) Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition”, *J. Cryst. Growth*, 170 (1997) 803-807.
- [8] B.E. Yoldas, “Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters”, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 1087.
- [9] K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki, S. Yamaguchi, A. Imai and Y. Iguchi, “Microstructure and Crystallization Behaviour of TiO₂ Precursor Prepared by the Sol-Gel Method Using Metal Alkoxide”, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 1617-1622.
- [10] K.D. Kumar, J. Kumar and K. Keizer, “Effect of Peptization on Densification and Phase-Transformation Behavior of Sol-Gel Derived Nanostructured Titania”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 **5** (1994) 1396-1400
- [11] B. O’Reagan, M. Graetzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [12] M.K. Nazarruddin, A. Kay, I. Podicio, R. Humphrey-baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
- [13] *J. Phys. Chem. C. Titania Particle Size Effect on the Overall Performance of Dye-Sensitized Solar Cells*, 2007; 111(17); 6296-6302.



圖一、(a) 鍍膜液 A、(b) 鍍膜液 B、(c) 鍍膜液 C



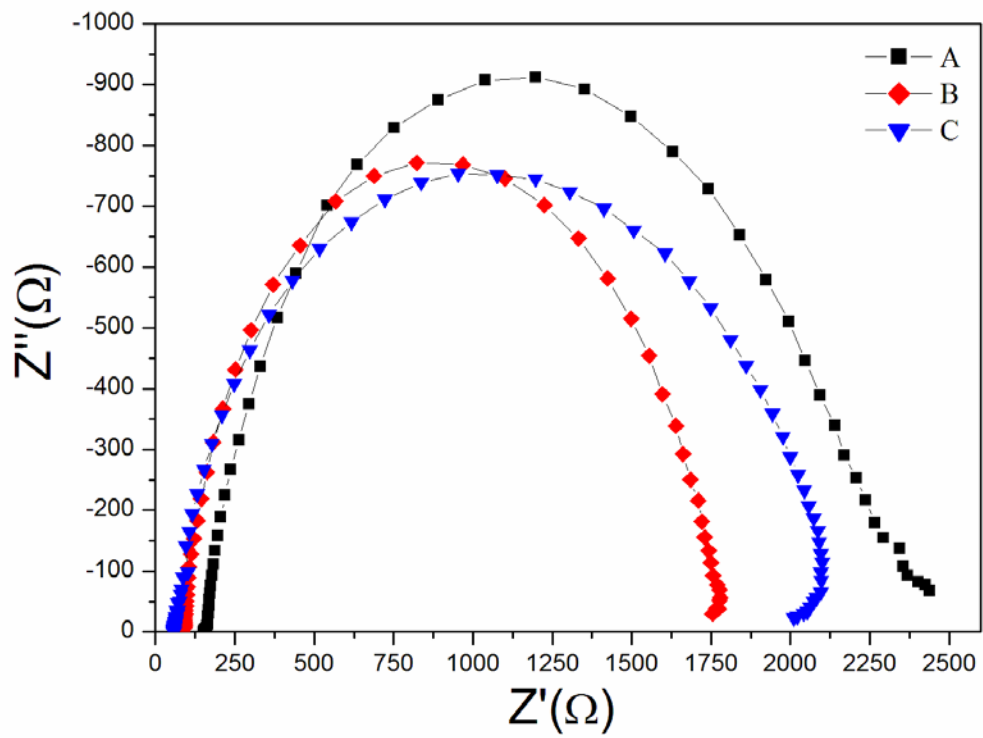
圖二、不同濃縮比例之鍍膜液之染料吸附量比較圖



圖三、不同濃縮比例之鍍膜液 A、B、C 之 I-Vcurve 比較圖

表一、不同濃縮比例之鍍膜液 A、B、C 之 I-Vcurve 數據比較

	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF%	η , %
鍍膜液 A	0.60	4.07	54.0	1.32
鍍膜液 B	0.57	3.54	55.1	1.13
鍍膜液 C	0.31	7.69	42.6	1.98



圖五、不同濃縮比例之鍍膜液 A、B、C 之 EIS 阻抗分析比較圖

表二、不同濃縮比例之鍍膜液 A、B、C 之 EIS 阻抗分析數據比較

	R1	R2	R3
鍍膜液 A	37.01	171.4	171.6
鍍膜液 B	23.26	154.8	153.1
鍍膜液 C	11.83	171.9	171.1