

以奈米 TiO₂ 製作色素增感型太陽電池工作電極之初步探討

姚品全 王立民 姜穎宏 何浩千 陳禹誠

大葉大學電機工程學系

彰化縣大村鄉山腳路 112 號

摘要

本研究以奈米 TiO₂ 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。研究結果發現：以 Porphyrin 為敏化染料的色素增感型太陽電池，經由適當製程調控，整體的最佳值 $V_{OC}=0.53$ V, $J_{SC}=5.81$ mA/cm², FF=0.34, 光電轉換效率為 0.39% (實驗室自製光源，未經濾光與強度調整)。Co-adsorbent (deoxycholic acid, DCA) 的添加，會影響太陽光的吸收。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大小與太陽電池之填充因子 (fill factor, FF) 高度相關，本系統的低光電轉換效率，主要來自低填充因子。由 TiO₂ 工作電極表面結構研究發現：旋塗法較刮刀法更容易控制膜厚與表面孔隙度等特性。以簡單的光生載子擴散模式，推估載子可能穿越的 TiO₂ 膜厚為 10 μ m，與膜厚對光電流之影響實驗所得結果相符。此外，由添加 PEG 以調整 TiO₂ 工作電極孔隙度之研究發現：添加 PEG 可增加 TiO₂ 工作電極表面積，當 PEG 添加量為 20% 時 (相對於 TiO₂ 重量)，TiO₂ 工作電極有最大 BET 表面積 48.2 m²/g。PEG 的添加對 DSSC 光電效率影響最大的是短路電流。當 PEG 添加量為 30% 時，得到最大 J_{SC} 值 3.91 mA/cm²。此一結果與 BET 表面積增加趨勢大致吻合。此外 PEG 添加量與開路電壓， V_{OC} 的關聯較不明顯，可能原因是添加 PEG 後，略微改變 TiO₂ 的表面狀態，但是受到各種製程中不理想因素之掩蓋，在高 PEG 添加量時，與 V_{OC} 的關聯，呈現不規則的變化趨勢。填充因子與 PEG 添加量之關聯，隨 PEG 添加量增加而呈現逐漸下降之趨勢。綜合本研究結果可知，以吡咯紫質 (Porphyrin) 系列花青素染料取代目前效率最佳但是價格昂貴的 Ru-complex dye 製作色素增感型太陽電池之工作電極，經由適當製程調控，所製作的電化學太陽電池，仍然可以得到不錯的 V_{OC} 與 J_{SC} 。如何進一步提昇此系列電池的 FF 值，以達到合理的效率，仍然有許多改善空間。

關鍵詞：奈米 TiO₂，色素增感型太陽電池，吡咯紫質，孔隙度

Nanocrystalline TiO₂ for Porphyrin-Sensitized Solar Cells: A Preliminary Study

PIN-CHUAN YAO, LI-MING WANG, ERIC CHIANG, KEVIN HO and YU-CHENG CHEN

Department of Electrical Engineering, Da-Yeh University

No. 112, Shanjiiao Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.



ABSTRACT

In this study, porphyrin-sensitized nanocrystalline TiO_2 was used as the working electrode (photo-anode) for dye-sensitized solar cells (DSSC). The key process parameters in fabricating high-efficiency DSSC, including the deposition of wide band-gap thin semiconductor films, were investigated as preliminary tests for further detailed study later. The results indicate that the best cell performances were $V_{OC}=0.53$ V, $J_{SC}=5.81$ mA/cm², and FF=0.34 with a solar energy conversion efficiency of 0.39% (in laboratory conditions). The addition of a co-adsorbent shifted the absorption spectrum of the sensitizer. The dark-current diode analysis revealed that the series resistance (R_s) for the equivalent circuit of solar cells was closely related to the filled factor (FF). In this case, the low conversion efficiency was a result of the very low FF value. Moreover, the morphology of TiO_2 films revealed that spin-coated films have better quality with uniform thickness compared to those coated by the doctor-blade process. When analyzing the transport behavior of photo-generated carriers by a simple diffusion model, the anticipated diffusion length of the photo-injected electrons lies within 10 μm , being in accordance with our experimental results. To control the porosity of a TiO_2 working electrode, poly(ethylene glycol) was introduced. As the amount of PEG was increased, the BET surface area of the thin TiO_2 films also increased. The TiO_2 working electrode reached a maximum BET surface area of 48.2 m²/g as the added PEG content reached 20%. After the amount of PEG was increased to 30%, the BET surface area declined to 44.6 m²/g while the maximum J_{SC} (3.91 mA/cm²) was being obtained. The normalized surface-area-to-photocurrent ratio indicated that the result was approximately consistent with the increase in the trend of the BET surface area. Consequently, it was revealed that one of the governing factors for photo-injected electron transport is the surface area of thin TiO_2 films. In contrast to the relationship between BET and J_{SC} , the relationship between BET and V_{OC} was oblique because the change in surface states for nanocrystalline TiO_2 was compensated by other non-ideal factors such as impurities in the entire cell and hydrocarbon residues after calcinations. Furthermore, the DSSC fill factor in this study was quite low compared to other published results of studies using Ru-complex dyes. Therefore, working porphyrin-sensitized nanocrystalline TiO_2 electrodes show a satisfactory high J_{SC} of 5.81 mA/cm² at $V_{OC}=0.53$ volt, and FF=0.34. The low FF in this study still needs research toward further improvement.

Key Words: TiO_2 , dye-sensitized solar cells, porphyrin

一、前言

以染料分子敏化 (sensitized) 寬能隙半導體 (ZnO 、 TiO_2 等), 製作電化學太陽電池 (photo-electrochemical solar cells, PEC), 此種元件結構之發展由來已久, 稱為「色素增感型太陽電池」(dye-sensitized solar cell, DSSC)。由於染料分子之量子轉換效率 (quantum yield) 與穩定性不佳, 以致效率不佳。1991 年 Michel Gratzel 等人, 提出了一種改良式的結構, 使用奈米晶粒組成之寬能隙半導體工作電極以及特殊 Ru-complex 敏化染料, 可以大幅提升 DSSC 的光電轉換效率 [15]。此新元件結構主要關鍵點有二: (1) 使用多孔性奈米晶工作電極, 與傳統燒結的緻密性電極相較, 比表面積增大

約 2000 倍, 可以有效利用太陽光能。(2) 新穎敏化染料, bipyridyl complex of ruthenium (II) 具有極佳的光激發電子效率、寬廣的吸收頻帶, 由可見光區延伸至近紅外光區 (750 nm), 入射太陽為 AM1.5 時所量得的總光譜吸收率高達 46%, 亦即能隙高於 550 nm 以上的光子被此染料完全吸收。同時染料與工作電極表面, 形成共價鍵, 提升傳遞速率同時降低光電子傳輸的阻力。由於 DSSC 的製作無需使用昂貴的半導體製程與無塵室設備, 因而成本遠較傳統固態太陽電池低廉, 同時使用更環保的原料、容易製作低成本大面積元件等眾多優點, 使產業界與學術界紛紛投入相關領域的研究。主題包括相關元件的載子複合/傳輸機制等光電化學



基礎研究、各種新穎材料（奈米工作電極、敏化染料、氧化還原對、對電極）等、製程放大與電池壽命、可靠性分析等 [6]。

目前最佳的敏化染料分子為 cis-dithiocyanatobis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) 系列，鈦 (ruthenium) 屬於週期表第 VIII B 族的貴金屬元素，也因此用於 DSSC 的 Ru-comple dye 價格十分昂貴。學術界有許多替代染料分子的研究，例如使用天然色素分子 (chlorophyll derivatives) 與吡咯紫質 (porphyrins) 等。吡咯紫質 (porphyrin) 化學名 Tetrakis (4-carboxyphenyl) porphine (TCPP)，是由 4 個吡咯環 (pyrrole) 連成一個大環，而環中央可與鎂、鋅、氫等離子配位錯合。吡咯紫質類分子是葉綠素 (環中央與鎂離子錯合) 與血紅素 (環中央與鐵離子錯合) 的主要成分，對於可見光有良好吸收，其吸收光譜有兩個峰值：400~450 nm region (soret band) 以及 500~700 nm region (Q-bands) [4]，使用吡咯紫質類分子為 DSSC 染料分子系統，目前文獻記載最佳光電效率為 3% (AM 1.5)，雖然與 Ru-complex 系列的 N3 與 black dye 相差甚遠，但由於價格低廉又環保，本身仍有改進空間，同時作為初步研究時的一種入門材料 (圖 1)。

DSSC 的結構中，寬能隙半導體工作電極的製備非常關鍵，各項製程變因包括：晶相與晶粒大小、電極比表面積與孔隙度分佈、燒結狀況與 ITO 界面接合情況等，攸關 DSSC 元件的光電轉換效率。本研究將針對寬能隙半導體工作電極的製備進行探討，以了解各項製備參數如何影響電極結構、形態與光電轉換效率，作為爾後相關研究的基礎。

二、實驗方法

DSSC 元件製作、封裝與光電量測系統簡述如下：

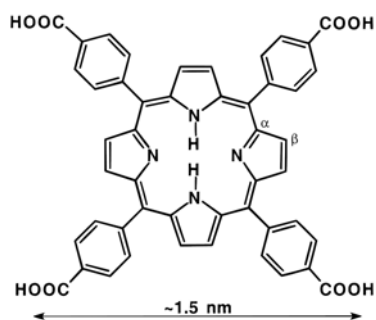


圖 1. 本研究使用染料分子 TCPP 的化學結構式 [4]

(1) TiO₂ 工作電極製備：首先清潔 ITO (indium-doped tin oxides) 導電玻璃基板，ITO 上的雜質附著，會影響元件性能，因此在進行 TiO₂ 薄膜塗布前，必須仔細清潔。工作電極製備方法參考文獻記載 [12]，秤約 3g 之 Degussa P25 置於研鉢中，加入 0.1ml 2,4-pentanedione 溶液及 5ml 去離子水 (有些樣品加入數滴界面活性劑 Triton X-100)，進行研磨。反覆研磨直到獲得膏狀之膠體懸浮。ITO 導電面之片電阻約為 20~30 Ω/square。以滴管加入數滴 TiO₂ 膠體，置入旋轉塗佈機 (spin coater)，設定轉速與時間塗佈，再置入烘箱 (80°C/10 分鐘) 烘乾，並測量厚度。為了達到一定厚度，需反覆以上動作多次。完成後小心移除膠帶，避免刮傷破壞 TiO₂ 塗膜。將樣品置入高溫爐在 450°C 燒結。上述 TiO₂ 溶膠溶液中可適度添加 polyethylene glycol (PEG, MW=6000) 以調整 TiO₂ 塗膜的孔隙特性。

(2) 染料浸泡：將此工作電極浸泡於染料溶液中並置入烘箱乾燥 (80°C/4 小時)。染料系統為吡咯紫質系列的 TCPP (1mM)，同時添加 2 mM Deoxycholic acid (DCA)，目的是增加染料分子於 TiO₂ 表面的分散，防止染料分子團聚，同時減少光電極的逆向電子回授 (back-electron transfer) [9]。TCPP 可溶於無水酒精，浸泡後，溫和地以水輕輕沖洗 TiO₂ 膜，以移除未化學鍵結之染料分子，再以乙醇溫和沖洗。

(3) 媒子 (mediator) 與對電極 (counter electrode) 製備：媒子在 PEC 扮演重要腳色，簡言之是對電極與氧化態染料分子間的 charge shuttle。最常使用的媒子是 I⁻/I₃⁻ 系統。不同溶劑中 I⁻/I₃⁻ 的擴散 (質傳) 速率不同，依次為水、acetonitrile、dimethyl sulfoxide (DMSO)、dimethyl formamide (DMF) 以及 propylene carbonate (PC)。水溶劑系統因為腐蝕性大，較少使用，除了 PC 以外，均具毒性，本實驗因而使用 PC 為溶劑，KI/I₂ 為媒子，濃度固定為 0.3M KI/0.03M I₂。

透明 ITO 玻璃基板是一種不可或缺的 DSSC 對電極材料，尤其是大面積元件。它可以減少氧化還原偶於反應過程中的質傳損失，然而完全無任何處理的 ITO 基板，上述氧化還原對的反應卻是非常的慢 [16]，為了加速反應以提升電池效率，因而必須使用電極觸媒。目前催化 I⁻/I₃⁻ 氧化還原對 (redox couple) 的最佳的催化劑是白金 (Pt)，其製作方式包括熱蒸鍍、電鍍與各種濕式塗布技術等。不同的製備



方法與負載量(膜厚)，對催化活性影響很大。其中熱蒸鍍因為製備的鍍膜品質與活性良好，廣用於 DSSC 對電極製作 [5]。本研究以熱蒸鍍法製備白金薄膜，初步測試厚度以 10nm 效果最佳。

- (4) 電解液注入及 DSSC 封裝：先利用 3M 高溫膠帶定義一 L 形範圍，將其放在工作電極的四方區域的左上及右下角，此 L 形目的可幫助我們封裝電池，且可留出兩個小孔供我們注入電解液。把兩電極有鍍膜之面互相貼合組裝，適當交錯，使分別未鍍上 TiO₂ 及對電極之邊可延伸出來。再用燕尾夾固定住。置入烘箱 (80°C/10 分鐘) 即完成封裝。以微量滴管沿兩電極間之一邊緣加入少許電解液，毛細作用會使電解液浸擴至兩電極間，即完成 DSSC 元件製作與封裝。
- (5) 太陽電池光電特性 (I-V) 量測：入射光源是 500W 鹵素燈，置於 DSSC 的下方 5 公分處，經光功率計 (power meter) 量得之單位面積照光功率值為 263 mW/cm²。使用半導體數分析儀 (HP 4155A) 測量 I-V 電性，設定電壓範圍 -1~+1 Volt, 2.5mV/step。
- (6) SEM 分析使用本校 Hitachi S-3000N 掃描式電子顯微鏡，BET 表面積分析委託財團法人工研院材化所進行。

三、結果與討論

(一) TCPP 染料分子可見光吸收光譜

TCPP 含有數個未飽和雙鍵 C=C, C=N 的分子鏈，因而吸收可見光能量，進行 $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ 等電子態轉換 (electronic transition)，使分子呈現綠黃色，此類分子稱為發色團 (chromophore)。本研究以 TCPP (1mM)，同時添加 2mM Deoxycholic acid (DCA) 酒精溶液，觀察其可見光吸收光譜，結果如圖 2 所示。與 Cherian 與 Wamser [4] 單獨 TCPP (1mM) 酒精溶液之可見光吸收光譜相比較發現：添加 DCA 後，增加 602 與 641 nm 兩支吸收峰，而原屬於 TCPP 的 515, 547, 568 nm 等三支吸收峰變成平緩的寬吸收帶，主要由於同時加上 DCA 的分子結構所造成的吸收帶影響所致。

(二) TiO₂ 工作電極製程探討：太陽電池 I-V 特性

TiO₂ 孔隙特性攸關 DSSC 光電轉換效率，研究初期，TiO₂ 膜厚 (thickness) 與孔隙度兩者沒有適當配合，或是燒結沒有做好，則 TiO₂ 與透明導電玻璃基板間之界面電阻太高，得到的開路電壓 (V_{OC}) 與短路電流 (I_{SC}) 分別只有

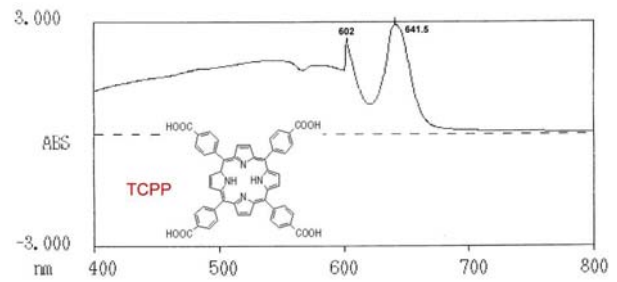


圖 2. TCPP 染料可見光吸收光譜

452 mV 以及 0.5 mA 左右，與文獻中相似系統之電性差異甚大。經由不斷改進後，目前最佳的 V_{OC}=0.550 mV, J_{SC}=6 mA/cm² 以上 (使用相同的組成與製程條件下)。一個典型的 DSSC 光電轉換效率量測結果如圖 3 所示。此一結果顯示良好 DSSC 元件的製作關鍵之一在工作電極材料的掌控上。這些技術包括：膜厚調整，中孔性薄膜 (mesoporous film) 孔隙度控制，燒結等。這些步驟影響 TiO₂ 晶相結構、形貌與表面特性進而影響與染料分子的鍵結，對光生電子 (photo-generated electrons) 的注入與傳導影響甚大。

由眾多研究結果發現：即使具有很高的 I_{SC} (代表元件各部份，參數配合佳，製作良好)，其填充因子 (FF) 仍然難以突破 0.45。由 single junction 矽晶太陽電池的 FF 一般可達 0.75 以上，可知本研究製備之 DSSC 的非理想性因素，阻礙了光電轉換。

理想之太陽電池 I-V 特性 (dark current)，在適當的正向偏壓時，呈現很大的整流比 (rectification ratio, I_{forward bias}/I_{reverse bias})，其 I-V 特性符合 Shockley diode Equation：

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(U - IR_s)}{nk_B T} \right] - 1 \right\} + \frac{U - IR_s}{R_{sh}} \quad (1)$$

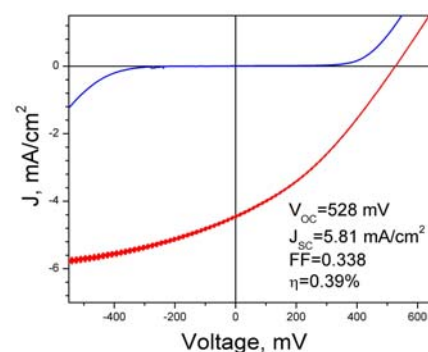


圖 3. 典型 DSSC 之 I-V 電性分析，TCPP=3 mM



其中 I_0 , n , k_B , R_s , R_{sh} 分別是 reverse saturation current, diode quality factor, Boltzman's constant, series resistance, shunt resistance。

仔細分析式(1)發現：對於理想太陽電池而言， R_{sh} (並聯電阻，亦稱分路電阻) 趨近於無限大。一般實驗室製備的有機太陽電池，受限於製程設備與材料純度，往往使串聯電阻 R_s 過大，也是從事太陽電池研究時首要克服的瓶頸 [7]。如欲探討 R_s 的影響，首要任務是找出 R_{sh} 可以忽視的電性區域。對於組裝良好的 DSSC 元件而言， $(U-IR_s)/R_{sh}$ 趨近於零，(1) 之 I-V 特性曲線可以下式簡化為：

$$I \cong I_0 \exp\left[\frac{q(U-IR_s)}{nk_B T}\right] \quad (2)$$

分析(2)式可以發現：如果串聯電阻 R_s 太大，則 $\ln I$ 對 U 作圖，所得的直線區將局限於 $k_B T/q < U < IR_s$ 此一非常狹窄的範圍內。實務上，以此作為線性迴歸所求得之各項參數誤差會很大。另一使用限制是 diode quality factor, n 如果太大，同樣會使此式之應用產生更大實驗誤差 [3]。Antohe 氏提出一種可以避開此兩種誤差的簡易方法：將(2)式重組，定義一個新的參數，稱為界面電阻 (junction resistance, R_0)，使得：

$$R_0 = \frac{dU}{dI} = R_s + \frac{1}{\beta I} \quad (3)$$

其中 $\beta = q/nk_B T$ 。如果以 R_0 vs $1/I$ 作圖，可以在較高正向偏壓的區域 (以本研究 DSSC 系統而言，一般在 P_{max} 附近約 ± 0.2 V 的區域) 得到直線的關係，其截距等於串聯電阻 R_s ，diode quality factor, n 等於(3)式斜率除以 thermal voltage, 0.0259 eV。

圖 4 是以上述理論推算而得結果，使用 DSSC 元件同圖 3。 R_0 對 $1/I$ 作圖，得到理想因子 $n=11.0$ 與串聯電阻 $R_s=1.17$ k Ω 。此一數值與本研究群製備之有機太陽電池相比 [1]，串聯電阻只為有機 p-n 太陽電池的 1/3，不過理想因子為其 4-5 倍之多，代表元件具有較高的 photoconductivity，但是薄膜品質不如有機太陽電池 (氣相蒸鍍)。

(三) TiO₂ 工作電極製程探討：薄膜表面特性

理想的 DSSC 工作電極表面具有中孔性 (mesoporous) 孔洞結構與一致的膜厚，以旋塗法依照上述實驗方法所製備 TiO₂ 工作電極表面形貌 (圖 5)，顯示本研究對於 TiO₂ 膜厚

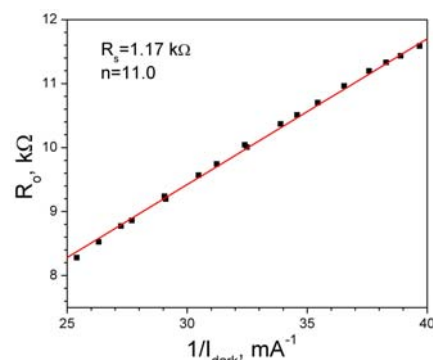


圖 4. DSSC 元件暗電流分析，元件同圖 5

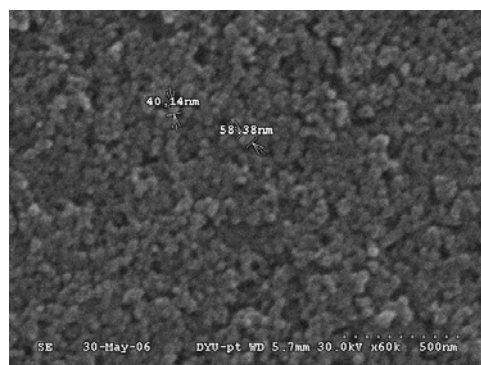


圖 5. TiO₂ 工作電極孔洞特性

與孔隙度的良好控制。TiO₂ 粒徑分布均一 (40~50 nm)，膜厚一致 (誤差 <5%)。有其他研究使用刮刀法 (doctor blade) 塗佈 TiO₂ 薄膜，此法缺點是較難控制薄膜厚度，然而工作電極膜厚與其光電轉換特性高度相依，因此並非理想的 DSSC 工作電極成膜方式。

(四) TiO₂ 工作電極製程探討：膜厚控制

載子在半導體中的傳輸，主要有兩種機制：漂移 (drift) 與擴散 (diffusion)。對於 TiO₂ 工作電極而言，光生電子的傳輸途徑，一般學者認為主要經由擴散機制 [6, 12]。在奈米 n-type TiO₂ 與電解質 (electrolyte) 界面間，由與載子 (電子) 的流動所形成的 p-type 空乏區 (depletion region) 所建立電場，被周圍吸附之電解質陽離子所形成的 Helmholtz plane 所建立的方向相反電場所屏蔽 (screened)，因此漂移電流 (主要由空乏區內建電場所驅使) 可被忽略 [11]。

電子於半導體內的擴散機制，一般以兩種傳輸模式加以描述：(1) trapping/detrapping model：此時電子的傳輸是由多重的 trapping 與 detrapping 交互發生所控制，(2) trap-controlled hopping model：此時電子的傳輸是由定



域化能態 (localized states) 的光子輔助穿隧現象 (photo-assisted tunneling) 所宰制 [13]。一般而言, trap-controlled hopping 現象主要發生在低溫環境或高參雜材料系統。

由以上討論可知:工作電極之膜厚對於光生電子的傳輸至為關鍵。如果同時知道電子的生命期 (lifetime, τ_n) 以及於 TiO_2 內的擴散係數 D_n , 則可以依據以下公式推算電子於薄膜內的擴散路徑 (diffusion length, L_n):

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (4)$$

假設光生電子之生命期, $\tau_n = 2 \times 10^{-2}$ sec, 電子於 TiO_2 內的擴散係數 $D_n = 5 \times 10^{-5}$ cm^2/s , 由此我們可以概略估計理論電子於 DSSC 工作電極內的擴散路徑 (L_n) 約為 10 μm [8]。

本研究以旋塗次數控制 TiO_2 的膜厚, 並以 SEM 圖直接測量厚度 (圖 6)。結果顯示實際 TiO_2 的膜厚與旋塗次數成正比, 旋塗第一層時, 膜厚為 4.2 μm , 之後每旋塗一層, 膜厚增加率為 3.5 $\mu\text{m}/\text{layer}$ 。

不同膜厚 TiO_2 工作電極具有不同之光電轉換特性如圖 7 (TCPP=1 mM, DCA=3 mM, 0.3 M KI/0.06 M I_2), 其中最明顯的是短路電流大小隨膜厚增加的變化。在膜厚等於 13 μm (旋塗 4 層) 時, 得到最大短路光電流密度 2.46 mA/cm^2 與相關文獻 (不同染料與電解質) 所得到結果近似。代表光電流確電子於 TiO_2 薄膜間的擴散傳遞有關, 工作電極膜厚過大, 增加光激電子的傳遞阻力, 同時增加其復合 (recombination) 與被界面陷阱 (trap) 捕捉的機會, 因而致使光電流逐漸隨膜厚增加而變小。然而膜厚未超過此一臨限值時, 膜厚增加代表整體元件受光面積增加, 敏化染料以激發光電子的機率因而隨機會膜厚增加而增加。另一特點是

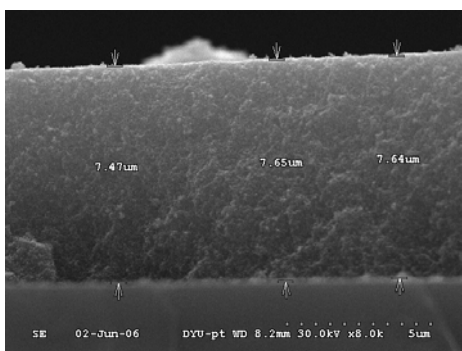


圖 6. TiO_2 工作電極 SEM 剖面圖

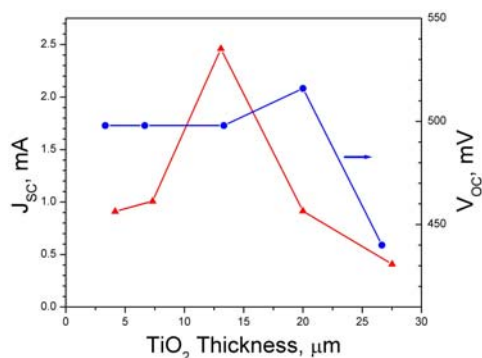


圖 7. 旋塗法塗佈厚度對 DSSC 元件特性之影響

開路電壓與 TiO_2 膜厚的關連, 最初旋塗 6 層以內時, V_{oc} 大致保持一致, 唯有膜厚超果 20 μm 時, V_{oc} 明顯下降, 可能的原因為工作電極電子回授 (back electron transfer) 以及載子復合均因膜厚增加而大幅增加所致, 其中也包括 I_2/I_3^- 氧化還原對因為擴散限制所進行的逆向反應 [2]。

(五) TiO_2 工作電極製程探討: 孔隙度調整

改變 TiO_2 孔隙結構, 將改變奈米 TiO_2 晶粒彼此的連結狀態, 微觀來看, 每一個奈米 TiO_2 晶粒周圍的其他奈米晶粒數目因此改變。孔隙度增加, 工作電極整體的孔隙數目, 相同奈米 TiO_2 晶粒數目分布在更大面積上, 我們可以想像: 在 3D 結構的 TiO_2 網路通道上, 電子任意在其中奔馳, 最後到達導電玻璃面時, 需多花時間走更長的路徑, 根據 trapping/detrapping model, 因此需經歷更多次的 trapping/detrapping 過程。另一方面, 孔隙度增加, 將加速電解質媒子 (mediator) 滲透二氧化鈦多孔膜的速率, 有利於與染料分子 (dye^+) 間之氧化-還原反應的進行, 進而影響 DSSC 的光伏 (photovoltaic) 響應。

文獻中最常看到調整 TiO_2 孔隙度的方法是在 TiO_2 paste 中添加 poly ethylene glycol (PEG)。DSSC 系統 TiO_2 孔隙度一般介於 50~65% [10]。有鑑於此, 本研究首先以 PEG 調整 TiO_2 孔隙度, 以每批次 3 克 P25 TiO_2 為基礎, 分別添加 0~1.5g 的 PEG, 製作 7 種不同的樣品, 探討不同 PEG 添加量對 TiO_2 表面積與孔隙度之影響, 並研究此一參數與 DSSC 光電轉換效率之關連性。結果如圖 8 所示。

PEG 的添加, 影響最大的因素是短路電流, 代表太陽電池在短路 (無負載) 的情況下的最大光生電流。由圖 8 結果可知短路電流與 PEG 的添加量之間, 存在一最大值 ($J_{sc} = 4.28 \text{ mA}/\text{cm}^2$, PEG=0.5g)。此外 PEG 添加量與開路



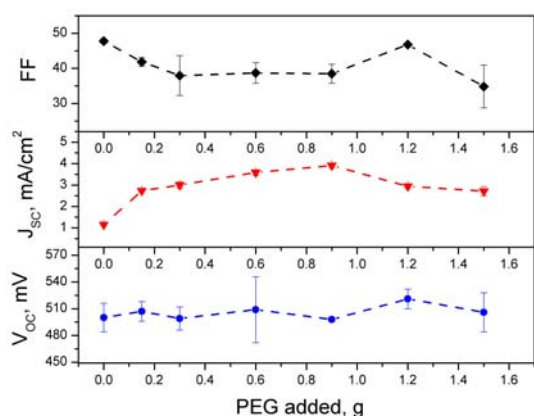


圖 8. 不同 PEG 添加量對 DSSC 光電轉換效率之影響

電壓, V_{oc} 的關聯較不明顯。 V_{oc} 的大小與 TiO_2 的平衡費米能階 (fermi level, E_F) 及媒子的平衡電位有關, 同時受到界面間載子傳輸速率與陷阱密度 (trap density) 與捕捉機率大小而有所增減。 PEG 的添加, 略微改變 TiO_2 的表面狀態, 因此推論對 V_{oc} 有些微的影響。 但是受到各種製程中不理想因素之掩蓋, 在高 PEG 添加量時, V_{oc} 呈現不規則的變化趨勢, 在添加 PEG 量 1.2 克時有最高值 (520 mV), 但是隨後又下降到最低添加量時的水準。 此外, 填充因子 (fill factor, FF) 與 PEG 添加量之關聯也與短路電流的變化趨勢不同, 而呈現隨 PEG 添加量增加而逐漸下降之趨勢。 填充因子反應了 DSSC 元件中的不可逆性因素, 尤其與對電極催化媒子的氧化還原反應性有關 [14, 16]。 良好的白金對電極, 當照光後的電池外部阻抗 (負載) 持續增加時, 呈現電流緩慢減少的趨勢。 反之, 如果白金對電極活性太差或表面白金被毒化及逐漸脫落等, 都會造成填充因子的劣化。 本研究製備之 DSSC 元件, 其填充因子小於 45%, 與目前最佳 DSSC 所測得數值 (75%) 還有一段差距, 需設法加以克服。

為了進一步了解添加 PEG 對於 TiO_2 工作電極表面孔隙結構之影響, 我們分析上述 TiO_2 奈米粉體的 BET 表面積, 與相對應之 DSSC 元件光電流比較, 結果如圖 9 所示, 其中 PEG 添加量計算是以 TiO_2 重量為基準所推算。

圖 9 中 PEG 添加量為 10% 時, BET 表面積偏低, 有可能是實驗或是取樣與分析時之誤差, 其餘的數據結果顯示微量添加 PEG 有助於增加工作電極表面積, 以添加 20% PEG 時, BET 表面積最大 (48.2 g/m^2)。 以正規化 (normalized) 的 J_{sc} 對 PEG 添加量作圖發現兩者並非呈現完全一致之變化趨勢, 但仍可看出添加 PEG 有助於 J_{sc} 提升, 有此可知除了

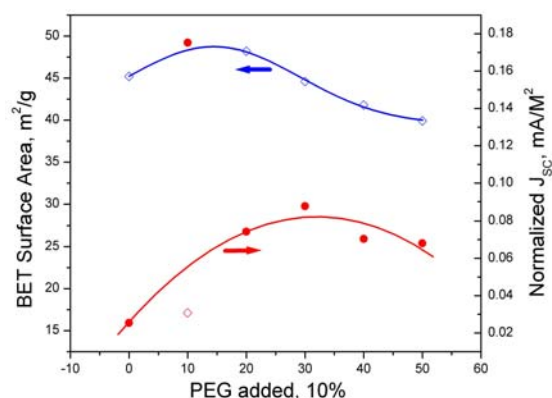


圖 9. 添加 PEG 對 BET 表面積與光電流之影響

BET 面積變化以外, 尚需考慮其他因素, 例如孔隙結構等。 此點與若干文獻中之結果吻合 [8]。

四、結論

奈米孔隙的 TiO_2 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 DSSC 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_2 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。 本研究以奈米 TiO_2 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, 結果發現: 以 Porphyrin 為敏化染料的色素增感型太陽電池, 經由適當製程調控, 整體的最佳值 $V_{oc}=0.53 \text{ V}$, $J_{sc}=5.81 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0.34$, 光電轉換效率為 0.39% (實驗室自製光源, 未經濾光與強度調整)。 Co-adsorbent (Deoxycholic acid, DCA) 的添加, 會影響太陽光的吸收。 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大小與太陽電池之填充因子高度相關, 本系統的低光電轉換效率, 主要來自低填充因子。 由 TiO_2 工作電極表面結構研究發現: 以簡單的光生載子擴散模式, 推估載子可能穿越的 TiO_2 膜厚為 $10 \text{ }\mu\text{m}$, 與膜厚對光電流之影響實驗所得結果相符。 此外, 由添加 PEG 以調整 TiO_2 工作電極孔隙度之研究發現: 添加 PEG 可增加 TiO_2 工作電極表面積, 當 PEG 添加量為 20% 時 (相對於 TiO_2 重量), TiO_2 工作電極有最大 BET 表面積 $48.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。 PEG 的添加對 DSSC 光電效率影



響最大的是短路電流。當 PEG 添加量為 30% 時，得到 J_{SC} 最大值 3.91 mA/cm^2 。此外 PEG 添加量與開路電壓， V_{OC} 的關聯較不明顯，可能原因是添加 PEG 後，略微改變 TiO_2 的表面狀態，但是受到各種製程中不理想因素之掩蓋，在高 PEG 添加量時，與 V_{OC} 的關聯，呈現不規則的變化趨勢。此外，填充因子隨 PEG 添加量增加而呈現逐漸下降之趨勢。綜合本研究結果可知，以 Porphyrin 系列花青素染料取代目前效率最佳但是價格昂貴的 Ru-complex dye 製作色素增感型太陽電池之工作電極，經由適當製程調控，所製作的電化學太陽電池，仍然可以得到不錯的 V_{OC} 與 J_{SC} 。如何進一步提昇此系列電池的 FF 值，以達到合理的轉換效率，仍然有許多改善空間。

參考文獻

1. 沈師宇 (民 94)，CuPC-C₆₀ 有機光電元件之製作與特性研究，大葉大學電機工程學系碩士班碩士論文。
2. Agrell, H. G. (2003) *Interactions in Dye-sensitized Solar Cells*, PhD Dissertation, Uppsala University, Uppsala, Sweden.
3. Antohe, S., L. Ion, N. Tomozeiu, T. Stoica and 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, 207-216
4. Cherian, S. and C. C. Wamser (2000) Adsorption and Photoactivity of Tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO_2 . *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 3624-3629.
5. Fang, X., T. Ma, G. Guan, M. Akiyama and E. Abe (2004) Performances characteristics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with Pt films of different thickness. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 179-182.
6. Gratzel, M. (2001) Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414, 338-344.
7. Green, M. A. (1992) *Solar Cells, Operating Principles, Technology and System Applications*, 1st Ed., 92-98. Prentice-Hall, N.J.
8. Huang, C. Y., Y. C. Hsu, J. G. Chen, V. Suryanarayanan, K. M. Lee and K. C. Ho (2006) The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO_2 film on the performance of a dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2391-2397.
9. Kay, A. and M. Gratzel (1993) Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO_2 solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 6272-6277.
10. Lagemaat, J., K. D. Benkstein and A. J. Frank (2001) Relation between particle coordination number and porosity in nanoparticle films: Implications to dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry*, 105, 12433-12436.
11. Liang, L., S. Dai, L. Hu, F. Kong, W. Xu and K. Wang (2006) Porosity effects on electron transport in TiO_2 films and its application to dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 12404-12409.
12. Nazeeruddin, M. K., A. Kay, R. H-B. Rodicio, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel (1993) Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO_2 electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 6382-6390.
13. Nelson, J., S. A. Haquem, D. R. Klug and J. R. Durrant (2001) Trap-limited recombination in dye-sensitized nanocrystalline metal oxide electrodes. *Physical Review B*, 63, 205321-1-205321-9.
14. Olsen, E., G. Hagen and S. E. Lindquist (2000) Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI_2 . *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62, 265-273.
15. Oregan, B. and M. Gratzel (1991) A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 353, 737-740.
16. Papageorgiou, N., W. F. Maier and M. Gratzel (1997) An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 876-884.

收件：96.04.12 修正：96.06.22 接受：96.07.30

