

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 利用奈米二氧化鈦製作光電化學式太陽電池

### Fabrication of Photoelectrochemical Solar Cells Using Nano-Sized TiO<sub>2</sub>

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-007

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：何國川 國立台灣大學化學工程所

#### 一、中文摘要

本研究是以二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>) 奈米薄膜為光電極，組裝成再生式固態太陽電池並進行其表現分析與探討。以二氧化鈦薄膜吸附光敏染料分子後，與具有高電位之氧化還原物質六氰鐵化銻 (InFe(CN)<sub>6</sub>，簡稱為 InHCF)，組成光電化學式太陽電池，配合導離高分子電解質，於可見光照射下，進行電位測試並量測其放電特性。

**關鍵詞：**二氧化鈦、光敏化、太陽電池

#### Abstract

This study is about systematic exploration on the regenerative solid-state photoelectrochemical solar cell based on TiO<sub>2</sub> films. Dye molecules were adsorbed on the TiO<sub>2</sub> surface, and then assembled with InHCF films as redox couple, which has high redox potential to become a solar cell. With proper polyelectrolyte, the cell voltage response and the discharge properties of the cell under illumination in visible region were studied.

**Keywords:** Titanium dioxide, dye sensitizer, solar cell

#### 二、緣由與目的

最近在再生能源的研究方面，染料敏化高表面積二氧化鈦電極的太陽電池為一新研究方向[1]。染料敏化太陽電池相較於傳統太陽電池不僅有其製作成本低廉的優勢，在製作環境上的要求彈性較大；雖然目前尚未能擴展至高功率方面的應用，染

料敏化太陽能電池，在大面積、低電流得應用上仍有突出之處。

早期染料敏化太陽電池使用液態電解質製備元件，從而產生電解質外洩、元件封裝不易等問題，製備全固態元件為現今的發展趨勢。本研究將以二氧化鈦、六氰鐵化銻與固態導離高分子製備全固態太陽電池，進行元件光電流-電位測試，並研究元件之操作表現，包括短路電流、fill factor 以及光能轉化效率。

#### 三、研究方法

TiO<sub>2</sub> 薄膜之製備：TiO<sub>2</sub> 薄膜電極採用溶膠-凝膠法的製程。取 Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 溶液加入 135 ml 之 0.1 M 硝酸水溶液中，再以水浴法加熱混合溶液並持續攪拌 10 小時，即完成 TiO<sub>2</sub> 鍍液之製備。利用 dip-coating 方法析鍍薄膜，析鍍後放入高溫爐中加熱至 450 °C 並停留 30 分鐘後冷卻至室溫，此為完成浸鍍的程序。將製備好之 TiO<sub>2</sub> 薄膜電極含浸於染料 cis-di(thiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) 乙醇溶液中吸附，而吸附染料之 TiO<sub>2</sub> 電極以 [TiO<sub>2</sub>+dye] 來表示。

InHCF 薄膜之製備：配製含 InCl<sub>3</sub>、KCl、HCl 以及 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 之水溶液作為鍍液。以循環伏安法 (Cyclic voltammogram, CV) 配合掃瞄速率 200 mV/s，由 0.2 V 至 1.3 V (vs. Ag/AgCl(sat'd KCl)) 電鍍 InHCF 薄膜於導電玻璃上，鍍好的薄膜電極以去離子水洗淨後置於空氣中乾燥。

導離高分子 PAMPS 之製備：溶解 AMPS 單體於之 KCl 水溶液中，取交聯劑

Tetra-(ethylene glycol) diacrylate (TEGDA) 加入溶液中並攪拌。再加入的起始劑 Benzoin methyl ether (BME) 並持續攪拌。最後以 UV 光 (光強度約  $7 \text{ mW/cm}^2$ ) 進行單體聚合，將含有 KCl 之高分子 PAMPS 以 KCl-PAMPS 表示。

InHCF 薄膜之電化學特性分析：將組裝好之元件以循環伏安法進行薄膜之氧化還原電位分析。由  $0.3 \text{ V}$  至  $1.2 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl(sat'd KCl))，掃瞄速率  $10 \text{ mV/s}$ ，可由其峰電流得出 InHCF/KInHCF 之氧化還原電位。以含不同 KCl 濃度之 AMPS 單體溶液，聚合成 KCl-PAMPS 後，進行循環伏安法分析 KCl 濃度對於薄膜氧化還原電位的影響。

元件組裝：將 InHCF 電極以  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  的面積浸入含飽和 KCl 之 AMPS 單體溶液中後取出，以 UV 光聚合後，以 [K-PAMPS+InHCF] 表示，再與吸附染料分子之  $\text{TiO}_2$  薄膜電極組成元件。組好之元件四周以 Torr seal 封合後即完成元件組裝。元件可以 TO/[ $\text{TiO}_2$ +dye]/[K-PAMPS+InHCF]/TO 的形式來表示。

太陽電池元件光電化學測試：

- (一) 開環電位量測：將組裝好之元件置於可見光光束中，元件照射時間由擋光板控制，測量光電池於照光與不照光時開環電位的變化。可見光系統由 Hg-Xe 燈 (ORIEL, model # 6293) 配合透鏡組合，可見光之光強度由 Si 偵測器 (ORIEL, model # 70282) 量測，約  $20 \text{ mW/cm}^2$ 。
- (二) 光電流-電位特徵曲線：將組裝好之元件置於可見光光束中，以掃瞄速率  $5 \text{ mV/s}$ ，由開環電位之電位值掃瞄至  $0 \text{ V}$ ，可得到元件之操作表現，包括短路電流、fill factor 以及光能轉化效率。

#### 四、研究成果

InHCF 薄膜之電化學行為：InHCF 在太陽電池作為陰極材料，藉由陽離子 (如  $\text{H}^+$ 、 $\text{K}^+$ ) 與電子同時嵌入，進行還原反應[2,3]



以循環伏安法對 InHCF 薄膜進行氧化還原電位分析，對不同 KCl 濃度之 KCl-PAMPS 電解質，可以得到 Fig. 1 之循環伏安圖形。氧化還原電位可由兩個峰電流之電位值的平均求得，當電解質 KCl 濃度增加，反應電位往正電位偏移，即由  $0.7 \text{ V}$  至  $0.8 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl(sat'd KCl))，電位的偏移可由涅斯特方程式 (Nernst equation) 對於(1)式反應方程式解釋，如(2)式：

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{K}^+] \quad (2)$$

其中  $E^0$  為 formal potential，為標準氧化電位與反應物質濃度之修正項，此值大致上不隨反應物濃度而變，所以還原電位  $E$  隨鉀濃度 ( $[\text{K}^+]$ ) 增加而往正電位偏移。若將還原電位換算成與標準氫電極 (Normal hydrogen electrode, NHE)，以飽和 KCl-PAMPS (簡稱 K-PAMPS) 為電解質之元件其氧化還原電位為  $1.07 \text{ V}$  vs. NHE。所以組成太陽電池時，使用含飽和 KCl 之 K-PAMP，可提高太陽電池之光電位。另外還可發現，當 KCl 濃度增加，氧化還原峰電流會越明顯，可能是  $\text{H}^+$  離子與  $\text{K}^+$  離子嵌入薄膜之競爭反應造成，隨 KCl 濃度增大， $\text{K}^+$  離子為嵌入與嵌出之主要反應，且峰電流越明顯。

固態太陽電池：由吸附染料之薄膜電極，TO glass/[ $\text{TiO}_2$ +dye]，與 [K-PAMPS+InHCF]/TO glass 之複合薄膜電極所組成之再生式太陽電池，其中由  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度由表面輪廓儀 (Surface profilometer) 測得  $1.2 \mu\text{m}$ ，InHCF 薄膜厚度為  $2 \mu\text{m}$ ，可簡寫為 [TiO<sub>2</sub>+dye]/[K-PAMPS+InHCF]，其中 K-PAMP 為 KCl-saturated PAMPS。此光電池之結構與作用原理如 Fig. 2 所示。染料分子 (S) 電極吸收光子激發後，將電子傳給  $\text{TiO}_2$ ，電子因界面電場往  $\text{TiO}_2$  移動，經由外線路將 InHCF 還原成 KInHCF，而氧化的染料分子 ( $\text{S}^+$ ) 則藉由 KInHCF 氧化成 InHCF 而回復至基態，且使得 InHCF/KInHCF 之比例能夠維持不變，持續於照光

下進行循環反應，此即為再生式太陽電池，其功能與以矽為主之商業化太陽電池相似，為一次電池。

太陽電池元件光電化學測試：將組好之太陽電池置於可見光光束中，以檔光板控制元件照光時間，測量光電池照光 (Light on) 與不照光 (Light off) 下之開環電位值，結果如 Fig. 3 所示。開環電位於照光下之可高達 1.07 V，比起  $I/I^3$  離子 (0.7 V) 或固態系統 (如 p-CuSCN, 0.6 V[4]) 要高，元件 on/off 1300 秒內都可維持穩定電位。由圖中可以發現，元件經照光後，其開環電位於不照光時便會逐漸、緩慢地下降，造成電位遲緩下降可能的原因是  $[TiO_2+dye]$  與 InHCF 接觸不良，使得電極於照光下造成表面極化，而有電荷累積，所以電位不易下降而有光充電電池的行為。

將組裝好之元件置於可見光光束中，以掃描速率 5 mV/s，由 1.1 V 掃描至 0 V，可得到元件之特徵曲線圖如 Fig. 4 所示。由此圖中，在光電流為 0 A 時，元件電位為 1.07 V，此值與開環電位  $V_{oc}$  相符合，當元件電位為 0 V 時，光電流為 26  $\mu A$ ，為元件短路電流  $I_{sc}$ 。由 Fig. 4 之特徵曲線，利用方程式 (2) 作計算，其中入射光能量  $P_{in}=20 \text{ mW/cm}^2$ ，可算得光能轉化效率為 0.15%，而  $I_{max}=45 \mu A$ ， $V_{max}=0.64 \text{ V}$ 。元件之光電流與光能轉化效率較文獻上之固態光電化學電池低 (0.74% 至 4% [4~8])，可能是電化學反應速率受擴散阻力的限制，使得光電流較液態系統小；另一方面，可能是 InHCF/KInHCF 薄膜與  $[TiO_2+dye]$  電極與電解質未接觸好，接觸面積比預期的小而造成光電流減少。另外，特徵曲線的行為與三極式的 CV 圖形相似，有反應峰值出現，而非一般太陽電池的特徵曲線，可能的原因是 InHCF/KInHCF 之電容量 (Charge capacity) 小所造成，當電位由 1.1 V 減少至 0 V 的時候，因  $[K-PAMPS+InHCF]$  複合膜亦被極化，所以造成特徵曲線有峰值電流出現，理論上若極化完全由  $TiO_2$  電極控制則特徵曲線不會有峰值出現，所以若能將 InHCF 薄膜鍍厚 (電析鍍法無法將 InHCF 薄膜鍍厚)，如濺鍍的方式，因可以改善此現象。

## 五、參考文獻

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, "A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal  $TiO_2$  Films," *Nature*, **353**, 737 (1991)
- [2] S. Dong and Z. Jin, "Electrochemistry of Indium Hexacyanoferrate Film Modified Electrodes," *Electrochim. Acta*, **34**, 963 (1989)
- [3] Z. Jin and S. Dong, "Spectroelectrochemical Studies of Indium Hexacyanoferrate Film Modified Electrodes," *Electrochim. Acta*, **35**, 1057 (1990)
- [4] F. Pichot, J. R. Pitts, and B. A. Gregg, "Low-Temperature Sintering of  $TiO_2$  Colloids: Application to Flexible Dye-Sensitized Solar Cells," *Langmuir*, **16**, 5626 (2000)
- [5] F. Cao, G. Oskam, and P. C. Searson, "A Solid State, Dye Sensitized Photoelectrochemical Cell," *J. Phys. Chem.*, **99**, 17071 (1995)
- [6] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha and P. M. Sirimanne, "A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell," *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1689 (1995).
- [7] B. O'Regan and D. T. Schwartz, "Large Enhancement in Photocurrent Efficiency Caused by UV Illumination of the Dye-Sensitized Heterojunction  $TiO_2/RuLLNCS/CuSCN$ : Initiation and Potential Mechanisms," *Chem. Mater.*, **10**, 1501 (1998)
- [8] Y. Ren, Z. Zhang, E. Gao, S. Fang, and S. Cai, "A dye-sensitized nanoporous  $TiO_2$  photoelectrochemical cell with novel gel network polymer electrolyte," *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 445 (2001)

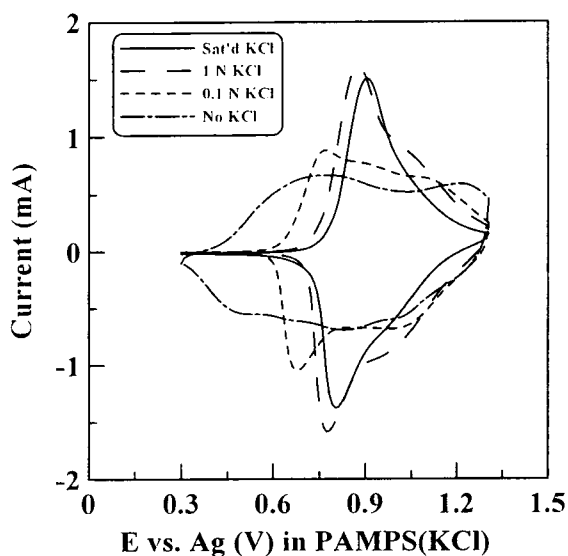


Fig. 1 Cyclic voltammograms of InHCF films in the PAMPS with different KCl concentrations. Scan rate = 10 mV/s; area = 4.5 cm<sup>2</sup>.

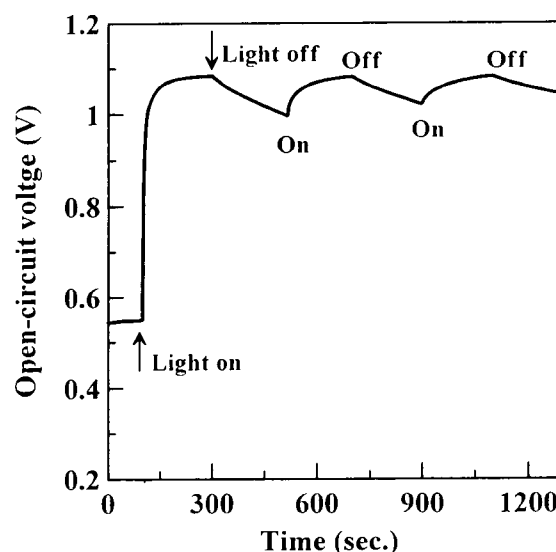


Fig. 3 Light on/off test for the TO/[TiO<sub>2</sub>+dye]/K-PAMPS+InHCF/TO solar cell. Area = 1 cm<sup>2</sup>; Irradiance = 20 mW/cm<sup>2</sup>.

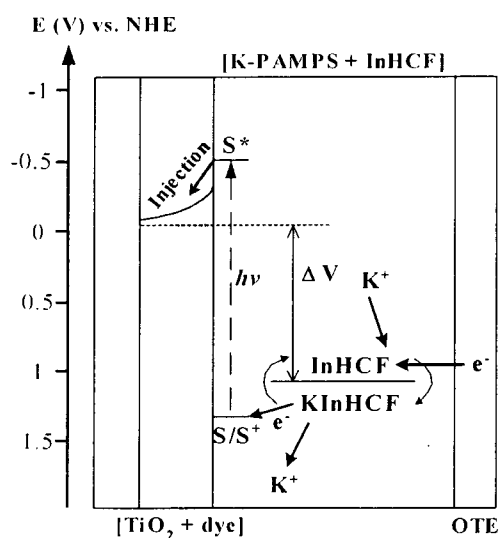


Fig. 2 Schematic representation of the principle and the construction of FTO/[TiO<sub>2</sub>+dye]/[K-PAMPS+InHCF]/FTO solar cell.

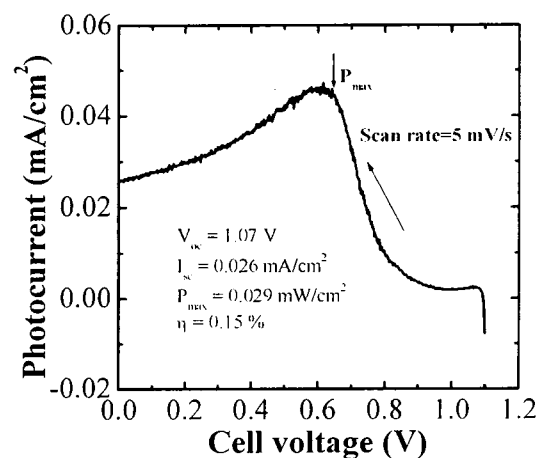


Fig. 4 Photocurrent-voltage characteristics curve of the cell as shown in Fig. 3. Scan rate = 5 mV/s; area = 1 cm<sup>2</sup>; Irradiance = 20 mW/cm<sup>2</sup>.