

國立交通大學

應用化學系博士班

博士論文

氮化銦染料敏化太陽能電池的應用
Observation of Significant Enhancement in the
Efficiency of a DSSC by InN Nanoparticles over
TiO₂-nanoparticle Films



研究生：王載德

指導教授：林明璋 教授

中華民國一百年七月

氮化銦染料敏化太陽能電池的應用

Observation of Significant Enhancement in the Efficiency of a DSSC by InN
Nanoparticles over TiO₂-nanoparticle Films

研究生：王載德

Student : Tsai-Te Wang

指導教授：林明璋 教授

Advisors : Prof. M. C. Lin

國立交通大學
應用化學系博士班
博士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Doctor of Philosophy

In

Applied Chemistry

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

氮化銦染料敏化太陽能電池的應用

學生：王載德

指導教授：林明璋 教授

國立交通大學應用化學系博士班博士論文

摘 要

研究的主題為氮化銦奈米顆粒在染料敏化太陽能電池上的應用。第一部分為氮化銦奈米顆粒經氣態沉積在二氧化鈦奈米薄膜的物理性質研究。第二部分為將 InN/TiO₂ 樣品封裝成染料敏化太陽能電池並研究氮化銦奈米顆粒對整體電池光電轉換效率的改變。第一部份我們在厚度約 3 μm 的二氧化鈦奈米薄膜表面經由有機金屬化學氣象沉積的方式 (Organo-metallic Chemical Vapor Deposition) 來沉積氮化銦奈米顆粒，沉積溫度控制在 573~723 K，沉積時間則是 2~180 min。從 SEM、XPS、XRD 等圖譜的分析我們可以確定氮化銦的結晶性良好並且不會有氧化銦的干擾，但由於氮化銦的反應來自氣態樣品的三甲基銦與疊氮酸，因此整體上氮化銦粒子只能吸附在二氧化鈦的淺層 (小於 1 μm)。

第二主題部份我們探討 N3 與 InN/TiO₂ 系統的反應，首先在吸收光譜的測量上，我們發現 N3 吸收峰在氮化銦的影響下會有明顯的紅位移，這顯示氮化銦有可能與 N3 分子形成強烈鍵結，要在更進一步的研究 N3 分子與 InN/TiO₂ 基材的作用，我們以 VASP 理論計算來比較甲酸/甲酸自由基與苯甲酸/苯甲酸自由基和 InN/TiO₂ 系統的吸附能，結果顯示雖然甲酸分子氮化銦的吸附能會比對二氧化鈦減少 50 % 但相對的甲酸自由基對氮化銦的吸附能會比對二氧化鈦的吸附能高出

2.5 倍，在苯甲酸的系統也有相同的結果，苯甲酸自由基對的 InN/TiO_2 吸附能高出苯甲酸甚多，這結果可以確定 N3 分子會以 $\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 經由雙偶合架橋基 (bidentate bridging) 的形式與氮化銦形成穩定的鍵結。接著我們將厚度 5-8.5 μm 的二氧化鈦試片封裝成 N3-DSSC，在 IPCE 與光電轉換效率的測量結果之中可以看到氮化銦粒子的沉積可以有效地增加 N3-DSSC 達 13~20 %。在 8.5 μm 厚的二氧化鈦樣品上，在 573 K 沉積 10 min 的氮化銦，配合 N3 染料封裝成的太陽能電池效率最高可達到 7.1 %。



Observation of Significant Enhancement in the Efficiency of a DSSC by InN Nanoparticles over TiO₂-nanoparticle Films

Student : Tsai-Te Wang

Advisor : Prof. M. C. Lin

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The thesis is divided into two sections. The first section is the characterization of InN nanoparticles (NP) deposited on the surface of nanoporous TiO₂ thin films. The second section is the application of the InN/TiO₂ substrate for DSSC operation. In the first section, the InN NPs deposition over a 3μm thick TiO₂ substrate was carried out in a homemade OMCVD system with the reaction of HN₃ and (CH₃)₃In. The deposition time was controlled in the time range of 2~180 min at 573~723 K. SEM、XPS and XRD analyses ensure high quality crystallinity InN was obtained. The InN NPs were noted to grow only on top surface layer of TiO₂ substrate through the gas phase reaction.

In the second section, we investigated InN enhancement effect on DSSC by immersing an InN/TiO₂ substrate into N3 dye solution. The N3 absorption peak of the InN/TiO₂-N3 substrate was red-shifted with respect to untreated TiO₂-N3 indicating a strong interaction between InN NPs and the N3 molecule. To further study the interaction between N3 anchoring group (R'COOH) and the InN/TiO₂ substrate, performed VASP theoretical calculations to model the adsorption of N3 on the InN/TiO₂ substrate. To simplify the calculation, HCOOH/HC(O)O • and C₆H₅COOH/C₆H₅C(O)O • molecules were used as the carboxylic anchoring groups.

Although the adsorption energies of HCOOH on top of the various layers of InN were found to decrease by 50 %, the binding energies of HC(O)O • bidentate bridging adsorption on two In atoms of different layers of InN were found to be very high. Similar results were also observed in benzoic acid system. These results suggest that the N3 dye can adsorb strongly on InN of the InN/TiO₂ substrate through its anchoring R'C(O)O • group. We then modified InN/TiO₂ substrates for DSSC applications. By varying TiO₂ substrate thickness, InN/TiO₂ DSSC showed 13~20 % enhancement in photovoltaic efficiency with respect to TiO₂ DSSC, suggesting a new possible application of InN for the DSSC system. In the InN/TiO₂ DSSC, the highest efficiency of 7.1 % had been achieved by using the 8.5 μm thick TiO₂ substrate with 10 min InN deposition at 573 K.



誌謝

想寫這篇誌謝~想很久了

這博士班念了九年是當初所想不到的，這九年裡待了兩個實驗室換了N多個題目，現在終於可以一一細數這得來不易的成果，真的好累!

首先要感謝的是 王念夏老師，王老師人很好也很幽默，從碩班開始一直以來有大問題最先想到的就是老師您了，也要謝謝王老師您帶我進入物化的領域，碩班在老師這奠定了我日後研究的基礎。同時也要感謝口試委員李基琛老師、王禎翰老師以及魏聰揚老師的指導與建議讓這論文更加的完整。

我博士班是從刁維光老師這裡開始的，刁老師嚴格認真實事求是，在老師這壓力大但也給我很好的訓練，同時也要感謝在研究室裡一起熬夜玩雷射的好夥伴：盧盈志張智煒駱立揚以及思成、佳珍、健源、士勳、思敏、月菁、睿勻等學弟妹，和你們在一起豐富了平日枯燥的研究生生活。

在我博三下的時候毅然決然的決定轉換跑道，從刁老師的飛秒實驗室換到林明璋院士的太陽能實驗室，當時這決定弄得系上沸沸揚揚的實在很不好意思，在這一併致歉!

林院士學識淵博，和他討論看似天馬行空實則切中要害讓我驚訝不已，開明的他常常給我最大的限度去完成研究，院士也常鼓勵我以不同的角度來看事情，啟發我新的思維。

在實驗室裡太陽能電池的研究很不容易，往往需要繁雜的流程才能換得一些些的進展，這多虧了志偉、白馬的互相扶持讓實驗得以順利進行也要感謝R大以及美麗人妻的雯妃在理論計算上的大力協助讓這論文不至於難產。也要感謝同處在地下室的阿龍、政凱、仕燁、阿福、阿布、fabin、AD、偉智、靜怡、涵靈、科科、小朱、ciney、歐弗雷、冠霖、阿強、Hershey、玳瑾、娘娘、其峰等學弟

妹的陪伴，沒有一次次適時的出遊夜唱以及中路單挑的支撐實在很難從暗不見天日的地下室順利脫出，至於大富翁五連霸的輝煌紀錄則讓我懷念不已~

也要感謝女友堡堡的陪伴，謝謝妳聽我碎碎念的抱怨，妳的支持是我完成論文的一大助力；當然不能忘記交大北大門前的土地公，有 祢的加持讓我信心滿滿面對每一次挑戰！

最後要感謝的是我的家人尤其是辛苦養育我的 爸媽，當畢業典禮撥穗的那一霎那看見你們在台下驕傲的樣子真的讓我好開心！

此致



目 錄

	頁次
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iv
誌謝.....	vi
目 錄.....	viii
表目錄.....	xii
圖目錄.....	xiii
第一章、簡介.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 綠色能源.....	2
1-2-1 太陽光譜.....	2
1-3 太陽能電池.....	7
1-3-1 光伏打電池 (Photovoltaic cell)	7
1-3-2 染料敏化太陽能電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)	9
1-3-2-1 染料分子.....	12
1-3-2-2 電子傳輸層.....	12
1-3-2-3 電解質.....	13
1-3-3 量子點敏化太陽能電池 (Quantum Dots Sensitized Solar Cell, QDSSC)	14
1-4 氮化銦.....	18

1-5	實驗動機.....	18
第二章、實驗系統		21
2-1	前言.....	21
2-2	樣品準備.....	21
2-2-1	導電玻璃.....	21
2-2-2	二氧化鈦溶液製備.....	24
2-2-3	二氧化鈦薄膜製備.....	26
2-2-4	染料 (N3) 配置.....	29
2-2-5	電解液配製.....	29
2-3	氮化銦沉積.....	29
2-3-1	疊氮酸 (HN ₃) 製備.....	30
2-3-2	有機金屬化學氣相沉積.....	32
2-4	太陽能電池.....	34
2-4-1	元件封裝.....	37
2-4-2	光電轉換效率測量.....	37
2-4-3	光伏參數.....	40
2-4-4	電流電位工作曲線 (<i>I-V curve</i>)	42
2-5	儀器簡介.....	44
2-5-1	場射掃描式電子顯微鏡暨能量色散光譜儀 (Field Emission Scanning Electron Microscope)	44
2-5-2	X-ray 繞射儀 (X-ray Diffraction spectrometer, XRD) ...	44
2-5-3	XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer) 光電子能譜儀...	45
2-5-4	AM 1.5G 太陽光模擬器 (AM 1.5G Solar simulator)	49
2-6	實驗藥品.....	52

第三章	、量子點太陽能電池.....	53
3-1	二氧化鈦奈米吸附層.....	53
3-1-1	X-ray 繞射圖譜 (X-ray Diffraction spectroscopy)	53
3-1-2	電子顯微鏡圖譜 (Scanning Electron Microscope , SEM) ...	55
3-2	氮化銦沉積.....	58
3-2-1	SEM 圖譜.....	58
3-2-2	能量分散光譜 (Energy Dispersive Spectrometer , EDS) ...	63
3-2-3	化學分析電子光譜 (Electorn Spectroscopy for Chemical Analysis , ESCA)	65
3-2-4	X-ray 繞射圖譜.....	76
3-2-5	基態吸收光譜.....	79
3-3	量子點敏化太陽能電池.....	81
3-3-1	砷化銦量子點敏化太陽能電池 (InAs QDSSC)	81
3-3-2	InN/TiO ₂ 系統.....	84
3-3-2-1	氮化銦量子點敏化太陽能電池 (InN QDSSC)	84
3-3-2-2	氮化銦吸光性質的研究.....	88
3-4	結論.....	94
第四章	、染料敏化太陽能電池.....	95
4-1	N3 染料分子(N3 dye).....	95
4-1-1	散射層的應用.....	99
4-1-2	N3 染料分子吸附反應的分析.....	101
4-2	氮化銦的沉積 (InN/TiO ₂ -DSSC)	105
4-2-1	二氧化鈦膜厚的研究.....	108

4-2-2	光電轉換效率 (Incident Photon Conversion Efficiency, IPCE)	110
4-3	吸附能理論計算.....	113
4-4	結論.....	120
附錄一、論文發表.....		121
附錄二、參考文獻.....		122



表目錄

表 1-1	根據 ASTM、IEC 表列之太陽光照度。.....	6
表 2-1	太陽光模擬器分級標準。.....	50
表 2-2	實驗藥品.....	52
表 3-1	氮化銦沉積在二氧化鈦表面的 EDS 元素分析。.....	64
表 3-2	氮化銦沉積在二氧化鈦表面的 XPS 元素分析。.....	73
表 3-3	氮化銦奈米粒子在不同沉積溫度的粒徑。.....	77
表 3-4	InN/TiO ₂ SC 在不同氮化銦沉積溫度的光電轉換效率。.....	85
表 3-5	InN/TiO ₂ SC 在不同入射光強度的光電轉換效率。.....	89
表 4-1	InN/TiO ₂ DSSC 在不同氮化銦沉積時間的光電轉換效率。.....	107
表 4-2	InN/TiO ₂ DSSC 在不同二氧化鈦吸收層膜厚的量子轉換效率。...	109
表 4-3	甲酸與甲酸自由基吸附在多層 InN/TiO ₂ 的吸附能理論計算。.....	118
表 4-4	苯甲酸與苯甲酸自由基吸附在多層 InN/TiO ₂ 的吸附能理論計算。...	119

圖目錄

圖 1-1	根據 ASTM E490 規範制定的太陽光在外太空及海平面的照射光譜。.....	4
圖 1-2	AM 0、1、1.5、2 的定義及相關的日照角度。.....	5
圖 1-3	光伏打太陽能電池示意圖。(A)未照光，(B)照光。.....	8
圖 1-4	染料敏化太陽能電池發電示意圖，紅色箭頭表示正向電流走向，綠色箭頭表示可能的衰減效率途徑。.....	11
圖 1-5	量子點敏化太陽能電池工作示意圖.....	16
圖 1-6	多重激發量子點示意圖。.....	17
圖 1-7	氮化銦的基態吸收光譜圖。.....	20
圖 2-1	導電玻璃 ITO 與 FTO 在常溫與 3 hr 高溫鍛燒的穿透度比較。...	23
圖 2-2	二氧化鈦熱縮和反應示意圖。.....	25
圖 2-3	二氧化鈦塗佈流程示意圖。SEM 倍率為×100 000。.....	28
圖 2-4	疊氮酸的製備。.....	31
圖 2-5	(A) CVD 真空腔體、(B) CVD 夾具示意圖。.....	33
圖 2-6	銀線電極厚度。.....	35
圖 2-7	墊片厚度 (A) 3M 透明膠帶、(B) 透明膠帶與 6 μm 厚二氧化鈦薄膜對照圖、(C) 3M 隱形膠帶、(D) Solarnox 熱縮膜。.....	36
圖 2-8	太陽能電池封裝流程示意圖。.....	38
圖 2-9	太陽能電池光電效率量測系統：太陽光模擬器 (YSS-50A)、電源電錶 (Keithley 2440)。.....	39

圖 2-10	由 $I-V$ 曲線計算光電轉效率示意圖。	43
圖 2-11	X 光晶格繞射示意圖。	47
圖 2-12	光電子激發示意圖。	48
圖 3-1	二氧化鈦在 FTO 導電玻璃樣品的 XRD 圖譜：(A) BL/FTO、(B) $\text{TiO}_2/\text{BL/FTO}$ 。(●) 銳鈦礦 (▲) SnO_2 。	54
圖 3-2	二氧化鈦的 SEM (A) 阻隔層 (B) 吸附層 (C) 加入 PEG35,000 的吸附層 (D) 浸泡過四氯化鈦水溶液的吸附層。	56
圖 3-3	二氧化鈦的 SEM 截面圖 (A) 阻隔層 (B) 吸附層 X1 (C) 吸附層 X2 (D) 吸附層 X3。	57
圖 3-4	氮化銦沉積在二氧化鈦奈米基材，沉積的溫度分別為(A1)723 K，(A2) 673 K，(A3) 623 K，(A4) 573 K。沉積時間為 2 min。	59
圖 3-5	氮化銦沉積在二氧化鈦奈米基材，沉積的溫度分別為(B1)723 K，(B2) 673 K，(B3) 623 K，(B4) 573 K。沉積時間為 20 min。	60
圖 3-6	氮化銦沉積在二氧化鈦奈米基材，沉積的溫度分別為(C1)723 K，(C2) 673 K，(C3) 623 K，(C4) 573 K。沉積時間為 120 min。	61
圖 3-7	氮化銦沉積在二氧化鈦表面的 SEM 截面圖，沉積的溫度分別為 (A) 723 K，(B) 673 K，(C) 623 K，(D) 573 K。沉積時間為 120 min。	62
圖 3-8	(a) 573 K (b) 723 K 氮化銦沉積樣品的表面高解析度 C 1s XPS 能譜。沉積時間為 3 hr。	66
圖 3-9	(a)、(b) 573 K 與 (c)、(d) 723 K 氮化銦沉積樣品的高解析度 O 1s XPS 能譜。濺射時間 (a) ~ (d) 0.2、(d) 5min。沉積時間為 3 hr。	68
圖 3-10	(a) 573 K (b) 723 K 氮化銦沉積樣品的高解析度 Ti 2p XPS 能譜。濺射時間為 0.2 min。	69

圖 3-11	(a) 573 K (b) 723 K 氮化銦沉積樣品的高解析度 In 3d XPS 能譜。濺射時間為 0.2 min。.....	70
圖 3-12	(a) 573 K (b) 723 K 氮化銦沉積樣品的高解析度 N 1s XPS 能譜。濺射時間為 0.2 min。.....	71
圖 3-13	573 K 氮化銦沉積樣品的 XPS 組成成分深度分析圖。Ar ⁺ 離子槍濺射速率為 26 nm/min。.....	74
圖 3-14	723 K 氮化銦沉積樣品的 XPS 組成成分深度分析圖。Ar ⁺ 離子槍濺射速率為 26 nm/min。.....	75
圖 3-15	氮化銦沉積在二氧化鈦吸附層的 XRD 光譜。沉積時間為 2 hr (A) ~ (C) 與 5 min (D)、(E)。沉積溫度為 (A) 723 K, (B) ~ (E) 573 K。.....	78
圖 3-16	氮化銦在不同沉積溫度 723 K (.....)、673 K (-··)、623 K (-·)、573 K (- - -) 與二氧化鈦空白片樣品 (—) 的 UV-VIS 吸收光譜。.....	80
圖 3-17	不同粒徑 InAs 量子點的吸收光譜。.....	82
圖 3-18	InAs QDSSC 的 I-V 工作曲線。InAs 粒徑為 3.4 nm.....	83
圖 3-19	InN/TiO ₂ SC 在不同氮化銦沉積溫度 (A) 723 K、(B) 673 K、(C) 623 K、(D) 573 K 的 I-V 曲線圖。沉積時間 2 min (—)、20 min (- - -)、120 min (· · ·)。.....	86
圖 3-20	(A) 單一與 (B) 多重奈米粒子的電子傳輸示意圖。.....	87
圖 3-21	ND-filter 的穿透光譜。.....	90
圖 3-22	InN/TiO ₂ SC 在改變入射光強度下的 I-V 曲線圖。.....	91
圖 3-23	TiO ₂ SC 在改變入射光強度下的 I-V 曲線圖。.....	92
圖 3-24	CdSe QDSSC 在改變入射光強度下的 I-V 曲線圖。.....	93
圖 4-1	N3 染料分子的 (A) 結構式、(B) 溶於乙醇的 UV-VIS 基態吸收	96

	光譜。CM : 1×10^{-6} M。.....	
圖 4-2	Ru(bipy)分子的電子傳輸示意圖。.....	97
圖 4-3	N3 分子吸附在二氧化鈦表面的可能結構 (A) 單牙配位、(B) 雙牙配位、(C) 架橋配位。.....	98
圖 4-4	散射層的 (A) 截面與 (B) 表面 SEM 圖。.....	100
圖 4-5	N3 染料分子吸附在 $5 \mu\text{m TiO}_2$ 樣品的 UV-VIS 基態吸收光譜。.....	102
圖 4-6	N3 染料分子吸附在 $5 \mu\text{m InN/TiO}_2$ 的 UV-VIS 基態吸收光譜。.....	104
圖 4-7	InN/TiO ₂ DSSC 在不同氮化銦沉積時間的光電轉換效率。沉積溫度為 573 K。.....	106
圖 4-8	InN/TiO ₂ DSSC 的 IPCE 光譜。.....	111
圖 4-9	$5 \mu\text{m InN/TiO}_2$ DSSC 與 $5 \mu\text{m TiO}_2$ DSSC IPCE 的比值。.....	112
圖 4-10	(A) anatase (101) TiO ₂ 與 (B) 1 層、(C) 2 層、(D) 3 層氮化銦吸附在二氧化鈦表面的理論計算模組。.....	115
圖 4-11	(A) 甲酸、(B) 甲酸鹽吸附在 3 層 InN/ TiO ₂ 表面的理論計算模組。.....	116
圖 4-12	(A) 苯甲酸、(B) 苯甲酸鹽吸附在 3 層 InN/ TiO ₂ 表面的理論計算模組。.....	117