

奈米管染料敏化太陽能電池的製備與鑑識及其交流阻抗圖譜的研究

研究生：吳慧屏

指導教授：刁維光博士

國立交通大學應用化學研究所碩士班

## 摘 要

在本論文中我們提出利用電化學交流阻抗圖譜(EIS)之等效電路模型來探究元件特性。其中包括了傳統的 Transmission Line (TL) model、簡化之 S model、以及將二氧化鈦/染料/電解液界面以不完美電容來描述之 S-CPE model。我們發現，S-CPE model 模擬的結果其不論於相位角或阻抗百翻偏差值均最小。而元件於不同強度之 AM 1.5 模擬光源照射下，其短路電流( $J_{sc}$ )與開路電壓( $V_{oc}$ )值皆隨光照度減弱增加，但其填充因子(FF)值則隨光照度減弱而增加，因為 FF 值隨光減弱而增加的幅度大於  $V_{oc}$ ，因此使得 NT-DSSC 元件隨光照度減弱，而呈現出較佳之光電轉換效能。

此外，我們於 NT-DSSC 元件未照光但施加與  $V_{oc}$  值相當之偏壓，使元件  $TiO_2$  層維持與太陽光照下相同之費米能階( $E_F$ )，再進行交流阻抗的量測，此時的量測結果可以將二氧化鈦/染料/電解液界面複雜的電子傳遞路徑排除，則其相對應的阻抗會與電子由傳至電解液的攔截有比較直接的關聯性。此法將 DSSC 中最複雜的界面簡單化，而使我們可以較容易地分析不同染料之間元件效能的差異性。

Fabrication of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells  
Characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Student : Hui-Ping Wu

Advisor : Dr. Wei-Guang Diau

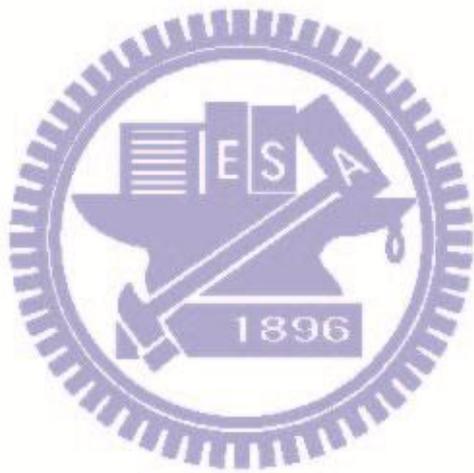
The Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

## Abstract

In this case, we report three equivalent circuit models- Transmission Line (TL) model, simplified(S) model, and S-CPE model- to simulate the data obtained from the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments of a NT-DSSC device. We found that the new established S-CPE model gave the best results among others in terms of the phase difference and the impedance percentage deviations. With the device under AM1.5 one-sun irradiation of varied intensities, we found that the short-circuit ( $J_{sc}$ ) and open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) decrease upon decreasing the irradiation intensity, but the fill factor (FF) an opposite trend. Because the effect of the FF increasing is larger than  $V_{oc}$  decreasing that of the overall efficiency of a NT-DSSC device slightly increases under low-intensity condition. On the other hand, we performed EIS measurements equivalent to  $V_{oc}$  under dark condition to the TiO<sub>2</sub> layer with the same Fermi level ( $E_F$ ) as one-sun irradiation. This approach excludes complex electron transfer processes in the TiO<sub>2</sub>/dye/electrolyte interface so that the corresponding impedance is related to only the electron

interception from  $\text{TiO}_2$  to electrolyte. This method simplifies the interfacial problem so that we can easily analyze the difference of the cell performance resulting from different photosensitizers.



## 謝 誌

回想當初剛考上交大，親朋好友們為我開心的景象，轉眼間，我畢業了！碩士生涯還真是有淚水有歡笑；有艱辛更有收穫。我知道我很幸運，所以更要懂得感恩。真的很謝謝我的指導教授刁維光老師。老師的想法總是很樂觀正向，經常鼓勵我們，對研究也總是懷抱著熱忱，並且提供我們豐富的研究資源，給了我很多學習的機會。也很謝謝超級照顧我，讓我很敬重的建仲學長。還有即使自己忙到焦頭爛額依然對我伸出援手的陸玲學姐，以及溫柔善良總是包容我的喬盈學姐；有你們的愛護我才能這麼順遂。

另外，當然還有實驗室的學長們，縱使實驗步步艱難，仍是犧牲自己；苦中作樂的帶給我們歡笑。學弟們看上去則是調皮又愛喧鬧，但其實有了可愛你們實驗室變得更有朝氣與活力。還有還有，極宅的尚恩、極吵的佩琪、極呆的順茹、肚子極大的奕如還有極強壯的佳蓉，你們真的是很有趣，很開心可以遇到你們這些好人。我很幸運能進入這麼溫暖的實驗室，往後的幾年也希望能與實驗室的夥伴們一起過得很順利。

當然，在我心中最感謝的是我的父母，總是給我最大的自由與支持，對我的疼愛與教導我會牢記於心。我現在幸運又幸福，很謝謝陪伴在我身邊的人。碩士班畢業只是人生的一個小階段，未來的路還很長，結果是甚麼；沒人說得準。能把握的，就是做好現在的自己。

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝誌.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XI
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 染料敏化太陽能電池之光電轉換原理.....	3
2.2 半導體電極.....	7
2.3 光敏化劑.....	13
2.3.1 染料的设计.....	13
2.3.2 金屬錯合物染料.....	14
2.3.3 有機染料.....	18
2.3.4 多種染料共同敏化(co-sensitized).....	21
2.4 氧化還原電解質.....	22

2.4.1	液態電解質.....	22
2.4.2	膠態電解質.....	24
2.4.3	固態電解質.....	25
2.5	反電極.....	26
2.6	交流阻抗分析圖譜.....	28
2.6.1	交流阻抗圖譜原理.....	28
2.6.2	交流阻抗分析在 DSSC 中的應用.....	35
第三章	實驗方法.....	44
3.1	實驗裝置及藥品.....	44
3.2	二氧化鈦奈米管的製備.....	46
3.2.1	鈦基材前處理.....	46
3.2.2	陽極氧化法製備二氧化鈦奈米管陣列.....	47
3.2.3	製備銳鈦相二氧化鈦奈米管陣列.....	49
3.2.4	二氧化鈦奈米管陣列之表面改質.....	49
3.3	DSSC 元件的製備.....	50
3.3.1	ATO 工作電極.....	50
3.3.2	電解液.....	50
3.3.3	對電極.....	50
3.3.4	DSSC 元件的封裝.....	51
第四章	結果與討論.....	53
4.1	鈦基材前處理.....	54
4.2	陽極處理法之電流使用功率及 TiO <sub>2</sub> NT 結構解析.....	55
4.3	量測光強度對效率及阻抗的影響.....	60

4.4	電解液厚度對效率及阻抗的影響.....	77
4.5	交流阻抗對於電子攔截的研究.....	80
第五章	結論.....	84
第六章	參考文獻.....	87

## 圖 目 錄

圖 2.1	染料敏化太陽能電池工作原理示意圖。.....	4
圖 2.2	DSSC 陽極半導體材料之能階圖。.....	7
圖 2.3	一維 TiO <sub>2</sub> 奈米結構；(a) wire、(b) tube、(c) rod 與(d) fiber。.....	8
圖 2.4	陽極處理 TNT 之 SEM 顯微結構：(a) 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.15 wt.% HF 水溶液；(b) 0.5 wt.% NH <sub>4</sub> F/ Glycerol 電解液。.....	10
圖 2.5	背照式 NT-DSSC 元件示意圖。.....	10
圖 2.6	正面照光式之 NT-DSSC 元件示意圖。.....	11
圖 2.7	染料分子結構設計之電子傳輸示意圖。.....	14
圖 2.8	染料 N3、N719 及 black dye 之化學結構。.....	15
圖 2.9	染料 porphyrin 之化學結構。.....	17
圖 2.10	染料 phthalocyanine 之化學結構。.....	17
圖 2.11	染料 cyanine 之化學結構。.....	18
圖 2.12	染料 polyene dye 之化學結構。.....	19
圖 2.13	染料 coumarin dye 之化學結構。.....	20

圖 2.14	染料 indoline dye 之化學結構。.....	20
圖 2.15	共同敏化之三種染料結構。.....	21
圖 2.16	四種離子性液體的結構。.....	24
圖 2.17	固態電解質材料 Spiro-OMeTAD 作為電洞傳輸層的工作原 理。.....	25
圖 2.18	各種製作對電極觸媒層材料的比較。.....	27
圖 2.19	交流阻抗儀器結構圖。.....	28
圖 2.20	正弦電壓微擾動及其所產生的正弦電流響應。電壓微擾動 和電流響應在相同的頻率下有一定的相位移。.....	30
圖 2.21	基本阻抗元件及其組合所示之 Nyquist 圖: (A)電阻、(B)電 容、(C)電感、(D)電阻與電容串聯、(E)電阻與電容並聯、 (F)電阻與電容的串並聯。.....	35
圖 2.22	Transmission Line Model。.....	36
圖 2.23	DSSC 元件中電解液 $I_3^-$ 濃度梯度示意圖。.....	37
圖 2.24	無限個 R-C 串聯電路。.....	38
圖 2.25	Warburg element 典型的 Nyquist 圖。.....	38
圖 2.26	CPE 與電阻並聯之 Nyquist 示意圖。.....	40
圖 2.27	半導體導電特性的微觀示意圖。.....	42
圖 2.28	$\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_3$ 和 $\omega_4$ ，可分別對應出透明導電基材與 $TiO_2$ 介面間的電子傳輸、 $TiO_2$ 奈米粒、 $TiO_2$ 與 $I_3^-$ 介面及的電解 液中 $I_3^-$ 擴散阻抗。.....	43
圖 3.1	鈦基材前處理步驟流程。.....	46
圖 3.2	定電壓陽極處理法之電壓對時間示意圖。.....	48

圖 3.3	Hybrid 陽極處理法電壓及電流條件示意圖。.....	48
圖 3.4	NT-DSSC 元件封裝流程圖。.....	52
圖 4.1	二氧化鈦奈米管間僅以極小的面積接觸。.....	53
圖 4.2	鈦基材的光學顯微組織影像；(a)鈦表面經電解拋光後顯示其晶粒尺寸約為 30~120 $\mu\text{m}$ ，(b)、(c)、(d)經 5vol.% HF 蝕刻 1 min、3 min、5 min 後，鈦板表面具有較深的晶界與較多的微孔出現。.....	54
圖 4.3	鈦基材經定 Hybrid 陽極處理 6 小時的 SEM 顯微影像；(a)側面影像顯示陽極膜厚度為 50 $\mu\text{m}$ ，(b)、(c)正面與背面影像顯示陽極膜表面與底部為孔洞與封口狀結構，(c)側面影像顯示陽極膜為管狀結構。.....	55
圖 4.4	TiO <sub>2</sub> NT 管口表面因浸泡在陽極液中的時間過長，而產生溶解作用使 TiO <sub>2</sub> NT 破洞、倒塌與聚集的情形。.....	56
圖 4.5	(a)利用定電壓(60V) 6hr 成長 TiO <sub>2</sub> NT 之曲線。(b)利用定電壓(60V) 1hr + 定電流密度(5.6 mA · cm <sup>-2</sup> ) 5hr 成長 TiO <sub>2</sub> NT 之曲線。(c)陽極處理在定電流(CC)模式下可獲得較定電壓(CV)小的阻抗值。.....	57
圖 4.6	TiO <sub>2</sub> NT 的正面 SEM 顯微影像圖，TiO <sub>2</sub> 管徑從管上端至管末端逐漸縮小；(a)管最上端為 125 nm、(b)與(c)管的中間部份為 110 nm 與 75 nm，(d) 管末端約 50 nm。.....	59
圖 4.7	TiO <sub>2</sub> NT 結構示意圖，管外為圓柱體，管內為圓錐體。...	59
圖 4.8	3%、11%、25%、64%、88%與 100% AM1.5 下測得的 I-V	

	特性曲線。.....	61
圖 4.9	3 %、28.8 %、44 %、69.5 % 與 100 % Sun (AM1.5)下，(a) 開路電壓、短路電流、(b) 填充因子與效率的趨勢圖。.....	63
圖 4.10	(a)3 %、29 %、44 %、70 % 與 100 % Sun 模擬光源 (AM1.5) 照射下所呈現的交流阻抗圖譜。(b)高頻區域所呈現的 Nyquist 圖。.....	65
圖 4.11	依 NT-DSSC 的結構特性所設計之等效電路示意圖。.....	66
圖 4.12	(a) Gratzel 的 TL Model、(b) S model 及(c) S-CPE model 等效電路圖。.....	68
圖 4.13	光強度 100 % 下的阻抗實驗值為(—)，模擬曲線為(●)Gratzel 教授的 Transmission Line Model、(▲) S model 及(■) S-CPE 等效電路圖。.....	69
圖 4.14	(a) 光強度 29% sun 的 Nyquist 全圖、(b)低頻區域的 Nyquist 圖。其中，(—)為光強度 298% sun 的阻抗實驗值，(●)為 TL Model、(▲)S model model 及(■)S-CPE model 等效電路圖的模擬曲線。.....	70
圖 4.15	圖 4.15 100 % sun 的光照下(●)TL Model、(▲)S model (■)S-CPE model 之等效電路模擬的相位角與阻抗對實驗值的誤差值。.....	71
圖 4.16	29 % sun 的光照下(●)TL Model、(▲)S model (■)S-CPE model 之等效電路模擬的相位角與阻抗對實驗值的誤差值。.....	72
圖 4.17	3 %、29 %、44 %、70 % 與 100 % sun 模擬光源(AM1.5)照射下的阻抗 Nyquist 圖，點為實驗數值，線為模擬值。(b)	

	阻抗高頻區域的 Nyquist 圖。.....	74
圖 4.18	不同電解液厚度下之 I-V 特性曲線。.....	77
圖 4.19	電解液厚度 30 $\mu\text{m}$ 、60 $\mu\text{m}$ 及 90 $\mu\text{m}$ 下所表現之交流阻抗圖譜。.....	79
圖 4.20	(a) AM1.5 太陽光、(b) 未照光但施加偏壓( $V_{oc}$ )及(c) 未照光情況下，量測交流阻抗目的之示意圖。.....	80
圖 4.21	NT DSSC 於未照光、未照光但施加偏壓( $V_{oc}$ )及 100 % sun (AM1.5)的情況下，量測所得之交流阻抗圖譜。.....	81



表 3.1	實驗設備及儀器。.....	44
表 3.2	實驗藥品。.....	45
表 4.1	3 %、29 %、44 %、70 %與 100 %Sun (AM1.5)照度下實際的 I-V 特性參數。.....	61
表 4.2	NT-DSSC 之等效電路數學表示式。.....	67
表 4.3	不同光照度下阻抗參數模擬值。.....	75
表 4.4	不同電解液厚度下表現之光電流特性參數。.....	78
表 4.5	1 sun、Dark-bias 與 Dark 下，等效電路模擬結果。.....	83