



## 改良電解質液及混摻二氧化鈦晶相結構對 可撓式染料敏化太陽能電池之研究

宗捷翔<sup>1</sup> 張修瑜<sup>2</sup> 毋靖<sup>2</sup> 王修璇<sup>3\*</sup>

1. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系 專題生
2. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系 研究生
3. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系 副教授

### 摘要

本研究主要探討將硫脲添加在低濃度碘的電解質液以及混摻不同晶相二氧化鈦薄膜的工作電極對可撓式染料敏化太陽能電池之影響。本實驗將電解質液中碘分子濃度從 0.05M 降低至 0.01M，使穿透度從 70% 提升至 90%，增加入射光的利用率。同時於電解質液中添加硫脲 (thiourea)，以提升短路電流密度與開環電壓，進而使光電轉換效率從 8.14 % 提升至 9.11 %。此外，本研究將不同晶相的二氧化鈦奈米顆粒 (PAa101 銳鈦礦晶相與 PAr301 金紅石晶相) 進行混摻，最佳混摻比例為 4:6 時其入射光子電子轉換效率可從 34.9 % 提升至 44.8 %。將以上優化條件應用於可撓式染料敏化太陽能電池，使其短路電流密度為  $19.60 \text{ mA/cm}^2$ ，而光電轉換效率高達 9.59 %。

**關鍵詞：**可撓式染料敏化太陽能電池、鈦金屬、硫脲、電解質液、暗電流

**\*通訊作者 E-mail：** sswang@niu.edu.tw



# High-performance Dye-sensitized Solar Cells Based on Thiourea Electrolytes and Mixed-phase TiO<sub>2</sub> Photoelectrode

Jie-Shiang Tzung<sup>1</sup>, Xiu-Yu Zhang<sup>2</sup>, Jing Wu<sup>2</sup>, Hsiou-Hsuan Wang<sup>3\*</sup>

1. Research Student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University
2. Graduate Student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University
3. Associate Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

## ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the effects iodine concentrations, the addition of thiourea in the electrolyte and different crystalline phase of titanium dioxide on the photovoltaic performance of the flexible dye-sensitized solar cell. Iodine concentration in the electrolyte was reduced from 0.05M to 0.01M which increased the electrolyte transmittance from 70% to 90%. The incorporation of thiourea in the electrolyte has been found to increase both short circuit current  $J_{SC}$  and open circuit voltage  $V_{OC}$ , resulting an overall power conversion efficiency increased from 8.14% to 9.11%. Two different crystalline phase of titanium dioxide : anatase (PAa101) and rutile (PAR301) was blended with the ratio of 4:6 to served as the complex photoanode which increased the incident photon-to-electron conversion efficiency from 34.9% to 44.8%. We can obtain above all the factors discussed the final flexible dye-sensitized solar cell attained a short circuit current  $J_{SC}$  value of 19.60 mA cm<sup>-2</sup> and the efficiency of power conversion  $\eta$  to a remarkable value of 9.59%.

**Keywords :** Flexible dye-sensitized solar cells, Electrolytes, Thiourea, Titanium

**\*Corresponding author E-mail :** sswang@niu.edu.tw

## 一、前言

染料敏化太陽能電池在 1991 年，瑞士洛桑聯邦理工學院教授 Michael Grätzel et al. 所提出在具有半導體性質的二氧化鈦薄膜上，吸附鈦金屬之染料分子，能夠吸收可見光波長範圍的太陽光，使染料敏化太陽能電池光電轉換效率達到 7.12% (Grätzel et al., 1991; Grätzel, 2001)。染料敏化太陽能電池結構主要由三部分所組成，第一部分在導電基材上製備多孔性半導體，並在其上吸附光敏化劑(如染料)以形成工作電極、第二部分對電極(白金觸媒、基板)及第三部份具有快速氧化還原對的電解質溶液，其介於工作電極與對電極之間，主要是維持元件內電荷平衡，一般為  $I^-/I_3^-$  的氧化還原對。染料敏化太陽能電池的工作原理首先太陽光照射到電池上，刺激染料分子中的電子躍遷至激發態，激發態的電子很快注入至  $TiO_2$  之導帶，迅速傳輸至透明導電基板上，透過外迴電路流流至對電極。染料分子則失去電子成為氧化態，由  $I^-/I_3^-$  電解質溶液進行氧化還原反應提供電子，使得染料分子回到基態(Hara et al., 2001)，經由此循環使電流生生不息。

為了拓展染料敏化太陽能電池的相關性應用，並且在產品設計上具有多元性的發展，所以開發可撓式太陽能電池成為各研究的發展趨勢，由於導電玻璃基材厚重且不易攜帶的缺點，必須藉由軟性基板發展來克服。目前可撓式染敏太陽能電池(Kang et al., 2006; Onoda et al., 2006)主要以導電基板來區分，可以分為金屬基板與塑膠基板(Han et al., 2006)兩種材料，使用金屬基板的優點為可承受工作電極所需高溫燒結的溫度，使得奈米顆粒間、奈米薄膜與基板間的附著性提升，以利於電子的傳遞。同時，其質量輕薄、方便攜帶，不需要無塵室與昂貴的設備，可以明顯降低其成本，提升染料敏化太陽能電池的競爭力。

本研究主要以鈦金屬作為工作電極之基板(Meng et al., 2013)，其基板為不透光，必須以背照光的形式運作(Ito et al., 2006)，由於電解質液中碘具有較高的吸光係數，會吸收部分的光線，因此降低電解液中碘分子濃度作為提升光的穿透度，使更多染料分子被激發，提升短路電流密度。同時添加硫脲至電解液中，減少暗電流及再結合反應速率，提升電

池的光電轉換效率。此外，本研究製備混摻不同二氧化鈦晶型結構，以改良工作電極的二氧化鈦薄膜，增加電子傳遞速率(Ito et al., 2008)，提升短路電流密度及光電轉化效率。

## 二、實驗流程

### 2-1 測量儀器

將自行合成二氧化鈦 (PAa101 與 PAr301) 粉末經由穿透式電子顯微鏡 (TEM) 量測粒徑大小及顆粒形狀，以 X 光繞射分析儀 (XRD) 鑑定二氧化鈦晶相，並使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察二氧化鈦混摻結構薄膜的表面形態；利用紫外光可見光光譜儀 (UV-Vis) 量測二氧化鈦薄膜之染料吸附量與不同碘分子濃度電解質溶液的穿透度，將製備完成之電池以太陽光源模擬器 (IV-Curve) 及交流阻抗頻譜分析儀 (EIS) 進行電池元件的光電性能與阻抗頻譜分析。

### 2-2 配置不同碘濃度的電解液及硫脲

將乙腈 15 ml 放入褐色樣本瓶中，加入 2 g DMPII (1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘) 離子液體，主要提升電解質溶液的離子導電性，增加電子傳導速度。加入 0.2 g LiI (碘化鋰)，除提供碘離子之外，同時會使鋰離子與二氧化鈦結合，使二氧化鈦表面帶正電荷進而降低二氧化鈦能階，增加電子從激發態染料傳導到二氧化鈦的速率。加入 1.014 g TBP (4-第三丁基吡啶)，減少電解質液與二氧化鈦界面間的電子重組，降低暗電流的產生。加入碘 ( $I_2$ ) 0.189 g、0.113 g、0.038 g，配製 0.05 M、0.03 M、0.01 M 不同濃度的電解液。另外添加 0.006 g 硫脲於 0.01 M 電解液中，硫脲會與電解質液中碘分子作用，產生  $I^-$  離子，能有效地抑制電極表面的再結合反應，延長電子壽命(Sharma et al., 2013)。

### 2-3 製備不同晶相的二氧化鈦粉末

製備 2 M 冰醋酸水溶液，進行攪拌並迅速加入 0.5 M 之 TNB (正四丁基氧化鈦)，攪拌五天直至溶液成透明狀，倒入高壓反應釜中進行 200°C 水熱處理 5 小時，吸取下層液置入蒸發皿中，在 150°C 烘箱中進行烘乾，將所得到的奈米二氧化鈦粉末顆粒命名為 PAa101。

將 0.545 M 冰醋酸與 TNB(正四丁基氧化鈦)放入燒杯中，於室溫下攪拌至白色沉澱物生成，加入 1.4 mL 70 % 硝酸，以 80°C 加熱至溶液成透明狀，在倒入高壓反應釜中進行 250°C 水熱處理 12 小時，加入 0.84 mL 70 % 硝酸。用乙醇以離心方式置換酸性溶液，最後將此溶液放入 120°C 烘箱進行烘乾，得到二氧化鈦粉末將其命名為 PAr301。

#### 2-4 製備不同混摻比例鍍膜液

進行兩種二氧化鈦不同晶體(PAa101 : PAr301)以 6 : 4 , 4 : 6 , 2 : 8 三種的混摻比例，分別加入 75 mL 乙醇，進行均質約 10 分鐘，取 0.96 g EC (乙基纖維素) 溶於無水乙醇與 12.98 g 的  $\alpha$ -terpinol (無水松油醇) 加入乙醇溶液中，用迴旋濃縮機將此混合液中二氧化鈦含量濃縮至 14~15 wt%，進行三滾筒去除溶劑可得到不同比例鍍膜液，將其命名為 A6R4、A4R6、A2R8。

#### 2-5 染料敏化太陽能電池元件封裝

利用網版印刷法將二氧化鈦鍍膜液塗佈在鈦金屬基材上，經 500 °C 鍛燒後做為工作電極，並浸置 N719 染料溶液中 36 小時；另外，利用網板印刷法將六氟鉑酸塗佈於 FTO 導電玻璃上，經 400 °C 鍛燒製備成鉑對電極。將 surlyn (乙烯-甲基丙烯酸) 切割成適當大小並覆蓋在對電極上面，把浸泡好染料的二氧化鈦工作電極反蓋在對電極上面，將封裝好的電極放置在加熱板上，待 Surlyn 軟化後慢慢成透明狀後，使工作電極與相對電極黏合即可。將電解液從相對電極上方之孔洞灌入，最後再將兩個洞口以 surlyn 封住即可，上述步驟的流程圖如圖 1 所示，即完成染料敏化太陽能電池元件封裝。

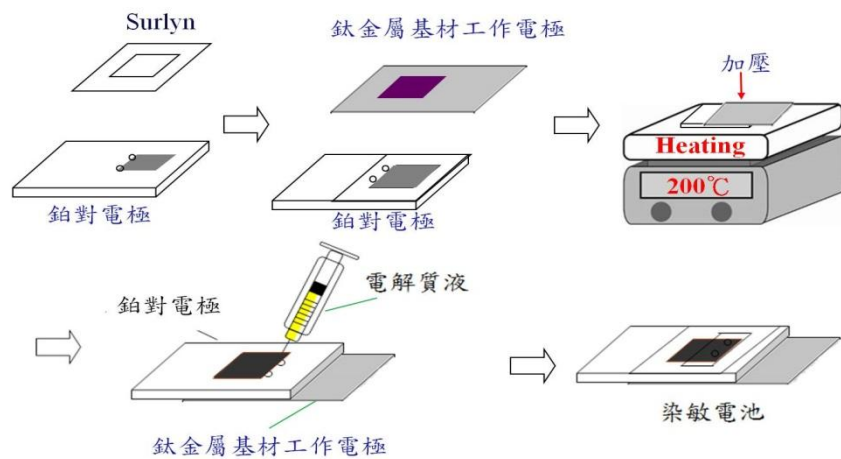


圖 1. 染料敏化太陽能電池封裝流程圖

### 三、結果與討論

#### 3-1 不同濃度電解質液之光電效能分析

染料敏化太陽能電池的電解質液是扮演在兩電極中傳遞電子的角色，電解質液的  $I^-$  能提供電子使染料還原，因此  $I^-$  還原活性和碘化物中陽離子會影響著太陽電池的性能，現今  $I^-$  與  $I_3^-$  所組成的電解質液為最有效率的氧化還原對。

由於鈦金屬基板屬於不透光基材，需以背照光方式進行量測，因此當太陽模擬光源從對電極照入時，會先經過對電極與電解質液再到達二氧化鈦活化層，部份入射光被電解質液所吸收，使激發染料分子相對減少。本實驗降低電解質液中碘的濃度，以增加光的穿透度，在不影響有效的催化能力下，提升短路電流密度。將所配置 0.05 M、0.03 M、0.01 M 之電解質液進行穿透度分析，紫外光可見光分光光譜儀量測其穿透度如圖 2 所示，由圖中觀察到在 530-800 nm 波長時 0.01 M 電解液其穿透度有明顯的上升，使入射光更有效的到達二氧化鈦活化層激發更多染料分子。

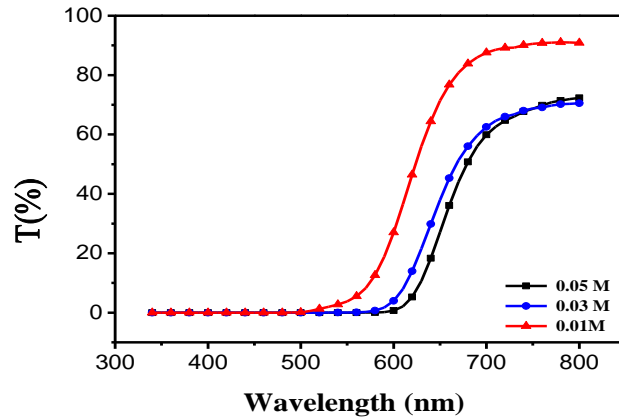


圖 2. 不同濃度電解質液穿透度分析圖

將銳鈦礦晶相二氧化鈦(PAa101)薄膜製備成工作電極，以熱還原所製備的鉑對電極與不同濃度電解質液封裝成電池，並以強度為  $100 \text{ mW/cm}^2$  的太陽光模擬器，量測其電流與電壓曲線圖，如圖 3 所示，測得曲線分析電池的短路電流密度( $J_{SC}$ )、開路電壓( $V_{OC}$ )與封裝因子(FF)，並將各項數據整理於表 1，由表中得知，當碘分子濃度從 0.05 M 降至 0.01 M 時，能有效提升穿透度，增加太陽光的利用率，激發更多染料分子，使短路電流密度從  $13.64 \text{ mA/cm}^2$  提升至  $18.29 \text{ mA/cm}^2$ ，使光電轉換效率提升了 11.55%；但是填充因子會從 0.73 降低至 0.63，其主要原因為減少碘分子的濃度，限制鉑對電極電子擴散速率，致使填充因子下降。以上的實驗數據得知，當電解質液碘分子濃度為 0.01 M 時，雖然有較低的填充因子，但因可增加光的利用率，使其光電轉換效率可達 8.11%。

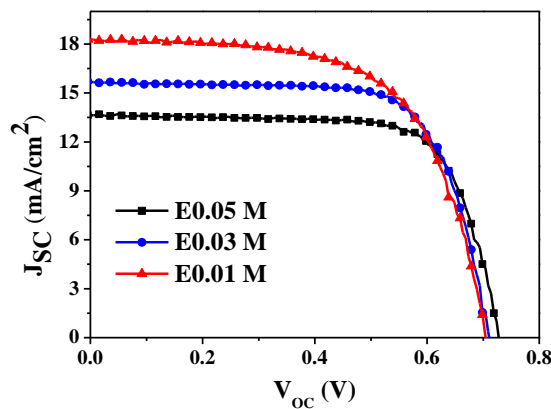


圖 3. 三種電解質液濃度之電壓-電流分析圖

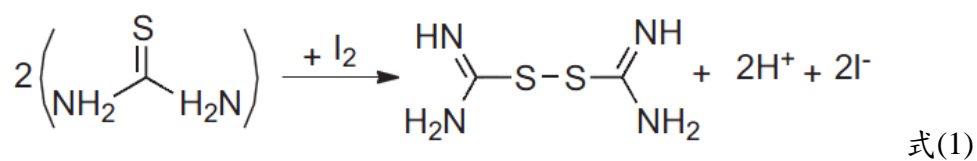
表 1. 三種電解質液之之效能分析數據

Electrolyte (M)	Jsc (mA/cm <sub>2</sub> )	Voc (V)	FF	η (%)
0.05	13.64	0.73	0.73	7.27
0.03	15.68	0.71	0.72	7.94
0.01	18.29	0.70	0.63	8.11

### 3-2 電解質液添加硫脲之光電效能分析

本研究在電解質液碘分子濃度 0.01 M 中添加硫脲，硫脲離子會填補於未吸附染料二氧化鈦表面之空隙，減少二氧化鈦與電解質液接觸，降低暗電流的產生。同時，硫脲會與電解質液中碘分子作用，產生 I<sup>-</sup>離子如式(1)所示，當 I<sup>-</sup>離子濃度增加時，可以快速地將氧化態染料還原，能有效地抑制電極表面的再結合反應，使電子壽命延長。

式(1). 硫脲與碘分子化學反應:



本實驗分別將有無添加硫脲之電解質液與銳鈦礦晶相二氧化鈦(PAa101)薄膜之工作電極封裝成電池，在太陽光源模擬 100 mW/cm<sup>2</sup> 下，經由等效電路圖(Equivalent circuit)及曲線迴歸(Curve fitting)模擬實驗得到電池的阻抗頻譜圖，如圖 4 所示，並由電流-電壓分析儀測得效能分析圖，如圖 5 所示。並將電池的阻抗及效能分析數據彙整於表 2，由表中得知添加硫脲電解質液的二氧化鈦薄膜其暗電流傳導電阻與二氧化鈦傳導電阻的比值 (R<sub>K</sub>/R<sub>W</sub>)提升了 13.50%，其主要原因添加硫脲可減少電解質液與二氧化鈦薄膜接觸，提升



暗電流傳導電阻，降低暗電流的發生，能有效提升開路電壓從 0.74 V 提升至 0.75 V。由表中得知短路電流密度提升了 9.18%，其主要原因如式(1)所示，當 I<sup>-</sup> 離子濃度增加時，能有效加速氧化態染料離子還原，以減少電子-電洞再結合發生機率，使短路電流密度有 19.97 mA/cm<sup>2</sup> 的表現，進而提升光電轉換效率達 9.11%。

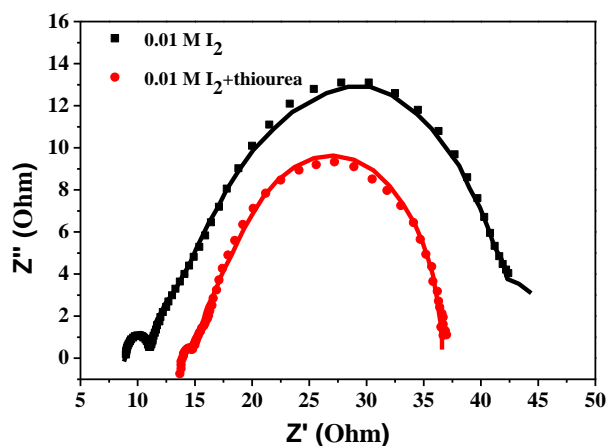


圖 4. 添加硫脲電解質液之阻抗頻譜分析圖

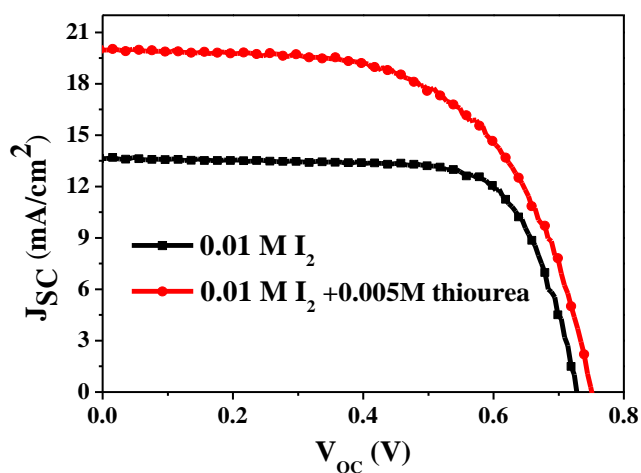


圖 5. 添加硫脲於電解質液之電壓-電流分析圖

表 2. 添加硫脲於電解質液之效能分析數據

Dye <sub>ads</sub> ( $\mu\text{mole}/\text{cm}^2$ )	Electrolyte (M)	$R_k/R_w$	J <sub>sc</sub> ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	$\eta$ (%)
0.153	0.01M I <sub>2</sub>	2.74	18.29	0.74	0.63	8.14
0.153	0.01M I <sub>2</sub> +0.005 M thiourea	3.11	19.97	0.75	0.61	9.11

### 3-3 混摻不同二氧化鈦晶型之光電效能分析

本研究將自行合成的二氧化鈦粉末 (PAa101 & PAr301) 進行 X 光繞射分析，如圖 6 所示。從圖中得知 PAa101 與 PAr301 粉末在  $2\theta = 25.28^\circ$ 、 $37.80^\circ$ 、 $48.05^\circ$ 、 $53.89^\circ$ 、 $55.06^\circ$ 、 $62.68^\circ$  皆有二氧化鈦銳鈦礦晶相之特徵峰，同時發現 PAr301 粉末在  $2\theta = 27.44^\circ$  有二氧化鈦金紅石晶相之特徵峰，證實 PAa101 粉末晶型全為銳鈦礦晶相，而 PAr301 粉末同時具有銳鈦礦和金紅石晶相。

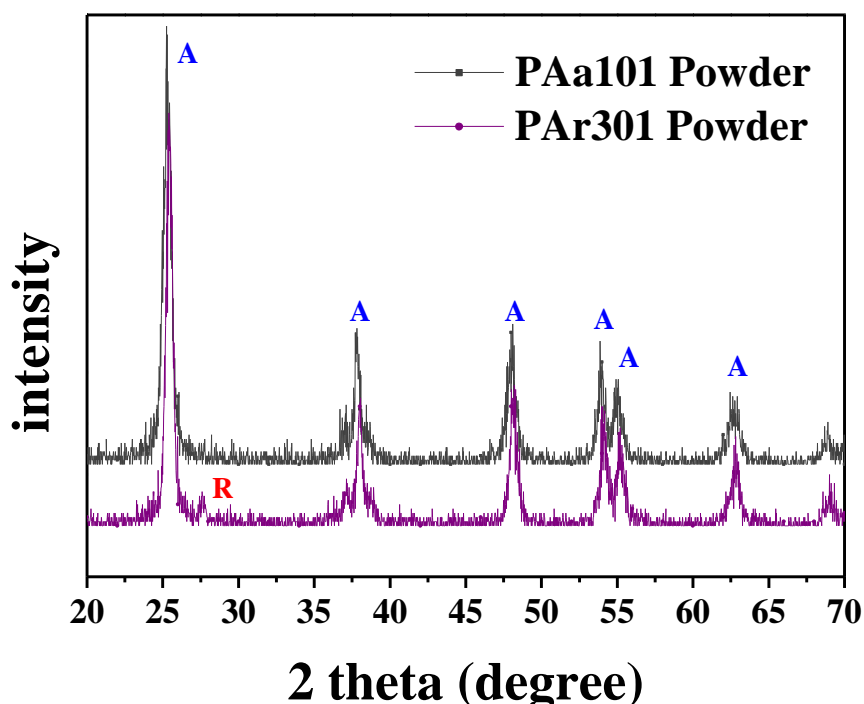


圖 6. PAa101 與 PAr301 粉末之 X 光繞射圖

利用穿透式電子顯微鏡(TEM)分析二氧化鈦(PAa101 與 PAr301)形狀與顆粒大小，如

圖 7 所示。圖 7(a)中得知 PAa101 外型具橢圓狀，其平均粒徑約為 20-25 nm 的銳鈦礦晶相，而圖 7(b)中 PAr301 除了有橢圓狀之外，並且含有棒狀結構，其平均粒徑約為 50 nm 的金紅石晶相。

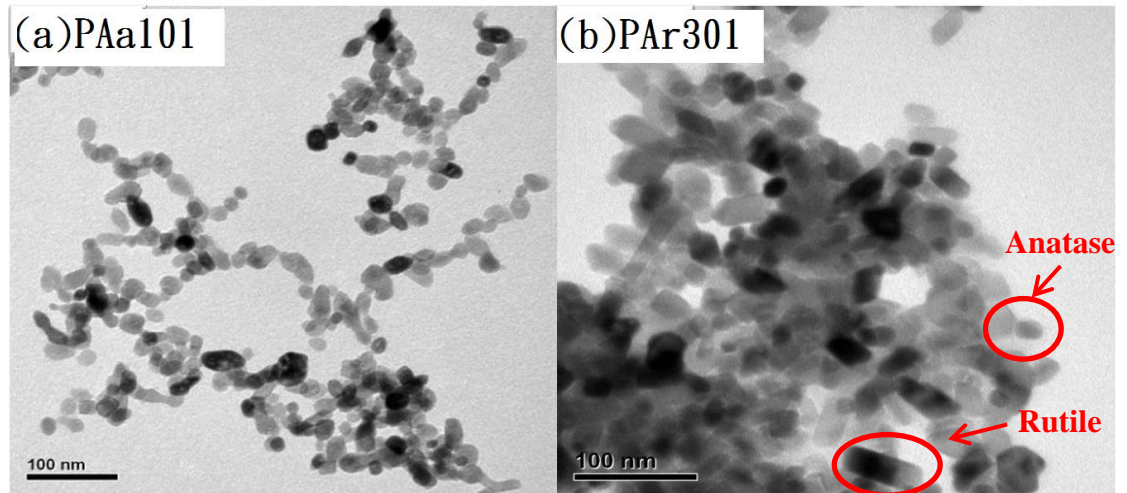


圖 7. (a)PAa101 粉末(b)PAr301 粉末之 TEM 圖

本實驗將 0.01 M 碘濃度電解質液中添加硫脲並與混摻不同二氧化鈦晶相的工作電極封裝成電池，進行電壓-電流的測量，如圖 8 所示，並將電池的效能分析數據彙整於表 3。當 PAr301 的含量從 40% 增加到 60% 時，因為奈米顆粒的二氧化鈦的含量減少，使染料吸附量降低約 8.98%，但是其短路電流密度卻提高至  $19.60 \text{ mA/cm}^2$ ，主要原因為 PAr301 含有一維棒狀結構有助於加速電子傳遞，使短路電流密度所有提升。但將 PAr301 增加到 80% 含量時，其短路電流密度與染料吸附量，同時減少 3.57% 和 9.87%。由實驗得知最佳混摻二氧化鈦晶相比例為 A4R6，其短路電流密度可以提升 9.13%，使元件整體光電轉換效率高達 9.59%。同時利用入射單色光子-電子轉換效率(IPCE)進行量測，如圖 9 所示。由研究結果得知在 550 nm 波長時，A4R6 的 IPCE 值到達 44.8%，明顯高於 A6R4(IPCE = 34.9%) 與 A2R8(IPCE = 38.9%)，證實 PAr301 中一維棒狀的金紅石晶相可增加電子傳遞速率，提升短路電流密度。

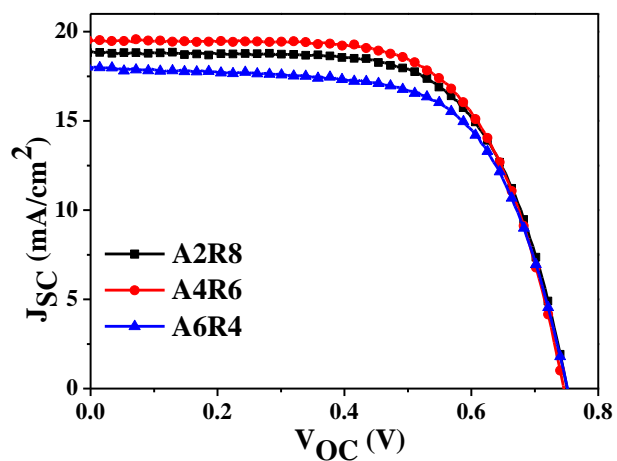


圖 8. 混摻不同二氧化鈦晶型之電壓-電流分析圖

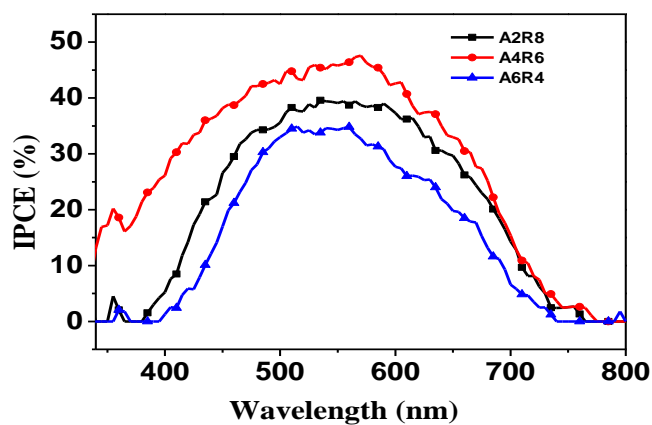


圖 9. 混摻不同二氧化鈦晶型之IPCE分析圖

表 3. 混摻不同二氧化鈦晶型之效能分析數據

Sample	Dye <sub>ads</sub> ( $\mu\text{mole}/\text{cm}^2$ )	Jsc ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Voc (V)	FF	$\eta$ (%)	IPCE (%)
A6R4	0.167	17.96	0.75	0.67	8.84	34.9
A4R6	0.152	19.60	0.75	0.66	9.59	44.8
A2R8	0.137	18.90	0.75	0.66	9.33	38.9

#### 四、結論

鈦金屬基材染料敏化太陽能電池的結構包含，Ti foil/TiO<sub>2</sub> film/dye 之工作電極、含 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>/DMPII 離子液體之電解質以及鉑對電極等三大部分，元件中的每一部分都是相輔相成的。本論文研究將具有最佳混摻不同二氧化鈦晶相比例 A4R6 的薄膜應用在可撓式染料敏化太陽能電池上，由 TEM 分析得知金紅石 (Rutil) 晶相為一維棒狀結構，可降低二氧化鈦的邊界能障，加速二氧化鈦薄膜電子傳遞能力。再經由 UV-vis 光譜分析得知銳鈦礦 (Antase) 晶相有較強的染料吸附量，可增加短路電流密度。由於鈦金屬基材必須使用背照光方式，所以本研究添加硫脲於低濃度碘電解質中，除了可以減少太陽光的耗損，同時有可以修飾二氧化鈦薄膜之表面缺陷，避免電子-電洞再結合反應發生，因此有助於可撓式染料敏化太陽能電池效能的提升。

## 参考文献

- Grätzel, M., Regan., B.O., 1991, “ A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films,” *Nature*, Vol. 353, pp. 737-739.
- Grätzel, M., 2001, “Photoelectrochemical cells,” *Nature*, Vol. 414, pp. 338-344
- Hara, K., Sayama, K., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., 2001, “A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%,” *Chemical Communications*, Vol. 6, pp. 569-570.
- Han, H., Mayer, J.W., Alford, T.L., 2006, “Band gap shift in the indium-tin-oxide films on polyethylene naphthalate after thermal annealing in air,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, pp. 083715.1-083715.6
- Ito, S., T.N. Murakami, P. Comte, P., 2008, “Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%,” *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 4613-4619.
- Kang, M.G., Park, N.G., Ryu, K.S., Chang, S.H., Kim, K.J., 2006, “A 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells using stainless steel substrate,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 90, pp. 574-581.
- Meng, L., Wu, M., Wang, Y., Guo, W., Ma, C, Ma, T, Silva, R., 2013, “Effect of the compact Ti layer on the efficiency of dye-sensitized solar cells assembled using stainless steel sheets,” *Applied Surface Science*, Vol. 275, pp. 222-226.
- Onoda, K., S. Ngamsinlapasathian, T., 2006, “Application of Metallic Titanium as the Substrate for Photoelectrode of Dye-sensitized Solar Cells,” *Sustainable Energy and Environment*, Vol. 21-23, pp. 1-6.
- Ito, S., Ha, N.L.C, Rothenberger, G., Liska, P., Comte, P., Zakeeruddin, S.M., Pechy, P., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., 2006, “High-efficiency(7.2%)flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> photoanode,” *Chem. Commun.*, Vol. 38, pp. 4004-4006.
- Sharma, G.D., Daphnomili, D., Angaridis, P.A., Biswas, S., Coutsolelos, A.G., 2013, “Effect of thiourea incorporation in the electrolyte on the photovoltaic performance of the DSSC sensitized with pyridyl functionalized porphyrin,” *Electrochimica Acta*, Vol. 102, pp. 459-465.