

以 sol-gel NiO_x 阻障層提升染敏太陽電池效率之研究

李宜叡¹ 姚品全^{2,*}

¹ 大葉大學電機工程學系

² 大葉大學材料科學與工程學系

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究以溶膠-凝膠法(Sol-Gel)沉積 NiO_x 阻障層(blocking layer)於奈米 TiO₂ 工作電極之上，以抑制染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)的暗電流，提升其光電轉換效率。SEM-EDS 實驗顯示：經過退火的 p 型 NiO_x 半導體薄膜，可成功披覆在 bare TiO₂ 上並增加 TiO₂ 電極的孔隙度；以 UV-vis 光譜量測工作電極上 N719 敏化劑(sensitizer)的批覆量，顯示以 NiO_x 修飾的 TiO₂ 工作電極，可增加 N719 批覆量；暗電流量測顯示具有 NiO_x 阻障層的 TiO₂ 工作電極的起始電壓較高，證明 NiO_x 阻障層可以有效抑制暗電流。DSSC 光電轉換效率量測，以 AM1.5 模擬太陽光源照射元件，結果顯示：以 NiO_x 修飾的 TiO₂ 工作電極，其光伏效率(photovoltaic efficiency, η)，與相同情況下未修飾的 TiO₂ 工作電極相較，有很明顯的提升；以電化學阻抗分析儀(EIS)分析上述元件，結果顯示 NiO_x 阻障層能抑制光電子的逆向傳輸(back transfer)，阻礙光電子在 TiO₂ 工作電極與氧化態碘三根(triiodide, I³⁻)復合。綜合上述實驗。我們證明 NiO_x 阻障層的優勢與作用。

關鍵詞：氧化鎳(NiO)、溶凝膠法(Sol-gel)、染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell)、阻障層(blocking layer)

Modified Dye-sensitized solar cells with NiO blocking layer by Sol-Gel

YI-RUEI LI¹ PIN-CHUAN-YAO^{2,*}

¹Department of Electrical Engineering, DaYeh University

²Department of Materials Science and Engineering, Da Yeh University

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

In this study, a sol-gel NiO_x overlayer blocking layer was employed to suppress the dark current of the TiO₂ photoanode for the dye-sensitized solar cell (DSSC) where conversion efficiency was enhanced substantially. SEM-EDS micrographs indicate that, after annealing under ambient

atmosphere, the resultant NiO_x thin film was evenly coated on the bare TiO_2 . By measuring the absorbance of the dye solution detached from TiO_2 working electrodes, it reveals that the amount of dye molecules on the resultant photoanode increased by applying a NiO_x overlayer which could be attributed to the increased of overall surface area by introducing an additional NiO_x overlayer. The photovoltaic performance of the DSSCs were evaluated under AM1.5 illumination by simulated solar light irradiation. For $\text{TiO}_2/\text{sol-gel NiO}_x$ electrode, the best efficiency (η) of 6.10% with J_{sc} and V_{oc} of 17.79 mA/cm^2 and 0.64 V , respectively are obtained.

Key Words: Dye-sensitized solar cell, NiO, Sol-gel, Blocking layer

一、前言

最早的太陽能電池可追溯到 1939 的一位法國科學家 Alexandre Edmond Becquerel 發現到有些物質在經過照光之後，會產生出電壓差，即為光伏特效應[1]，之後有許多科學家開始在這個領域深入研究，之後有了以硒(Selenium)製作的的光伏特電池(photo voltaic cell)。1954 年 D.M. Chapin, C.S. Fuller 與 G.L. Pearson 在美國貝爾實驗室研究出矽材質為主的矽晶片太陽能電池(silicon-based solar cells)，並以此製造取得專利[1-3]，1955 年就有矽晶片太陽能電池的商業化發表，但因為成本過高將無法普及，造成應用上困難。

1991 年 M. Grätzel 等研究群發展出可以提高表面積的 TiO_2 來當電極的太陽能電池[4]，利用高表面積的特性來吸收染料，做成元件後照光，光電轉換效率可以到 10~12%，與非晶矽太陽能電池相近，因此 TiO_2 染料敏化太陽能電池有了商業化的機會，又因為製作成本低，可在一般環境下製作，與矽基太陽能電池很競爭[1][5]。

染料敏化太陽能電池包含幾項優點：(1)可以製成透明產品 (2)所使用的染料敏化劑可以在低光源下達到飽和，故可以在各種光罩下使用 (3)對光的利用效率高 (4)對光陰影不敏感 (5)正常工作的溫度範圍廣，可高達 70°C 。

染料或電解液中減少電子-電洞再復合的研究，較少被討論。相關的研究如：P 型氧化物半導體(NiO 、 CuAlO_2 及 CuO)，被提出電洞收集器及電子再結合的能障；n-p 型界面電極(SnO_2/NiO 及 TiO_2/NiO)，是利用化學製程製備，促進 DSSC 的效能[6]。可參考圖二 DSSC 的原理示意圖。

在此研究中是以 Sol-Gel 的方法配製出 NiO 的漿體溶液，並用旋轉塗佈法將 NiO 均勻的塗佈在 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 工作電極上，進行高溫燒結後，浸泡 N719 染料 12 小時，再與真空濺鍍的白金(Pt)對電極進行整合，利用毛細孔原理，再將電解液注入，使二氧化鈦薄膜，被含有氧化還原的電解液所

填滿，相對的白金的對電極玻璃也被包覆，作為氧化還原反應的催化劑。此為染料敏化太陽能電池的結構。

再進一步做量測與分析，並研究 Sol-Gel NiO 阻障層對 DSSC 的影響。

二、實驗方法

此研究先將 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 配製成工作電極鍍膜液，量取 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 4 g, 0.25 g polyethylene glycol (PEG)，再加入 20 ml 的 D.I-water 與少量的 2,4-pentanedione (PEN) 為了防止顆粒凝聚，最後再加入 0.1 ml 的 Triton X-100 為了使膠體易附著於基板上。

再來配置 NiO 溶液，此研究是以 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 作為先驅物，取 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.5 g，再量取 20 ml 的 2-Methoxyethanol 作為溶劑，將此混合，加入幾滴乙醇胺(MEA)作為穩定劑，並以磁石在 60°C 攪拌均勻兩小時，將攪拌均勻的溶液靜置至室溫，此時會發現溶液呈現綠色澄清液體，即完成 Sol-gel NiO 鍍膜液。

以 FTO 透明導電玻璃做為基板，用膠帶在 FTO 玻璃上貼出 0.25 cm^2 的工作面積，使用旋轉塗佈機將 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 鍍膜液塗佈在工作電極基板上，待薄膜乾燥後，再次塗佈 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ，總共塗佈 6 次，6 層的 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 薄膜完全乾燥後，放入高溫爐管中進行 30 分鐘 450°C 的燒結，待試片冷卻後，再將配製好的 Sol-gel NiO 鍍膜液一樣使用旋轉塗佈的方法塗佈在 6 層 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 上，之後進行 30 分鐘 200°C 的燒結，待冷卻後，浸泡 N719 的染料 12 小時，完成工作電極製作。對電極是以濺鍍的方式在 0.25 cm^2 的工作區域上濺鍍白金(Pt)，完成對電極製作。將浸泡完 12 小時染料的工作電極與對電極整合，完成 DSSC 的製作。可參考圖一流程圖。

三、結果與討論

在這次實驗裡討論原本的TiO₂-P25工作電極與塗佈上Sol-gel NiO阻障層的工作電極，進行光電效率量測Voc、Jsc(mA)、FF 和η(%)的差異。

首先在圖三的FE-SEM圖來觀察其結構。由圖中可以看到TiO₂表面存在許多孔隙易於吸附染料，再來由側面圖可以看到TiO₂電極上有一層薄薄的NiO阻障層，爲了再次驗證NiO的批覆，進行了SEM-EDS元素分析，由表一中可以發現確實是有NiO的元素成分。圖四的吸收度比較，明顯看到有NiO阻障層的工作電極吸附量較佳於bare TiO₂，因此推測有NiO阻障層的工作電極的光伏特性也會較佳。圖五的暗電流曲線可以發現有阻障層的電極趨勢較大於bare TiO₂。再來進行光電效率量測，圖六與表二互相對照來看，明顯可以發現阻障層的差別，從效率表中可以看見NiO阻障層的效果。

四、結論

此次的研究實驗中，具有阻障層的工作電極，表現的效果都優於一般未經修飾的電極，由效率表更是可以看到Jsc由15.07 mA/cm²提升到了17.79 mA/cm²，而η更是從5.22%提升到6.10%。但目前此次實驗只塗一層NiO，至於塗個2~3層是否效能會再更好則還需要再實驗，且由吸收度的圖中也發現吸收染料能力也有所提升，未來多層NiO對於染料吸附量的變化也是可以再好好研究探討。

致謝

本研究部分量測實驗，承蒙彰師大林義成教授實驗室協助，特此致謝。

參考文獻

1. Grätzel, M. (2011) Photoelectrochemical cells, *Nature* **414**, 338-344
2. 莊嘉琛 (民 86)，太陽能工程-太陽能電池篇，第一章、第二章、第四章，全華圖書，台北市
3. Grätzel, M. (2000) Powering the planet, *Nature* **403**, 363
4. O'Regan, B., M.Grätzel (1991) A low-cost,high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* **353**, 737
5. Gratzel, M. (2000) Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Prog. Photovoltaics* **8**, 171

6. Chou, C. S., Y.J. Lin, R.Y. Yang, K. H. Liu (2011) Preparation of TiO₂/NiO composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells, *Advanced Powder Technology* **22**, 31-42

表一、TiO₂-NiO 工作電極的 SEM-EDS 元素分析

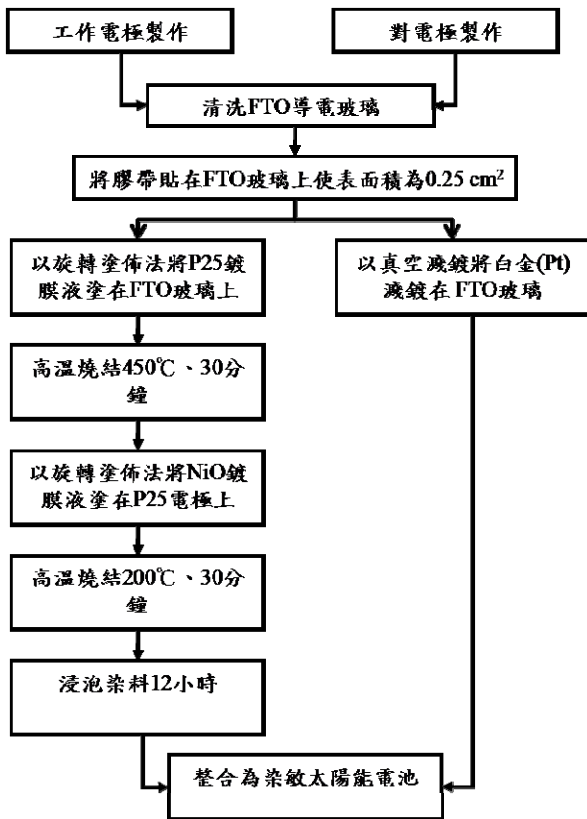
Element	Weight%	Atomic%
C K	3.02	6.33
O K	43.01	67.56
Ti K	35.79	18.78
Ni K	16.67	7.13
Pt M	1.51	0.19
Totals	100.00	

表二、TiO₂與TiO₂-NiO的I-Vcurve 數據比較

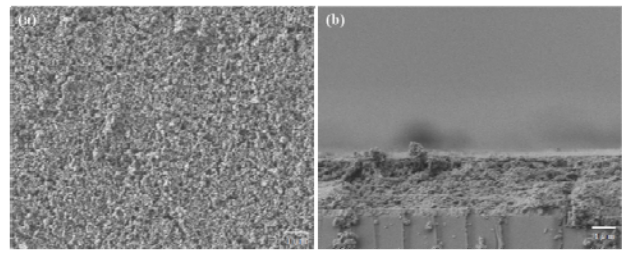
	Voc, V	Jsc, mA/cm ²	FF%	η%
6層 P25	0.65	15.07	52.89	5.22
6層 P25-NiO	0.64	17.79	53.29	6.10

表三、EIS 交流阻抗分析表

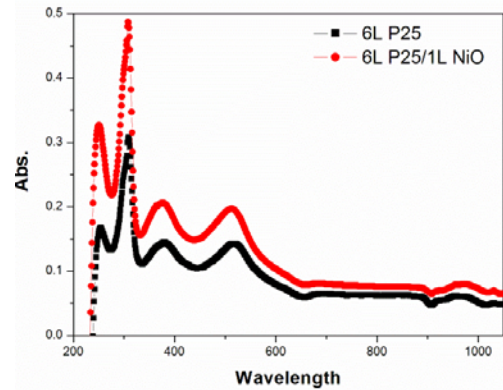
	Rs	R1	R2	R3
6層 P25	36.13	13.42	209.6	102
6層 P25-NiO	37.33	15.05	341.2	49.92



圖一、Sol-Gel 流程圖

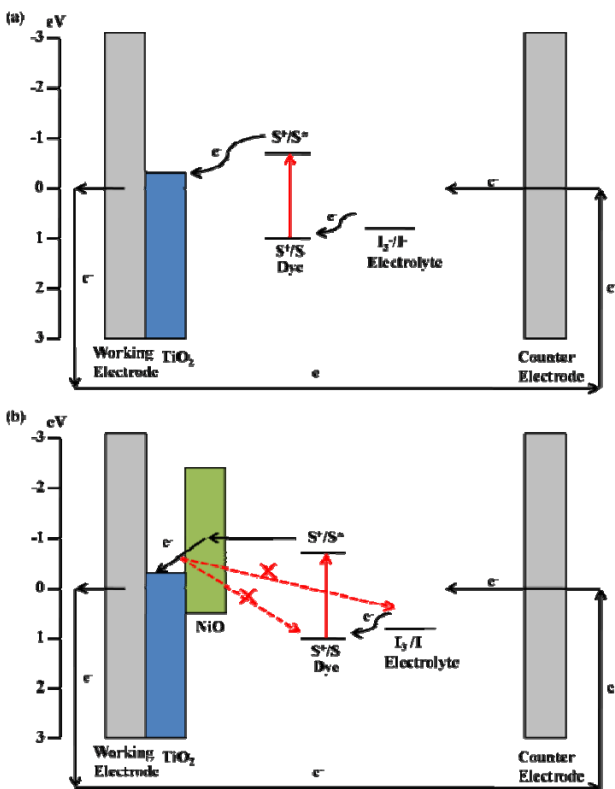


圖三、(a) $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ 表面結構、(b) $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ 側面結構



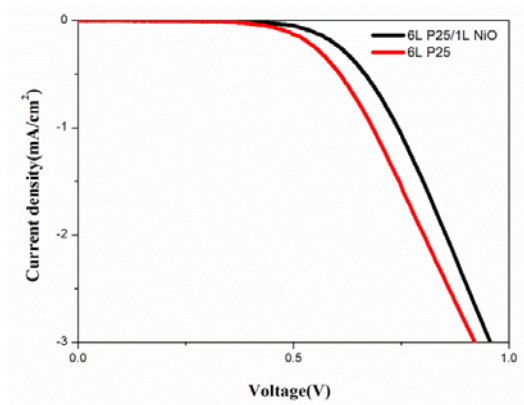
圖四、 TiO_2 與 $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ 的染料吸收度比較圖

Current density(mA/cm^2)

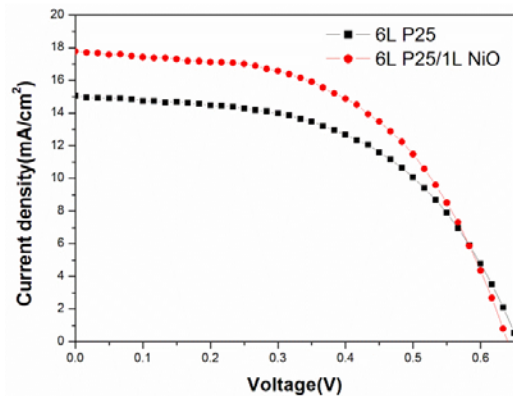


圖二、DSSC 工作原理示意圖

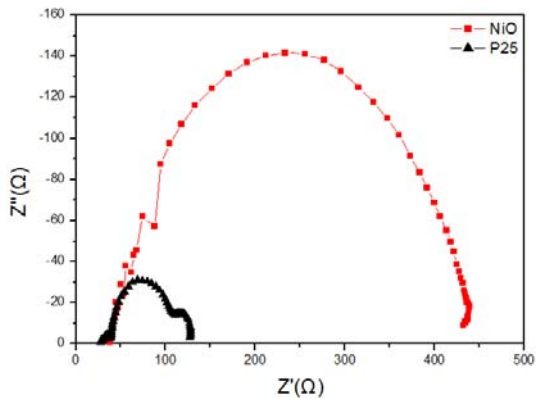
(a) 傳統 DSSC、(b) 具有 NiO 能障的 DSSC



圖五、 TiO_2 與 $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ 暗電流比較圖



圖六、 TiO_2 與 $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ 的 I-V curve 比較圖



圖七、EIS 交流阻抗比較圖