

不同酸鹼值的天然染料對於染料敏化太陽能電池之影響

周春禧 張志維*

國立屏東科技大學 機械工程系

屏東縣內埔鄉學府路 1 號

*Email: td_sstroed4578@hotmail.com

摘要

本研究應用胡蘿蔔素及甜菜素於染料敏化太陽能電池(DSSCs)。首先將胡蘿蔔和甜菜切片置入烘箱烘乾，乾燥後將材料磨碎。將溶脂性的胡蘿蔔素與水溶性的甜菜素，進行萃取獲得兩種天然色素，並將其調配成濃度為20000 ppm的天然色素敏化劑。本研究探討浸泡不同pH值的敏化劑之工作電極，對於DSSC光電轉換效率的影響。胡蘿蔔素和甜菜素敏化劑吸收光的波長分別為450和550 nm。當工作電極浸泡於甜菜素敏化劑(pH = 2)，其DSSC的短路電流為1.11 mA/cm²及光電轉換效率為0.25%。

關鍵詞：染料敏化太陽能電池，天然敏化劑，TiO₂

The effect of different pH value of natural dye on the performance of dye-sensitized solar cells

CHUEN-SHII CHOU AND JHIH-WEI JHANG*

Department of Mechanical Engineering, National Pingtung University of Science and Technology

1, Shuefu Road, Neipu, Pingtung 912, TAIWAN.

*Email: td_sstroed4578@hotmail.com

ABSTRACT

In this study, carotenes and betalains were used as pigments for dye-sensitized solar cells (DSSCs). Carrots and beetroots were sliced, air dried in an oven, and ground. Two natural pigments were then extracted from fat-soluble carotenes and water-soluble betalains and used to prepare 20,000 ppm natural pigment sensitizing solutions. The intent of this study is to examine how working electrodes soaked in sensitizing solutions of different pH values affect the photoelectric conversion efficiency of DSSCs. The carotene and betalain sensitizing solutions can absorb light at 450 and 550 nm respectively. Working electrodes soaked in the betalain sensitizing solution (pH = 2) bring about short circuit current of 1.11 mA/cm² and photoelectric conversion efficiency of 0.25% in DSSCs.

Key Words: Dye-Sensitized Solar Cells, Natural pigment sensitizing solutions, TiO₂.

一、前言

第三代太陽能電池-染料敏化太陽能電池，於1991年瑞士洛桑學院的M. Grätzel教授等人研發出DSSC，而M. Grätzel教授應用鈦(Ru)金屬錯化合物敏化劑及鍍鉑(Pt)之薄膜導電玻璃於DSSC，其N719染料雖具有較佳的光吸收特性與光電轉換效率[1]。但是，鈦金屬不僅成本較高，而且會汙染環境及影響人體健康(例如：鈦金屬會刺激人體的黏膜及皮膚)。因此，各國專家學者致力於鈦金屬錯化合物敏化劑替代物的相關研究。

綜上述原因，本研究採用二種天然材料製備敏化劑。如圖1-1為胡蘿蔔素分子結構式及實體，其胡蘿蔔素為一種不飽和烴類含11個共軛雙鍵，其為一種脂溶性的物質並有氧化還原的特性，其特性經由生物學觀點並經過實驗得出的結果得出對於工作電極的效率是有影響[2]。如圖1-2為甜菜素之分子結構式及實體，而甜菜素為一種水溶性的物質其羧基則有利於甜菜素敏化劑結合至TiO₂半導體薄膜的原子上[3]。

敏化劑在酸性的情況下具有較強的氧化還原的反應，因在酸性的情況下使得TiO₂與敏化劑產生反應，其反應則有助於光產生電子並且與氧產生HO自由基，使得氧化還原反應速率加快[4]。

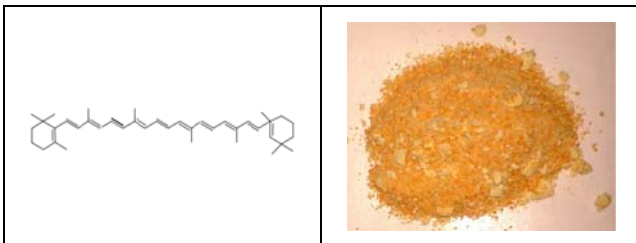


圖1-1 胡蘿蔔素分子結構及其影像

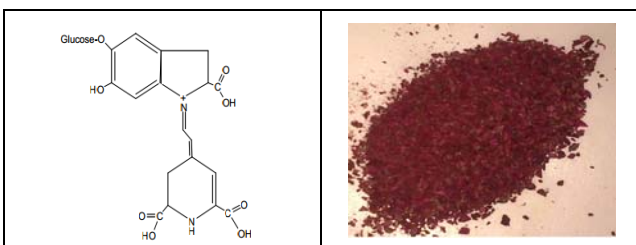


圖1-2 甜菜素分子結構及其影像

二、實驗方法

本研究如圖2-1可分為二個流程：

(一) 製備工作電極：

首先將FTO導電玻璃浸泡至酒精並利用超音波震盪機清洗30分鐘後，再用去離子水(DI Water)清洗30分鐘，將導電玻璃上的油漬清除。並將導電玻璃浸泡至0.5 M的TiCl₄水溶液加熱至70°C時間為30分鐘。浸泡後，先後以DI Water和無水乙醇進行清洗導電玻璃並送至烘箱烘乾。接著在FTO導電玻璃上貼隱形膠帶，並預留面積為0.5 cm×0.5 cm的面積。如表2-1所示為工作電極TiO₂薄膜之製備參數，其FTO旋轉塗佈製備TiO₂薄膜。之後，送至高溫爐煅燒，完成TiO₂薄膜工作電極之製備。

(二) 製備敏化劑及調配敏化劑：

量測4 g胡蘿蔔素及甜菜素。前者胡蘿蔔素因為是脂溶性，必須加入甲醇才能使其溶解。而甜菜素則是水溶性則加入200 mL DI Water並存放於室溫下約1小時。使用過濾紙將其溶液雜質分離出來。如表2-2改變其胡蘿蔔素及甜菜素敏化劑之pH值後用於DSSC。

本實驗製備之工作電極，將其浸泡至(如表2-3調配)敏化劑，並置於室溫下浸泡時間為10小時。10小時後，清洗工作電極先由無水乙醇再由DI Water做先後的清洗。工作電極吸附不同之pH 值敏化劑後，將其與鉑之相對電極組裝並注入電解液完成DSSC。應用I-V 光源模擬器量測其開路電壓(Voc)、短路電流(Jsc)、及光電轉換效率(η)。

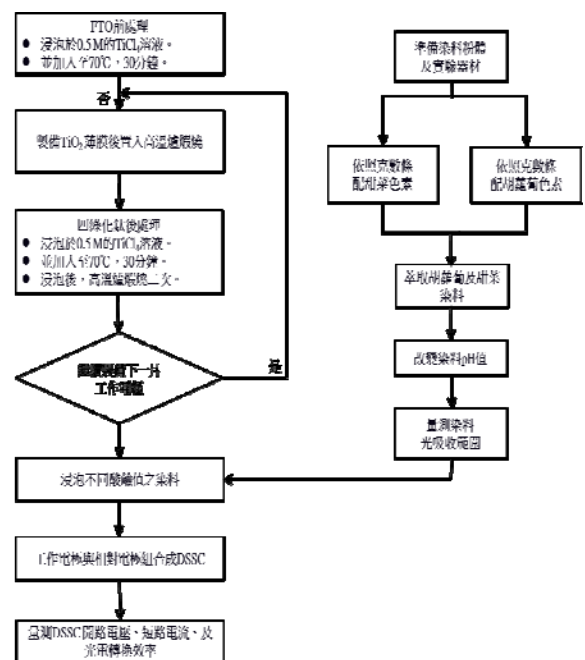


圖2-1 實驗流程圖

表2-1 FTO塗覆TiO₂薄膜及煨燒條件

	膠體	旋轉塗覆層	煨燒	
			溫度 (°C)	時間 (h)
B1	TiO ₂	5	450	1

表2-2 敏化劑酸鹼值調配

	天然敏化劑		
	材料	溶液	pH
D1	胡蘿蔔素	HCl	2
D2			7
D3		NaOH 1M	10
D4	甜菜素	HCl	2
D5			7
D6		NaOH 1M	10

表2-3 工作電極製備之參數

	基板	敏化劑	浸泡條件	
			溫度 (°C)	時間 (h)
F1		D1	室溫	10
F2		D2		
F3		D3		
F4	B1	D4		
F5		D5		
F6		D6		

三、結果與討論

1. 天然敏化劑分析

如圖3-1及3-2所示，不同pH值敏化劑之光吸收率，如圖發現胡蘿蔔素(Tests D1-D3) 主要吸收峰值主要是在450 nm，其吸收光偏向藍光。甜菜色素(Tests D4-D6) 主要吸收峰值在550 nm，其吸收光為綠光。兩種天然敏化劑吸收光譜較偏向為可見光。

2. DSSC之電性與效率量測分析

如表3-1所示，浸泡在不同pH值胡蘿蔔素及甜菜素的敏化劑，量測其DSSC的開路電壓、短路電流及光電轉換效率。DSSC(Tests W1-W3) 為工作電極浸泡至脂溶性的胡蘿蔔敏化劑於Test F1 (pH = 2)、Test F2 (pH = 7)及Test F3 (pH = 10)，敏化劑為酸性時短路電流0.25 mA/cm²，而中性及鹼性短路電流則上升至0.35及0.36 mA/cm²。其中以Test W2光電轉換效率為較佳的0.09%。DSSC(Tests W4-W6)為工作電極浸泡至水溶性的胡蘿蔔敏化劑於Test F4 (pH = 2)、Test F5 (pH = 7)及Test F6 (pH = 10)，敏化劑為酸性時短路電流為1.11 mA/cm²，中性及鹼性時短路電流則下降至0.24及0.14 mA/cm²。其中以Test W4光電轉換效率為較佳的0.25%。

如圖3-3所示，工作電極浸泡胡蘿蔔素敏化劑之DSSC (Tests W1-W3)，其DSSC (Test W2)之工作電極則浸泡在pH=7的胡蘿蔔素敏化劑，開路電壓為0.43 V、短路電流為0.35 mA/cm²、填充因子59%及光電轉換效率0.09%，因此胡蘿蔔素天然敏化劑於中性時電性呈現上升，在敏化劑為酸性時電性呈現下降。DSSC (Test W4-W6)為工作電極浸泡甜菜素天然敏化劑，當DSSC (Test W4)的工作電極浸泡在pH = 2甜菜素敏化劑則具有開路電壓為0.41 V、短路電流為1.11 mA/cm²、填充因子為56%、及光電轉換效率為0.25%。其化劑為酸性時電性則上升，而在中性及鹼性時電性呈現下降。因此，胡蘿蔔素天然敏化劑於中性則可獲得較佳的電性，而甜菜素天然敏化劑則是在酸性時獲得最佳的電性。

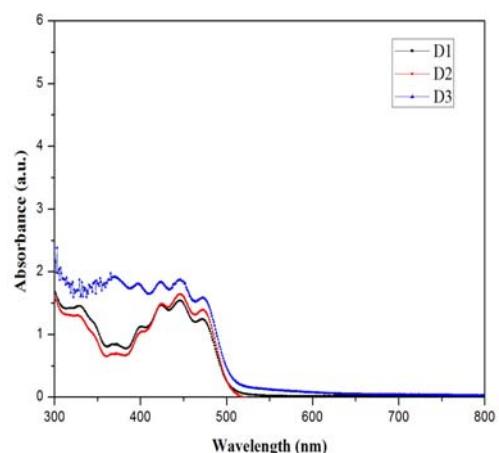


圖3-1 胡蘿蔔素天然敏化劑Test D1 (pH = 2)、Test D2 (pH = 7)、Test D3 (pH = 10)的光吸收率

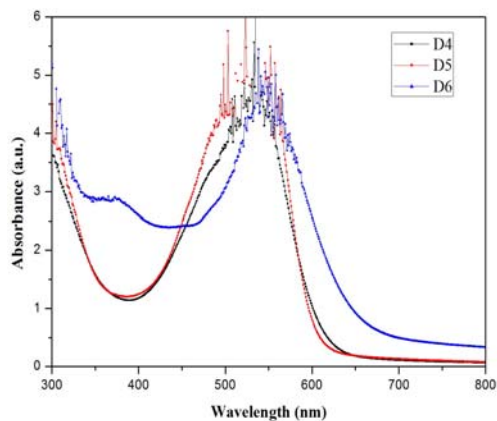


圖3-2 甜菜素天然敏化劑Test D4 (pH = 2)、Test D5 (pH = 7)、Test D6 (pH = 10) 的光吸收率

表3-1 DSSC的Voc, Jsc, FF, η量測

	工作電極	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
W1	F1	0.43	0.25	53	0.08
W2	F2	0.43	0.35	59	0.09
W3	F3	0.42	0.36	49	0.08
W4	F4	0.41	1.11	56	0.25
W5	F5	0.45	0.24	40	0.06
W6	F6	0.43	0.14	45	0.03

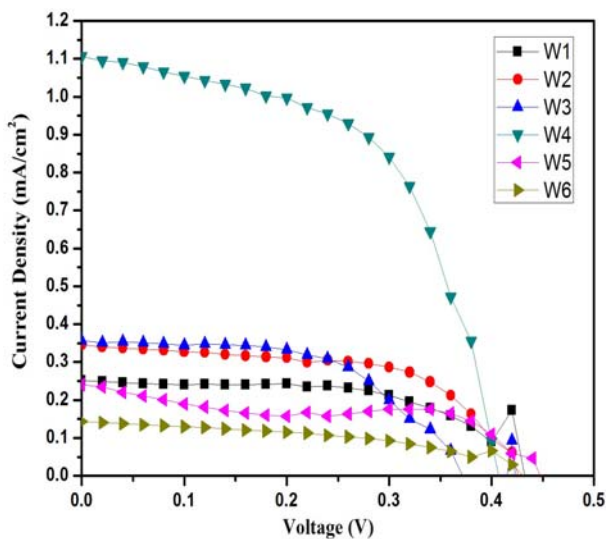


圖3-3：Test W1-W6的電流密度與電壓的變化

四、結論

本研究以一種簡單的萃取方式製備天然敏化劑。然而，天然敏化劑之製備雖然容易，但是其製備過程有不可見光及容易氧化等缺點直接影響DSSC 之開路電壓、短路電流及光電轉換效率。

應用胡蘿蔔及甜菜兩種天然材料製備天然敏化劑應用於太陽能電池之工作電極，發現中性的脂溶性胡蘿蔔素天然敏化劑於DSSC具有較佳的短路電流0.36 mA/cm² 及光電轉換效率0.08%。酸性的水溶性甜菜素天然敏化劑，具有較佳的光生電子的特性並且與氧產生HO自由基，使得氧化還原反應速率加快，其DSSC的短路電流為1.11 mA/cm² 及光電轉換效率為0.25%。

參考文獻

1. Lagemaat, J. V. D, Park, N. G, and Frank, A. J. (2000) Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques, *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 2044-2052.
2. Suárez-Fernández, Avelino L., Gabriel Alarnes-Varela, Agustín Costa-García (1999) Electrode kinetic studies of b-carotene in aprotic solvents with carbon fiber microelectrodes, *Electrochimica Acta*, **44**, 4489-4498
3. Oprea, Corneliu I., Anca Dumbravă, Irina Enache, Adrian Georgescu, Mihai A. Gîrțu (2012) A combined experimental and theoretical study of natural betalain pigments used in dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **240**, 5-13
4. 鄭琦、李忠銘、王靖宇、劉志洪 (民96) 二氧化鈦溶膠日光下降解亞甲基藍的研究，*化學與生物工程*，**24**，頁 16-17.