

應用竹炭/TiO₂複合粉體於染料敏化太陽能電池之影響

周春禧 蘇峰正*

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: sue781023@hotmail.com

摘要

本研究主要為應用竹炭/TiO₂之複合粉體於染料敏化太陽能電池之工作電極做為研究。竹炭是取經碳化500 °C的孟宗竹，再將經碳化過後的孟宗竹放入機械式高速粉碎機，利用高速粉碎機的粉碎刀將孟宗竹竹炭粉碎。將處理過後的孟宗竹利用微粉機械融合系統與TiO₂(P-25)製備成不同比例之竹炭/TiO₂複合粉體，並製備成工作電極後，封裝成染料敏化太陽能電池，量測其V_{oc}、J_{sc}、F.F.與η。藉由竹炭的比重0.2 wt%、0.4 wt%、0.8 wt%，粒徑90 μm、63 μm、38 μm，得知當添加0.4 wt%，粒徑為38 μm竹炭的工作電極，使短路電流和光電轉換效率提升至17.82 mA/cm²及5.77%。

關鍵詞：二氧化鈦，竹炭，複合粉體，染料敏化太陽能電池

The Effect of Adding Bamboo Charcoal/ TiO₂ Composite Particles on Dye-Sensitized Solar Cells

CHUEN-SHII CHOU and FENG-CHENG SU*

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

No. 1, Shuefu Rd., Neipu, Pingtung 912, Taiwan

*Email: sue781023@hotmail.com

ABSTRACT

The intent of this study is to examine how bamboo charcoal/TiO₂ composite particles affect working electrodes of dye-sensitized solar cells. Bamboo charcoal was obtained by carbonizing moso bamboos at 500 °C and pulverizing the bamboo charcoal mechanically in a high speed grinder. In a mechanofusion system, the ground bamboo charcoals and TiO₂(P-25) were combined into composite particles in different ratios to be added into working electrodes, which were packaged in dye-sensitized solar cells for the measurement of V_{oc}, J_{sc}, F.F. and η. Bamboo charcoal ratios were 0.2 wt%, 0.4 wt%, and 0.8 wt% and particle sizes 90 μm, 63 μm and 38 μm. It was observed that a working electrode made of the composite particle that contained 0.4wt% bamboo charcoal in a particle size of 38 μm increased the short-circuit current and the photoelectric conversion efficiency by 17.82 mA/cm² and 5.77%.

Key Words: TiO₂, bamboo charcoal, composite particles, dye-sensitized solar cell

一、前言

進入21世紀，科技的進步使得能源及資源嚴重的消耗殆盡。由於燃燒石化燃料造成環境的污染衝擊及能源短缺，未來如何有效提高能源使用率和使用潔淨再生能源是未來重要的課題。

近年來太陽能電池在研發技術上的突破，受各國的肯定。第三代太陽能電池-染料敏化太陽能電池，1991年，由瑞士洛桑學院的M. Grätzel博士等人，所發展出染料敏化太陽能電池，Grätzel博士使用具Ru金屬錯化合物敏化劑及鉑鍍膜之導電玻璃(Platinized conducting glass)之DSSC雖可獲得較高的光電轉換效率，但Ru金屬錯化合物敏化劑是罕見的貴金屬，且成本相當的昂貴[1]。

提升染料敏化太陽能電池的光電轉換效率，主要是高的比表面積和高導電率[2]，以碳材而言、具有良好的導電性、半導體特性[3,4]。2011年Guangtao Yang等人將不同粒徑大小的碳球運用在DSSC工作電極上得出不同粒徑大小的最好效率，之後再以相同的粒徑大小的碳球增加不同的比重，所獲得最高效率為7.2%。2008年Kun-Mu Lee等人將添加0.1wt%的多壁奈米碳管應用於DSSC之工作電極上獲得較高的短路電流密度 9.08 mA/cm^2 ，開路電壓 0.781 V 以及光電轉換效率5.02%。這證實了碳材有著光電性能的高影響率[5]。

因此本實驗取用經 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 炭化之孟宗竹竹炭作為應用在染料敏化太陽能電池上的工作電極，以不同大小的竹炭粒徑，再以微粉機械融合系統(如圖1)將不同竹炭比例添加在商用型二氧化鈦(P-25)粉末，探討竹炭的導電性與吸附能力是否有效的提升染料敏化太陽能電池。

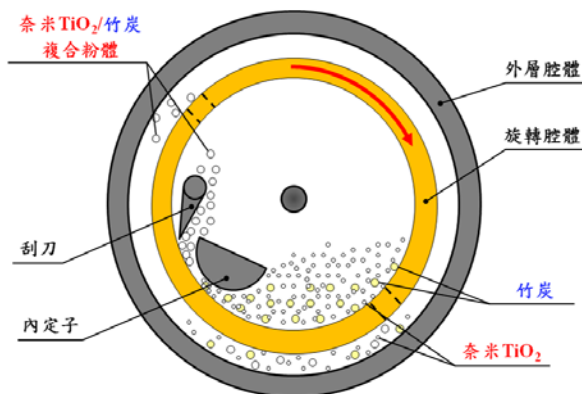


圖1. 微粉機械融合系統示意圖

二、實驗方法

本研究主要規劃分為四個階段：1.孟宗竹竹炭之製備；2.竹炭及 TiO_2 複合粉體之製備；3.工作電極之製備4.染料敏化太陽能電池之製備及量測。其研究架構如圖2所示。

第一階段首先取用經炭化 500°C 的孟宗竹竹炭，再將經炭化過後的孟宗竹放入機械式高速粉碎機容器中，利用高速粉碎機的粉碎刀將孟宗竹粉碎，由於粉末細度因粉碎時間長短可以達到更細微的粉末，而本研究將竹炭放入高速粉碎機之粉碎時間約為30分鐘，將粉碎完成的竹炭取出，之後倒入搖篩機中的篩網，經由層層不同大小篩網之網格來獲得竹炭的粒徑。

第二階段主要是將竹炭粉末與 TiO_2 粉末(P-25)以微粉機械融合系統進行融合，轉速為 6000 rpm ，時間1小時，其複合參數如表1所示。

第三階段又分為三個階段：1.將FTO導電玻璃浸泡乙醇溶液，並用超音波震盪機震盪30分鐘，用以除去FTO導電玻璃上殘留的油漬，最後再用DI-Water浸泡FTO導電玻璃，用超音波震盪機震盪30分鐘2次，除去酒精。將洗淨後實驗所需的FTO導電玻璃基板浸泡於 50 mL 的 TiCl_4 溶液中，以電磁加熱攪拌器加熱至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ，時間30分鐘，完成後先後以DI Water和酒精進行清洗，隨後放入熱循環烘箱烘乾。利用3M隱形膠帶，在FTO導電玻璃上貼出一塊 $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 面積的區域，以便膠體的塗佈。2.將第二階段完成之竹炭/ TiO_2 複合粉體，取之為溶質，以溶劑調配成膠體，其膠體製備參數如表2所示。以旋轉塗佈法在FTO導電玻璃基板上製備半導體薄膜，其旋塗機的轉速與時間設定為第一階段轉速 1000 rpm ，時間8秒，第二階段轉速 1500 rpm ，時間10秒，每片導電玻璃共旋塗五次，旋塗完後再放進烘箱將其有機溶劑與水氣烘乾。最後再將旋塗完成之半導體薄膜以高溫爐 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 燒附，升溫時間為1小時30分，持溫時間為1小時。3.在染料吸附方面，為了使多孔性半導體薄膜能有效地吸附染料，本研究使用密封容器裝盛濃度為 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的N719染料，將半導體薄膜完全浸泡於其中，放置於烘箱內，以 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度加溫，浸泡時間為6小時。染料浸泡完成後，再以酒精與DI Water清洗半導體薄膜，洗去不必要的染料，再置於熱循環烘箱中烘乾。

第四階段為工作電極製備完成後，對接相對電極(Pt)，用燕尾夾以open cell的方式進行封裝，並注入調配好的電解液，使用XES-310S 300W太陽光模擬器與I-V量測系統進行

電性量測，量測開路電壓、短路電流、填充因子及光電轉換效率，並針對實驗成果進行分析與探討。

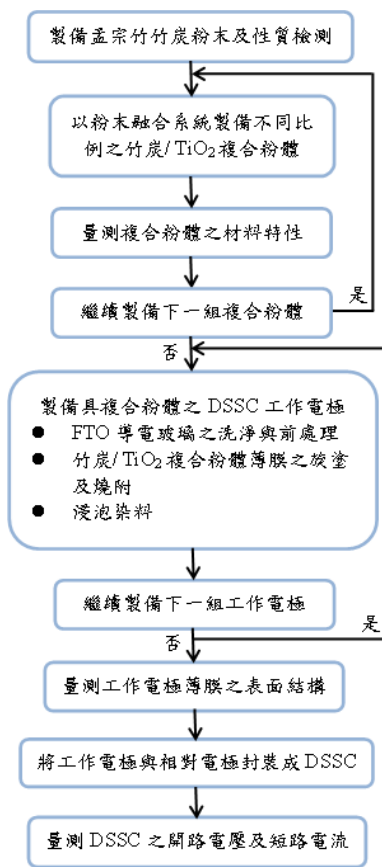


圖2. 實驗流程圖

表1. 竹炭/TiO₂複合粉體之製備參數與條件

Bamboo Carbon Particle Size	Mass Ratio of TiO ₂ to Bamboo Carbon Particle	
A1		10:0.2
A2	90um	10:0.4
A3		10:0.8
A4		10:0.2
A5	63um	10:0.4
A6		10:0.8
A7		10:0.2
A8	38um	10:0.4
A9		10:0.8

表2. 膠體製備之實驗參數

Solute		Solution		
Parti cle	Mass (g)	Ethanol (mL)	Acetyla cetone (mL)	Triton X-100 (mL)
B0	TiO ₂			
B1	A1			
B2	A2			
B3	A3			
B4	A4			
B5	A5	1	4	0.4
B6	A6			
B7	A7			
B8	A8			
B9	A9			

三、結果與討論

(一) 巨/微觀形貌之觀察

竹炭經炭化在巨觀的條件下觀察形貌，呈現炭黑色長方形塊狀物。經由高速粉碎機的竹炭，呈現黑色細微的粉末狀。商用型TiO₂(P-25)巨觀來看，則呈現白色細微粉末帶蓬鬆感。再以粉末機械融合爐所融合出來的竹炭/TiO₂複合粉體則呈現灰白色之細微粉末。

竹炭/TiO₂複合粉體在不同的比例條件下，以SEM觀察其分佈。由於竹炭的粒徑大於TiO₂粒徑使得EDS檢測，只能確定該粒徑是否為碳的元素，在使用碳元素含量分析的情況下，所測出來的碳元素含量較為不準確。由於從SEM圖中觀察，原以利用乾式粉體塗覆的技術，將粒徑較為小之「子顆粒」披覆在粒徑較大之「核顆粒」，竹炭顆粒的表面有些許TiO₂顆粒披覆，無法將整顆的竹炭完全的披覆，可能原因為竹炭顆粒的粒徑太大使得TiO₂顆粒無法完全披覆。進行運轉融合時在旋轉腔體中的粉體顆粒與顆粒之間互相擠壓，造成奈米級顆粒的團聚現象更加明顯，使竹炭/TiO₂複合粉體中的TiO₂團聚。團聚至一定大小的大顆粒複合粉體開始互相碰撞，而進行了微細化的過程，此時已團聚的大顆粒複合粉體會被重新打散，同時也完成TiO₂與竹炭粒子的複合。融合之粉體經過內定子及刮刀的作用次數都相對的增加，因而可以形成更完整的複合粉體。

(二) 工作電極之UV-VIS分析

圖3為不同條件製備之工作電極竹炭/TiO₂薄膜，利用UV-VIS量測其對光吸收率，探討添加不同比例與粒徑大小竹炭，對N719的影響。此部份工作電極薄膜之試片製備方法，是在FTO導電玻璃基板上旋塗2次，進行450°C燒結後，產生所需的竹炭/TiO₂薄膜，浸泡染料進行量測分析。由圖3所示，B0為純TiO₂對光吸收率，比較發現B0參數比較其他有添加竹炭之B1到B9，有添加竹炭的對光的吸收率有所提高，其原因為竹炭有效吸附較多的N719，所產生的對光吸收性有所提高。

(三) DSSC光電轉換效率之量測分析

本實驗以open cell的方式進行簡易封裝，在半導體薄膜其兩側貼上隱形膠帶做為spacer，將以貼好的半導體薄膜與鍍上鉑的相對電極以燕尾夾夾住兩端，並利用毛細管原理注入所配好的電解液，在XES-310S 300W太陽光模擬器下以I-V量測系統進行電性擷取，其所得電性數據及I-V曲線圖如圖4及表3所示。

本實驗為不同條件下添加竹炭，製備工作電極之竹炭/TiO₂薄膜所量測的效率，B0數據為不添加任何竹炭粉，此短路電流(Jsc)為9.01 mA/cm²，填充因子為50%，其光電轉換效率為3.15%，由表3可以看得出添加竹炭的工作電極，此短路電流(Jsc)都有所提升，得知參數B8，添加38 μm粒徑比重0.4wt%的竹炭時，短路電流提升至17.82 mA/cm²，填充因子為54%。參數B1的效率最低約3%，可能的原因為使用乾式塗覆技術使得TiO₂團聚現象增多，添加的竹炭量不多使得TiO₂與竹炭無法緊密結合導致效率降的可能性。比較添加不同粒徑90、63及38 μm比重0.2wt%的竹炭時參數為B1、B4及B7，以效率來看都較為的低，可能的原因由於竹炭對於染料的吸附性沒有太大效應。由表3所示，並沒有因為摻雜竹炭粉，而使得開路電壓有所大幅度的變動，主要摻雜竹炭粉的開路電壓均約維持在0.6 V~0.7 V之間，但短路電流則是隨著竹炭粉摻雜量的不同而有所提升，電流由10.39 mA/cm²提升至17.82 mA/cm²，由此可以藉由改變竹炭/TiO₂複合粉體的重量比之部分來證實複合粉體中摻雜竹炭粉量的多寡會對染料敏化太陽能電池短路電流產生影響。如圖4很容易的發現出當添加0.4wt%竹炭粉，得到的效率是最好的，其中粒徑38 μm，光電轉換效率為5.77%。

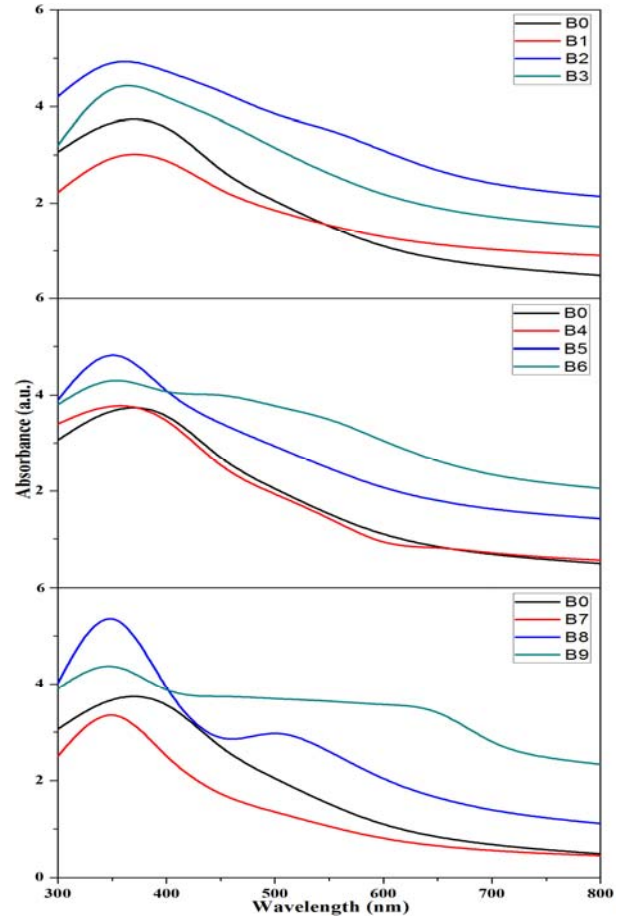


圖3. 竹炭/TiO₂之工作電極吸收光譜圖

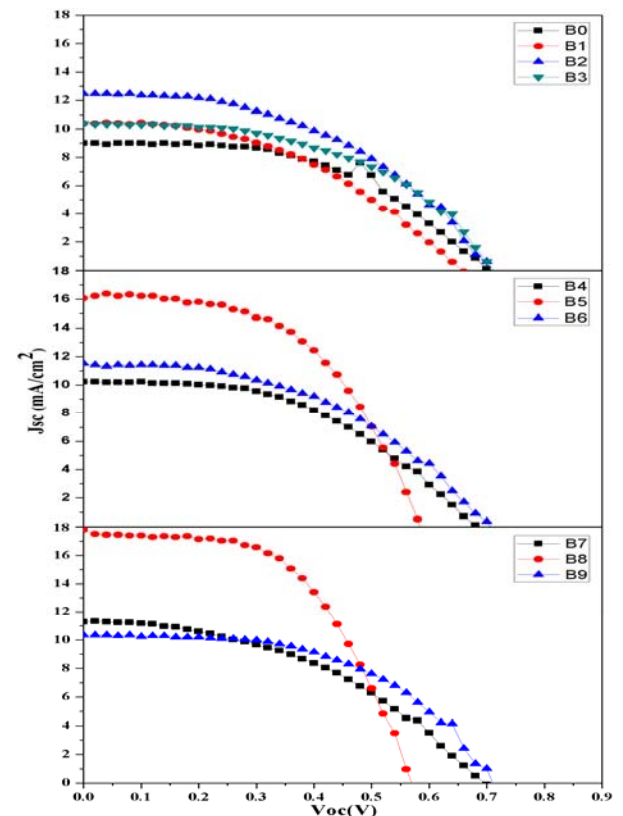


圖4. DSSC之電性I-V曲線圖

表3. 浸泡N719後量測DSSC薄膜工作電極之電性數據

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	F.F. (%)	η (%)
B0	9.01	0.70	50	3.15
B1	10.39	0.65	44	2.97
B2	12.47	0.70	46	4.02
B3	10.39	0.71	49	3.61
B4	10.23	0.68	47	3.27
B5	16.07	0.58	53	4.94
B6	11.53	0.70	45	3.63
B7	11.27	0.66	45	3.35
B8	17.82	0.60	54	5.77
B9	10.34	0.71	52	3.82

四、結論

本研究以乾式粉體塗覆技術，並利用微粉機械融合系統進行(竹炭/TiO₂)複合粉體的融合，竹炭/TiO₂複合半導體薄膜運用在工作電極上的實驗過程中，得知竹炭的添加量太多或太少都不利於染料敏化太陽電池效率的提升，本研究發現當添加0.4 wt %的竹炭粉可有效的提升染料敏化太陽電池，光電轉換效率分別為5.77%、4.94%及4.02%。也發現隨著添加竹炭粉粒徑縮小，使染料敏化太陽電池有所提升，浸泡N719之竹炭/TiO₂複合半導體薄膜與未添加竹炭浸泡TiO₂半導體薄膜對光吸收性，比較出有添加竹炭的對可見光吸收的範圍有大幅的提升，其中當竹炭添加0.4wt%對光的吸收範圍有顯著的提升，表示竹炭可以有效的提高對光吸收性，以利於染料敏化太陽電池的效率提升。得知竹炭具有吸光性與吸附性與導電率。以複合比例10:0.4的光電轉換效率最好，其短路電流(J_{sc})17.82 mA/cm²、開路電壓(V_{oc})0.6 V、填充因子(F.F.)54%與光電轉換效率(η)5.77%。

在未來的研究可以嘗試以不同碳化的竹炭溫度，把竹炭研磨成1 μ m以下的粒徑，添加在染料敏化太陽電池來探討對染料敏化太陽電池的效率的影響，也可以嘗試以溶膠-凝膠製備TiO₂的過程中添加竹炭，以利於竹炭有較好的平均分散性，以溶膠-凝膠製備可能使TiO₂包覆在竹炭上，再以疊層的方式製作染料敏化太陽電池。

參考文獻

1. Furukawa, S., K. Okada, T. Ohno, H. Sato, H. Ohta, H. Iino, H. Arakawa and T. Yasuda (2007) Characteristics of dye-sensitized solar cells using various dyes, *Materials Research Society of Japan*, **32**, 321-324.
2. Zeng, G. Y., K. S. Nian and K. Y. Lee (2010) Characteristics of a dye-sensitized solar cell based on an anode combining ZnO nanostructures with vertically aligned carbon nanotubes, *Diamond and Related Materials* **19**, 1457-1460.
3. 王志光(民92)，以二氧化鈦為主的可見光觸媒發展與基本原理，工業材料雜誌，**201**，頁155-163。
4. 童永樑(民97)，鈦金屬染料在染料敏化太陽電池所扮演的關鍵性角色，工業材料雜誌，**255**，頁109-123。
5. Brunauer, S., P. H. Emmett and E. Teller (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309-319.