

J-V 特性方程式探討二氧化鈦/碳基材工作電極之染料敏化太陽能電池的效能

呂惠慈、王修璇、劉俊良*

國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系

Email : jlliu@niu.edu.tw

摘要

本研究使用石墨烯與奈米碳管作為導電材料，以不同含量比例與二氧化鈦混合，並利用刮塗法(doctor-blade)將複合粉末做成鍍膜液塗布在 FTO 導電玻璃製作成工作電極，分別為純二氧化鈦電極(PA)、石墨烯/二氧化鈦電極(G/PA)和奈米碳管/二氧化鈦電極(CNT/PA)，以增進太陽能電池的電流與轉換效率。並以非線性迴歸法模擬出等效電路特性方程式中的參數來分析它們的效能。實驗結果顯示，G/PA 電極中石墨烯含量比例為 0.2%時具有電流為 $12.56\text{mA}/\text{cm}^2$ 並具備最佳轉換效率為 6.65%，比 PA(6.16%)和 CNT/PA(6.10%)的電池效率明顯提升 0.5%。理論模擬方程式之參數亦發現 G/PA 電極具有最大的光電流(Light generated current, I_g)，其次依序是 CNT/PA 和 PA。研究結果顯示石墨烯對於染料敏化太陽能電池之效能的提昇，扮演著重要角色。

關鍵字：石墨烯、染料敏化太陽能電池、轉換效率、等效電路、J-V 特性方程式

一、前言

近幾年來由於綠色環保意識抬頭，許多研究積極發展替代能源。而萬物源頭的太陽將是做為替代能源的發展主流之一。1991 年由 Grätzel[1]研發團隊成功製作染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)，以成本低廉、製程簡便、具備大面積等優點成功在太陽能領域中發展。

2004 年英國曼徹斯特大學的 A. K. Geim 教授等研究團隊發現石墨烯(Graphene, G)[2]，利用膠帶不斷的撕黏的過程中得到具有一層碳原子構成單層的碳質新材料。此種特殊的晶格結構使石墨烯具有優異的導電、導熱及獨特機械性質，且電子在石墨烯中移動時不會因晶格缺陷或引入外來原子而發生散射。另外因為奈米碳管

(Carbon nanotube, CNT)的高導電性與化學穩定佳的優點，已被許多研究肯定[3]。因此本實驗將利用石墨烯與奈米碳管的特點，加入於 DSSC 中的工作電極，分別製成二氧化鈦(PA)、石墨烯/二氧化鈦(G/PA)以及奈米碳管/二氧化鈦(CNT/PA)三種電極，觀察碳基材對電池轉換效率的影響性。並利用非線性迴歸法模擬方程，分析出特性參數，探討三種電極的特殊效能。再者，亦可利用模擬參數，清楚的分析出兩種互為同分異構物的碳基材對電池效能輸出的差異性。

二、實驗方法

2.1 製備二氧化鈦顆粒

首先利用冰醋酸以及去離子水配製成 2M 的醋酸水溶液後，在攪拌狀態下加入正四丁基氧化鈦(Titanium(IV) *n*-butoxide, TNB, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)，此時 TNB 於醋酸水溶液中為 0.5 M，於室溫下攪拌約 4 至 5 天，當溶液顏色呈白色分散溶液時即可倒入高壓釜內並放置高溫爐，以 200°C 進行水熱處理。完成水熱處理後將溶液取出並移除上層液，下層液保留並置入 150°C 烘箱烘乾，烘乾後將顆粒狀二氧化鈦放入研鉢研磨，即可得銳鈦礦相二氧化鈦粉體，其命名為 PA- TiO_2 (Powder anatase- TiO_2)，此部分所形成的晶型形態已於先前研究中探討[4]。

2.2 油性鍍膜液製成

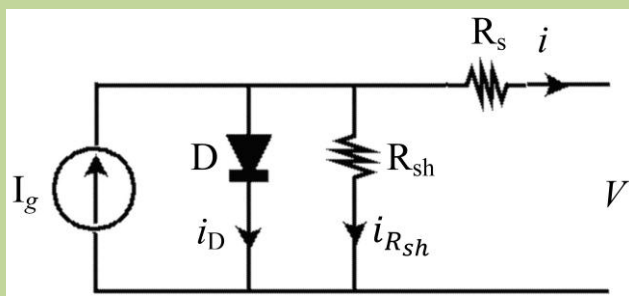
分別將石墨烯(Graphene, 比表面積 BET: $430\text{m}^2/\text{g}$)和奈米碳管(Carbon nanotube)與上述二氧化鈦粉體以 0:1、1:7500、1:5000、1:2500、1:1000 的比例混合，分別以 0、0.13、0.2、0.4、1%代表，並加入無水乙醇，置入超音波細胞破碎機進行破碎，使溶液分散均勻，之後加入 6wt% 含無水乙醇的乙基纖維素(Ethyl cellulose)水溶液以及 80wt% 的無水松油醇(Terpineol)，再以超音

波破碎機破碎 10 分鐘，最後使用迴旋濃縮機將混和液中乙醇抽離，即可得到工作電極之油性鍍膜液。其中 0:1 為純 PA-TiO₂ 之鍍膜液，由此鍍膜液製成之工作電極以 PA 稱之，另外添加石墨烯之工作電極以 G/PA 稱之，奈米碳管以 CNT/PA 稱之。

2.3 電池元件的製備、組裝與量測

染料敏化太陽能電池主要可分為工作電極、電解液及相對電極。首先工作電極是利用上述含有兩種碳材、不同比例所製成之鍍膜液以刮塗法將漿料以 0.25cm² 的單位面積塗布在 FTO 導電玻璃上形成薄膜，室溫下靜置並烘乾，待烘乾後至入高溫爐進行鍛燒。鍛燒完成後冷卻並測量膜厚值。在實驗過程中發現石墨烯含量以 1‰ 之鍍膜液呈現灰黑色的情況，隨著石墨烯的含量比例降低，其顏色有逐漸變淡，當比例含量至 0.13‰ 時為最接近純二氧化鈦鍍膜液的白色，但還是較偏灰白的情况。將薄膜浸入 3x10⁻⁴M 之 N719 染料溶液於烘箱中持溫 30℃ 浸泡 36 小時使其自行吸附染料，即完成工作電極。電池組合製作將封裝膜(surlyn)切割成適當的大小覆蓋在以濺鍍機將鉑鍍至 FTO 所製成的相對電極上，並以工作電極的薄膜面和相對電極的鉑面相印方式於加熱板上(約 80℃)向下施壓，使得工作電極與相對電極能夠黏合；再將電解液(I/I₃)自相對電極上的孔洞灌入，孔洞封住，即完成染料敏化太陽能電池。測量時以相同光源(1000W/m², 1.5AM)測其電流-電壓值，比較含有不同碳基材之各個比例下製成之工作電極的電池輸出效能趨勢。

2.4 電池之等效電路圖與參數模擬方程



圖一、模擬太陽能電池之等效電率圖

於太陽能電池的模擬與分析中，單一二極體(D)等效電路為一典型常用的模型。由一個二極體及一串聯電阻與一並聯的分流電阻所組成，如圖一所示。電路可得之電流與電壓的關係如下：

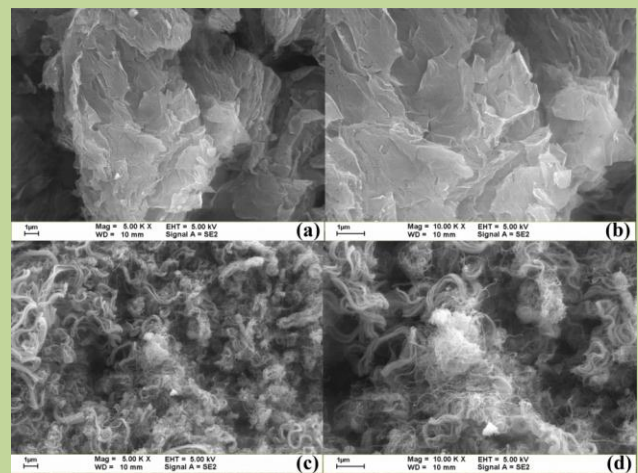
$$I = I_g - I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V + IR_s)}{AkT} \right] - 1 \right\} - \frac{(V + IR_s)}{R_{sh}}$$

其中 I 為電池的輸出電流，I_g 為光照下所產生之電流(Light generated current)，I₀ 為逆向飽和電流(Reverse saturation current)，q 為單位電量，A 為理想因子(Ideality factor)，k 為波茲曼常數，T 絕對溫度，V 為電池整體的輸出電壓，R_s 為串聯電阻(Series resistance)，R_{sh} 為分流電阻(Shunt resistance)。

由量測的 I-V 數據，可讀取 V_{OC}(Open circuit voltage, 開環電壓)、I_{SC}(Short circuit current, 短路電流)、(I_{MP}/V_{MP})(I_{MP}×V_{MP}=P_{max}, 最大功率之電流電壓值)、(dI/dV)_{I=0}(電流電壓曲線上 V_{OC} 處之斜率)、(dI/dV)_{V=0}(電流電壓曲線上 I_{SC} 處之斜率)等數值。利用這些數據再輔以 Newton-Raphson 非線性迴歸法，可模擬出上列方程式中各個參數[5]。本文將利用此等參數分析現有工作電極板單位面積下之效能。

三、結果與討論

3.1 碳材之微結構

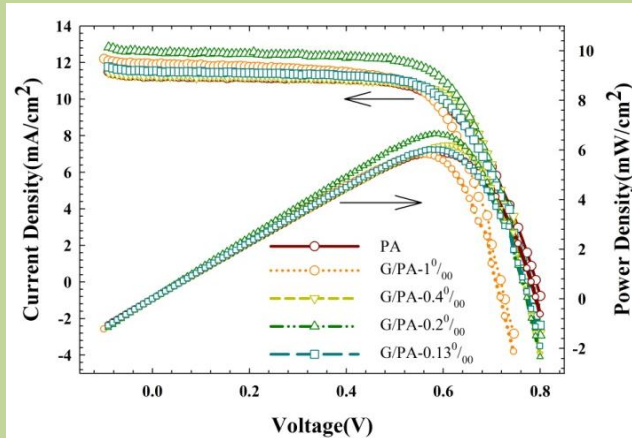


圖二、石墨烯(a, b)與奈米碳管(c, d)之 SEM，其中(a, c)為 5000 倍，(b, d)為 10000 倍的放大效果

此實驗所選用之石墨烯及奈米碳管的電子顯微鏡掃描圖像示於圖二。其中圖二(a)與(b)為石墨烯的表面型態，從圖中可觀察出石墨烯為多層薄片結構的平面型態。由文獻得知，此結構具有穩定性極佳的特點[6]，且表面積大，使其二氧化鈦與石墨烯之間的孔隙度上升[7]，進而使染料吸附於工作電極上的染料量能夠增加，並藉由石墨烯導電性佳的特點，增加電子於工作電極中的傳導能力，可增加其效率性能。另外，奈米碳管則呈現絲狀特殊結構，如圖二(c)與(d)所示。很明顯的，兩

者的結構截然不同。本文將互相比較兩者型態對於染料敏化太陽能電池效能的影響性。

3.2 複合工作電極之優異性



圖三、石墨烯以不同比例於工作電極中相同薄膜厚度之電流密度和功率密度對電壓輸出效能

圖三為 PA 與不同石墨烯含量比例下之電流密度與電壓密度對電壓作圖。由圖中可觀察出石墨烯含量以 0.2% 之電極其輸出功率最大值(Maximum power point, MPP)是四個比例中的最高點(6.64 mW/cm²)，之後依序是 0.4%(6.21 mW/cm²)、0.13%(6.02mW/cm²)、0%(PA, 5.90 mW/cm²)以及 1%(5.83mW/cm²)。此現象並未按石墨烯含量依序增加或減小，在石墨烯含量最多時(1%)，其 MPP 值相對最低；以此推論 0.2% 之 G/PA 複合工作電極為最適化的條件。而在高於最適化值時，有較低的輸出功率情形，推測可能因載子的傳送受到抑制，而低於最適化值則可能由於載子濃度不足所致。因此，若欲以石墨烯/二氧化鈦作為工作電極，必須適當的調整兩者的比例，找尋最恰當的條件，才能夠有效的增加染料敏化太陽能電池之效能。

表一為含石墨烯電極之量測參數。在相同薄膜厚度

表一、石墨烯於不同含量比例下之效能輸出

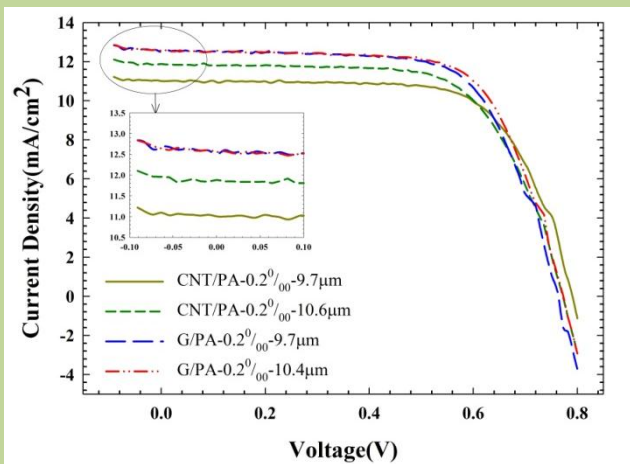
Sample	Thickness ^a (μm)	Dye _{abs} ^b (umole/cm ²)	J _{sc} ^c (mA/cm ²)	V _{oc} ^d (V)	FF ^e	η ^f (%)
PA	10.7	0.103	11.74	0.79	0.66	6.16
G/PA 1%	10.6	0.122	11.90	0.72	0.68	5.83
G/PA 0.4%	10.6	0.106	11.33	0.77	0.71	6.21
G/PA 0.2%	10.4	0.115	12.56	0.77	0.69	6.65
G/PA 0.13%	10.5	0.111	11.53	0.77	0.68	6.02

a: 薄膜厚度、b: 染料吸附濃度、c: 短路電流密度、d: 開環電壓、e: 填充因子、f: 轉換效率

的條件下，二氧化鈦的 PA 工作電極測得的轉換效率約在 6.16%。滲入石墨烯於電極的目的可視為增加電子於工作電極的傳導性而進一步提昇效能。數據顯示，石墨烯含量於 1、0.4、0.2、0.13% 之轉換效率分別為：5.83%、6.21%、6.65% 與 6.02%。與輸出功率現象相似，石墨烯含量最多時(1%)之轉換效率最低。而比例降低至 0.2% 時，則有最高的轉換效率，且其短路電流密度(J_{sc})也有最大值為 12.56mA/cm²。含量比例降低至 0.13% 之轉換效率與短路電流密度呈降低的趨勢。此種現象可推測由於石墨烯是以石墨為原料製作，雖然其微結構型態已改變，但原有的顏色本質並不會受到影響。因此石墨烯仍呈現與石墨相同的黑色，此型態於染料敏化太陽能電池時會影響工作電極吸收光能量的強度。比較在各含量比例下之石墨烯工作電極時，如實驗步驟中所提到，1% 石墨烯含量比例的電極顏色較深，而此石墨烯所造就較深的黑色本質會造成光吸收能量的降低，讓吸附在工作電極上的染料無法被激發出電子，使得短路電流與轉換效率均有偏低的情況。隨著石墨烯含量的比例減少，轉換效率與短路電流密度均有逐漸上升，但當含量比例至 0.13% 時，因為可增加導電性的石墨烯含量下降，使得電子傳導路徑的減少，導致短路電流密度下降，造成轉換效率有降低的情況，因此更可證實出石墨烯有增加導電度進而使短路電流密度與轉換效率提升的作用。且由於吸收光能的程度，使得石墨烯含量出現最適化的現象。

3.3 石墨烯與奈米碳管效能之差異性

為瞭解不同碳材所製作的工作電極對染敏太陽能電池的影響，本研究測試了相同比例(0.2%)CNT/PA 工作電極的電池。圖四為電流密度對電壓曲線的比較結果。從圖中可觀察任一厚度條件下，CNT/PA 電極的 J-V 曲



圖四、石墨烯與奈米碳管分別以 0.2% 含量比例加入於 TiO_2 工作電極的 J-V 輸出圖

線均低於 G/PA 電極，此現象得知石墨烯對於染料敏化太陽能電池的影響性比奈米碳管還要明顯。亦可從圖中發現石墨烯與奈米碳管之 10.4 μm 與 10.6 μm 工作電極薄膜厚度的 J-V 曲線均優於 9.7 μm 的厚度，得知工作電極上的薄膜厚度值對於電池效能輸出會有很大的影響性，推測其厚度的增加能夠增加染料吸附的空間，進而使效率能夠有效的提升，因此實驗中以 10.5 \pm 0.1 μm 做為主要的工作電極薄膜厚度條件。

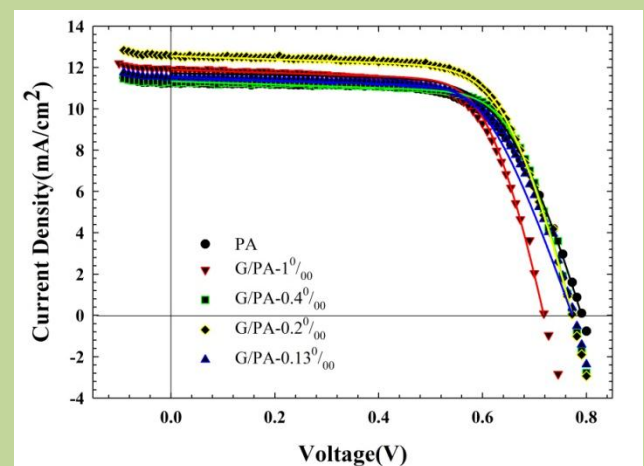
表二為此兩種工作電極運作成效的比較。表中所示，在相同照射光源下之效能輸出值，奈米碳管的單位染料吸附量均低於石墨烯，由此可推測由於石墨烯的比表面積比奈米碳管大，因此在薄膜上造成的孔隙度較大[7]而使可吸附染料的空間較大。當光照入後，含石墨烯之電極可被光激發出的電子量相對較大，導致該電池的短路電流密度出現提升的趨勢。從表中得到在同一膜厚的條件下，石墨烯之電流密度值高於奈米碳管。另外推測由於 PA(二氧化鈦)為兩種碳基材工作電極的主結構，因此工作電極與電解液之間的能階差所造成之 V_{oc} [8] 有相同的輸出量。綜合以上數據趨勢得知 G/PA 工作電極的轉換效率均高於 CNT/PA 電極，亦可從圖四中的到相同的結果。

表二、奈米碳管與石墨烯以 0.2% 之含量比例加入工作電極的效能輸出

Sample	Thickness (μm)	N719 _{abs} ($\mu\text{mole}/\text{cm}^2$)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CNT/PA	9.7	0.101	11.01	0.79	0.69	6.00
	10.6	0.103	11.88	0.77	0.66	6.10
G/PA	9.7	0.122	12.50	0.76	0.68	6.49
	10.4	0.115	12.56	0.77	0.69	6.65

3.4 模擬參數分析電極特性

首先利用上述電流密度-電壓的實驗值可得到五個參數值分別是： V_{oc} 、 I_{sc} 、 (I_{MP}/V_{MP}) 、 $(dI/dV)_{I=0}$ 及 $(dI/dV)_{V=0}$ 代入實驗方法中之方程式，模擬出五個特性參數值： J_g 、 J_0 、 A 、 R_s 與 R_{sh} ；其中 J_g 和 J_0 分別由模擬結果的 I_g 和 I_0 對各別電極單位面積下的分析數據。模擬結果可分別得到如圖五的電流密度-電壓曲線和表三的五個特性參數值。由實驗值所得到的五個參數會依據工作電極的效能而有所差異，如圖五為 G/PA 不同比例下之實驗值與模擬值相互比對的電流密度-電壓圖。可由圖中發現在同 G/PA 之工作電極模擬結果的電流密度-電壓曲線(實線)與實驗值(圓點)相吻合。



圖五、純 TiO_2 電極與石墨烯工作電極之實驗值(點)和模擬值(實線) J-V 曲線圖

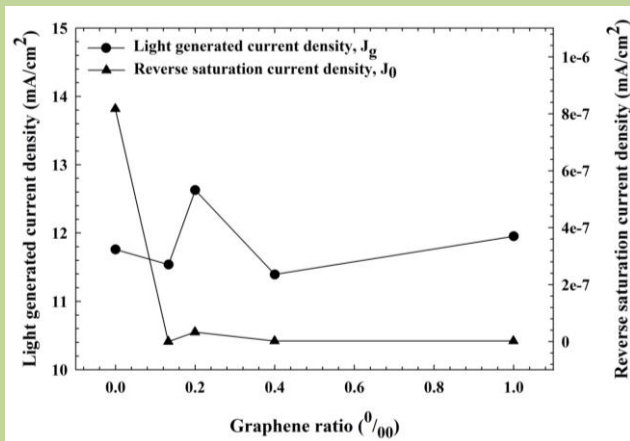
利用上述實驗共八種不同條件的工作電極進行模擬分析，數據結果顯示如表三所示。此時取 CNT/PA 與相同條件下的 G/PA 相比， J_g 中以石墨烯(12.6 \pm 0.02 mA/cm^2)高於奈米碳管(11.5 \pm 0.45 mA/cm^2)。在 J_0 的數據表現得到在相同電極厚度時，石墨烯低於奈米碳管至 10000 倍的差距，在先前研究發現當固定其他參數條件下，逆向飽和電流趨近於零時轉換效率輸出越佳[5]，因此石墨烯在光照下產生的光電流與逆向飽和電流趨勢均優於奈米碳管。但在串聯電阻值(R_s)中 CNT/PA(28.01 \pm 2.56 Ω)

表三、PA、G/PA 以及 CNT/PA 工作電極電池之模擬特性方程參數

Model parameters Electrode	J_g (mA/cm ²)	J_0 (mA/cm ²)	A	$R_s(\Omega)$	$R_{sh}(\Omega)$
PA-10.7 μ m	11.760	8.175E-07	1.8382	33.271	9969.6
CNT/PA-0.4 ‰-9.7 μ m	11.010	2.274E-06	1.9649	30.566	168230.0
CNT/PA-0.4 ‰-10.6 μ m	11.893	2.815E-05	2.2823	25.453	33758.0
G/PA-0.13 ‰-10.5 μ m	11.636	1.243E-11	1.0744	46.315	4953.7
G/PA-0.2 ‰-10.6 μ m	11.394	2.266E-09	1.3264	26.681	4973.3
G/PA-0.4 ‰-9.7 μ m	12.593	1.229E-10	1.1544	38.018	4962.0
G/PA-0.4 ‰-10.4 μ m	12.628	3.315E-08	1.4996	28.465	4971.6
G/PA-1 ‰-10.6 μ m	11.953	2.224E-09	1.2283	23.913	4976.1

的效果優於 G/PA(33.24±4.78 Ω)。分流電阻(R_{sh})在先前研究中亦有討論其數值越大代表電池轉換效率較佳的趨勢[5]，由表三中得到奈米碳管(10.6 μ m)分析結果明顯大於石墨烯(10.4 μ m)約 6.8 倍，推論由於奈米碳管的管狀結構與石墨烯薄片的微結構，造成電子在經過電極時消耗量有所差距。綜合以上分析，推測兩種碳基材製成之工作電極造成的電流差異性(J_g , J_0)明顯大於電阻值(R_s , R_{sh})的差距，讓 G/PA 比 CNT/PA 有較優異的效能。

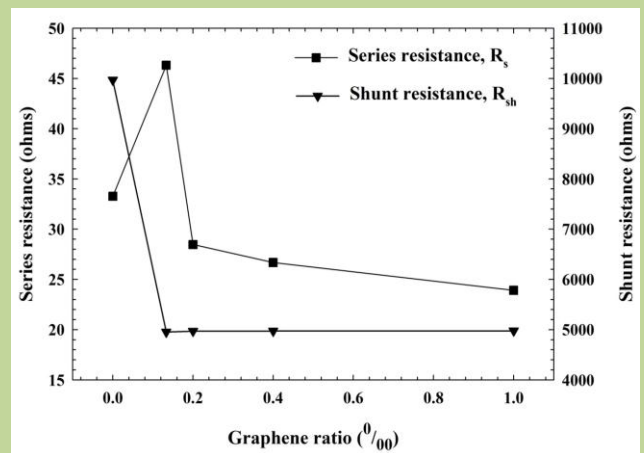
由於石墨烯的碳黑結構使得光受到黑色的阻擋而無法有效的激發電子產生電流；位於 0.13‰的石墨烯含量時可歸咎於其的 2 微晶型結構，使得光電流無法有效的傳遞，造成其光電流下降。於圖六中亦可觀察出石墨烯添加對逆向飽和電流密度(J_0)的影響，由上述討論 J_0 得知當值越趨近於零時效率越佳，因此與石墨烯 0‰的 PA 電極相比之下，可證明石墨烯的添加可有效抑制 J_0 ，但其添加量的多寡並不會讓 J_0 有下降的趨勢。



圖六、改變石墨烯比例對 J_g 和 J_0 之影響關係

為使模擬結果較易論述，圖六及圖七分別為不同比例下石墨烯工作電極的數據模擬分析圖。由圖中的曲線趨勢可清楚表達石墨烯對於染料敏化太陽能電池的效能影響。在相同光源測量的條件下，圖六為石墨烯添加對電池電流密度參數產出的影響。可發現G/PA的添加會影響電池本身受光所激發出的電流；石墨烯比例為 0 時為純 TiO_2 (PA)的工作電極，G/PA 中的石墨烯達 0.2‰含量比例時有助於光電流密度(J_0)的產生，但隨著石墨烯的比例增加，其電流會有些微下降的情況，此現象可推測

圖七為改變石墨烯比例對串聯電阻(R_s)與分流電阻(R_{sh})的影響，由圖中可觀察出石墨烯添加量在 0.13‰(G/PA-1/7500)時會有最大的 R_s 值，此現象印證石墨烯的含量不足以加強電子的傳遞路徑，反而阻礙電子傳送；但後續隨著添加量的增加， R_s 值有逐漸下降的趨勢，甚至比 0‰的 PA 電極還低，引此可得知石墨烯的增加可有效的降低串聯電阻。經由分流電阻可發現其石墨烯的添加會有抑制的現象，但不會受到改變添加量而有明顯的變化。



圖七、改變石墨烯比例對 R_s 、 R_{sh} 影響關係

四、結論

根據上述研究可得知石墨烯的添加可有效增加二氧化鈦染料敏化太陽能電池的效率輸出。另外經由改變石墨烯比例的所製成之 G/PA 電極於 0.2% 的石墨烯含量具有最優異的效能輸出。並且與含量 0.2% 奈米碳管之 CNT/PA 電極相比之下，石墨烯於染料敏化太陽能電池中所展現的效能高過於奈米碳管。因此藉由模擬方程分析碳基材對 PA 電池的影響性，由數據結果可得 J_g 、 R_s 值以石墨烯較占優勢， J_0 、 R_{sh} 以 CNT/PA 最大值，其次是 PA、G/PA。再者，PA 與 G/PA 之間分析結果在 R_{sh} 和 J_0 的數據中顯示出石墨烯的加入會有突出的改變。但在改變含量比例條件下，並沒有大幅度的變化，相對 J_g 和 R_s 的數據分析受到石墨烯含量的變化而有明顯的趨勢。因此綜合以上得知碳基材於染敏太陽能電池中只需要微量即可有明顯的趨勢變化。

參考文獻

- [1] B. O'regan and M. Grätzel, "A low cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 film", *Nature*, **353**, pp.737-740, 1991.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, **306**, pp.666-669, 2004.
- [3] T. Battumur, S.H. Mujawar, Q.T. Truong, S.B. Ambade, D.S. Lee, W. Lee, S.-H. Han, S.-H. Lee, "Graphene/carbon nanotubes composites as a counter electrode for dye-sensitized solar cells", *Current Applied Physics*, **in press**, 2011.
- [4] H.-H. Wang, C. Su, H.-S. Chen, Y.-C. Liu, Y.-W. Hsu, N.-M. Hsu, W.-R. Li, "Preparation of nanoporous TiO_2 electrodes for dye-sensitized solar cells", *J. Nanomaterials*, **2011** (2011) 1-7.
- [5] K.L. Kennerud, "Analysis of Performance Degradation in CdS Solar Cells", *Aerospace and Electronic Systems, IEEE Transactions on*, **AES-5**, pp.912-917, 1969.
- [6] Y.H. Hu, H. Wang, B. Hu, "Thinnest Two-Dimensional Nanomaterial—Graphene for Solar Energy", *ChemSusChem*, **3**, pp.782-796, 2010.
- [7] H. Yang, G.H. Guai, C. Guo, Q. Song, S.P. Jiang, Y. Wang, W. Zhang, C.M. Li, "NiO/Graphene Composite for Enhanced Charge Separation and Collection in p-Type Dye Sensitized Solar Cell", *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, pp. 12209-12215, 2011.
- [8] 李陸玲、陳建仲和刁維光, "染料敏化太陽能電池的基本原理與元件最佳化策略研究", *化工期刊*, **56 卷 2 期**, pp.3-15, 2009.