

東海大學應用物理學系  
碩士論文

指導教授：簡世森 教授

巴克紙應用在染料敏化太陽能電池對電極之研究

Buckypapers as Pt-Free Counter Electrodes  
for Dye-Sensitized Solar Cells

研究生：林佑鋁

中華民國一〇四年一月



東海大學應用物理學系  
碩士論文

論文題目

(中文) 巴克紙應用在染料敏化太陽能電池對電極之研究

(英文) Buckypapers as Pt-Free Counter Electrodes for  
Dye-Sensitized Solar Cells

指導教授：簡世森 教授

研究生：林佑鋆

中華民國一〇四年一月十六日

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 林佑鋆 君所提之論文

論文題目：

(中文) 巴克紙應用在染料敏化太陽能電池對電極之研究

(英文) Buckypapers as Pt-Free Counter Electrodes for  
Dye-Sensitized Solar Cells

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 簡世勳 (簽章)

104 年 1 月 27 日

東海大學碩士班研究生  
論文口試委員審定書

應用物理學系 碩士班 林佑錫 君所提之論文

(中文) 巴克紙應用在染料敏化太陽能電池對電極之研究

(英文) Buckypapers as Pt-Free Counter Electrodes for  
Dye-Sensitized Solar Cells

論文口試委員會

召集人

吳仁章 (簽章)

委員

劉日新  
簡世壽

中華民國 104 年 1 月 16 日

## 博碩士論文電子檔案上網授權書

(本聯請隨論文繳回學校圖書館，供國家圖書館做為授權管理用) ID:103THU00198002

本授權書所授權之論文為授權人在 東海大學(學院) 應用物理學系 系所 \_\_\_\_\_ 組 103 學年度第二學期取得 碩士學位 之論文。

論文題目：巴克紙應用在染料敏化太陽能電池對電極之研究

指導教授：簡世森, Forest Shih-Sen Chien

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要)，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印，此項授權係非專屬、無償授權國家圖書館及本人畢業學校之圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將上列論文進行重製，並同意公開傳輸數位檔案。

校內外立即開放

校內立即開放，校外於 2020 年 12 月 31 日後開放

校內於 2020 年 12 月 31 日；校外於 2020 年 12 月 31 日後開放

其他

授權人：林佑錫

簽名：林佑錫

日期：104年1月27日

## 誌謝

在這段研究生的時光裡，感謝身旁所有支持我及鼓勵我的人，令我能堅持到最後，完成碩士學位。首先，感謝我的指導教授簡世森老師，簡老師教導我如何面對問題及解決問題，使我不管是在實驗方面與面對人生的態度都是受益良多，謝謝老師。同時也感謝苗新元老師，在實驗上給予的意見及鼓勵，以及考試委員吳仁彰老師、劉日新老師，謝謝您們給予我在實驗方面的寶貴意見。

非常感謝 Allen 學長，在我迷惘時不厭其煩地提醒我，解答我的疑惑，平常不時也會帶我們出去走走逛校園；實驗室裡共患難兄弟，正緯、泱泱、登正互相砥礪，以及共患難的學弟，正崑、弼丞的幫忙，感謝秉辰、尚益在研究上的幫忙，還有謝謝實驗室其他學弟妹們的歡笑聲。感謝你們充實我在碩士班期間的生活變得有趣。

最後感謝我的家人，我的父母及兩位哥哥，有您們的支持，我才能從失敗中爬起，完成我的碩士學位，感謝我摯愛的您們。

## 摘要

染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell, DSCs)具有低成本、高產量的優勢，目前相當地受到矚目。白金(Platinum, Pt)被廣泛利用在 DSCs 的對電極；但是，Pt 為稀有金屬之一，價格也是目前最昂貴的金屬。然而，若要使 DSCs 大面積製作或普及化，使用 Pt 當對電極將會提高其製作成本。現今已找到替代材料當作 DSCs 的對電極，主要被廣泛應用的材料為碳基材料。本論文使用的碳基材料是將奈米碳管紙(Buckypaper, BP)利用在染料敏化太陽能電池對電極，並探討其在不同光強度下與 Pt 染敏電池的差異性，以及探討 DSCs 內部載子傳輸的行為。由於 BP 具有高表面積，因此可提升電荷還原電解液的速率。因此，本研究希望透過 BP 來取代對電極材料(Pt)於 DSCs。

實驗結果得知，DSCs 從電化學阻抗頻譜(Electrical impedance spectrum, EIS)分析中發現，BP-CE 的 DSC (BP-DSC)於對電極處的電子轉移頻率(Charge transfer of frequency,  $f_{ct}$ )為 9357 Hz，而 Pt-CE 的 DSC (Pt-DSC)的  $f_{ct}$  為 698 Hz；在光電極與電解液界面，BP-DSC 的電子電洞對再結合的頻率(Recombination of frequency,  $f_{rec}$ )為 1.1 Hz，而 Pt-DSC 的  $f_{rec}$  為 1.7 Hz；由於 BP-DSC 中的 BP 與  $I_3^-$  離子的電子轉



移頻率較高(對應到對電極與  $I_3^-$  離子有較高的還原速率), 使得其電子電洞對再結合的程度較低。從循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV) 分析中發現, BP 作為電極的還原電流為 -0.956 mA, 而 Pt 電極的還原電流為 -0.083 mA。從 EIS 與 CV 的結果, BP 有較高的還原速率及還原電流, 原因在於 BP 具有高表面積的特性, 使得 DSCs 電解液中的  $I_3^-$  離子能有效地被還原成  $I^-$  離子。由於 BP-DSCs 有較高的還原速率, 其在漏電程度相較 Pt-DSCs 低, BP-DSC 在  $V_{oc}$  及  $FF$  的表現也較 Pt-DSC 高。因此, 隨著照光強度增加, BP-DSCs 的能量轉換效率( $PCE$ ) 相較於 Pt-DSCs 的  $PCE$  高, 指出 BP-DSCs 適用於高照度環境。本實驗成功地將 BP 應用在 DSCs 的對電極上, 達到 100 % 取代傳統 Pt 對電極的目的。

## Abstract

Photoelectrochemical dye-sensitized solar cells (DSCs) have attracted much interest in the field of sustainable green energy. However, their counter electrodes (CEs) usually fabricated by the noble metal Pt. To obtain the alternative Pt-Free CEs for DSCs is desirable for the wide deployment of DSCs.

Buckypapers (BPs) are prepared in the random and highly interpenetrative configuration of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), and it has high porosity and conductivity. In this study, BPs are unitized as the CEs for DSCs. From the results of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis, the charge transfer rate ( $f_{ct}$ ) of BP-DSC (9357 Hz) is greater than that of Pt-DSC (698 Hz) and the recombination rate ( $f_{rec}$ ) of BP-DSC (1.1 Hz) is lower than that of Pt-DSC (1.7 Hz), indicating the BP-CE provides an efficient  $I_3^-$  reduction and suppresses the recombination in DSC. For the results of cyclic voltammetry (CV), the reduction current [ $I(Red_1)$ ] of BP electrode (-0.956 mA) is greater than that of Pt electrode (-0.083 mA). The results of EIS and CV measurement reveal that the reduction reaction of BP electrode is improved because of its extreme electroactive surface area, and this

improvement suppresses the recombination rate in DSCs. Accordingly, BP-DSCs show a high open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) and fill factor ( $FF$ ) in power-dependent  $J$ - $V$  characterization. As the results, BP-DSCs exhibit a higher enhancement in  $PCE$  than that of Pt-DSCs and show the  $PCE$  comparable to Pt-DSCs under  $100 \text{ mW/cm}^2$  illumination.

# 目錄

誌謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iv
目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 太陽能電池簡介.....	2
1-3 染料敏化太陽能電池.....	4
1-4 巴克紙簡介.....	8
1-4-1 奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)簡介.....	8
1-4-2 巴克紙(Buckypaper, BP)的簡介.....	10
1-5 研究動機.....	12
第二章 實驗原理.....	15
2-1 染料敏化太陽能電池工作原理.....	15
2-2 太陽能電池效率量測系統.....	19
2-3 交流阻抗頻譜分析原理.....	26
2-4 分析儀器介紹與原理.....	33

2-4-1	高真空直流(交流)磁控濺鍍系統 .....	33
2-4-2	高解析穿透式電子顯微鏡.....	35
2-4-3	場發射掃瞄式電子顯微鏡.....	36
第三章	實驗製備與量測 .....	38
3-1	奈米碳管紙的製備 .....	38
3-2	染料敏化太陽能電池的製作 .....	39
3-2-1	製作流程.....	39
3-2-2	光電極的製作.....	40
3-2-3	對電極的製作.....	43
3-2-4	電池組裝.....	44
3-2-5	電池特性量測分析.....	45
第四章	研究結果與討論 .....	48
4-1	巴克紙在酒精處理前後其染敏電池的表現.....	48
4-2	巴克紙與玻璃基板之間黏附性問題.....	50
4-3	巴克紙染敏電池在阻抗頻譜中的表現.....	51
4-4	循環伏安法分析染敏電池對電極特性.....	55
4-5	巴克紙染敏電池在塔弗曲線上的表現.....	57
4-6	巴克紙染敏電池歷次實驗值其統計分布 .....	59
第五章	結論.....	61

參考文獻.....	64
附錄.....	67
實驗一.....	67
實驗二.....	69
實驗三.....	71
實驗四.....	73

## 表目錄

【表 3-1】 P-25 二氧化鈦漿料配方(染料吸附層).....	41
【表 3-2】 R706 漿料配方(散射層).....	42
【表 4-1】 Pt-DSC、BP*-DSC、BP-DSC 照光下之量測結果。.....	49
【表 4-2】 染敏電池照光下阻抗頻譜量測結果。.....	54
【表 4-3】 循環伏安法量測結果。.....	57
【附錄表 1】 實驗一在各光強度下染敏電池數據。.....	67
【附錄表 2】 實驗一在照光下染敏電池 EIS 數據。.....	68
【附錄表 3】 實驗二在 100 mW/cm <sup>2</sup> 下染敏電池數據。.....	69
【附錄表 4】 實驗二在照光下染敏電池 EIS 數據。.....	70
【附錄表 5】 實驗三在各光強度下染敏電池數據。.....	71
【附錄表 6】 實驗三在照光下染敏電池 EIS 數據。.....	72
【附錄表 7】 實驗四在各光強度下染敏電池數據。.....	73

## 圖目錄

【圖 1-1】 1976 ~ 2014 年太陽能電池光電轉換效率的演變(NREL)。	3
.....	3
【圖 1-2】 DSC 基本結構。	4
.....	4
【圖 1-6】 (a) 單壁奈米碳管 (b) 多壁奈米碳管。[14][15]	9
.....	9
【圖 1-7】 組成碳管之石墨烯結構[16]	10
.....	10
【圖 1-8】 三種不同結構奈米碳管(a)扶椅型(b)鋸齒型(c)螺旋型。[17]	10
.....	10
【圖 1-9】 以 CNTs 累積堆疊成的網狀結構塊材巴克紙。	11
.....	11
【圖 1-10】 (a) 無序性排列巴克紙外觀 (b) 無序性排列巴克紙 SEM 圖 (c) 有序性排列巴克紙外觀 (d) 有序性排列巴克紙 SEM 圖。[21]	12
.....	12
【圖 2-1】 染料敏化太陽能電池工作原理示意圖。	15
.....	15
【圖 2-2】 (a)理想歐姆電阻 (b)理想二極體電壓對電流示意圖。.....	20
.....	20
【圖 2-3】 太陽能電池電壓對電流圖， $I_0$ 為沒有照光時的曲線， $I_{\lambda}$ 為 照光時的曲線。	21
.....	21
【圖 2-4】 一般太陽能電池電壓-電流顯示圖。	22
.....	22
【圖 2-5】 (a)太陽能電池等效模擬電路圖；(b)染敏電池在暗電流時電 子傳遞路徑；(c)染敏電池暗電流 $J-V$ 圖形。	23
.....	23
【圖 2-6】 AM 值示意圖。	26
.....	26
【圖 2-7】 阻抗 $Z(\omega)$ 在複數平面上。	28
.....	28



【圖 2-8】 各種電子元件及其組合在電化學交流阻抗頻譜示意圖(a) 單一電阻；(b)單一電容器；(c)電阻與電容並聯；(d)電阻與電容並聯再串聯電阻。.....	32
【圖 2-9】 染料敏化太陽能電池的電化學交流阻抗頻譜圖形。[28].	32
【圖 2-10】 染料敏化太陽能電池之簡單等效模擬電路圖。.....	33
【圖 2-11】 高真空直流(交流)磁控濺鍍機。.....	34
【圖 2-12】 東海大學高解析穿透式電子顯微鏡。.....	35
【圖 2-13】 (A) 由 EDS 分析出的元素分布(B) 奈米碳管 TEM 影像。.....	36
【圖 2-14】 (A) 巴克紙橫截面 (B) 巴克紙表面。.....	37
【圖 3-1】 巴克紙的製備流程[21]。.....	38
【圖 3-2】 (A)巴克紙 (B)巴克紙具有可撓性的特質。.....	39
【圖 3-3】 染料敏化太陽能電池製作流程圖。.....	39
【圖 3-4】 膠帶圍出的工作面積。.....	40
【圖 3-5】 (A)條件一的光電極片(B)條件二的光電極片。.....	43
【圖 3-6】 (A) BP 未經過酒精處理 (B) BP 經過酒精處理後。.....	44
【圖 3-7】 (A) 白金對電極 (B) 巴克紙對電極。.....	44
【圖 3-8】 染料敏化太陽能電池組裝完成圖。.....	45
【圖 3-9】 太陽能電池量測系統。.....	46
【圖 3-10】 太陽模擬光源(廠牌型號：Newport69907)。.....	46

【圖 3-11】電性量測系統。.....	46
【圖 3-12】阻抗頻譜量測儀器(HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER)。	47
【圖 3-13】(A) 循環伏安法量測架設(B) 白金電極(C) 參考電極 Ag/AgCl。.....	47
【圖 4-1】(1)Pt-CE(白金對電極)，厚度約為 15 nm (2)BP*-CE(未經酒精處理巴克紙對電極)，加上其粗糙表面厚度約為 90 $\mu\text{m}$ (3)BP-CE(經酒精處理後的巴克紙對電極)，其厚度約為 60 $\mu\text{m}$ 。.....	48
【圖 4-2】Pt-DSC、BP*-DSC、BP-DSC 照光下之 $J$ - $V$ 曲線。.....	49
【圖 4-3】巴克紙與玻璃基板黏附性不佳。.....	51
【圖 4-4】利用導電膠塗抹在巴克紙與玻璃基板之間使巴克紙固定。 .....	51
【圖 4-5】染敏電池各界面搭配等效電路圖。.....	52
【圖 4-6】染敏電池照光下阻抗頻譜實驗曲線結果(A)低頻率範圍在 1 Hz ~ 100 Hz (B)高頻率範圍在 100 Hz ~ 100 kHz (C)虛部軸 $Z$ 與頻率的曲線關係圖(D)等效電路模擬圖。.....	53
【圖 4-7】循環伏安法曲線圖。.....	57
【圖 4-8】(A)白金對稱電極元件 (B)巴克紙對稱電極元件。.....	58
【圖 4-9】塔弗曲線量測結果。.....	58
【圖 4-10】歷次各光強度下的染敏電池統計圖。.....	59
【附錄圖 1】實驗一在各光強度下染敏電池 $J$ - $V$ 圖。.....	67

【附錄圖 2】	實驗一在照光下染敏電池 EIS 圖。	.....68
【附錄圖 3】	實驗二在 $100 \text{ mW/cm}^2$ 下染敏電池 $J$ - $V$ 圖。	.....69
【附錄圖 4】	實驗二在照光下染敏電池 EIS 圖。	.....70
【附錄圖 5】	實驗三在各光強度下染敏電池 $J$ - $V$ 圖。	.....71
【附錄圖 6】	實驗三在照光下染敏電池 EIS 圖。	.....72
【附錄圖 7】	實驗四在各光強度下染敏電池 $J$ - $V$ 圖。	.....73

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

隨著科技的日新月異，人類對於能源的需求與依賴也隨之提高。不過，地球能源儲存量也不是取之不盡，用之不竭，由於人類大量開採，尤其是石化燃料(如：煤炭、石油與天然氣...等)，每年都在持續地銳減中。然而，消耗石化燃料更帶來的許多後遺症，例如：空氣污染、全球暖化、溫室效應等。因此，尋找替代能源是目前人類要面臨的最大議題。

再生能源(太陽能、地熱、風力、水利、潮汐能...等)存在於大自然中，無污染且取之不盡，因此再生能源的使用日趨重要。這幾年來也被許多國家重視並致力於研究。大部分的再生能源受限於地形及環境，其中以太陽能目前安全性高且普遍存在、不須挖掘，並可長時間提供，是無污染的永續能源。太陽能發電系統可直接利用太陽光轉換成能源，有日照的地方皆能使用，使用中也不會釋放溫室氣體或毒性氣體，不僅解決能源問題以及減少溫室氣體排放的問題。

除此之外，太陽光發電系統，具有解決尖峰用電之不足、被動省能與主動節能等多項優勢。雖然初期建置成本高，但長遠來看，可以省掉大部分需要付費的電力，況且太陽能光電系統使用在因災變引起

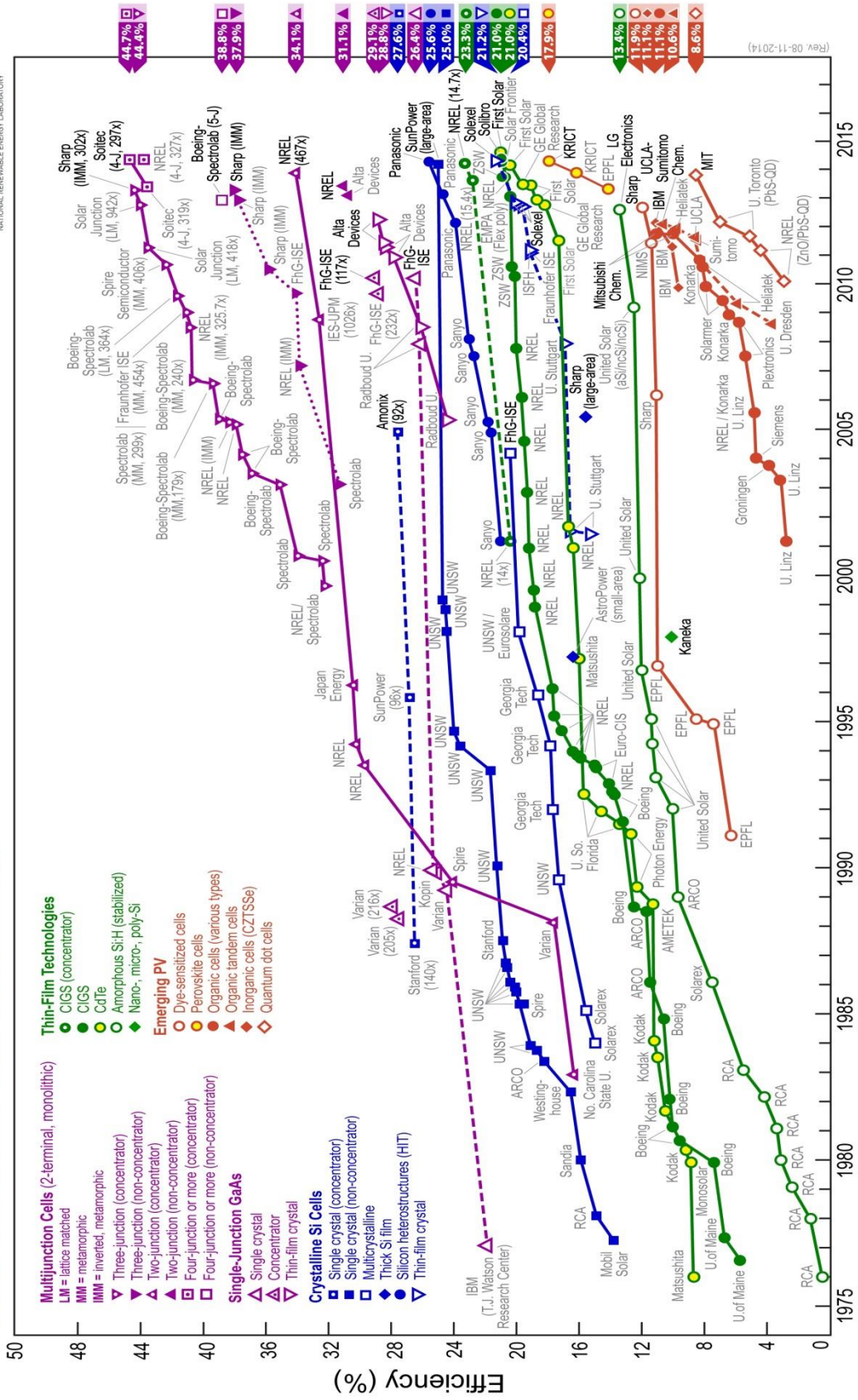
的電力短缺，其發揮效益可說高於經濟成本上的考量。由以上敘述，可以得知太陽能電池在 21 世紀扮演著非常重要的角色。

## 1-2 太陽能電池簡介

太陽能電池依使用材料種類區分成兩大類：無機材料與有機材料。在無機太陽能電池包含：單晶矽太陽能電池、多晶矽太陽能電池、非晶矽太陽能電池、III-V 族化合物半導體太陽能電池、II-VI 族化合物半導體太陽能電池、I-III-VI 銅銦硒或銅銦鎵系列太陽能電池。而有機太陽能電池包含：有機高分子太陽能電池、有機小分子太陽能電池、染料敏化太陽能電池。

無機太陽能電池雖然已經商業化，不過其製作與技術成本、原料成本的投資經費是非常可觀的，而有機太陽能電池可透過旋轉塗佈或噴印式大面積製作，成本上具有較大的優勢，在未來市場上具有相當潛力的。目前以無機太陽能電池的市佔率較高，從【圖 1-1】得知太陽能電池光電轉換效率的演變。

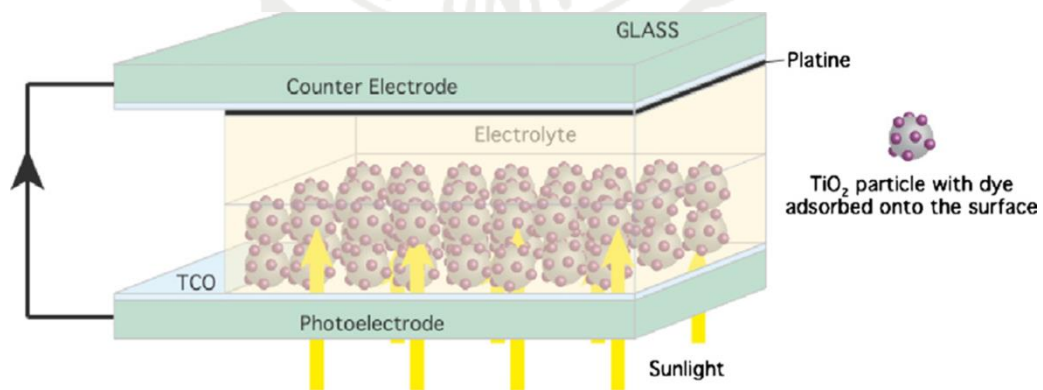
# Best Research-Cell Efficiencies



【圖 1-1】 1976 ~ 2014 年太陽能電池光電轉換效率的演變(NREL)。

### 1-3 染料敏化太陽能電池

染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar cell, DSC)不同於以往傳統的 p-n 接面型太陽能電池，為電化學電池，利用光吸收及氧化還原反應，形成穩定迴路。DSC 最早的研究可以追溯至 1970 年，由 H. Tsubomura 和 M. Matsumura 發表多孔性氧化鋅(ZnO)作為電極的 DSC，但是當時在 563 nm 的波長，效率只有 2.5 % [1]。直到 1991 年，瑞士科學家 M. Grätzel 使用二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)多孔性結構材料，並且搭配鈦的有機染料光敏化劑，以碘離子(I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>)為電解液，另外一端使用白金(Platinum, Pt)當作對電極，成功地製作效率為 7.1 % ~ 7.9 % 的太陽能電池[2]，可說是第三代的太陽能電池，從此也掀起 DSC 的研究熱潮。



【圖 1-2】DSC 基本結構。

DSC 的基本結構如【圖 1-2】所示[3]，是由玻璃基板、TiO<sub>2</sub>工作電極、染料光敏化劑、電解質以及對電極(Counter Electrode, CE)所

搭配而成，以下是各個結構的功能說明：

### 1. 玻璃基板：

DSC 通常是使用玻璃當作基板使用，並且在上面鍍一層透明導電膜(Transparent conducting oxide, TCO)，為了使光到達主要的光電極上，所使用的基板必須透光率高，同時片電阻要低，避免提高串聯電阻，才能有最好的效果，一般 TCO 都會使用電阻比較低的氧化錫銦(Indium tin oxide, ITO)，但是用在 DSC 上時，由於會在 TCO 燒結一層  $\text{TiO}_2$ ，溫度會上升到  $400\text{ }^\circ\text{C} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ，ITO 屆時電阻會隨溫度上升而明顯變大，但如果使用摻雜氟的氧化錫(F-doped  $\text{SnO}_2$ , FTO) 其電阻變化不大，更適合當作 DSC 的玻璃基板。

### 2. $\text{TiO}_2$ 光電極：

在 DSC 光電極的半導體材料必須和電解液搭配，因為電解液通常在照光下會有腐蝕的現象，矽、砷化鎵或銅鎵二硒都不適合的電極材料，而是以金屬氧化物為主要運用的半導體，像是  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、或  $\text{TiO}_2$ ，但目前還是以  $\text{TiO}_2$  效果最好。 $\text{TiO}_2$  的晶體結構分成三種，分別為金紅石(Rutile)、銳鈦礦(Anatase)、板鈦礦(Brookite)，用在 DSC 上為銳鈦礦的結構，因為其粒徑最小，產生的多孔性結構有最大的表面積，其粗糙係數超過 1000，也就是  $1\text{ cm}^2$  薄膜實際表面積



可達  $1000 \text{ cm}^2$  以上，所以可以支撐並吸附最多的染料分子，經過光射後，有最高的光電流形成，也提供好的電流傳導路徑。塗佈的方式有旋轉塗佈法(Spin coating)或網印法(Screen printing)，最後再進行鍛燒，薄膜厚度約在幾微米到幾十微米。

### 3. 染料光敏化劑(Dye-Photosensitizer)：

染料在 DSC 裡最主要是吸收太陽光，並產生光激子，再藉由支撐材料  $\text{TiO}_2$  傳遞電子。DSC 最常被使用的染料是由 M. Grätzel 團隊所研發的鈦-雙吡啶錯合物(Ru-bipyridine complex)染料，其吸收光譜皆很寬，例如：N3、Z907、N719 或黑染料，而黑染料有最寬的太陽光涵蓋範圍，使得最後 DSC 的轉換效率高達 11%，除了鈦-雙吡啶錯合物外，紫質(Porphyrin)也是染料合成物常用的材料，在大自然中，植物所進行光合作用所需的葉綠素，其中就含有紫質的成分。目前 DSC 轉換效率最高就是使用紫質衍生物，由葉鎮宇與刁維光和 M. Grätzel 利用人工合成的方式，生成類似葉綠素結構的染料，在全太陽光強度照射下，可達 12.3%，在半太陽光照射下甚至可達最高 13.1%。[4]

### 4. 電解液：

電解液最主要的功用是幫助工作電極和對電極之間電子的傳遞，藉由快速的氧化還原反應，在工作電極的地方給予電子，使氧化態的

染料還原成中性的染料；而另一端對電極的部分，接受白金所傳輸的電子，所以電解液的氧化還原電位需要選擇介於染料價電帶與對電極之間；同時，也需要高的穿透率，避免影響染料吸收的光量。一般會選擇使用  $I^- / I_3^-$  作為電解液，也以碘離子有最好的效果，但其具有色彩，勢必會吸收部分的可見光，越高濃度的碘離子，吸收的光量就越多，而影響到最後的轉換效率；但是如果碘離子的濃度越低，則會發生過電位(電極表面反應發生緩慢所造成的電位損失)或是質量傳輸損失(反應物補充不及，造成電極表面反應物濃度變化所致)的情形，也會導致低的轉換效率[5]，所以電解液濃度的調整，也是使 DSC 最佳化的因素之一。

#### 5. 對電極(Counter Electrode, CE)

對電極通常是在 FTO 的玻璃基板上鍍上一層金屬薄膜，金屬所扮演的角色是催化劑，幫助從 FTO 到電解液電子傳輸，完成電解液的氧化還原反應，所以對電極需要好的電荷轉移能力與低電阻值，並且不會受到電解液的腐蝕，經過各方面研究與測試，以白金(Platinum, Pt)當作對電極的效果最好。

使 Pt 附在 FTO 上有兩種方法，一種是利用鉑氯化物(Hexachloroplatinate,  $PtH_2Cl_6$ )加熱氧化而形成 Pt 的膜，另一種是利

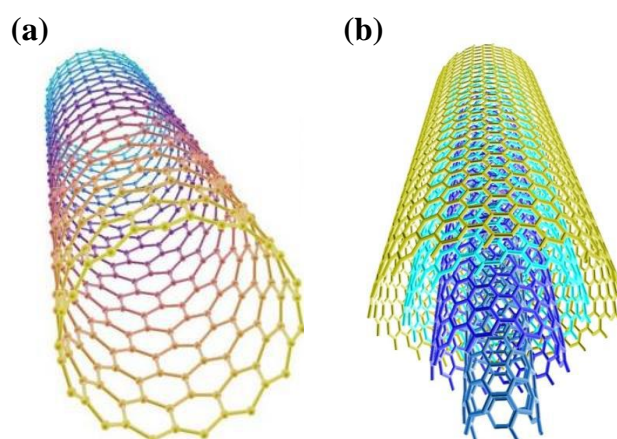
用濺鍍的方式在 FTO 成膜，由於 Pt 成本高，又是世界上稀有的金屬之一，目前有許多研究在尋找替代材料；現今，已有使用碳衍生物，因為其具有高電子傳遞能力、低電阻，對於  $I_3^-$  反應佳，最重要是價格低廉且取得容易[6]，目前所使用的碳材料像是燒結的碳[7]、活性碳[8]、奈米碳管[9]、氧化石墨烯[10]或是還原氧化石墨烯[11]放在對電極上，增加 DSC 的傳導能力與高催化能力。

## 1-4 巴克紙簡介

### 1-4-1 奈米碳管(Carbon Nanotube，CNT)簡介

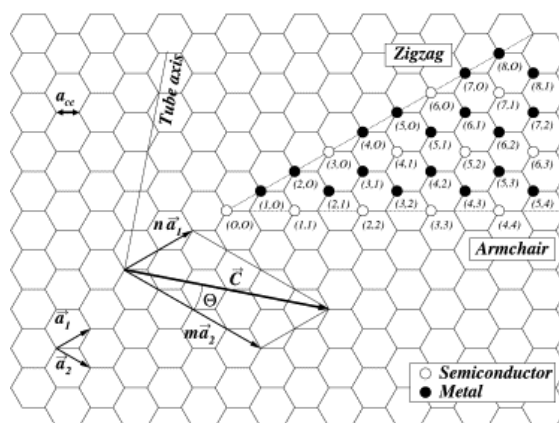
1991 年，由日本電氣公司(Nippon Electric Company，NEC)實驗室電子顯微鏡學家飯島澄男博士(Dr. S. Iijima)在自然雜誌(Nature)發表一篇在高解析度穿透式電子顯微鏡(High resolution transmission electron microscope，HRTEM)下電弧放電後石墨陰極沉積物中一些針狀物的影像，此針狀物為奈米級大小，且這些針狀物的結構是一種長形中空纖維，長約  $1\ \mu\text{m}$ ，直徑約為  $4\sim 30\ \text{nm}$ ，由  $2\sim 50$  層石墨層片捲曲而成，而石墨層片與片之間距離為  $0.343\ \text{nm}$ 。目前奈米碳管主要分成單壁奈米碳管(Single-Walled Carbon Nanotubes，SWCNTs)與多壁奈米碳管(Multi-Walled Carbon Nanotubes，MWCNTs)兩大類[12][13]，

如【圖 1-6】。

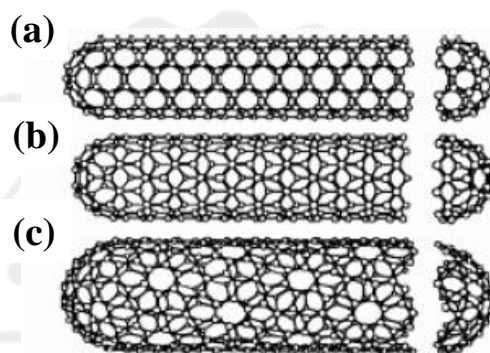


【圖 1-6】(a) 單壁奈米碳管 (b) 多壁奈米碳管。[14][15]

奈米碳管的每一層都可以看成是捲曲成無縫中空管狀的石墨烯，但是有不同螺旋向量  $C = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  (chiral vector)，其中  $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$  是石墨烯的單位向量。一般以  $(n, m)$  來表示每一單層的捲曲方向，如【圖 1-7】所示。根據奈米碳管中碳六邊形沿管軸的偏向(orientation)可區分成三種結構，如【圖 1-8】：當  $m = n$ ， $(n, n)$  則稱為扶椅型 (armchair) 奈米碳管；當  $m = 0$ ， $(n, 0)$  則稱為鋸齒型 (zigzag) 奈米碳管；其他  $(n, m)$  則為螺旋型 (chiral/helix) 奈米碳管；扶椅型奈米碳管結構模擬出來沒有能隙，電子特性與金屬較為相似，而鋸齒型奈米碳管與螺旋型奈米碳管的結構是有能隙的，能隙約 0.5 eV，屬性同時有半導體特性和金屬特性。



【圖 1-7】組成碳管之石墨烯結構[16]



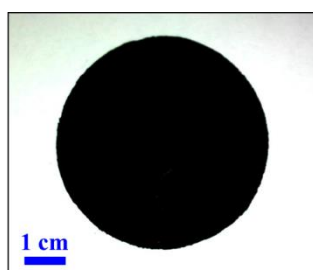
【圖 1-8】三種不同結構奈米碳管(a)扶椅型(b)鋸齒型(c)螺旋型。[17]

## 1-4-2 巴克紙(Buckypaper, BP)的簡介

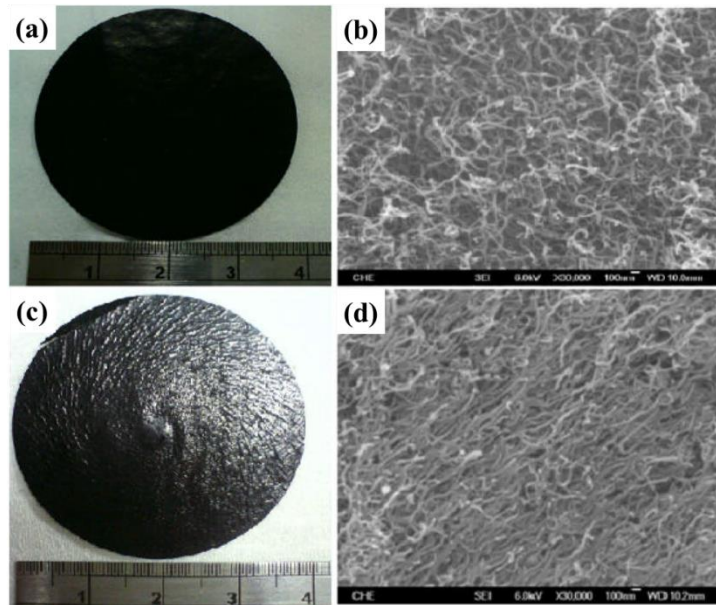
在飯島澄男博士發現奈米碳管之後，奈米碳管相關的產學研究如火如荼的發展。由於奈米碳管本身微尺度的材料，即使有許多優異的物理特質，但如要運用到巨觀的日常生活中時，就有一定的難度。到了 1996 年諾貝爾得主 Richard Smalley 博士與其研究團隊[18]將經過催化劑純化過後的單壁奈米碳管過濾在濾紙上，再從濾紙上取出黑色薄膜塊材，此黑色薄膜塊材稱之為巴克紙(Buckypaper, BP)。

巴克紙是由奈米碳管相互纏繞成密度極高的網狀結構材料，是透過 bottom up 的觀念將數以萬計之 CNTs 堆疊累積而成的材料，如【圖 1-9】，依據奈米碳管的分布方向主要分成無序性排列巴克紙(Random Buckypaper, RBP)與有序性排列巴克紙(Alignment Buckypaper, ABP)，如【圖 1-10】。

由於奈米碳管有輕巧性、電傳導、熱傳導以及機械特性...等優異特性，最早將巴克紙作基本物理特性分析為佛羅里達州立大學先進複合材料技術中心，經量測之後 SWCNTs 組成的巴克紙其電阻率約為  $6.0 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ，儲存模數(Storage modulus)約為 18~45 GPa。2005 年有研究員提出巴克紙破壞應力約在 11.2 MPa，計算彈性係數約在 2 GPa 左右[19][20]。另外中國清華大學使用滾筒壓印的技術所製成的巴克紙摺成紙鶴，表現出超高的可撓性，因此巴克紙擁有多項優勢，在未來的發展是受到相當大的矚目。



【圖 1-9】以 CNTs 累積堆疊成的網狀結構塊材巴克紙。



【圖 1-10】(a) 無序性排列巴克紙外觀 (b) 無序性排列巴克紙 SEM 圖 (c) 有序性排列巴克紙外觀 (d) 有序性排列巴克紙 SEM 圖。[21]

## 1-5 研究動機

染料敏化太陽能電池廣泛地使用對電極材料為白金，但白金為世界上稀有金屬之一，且在價格上相當昂貴，基於成本的考量，大面積製作上就來得困難許多，因此，許多人在找尋替代的材料。目前被廣泛利用的替代材料為碳基材料，碳含量躍居世界元素第十三，其成本低廉，在大面積製作上是可行的。過去這幾年，有研究指出，使用活性碳加入在對電極中的研究[8]，利用活性碳的表面粗糙來增加與電解液的反應，使電荷轉移的電阻大大降低，利用此一效果，使得最後的能量轉換效率從 3.61 % 提升到 3.89 %；也有研究使用奈米碳管來

降低對電極與電解液界面的電荷傳輸阻值[22]，量測的效率也從原本的 3.74 % 提升到 4.73 %。從以上敘述，碳基材料運用在染敏電池對電極是可以幫助染敏電池提升效率。

由於奈米碳管可以幫助染敏電池的效率做改善，近幾年來奈米碳管在做材料上的改製，目的就是希望能夠將奈米碳管發揮的淋漓盡致。在 2012 年，由 S. Roy 等人提出，利用電漿改變巴克紙表面型態應用在染敏電池之對電極上，其材料巴克紙是利用單壁奈米碳管 (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) 所組成；經電漿改質後的巴克紙，其表面會形成柱狀的形態，利用此形態的巴克紙當作對電極的染敏電池，其光伏表現與白金染敏電池相當，在阻抗頻譜中的  $R_{ct}$  (charge transfer resistance)，從白金染敏電池的  $1.73 \Omega\text{-cm}^2$  降至巴克紙染敏電池的  $1.46 \Omega\text{-cm}^2$ ，改善了在對電極與電解液的界面的電荷轉移電阻[23]。

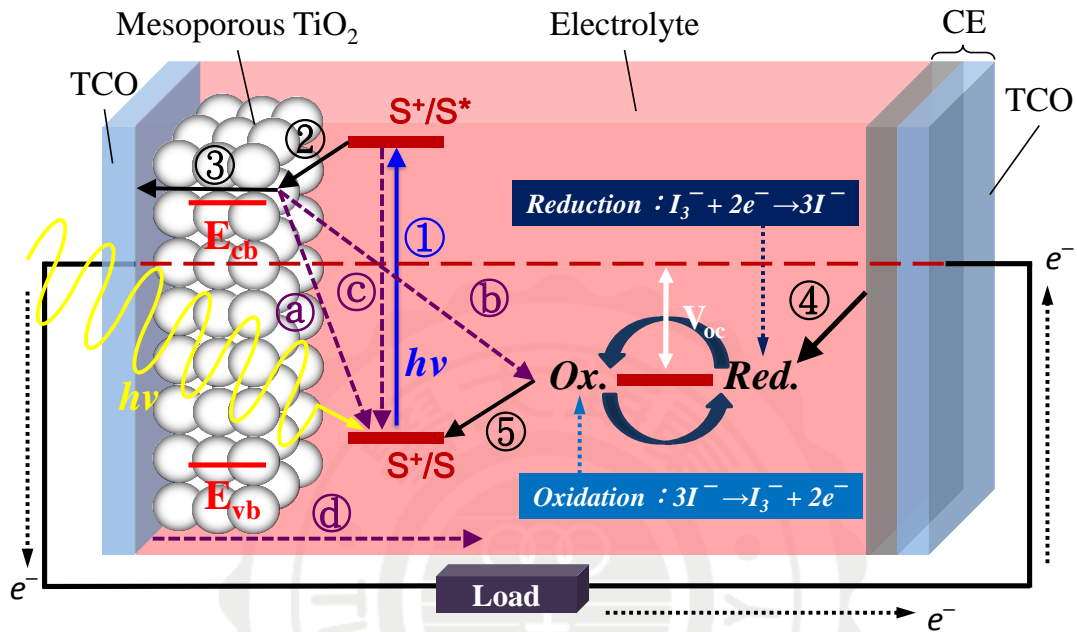
本實驗室所使用的巴克紙是由多壁奈米碳管 (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) 組成高交錯性的材料。由於巴克紙擁有高交錯性的性質，在電荷傳導上，可以增加電荷傳遞的路徑(電阻率約為  $2.73 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ )；高交錯性的結構，來自於巴克紙有較高的孔隙度(孔隙度約 78 % ↑)，高孔隙度對應到有較大的表面積，由於此特性，應用在染敏電池對電極上，可以增加對電解液中  $I_3^-$  離子的反應。



本實驗除了將巴克紙運用在染敏電池的對電極上，還要進一步探討，巴克紙染敏電池其還原特性以及在不同光強度下其表現。實驗中，利用電化學系統量測，從阻抗頻譜得知，巴克紙染敏電池在電解液與對電極界面有較高的還原速率，以及從循環伏安法得知，巴克紙在電解液中，有較高的還原電流。從電化學量測的結果，顯示巴克紙由於有較高的表面積，增加與電解液中的  $I_3^-$  離子的還原速率。由於巴克紙染敏電池有較高的還原速率，使其在漏電程度相較白金染敏電池低。在照光強度增加時，巴克紙染敏電池的能量轉換效率(PCE)相較於白金染敏電池的 PCE 高，於高照度環境下，巴克紙染敏電池較白金染敏電池適用。

## 第二章 實驗原理

### 2-1 染料敏化太陽能電池工作原理



【圖 2-1】染料敏化太陽能電池工作原理示意圖。

染料敏化太陽能電池的元件示意圖如【圖 2-1】所示[24, 25]。

其機制可分為以下幾部分：(1)太陽光照射到染料分子後，染料會吸收太陽光光能，使染料分子中的電子從基態(Ground state)被激發到激發態(Excited state)，由於染料分子本身因為失去電子，成為氧化態；(2)緊接著，由於電子處在激發態不穩定的原因，透過與二氧化鈦的表面接觸作用下，電子會迅速地躍遷至低能量二氧化鈦的導帶(Conduction band)上，(3)電子之後會擴散到透明導電(Transparent conducting oxide, TCO)玻璃基底，也就是摻有氟的氧化錫(F-doped

SnO<sub>2</sub>, FTO)的透明導電極，(4)經外電路傳導至對電極，(5)而氧化態的染料分子會被還原態的電解質進行還原，此時染料分子會得到電子；至於氧化態的電解質則會接受對電極的電子被還原，其中對電極會透過白金的觸媒，使電子轉移的氧化還原過程速率變高，而整體染料敏化太陽能電池的電子傳輸過程就完成。

由上段描述電子的流向，這裡可透過化學反應表示並搭配【圖 2-1】，寫成以下幾種化學反應：

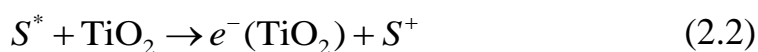
1. 染料分子的電子躍遷，其電子會由基態  $S$  躍遷到激發態  $S^*$ ：

染料分子吸收光能之後，染料分子內有足夠的能量，從基態躍升到高能階激發態。有效的染料分子通常會吸收太陽光譜內，紅外線至紅光範圍之可見光。



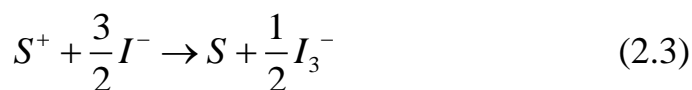
2. 激發態的染料在反應過程形成氧化態的離子  $S^+$ ：

高能階激發態  $S^*$  染料的電子極不穩定，容易被緊貼的二氧化鈦多孔晶粒吸引，使電子注入二氧化鈦的導帶。而獲得電子的二氧化鈦會形成 N 型半導體，失去電子的染料則會變成帶正電的氧化態離子。



3. 氧化態染料  $S^+$  與還原劑反應變回基態的染料，而還原劑被氧化：

失去電子的染料，會從電解液  $I^- / I_3^-$  碘離子溶液的電子施體 (Electron-donor)(即還原劑)獲取電子，使得染料恢復電荷平衡而回復到基態  $S$  染料。



或



#### 4. 被氧化的還原劑被對電極提供的電子還原：

二氧化鈦導帶傳導的電子，在二氧化鈦奈米薄膜中互相傳遞並導通，並於透明導電極上匯集，最後透過外部迴路傳遞到對電極基板表面的透明導電極上，因而產生流通的光電流。



上述化學式為理想的正向反應，但是實際上，同時也包含逆向反應(Back reaction)，每一種情況都會使最後的轉換效率降低。以下為染料敏化太陽能電池可能發生的五種逆反應[5][26]並搭配【圖 2-1】作解釋：

##### a. 二氧化鈦導帶的電子與氧化態的染料再復合：

導帶中的電子可能被氧化態的染料分子所捕獲，其損失反應過程為 a，由於此過程和反應過程 3 中的電解質  $I_3^-$  相互競爭還原染料分子，但由於兩者反應速率相差太大，若反應 a 的速率為  $k_a$ ，

而反應式(2.3)式的速率為  $k_3$ ，其  $k_3/k_a = 100$ ，即相差 100 倍，所以此複合損失算是很小。



b. 二氧化鈦導帶的電子與氧化態的電解液  $I_3^-$  再複合：

但是激發態的染料傳遞電子到二氧化鈦導帶(反應式(2.2)式)的正反應速率大於此逆反應速率，因為染料分子為單一分子層，只有在二氧化鈦表面上的染料受到光激發後光電子才能有效注入二氧化鈦內，而且染料屬於絕緣體，當二氧化鈦表層緊密吸附染料時，等同於有隔絕逆反應發生的功效。



c. 激發態的染料分子直接鬆弛到基態：

若正反應(反應式(2.1)式)的反應速率為  $k_1$ ，而此反應的反應速率為  $k_c$ ，則  $k_1/k_c = 1000$ ，差距甚大，故此損失可忽略不計。

d. 在光電極的 FTO 與二氧化鈦界面的電子往電解液注入：

此反應發生是因為光電極二氧化鈦無法完全覆蓋在 FTO 表面，導致在二氧化鈦導帶的電子與因為匯集光電流後擁有許多光電子且導電性良好的 FTO 薄膜中得到電子進行還原反應，在所有逆反應中，此種逆反應最嚴重，因為正逆反應速率級數相當[27]。



e. 電解液的離子擴散，形成逆方向電流的產生：

此正反應速率大於逆反應速率，且影響較小，所以染敏太陽能電池的總效率，取決於上述各個反應過程，其中又以半導體薄膜及染料的吸收頻譜關係最大。

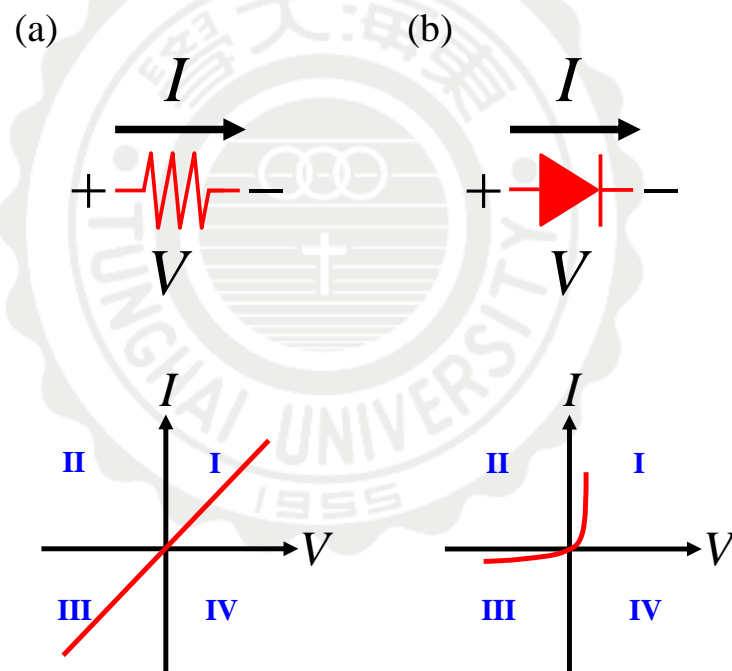
染料敏化太陽能電池在受光激發後，電子與電洞必須要能夠有效地分離，倘若電子與電洞的產生過程太慢，將會導致電子-電洞對複合，如此將會降低染料敏化太陽能電池的光電轉換效率。

## 2-2 太陽能電池效率量測系統

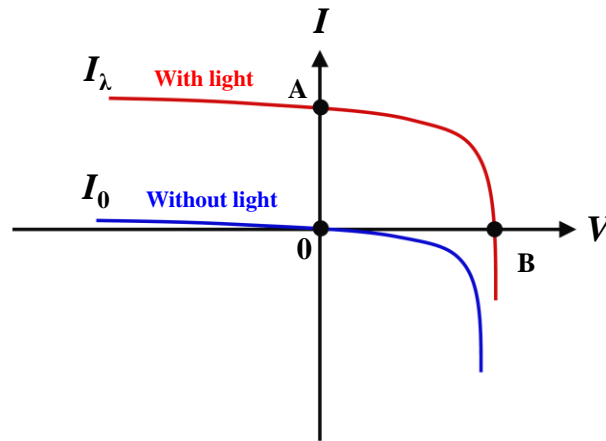
不照光的太陽能電池，可視為二極體。而二極體的特性，與一般的歐姆電阻不同。歐姆電阻曲線如【圖 2-2】(a)。而二極體不是一般歐姆電阻，對二極體施加不同方向的偏壓時，會得到不同的結果。一個理想的二極體曲線，如【圖 2-2】(b)所示。對其施以正偏壓時，電流則完全無法導通，此方向電壓稱作逆向偏壓。因為二極體只讓單向電流通過的特性，故可做整流器之用。

實際上的二極體的電壓-電流圖，如【圖 2-3】裡的  $I_0$  所示。與理想狀態二極體不同的地方在於真實的二極體需要施加一定量的正向偏壓，電池才會開始大幅上升，而施加逆向偏壓時，電流值也不為零，而會產生一個負向飽和電流。所以真實二極體的電壓-電流曲線會落

在第一與第三兩象限之內。而在第一、第三象限的特性，屬於能量的消耗區，也就是需要提供電壓，才能得到電流。但若對理想的太陽能電池照光，則曲線會整個向下平移，會使曲線橫跨在一三四象限。在第二與第四象限區，是屬於能量產生區，照光會讓二極體產生負電流，而此負電流即為太陽電池的光電流。太陽能電池的轉換效率高低，可藉由觀察其在此區的曲線得知。在一樣照光強度之下，能產生的電壓與電流愈大，則代表電池的效率愈高。



【圖 2-2】(a)理想歐姆電阻 (b)理想二極體電壓對電流示意圖。



【圖 2-3】太陽能電池電壓對電流圖， $I_0$  為沒有照光時的曲線， $I_\lambda$  為照光時的曲線。

一般太陽能電池的曲線形狀習慣上會將此圖形沿 X 軸上下鏡像 180 度來顯示如【圖 2-3】 $I_\lambda$  的曲線所示。而在圖中有幾項關於太陽能電池特性的資訊在裡面，如【圖 2-4】所示。

電壓-電流曲線與 Y 軸交點的電流值，稱為短路電流(Short circuit current,  $I_{sc}$ )。與 Y 軸交點，代表電壓為零。太陽能電池與其他電器元件不同的是，太陽能電池是一個定電流，而不是定電壓的裝置，所以不論在短路或是有電阻時，光電流都是固定的，並不會因為電阻太小造成高電流而燒壞電路。因此短路電流代表的是太陽能電池在某個能量的光強照射下所產生光電流的電流值。

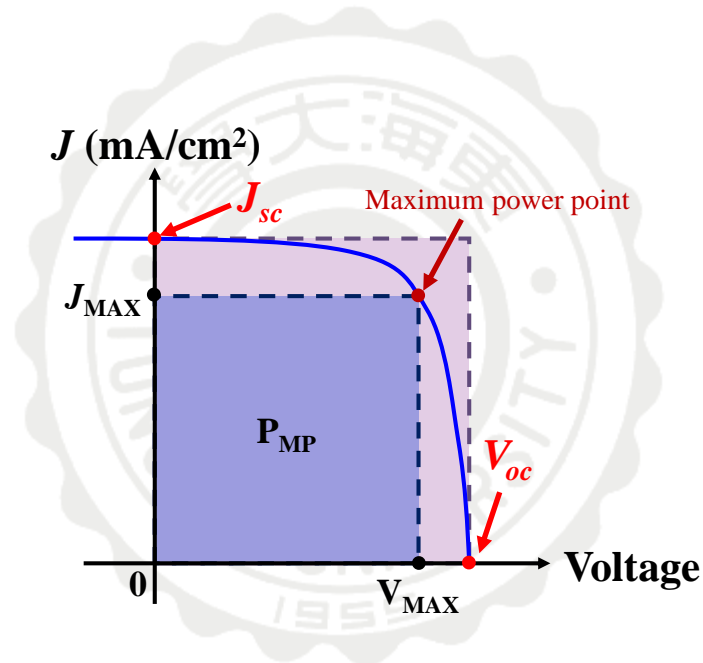
而曲線與 X 軸的交點的電壓值，稱為開路電壓(Open circuit voltage,  $V_{oc}$ )。在此電壓下，電流的輸出為零，形同斷路(或開路)一般，故稱作開路電壓。開路電壓代表的是電池最大驅動電荷的能力，超過



此電壓，電荷便無法輸出。

若將電壓值乘上電流值，則可得到功率值。在曲線上乘積最大的點，稱為最大功率點(Maximum Power Point)，代表電池可以輸出的最大功率值，這點的電壓標記為  $V_{\max}$ ，電流標記為  $I_{\max}$ 。而電池的效率，就是以上各個特徵值換算而得到。

常用到的太陽能電池參數是填充因子(Fill factor,  $FF$ )，以下是其定義。



【圖 2-4】一般太陽能電池電壓-電流顯示圖。

$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.9)$$

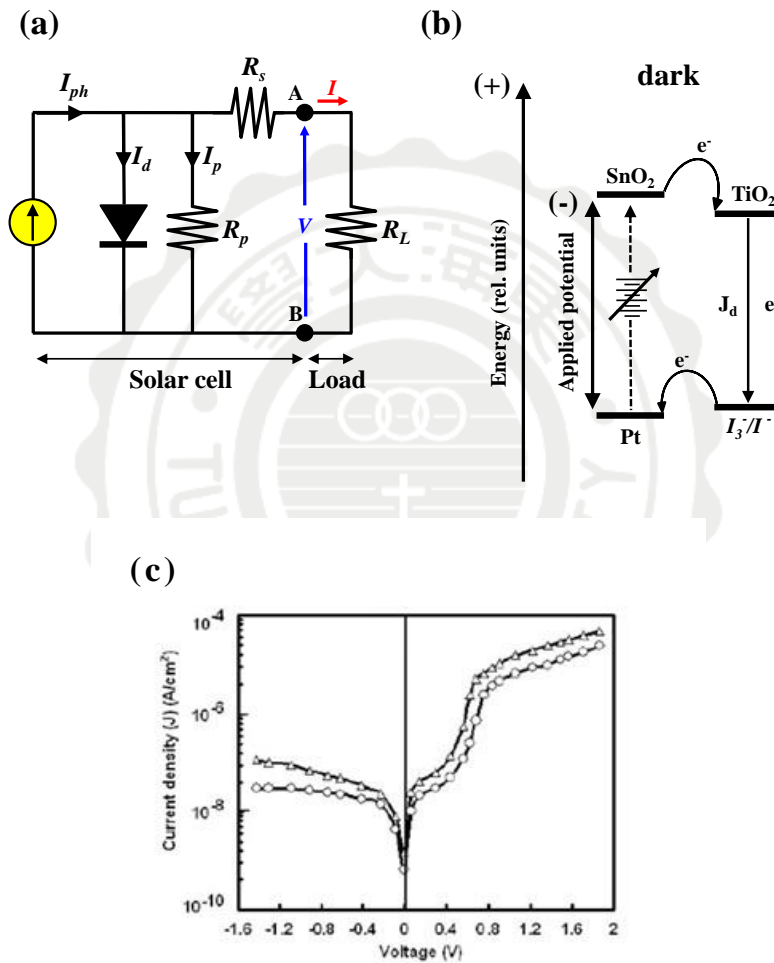
當電壓-電流曲線的形狀愈接近長方形時， $FF$  值會愈接近 1，代表電池可輸出的最大功率也愈大，其理想值範圍在 0.75 到 0.85 之間。

而電池的最大功率可由填充因子來表示：

$$P_{\max} = FF \times I_{sc} \times V_{oc} \quad (2.10)$$

而電池的效率 $\eta$ ，定義為電池最大輸出功率( $P_{\max}$ )與光的輸出功率( $P_{in}$ )的比值，如(2.11)式所示：

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad (2.11)$$



【圖 2-5】(a)太陽能電池等效模擬電路圖；(b)染敏電池在暗電流時電子傳遞路徑；(c)染敏電池暗電流  $J$ - $V$  圖形。

一般太陽能電池可以用一個等效模擬的電路圖表示，如【圖 2-5】

(a)所示， $I_{ph}$  為光電流； $I_d$  為流過二極體的電流； $I_p$  為流過並聯電阻的電流； $R_p$  為並聯電阻； $R_s$  為串聯電阻； $R_L$  為負載電阻，暗電流的流向與在照光下的染敏電池傳遞路徑相反，如【圖 2-5】(b)所示。而在照光下可以寫成如下的方程式：

$$I_{light}(V) = I_d + I_p - I_{ph} \quad (2.12)$$

而在沒有照光的情形下， $I_{ph}=0$ ，電流可以寫成如下方程式：

$$I_{dark}(V) = I_d + I_p \quad (2.13)$$

$$\text{其中 } I_p = \frac{V}{R_p}, \quad I_d = I_s (e^{qV/nK_B T} - 1), \quad I_s = Aqn_i^2 \left( \frac{D_p}{L_p N_D} + \frac{D_n}{L_n N_A} \right)$$

$I_s$  為逆向飽和電流， $q$  為基本電荷常數， $n$  為理想因子， $K_B$  為波茲曼常數， $T$  為溫度， $A$  為二極體接面面積， $n_i$  為本質載子濃度， $D_p$  與  $D_n$  為電洞與電子擴散係數， $L_p$  與  $L_n$  為電洞與電子擴散長度， $N_D$  與  $N_A$  為施體與受體濃度。

最後會得到不對稱經過取絕對值得  $J-V$  圖形如【圖 2-5】(c)所示。

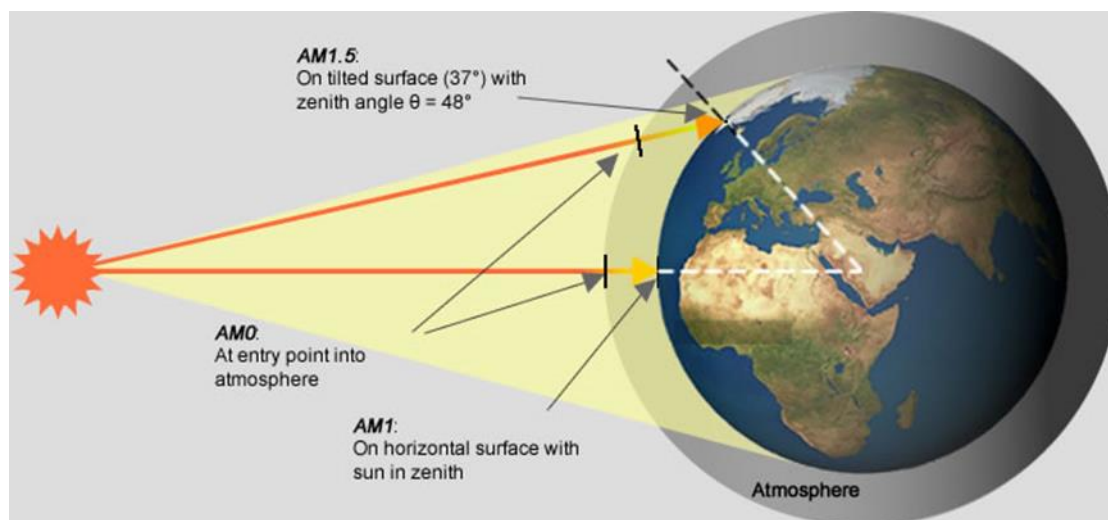
圖形可以分為四部分來解釋，在負偏壓的狀況下，圖形會如二極體曲線相同，為一逆向飽和電流  $I_s$ ；第二段為在偏壓接近零時的正負小偏壓，其為線性區，主要受到逆向飽和電流以及理想因子  $n$  影響，與所使用的材料與其結構有關；第四段為較大正偏壓的線性區，其主要受到串聯電阻的影響，一般而言，並聯電阻會遠大於串聯電阻。

雖然每種太陽能電池背後的運作原理不盡相同，但其電壓對電流

圖的表現卻十分相識，所以可以藉由參考以上的參數，來達到比較各別效能的目的。

在測量太陽能電池效率時，必須有一個測試標準，定義光的強度、光譜分佈和測試溫度。標準相同時，測出的效率值才有比較的意義。一般實驗室的測試標準(Standard test conditions, STC)為(1)1000 W/cm<sup>2</sup>(或 100 mW/cm<sup>2</sup>)的光強度，(2)AM 1.5 Global 標準參考太陽光光譜光源，(3)在電池溫度 25 °C 下進行量測。而太陽照射到地球的光強度，大約是 1360 W/cm<sup>2</sup>，但在太陽光通過大氣層時，會被大氣中的氣體分子(臭氧、氧氣、水蒸氣、二氧化碳...等)及其他粒子藉由散射、反射和吸收等作用而減弱，照射到地表的陽光強度大約剩 970 W/cm<sup>2</sup>。因此將與其相近的 100 W/cm<sup>2</sup> 稱為一日光(1 Sun)，並將 1000 W/cm<sup>2</sup> 作為標準光強度。而太陽光是由太陽 6000 K 的表面所放射出的光子，光的波長範圍從 200 nm 的紫外光到波長為 2000 nm 以上，其放射光譜與 6000 K 黑體輻射光譜分佈相似。而陽光通過大氣層時會被吸收和散射，因此造成光譜分佈的改變，改變程度與穿透的大氣層厚度有關，而穿透的大氣層厚度又與陽光照射至地表的角度有關。當太陽光垂直地表照射，會穿透一層大氣層。而當陽光斜射時，穿透的厚度就會增加。假設與地表垂直處與實際太陽的夾角為  $\theta$ ，由簡單的三角關係便可算出陽光穿透的厚度為  $\frac{1}{\cos\theta}$  層大氣層。如【圖 2-6】

所示，當 $\theta$ 角度為 $48.2^\circ$ 時，陽光穿過 1.5 層大氣層照至地表，表示為 AM 1.5，其中 AM 為 Air Mass 的縮寫，指的就是大氣層。



【圖 2-6】AM 值示意圖。

資料來源 [Green Rhino Energy]

## 2-3 交流阻抗頻譜分析原理

交流阻抗(AC-Impedance)，又稱為電化學交流阻抗頻譜分析法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)；電化學交流阻抗頻譜法是利用變頻之交流弦波訊號來偵測兩電極間的阻抗值，經常被使用於研究材料傳導性質或其表面電化學反應，具有將系統中的載子遷移、複雜反應或同時發生的多重反應以不同頻率範圍分離，進而獨立表現的能力，並將所得到之各種材料特性，以電子元件訊號來模擬。使用此分析法有下列幾項優點：

1. 可避免系統因直流電流產生極化現象，使檢測更精準而不受干擾，並維持系統的正常運作。
2. 可以將電化學系統以一個等效電路模擬來進行分析。
3. 可探討電化學系統的主要阻抗分佈，並針對重點部分進行效率改善。
4. 探討電極上動力學的行為。
5. 可獲得極高的靈敏度、檢測成本低和檢測程序簡便過程。
6. 可以達到測定電荷傳遞反應之電極過程與濃差極化、電化學極化時所產生之 Faraday 阻抗等過程

使用電化學交流阻抗頻譜分析系統，是對系統施加小振幅( $\leq 10$  mV)，頻率(rad/s)為  $f( = \frac{\omega}{2\pi})$  的正弦交流電壓  $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ ，當這正弦交流電壓施於系統時，因系統本身有抗阻，使得系統產生遲滯現象，故輸出的交流電壓與輸出的交流電流間會有相位差  $\theta$  產生，輸出的交流電流為  $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ 。相位差會因為使用不同電子元件而不同，如下：

$$\theta = \begin{cases} 0 & \text{(電阻)} \\ -\frac{\pi}{2} & \text{(電容)} \\ +\frac{\pi}{2} & \text{(電感)} \end{cases} \quad (2.20)$$

為了探討輸入訊號與輸出訊號之間的關係，首先定義阻抗複數函數  $Z(\omega)$ ，利用實數軸和虛數軸的關係來探討其位相的變化，其表示

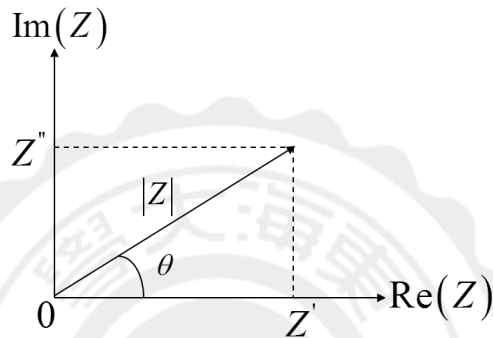
如下：

$$Z(\omega) \equiv \frac{V(t)}{I(t)} = R - iX \quad (2.21)$$

或

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.22)$$

將其繪製於複數平面上，如【圖 2-7】所示。



【圖 2-7】阻抗  $Z(\omega)$  在複數平面上。

其中，實部  $Z'$  代表電阻，虛部  $Z''$  代表電容阻抗或電感阻抗之和，

以下為各分量之定義、絕對值大小及相位角等值：

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad (2.22)$$

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (2.23)$$

$$|Z| = \left[ (Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.25)$$

交流阻抗頻譜會在複數平面上對應某特定頻率所測得阻抗值  $Z(\omega)$  構成圖形。而不同的電子元件間的組合，在交流阻抗頻譜中所代表的圖形會有所差異，像是如下電子元件：

1. 電阻：

當一個電壓施於一個純電阻時，根據歐姆定律( $V = IR$ )來產生電流，而電流表示如下：

$$I = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t) \quad (2.26)$$

電流與電壓無相位差，相位角  $\theta = 0$ ，而元件本身的電阻等於其阻抗值( $Z = R$ )，與頻率無關，複數平面只有在實軸上有貢獻，距離原點為  $R$  的一點，如【圖 2-8】(a)所示。

2. 電容：

對一個純電容而言，電容與電荷的累積有關，電荷累積會產生電流的改變，如下式所示：

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (2.27)$$

若施予電壓為  $V = V_0 \sin(\omega t)$ ，代入(2.27)式可得到電流，如下：

$$I = \omega C E_0 \cos(\omega t) = \omega C E_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{V_0}{X_c} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.28)$$

故阻抗如下所示：

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{\omega C E_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.29)$$

相位角  $\theta = \pi/2$ ，其阻抗值為  $1/i\omega C$  與頻率有關， $C$  為電容值。



當電容值較大或頻率  $f(=\omega/2\pi)$  較高時，阻抗會變小，因為是頻率的函數，在阻抗頻譜上為一條位置與虛軸重疊的直線，如【圖 2-8】(b)所示。

### 3. 電阻與電容並聯：

對於一個並聯系統，阻抗如下：

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.30)$$

$$Z = \frac{R}{1+i\omega RC} = Z' + iZ'' \quad (2.31)$$

因此  $Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$ 、 $Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$

其圖形為一通過原點的曲線，如【圖 2-8】(c)所示。

### 4. 電阻與電容並聯元件再串聯電阻：

將電阻( $Z = R$ )，與電阻與電容並聯元件( $Z = \frac{R}{1+i\omega RC}$ )相加，

如下所示：

$$Z = R + \frac{R}{1+i\omega RC} = Z' + iZ'' \quad (2.32)$$

其中， $Z' = R + \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$ ， $Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$ 。

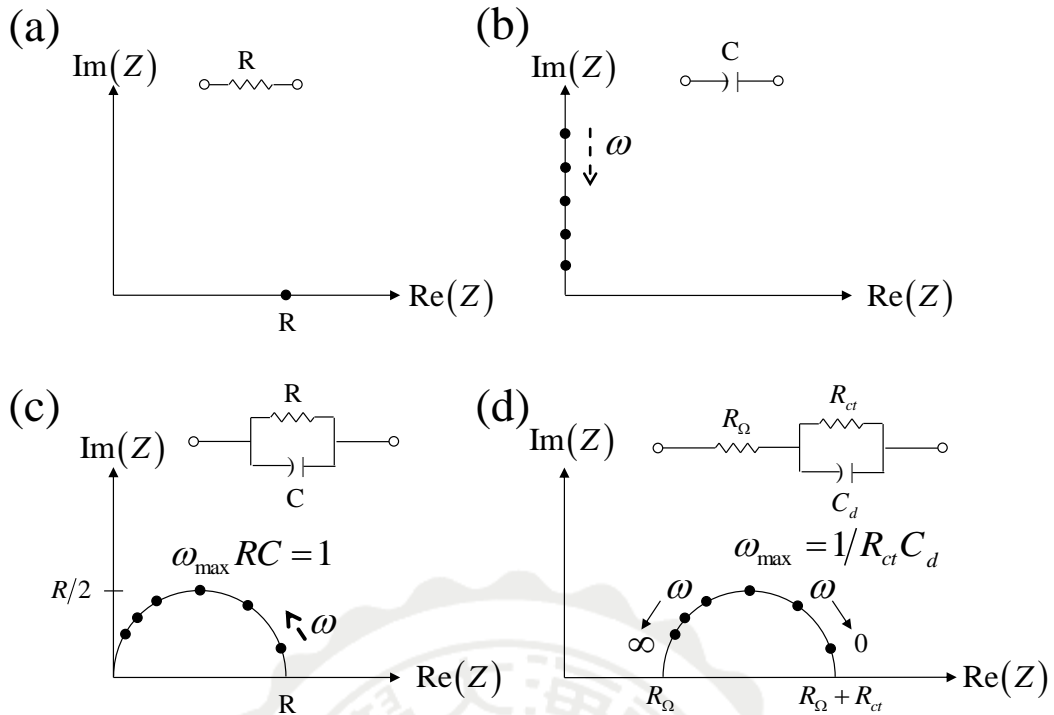
電阻與電容並聯組成的元件再串聯電阻的電路圖如下所

示：

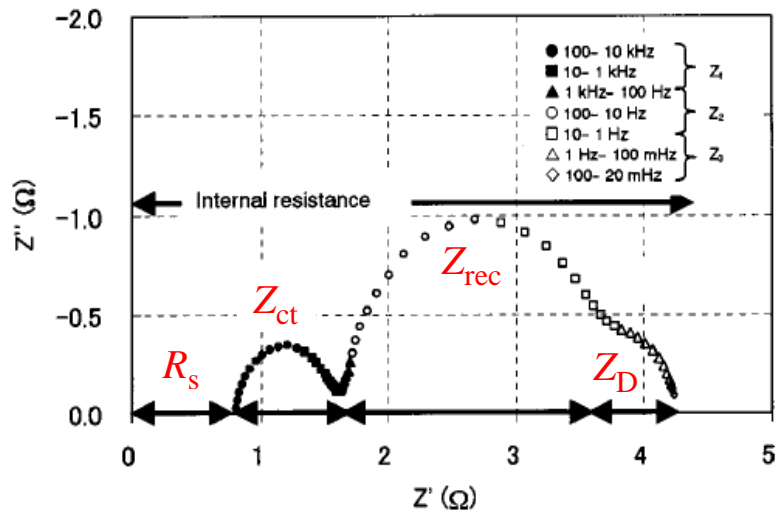
此方程式在阻抗頻譜上的圖形為直徑  $R$ ，且緊貼實軸的半圓，如【圖 2-8】(d)所示。若半圓最高點的角頻率為  $\omega_{\max}$ ，此時的電阻值與電容值的阻抗相等，為  $R = \frac{1}{\omega_{\max} C}$ ，可求出  $C$  值。

電化學交流阻抗頻譜以 Nyquist 圖呈現，其所呈現出來的訊號為阻抗及容抗的響應，雖然無法由 Nyquist 圖中得到頻率所產生的效應，但經由此種圖譜曲線的變化，可以假設出代表檢測目標溶液的電路模型。使用電化學交流阻抗頻譜分析染料敏化太陽能電池，可模擬其等效電路，來得知元件中阻抗分布，了解影響太陽能電池轉換效率的關鍵，進而提升效率。

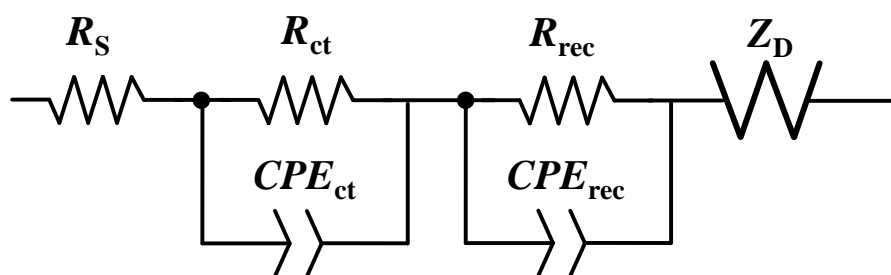
一般染料敏化太陽能電池量測出來的結果，其阻抗頻譜如【圖 2-9】所示[28]，依頻率由高到低分布可以將染料敏化太陽能電池分為四部分，元件中的電極串聯電阻的總阻抗，對電極白金(Platinum, Pt)的氧化還原的阻抗值，二氧化鈦與電解液或染料間的阻抗值，電解液本身擴散的阻抗值，可以將這些各別阻抗所組成元件模擬成等效電路，如【圖 2-10】所示，進行分析；其中  $CPE$ (constant phase element)會在 4-3 節作更詳細的介紹。 $Z_D$  以 Warburg element (Warburg element 為模擬擴散阻抗電路元件系統)作表示。



【圖 2-8】 各種電子元件及其組合在電化學交流阻抗頻譜示意圖(a) 單一電阻；(b)單一電容器；(c)電阻與電容並聯；(d)電阻與電容並聯再串聯電阻。



【圖 2-9】 染料敏化太陽能電池的電化學交流阻抗頻譜圖形。 [28]



【圖 2-10】染料敏化太陽能電池之簡單等效模擬電路圖。

## 2-4 分析儀器介紹與原理

### 2-4-1 高真空直流(交流)磁控濺鍍系統

實驗中所使用的白金對電極是透過高真空直流磁控濺鍍機(High Vacuum DC Magnetron Sputtering)來濺鍍白金薄膜於基板上；其機台結構分成兩部分，分別為高真空抽氣系統、直流磁控濺鍍系統。

高真空抽氣系統主要是維持腔體內部真空度與環境清潔，由前級的機械幫浦與後級的擴散幫浦兩大部分組成。前級機械幫浦主要是利用轉子和靜子連續接觸進行進氣、壓縮及排氣之行程來抽氣使腔體達到真空，其壓力可由一大氣壓(760 Torr)抽至  $10^{-3}$  Torr，而後級擴散幫浦的原理是真空油被加熱之後，獲得極高的熱能，分子的熱運動帶著相當大的運動速度，緊接著分子被類似煙囪的幾何架構所導引然後由噴嘴向下噴射，由於該分子具有極大的運動速度(接近音速)，當分子噴出後，倘若周圍附近有氣體分子，則經過碰撞後，會有動量轉移的

現象，結果該氣體分子便有向下運動的趨勢。之後再由出口處的前級機械幫浦，將這些聚集在幫浦出口處的氣體分子帶走，如此一來擴散幫浦的入口處與出口處會因氣體分子數的濃度不同而產生擴散現象，本實驗擴散幫浦工作壓力範圍在  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  Torr。

另一部分直流(交流)磁控濺鍍系統主要是提供適當的離子源及濺鍍靶材。利用一高壓電場使通入之惰性氣體離子化並利用靶材周圍產生一封閉的環狀磁場控制其靶材附近的離子，使之更有效率的來撞擊靶材表面，進而增加離子與氣體分子碰撞機會，並提高氣體分子解離度與增加濺鍍率。

濺鍍(Sputtering)其原理是將靶材至於陰極，在真空腔體中通入低壓氣體，此氣體經過高壓放電產生電漿(plasma)，其中正離子受陰極的吸引，向陰極靶碰撞，將靶材上的原子濺鍍出來，沉積到欲濺鍍的樣品基板上，如【圖 2-11】為實驗中所使用的高真空磁控濺鍍機。



【圖 2-11】高真空直流(交流)磁控濺鍍機。

## 2-4-2 高解析穿透式電子顯微鏡

實驗中使用到的高解析穿透式電子顯微鏡 (High-resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM)，主要分為：照明系統、成像電磁透鏡系統、試片室以及影像訊號偵測紀錄系統。

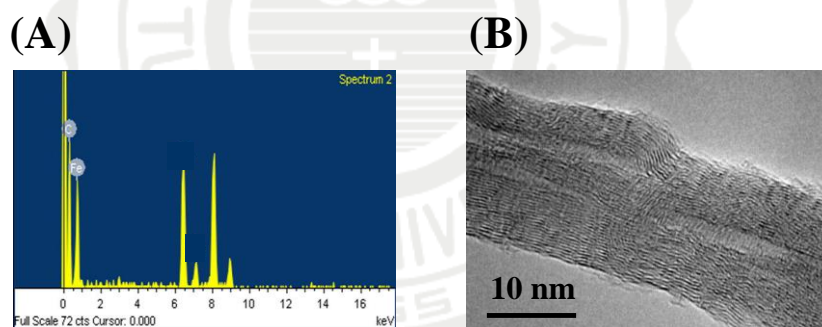
穿透式電子顯微鏡主要觀察由照明系統生成的電子束同時照射在試片上電子所成的影像。電子顯微鏡以電子槍為光源，其電子槍以  $\text{LaB}_6$  為電子源經由加熱線圈加熱產生電子束，與鎢絲一樣符合 Richardson 定律， $E_w = 2.4 \text{ eV}$ 。入射電子照射在固體材料時，會與材料內原子互相作用並會有彈性散射(elastic scattering)，我們以此得到內部為結構及原子訊息。

另外透鏡系統則是採用採用電磁透鏡(Electromagnetic lens)，再藉由聚光鏡(Condenser)，物鏡(Objective)和投射鏡(Projectorlenses)將訊號放大。TEM 架設如【圖 2-12】。



【圖 2-12】東海大學高解析穿透式電子顯微鏡。

TEM 的橫向解析度可以達到埃(  $10^{-10}$  m )的等級，在這個解析度下可以看到晶格排列，搭配電子繞射倒空間來解析結構，同時 TEM 有加裝 X 光能量分散光譜 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 來做化學成分分析，如【圖 2-13】(A)所示。由於 TEM 試片厚度有限，樣品太厚會影響電子穿透的能力，導致無法解析成像，因此需將巴克紙放入乙醇經過超音波震盪約 10 分鐘，此時奈米碳管會懸浮在乙醇內，之後再將碳管懸浮液滴在銅網上，由於 TEM 是在超高真空的環境，因此將滴完的銅網放置到腔體內粗抽一陣子，才能將樣品放進 TEM 內進行觀測，如【圖 2-13】(B)所示。



【圖 2-13】(A) 由 EDS 分析出的元素分布(B) 奈米碳管 TEM 影像。

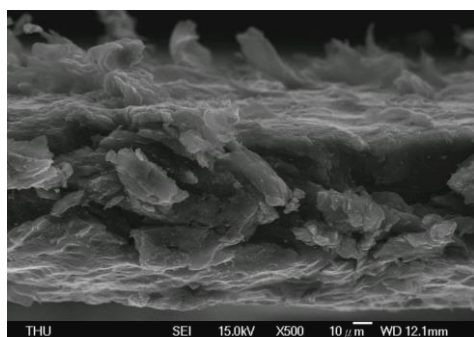
### 2-4-3 場發射掃描式電子顯微鏡

場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FEG-SEM) 主要是用來觀察物體的表面型態，其原理為電子槍產生電子束，由約 0.2 ~ 40 kV 的電壓加速，在經過通常包含

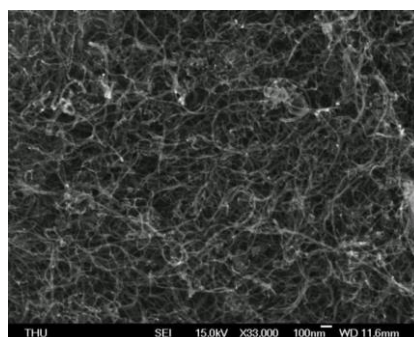
三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面。掃瞄線圈是用來偏折電子束，使其在試片表面作三度空間的掃瞄，並且此掃瞄動作，與陰極射線管(Cathode ray tube, CRT)上的掃瞄動作同步。電子束與試片相互作用，激發出二次電子與背向散射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號處理放大後送到 CRT，CRT 上的亮度與對比則根據所偵測到電子訊號的強度而調變。由於試片表面任意點所產生訊號的強度，是一一對應到 CRT 螢光幕上對應點的亮度，因此，試片表面的形貌、特徵...等，可藉由此種亮點同步成像的方式表現出來。

SEM 的試片準備容易，加上影像解析度極高，放大倍率可輕易達到一萬倍以上，並有景深的特點，可以清晰觀察起伏程度較大的物體。因此，SEM 是功能強大且使用非常普遍的材料分析設備。實驗上利用 SEM 來拍攝巴克紙的橫截面厚度以及其表面，如【圖 2-14】。

(A)



(B)

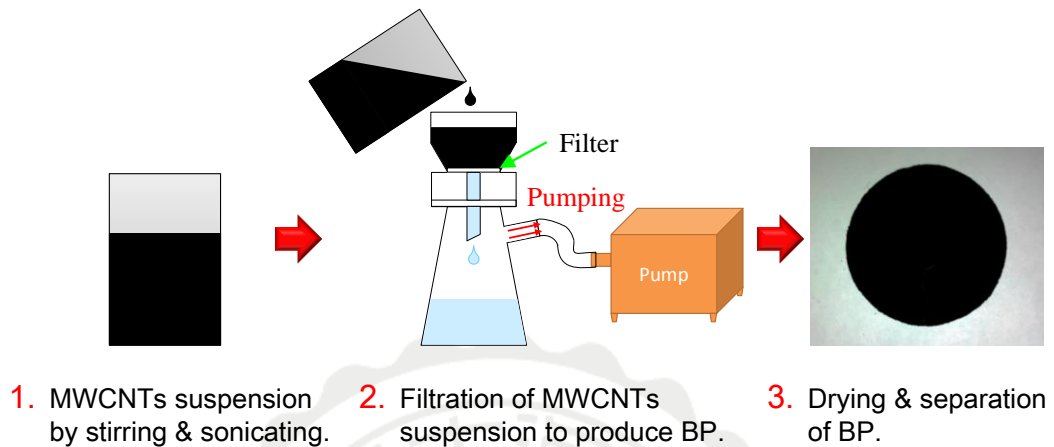


【圖 2-14】(A) 巴克紙橫截面 (B) 巴克紙表面。



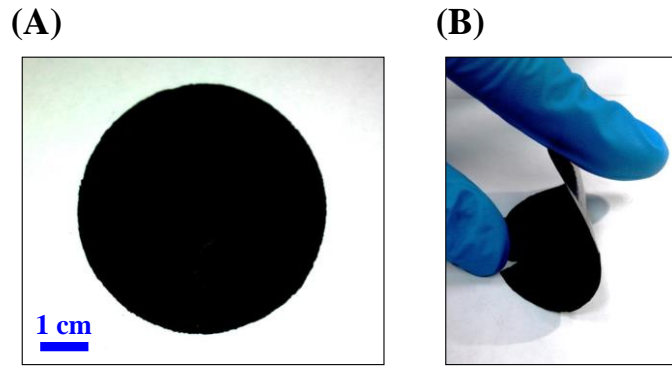
## 第三章 實驗製備與量測

### 3-1 奈米碳管紙的製備



【圖 3-1】巴克紙的製備流程[21]。

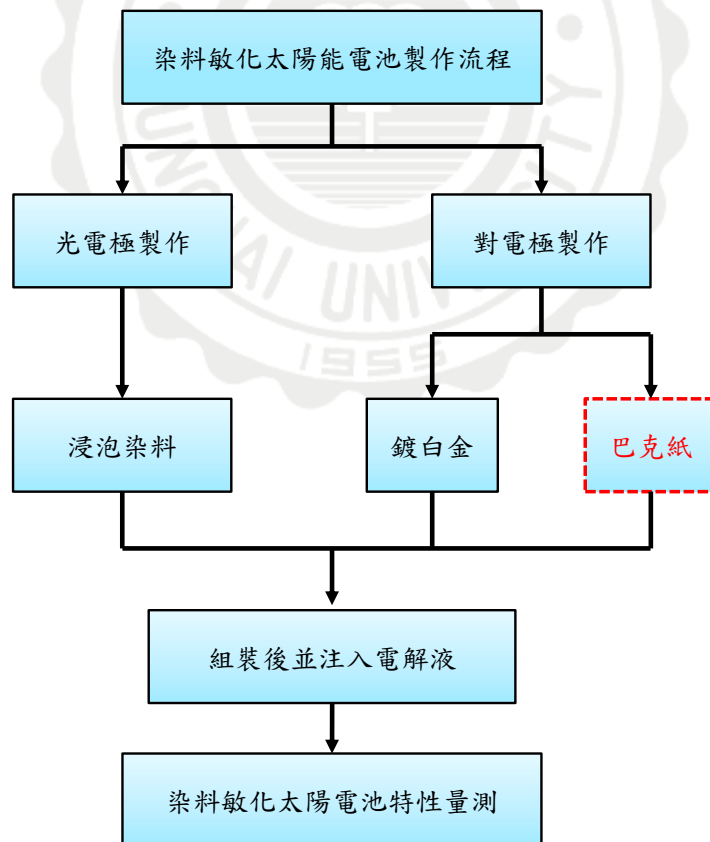
本實驗所使用的奈米碳管紙，又稱作巴克紙，是由東海大學電機工程學系苗新元教授所提供，製備流程如【圖3-1】。巴克紙的製備，首先將購買的奈米碳管粉末加上Triton X100或SDS分散劑後，再將溶液混合攪拌和超音波震盪，中間過程適當加入去離子水，此時碳管會懸浮於溶液內；接著將懸浮液利用過濾成巴克紙，不過在過濾之前還必須用異丙醇將表面處理劑洗掉，再使用真空過濾法將奈米碳管沉積於濾紙上，最後再把濾紙烘乾並將巴克紙從濾紙上分離[21]，分離過後的巴克紙如【圖3-2】(A)(B)。



【圖 3-2】(A)巴克紙 (B)巴克紙具有可撓性的特質。

## 3-2 染料敏化太陽能電池的製作

### 3-2-1 製作流程

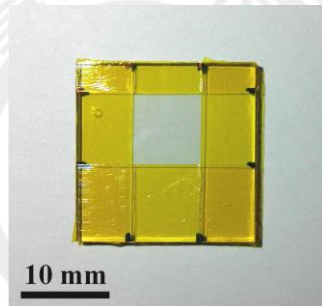


【圖 3-3】 染料敏化太陽能電池製作流程圖。

染料敏化太陽能電池的製作流程如【圖3-3】，大致上分為：光電極(Photo-anode)製作、對電極(Counter electrode, CE)製作、電池組裝與光電特性量測這幾部分。所使用的材料及化學藥品皆與臺灣友和貿易股份有限公司購買。

### 3-2-2 光電極的製作

首先清洗乾淨FTO導電玻璃基板，接著再使用膠帶圍出工作面積(8 mm×8 mm)，如【圖3-4】



【圖 3-4】膠帶圍出的工作面積。

染料吸附層(Dye absorption layer-TiO<sub>2</sub>)製作，首先調配P-25二氧化鈦漿料，實驗上所使用的二氧化鈦P-25奈米顆粒，其平均粒徑為21 nm，其餘成分為去離子水(溶劑)、Acetyl Acetone(乙醯丙酮)為分散劑、Triton X100(界面活性劑)，將配置好的漿料放入玻璃瓶內並加入磁石，利用磁石攪拌機將漿料均勻分散，持續攪拌四天。調配量如下頁【表3-1】所示。

【表3-1】 P-25二氧化鈦漿料配方(染料吸附層)

原料	劑量	
P-25 TiO <sub>2</sub> particles	3.0	g
DI water (溶劑)	5.0	ml
Acetyl Acetone (分散劑)	0.1	ml
Triton X100 (界面活性劑)	0.05	ml

散射層(Light Scattering Layer, LSL)漿料製作，實驗上使用R706-TiO<sub>2</sub>二氧化鈦奈米顆粒，平均粒徑為360 nm，其餘成分為去離子水(溶劑)、乙醯丙酮(分散劑)，將配置好的漿料放入玻璃瓶內並加入磁石，利用磁石攪拌機將漿料均勻分散，攪拌一天後，以比例為染料吸附層漿料：散射層漿料=1：2的比例，把染料吸附層漿料加入散射層漿料，持續攪拌三天。

本次實驗所使用的散射層調配有兩種濃度，如下頁【表3-2】所示，分成劑量一與劑量二，劑量一為原先散射層漿料的濃度比例，劑量二則是增加溶劑(DI water)的量以及Acetyl Acetone (分散劑)的量，DI water的量從原本劑量一的2.0 ml增加到劑量二的5.0 ml，Acetyl Acetone (分散劑)的量從原本劑量一的0.16 ml增加到劑量二的0.4 ml，劑量二改良的原因在於降低散射層的濃度，使用旋轉塗佈法時，希望

能讓散射層的厚度降低，又可以增加染料敏化太陽電池光電極對光的利用。

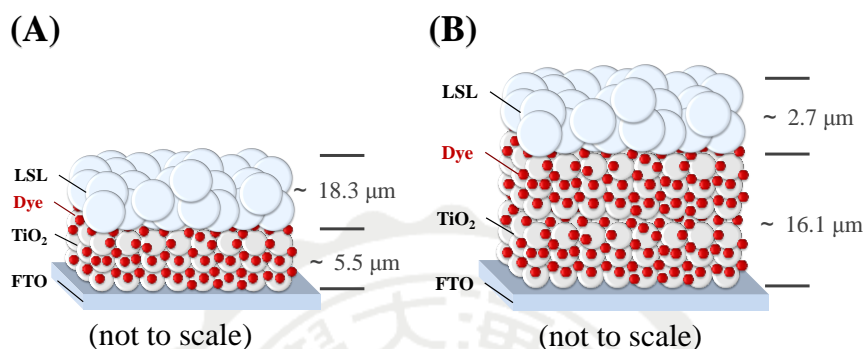
【表3-2】 R706漿料配方(散射層)

原料	劑量1		劑量2	
R706 TiO <sub>2</sub> particles	0.2	g	0.2	g
DI water (溶劑)	2.0	ml	5.0	ml
Acetyl Acetone (分散劑)	0.16	ml	0.4	ml
染料吸附層漿料	1.0	ml	2.5	ml

光電極製作上，分條件一及條件二運用在光電極上，以達到優化染敏太陽能電池為目的，方法如下：

1. 條件一：利用旋轉塗佈法以900 rpm/s將染料吸附層漿料塗佈在FTO導電玻璃基板上30秒而形成一層染料吸附層，接著進行簡單烘乾，可以得到其厚度約5.5 μm的P25-TiO<sub>2</sub>，冷卻後接著再次利用旋轉塗佈法以1400 rpm/s，將散射層劑量1塗佈在染料吸附層之上，得到其厚度約18.3 μm的R706-TiO<sub>2</sub>，最後放入鍛燒爐以400 °C鍛燒30分鐘後，即完成條件一的光電極片。如【圖3-5】(A)。
2. 條件二：利用旋轉塗佈法以900 rpm/s將染料吸附層漿料塗佈在FTO導電玻璃基板上30秒而形成一層染料吸附層，接著進行簡單烘乾，緊接著再塗佈一層染料吸附層，結果可以得到兩層染料吸

附層厚度約 $16.1\ \mu\text{m}$ ，冷卻後再次利用旋轉塗佈法以 $1400\ \text{rpm/s}$ 將  
散射層劑量2塗佈在兩層染料吸附層之上，得到其厚度約 $2.7\ \mu\text{m}$ 的  
R706-TiO<sub>2</sub>，最後放入鍛燒爐以 $400\ ^\circ\text{C}$ 鍛燒30分鐘後，即完成條件  
二的光電極片。如【圖3-5】(B)。



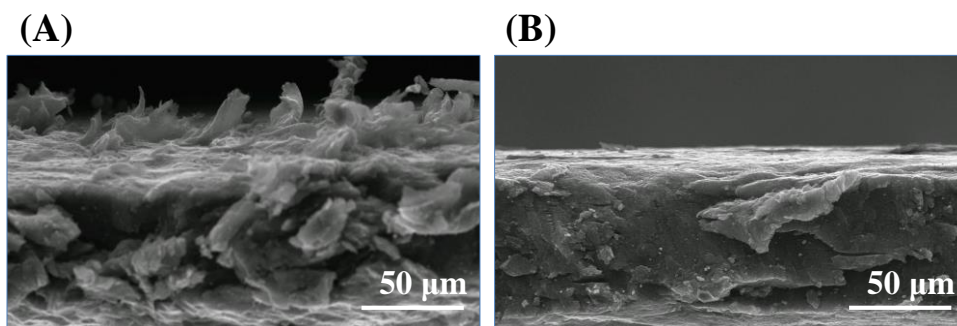
【圖 3-5】(A)條件一的光電極片(B)條件二的光電極片。

### 3-2-3 對電極的製作

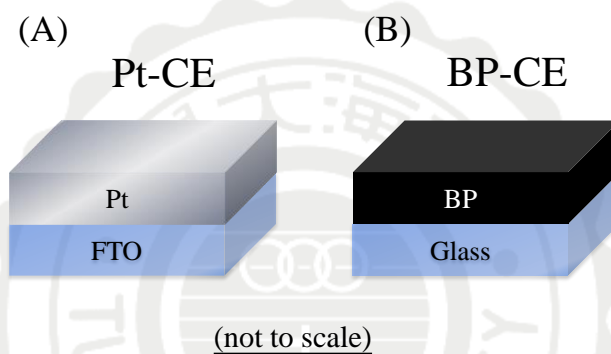
對電極部分將清洗好的FTO導電玻璃基板以高真空直流磁控濺  
鍍系統鍍約 $15\ \text{nm}$ 厚度的Pt於基板表面當作電池的正極，在本次實驗  
以Pt- $15\ \text{nm}$ 當作實驗的標準對電極片，如【圖3-7】(A)。

另一對電極則是使用BP當作對電極。BP表面粗糙及有許多巨大  
凸起結構，其凸起高度大約 $30\sim 40\ \mu\text{m}$ ，如【圖3-6】(A)所示，這些  
巨大凸起結構，可能會影響染敏太陽能電池的光伏表現。為了改善  
BP表面粗糙的現象，這裡使用的方法是使用酒精將其表面平坦化，  
如【圖3-6】(B)所示。BP經過酒精處理前後，其厚度不變，厚度大約

為60  $\mu\text{m}$ 。



【圖 3-6】(A) BP 未經過酒精處理 (B) BP 經過酒精處理後。



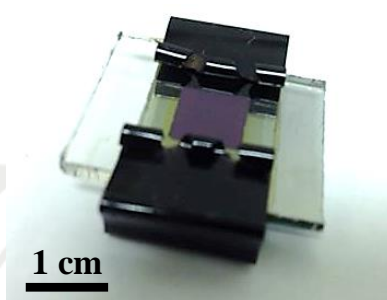
【圖 3-7】(A) 白金對電極 (B) 巴克紙對電極。

### 3-2-4 電池組裝

將製作好的染料敏化太陽能電池光電極泡入濃度為 $5.33 \times 10^{-4}$  M 的UR-N719(購買於臺灣友和貿易有限公司)染料溶液中，並且在外部包覆鋁箔紙，與外在光源隔絕，接著浸泡約16小時後取出，以無水酒精將多餘的染料沖洗乾淨後放入真空箱保存。

電解液是碘( $\text{I}_2$ )  $5 \times 10^{-2}$  M加碘化鋰(LiI)  $5 \times 10^{-1}$  M，並以MPN (3-Methoxypropionitrile)為溶劑均勻混合而成。

將染料敏化太陽能電池之光電極與對電極以導電層面對面的方式疊放，並在兩電極的中間放入挖空的塑膠膜(Spacer)，而不與光電極上浸泡過染料的二氧化鈦接觸到。接著用夾子將兩片導電玻璃夾緊後，利用毛細現象在挖空的塑膠膜內注入電解液，即完成染敏太陽能電池的簡單組裝。電池組裝及組裝完之後，如【圖3-8】所示。



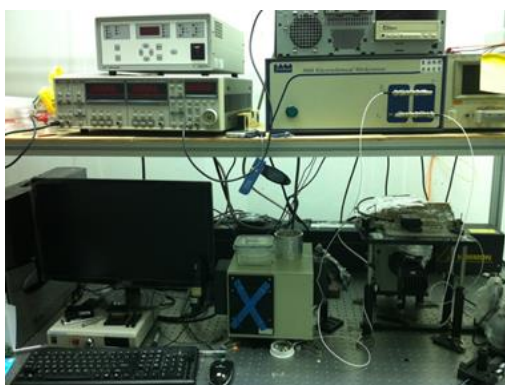
【圖3-8】染料敏化太陽能電池組裝完成圖。

### 3-2-5 電池特性量測分析

#### 3-2-5-1 太陽能電池效率測量系統(AM 1.5)

AM 1.5用來表示地面平均照度，是指陽光透過大氣層後，與地表成 $45^\circ$ 時的光強度，功率約為 $844 \text{ W/m}^2$ ，在國際規範(IEC 891、IEC904-1)將AM 1.5的功率定義為 $1000 \text{ W/m}^2$ 。本實驗是使用自組裝太陽能光電量測系統，利用Xe-lamp外加濾片(filter)模擬出AM 1.5( $1000 \text{ W/m}^2$ )的光源，I-V量測系統如【圖3-9】【圖3-10】【圖3-11】。





【圖 3-9】太陽能電池量測系統。



【圖 3-10】太陽模擬光源(廠牌型號：Newport69907)。

電化學量測平台架設在一般市售電腦中，利用程式供給電流、電壓，並可同時量測得知其電性，實驗中藉由量測取得太陽能電池各項所需之參數。



【圖 3-11】電性量測系統。

### 3-2-5-2 阻抗頻譜量測

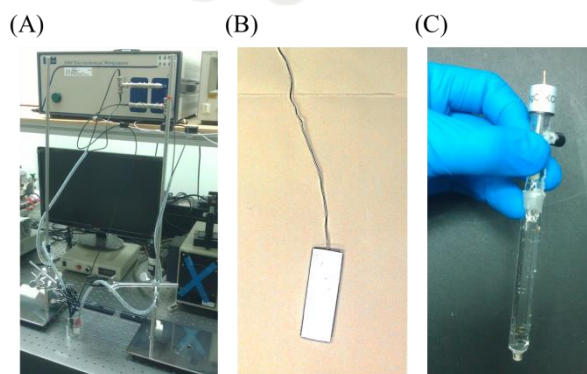
本實驗室所使用的阻抗頻譜量測儀器型號為 HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER，如【圖 3-12】所示，是向捷翰科技有限公司購買的，並且搭配電腦軟體 Zware 進行量測。



【圖 3-12】阻抗頻譜量測儀器(HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER)。

### 3-2-5-3 循環伏安法量測

循環伏安法是採用三極式量測方法，其架設搭配電化學 I-V 量測系統，如【圖 3-13】。



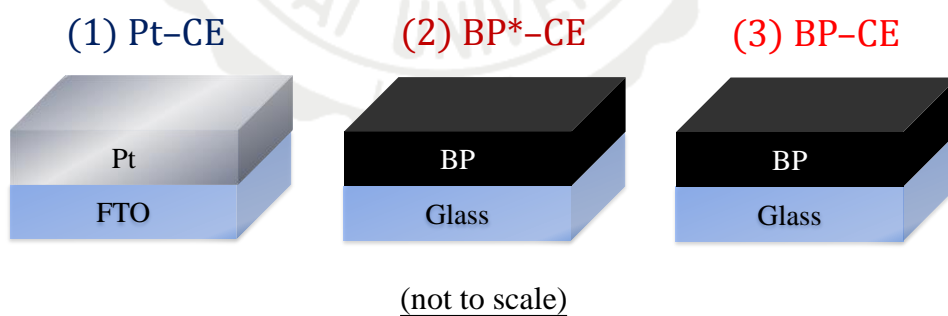
【圖 3-13】(A) 循環伏安法量測架設(B) 白金電極(C) 參考電極

Ag/AgCl。

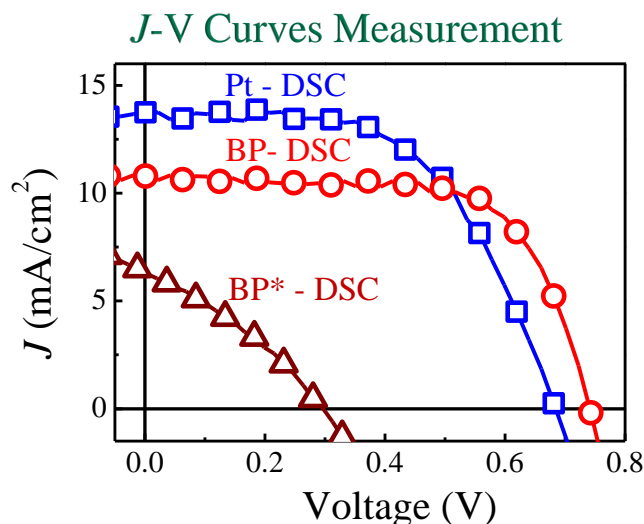
## 第四章 研究結果與討論

### 4-1 巴克紙在酒精處理前後其染敏電池的表現

將巴克紙用至染料敏化太陽能電池的對電極上，在 3-2-3 小節中提到，由於巴克紙表面粗糙且有許多巨大的凸起結構，這些巨大的凸起結構可能會造成對電極與光電極短路，因此必須解決此問題，而其解決的方法是利用酒精將其表面平坦化。此部分研究準備三個對電極樣品，分別為 Pt-CE(標準白金對電極)、BP\*-CE(未經酒精處理巴克紙對電極)、BP-CE(經酒精處理巴克紙對電極)，如【圖 4-1】所示。接著與標準製成的光電極組裝再注入電解液進行量測，實驗結果如【圖 4-2】所示。



【圖 4-1】(1)Pt-CE(白金對電極)，厚度約為 15 nm (2)BP\*-CE(未經酒精處理巴克紙對電極)，加上其粗糙表面厚度約為 90  $\mu\text{m}$  (3)BP-CE(經酒精處理後的巴克紙對電極)，其厚度約為 60  $\mu\text{m}$ 。



【圖 4-2】 Pt-DSC、BP\*-DSC、BP-DSC 照光下之  $J$ - $V$  曲線。

【表4-1】 Pt-DSC、BP\*-DSC、BP-DSC照光下之量測結果。

CE	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$PCE$ (%)
BP*	6.3	299	33	0.6
BP	11.0	741	70	5.4
Pt	13.7	684	57	5.3

從照光下  $J$ - $V$  曲線(【圖 4-2】)及量測結果(如【表 4-1】)，明顯地發現，巴克紙未經過酒精處理的染敏電池的  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、 $FF$  及  $PCE$  皆大幅的下降。 $J_{sc}$  從白金標準片染敏電池的 13.7 mA/cm<sup>2</sup> 降至 6.3 mA/cm<sup>2</sup>； $V_{oc}$  從白金標準片染敏電池的 684 mV 降至 299 mV； $FF$  從白金標準片染敏電池的 57 % 降至 33 %； $PCE$  從白金標準片染敏電池的 5.3 % 降至 0.6 %。推測是巴克紙表面的巨大凸起結構造成對電極的奈米碳管會碰觸到染敏電池的光電極，造成染敏電池短路，使其在

光伏表現上不理想。

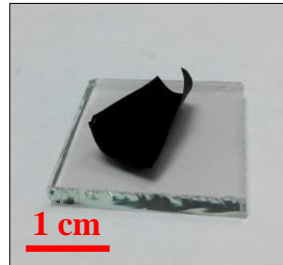
經過酒精處理後的巴克紙染敏電池與白金標準片染敏電池做比較， $J_{sc}$ 從白金標準片染敏電池的  $13.7 \text{ mA/cm}^2$  降至  $11.0 \text{ mA/cm}^2$ ，但  $V_{oc}$  及  $FF$  皆有明顯地提升， $V_{oc}$ 從白金標準片染敏電池的  $684 \text{ mV}$  升至  $741 \text{ mV}$ ， $FF$ 從白金標準片染敏電池的  $57\%$  升至  $70\%$ ；在  $PCE$  方面，白金標準片染敏電池與酒精處理後的巴克紙染敏電池的表現上差異不大(白金標準片染敏電池  $PCE: 5.3\%$ ，酒精處理後巴克紙染敏電池  $PCE: 5.4\%$ )。

實驗結果得知，將巴克紙經酒精處理後，其染敏電池與白金標準片染敏電池表現上差異不大；不過，在多次實驗結果得知，巴克紙染敏電池的重複性並不高，可能在巴克紙對電極處理上出現了問題。

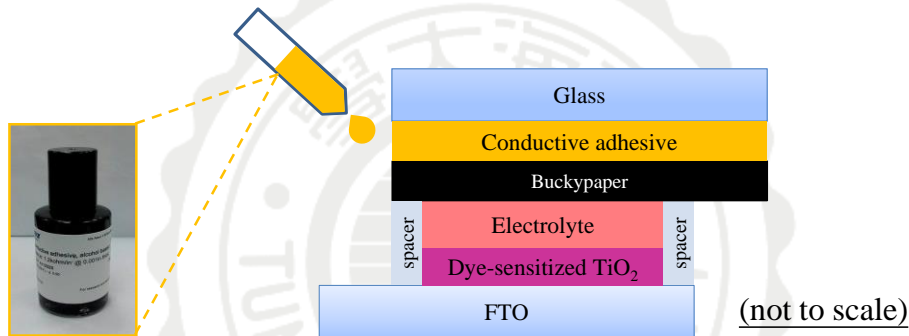
## 4-2 巴克紙與玻璃基板之間黏附性問題

在多次實驗結果發現，巴克紙放置在玻璃基板上會有捲曲的現象(如【圖 4-3】)，顯示巴克紙與玻璃基板之間的黏附性不佳，這問題有可能會影響染料敏化太陽能電池光伏的表現。為了解決這問題，實驗中使用導電膠(Graphite conductive adhesive aqueous)將已經酒精處理過的巴克紙放置在塗抹均勻導電膠的玻璃基板上，接著再放置到加熱板上進行烘乾，使得巴克紙能穩固的黏附在玻璃基板上(如【圖 4-4】)。

在以下實驗，巴克紙對電極皆是有將其表面平坦化且在巴克紙與玻璃基板介面有塗抹導電膠使其固定。



【圖 4-3】巴克紙與玻璃基板黏附性不佳。



【圖 4-4】利用導電膠塗抹在巴克紙與玻璃基板之間使巴克紙固定。

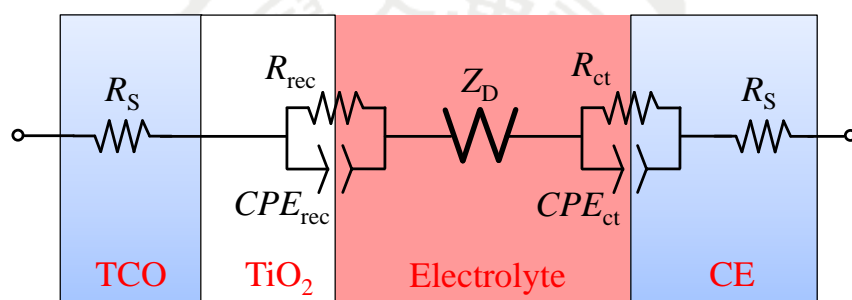
### 4-3 巴克紙染敏電池在阻抗頻譜中的表現

此部分將透過阻抗頻譜搭配等效電路來分析染敏電池在各界面其元件內部載子傳輸的行為。染敏電池的等效電路中，阻抗為電阻與電容組成的並聯系統，其各元件所代表的物理意義為： $R_s$  為電極及材料的串聯電阻， $R_{ct}$  為對電極與電解液界面電子傳輸電阻， $R_{rec}$  為染料吸附層與電解液界面的電子電洞對再結合的電阻；其中考慮到材料粗

糙面及非等向性的問題，因此，在對電極與電解液的界面及染料吸附層與電解液的界面引入 Constant Phase Element (*CPE*)來表示各界面電容， $CPE_{ct}$  為對電極與電解液的界面電容， $CPE_{rec}$  為染料吸附層與電解液界面的界面電容。染敏電池各界面等效電路圖，如【圖 4-5】。一般而言，*CPE* 的阻抗可表示為：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{B(i\omega)^P} \quad (4.1)$$

其中  $B$  為和頻率無關的電容值， $P$  為相位參數。



【圖 4-5】染敏電池各界面搭配等效電路圖。

為了方便探討染敏電池各界面載子傳輸的行為，這裡引入特徵頻率。其來源可以由時間常數( $\tau$ )來推導，其推導如下：

$$\tau = (R \times B)^{1/P}, \quad (4.2)$$

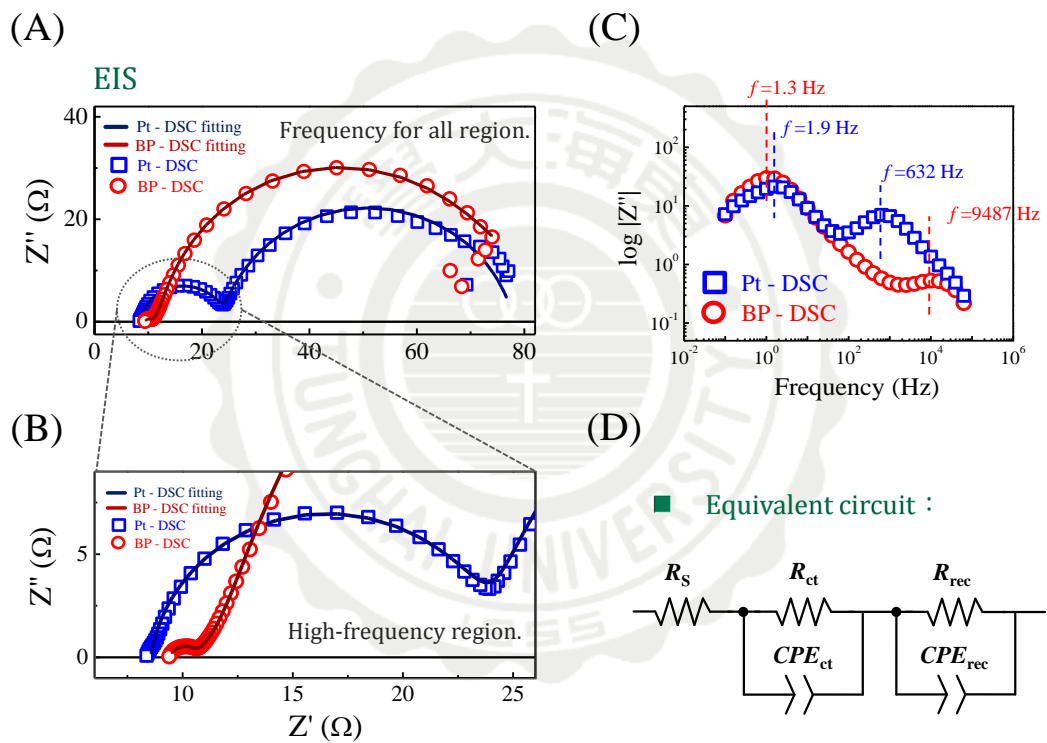
$$\text{其中 } \tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f}, \quad (4.3)$$

由(4.2)及(4.3)兩式得知，特徵頻率表示如下：

$$f = (2\pi\tau)^{-1} = \frac{1}{2\pi} (R \times B)^{-1/P} \quad (4.4)$$

其中  $R$  為電阻值。

將巴克紙與白金分別作為對電極製成染敏電池，進行阻抗頻譜量測，並透過等效電路模擬載子於染敏電池中的傳輸行為，其實驗結果如【圖 4-6】及【表 4-2】所示。



【圖 4-6】 染敏電池照光下阻抗頻譜實驗曲線結果(A)低頻率範圍在 1 Hz ~ 100 Hz (B)高頻率範圍在 100 Hz ~ 100 kHz (C)虛部軸  $Z''$  與頻率的曲線關係圖(D)等效電路模擬圖。



【表4-2】 染敏電池照光下阻抗頻譜量測結果。

CE	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$B_{ct}$ ( $\mu\text{F}$ )	$P_{ct}$	$R_{rec}$ ( $\Omega$ )	$B_{rec}$ ( $\mu\text{F}$ )	$P_{rec}$	$f_{ct}$ (Hz)	$f_{rec}$ (Hz)
BP	9.4	1.5	113.8	0.79	66.7	2379	0.92	9357	1.1
Pt	8.6	15.5	31.3	0.91	50.8	2263	0.91	698	1.7

從【圖 4-6】阻抗頻譜及等效電路模擬結果顯示，巴克紙染敏電池與白金染敏電池的  $R_s$  值分別為 9.4  $\Omega$  與 8.6  $\Omega$ ，巴克紙染敏電池  $R_s$  值比白金染敏電池  $R_s$  值高 9%，推測是白金的電阻率相對碳材低約  $10^2$  的數量級。在對電極與電解液界面，巴克紙染敏電池與白金染敏電池其  $f_{ct}$  值分別為 9357 Hz 及 698 Hz，巴克紙染敏電池的  $f_{ct}$  比白金染敏電池的  $f_{ct}$  高出 13 倍，推測是巴克紙擁有較大的表面積，使得其在此界面，巴克紙對電極與電解液中的  $I_3^-$  離子的還原速率相對白金對電極頻繁，因此在  $f_{ct}$  的表現上大幅地提升。

從電子電洞對再結合的特徵頻率( $f_{rec}$ )來看，巴克紙染敏電池與白金染敏電池其  $f_{rec}$  值分別為 1.1 Hz 及 1.7 Hz，巴克紙染敏電池的  $f_{rec}$  比白金染敏電池的  $f_{rec}$  低，顯示巴克紙染敏電池在染料吸附層與電解液介面的漏電程度比白金染敏電池低，因此太陽能光伏表現越好。此部分的改善可推測是由於巴克紙在  $f_{ct}$  的表現大幅地提升，使得染敏電池在染料吸附層與電解液的界面漏電程度降低。

透過虛部軸  $Z$  與頻率的曲線關係圖，如【圖 4-6】(C)，經理論計

算結果的特徵頻率值與【圖 4-6】(C)作對應。在高頻區( $f > 100$  Hz)，巴克紙染敏電池與白金染敏電池從圖得知頻率分別為 9487 Hz 與 632 Hz，而在低頻區( $f < 100$  Hz)，巴克紙染敏電池與白金染敏電池頻率分別為 1.3 Hz 與 1.9 Hz；接著與【表 4-2】作比較，在高頻區，巴克紙染敏電池與白金染敏電池分別頻率值為 9357 Hz 與 698 Hz，在低頻區，巴克紙染敏電池與白金染敏電池分別頻率值為 1.1 Hz 與 1.7 Hz，【圖 4-6】(C)的值與理論計算結果的值是相對應的，進而得知，透過交流弦波訊號反應染敏電池在各元件界面與低頻和高頻相異的增益量及相位差。

#### 4-4 循環伏安法分析染敏電池對電極特性

染料敏化太陽能電池對電極與電解液界面的反應式如下：

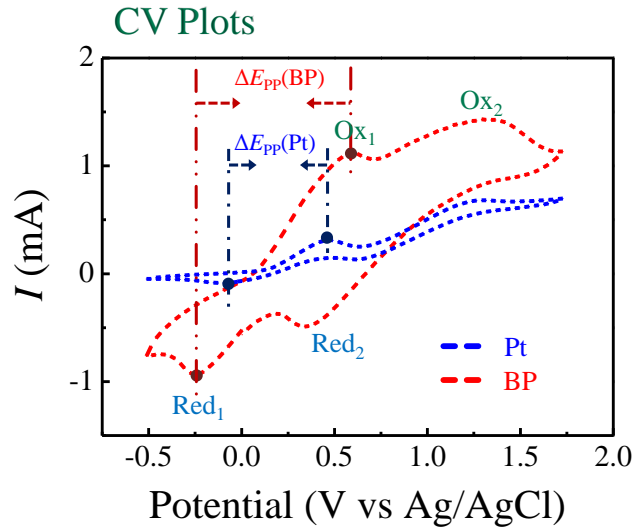


循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)量測可探討對電極材料其電催化能力。這裡以掃描速率 25 mV/s 來進行量測，實驗結果如【圖 4-7】。其中  $\Delta E_{pp}$  (The peak-to-peak separation potential)值對應電極材料的電催化能力， $\Delta E_{pp}$  值越小，表示電催化能力越好。 $I(\text{Red}_1)$ 為 CV 曲線還原峰( $\text{Red}_1$ )的電流值，其值越大，表示電極與對電解液間有較大的還原電流。 $I(\text{Red}_1)$ 可由 Randles–Sevcik equation 表示：

$$I(\text{Red}_1) = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.7)$$

其中  $I(\text{Red}_1)$  為還原峰的電流值， $n$  為還原反應載子交換數量， $A$  為電極反應面積， $C$  為  $I_3^-$  的莫耳濃度， $D$  為擴散係數， $\nu$  為測量時的掃描速度。

實驗結果如【表 4-3】，巴克紙與白金分別作為電極其  $\Delta E_{pp}$  值分別為 850 mV 及 566 mV，白金電極的  $\Delta E_{pp}$  值比巴克紙電極的  $\Delta E_{pp}$  小約 33 %，顯示白金電催化能力優於巴克紙。不過，從  $I(\text{Red}_1)$  的表現顯示，巴克紙電極及白金電極的值分別為 -0.956 mA 及 -0.083 mA，巴克紙電極的  $I(\text{Red}_1)$  比白金電極的  $I(\text{Red}_1)$  高約 11 倍，從(4.7)式中得知， $I(\text{Red}_1)$  與  $AD^{1/2}$  成正比，而白金電極經(4.7)式計算結果其  $D$  值為  $1.18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，由於巴克紙為高孔隙度的材料，其  $D^{1/2}$  值相較白金低，不過在這假設巴克紙與白金的  $D^{1/2}$  值相等，此時  $I(\text{Red}_1)$  正比於電極反應面積  $A$ ，因此，巴克紙與白金分別在電極的反應面積為  $0.45 \text{ cm}^2$  與  $0.04 \text{ cm}^2$ ，巴克紙有效反應電極面積比白金高約 11 倍，可以證明巴克紙擁有較大的表面積，在電極與電解液界面間，會有較多的接觸面積與  $I_3^-$  離子進行還原反應。



【圖 4-7】循環伏安法曲線圖。

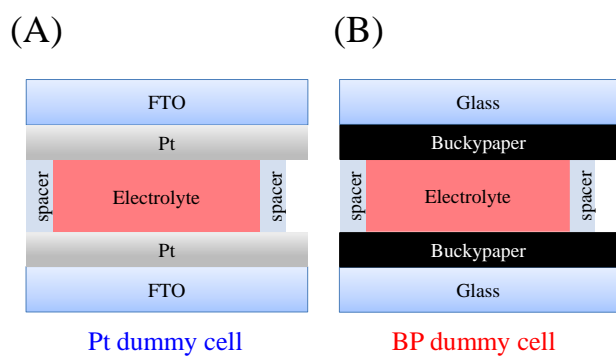
【表 4-3】循環伏安法量測結果。

CE	$E(\text{Red}_1)$ (mV)	$E(\text{Ox}_1)$ (mV)	$\Delta E_{pp}$ (mV)	$I(\text{Red}_1)$ (mA)	$AD^{1/2}$ ( $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1/2}$ )	$A$ ( $\text{cm}^2$ )
BP	-255	595	850	-0.956	15.9	0.45*
Pt	-100	466	566	-0.083	1.4	0.04

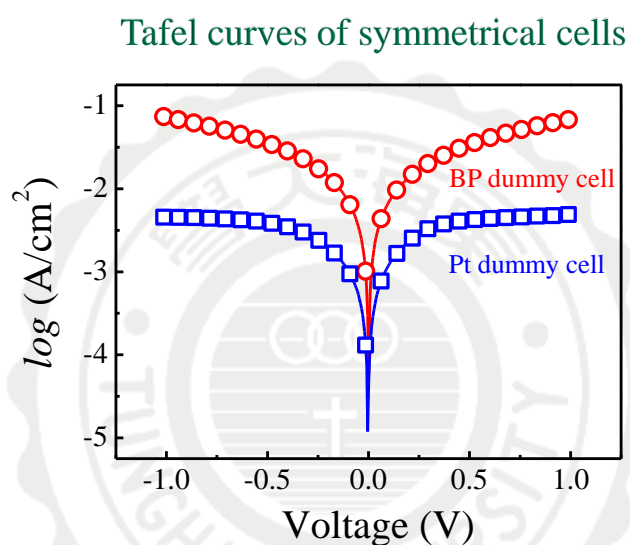
\*為巴克紙與電解液有效的反應面積(定義巴克紙與白金在電解液擴散係數  $D$  值相等時)。

## 4-5 巴克紙染敏電池在塔弗曲線上的表現

為了進一步探討電極與電解液界面的載子轉移的能力，這裡進行塔弗曲線測量，樣品由對稱電極組裝起來，接著再注入電解液，如【圖 4-8】所示。



【圖 4-8】(A)白金對稱電極元件 (B)巴克紙對稱電極元件。



【圖 4-9】塔弗曲線量測結果。

很明顯地從【圖 4-9】的結果發現，巴克紙對稱電極元件的曲線相對白金對稱電極元件的曲線明顯地往上位移。在此引入交換電流密度(Exchange current density,  $J_0$ )進行探討。 $J_0$ 表示如下：

$$J_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}} = 0.0129 \frac{1}{R_{ct}} \quad (4.5)$$

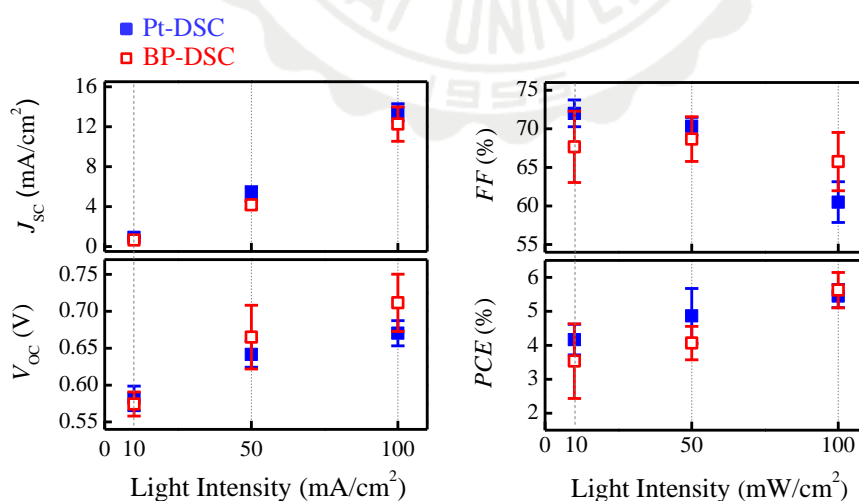
其中  $R$  為氣體常數， $T$  為絕對溫度， $n$  為載子交換的數量， $F$  為法拉

第常數， $R_{ct}$  為電荷轉輸電阻值。

數據分析結果發現，巴克紙對稱電極元件與白金對稱電極元件其  $J_0$  值分別約為  $8.03 \text{ mA/cm}^2$  與  $1.39 \text{ mA/cm}^2$ ，巴克紙對稱對電極的  $J_0$  值比白金對稱對電極的  $J_0$  值高約 6 倍。因  $J_0 \propto 1/R_{ct}$ ， $R_{ct}$  越小表示在電荷傳輸上較為容易。經換算結果，巴克紙對稱電極與白金對稱電極其  $R_{ct}$  值分別為  $1.6 \Omega$  及  $9.2 \Omega$ 。

## 4-6 巴克紙染敏電池歷次實驗值其統計分布

經過多次的實驗結果，統計在各光強度 ( $10 \text{ mW/cm}^2$ 、 $50 \text{ mW/cm}^2$ 、 $100 \text{ mW/cm}^2$ ) 下，巴克紙染敏電池與白金標準片染敏電池的分布情形，如【圖 4-10】所示。



【圖 4-10】歷次各光強度下的染敏電池統計圖。

從【圖 4-10】不同照光強度下之  $J$ - $V$  圖，可以發現各光強度下(10  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、50  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )，巴克紙染敏電池其  $J_{sc}$  值相較白金染敏電池的  $J_{sc}$  值低，推測為巴克紙染敏電池其  $R_s$  值較白金染敏電池高 9 % 所造成。在  $V_{oc}$  方面，光電極的  $\text{TiO}_2$  費米能階會因照度增加而提高，因而相對提高染敏電池的  $V_{oc}$ ；在 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  照度下，巴克紙染敏電池相較白金染敏電池的  $V_{oc}$  值高，推測是巴克紙染敏電池中有較高的  $f_{ct}$ ，使得其有較低的  $f_{rec}$ ，即電池中光電極漏電變小，造成其費米能階下降程度較白金染敏電池小，因而造成巴克紙染敏電池的  $V_{oc}$  大於白金染敏電池。 $FF$  方面，在各光強度下巴克紙染敏電池的  $FF$  表現平穩，平均值約在 65% 以上，而白金染敏電池則隨著照光強度增加而下降，推測是照度增加時，白金染敏電池漏電程度相對提升所造成。照度為 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  下獲得的  $J$ - $V$  曲線中也清楚發現，白金染敏電池曲線於 0.3 ~ 0.4 V 處開始下降；相較之下，巴克紙染敏電池電流一直維持到 0.5 V 才開始下降。由上段描述，巴克紙染敏電池元件相較白金染敏電池元件較不易有漏電的情形，因此巴克紙染敏電池在  $FF$  表現相較白金染敏電池平穩。能量轉換效率( $PCE$ )方面，隨著照光強度增加，巴克紙染敏電池的  $PCE$  被增益(enhancement)程度相較於白金染敏電池高，指出巴克紙染敏電池適用於高照度環境。

## 第五章 結論

本實驗成功地使用巴克紙應用在染料敏化太陽能電池的對電極上，並且在不同光強度下，巴克紙染敏電池的光伏表現與白金染敏電池相當。

巴克紙在染敏電池對電極的製作上，首先需經過酒精處理表面，使其表面平坦化，其二就是巴克紙與玻璃基板間黏附性的問題，這兩項問題皆是巴克紙對電極製作上不可或缺的動作。

巴克紙在染敏電池對電極與電解液界面間的載子傳輸的行為，透過以下電化學系統量測可以得到巴克紙與電解液的關係：

1. 交流阻抗頻譜量測：從量測結果顯示，巴克紙染敏電池的還原速率( $f_{ct}$ )為 9357 Hz，白金染敏電池的  $f_{ct}$  為 698 Hz，很顯然地，巴克紙染敏電池的  $f_{ct}$  高出白金染敏電池的  $f_{ct}$  約 13 倍，原因在於巴克紙擁有高表面積的特性，提高巴克紙與電解液中的  $I_3^-$  離子的還原速率。
2. 循環伏安法量測：量測結果得知，巴克紙與白金的  $\Delta E_{pp}$  分別為 850 mV 及 566 mV，巴克紙的電催化能力較白金低；不過，從還原電流  $I(Red_1)$  上分析，巴克紙與白金的  $I(Red_1)$  分別為 -0.956 mA 及 -0.083 mA，巴克紙的還原電流比白金高約 11



倍，而  $I(\text{Red}_1) \propto A$  (假設巴克紙的擴散係數與白金的擴散係數相同)，從正比關係式得知，巴克紙作為電極其有效面積比白金電極高約 11 倍，再次證明，巴克紙有較高的表面積與電解液中的  $I_3^-$  離子進行還原反應。

3. 塔弗曲線量測：量測結果可得知電極與電解液的交換電流密度 ( $J_0$ )，巴克紙對稱電極與白金對稱電極的  $J_0$  分別約為  $8.03 \text{ mA/cm}^2$  與  $1.39 \text{ mA/cm}^2$ ，巴克紙對稱電極的  $J_0$  值比白金對稱電極的  $J_0$  值高約 6 倍。透過  $J_0 \propto \frac{1}{R_{ct}}$  關係式得知，巴克紙對稱電極的  $R_{ct}$  比白金對稱電極的  $R_{ct}$  小約 6 倍，表示巴克紙的電極與電解液中  $I_3^-$  的還原電阻較低。

由電化學量測系統結果得知，巴克紙擁有高表面積的特性，使得其與電解液中的  $I_3^-$  離子還原的速率較高。

經統計結果，在各光強度下 ( $10 \text{ mW/cm}^2$ 、 $50 \text{ mW/cm}^2$ 、 $100 \text{ mW/cm}^2$ )，巴克紙染敏電池其  $J_{sc}$  值相較白金染敏電池的  $J_{sc}$  值低，推測是巴克紙染敏電池其  $R_s$  值較白金染敏電池高 9 % 所造成。在  $V_{oc}$  方面，光電極的  $\text{TiO}_2$  費米能階會因照度增加而提高，使得染敏電池的  $V_{oc}$  相對提高；在  $100 \text{ mW/cm}^2$  照度下，巴克紙染敏電池相較白金染敏電池的  $V_{oc}$  值高，推測是巴克紙染敏電池中有較高的  $f_{ct}$ ，使得其有較

低的  $f_{rec}$ ，即電池中光電極漏電變小，巴克紙染敏電池在光電極部分，其費米能階下降程度較白金染敏電池小，因而造成巴克紙染敏電池的  $V_{oc}$  大於白金染敏電池。 $FF$  方面，在各光強度下，巴克紙染敏電池的  $FF$  表現較平穩，平均值約在 65 % 以上，而白金染敏電池則隨著照光強度增加而下降，推測是照度增加時，白金染敏電池漏電程度相對提升所造成。照度為  $100 \text{ mW/cm}^2$  下得到的  $J-V$  曲線也清楚發現，白金染敏電池曲線於  $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$  處開始下降，相較之下，巴克紙染敏電池電流一直維持到  $0.5 \text{ V}$  才開始下降。由上段描述，巴克紙染敏電池元件相較白金染敏電池元件較不易有漏電的情形，因此巴克紙染敏電池在  $FF$  表現相對白金染敏電池平穩。能量轉換效率( $PCE$ )方面，隨著照光強度增加，巴克紙染敏電池的  $PCE$  被增益程度相較於白金染敏電池高，指出巴克紙染敏電池較白金染敏電池適用於高照度環境。

綜觀來看，巴克紙運用在染敏電池對電極上，不僅改善對電極的還原速率，也改善了電池內部漏電程度的問題，本研究成功地使用巴克紙作為染敏電池之對電極，並將其效率媲美白金染敏電池的地步，再從電池穩定性來看，巴克紙染敏電池為一個良好提供穩定電壓的元件，擁有穩壓的特性，相對也可以提供穩定電流；巴克紙能夠很好的取代白金作為染敏電池之對電極，在未來染敏電池的發展上，會有更好的前景。

## 参考文献

- [1] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, “Dye sensitized zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell”, *Nature* 261, 402-403 (3 June 1976).
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films”, *Nature* Vol 353, 24 Oct. 1991.
- [3] Md. K. Nazeeruddin, Etienne Baranoff, M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells: A brief overview”, *Solar Energy* 85 (2011) 1172-1178.
- [4] Aswani Yella *et al*, “Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt(II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency”, *Science*, Vol. 334, pp. 629-633, 4 November 2011
- [5] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, “Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells”, *J. Phys. Chem. B* 101(1997), 2576-2582.
- [6] D. W. Zhang, X. D. Li, H. B. Li, S. Chen, Z. Sun, X. J. Yin, S. M. Huang, “Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells”, *Carbon* 49 (2011) 5382-5388.
- [7] Takuro N. Murakami, Seigo Ito, Qing Wang, M. Grätzel, *Fellow*, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) (12) 2255-2261.
- [8] Kiyooki Imoto, Kohshin Takahashi, Takahiro Yamaguchi, Teruhisa Komura, Jun-ichi Nakamura, Kazuhiko Murata, “High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003) 459-469.
- [9] Kazuharu Suzuki, Makoto Yamaguchi, Mikio Kumagai, Shozo Yanagida, “Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chemistry Letters* 1, Vol.32, pp. 28-29, 2003.
- [10] Seung Hun Huh, Sung-Ho Choi, Hae-Mi Ju, “Thickness-dependent

solar power conversion efficiencies of catalytic graphene oxide films in dye-sensitized solar cells”, *Current Applied Physics* 11 (2011) 352-355.

- [11]Chen Chen, Mingce Long, Min Xia, Chunhua Zhang and Weimin Cai, “Reduction of graphene oxide by an in-situ photoelectrochemical method in a dye-sensitized solar cell assembly”, *Nanoscale Research Letters* 2012, 7: 101.
- [12]Iijima, S. *Nature*, 1991. 354, 56-58.
- [13]羅吉宗, 戴明鳳, 林鴻明, 鄭振宗, 蘇程裕, 吳育民, 奈米科技導論, 全華圖書.
- [14]Veena Choudhary, Anju Gupta, Polymer/Carbon Nanotube Nnanocomposites.
- [15]Ph. Lambin, V. Meunier, Connecting carbon nanotubes with pentagon-heptagon pair defects.
- [16]T. Belin, F.Epron, *Materials Science and Engineering B*, 2005, 119, 105-118.
- [17]Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of fullerenes & Carbon Nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1996.
- [18]A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul1, A. H. Lu1, D. Heymann1, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 67, pp. 29-37, 1998.
- [19]Philip G. Whitten, Geoffrey M. Spinks, Gordon G. Wallace, *Carbon*, 2005, 43, 1891-1896.
- [20]J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, *Science*, 2000, 289, 1730.
- [21]W.-J. Hsu, H.-Y. Miao, J.-H. Liu, *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*, 2011.

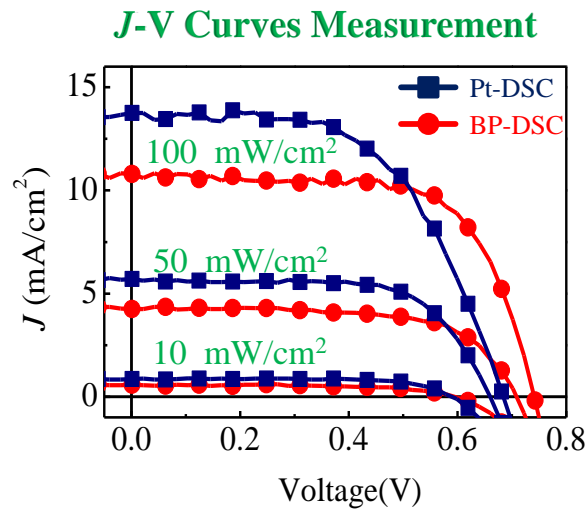
- [22]Ming-Yu Yen et al, “A novel carbon-based nanocomposite plate as a counter electrode for dye-sensitized solar cells”, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 2193-2197.
- [23]S. Roy, R. Bajpai, A. K. Jena, P. Kumar, N. Kulshrestha, and D. S. Misra, *Energy & Environmental Science* 5 (5), 7001 (2012).
- [24]M. Grätzel, “The Advent of Mesoscopic Injection Solar Cells”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2006, 14: 429-442.
- [25]邱冠迪，「斜角蒸鍍二氧化鈦薄膜之光學性質與在染料敏化太陽能電池的運用」，國立東華大學，碩士論文，民國 100 年。
- [26]Alison B. Walker, L. M. Peter, K. Lobato and P. J. Cameron, “Analysis of Photovoltage Decay Transients in Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 25504-25507, (2006).
- [27]P. J. Cameron and L. M. Peter, “How Does Back-Reaction at the Conducting Glass Substrate Influence the Dynamic Photovoltage Response of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells?”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 7392-7398, (2005).
- [28]L. Han, N. Koide, Y. Chiba, T. Mitate, “Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, pp. 2433-2435, 29 March 2004.

# 附錄

## 實驗一

實驗條件：對電極部分：白金(15 nm)對電極、巴克紙對電極。

光電極部分：染料吸附層(5.5  $\mu\text{m}$ )、散射層(18.3  $\mu\text{m}$ )。

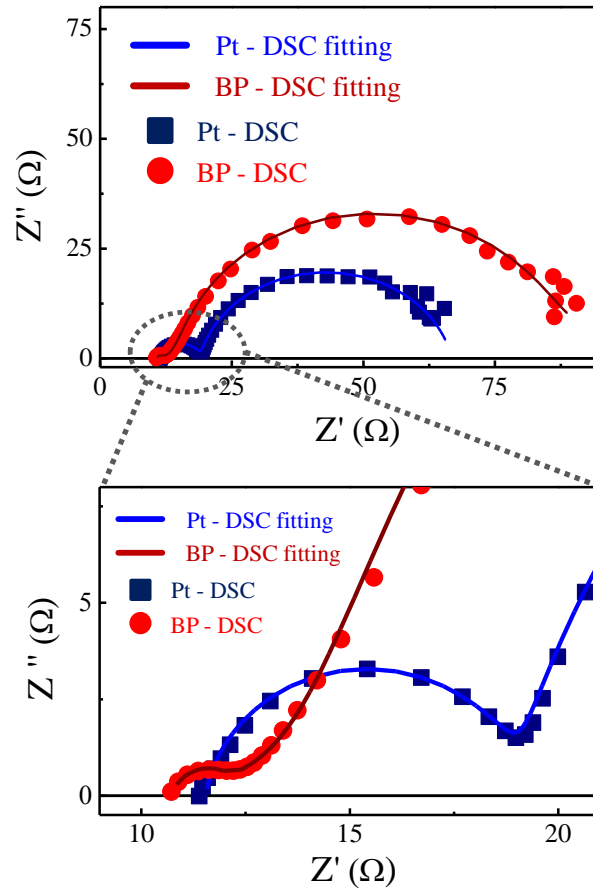


【附錄圖 1】實驗一在各光強度下染敏電池  $J$ - $V$  圖。

【附錄表 1】實驗一在各光強度下染敏電池數據。

CE	Light Intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
BP	100	11.0	741	70	5.4
	50	4.2	710	67	4.4
	10	0.6	593	65	4.6
Pt	100	13.7	684	57	5.3
	50	5.7	660	69	5.0
	10	0.9	589	74	3.7

## EIS



【附錄圖 2】實驗一在照光下染敏電池 EIS 圖。

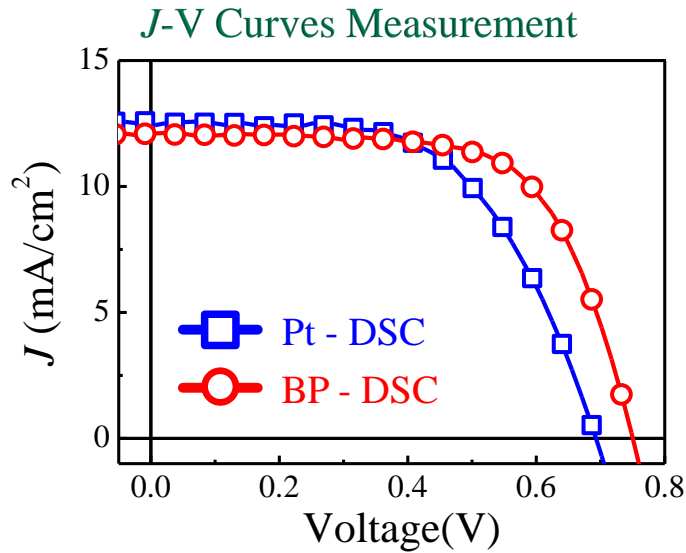
【附錄表 2】實驗一在照光下染敏電池 EIS 數據。

CE	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$B_{ct}$ ( $\mu F$ )	$P_{ct}$	$R_{rec}$ ( $\Omega$ )	$B_{rec}$ ( $\mu F$ )	$P_{rec}$	$f_{ct}$ (Hz)	$f_{rec}$ (Hz)
BP	10.7	1.8	30.8	0.86	71.3	1168	0.92	14242	2.35
Pt	11.5	7.5	32.2	0.89	47.8	2942	0.87	1690	1.5

## 實驗二

實驗條件：對電極部分：白金(5 nm)對電極、巴克紙對電極。

光電極部分：染料吸附層(5.5  $\mu\text{m}$ )、散射層(18.3 $\mu\text{m}$ )。

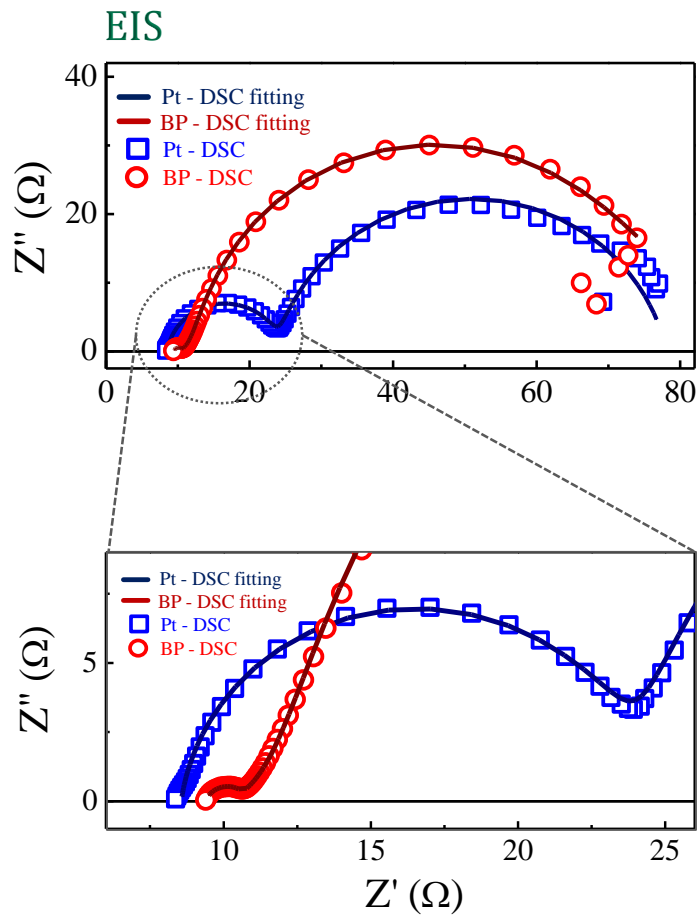


【附錄圖 3】實驗二在 100 mW/cm<sup>2</sup> 下染敏電池 J-V 圖。

【附錄表 3】實驗二在 100 mW/cm<sup>2</sup> 下染敏電池數據。

CE	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$PCE$ (%)
BP	12.1	748	67	6.0
Pt	12.4	686	60	5.1





【附錄圖 4】實驗二在照光下染敏電池 EIS 圖。

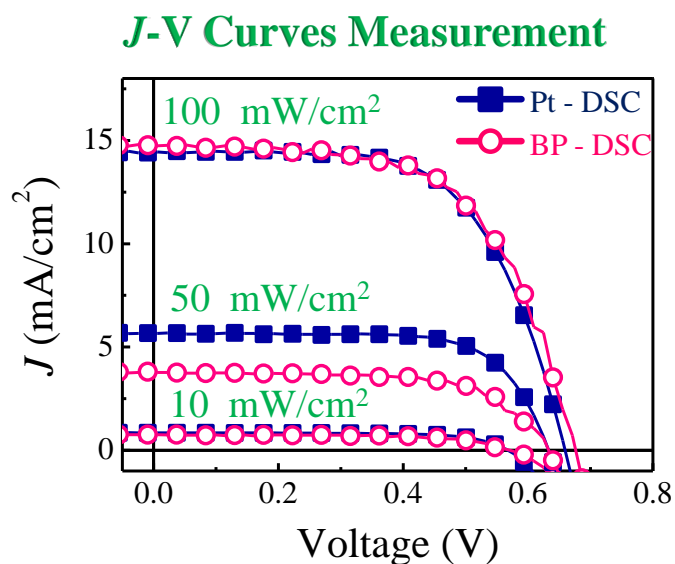
【附錄表 4】實驗二在照光下染敏電池 EIS 數據。

CE	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$B_{ct}$ ( $\mu\text{F}$ )	$P_{ct}$	$R_{rec}$ ( $\Omega$ )	$B_{rec}$ ( $\mu\text{F}$ )	$P_{rec}$	$f_{ct}$ (Hz)	$f_{rec}$ (Hz)
BP	9.4	1.5	113.8	0.79	66.7	2379	0.92	9357	1.1
Pt	8.6	15.5	31.3	0.91	50.8	2263	0.91	698	1.7

### 實驗三

實驗條件：對電極部分：白金(5 nm)對電極、巴克紙對電極。

光電極部分：染料吸附層(16.1  $\mu\text{m}$ )、散射層(2.7 $\mu\text{m}$ )。

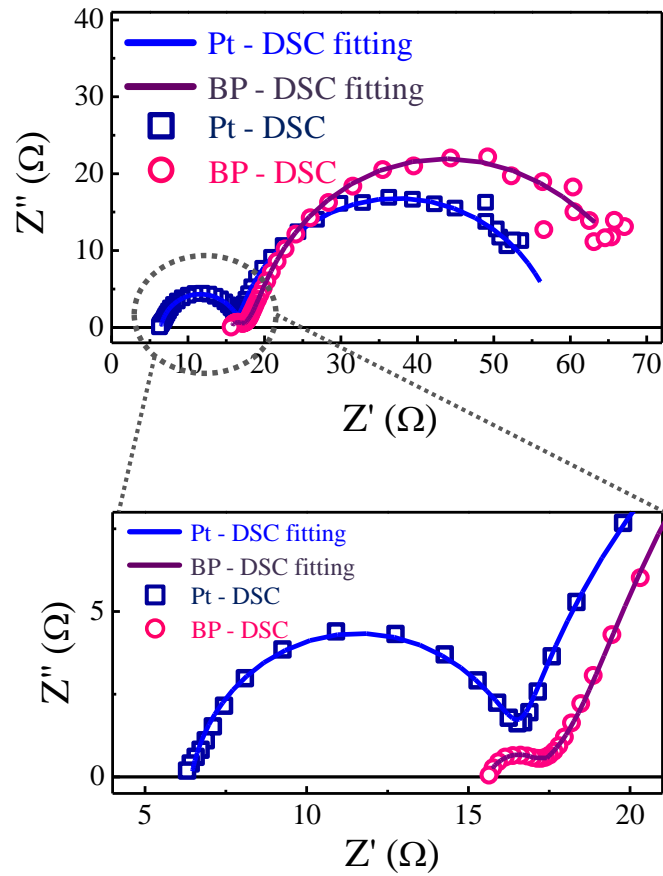


【附錄圖 5】 實驗三在各光強度下染敏電池  $J$ - $V$  圖。

【附錄表5】 實驗三在各光強度下染敏電池數據。

CE	Light Intensity ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$PCE$ (%)
BP	100	14.8	676	61	6.1
	50	3.8	633	67	3.5
	10	0.8	571	65	3.6
Pt	100	14.4	659	62	5.9
	50	5.7	632	71	5.6
	10	0.9	567	71	4.6

## EIS



【附錄圖 6】實驗三在照光下染敏電池 EIS 圖。

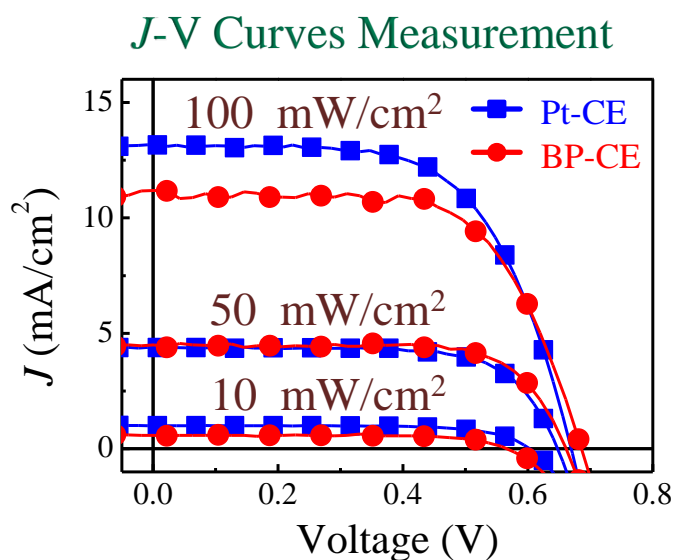
【附錄表 6】實驗三在照光下染敏電池 EIS 數據。

CE	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$B_{ct}$ ( $\mu\text{F}$ )	$P_{ct}$	$R_{rec}$ ( $\Omega$ )	$B_{rec}$ ( $\mu\text{F}$ )	$P_{rec}$	$f_{ct}$ (Hz)	$f_{rec}$ (Hz)
BP	15.6	1.9	114.7	0.76	54.3	2770	0.87	10467	1.4
Pt	6.4	10.1	37.5	0.89	41.8	5685	0.86	1112	0.8

## 實驗四

實驗條件：對電極部分：白金(5 nm)對電極、巴克紙對電極。

光電極部分：染料吸附層(16.1  $\mu\text{m}$ )、散射層(2.7 $\mu\text{m}$ )。



【附錄圖 7】 實驗四在各光強度下染敏電池  $J$ - $V$  圖。

【附錄表 7】 實驗四在各光強度下染敏電池數據。

CE	Light Intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$PCE$ (%)
BP	100	11.2	686	65	5.0
	50	4.5	661	72	4.3
	10	0.6	567	73	2.4
Pt	100	13.2	656	63	5.5
	50	4.4	640	71	4.0
	10	0.9	594	71	4.2