

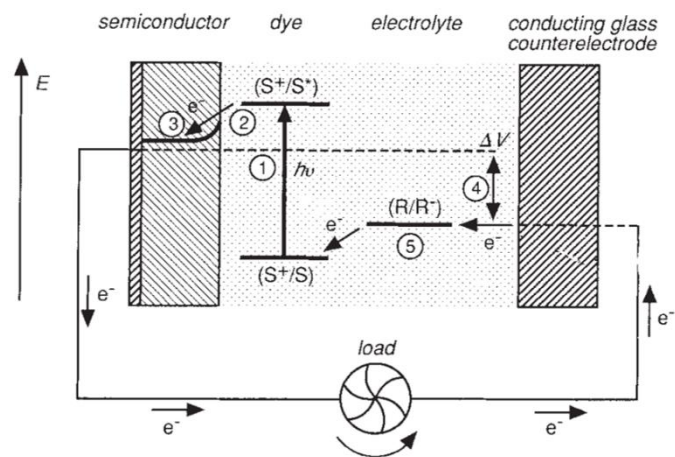
改善染料敏化電池效率之 FTO 玻璃表面前處理的重要性

工研院 綠能所 / 林郁斌博士, 低照度太陽電池研究室研究員

染料敏化電池的工作電極，一般採用奈米多孔隙二氧化鈦結構為主，當塗佈於 FTO 玻璃時，因多孔隙導結構致無法完全覆蓋於 FTO 表面，容易造成 FTO 表面與電解質直接接觸，易使電子從 FTO 傳回至電解質而產生再結合反應，而降低轉換效率。當 FTO 玻璃進行表面處理，形成緻密的 n 型金屬氧化物半導體層，可有效防止 FTO 與電解質接觸，亦可抑制電子回傳到電解質而發生再結合反應。此方法不僅可提升短路電流密度，亦可降低串聯電阻，並提升光電轉換效率。

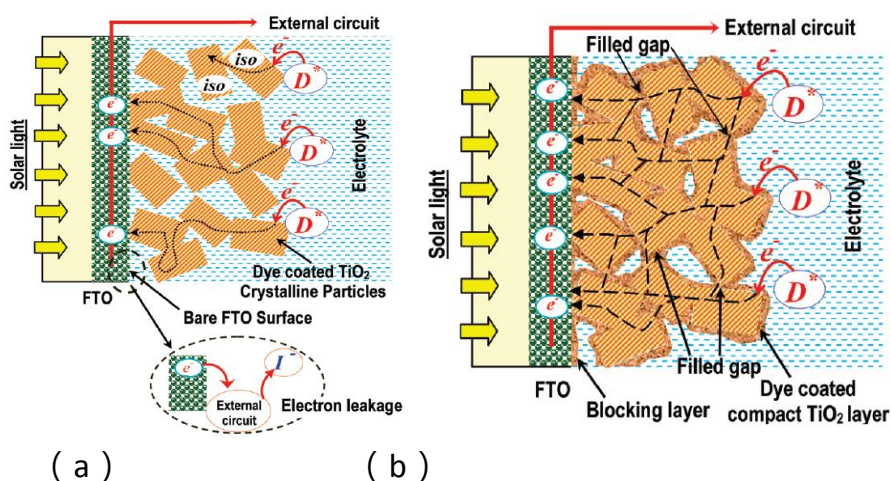
染料敏化電池 (Dye-sensitized cell, DSC) 起源1967年，由日本科學家 Tsubomura 等人以多孔性 (Mesoporous) 金屬氧化物 (Metal oxide) 之氧化鋅 (Zin oxide, ZnO) 薄膜作為 DSC 之工作電極 (Working electrode)，其 DSC 元件之光電轉換效率 (Conversion efficiency, η) 可得2.5%。直到1991年，瑞士科學家 O'Regan 及 M. Grätzel 教授等人於 Nature 期刊發表，以奈米多孔隙結構的二氧化鈦 (Titanium dioxide, TiO_2) 作為工作電極與釕錯合物 (Ru-complex) N3染料 (Dye) 和碘/碘離子 (I^-/I_3^-) 電解質 (Electrolyte) 所製成的 DSC 元件，所獲得的光電轉換效率超過7% (面積 0.15 cm^2)，之後陸續發表了以 Black dye、N719...等染料所製成的 DSC 元件，光電轉換效率提升至11% (面積 0.15 cm^2)，吸引各學界及業界積極投入相關技術研究與開發。至今 DSC 轉換效率已提升至13%。

DSC 元件結構主要可分為：工作電極、對電極及電解質三個部分，基本原理如圖一所示，首先在導電基板上製作如 TiO_2 、ZnO 或 SnO_2 等多奈米孔隙氧金屬化物半導體層，並在其上吸附光敏 (Photosensitizer) 材料 (如有機金屬化合物或有機染料) 形成元件之工作電極；而對電極材料通常使用白金或碳材衍生物 (如：活性碳、奈米碳管等) 之可快速進行電子交換及具電催化特性的材料；最後，介於工作電極與對電極間是使用可以還原氧化態的染料回到基態以及維持元件內電荷平衡的電解質。



圖一、染料敏化電池結構及工作原理示意圖

染料敏化電池中，提升光電轉換效率不僅是在於工作電極、對電極、以及電解質的材料選用，從國外研究實驗顯示，由於工作電極為奈米多孔隙結構，此層在塗佈於 FTO 玻璃時，會有部分無法覆蓋於 FTO 表面，容易導致電解質直接接觸到 FTO 表面，暴露於 FTO 表面的電解質會直接進行電化學反應，而導致光電子消耗，此過程也等同於光電子與激發染料直接復合，而會降低光電轉換效率，如圖二 (a) 所示，當 FTO 玻璃進行表面處理而生成一層 n 型金屬氧化物半導體薄膜的緻密層 (Compact layer) (又稱為阻擋層，Blocking layer)，可有效改善 FTO 表面與工作電極的界面接觸 (Interface contact)，亦可防止 FTO 與電解質直接接觸。此方法不僅可提升短路電流密度 (Short-circuit current density, J_{sc})，亦可降低串聯電阻 (Series resistance, R_s)，進而提升整體的光電轉換效率 (Conversion efficiency, η)，如圖二 (b) 所示。

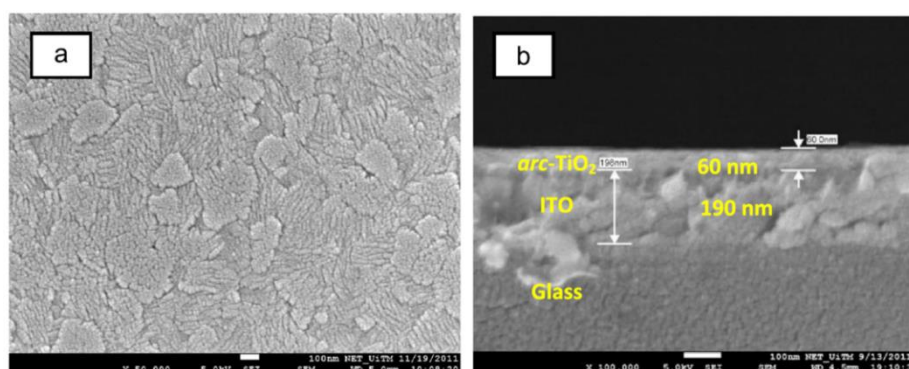


圖二、FTO 玻璃 (a) 未表面處理及 (b) 表面處理所製備之 DSC 元件示意圖
(資料來源：S. T. Wang, X. Zhang, G. Zhou, Z. S. Wang, "Double-layer coating of $\text{SrCO}_3/\text{TiO}_2$ on nanoporous TiO_2 for efficient dye-sensitized solar cells", Physical Chemistry Chemical Physics, 14(2012) 816.)

然而在緻密層的材料選用，目前已被研究探討的有 ZnO 、 Nb_2O_5 、 HfO_2 、 SrCO_3 、 Cr_2O_3 及 TiO_2 ，均屬於 n 型金屬氧化物半導體。研究結果顯示，目前 DSC 元件的緻密層較常使用 TiO_2 薄膜，因能隙及晶格常數與工作電極 TiO_2 薄膜最匹配，且所製備 DSC 元件之光電特性佳，效率可大於11%。

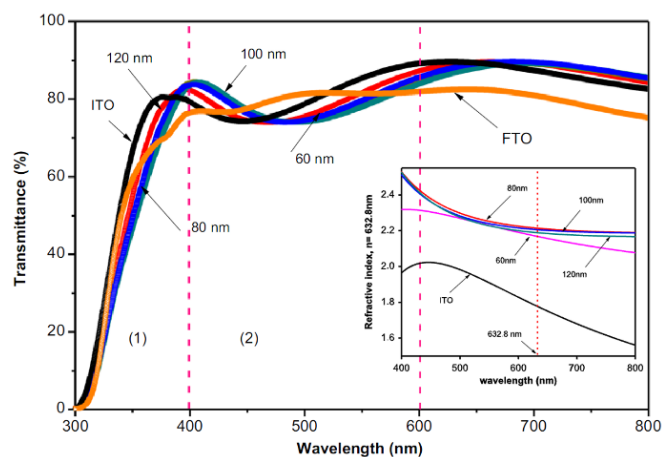
由上述 DSC 結構可得知，緻密層於 DSC 元件製備是不可或缺的，然而在高效率 DSC 元件中，並無詳細比較及探討 TiO_2 緻密層的重要性，以下將列舉不同製程所製備的 TiO_2 緻密層對於光電轉換效率影響之重要性。

Abdullah 等人採用 TiO_2 氧化物靶材，於室溫下以射頻 (Radio-frequency, RF) 磁控濺鍍法製備 TiO_2 緻密層，通入氬氣 (Argon, Ar) 及氧氣 (Oxygen, O_2) 作為工作及反應性氣體，其 Ar: O_2 比例為50:1，以 RF 瓦數為 100 W，工作壓力為5 mTorr 下，進行 TiO_2 緻密層鍍製。圖三 (a) 及 (b) 為 TiO_2 緻密層的表面與截面形貌之 SEM 圖，可發現 TiO_2 緻密層均勻的沉積到 ITO 表面，且無孔洞產生。而由截面形貌可發現， TiO_2 緻密層與 ITO 導電薄膜具有良好的附著性，並無分層或孔洞產生。作者指出，良好的界面接觸，可降低 TiO_2 與 ITO 介面的接觸電阻。圖四為 ITO 玻璃上製備不同厚度之 TiO_2 緻密層之穿透 (Transmittance, T) 及折射率 (Refractive index, n) 圖。依其分析顯示，波長於600 - 650 nm 時，不同厚度所製備的 TiO_2 緻密層穿透度均可大於90%。折射率結果可發現，隨著 TiO_2 緻密層厚度的增加，折射率可由2.16上升至2.20。作者提出， TiO_2 緻密層不僅可以阻擋電子從 TCO 薄膜回傳到電解質與 I₃⁻ 進行再結合反應而導致電子的損失，亦可利用 TCO 玻璃、 TiO_2 緻密層及 TiO_2 工作電極調控不同折射率來達到折射率梯度 (Gradient) 的應用，藉此可以控制入射光能量達到最小的損失，且此方法亦可提高光電特性。



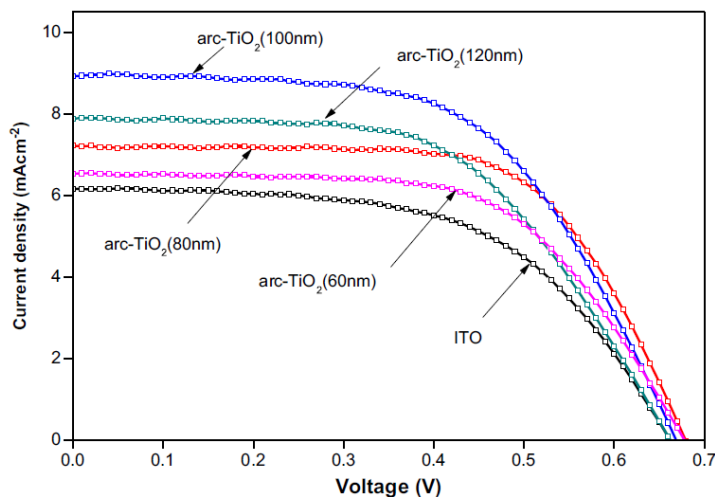
圖三、 TiO_2 緻密層之 (a) 表面與 (b) 截面形貌的 SEM 圖

(資料來源：M.H. Abdullah, M. Rusop, "RF sputtered tri-functional antireflective TiO_2 (arc- TiO_2) compact layer for performance enhancement in dye-sensitised solar cell", *Ceramics International*, 40(2014) p.967–974.)



圖四、ITO 玻璃上製備不同厚度之 TiO_2 緻密層之穿透及折射率圖

為了找到最佳之 TiO_2 緻密層厚度，圖五為不同厚度之 TiO_2 緻密層所製備的 DSC 元件之光電轉換效率。由圖五可發現，隨著 TiO_2 緻密層厚度的增加， J_{sc} 也會隨之增加，當厚度為 100 nm 時，有最高的 $J_{sc} = 8.93 \text{ mA/cm}^2$ ，且具有最高轉換效率 3.445%，如表一所示。然而在厚度為 120 nm 時， J_s 反而下降。依國外文獻指出，當 TiO_2 緻密層過厚，會使本身的電阻上升，而阻擋電子的傳輸，且亦可能會導致薄膜中缺陷產生，而阻擋電子從 TiO_2 緻密層傳輸到 ITO 電極。同年，作者利用折射率梯度方式將轉換效率由 3.445% 提升至 4.27%。

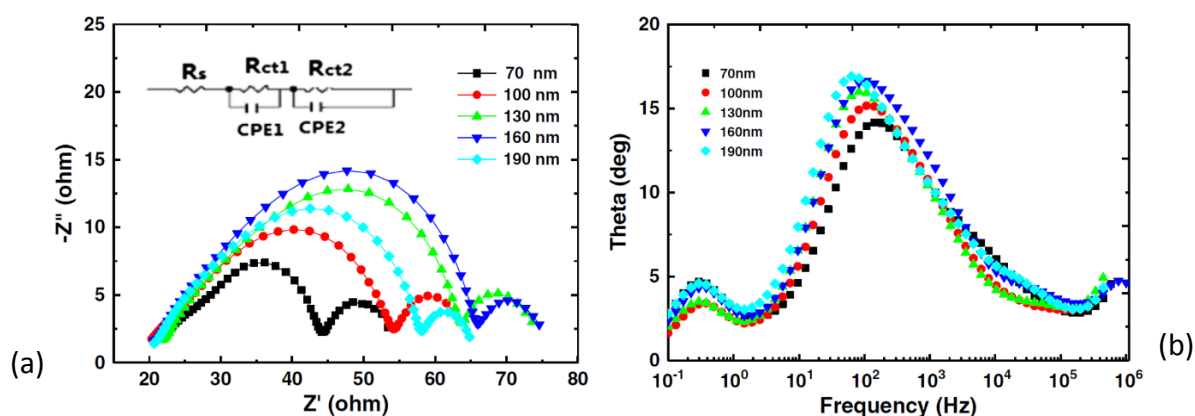


圖五、不同厚度之 TiO_2 緻密層所製備的 DSC 元件之 J - V curve

表一、不同厚度之 TiO_2 緻密層所製備的 DSC 元件之光電轉換效率

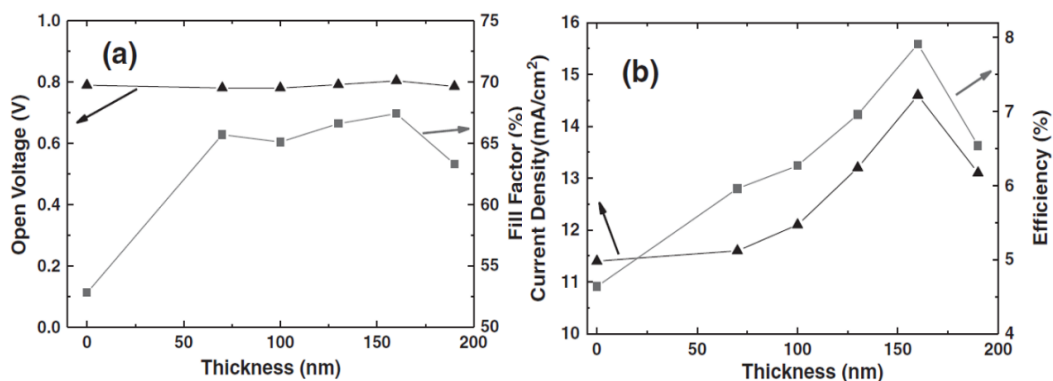
Types of photoelectrode	Open-circuit voltage, V_{OC} (V)	Short circuit current, J_{SC} (mA cm^{-2})	Fill factor (FF)	Efficiency (%)
ITO/nc- TiO_2	0.662	6.167	0.565	2.305
ITO/arc- TiO_2 (60 nm)	0.678	6.535	0.607	2.690
ITO/arc- TiO_2 (80 nm)	0.679	7.226	0.646	3.169
ITO/arc- TiO_2 (100 nm)	0.669	8.930	0.577	3.445
ITO/arc- TiO_2 (120 nm)	0.662	7.886	0.566	2.957

Liu 等人利用磁控濺鍍方法，採用 TiO_2 靶材，以直流 (Direct current , DC) 濺鍍製備不同厚度之 TiO_2 緻密層，探討 TiO_2 緻密層厚度對於 DSC 元件之影響。作者指出，在電化學阻抗分析中可發現，在 mesoporous $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{electrolyte}$ (R_{CT2}) 表面的再結合阻抗值會隨著 TiO_2 緻密層厚度增加而增加，且當厚度為 160 nm 時，有最大的再結合阻抗值 $68\ \Omega$ ，如圖六 (a) 所示。此結果顯示 TiO_2 緻密層的厚度增加可有效的降低電子的再結合及較有效率的電子傳輸。另外由 Bode phase plot 中也可發現，再中頻區域隨著 TiO_2 緻密層厚度的增加會有些微的位移 (Shift)，這也證明了電子壽命 (Electron lifetime) 在 mesoporous TiO_2 工作電極是會被 TiO_2 緻密層所影響，如圖六 (b)。



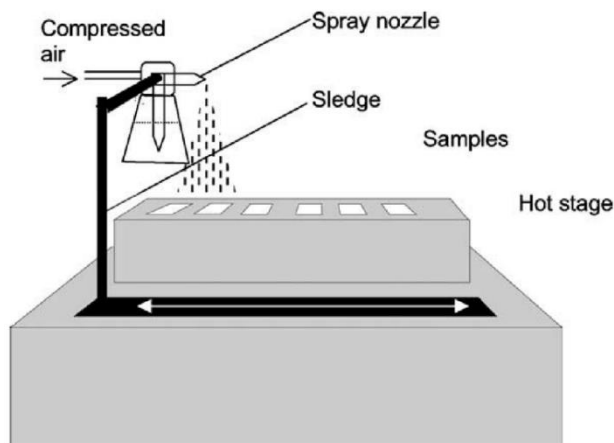
圖六、不同 TiO_2 緻密層厚度所製備之 DSC 元件之 (a) 阻抗及 (b) Bode phase plot 圖譜
(資料來源：Q.Q. Liu, D.W. Zhang, J. Shen, Z.Q. Li, J.H. Shi, Y.W. Chen, Z. Sun, Z. Yang, S.M. Huang, “Effects of RF and pulsed DC sputtered TiO_2 compact layer on the performance dye-sensitized solar cells”, Surface & Coatings Technology, 231(2013) p.126–130.)

此外當 TiO_2 緻密層厚度增加時，可發現填充因子 (Fill factor , FF) 及短路電流密度會隨之而增加，當厚度為 160 nm 時有最高轉換效率 7.9%。然而在 TiO_2 緻密層在厚度為 190 nm 反而下降至 6.54%，作者指出可能厚度過厚導致穿透率下降，使所產生的電子較少所致，如圖七 (a) 與 (b) 所示。



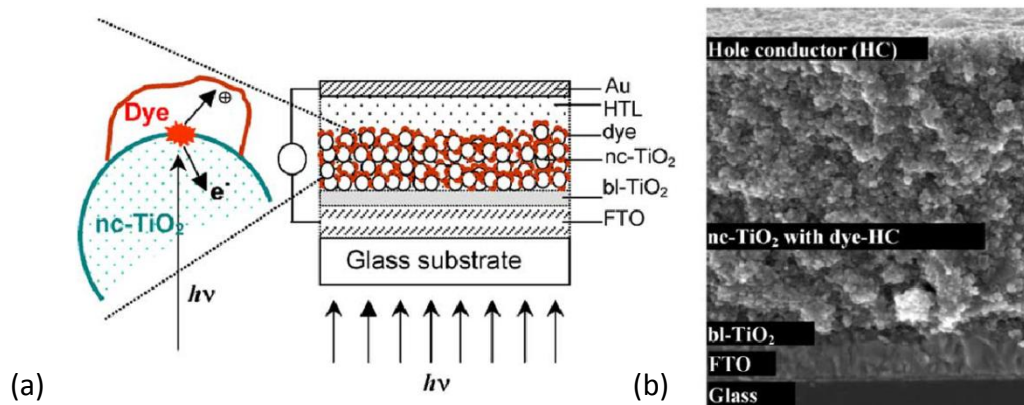
圖七、不同 TiO_2 緻密層厚度所製備之 DSC 元件之 (a) 開路電壓及填充因子與 (b) 短路電流及光電轉換效率圖。

Peng 等人利用噴塗熱解法製備緻密層 TiO_2 薄膜，所用儀器如圖八所示。利用乙醇稀釋至濃度為 0.2 M 的有機鈦化合物，再將製備好之溶液，以噴塗熱解法製備不同厚度的 TiO_2 緻密層，而電解質層以有機高分子之電洞傳導層 (Hole transport layer, HTL) 取代，最後製層全固態 DSC 元件，其結構為 $\text{FTO}/\text{bl-TiO}_2/\text{nc-TiO}_2/\text{Ru-dye}/\text{HTL}/\text{Au}$ ，如圖九 (a) 及 (b) 所示。



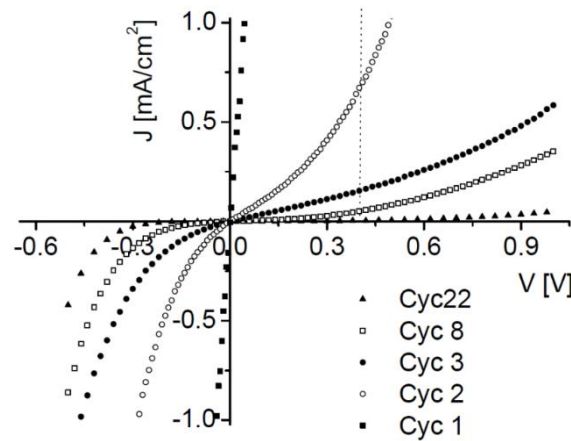
圖八、噴塗熱解沉積法示意圖

(資料來源：B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, “Systematic investigation of the role of compact TiO_2 layer in solid state dye-sensitized TiO_2 solar cells”, Coordination Chemistry Reviews, 248(2004) p.1479–1489.)



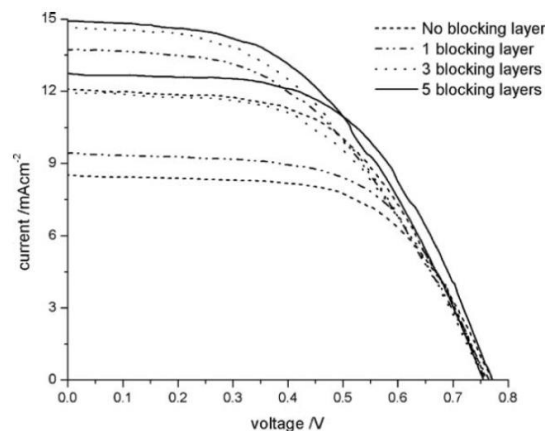
圖九、DSC 元件之 (a) 示意圖及 (b) SEM 形貌圖

在不同 TiO_2 緻密層所製備的 DSC 元件，可由 I - V 曲線量測發現，當以噴塗熱解法製備一次的 TiO_2 層之 DSC 元件，並未發現整流特性 (Rectifying behavior)，如圖十所示。當噴塗次數增加時可發現整流特性越明顯，作者指出，在較薄的 TiO_2 緻密層，容易導致電子從 FTO 回到 HTL 層或電洞傳到 FTO 層，使電子電洞再結合產生，而產生較差的整流特性。雖然緻密層厚度增加時，可抑制電子電洞再結合反應，然而過厚的 TiO_2 緻密層也容易導致內部的缺陷產生，造成再結合中心的產生。



圖十、不同 TiO_2 緻密層所製備的 DSC 元件之 I - V 曲線

Hart 等人利用溶膠凝膠法合成 TiO_2 緻密層。然後以浸塗法 (Dip coating) 方式塗佈於基板上。可發現隨著阻擋層的層數增加時，短路電流也會隨之增加。當塗佈五層 TiO_2 阻擋層時，其光電轉換效率可由未塗佈的 4.5% 提升至 5.49%，如圖十一及表二所示。文獻指出，因電子在傳輸過程中，阻擋層可以有效抑制電子回傳至電解質進行再結合反應，使短路電流密度提升。



圖十一、不同阻擋層層數所製備之 DSC 元件的 J - V 曲線

(資料來源：J. N. Hart, D. Menzies, Y.-B. Cheng, G. P. Simon, L. "Spiccia, TiO_2 sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells", C. R. Chimie, 9(2006) p.622–626.)

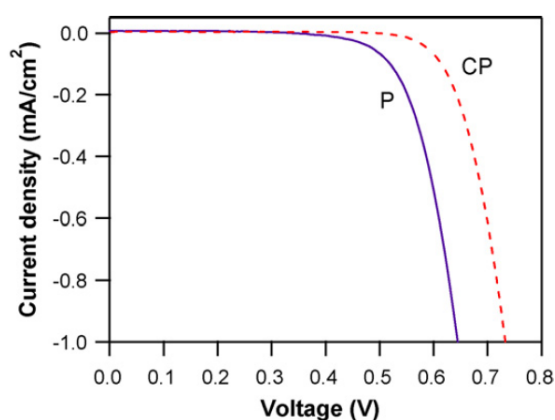
表二、不同阻擋層層數所製備之 DSC 元件之光電轉換效率

	Short-circuit current (mA cm^{-2})	Open-circuit voltage (mV)	Fill factor	Efficiency (%)
No blocking layer	10.7 ± 0.8	764 ± 2	55 ± 3	4.5 ± 0.2
One blocking layer	11.9 ± 1.1	755 ± 4	54 ± 3	4.8 ± 0.2
Three blocking layers	13.1 ± 1.0	757 ± 1	51 ± 3	5.0 ± 0.2
Five blocking layers	13.8 ± 0.9	762 ± 6	52 ± 3	5.49 ± 0.02

此外當為一層阻擋層時，由於厚度過薄約30 – 100 nm，無法有效地覆蓋 FTO 表面，仍然會有孔洞產生，無法有效抑制電子回傳至電解質所導致再結合的損失，而無法有效提升光電轉換效率。當厚度約250 – 500 nm 時，可有效的抑制電子回傳至電解質再結合的損失。

Yu 等人以溶膠浸塗法製備 TiO_2 緻密層。作者指出，此方法所製備的 TiO_2 緻密層較溶膠凝膠法以浸塗法的方式，薄膜更緻密且平整一致。在暗電流量測上可發現，未加入 TiO_2 緻密層所製備之 DSC 元件的起始電壓 (Onset potential) 約為+0.4 V，且隨著電壓的增加暗電流 (Dark current) 也會大幅增加。當加入 TiO_2 緻密層所製備之 DSC 元件的起始電壓增加至+0.6 V，當電壓大於+0.6 V 時，暗電流增加的速度會比未加入緻密層之 DSC 元件慢，如圖十二所示。換句話說，當在相同電壓+0.4 V，加入緻密層所製備之 DSC 元件的暗電流會小於未加入緻密層所製備之 DSC 元件，這表示增加起始電壓會降低暗電流，證明了 TiO_2 緻密層能有效阻擋傳輸至 FTO 的電子回到電解質因再結合反應的損失。

(P = porous TiO_2 、CP = TiO_2 compact layer/Porous TiO_2)

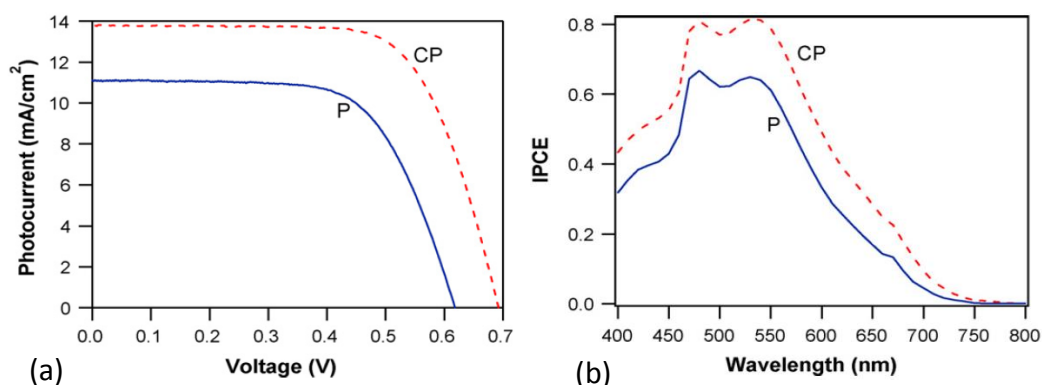


圖十二、未加入及加入 TiO_2 緻密層所製備之 DSC 元件之暗電流曲線

(資料來源：H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, G. Will, P. Liu, “An efficient and low-cost TiO_2 compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells”, *Electrochimica Acta*, 54(2009) p.1319–1324.)

此外也可由光伏特性 (Photovoltaic characteristics) 結果得知 (如圖十三 (a) 及表三所示)，其轉換效率可由未加入及加入 TiO_2 緻密層所製備之 DSC 元件的5.7%提升至7.6%。亦可從光電轉化效率 (Incident photon-to-current conversion efficiency，IPCE) 得知 (如圖十三 (b) 所示)，當加入 TiO_2 緻密層所製備之 DSC 元件，IPCE 於波長為

540 nm 可由未加入 TiO₂緻密層所製備之 DSC 元件的64%提升至82%。由此可見，TiO₂緻密層對於界面上的改善以及電子的阻擋是非常有效的。

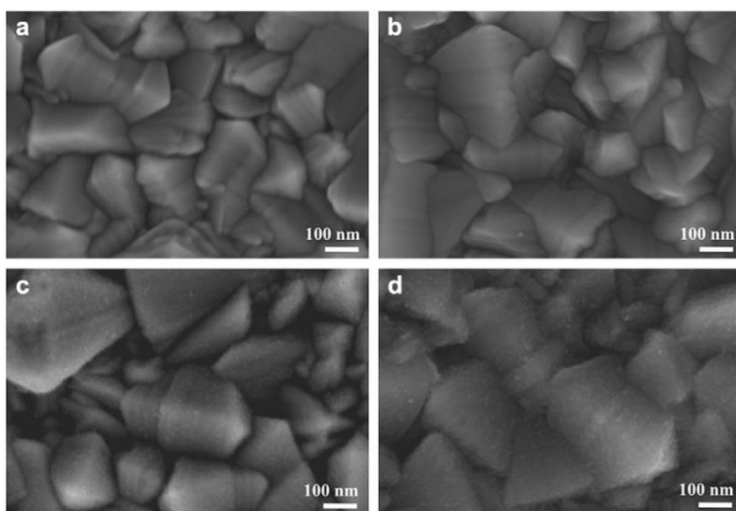


圖十三、未加入與加入 TiO₂緻密層所製備之 DSC 元件之 (a) *J*-*V* curve 及 (b) IPCE

表三、未加入與加入 TiO₂緻密層所製備之 DSC 元件之光電轉換效率

Electrodes	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
P electrode	11.62	626	66.3	5.7
CP electrode	13.98	690	66.7	7.6

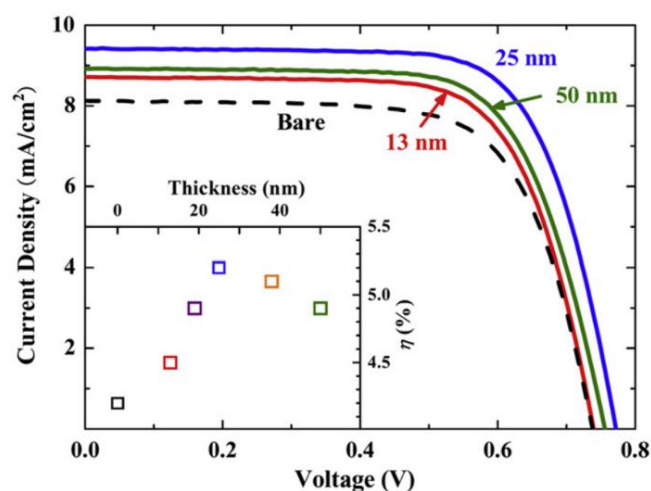
Choi 等人利用 TiCl₄溶液水解法，將 FTO 玻璃放入濃度為40 mM TiCl₄水溶液中，於溫度為70°C進行不同 TiCl₄水溶液前處理時間，探討不同厚度之 TiO₂緻密層對於 DSC 元件特性影響。表面形貌可發現，FTO 玻璃表面與鍍製不同厚度的 TiO₂緻密層 (15 – 50 nm) 於 FTO 玻璃，其表面形貌並無太大改變，如圖十四 (a) - (d) 所示。



圖十四、FTO 玻璃於不同 TiCl₄水溶液前處理時間之表面形貌圖

(資料來源：H. Choi, C. Nahm, J. Kim, J. Moon, S. Nam, D.-R. Jung, B. Park, "The effect of TiCl₄-treated TiO₂ compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell", Current Applied Physics, 12(2012) p.737-741.)

而在光電轉換效率可發現，當 TiO_2 緻密層厚度為 25 nm 所製備的 DSC 元件，有最高之轉換效率 5.16%，比未沉積 TiO_2 緻密層所製備的 DSC 元件效率 4.15% 約高了 24%，如圖十五及表四所示。另可發現，隨著 TiO_2 緻密層厚度的增加，短路電流密度也會上升。作者指出， TiO_2 緻密層可防止電子從 FTO 進入電解質層進行再結合反應，亦可以改善 FTO 與 mesoporous TiO_2 工作電極的界面附著性，而提升 FF 、 J_{sc} 及轉換效率。然而可發現當 TiO_2 緻密層厚度提升至 50 nm 時，效率反而降低至 4.71%，作者指出，過厚的 TiO_2 緻密層容易產生內部缺陷，因此容易導致所激發之光電子在傳輸的過程中因缺陷而導致再結合發生，而造成電子的損失。

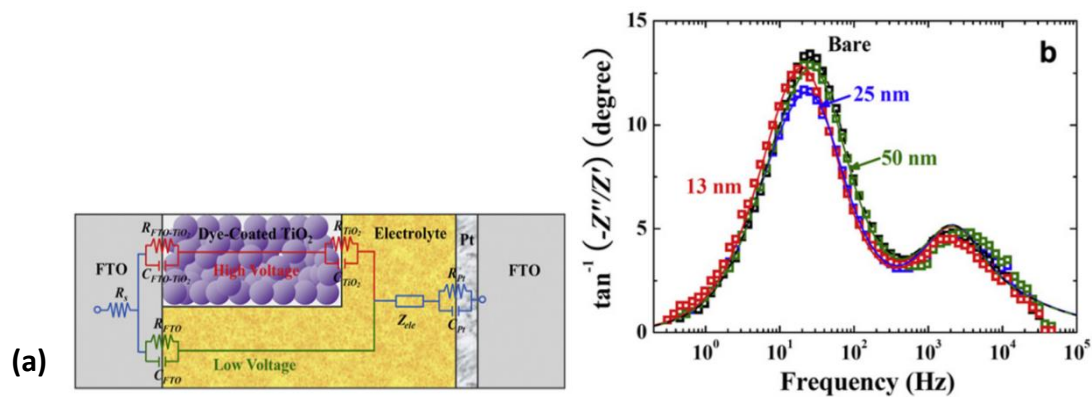


圖十五、不同 TiO_2 緻密層厚度所製備之 DSC 元件的 J - V 曲線

表四、不同 TiO_2 緻密層厚度所製備之 DSC 元件的光電轉換效率特性

	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η
Bare	8.12	0.732	69.8%	4.15%
13 nm	8.72	0.732	70.7%	4.51%
25 nm	9.42	0.764	71.7%	5.16%
50 nm	8.92	0.750	70.4%	4.71%

Fabregat-Santiago 等人所發表的 DSC 元件於 AM 1.5 的等效電路模型 (Equivalent circuit model) 圖 (如圖十六 (a) 所示) 得知，在低電壓區域，再結合中心主要發生於 FTO/電解質，而 TiO_2 緻密層的表現像絕緣體，可降低再結合的發生。另可由 Bode phase plot 於 0.3、0.4 及 0.5 V 發現 (如圖十六 (b))，量測峰的最高值頻率會隨著 TiO_2 緻密層的加入會往低頻移動，亦可證明 TiO_2 緻密層可有效的降低電子在 FTO/electrolyte 的再結合產生。



圖十六、(a) DSC 元件於 AM1.5的等效電路模型圖及 (b) Bode phase plot

(資料來源：F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, "Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 87(2005) p.117-131.)

綜合上述，透過不同製程方式所製備的 TiO₂緻密層之結果，可發現當加入的 TiO₂緻密層，其光電轉換效率可大幅提升。目的都是為了防止電子回到電解質而導致電子因再結合而損失，使短路電流下降而降低光電轉換效率。在製程控制上，厚度及緻密性是主要的重點，上述文獻提及，過厚 TiO₂緻密層容易造成本身缺陷產生，使電子會因缺陷再結合而損失。目前不同方法所製備的厚度均不一樣，也並未有一個標準的厚度，如何制定一個標準化及穩定化的前處理製程，仍然是未來可以研究討論的一個好的課題。