

# 利用阿瑞尼斯方程式推算染料敏化電池壽命之可行性

工研院 綠能所 / 傅思萍副研究員

太陽電池模組必須進行長效測試，以了解實際使用的壽命，阿瑞尼斯 (Arrhenius equation) 被廣泛地應用在許多可靠度的試驗中，採用溫度變數來作為環境應力，加速測試以快速收集產品失效數據，透過對電池元件內部材料的分析以及電池製作環境的監控，另外，搭配大量數據分析顯示可得一符合阿瑞尼斯方程式之結果，並可利用此結果回推電池元件在各種溫度環境下的使用壽命。

利用阿瑞尼斯方程式推估染料敏化太陽電池之使用壽命，一般為假設染料敏化電池元件在使用過程中內部之衰退反應為一次元反應，因此，可透過電池元件在不同溫度測試環境下與效率變化數值求出反應速率  $k$  值，並利用  $\ln k$  對  $\frac{1}{T}$  作圖回推在不同溫度環境下之使用壽命。透過大量的數據分析顯示，染料敏化電池元件在不同溫度環境下取  $(\frac{1}{T})$  對  $\ln k$  作圖，確實可得到一線性數據之公式，表示阿瑞尼斯方程式可應用於推算染料敏化電池之壽命。

日本 Panasonic 公司在2009年 DSC-IC 會議上即有提出利用阿瑞尼斯方程式分析染料 N719以及 K19兩種染料 (圖1為染料 N719以及 K19之結構式) 在電池元件中的使用壽命，數據分析如圖2所示，數據顯示兩種染料在電池元件中的測試環境溫度愈高其反應速率常數也愈大，與阿瑞尼斯方程式相符合，且透過  $\frac{1}{T}$  對  $\ln k$  作圖可得到一線性公式，可推估染料 N719之電池元件在室溫25°C 下， $P_{max}$  維持90%之電池元件壽命為3年，染料 K19之電池元件壽命為12年。

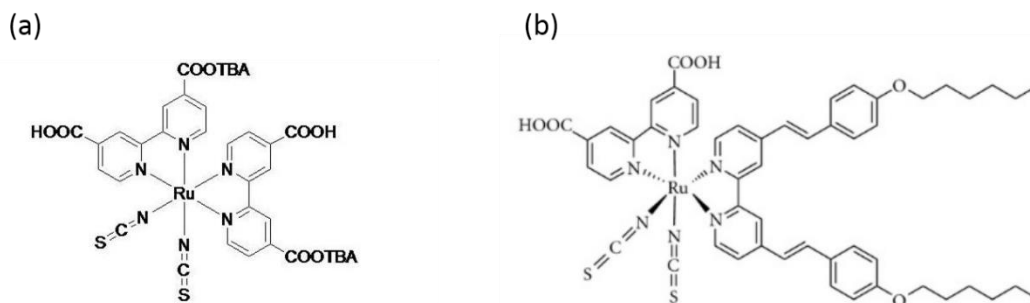


圖1、染料 N719以及 K19之結構式

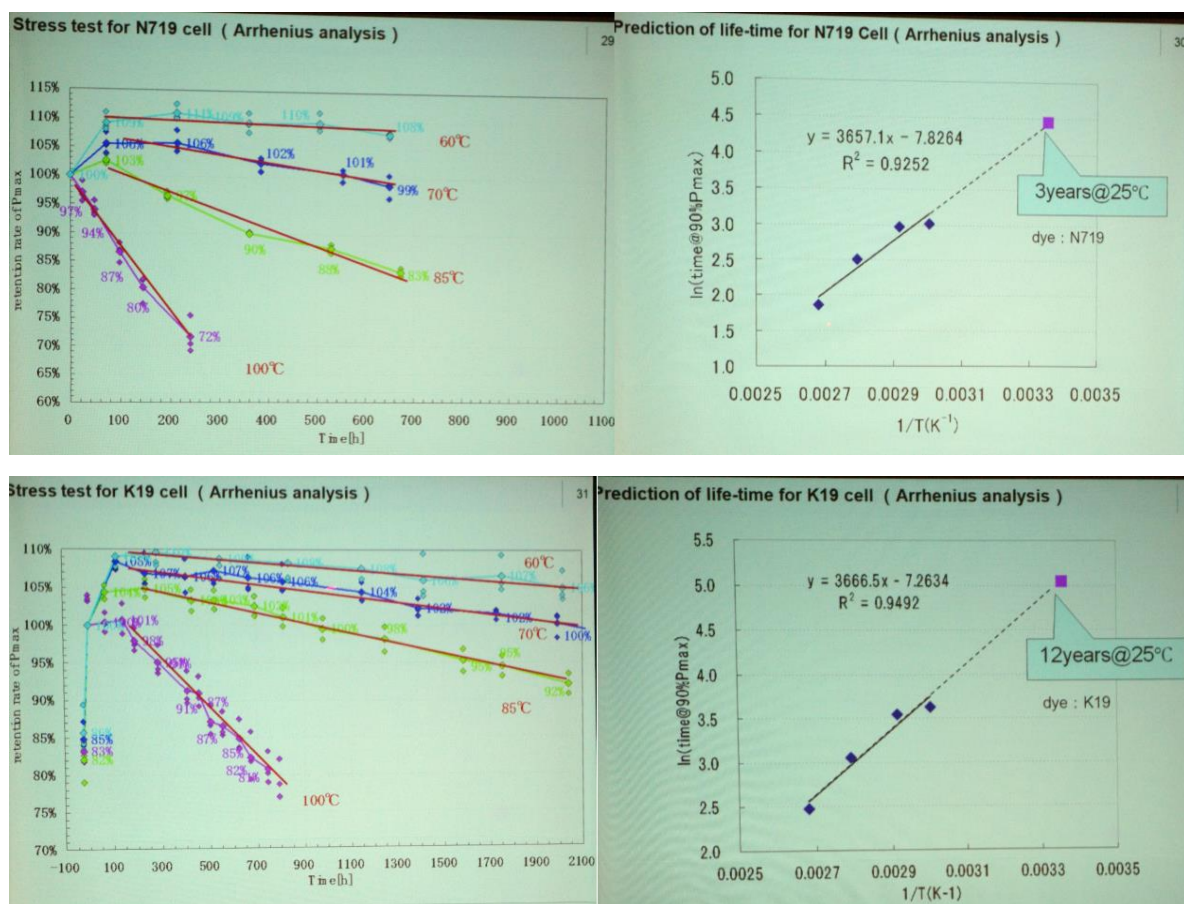


圖2、染料 N719與染料 K19之染料敏化太陽電池元件的老化測試  
與阿瑞尼斯分析數據

假設染料敏化電池元件在使用過程中內部之衰退反應為一次元反應的前提下，以下提出幾項有可能會使這項假設偏離阿瑞尼斯方程式的可能原因。在電池元件組成中主要為吸附有染料之工作電極、電解液、白金電極以及封裝材料，其中當封裝材料失效時電池元件內部的電解液往外洩漏，會造成電池元件無法正常工作使用，不適用於元件壽命推估，因此，以下的探討為建立在選用一耐化性高的封裝材料（一般為熱塑性材料 Surlyn 或 UV 固化膠材）作為電池元件之封裝材，且在加速老化測試環境中不易被破壞的條件下進行。

### 【電解液】

在染料敏化電池元件組成中選擇以低揮發性的3-methoxypropionitrile (MPN)為溶劑之電解液系統最為常見，該電解液系統在光熱下的穩定性在文獻中有提出，文獻中以 MPN 為溶劑之電解液系統，其組成包含有1M 1,3-dimethylimidazolium iodide (DMII), 0.5M N-butyl-1H-benzimidazole (NBB), 0.1M guanidium thiocyanate (GuNCS), 以及0.15M I<sub>2</sub>，圖3a 顯示為將電解液放置在不照光且溫度85°C 的環境下

隨時間變化之 UV-vis 光譜圖，由數據中可知 MPN 系統之電解液在溫度85°C 之環境放置500小時後仍為穩定，若在相同的電解液系統中投入  $\text{TiO}_2$  (其投入比例與電池元件中  $\text{TiO}_2$  與電解液的比例相同)，並放置在不同測試環境 (藍線：室溫/環境光；綠線：60°C/100mW  $\text{cm}^{-2}$ ；紅線：85°C/不照光) 下放置500小時後觀察其 UV-vis 光譜圖變化，如圖3b 可知，在室溫/環境光條件下，其電解液組成沒有明顯之變化，但隨著溫度上升至85°C，電解液中的  $\text{I}_3^-$  特徵峰289nm 以及362nm 會有明顯的消弱減少，且其衰退變化與照光與否無關，主要為  $\text{TiO}_2$  表面與溫度變化促進電解液組成之消耗，在圖3c 中亦可獲得相同結果，在85°C/不照光條件下，電解液在該環境500小時後其顏色有明顯變淡的情況發生，主要為電解液組成中的  $\text{I}_3^-$  被消耗所致。

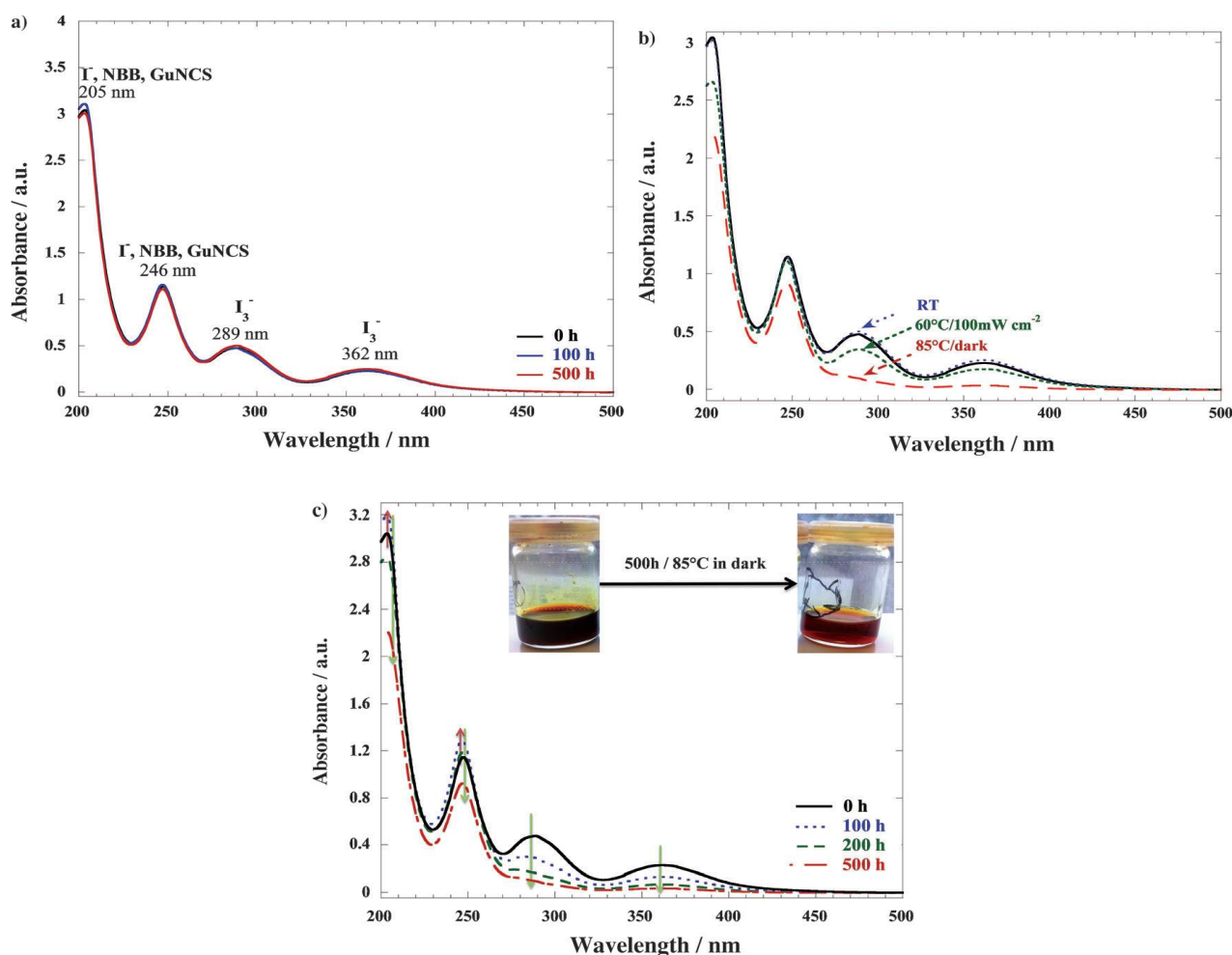


圖3、(a)將電解液放置在不照光且溫度85°C 的環境下隨時間變化之 UV-vis 光譜圖，(b)在電解液系統中投入  $\text{TiO}_2$ ，並放置在不同測試環境下放置500小時後觀察其 UV-vis 光譜圖變化，(c) 在85°C/不照光條件下，電解液在該環境500小時後之 UV-vis 光譜圖

## 【染料】

將染料 N719 吸附在市售二氧化鈦粉末(P25)上，以紅外光譜儀觀察染料分子隨溫度變化之情況，結果如圖4所示，發現隨著溫度上升在波數 $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 為水的吸收峰處強度有減弱之趨勢，主要是因為 P25 粉末暴露在空氣中其表面容易吸附水分子，而當水分子隨溫度上升吸收峰減弱的同時，N719/P25 表面上水的遮蔽亦跟著減少，IR 入射光可直接打在 N719/P25 表面的能量便隨之增加，因此，在圖4中可發現各吸收峰皆有隨溫度上升吸收峰強度增加的趨勢。另外，沿著 $30^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$  進行加熱分析實驗，發現在 $30^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$  之間，N719 之特性峰沒有位移及衰退的現象，但在條件為 $120^{\circ}\text{C}$  時 N719/P25 之 IR 光譜，在 $2000\text{cm}^{-1}$ 為 $\nu(\text{CS})$ 之吸收峰有增強的現象，其表示部份的 SCN-由 S 原子和 P25 表面產生相互作用，可能造成染料脫附或裂解的情況發生，進而影響在電池元件中效率快速衰退，換句話說，在溫度 $100^{\circ}\text{C}$  以下，染料分子 N719 仍具被其功能性。

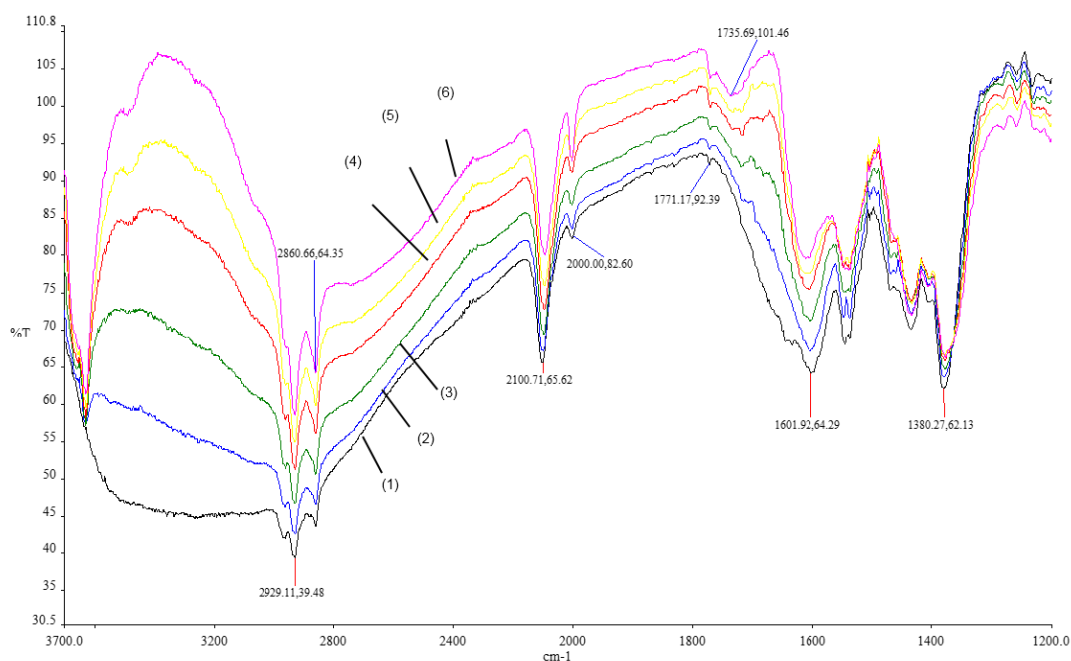


圖4、染料 N719 吸附於 P25 之  $\text{TiO}_2$  粉末上隨溫度變化之散射-反射紅外光譜  
(1) $30^{\circ}\text{C}$ 、(2) $40^{\circ}\text{C}$ 、(3) $60^{\circ}\text{C}$ 、(4) $80^{\circ}\text{C}$ 、(5) $100^{\circ}\text{C}$ 、(6) $120^{\circ}\text{C}$

## 【白金對電極】

白金電極在染料敏化電池中扮演催化反應之腳色，但由許多資料數據顯示電池元件中若含有少量水分會鈍化白金表面，降低白金對電極之工作效能，日本 Fujikura 公司在2009年奈良 DSC-IC 會議上發表將白金電極與添加水分的電解液放

入85°C 環境中，會發現白金電極表面有被腐蝕的情況發生，且利用 XPS 光譜分析白金含量，其結果顯示白金特徵峰會隨實驗時間增加而遞減，其結果如圖5所示。另外,圖6(a)(b)分別為在不同濕度環境下製作電池元件以及在電解液當中添加不同重量百分比水分之電流密度隨時間衰退圖，由圖6中可發現，只要在電池元件中含有水分皆會影響電池元件長效使用壽命，且因含水量比例不同亦會影響電池內部反應速率，進而可能造成阿瑞尼斯分析有所誤差，因此，只要對製作環境濕度以及電解液溶液含水量進行管控，即可避免此誤差產生。

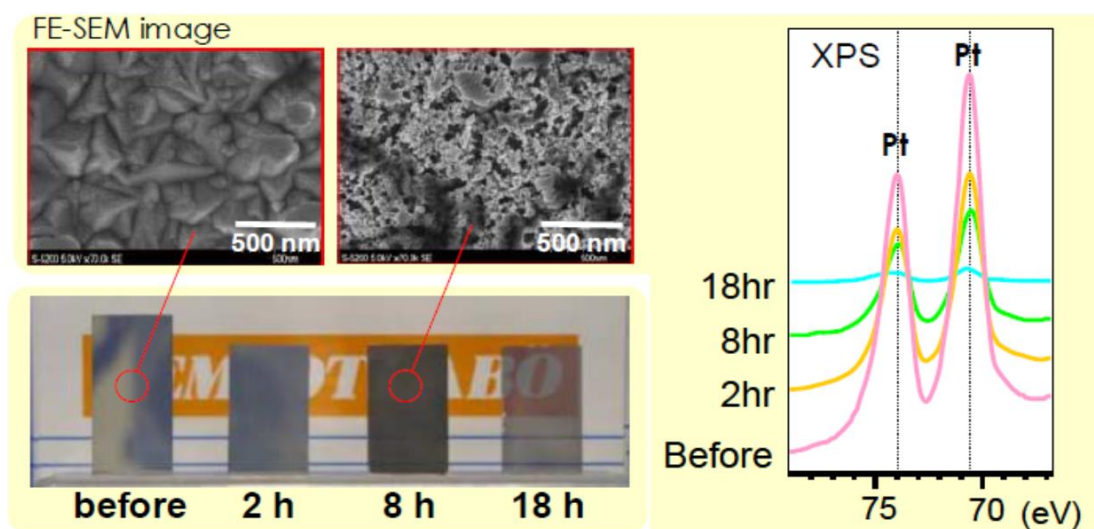


圖5、白金電極與添加水之電解液反應後之 SEM 圖以及白金電及表面隨時間之 XPS 圖

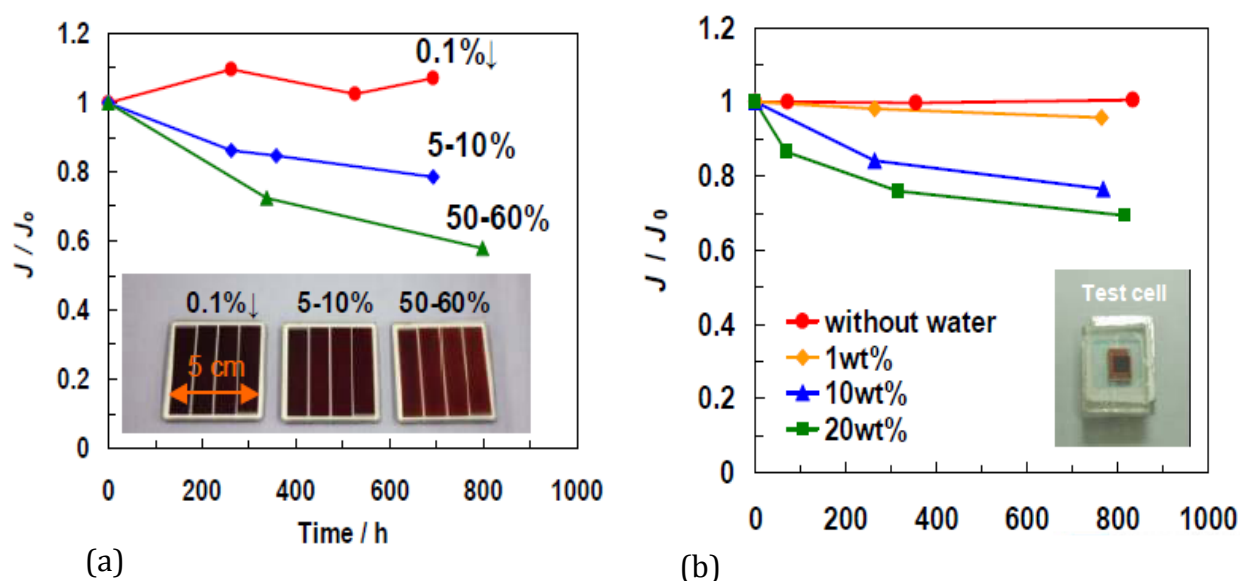


圖6、(a)(b)分別為在不同濕度環境下製作電池元件以及在電解液當中添加不同重量百分比水分之電流密度隨時間衰退圖

綜合上述可知，染料敏化電池元件在不同測試環境中，其元件內部各介面間會有不同裂化反應發生，這些反應可能會造成在使用阿瑞尼斯方程式推估元件壽命時的誤差，因此，透過以上對元件內部各組成以及材料的測試分析可知，電池元件在以下使用環境與監控下，可避免阿瑞尼斯方程式誤差產生：

- (1) 使用中心金屬 Ru 染料時，電池元件測試環境在100°C 以內，其染料不會有自行裂解的情況發生；
- (2) MPN 系統之電解液在配置以及存放時皆需要對環境監控，因電解液中不同含水量對電池元件壽命的衰退速率亦不相同，甚至會與白金電極表面產生反應，消耗電解液組成中的氧化還原對；
- (3) 對電池元件的製作環境進行監控，因環境中的濕度高低與否會影響元件內部之含水量，進而使元件壽命衰退速率不一；
- (4) 使用耐化性高之封裝材，如熱塑性材料 Surlyn 或 UV 膠等材料，避免電池元件在不同測試環境下因封裝失效而無法追蹤其壽命。