

私立東海大學化學系

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

二氧化鈦與氧化鋅@二氧化鈦奈米結構對染料
敏化太陽能電池效率的影響

Effect of TiO_2 and $\text{ZnO}@ \text{TiO}_2$ Nanostructure on
the Energy Conversion Efficiency of
Dye-Sensitized Solar Cell

研究生：葉宥辰

中華民國 一〇〇年七月

目錄

目錄.....	I
誌謝.....	IV
中文摘要.....	VI
英文摘要.....	VII
英文摘要.....	VII
表目.....	VIII
圖目.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-1-1 能源.....	1
1-1-2 電能.....	3
1-2 太陽能電池的發展.....	5
1-2-1 太陽能電池發展.....	5
1-2-2 染料敏化太陽能電池.....	8
第二章 文獻回顧.....	10
2-1 二氧化鈦.....	10
2-1-1 二氧化鈦.....	10
2-1-2 二氧化鈦的製備.....	13
2-1-3 pH 值對二氧化鈦結構的影響.....	14
2-2 氧化鋅.....	15
2-3 複合奈米粒子.....	16

2-4	核殼奈米粒子	20
2-5	太陽能電池	25
2-5-1	光電效應	25
2-5-2	光伏特效應與光化學反應	26
2-5-3	太陽能電池效率之重要參數與公式	27
2-5-4	染料	30
2-5-5	工作電極	33
2-6	研究動機及目的	34
第三章	實驗流程及儀器原理	36
3-1	實驗藥品及材料	36
3-2	實驗流程	38
3-2-1	合成二氧化鈦奈米粒子	38
3-2-2	FTO 玻璃基板前處理	39
3-2-3	氧化鋅奈米線之製備	39
3-2-4	氧化鋅@二氧化鈦之奈米線與奈米粒子之製備	40
3-2-5	太陽能電池的製備	41
3-3	實驗儀器原理	44
3-3-1	掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)	44
3-3-2	穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM)	46
3-3-3	能量散佈分析儀 (Energy Dispersive System, EDS)	49
3-3-4	拉曼光譜分析儀 (Raman Spectroscopy)	51
3-3-5	X-光繞射儀 (X-ray diffraction, XRD)	54
3-3-6	太陽光源模擬器 (Solar Simulator)	56
3-3-7	旋轉塗布機 (Spin-Coater)	58

第四章 結果與討論.....	60
4-1 溶膠－凝膠法合成的二氧化鈦奈米粒子.....	60
4-2 化學氣相沉積法合成的氧化鋅奈米線.....	66
4-3 氧化鋅@二氧化鈦之核殼結構.....	68
4-3-1 核殼奈米線.....	68
4-3-2 核殼奈米粒子.....	74
4-5 電池效率之量測.....	80
4-5-1 第一組－結構對電池效率的影響.....	81
4-5-2 第二組－ZnO@TiO ₂ NPs 混合量對電池效率的影響.....	90
第五章 結論.....	95
第六章 未來展望.....	97
參考文獻.....	99
附錄.....	103

誌謝

一路走來，要感謝的人太多了，套一句陳之藩先生的經典散文名言：「就感謝天罷！」

當然，以一句話概括全部似乎太沒禮貌，於是我還是將在我唸研究所期間給我幫助的人們一一致謝。首先，得先感謝我的父母，如果沒有當初的鼓勵與支持，就不會有現在手上緊握的那張文憑。要說父母猶如一盞指向光明的燈，我一點也不會否認。

接著要感謝的，是辛苦指導我兩年的賴英煌老師。從老師身上見識到許多身為研究學者應該要有的態度，甚至是待人處世態度，這讓我學到很多。此外，也因為老師與外系老師的合作，讓我能夠認識更廣的領域，更多的分析技術和更多的朋友。

論文中使用的氧化鋅奈米絲與樣品鑑定要感謝東海大學物理系的簡世森老師與黃千竣同學所提供；電池效率的量測則要感謝靜宜大學化學系吳仁彰老師與賴曉芳學姊。因為你們的幫助讓我的論文能夠更加完整。

俗話說：「在家靠父母，出門靠朋友」。謝謝一起同甘共苦的各位，謝謝時常給予幫助的哲瑋學長和志昌學長；謝謝一向都很熱心助人的教程和庭伊、厚亘與校偉。此外也謝謝瑞民、曉薇、品柔等多位

同學，謝謝你們。

最後，由衷地祝福你們平安快樂且諸事順心。

葉宥辰

民國 100 年七月

中文摘要

染料敏化太陽能電池有製備簡單、材料取得容易等優點，吸引許多研究學者注目及參與。染敏電池基本構造分為：鍍有半導體薄膜的導電基板、染料、電解液及白金電極。本篇主要探討以溶膠-凝膠法製備的二氧化鈦與包覆在氧化鋅奈米線及奈米粒子外的二氧化鈦之不同結構型態，將其製備成半導體薄膜電極後，對光電轉換效率的影響。實驗中藉由穿透式電子顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、能量散佈分析儀與 X 光繞射光譜分析產物，得知氧化鋅@二氧化鈦的核殼結構確實生成，各元素的訊號也很明顯，不過二氧化鈦部分卻沒有晶相。此外還發現，包覆在氧化鋅外的二氧化鈦經過鍛燒後，表面變得較粗糙。無晶相的二氧化鈦仍會吸附染料，並可保護內層的氧化鋅，唯效率仍無法超越以市售 P25 製備而成的標準電池(3.95%)。最後，以鍛燒後且表面粗糙的氧化鋅@二氧化鈦奈米粒子與市售 P25 混合，希望藉由粗糙的核殼粒子增加吸附染料的表面積，促使效率的提升。結果以混合量最少的電池效率最高，為 3.69%。

英文摘要

Owing to several attractive advantages of Dye-sensitized solar cells (DSSCs) such that preparation is simple, and ingredients are accessible, much research has been devoted to improve the efficiency of DSSCs. The major components of a DSSC are the conductive substrate coated with semiconductor film, the photo sensitized dye, liquid electrolyte and a counter electrode. The objective of this research was to investigate the effect of light-to-electric conversion efficiency on substrate modification by sol-gel prepared TiO_2 , TiO_2 coated ZnO nanowires and nanoparticles. The ZnO@TiO_2 core-shell structure was confirmed by transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive system (EDS), and X-ray diffractometer (XRD); however, TiO_2 shell is amorphous. Furthermore, the calcined TiO_2 shell is surface-coarsened. The ZnO-covered amorphous TiO_2 still can protect the ZnO surface and has dye-absorbing ability, however, merely the conversion efficiency do not surpass the P25 (3.95 %). Ultimately, the substrate was modified with surface-coarsened ZnO@TiO_2 and P25 mixes, expecting to provide high surface area from surface-coarsened shell as an approach for increasing efficiency by increasing dye-absorbing ability.

表目

表 2-1	氧化鋅可忍受的 pH 範圍	24
表 2-2	三種鈣系有機金屬錯合物之比較。	32
表 4-1	金紅石與銳鈦礦在拉曼圖譜中出現位置及相對應的模式。	61
表 4-2	各角度相對應的米勒指數與晶格間距	64
表 4-3	各晶格面訊號其半高寬、角度及計算出來的尺寸大小。	64
表 4-4	各電池之重要參數。	84
表 4-5	不同 ZnO@TiO ₂ 奈米粒子混合量所測得的各項參數。	92

圖目

圖 1-1	全世界各式燃料的使用量。	2
圖 1-2	地球上剩餘各能源之含量及預估使用年限。	3
圖 1-3	全台發電廠之分佈圖。	5
圖 1-4	太陽能電池實際應用—人造衛星。	6
圖 1-5	太陽能電池的分類。	7
圖 1-6	各類太陽能電池最好效率與發展時間之關係圖。	8
圖 1-7	染料敏化太陽能電池之示意圖。基本的組件有：(A)能夠產生電子電 洞對的染料，(B)幫助電子傳導的半導體薄膜，(C)導電玻璃基板，(D) 鉑電極，(E)電解液。	9
圖 2-1	二氧化鈦的主要三種構型。(a)銳鈦礦型，(b)金紅石型，(c)板鈦礦型。	11
圖 2-2	二氧化鈦的相圖—銳鈦礦、金紅石。	11
圖 2-3	常見半導體金屬的能隙間距比較。	12
圖 2-4	不同酸鹼度下所合成的二氧化鈦之XRD圖譜。pH為(a)8.2，(b)7.1，(c)3.4， (d)1.0，(e)0.0，低於0後以TiCl ₄ 濃度表示：(f)0.44 mol dm ⁻³ ，(g)0.53 mol dm ⁻³ ， (h)1.40 mol dm ⁻³ 。	15
圖 2-5	氧化鋅的結構—纖鋅礦型。	16
圖 2-6	物質尺度不同，比表面積的差異很大。	17
圖 2-7	金與鈀的核殼奈米粒子。	18
圖 2-8	金與二氧化矽的核殼奈米粒子。	18
圖 2-9	仍保有磁性的金與鐵的核殼奈米粒子。	18

圖 2- 10	金嵌合 (Doped) 在二氧化鈦表面的複合材料。	19
圖 2- 11	先以葡萄糖作改質，而後將二氧化鈦包覆。	20
圖 2- 12	ALD 流程圖。	21
圖 2- 13	Lori E. Greene 以 ALD 技術合成的 ZnO@TiO ₂ 奈米柱。(a) 核殼橫剖面 SEM 圖像，(b) 俯視圖像，(c) HRTEM 圖像，可看出氧化鋅與二氧化鈦晶格排列。	22
圖 2- 14	Matt Law 等人以 ALD 製備而得的 ZnO@TiO ₂ 奈米柱。(a) 奈米柱 SEM 圖像，(b) 電子繞射圖，(c) EDS 線性掃描元素成分，(d) HRTEM 觀察核殼奈米柱，(e) 將 ZnO 除去後僅留下 TiO ₂ 殼層之 Negative TEM 圖像，(f) 銳鈦礦的電子繞射圖。	22
圖 2- 15	氧化鋅與二氧化鈦的介面電位。	23
圖 2- 16	利用氧化鋅表面之正電吸引鈦錯合離子之負電。	24
圖 2- 17	光伏特效應。(A) 照光後生成電子—電洞對，(B) 電子—電洞擴散至介面，(C) 電子轉移至受體半導體金屬。	26
圖 2- 18	電流—電壓曲線圖。	28
圖 2- 19	串聯電阻與分流電阻示意圖。	29
圖 2- 20	三個類型的染料。(A) 鈦系有機金屬錯合物 (cis-bis (4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) dithiocyanato ruthenium (II), N3)，(B) 卟啉型染料 (Porphyrin)，(C) 天然染料 (花青素)。	31
圖 2- 21	三種常見鈦系染料。	32
圖 2- 22	N719 染料溶液經過 UV-vis 光譜證實在波長範圍為 200~700 cm ⁻¹ 之間皆會吸收。	33
圖 2- 23	ZnO@TiO ₂ 之殼層晶相與厚度對效率的關係。(A) 殼層為銳鈦礦相，有晶相的二氧化鈦殼層厚度以 21 nm 時效率最好，無殼層的效率最差 (圖內的 RF 為粗糙因子，FF 為填充因子)；(B) 殼層為無晶相，效率與隨殼層越厚	

而降低。	34
圖 2- 24 X 光繞射儀外觀。(東海大學共同貴重儀器中心)	56
圖 3- 1 二氧化鈦奈米粒子合成之流程圖。	38
圖 3- 2 基板前處理，(1)乙醇跟水的混合溶液、(2)乙醇、(3)丙酮、(4)異丙醇。	39
圖 3- 3 合成 ZnO@TiO ₂ core-shell NWs 的流程圖。	40
圖 3- 4 合成氧化鋅—二氧化鈦核殼奈米粒子的流程圖。	41
圖 3- 5 旋轉塗佈示意圖。	42
圖 3- 6 基板浸泡於染料中 12 小時。	43
圖 3- 7 太陽能電池的組裝示意圖。(A)塗有半導體薄膜的 FTO 玻璃基板與白 金薄膜基板，中間夾有一片塑膠膜。(B)夾緊後開始注入電解液。	43
圖 3- 8 SEM 元件示意圖。	45
圖 3- 9 掃描式電子顯微鏡外觀(東海大學化材系)。	45
圖 3- 10 穿透式電子顯微鏡與光學顯微鏡架構之比較。	47
圖 3- 11 穿透式電子顯微鏡基本構造。	48
圖 3- 12 高解析度的電子顯微鏡外觀(東海大學)。	48
圖 3- 13 EDS 元件構造圖。	50
圖 3- 14 能階圖表示出不同的能階相對應的拉曼訊號。	52
圖 3- 15 拉曼散射的機制。	52
圖 3- 16 拉曼光譜儀的外觀(東海大學化學系)。	53
圖 3- 17 X 光對晶體繞射之示意圖。	55
圖 3- 18 樣品電池照光，經過一個固定面積的遮罩(Mask)。	57
圖 3- 19 桌上型太陽光源模擬器(靜宜大學應用化學系)。	58
圖 3- 20 兩段轉速控制的旋轉塗佈機(東海大學化學系)。	59

圖 4-1	鍛燒前、後的二氧化鈦拉曼圖譜。.....	61
圖 4-2	EDS 分析出 Ti 的訊號，證實樣品為 TiO ₂ 。.....	62
圖 4-3	二氧化鈦奈米粒子之穿透式電子顯微鏡圖像。由圖像可以判斷以 sol-gel 法合成的 TiO ₂ 奈米粒子大小不均，且容易聚集。((A) 尺度為 50 nm，(B) 為 100 nm)	63
圖 4-4	二氧化鈦奈米粒子之 XRD。Sol-gel 合成的 TiO ₂ NPs 訊號與世界粉體繞射標準資料庫(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)之銳鈦礦 TiO ₂ (# JCPDS 88-1175) 。.....	63
圖 4-5	單顆二氧化鈦奈米粒子之高解析電子顯微鏡圖像。(尺度為 2 nm) .	65
圖 4-6	ZnO NWs 的掃描式電子顯微鏡圖像。(奈米尺度分別為(A) 1 μm 與(B) 100 nm).....	66
圖 4-7	由基板上刮下的 ZnO NWs 之穿透式電子顯微鏡圖像。(奈米尺度分別為 (A) 200 nm 與(B) 100 nm).....	67
圖 4-8	ZnO 奈米線成長在 FTO 基板上之 XRD 圖譜。與世界粉體繞射標準資料庫(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)之 Zincite (# JCPDS 36-1451)比較。.....	67
圖 4-9	非批次添加法合成而得的 ZnO—TiO ₂ 。由圖中得知 TiO ₂ 先成核並沉積在 ZnO NWs 表面。(尺度為 (A) 1 μm 與 (B) 100 nm)	68
圖 4-10	氧化鋅@二氧化鈦的 SEM 圖像。(A) 為大範圍 ZnO@TiO ₂ NWs 之 SEM 圖像(尺度為 1 μm)；(B) 線結構明顯增厚(尺度為 100 nm)；(C) 單根 ZnO@TiO ₂ NWs 之 SEM 圖像，表面較為粗糙(尺度為 100 nm)；(D) ZnO@TiO ₂ NWs 之 SEM 橫剖面圖像，奈米線與基板之間有一層緩衝層 (Buffer layer)，緩衝層厚度約為 0.59μm，核殼奈米線厚度約為 0.727μm (尺度為 1μm) 。.....	69

圖 4- 11	經批次添加反應後的氧化鋅@二氧化鈦核殼奈米線。從圖中可以藉由明暗差異判斷為核殼結構。(A)尺度為 100 nm；(B)尺度為 50 nm。.....	70
圖 4- 12	反應前、後之 XRD 圖譜。藍色為 ZnO NWs；綠色為 ZnO@TiO ₂ NWs；灰色為 JCPDS 之 ZnO 標準訊號位置；紅色為 JCPDS 之 TiO ₂ 標準訊號位置。.....	71
圖 4- 13	經過 500 °C 鍛燒後的 ZnO@TiO ₂ NWs。ZnO 依然有晶格排列，外殼部分則有一層無晶相的 TiO ₂ 。（尺度為 5 nm）.....	72
圖 4- 14	TEM 附加的 EDS 元素分析及各成份比。.....	73
圖 4- 15	反應前的 ZnO 奈米粒子之穿透式電子顯微鏡圖像。（(A) 尺度為 200 nm，(B) 尺度為 20 nm）.....	74
圖 4- 16	反應後鍛燒前的 ZnO@TiO ₂ 奈米粒子。TiO ₂ 部分鍛燒前較平滑。...	75
圖 4- 17	鍛燒後的 ZnO@TiO ₂ 奈米粒子。TiO ₂ 部分鍛燒後較粗糙。.....	75
圖 4- 18	不同溫度下 ZnTiO ₃ sol-gel powders 的 XRD 圖譜。.....	76
圖 4- 19	氧化鋅@二氧化鈦奈米粒子鍛燒前、後之 XRD 圖譜。對照後，明顯多出金紅石與 ZnTiO ₃ 的特徵訊號峰。（綠色為 ZnO 奈米粒子；紅色為 ZnO@TiO ₂ 核殼奈米粒子）.....	77
圖 4- 20	反應前，單純 ZnO NPs 的 SEM 與 EDS。.....	78
圖 4- 21	反應後，氧化鋅@二氧化鈦核殼奈米粒子的 SEM 與 EDS 分析。....	79
圖 4- 22	P25 標準電池。.....	82
圖 4- 23	Sol-Gel 合成的 TiO ₂ 製備的電池。.....	82
圖 4- 24	ZnO@TiO ₂ 核殼奈米線。.....	83
圖 4- 25	ZnO@TiO ₂ 核殼奈米粒子電池。.....	83
圖 4- 26	各種電池做的效率圖譜 I-V 曲線。.....	84
圖 4- 27	混相之後能帶的優點：電子容易受激發；增加吸收光的波長範圍；費米能階幫助電洞轉移至表面。.....	85

圖 4- 28	ZnO@TiO ₂ 奈米線結構之電子傳導示意圖。	87
圖 4- 29	ZnO@TiO ₂ 奈米粒子電子傳導示意圖。ZnO 與 TiO ₂ 兩介面處會產生新的相—鈣鈦礦型的 ZnTiO ₃ 。	88
圖 4- 30	電子傳遞路徑。(A) P25 標準電池，電子傳遞受到的阻礙較小；(B) ZnO@TiO ₂ core-shell NPs，電子傳遞受到阻礙較大。	89
圖 4- 31	浸泡染料前後，膜面顏色變化。為混合了 (A) 0.0012 g、(B) 0.0057 g、(C) 0.0073 g、(D) 0.0095 g 和 (E) 0.0220 g 的 ZnO@ TiO ₂ NPs;(Standard) 為 P25 標準電池。	90
圖 4- 32	不同 ZnO@TiO ₂ 奈米粒子混合量的 I-V 曲線圖。	91
圖 4- 33	效率與 ZnO@TiO ₂ NPs 混合量關係圖。不混合的電池效率最高，混合量越多效率越差。	92
圖 4- 34	短路電流與 ZnO@TiO ₂ NPs 混合量關係圖。混合量最少的電池其短路電流最高。	93
圖 4- 35	開路電壓與 ZnO@TiO ₂ NPs 混合量關係圖。混合量最多的電池其開路電壓最高。	94
圖 6- 1	以含有兩個酸根的有機分子作為連結劑，幫助 TiO ₂ 在 ZnO 表面成核。	97

第一章 緒 論

1-1 前言

1-1-1 能源

在發明機械以前，所有器具都是藉由動物或人力的驅使才能發揮功用，例如耕田用牛車，趕路乘馬車。不過往往都需要很多的時間及人力，如此造成物以稀為貴的現象。不過，自從機械慢慢取代人力以後，生產的效率也漸漸提升，成品開始大規模生產，使得物價不再昂貴，百姓生活變得便利。但根據能量不減定律，機械並不會平白無故作功，要施予所需之燃料才能產生動力，譬如耕耘機發動就得先幫它加滿油，石油在耕耘機裡就是動力的來源。科技發展越快速，對燃料的需求也漸增，許多一級能源(如石油、天然氣和煤等)被大量開採，導致地球上剩餘的能源越來越少。圖 1-1 為各能源的使用量與年份關係圖，由圖中可以得知能源使用量年年攀升¹。

Evolution from 1971 to 2008 of world total primary energy supply by fuel (Mtoe)

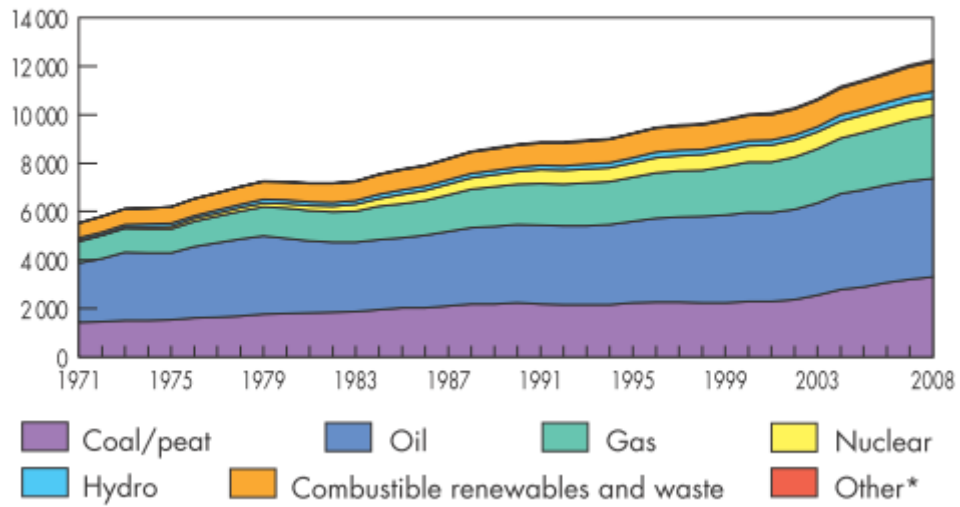


圖 1-1 全世界各式燃料的使用量¹。

豐富的資源總有耗盡的一天，於是世界核能協會（World nuclear association）對現今地球僅剩的能源作統計，並且預估還能使用多久（如圖 1-2）。

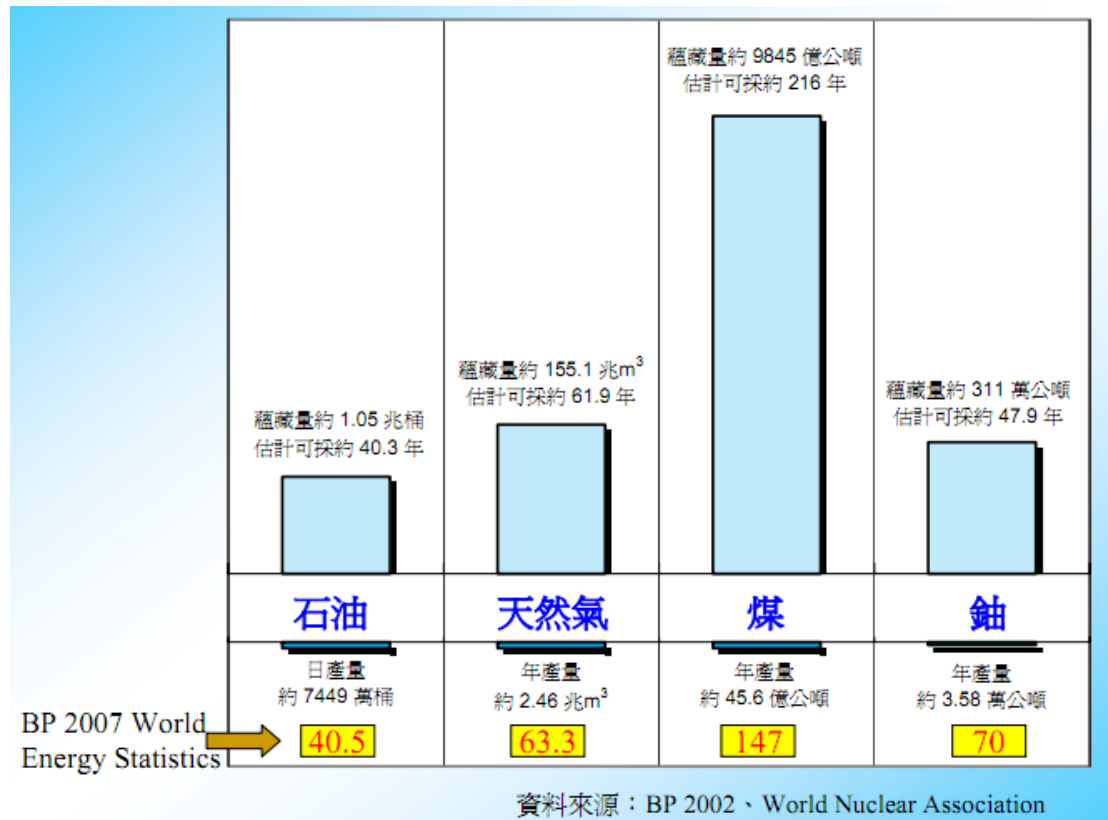


圖 1-2 地球上剩餘各能源之含量及預估使用年限²。

1-1-2 電能

電能是生活中不可或缺的一種能量，是科學發展與國民經濟飛躍的主要動力，被廣泛地應用在許多領域裡，例如工業、資訊、交通、通信等。電能的產生，大都藉由其他形式的能量相互轉換，例如風能（風力發電）、熱能（火力發電）、核能（核能發電）、位能（水力發電）以及現在最熱門的光能（太陽能發電）。

以台灣本土為例（圖 1-3），台灣主要的發電廠為水力發電廠、火力發電廠以及核能發電廠。水力發電廠通常都是建設在有高低位能

差的地方，因此發展會受到地形限制。火力發電廠則是需要燃燒大量的燃料，以燃料轉換成機械能，進而產生電能。不過火力發電所排放的廢氣（如 CO_2 、 SO_2 等）卻會造成空氣汙染。近年來，環保團體也極力要求減少火力發電廠的數量。核能發電是利用放射性元素鈾做核分裂、核融合反應所釋放的能量轉變成電能，後續也有核廢料污染的問題產生。此外，2011 年三月發生的日本大地震造成福島核電廠爆炸，也讓人們對於核電廠的安全產生疑慮。光能熱門的原因，在於它是最純淨的能源，發電機制較為安全，除此還具備了取之不盡、用之不竭等優點。要如何有效的利用太陽光便成為眾多學者感興趣的研究項目。因此，各式太陽電池的研究就陸續展開。

台灣電廠及電網分布圖



圖 1-3 全台發電廠之分佈圖。

1-2 太陽能電池的發展

1-2-1 太陽能電池發展^{3,4}

在十九世紀科學家發現光照射在材料上會產生電力。在 1839 年，

光生伏特效應第一次由法國物理學家 A. E. Becquerel 發現；十年後的 1849 年英文裡開始有了「光—伏 (photovoltaic)」的術語；1883 年 Charles Fritts 成功製備了第一塊太陽能電池，他用鍍半導體上覆上一層極薄的金層形成半導體金屬膜，不過卻只有 1% 的效率；1946 年半導體科學家 Russell Ohl 申請了現代太陽電池的製造專利；到了 1950 年代，隨著半導體物性的逐漸了解，以及加工技術的進步，1954 年當美國的貝爾實驗室在用半導體做實驗發現在矽中摻入一定量的雜質後對光更加敏感這一現象後，第一個太陽能電池在 1954 年誕生在貝爾實驗室。太陽電池技術的時代終於到來；1960 年代開始，美國發射的人造衛星就已經利用太陽能電池做為能量的來源；1970 年代能源危機時，讓世界各國察覺到能源開發的重要性，人們開始把太陽能電池的應用轉移到一般的民生用途上。

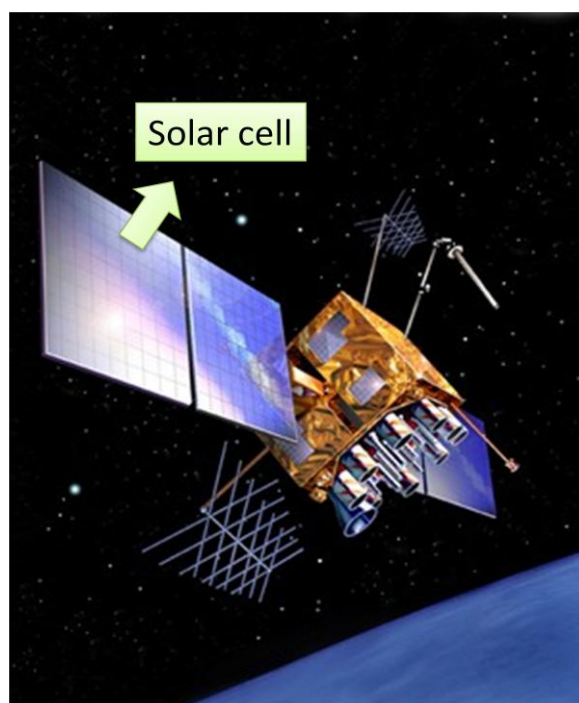
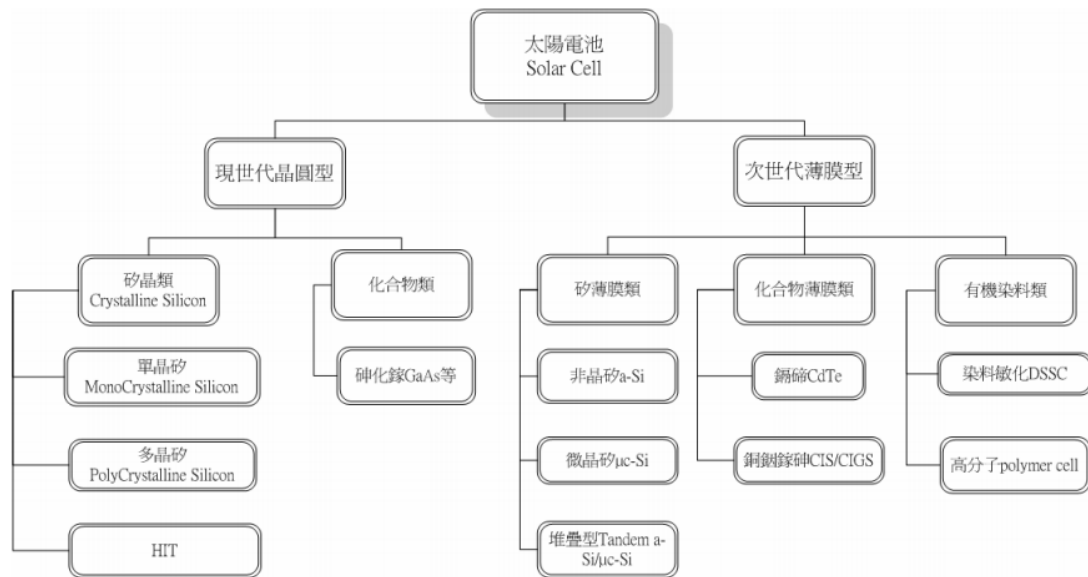


圖 1-4 太陽能電池實際應用—人造衛星。

太陽能電池的種類非常豐富，大致上可以分為幾種：結晶矽（單結晶與多結晶）、非晶矽（ α -Si、 α -SiO、 α -SiGe）、兩種元素半導體（GaAs、CdS、CdTe）、三種元素半導體（CuInSe₂）、有機物半導體（Dye-Sensitize Solar Cell）等。



本研究繪製 資料來源:2007我國產業生命力之新契機研討會

圖 1-5 太陽能電池的分類⁵。

現今以多接面（Multijunction）太陽能電池（GaAs—Ge—GaInP₂）效率最高，因其可吸收光譜的範圍極廣，以至於效率目前可達 40%。這類的電池雖然壽命較長，但價格卻相當昂貴，平均每瓦電力的價錢高出其他太陽能電池百倍以上。圖 1-6 為統計各類太陽能電池效率發展與年代的關係。由統計得知太陽能電池發展快速，且效率持續提高。

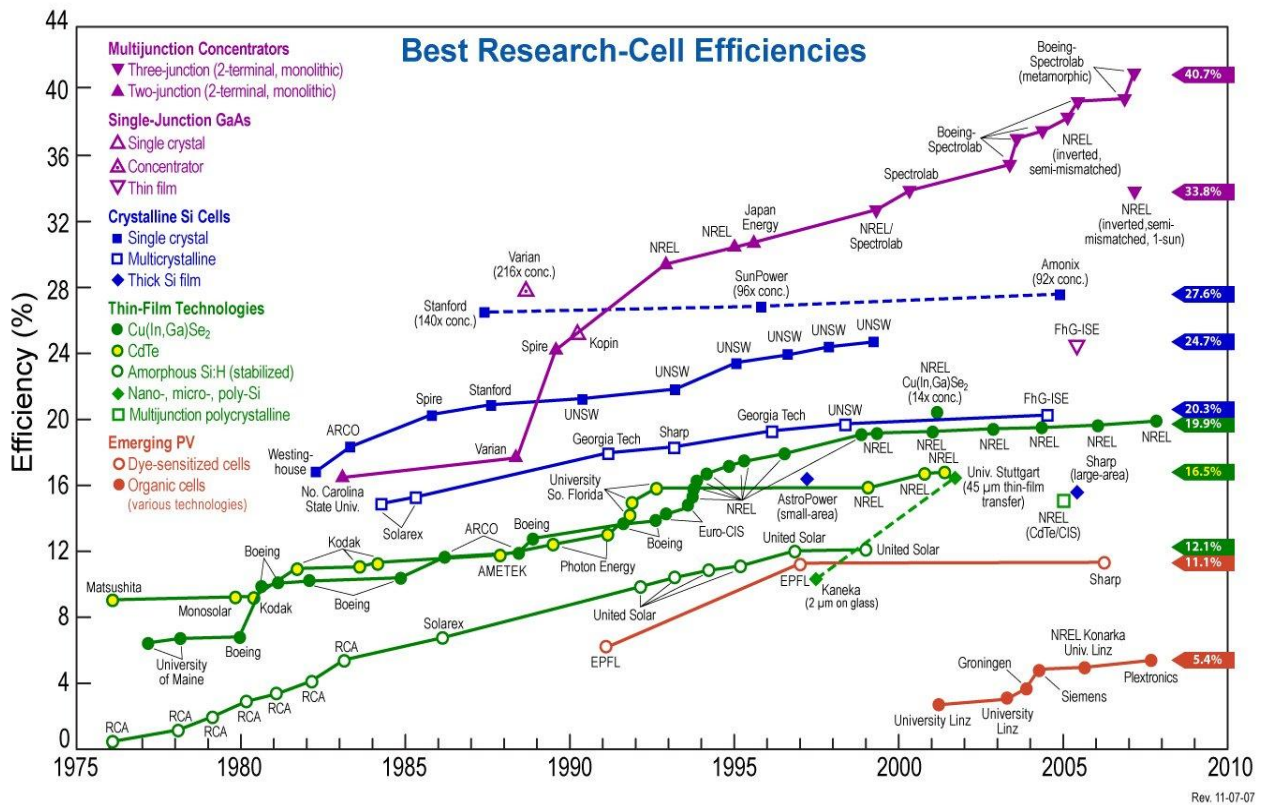


圖 1-6 各類太陽能電池最好效率與發展時間之關係圖⁶。

1-2-2 染料敏化太陽能電池

到了 1991 年，Grätzel⁷ 等人發表了第一顆染料敏化太陽能電池，其構造與一般的光伏電池完全不同，是以平均粒徑為 10~20 奈米且具微孔結構的二氧化鈦塗佈在導電玻璃 (Transparent conducting oxide, TCO) 基板上面，厚度約為 10 微米，接者再以鈦吡啶的複合物 (ruthenium polypyridyl complex) 作為染料吸附在二氧化鈦薄膜表面，除了塗佈上一層二氧化鈦的電極之外，另外還使用一片鍍有鉑的電極，鉑的用途在於可以對電解液 (I₃⁻/3I⁻) 做催化的動作。這顆染化敏化太陽能電池的效率雖然只到達了 12%(理論上最高可達約 30%左右)，

但製作價格較矽晶型太陽能電池低廉，且方法簡單快速，所以引起眾多學者注意，於是便開始一連串對於此種新型太陽能電池的研究。

一顆染料敏化太陽能電池的基本結構如圖 1- 7，染料在此的目的是增加可吸收波長的範圍，一旦吸收太陽光後，染料的電子受到激發便會產生電子和電洞對，電子經由半導體金屬傳導至導電玻璃，最後再由金屬線路導出。染料產生的電洞，則由電解液進行氧化還原補充失去的電子，如此便形成一個電流迴路。

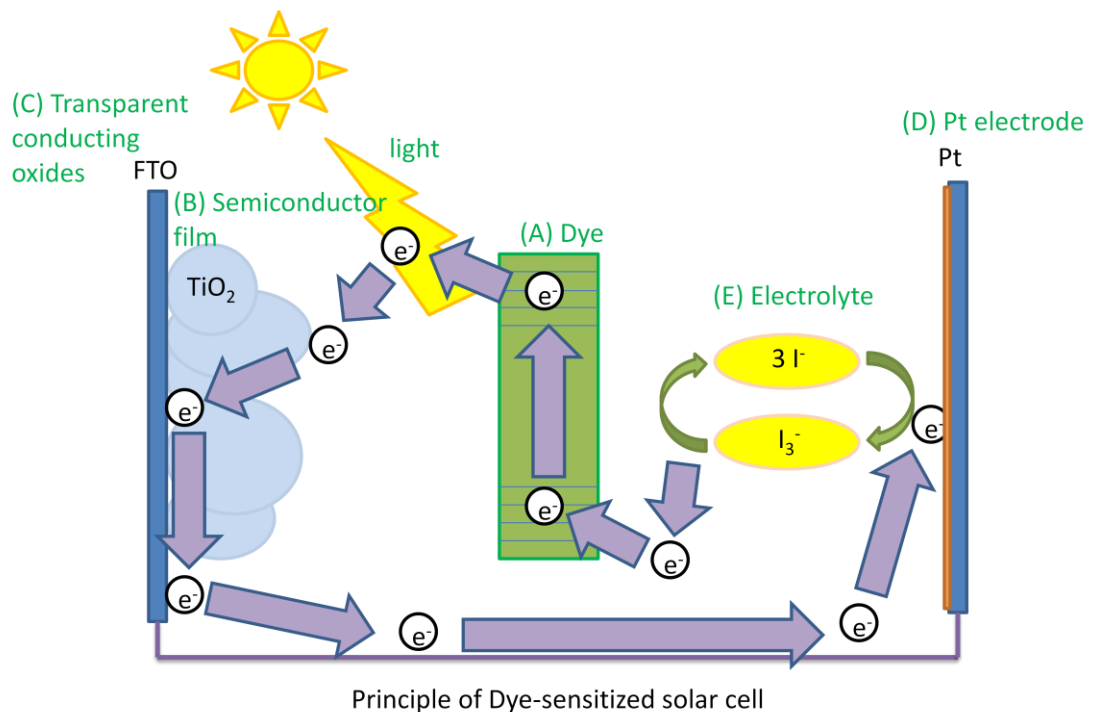


圖 1-7 染料敏化太陽能電池之示意圖。基本的組件有：(A) 能夠產生電子電洞對的染料，(B) 幫助電子傳導的半導體薄膜，(C) 導電玻璃基板，(D) 鉑電極，(E) 電解液。

第二章 文獻回顧

2-1 二氧化鈦

2-1-1 二氧化鈦

二氧化鈦俗稱鈦白，外觀屬於白色粉末狀，在日常生活裡被廣泛地運用在各種地方，例如它的超親水性質可以用在玻璃的防霧；經照光後可以分解有機物，以達到殺菌、除臭和除汙的效果；甚至是化粧品或塗料的原料等。它的主要構型有三種：金紅石（rutile）、銳鈦礦（anatase）以及板鈦礦（Brookite），圖 2- 1 為三種構型，其中的銳鈦礦型較有活性，其能階間隙約為 3.2 eV 左右（金紅石約 3.0 eV），一旦受到特定波長的激發後產生電子－電洞對，會將水氧化還原（Redox）成為分解有機物的超氧離子與氫氧自由基。近年許多學者對於二氧化鈦的奈米光觸媒也做了許多研究⁸。銳鈦礦型的晶格常數為 $a = 3.78$ ， $c = 9.49$ ，金紅石的晶格常數為 $a = 4.58$ ， $c = 2.95$ 。

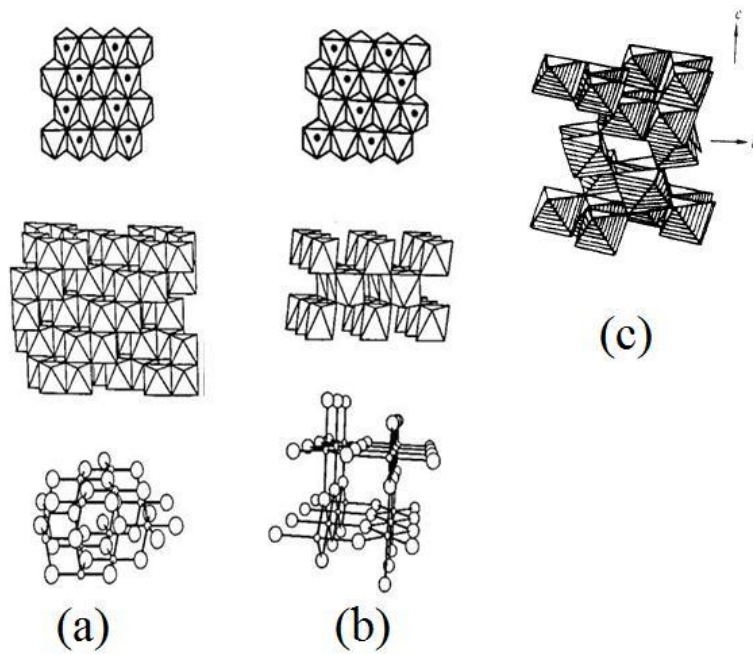


圖 2-1 二氧化鈦的主要三種構型。(a)銳鈦礦型，
(b)金紅石型，(c)板鈦礦型。⁹

值得一提的是，二氧化鈦可藉由改變溫度得到我們想要的礦型，在一般大氣壓力下，銳鈦礦轉變為金紅石的相轉變溫度約在 600°C 左右，所以可以利用鍛燒溫度的不同得到想要的構型。

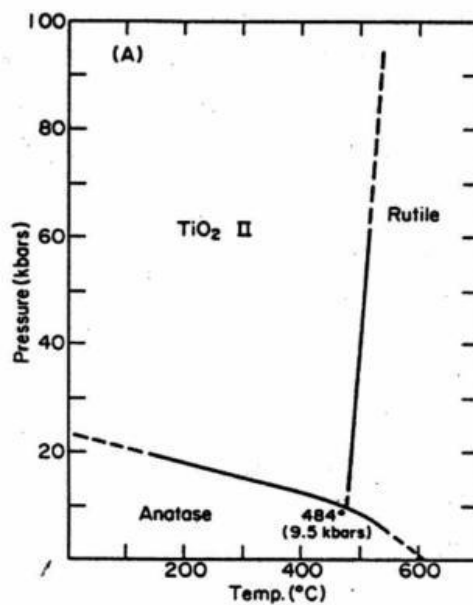


圖 2-2 二氧化鈦的相圖—銳鈦礦、金紅石。

與高壓狀態下的二氧化鈦 (TiO₂ II) ¹⁰。

部分半導體性質容易受到酸鹼環境影響而變化，不過二氧化鈦的化學穩定性非常好，除了能夠耐酸、耐鹼外，還有容易製備、原料取得容易、價格便宜和無毒等優點，以至於二氧化鈦在日本被冠上「夢幻材料」的美譽。

圖 2-3 為常見半導體金屬之能隙間隙比較，二氧化鈦為 3.2 eV，ZnO 也約為 3.2 eV。

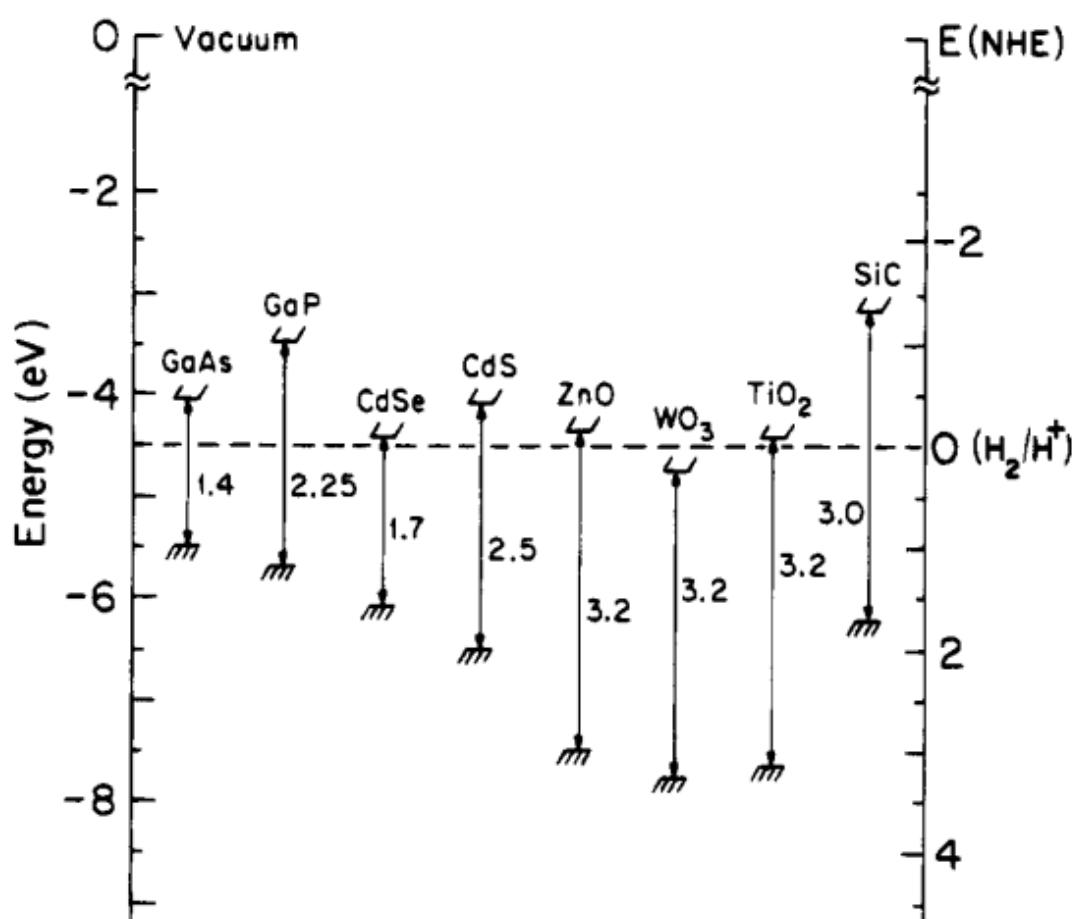


圖 2-3 常見半導體金屬的能隙間距比較 ¹¹。

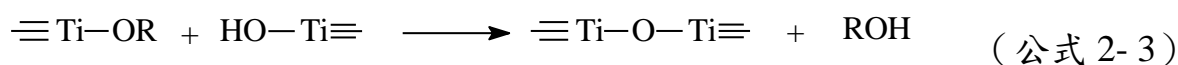
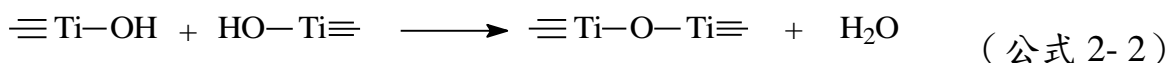
2-1-2 二氧化鈦的製備

可以利用很多方法製備奈米級的二氧化鈦，例如水熱法 (Hydrothermal method)¹²、化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition)¹³ 等，但本篇是藉由溶膠－凝膠法 (Sol-Gel method) 合成，由於溶膠－凝膠法所需要的製備條件比較簡單，不像水熱法要提高壓力，也不像化學氣象沉積需要在超高溫的環境底下進行，溶膠－凝膠法在室溫、常壓下就可以進行。在溶膠－凝膠合成法中，又分為金屬烷氧化物的水解 (Hydrolysis)－縮合 (Condensation) 與金屬鹽類的水解－縮合反應，它們的基本反應式子如下：

金屬烷氧化物的水解部分

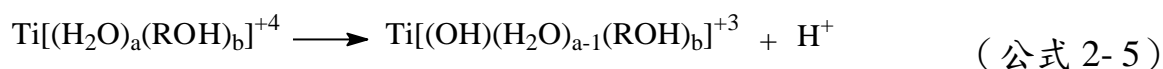
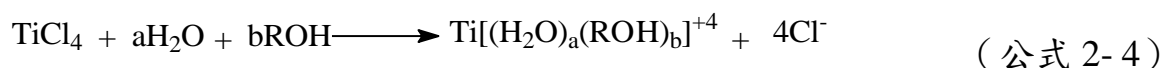


金屬烷氧化物的縮合部分

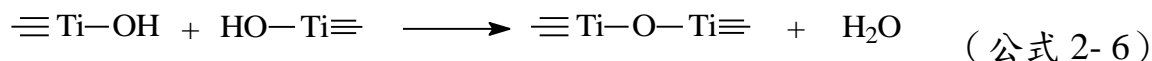


水解反應就是與水反應脫去醇類 (公式 2-1)；而縮合反應則是脫去水或醇類 (公式 2-2、2-3)，縮合步驟便形成金屬氧化物。而金屬鹽類的水解與縮合式子如下：

金屬鹽類的水解部分



金屬鹽類的縮合部分



金屬鹽類的水解縮合是在乙醇水溶液中進行，添加鹼性試劑後會使得鈦的錯合離子帶有氫氧基（公式 2-4、2-5），帶有氫氧基的錯合離子會互相行縮合反應而脫去水，最後形成了二氧化鈦。

溶膠－凝膠法的優點除了有製備條件簡單外，尚有高化學純度（Purity）、高均一性（Homogeneity）以及可藉此方法得到細微的顆粒。

2-1-3 pH 值對二氧化鈦結構的影響

合成二氧化鈦的酸鹼度很重要，在不同的 pH 狀態所合成的晶相會有差異，鹼性條件下（約為 8.2），二氧化鈦晶相為銳鈦礦；溶液越酸，晶相會越接近金紅石。所以，除了溫度可以控制晶相外，溶液酸鹼度也是一項重要因素¹²。

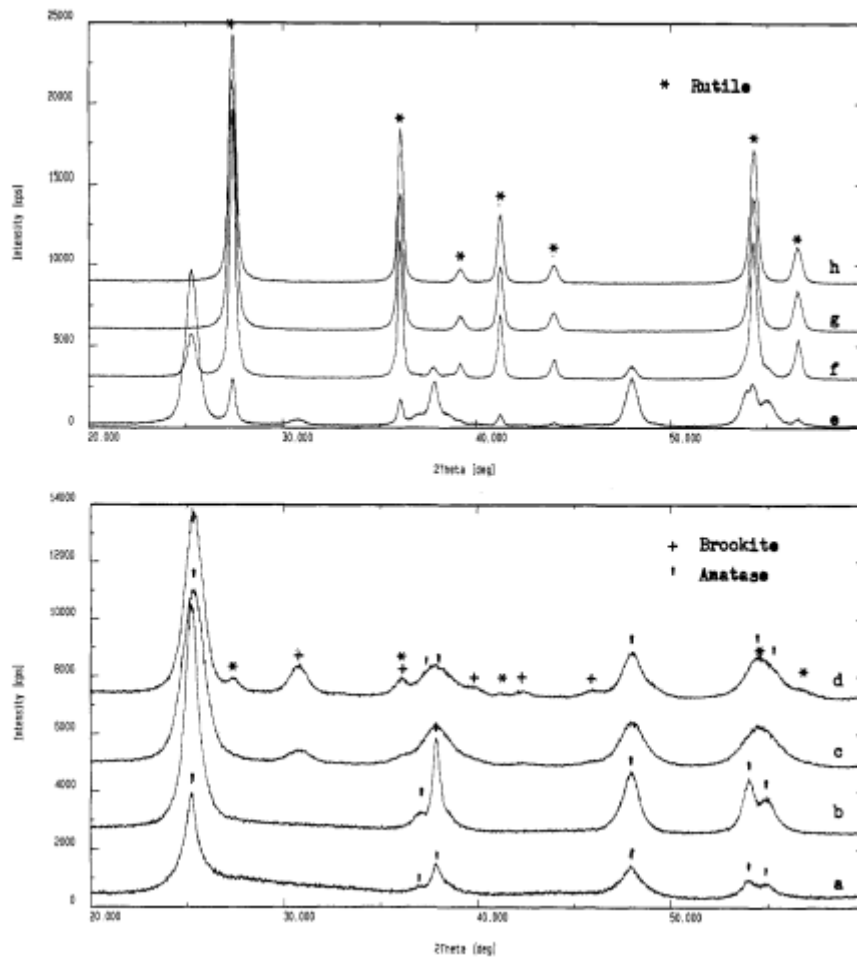


圖 2-4 不同酸鹼度下所合成的二氧化鈦之 XRD 圖譜。pH 為(a)8.2·(b)7.1·(c)3.4·(d)1.0·(e)0.0，低於 0 後以 TiCl_4 濃度表示：(f)0.44 mol dm^{-3} ，(g)0.53 mol dm^{-3} ，(h)1.40 mol dm^{-3} 。¹²

2-2 氧化鋅

氧化鋅俗稱鋅白，為白色固體。能夠藉由燃燒鋅或烘燒鋅礦石等方法取得。其主要的礦型為纖鋅礦型（Wurtzite structure），晶格常數為 $a=3.24 \text{ \AA}$ ， $c=5.19 \text{ \AA}$ 。氧化鋅的應用很廣，除了可以用以治療異位性皮膚炎和防曬乳液，另外它還有壓電特性（Piezoelectricity）¹⁴

以及光觸媒¹⁵。氧化鋅是一種寬頻隙半導體材料，室溫下帶隙約 3.25 eV，激子束縛能高達 60 meV，有望取代 GaN 成為製造紫外光 LD (Laserdisc) 和 LED (Light-Emitting Diode) 的材料¹⁶。

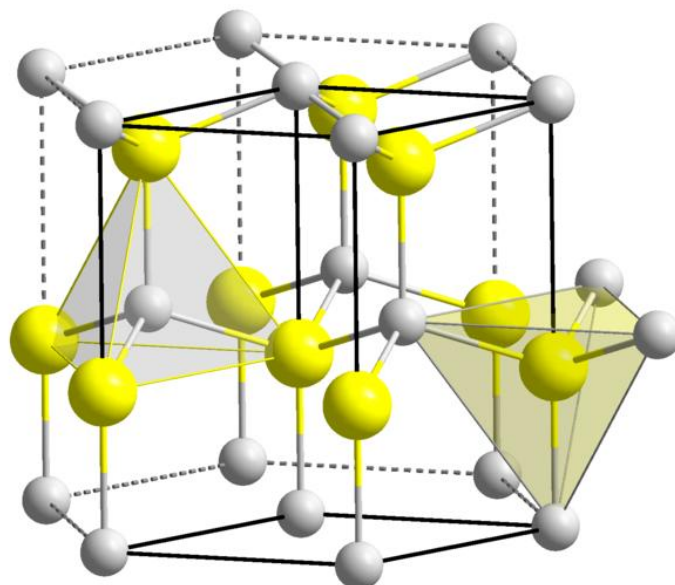


圖 2-5 氧化鋅的結構—纖鋅礦型。¹⁶

相較於二氧化鈦，氧化鋅的化學穩定性低很多，它不耐強酸，過鹼的溶液也會對它造成侵蝕，氧化鋅所適合的 pH 值約在 5.5~13 之間，若是以溼式化學法反應，則 pH 值的控制就會顯得相當重要。

2-3 複合奈米粒子

奈米的定義為：材料任一維的尺度介於 1~100 nm 之間，我們便稱為奈米材料。相對於塊材，奈米材料所提供的物理性質與化學性質都有明顯的差異。例如金 (Gold) 屬於惰性金屬，一般很難做催化反

應。但如果將金合成出奈米的尺度，它便有很好的催化活性；又例如將銅變為奈米尺度材料後，它的外觀會變成透明。隨著尺寸的減小，一系列的物理現象顯現出來。這其中包括量子力學效應。同宏觀系統相比，許多物理性質會改變。一個典型的例子是材料的表面體積比(如下圖 2- 6)¹⁷。

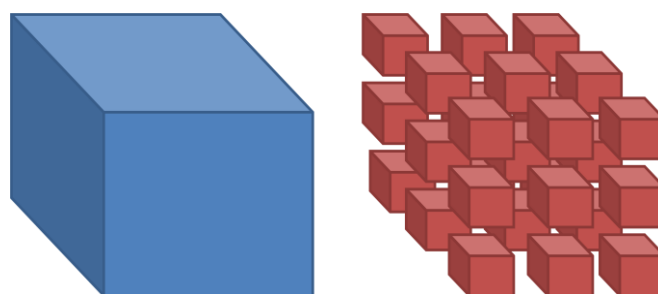


圖 2- 6 物質尺度不同，比表面積的差異很大。

奈米科技發展快速，複合型的奈米材料也受到重視。一般製備複合材料的目的是可以區分為四類：第一類，修飾或產生新的奈米粒子主體特性，第二類是調整奈米粒子的表面特性，用以改變它的表面電荷密度、功能性、反應性、生物相容性、穩定性或分散性；第三類是用核殼型奈米粒子為模板，製作中空奈米粒子；第四類是創造多功能性奈米粒子。實例有：金與鈀的複合奈米粒子在催化有機化合物的效率遠大於單純只有鈀奈米粒子（圖 2- 7）¹⁸；金奈米粒子外表所包覆的二氧化矽殼層，可以提高粒子的穩定性及分散度（圖 2- 8）¹⁹；生醫領域的金與鐵的複合材料，金可以提供藥物附載以及提高細胞相容性，鐵則仍保有磁性，因此可以藉由磁力控制藥物的流向（圖 2- 9）²⁰；金奈米粒子嵌合在二氧化鈦表面，可以增加電子在高能階的機率，進而提升分解有機物的效率或是電池的效率（圖 2- 10）²¹。

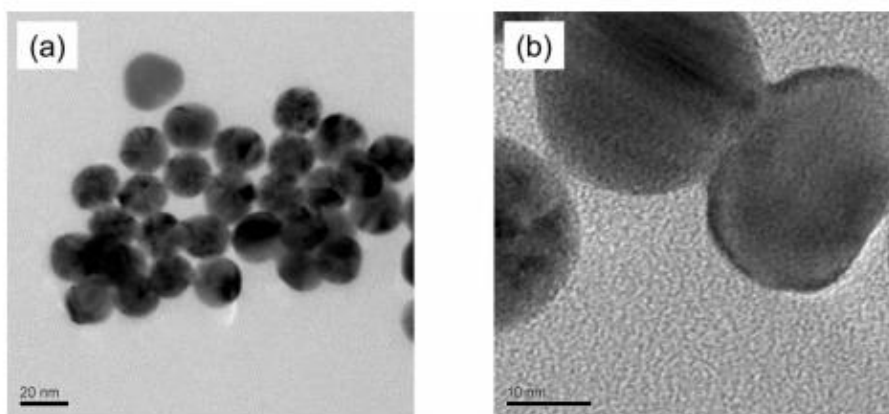


FIGURE 4. TEM images of (a) Au NPs and (b) Pd/Au NPs (1.9 wt % Pd).

圖 2-7 金與鈀的核殼奈米粒子¹⁸。

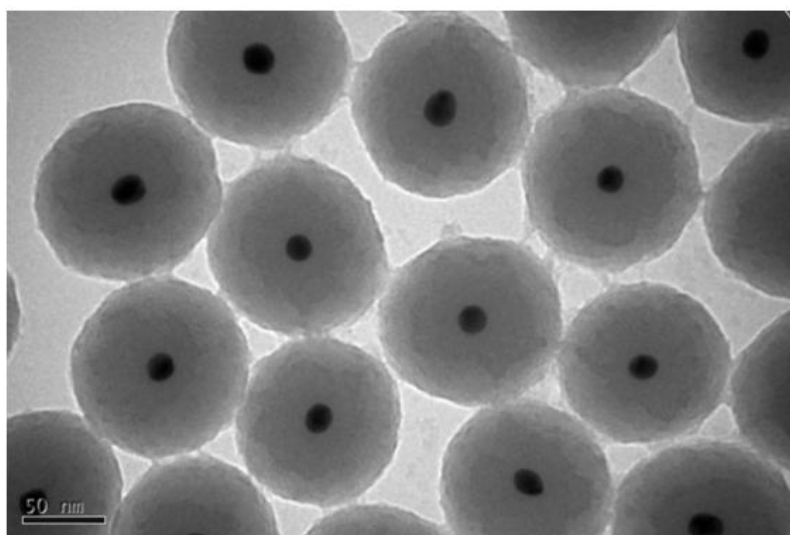


圖 2-8 金與二氧化矽的核殼奈米粒子¹⁹。

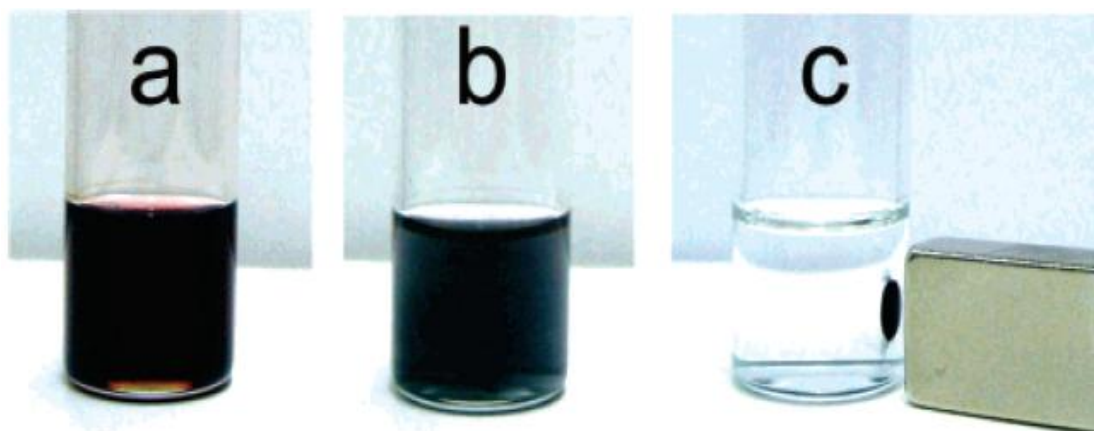


圖 2-9 仍保有磁性的金與鐵的核殼奈米粒子²⁰。

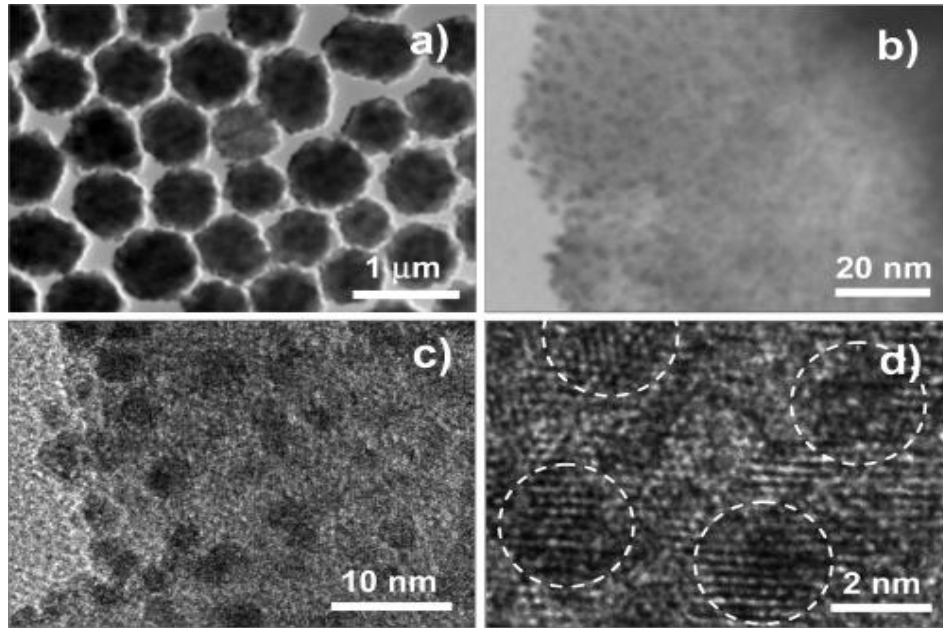


圖 2-10 金嵌合 (Doped) 在二氧化鈦表面的複合材料²¹。

奈米複合材料粗略的分為兩類：一是內部混合型 (Internally composite) 的，另一種則是核-殼型 (Core-shell) 的結構。若是再將上述兩種更進一步作細分的話，內部混合依據混合的均勻程度又分為均勻混合 (Homogeneous) 及奈米分散 (nanodisperse) 兩種，例如圖 2-10 就屬於後者。在核-殼材料方面，依據殼層的包覆程度也可以細分成不完全 (Incomplete) 核-殼型與完全 (Complete) 核-殼型，例如圖 2-7 屬於前者，圖 2-8 屬於後者。核-殼型的複合奈米粒子大多是金屬、陶瓷、有機高分子或生物巨分子的結合，目的在於調整奈米粒子的表面特性、製備中空球 (Hollow spheres) 殼材料或創造多功能性的複合奈米粒子。當顆粒受到殼層材質的包覆將改變粒子整體的功能性、表面帶電性、化學反應性等物理及化學性質，甚至會影響分散度及穩定性。此外，更可藉由殼層物質的選擇和設計將磁性、電性、催化等特殊功能性質導入顆粒當中。

2-4 核殼奈米粒子

核殼奈米粒子的製備方法很多樣，例如可以先對核部分的粒子進行改質，藉此活化表面使殼部分的粒子可以在表面進行包覆。改變表面性質可以在反應中添加能夠使表面活化的試劑，例如 Yan Li 等人曾經在四氧化三鐵的的奈米粒子表面包覆一層二氧化鈦，他們所使用的改質方法是先在四氧化三鐵的表面以水熱反應上一層葡萄糖分子，接著添加四丁氧基鈦進行預水解（Prehydrolyzed），並吸附在四氧化三鐵的表面，最後經高溫鍛燒去除不要的有機物²²。

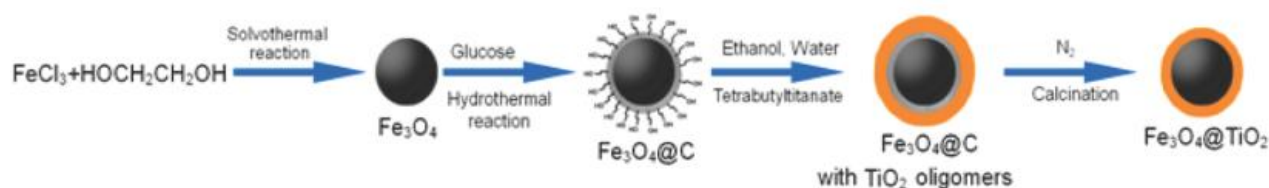


圖 2-11 先以葡萄糖作改質，而後將二氧化鈦包覆²²。

此方法是利用加入中間物作改質，此中間物可以提供二氧化鈦吸附，且最後可以去除。除了藉由添加中間物合成核殼結構外，另還有一門技術也相當熱門—「原子層沉積技術（Atomic Layer Deposition, ALD）²³」。

原子層沉積製程是化學氣相沉積技術(chemical vapor deposition, CVD)的一支，近年來由於奈米元件的製程需求，ALD 逐漸受到產學界重視，而有越來越多研究投入。ALD 係利用前驅物氣體與基板表面所產生的自我侷限（self-

limiting) 交互反應，當反應氣體與基板表面形成單層化學吸附後，反應氣體不再與表面反應，所以成長厚度可控制在 Å 等級。由於 ALD 反應只在表面產生，所以只要有足夠的反應物劑量通入系統，使表面達到自我侷限，其厚度應當一致，因此 ALD 的大面積均勻性較 CVD 佳。其反應式如下圖所示：

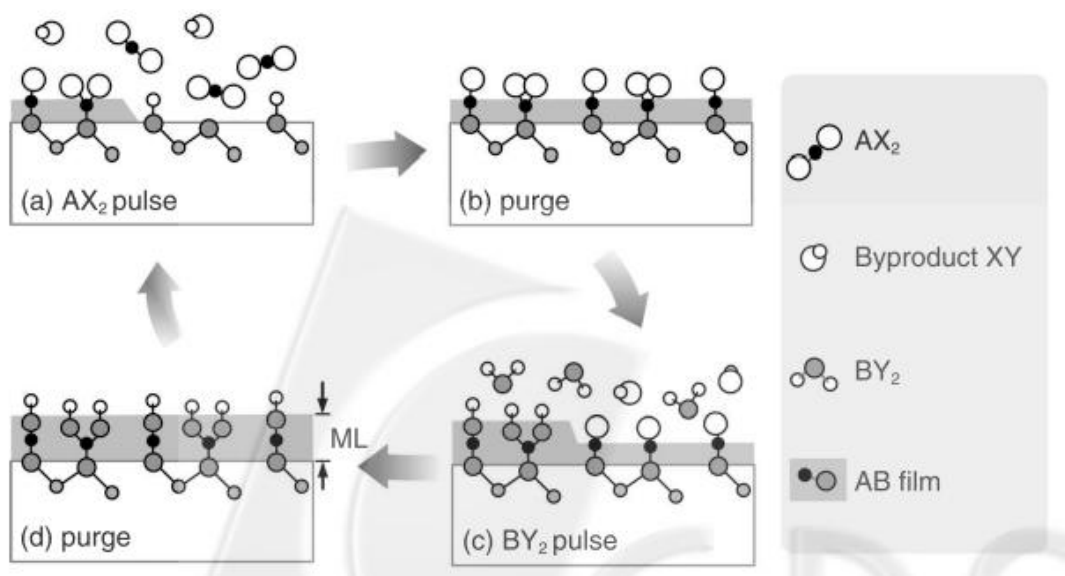


圖 2-12 ALD 流程圖²³。

$AX_{2(g)}$ 會與基板形成單層的中間產物 $AX^*_{(s)}$ (圖 2-12(a))，待表面完全覆蓋 $AX^*_{(s)}$ ，則 $AX_{2(g)}$ 不再與基板反應 (圖 2-12(b))，此步驟稱為 AX_2 pulse，接著以沖洗方式將未反應的 $AX_{2(g)}$ 與副產物 $XY_{(g)}$ 移除，再通入 $BY_{2(g)}$ 與表面中間產物 $AX^*_{(s)}$ 進行交互反應 (圖 2-12(c))，此步驟稱為 BY_2 pulse， $BY^*_{(s)}$ 完全覆蓋於表面後，則形成單層 (monolayer, ML) 薄膜 (圖 2-12(d))。該四個步驟稱為 ALD 的一個循環，重複進行 ALD 的循環 (即 $ABAB\cdots$) 即可成長所需薄膜。Lori E. Greene 等人曾經利用 ALD 技術製備出氧化鋅與二氧化鈦的核殼結構 (厚度約為 6 nm)²⁴。以 ALD 法製備核殼結構的還有 Matt Law²⁵

等例子。

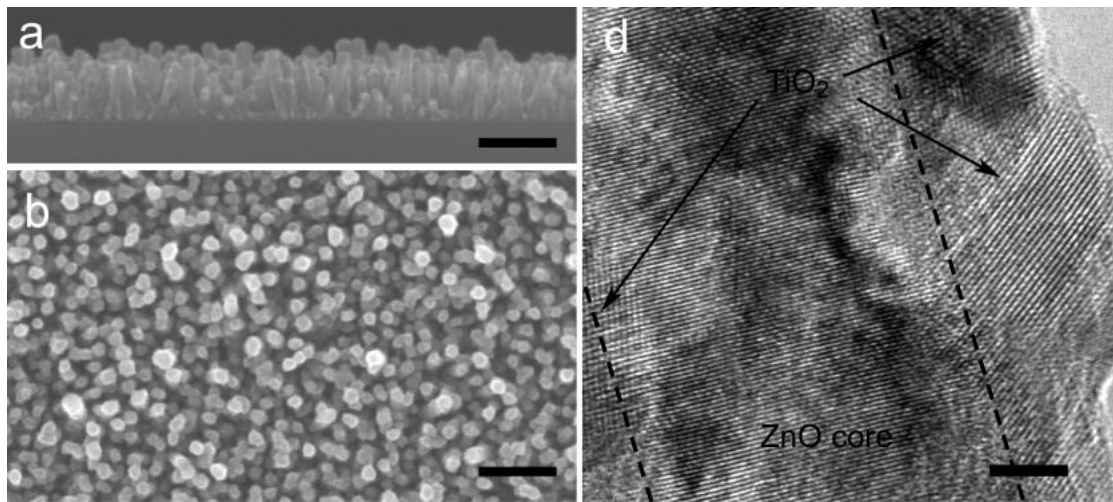


圖 2-13 Lori E. Greene 以 ALD 技術合成的 ZnO@TiO_2 奈米柱。(a) 核殼橫剖面 SEM 圖像，(b) 俯視圖像，(c) HRTEM 圖像，可看出氧化鋅與二氧化鈦晶格排列。²⁴

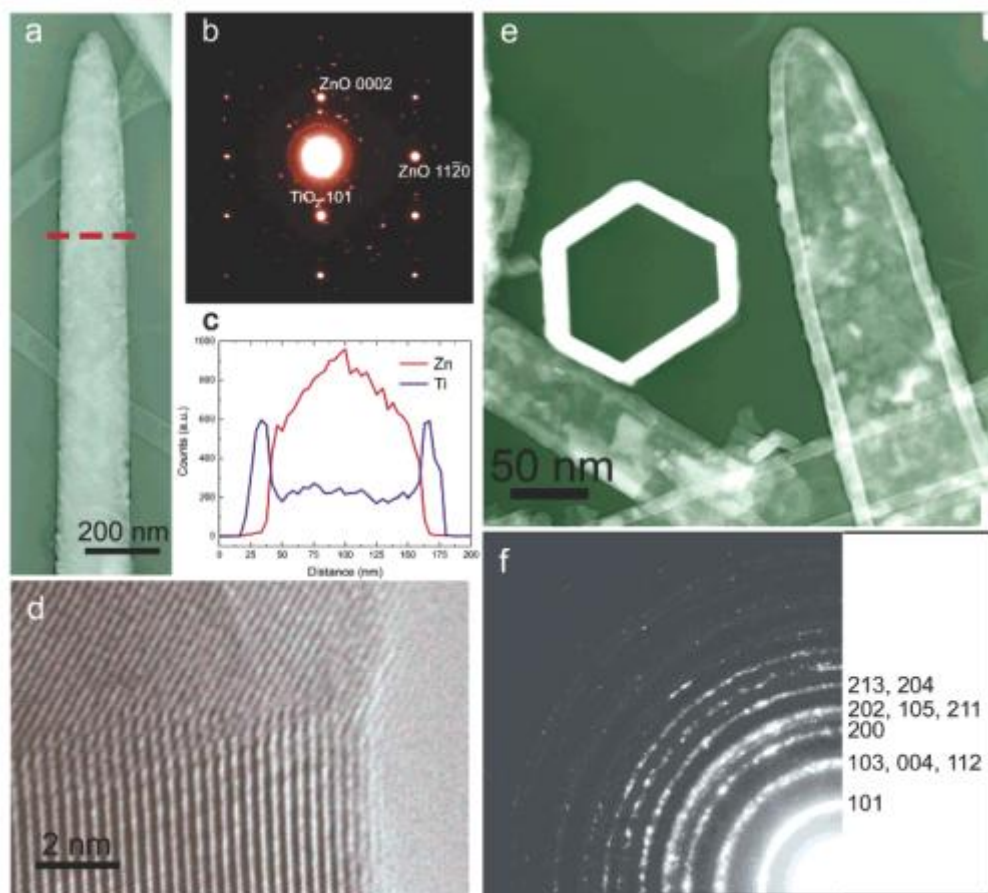


圖 2-14 Matt Law 等人以 ALD 製備而得的 ZnO@TiO_2 奈米柱。(a) 奈米柱 SEM 圖像，(b)

電子繞射圖，(c) EDS 線性掃描元素成分，(d) HRTEM 觀察核殼奈米柱，(e) 將 ZnO 除去後僅留下 TiO₂ 殼層之 Negative TEM 圖像，(f) 銳鈦礦的電子繞射圖。²⁵

另一種合成氧化鋅－二氧化鈦核殼結構的方法是利用溼式化學品合成而得的方法－「溼式化學合成法」。合成核殼結構的原理是利用介面電位 (Zeta potential) 在不同酸鹼度 (pH) 的差異下，其表面所帶的電荷會有所不同。氧化鋅與二氧化鈦的介面電位不同，當 pH 值在 9.7 左右，氧化鋅的介面電位為 0，小於 9.7 表面會帶正電荷，大於 9.7 則會帶負電荷；而二氧化鈦在這些範圍則是帶負電荷。我們的起始反應物為氧化鋅奈米粒子以及奈米線，只要將 pH 控制在小於 9.7 即可讓表面帶正電，藉此吸引帶負電的鈦錯合離子至氧化鋅表面，且開始進行聚合反應，最後成為二氧化鈦殼層。

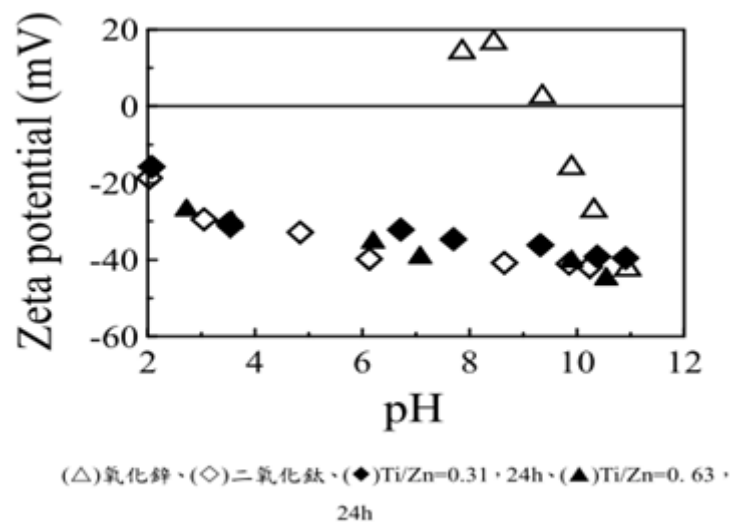


圖 2-15 氧化鋅與二氧化鈦的介面電位²⁶。

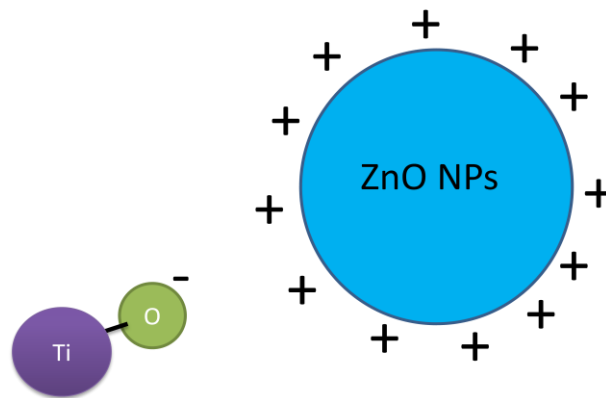


圖 2-16 利用氧化鋅表面之正電吸引鈦錯合離子之負電。

須注意是氧化鋅不耐酸的特性，如表 2-1 所示，它的酸鹼忍耐範圍為 $\text{pH} = 5.5 \sim 14$ 。超過這範圍氧化鋅結構皆會被溶液侵蝕。

表 2-1 氧化鋅可忍受的 pH 範圍²⁶

pH	resultant
5.1	2.5 min colorless, 8 min eroded completely
7.3	invariant
9.1	invariant
12.3	invariant
13.3	invariant
14.3	eroded completely

2-5 太陽能電池

2-5-1 光電效應

光電(Photoelectric)效應是在 1887 年由 Heinrich Hertz 實驗發現的。而在 1905 年，愛因斯坦使用光子(Photon)的概念，在理論上予以成功的解釋。光電效應一般而言是描述光子射到金屬表面，金屬內的電子吸收足夠的光子能量，離開金屬，成為真空中的自由電子。在實驗設置上的，通常是用二個金屬和一個電壓電源連接，照光的金屬當陰極放射器(Cathode emitter)，不照光的金屬當陽極接收器(Anode collector)，外加電壓讓照光後逃離金屬束縛的電子從陰極往陽極移動，形成光電流 (Photocurrent)。

按照理論，金屬適合製備成太陽能電池，有光照的金屬，其電子吸收光子的能量，從費米能下的低能階提昇至費米能上的高能階，如果光子能量大於功函數，電子就會提昇至真空能階，成為真空中的自由電子。但利用金屬的光電效應製備太陽電池的最大物理限制，乃在於一般金屬的功函數大部分在 3 至 5eV 之間，因此只有能量是紫外線以上的光子才能被吸收並產生光電流，而太陽光紫外線以上的輻射只占整體的很小部分。亦即金屬光電效應的太陽電池，其最大光—電轉換效率經過實驗測試的結果，只有約 0.001%。因此利用金屬的光電效應製作太陽電池，其輸出電流甚微小，且輸出電壓也不大，故輸出的電功率是沒辦法作實際應用的。

2-5-2 光伏特效應與光化學反應

光伏特效應的定義為，任何器件只要能轉換入射光子的能量而直接產生輸出電壓，就可稱為光伏特效應 (Photovoltaic effect)。光伏特效應一般而言是指光子射到半導體金屬 $p-n$ 後， $p-n$ 的二端電極，產生可輸出功率的電壓伏特值。過程包括光子射到半導體內產生電子-電洞對，電子和電洞因半導體 $p-n$ 接面(Junction)形成的內建電場作用而分離，電子和電洞往相反的方向各自傳輸至二端電極輸出（如圖 2-17）。

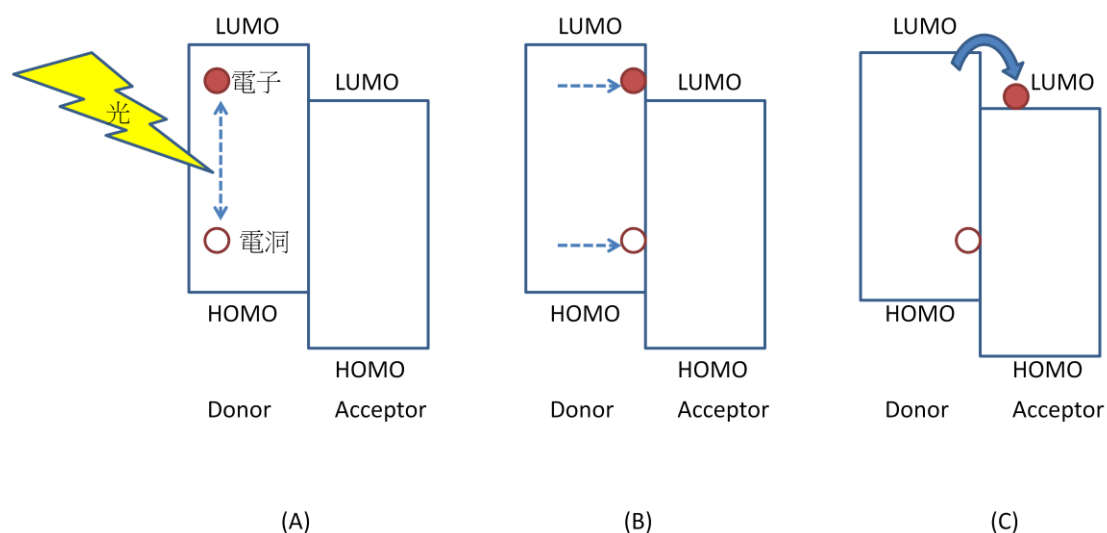


圖 2-17 光伏特效應。(A)照光後生成電子-電洞對，(B)電子-電洞擴

散至介面，(C)電子轉移至受體半導體金屬。

而在染料敏化太陽能電池中，染料在整個發電系統裡也是擔任產生電子-電洞對的角色，與半導體金屬的差異只在於染料的電洞不會經由擴散移動，只有電子部分會傳導。此外染料中電子的補充則藉由電解液行氧化還原反應提供，因此染料敏化太陽能電池的原理比較屬

於光化學反應 (Photochemical reaction)。

2-5-3 太陽能電池效率之重要參數與公式

太陽能電池之電流與電壓的關係，可用下列公式表示：

$$I = I_s(e^{V/V_T} - 1) \quad (\text{公式 2-7})$$

I 代表電流， V 代表電壓， I_s 是飽和電流(saturation current)。式子裡的 V_T 又可寫成：

$$V_T \equiv k_B T / q_0 \quad (\text{公式 2-8})$$

其中 k_B 代表 Boltzmann 常數， q_0 是單位電量， T 為絕對溫度(Kelvins)。在固定的溫度下， V_T 可視為一定值。實際上，經過太陽光照射後會產生光電流，所以必須再扣掉一個負向電流值 I_L ，因此改寫成下列式子：

$$I = I_s(e^{V/V_T} - 1) - I_L \quad (\text{公式 2-9})$$

當短路使得電壓 V 為 0 的時候， $I = -I_L$ ，此時的電流即為入射光產生的光電流，又稱為短路電流 (Short-circuit current, I_{SC})。太陽電池開路時，也就是 $I=0$ ，其開路電壓(Open-circuit voltage, V_{oc})則可以表達為下式：

$$V_{oc} = V_T \ln\left(\frac{I_L}{I_s} + 1\right) \quad (\text{公式 2-10})$$

電池效率可以藉由太陽光源模擬器搭配 I - V 特性分析測試儀量測，

藉由測得的數值經計算而得。測量後得到的基本圖譜如圖 2- 18，為一條電壓相對於電流之曲線。

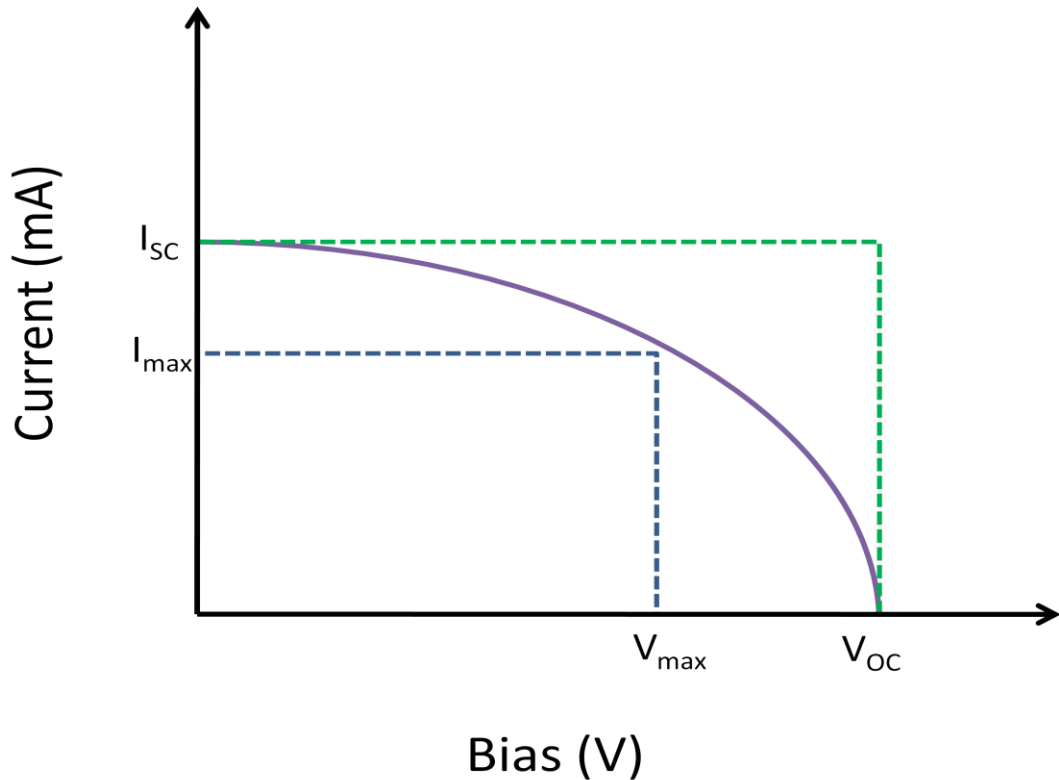


圖 2- 18 電流－電壓曲線圖。

一般而言，光轉換電的效率可以描述成入射光提供的功率 (P_{in}) 與產生出的最大功率 (P_{max}) 的比值，如公式 2-11：

$$efficiency(\eta) = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (\text{公式 2- 11})$$

實際上，太陽電池的電流-電壓關係並沒有百分之百符合上述的理論描述，這是因為光伏特元件本身存在所謂的串聯電阻 (Series resistance, R_s) 和分流電阻 (Shunt resistance, R_{sh})。當電流由正極導出後，會受到串聯電阻及分流電阻的影響而減弱，如圖 2- 19。

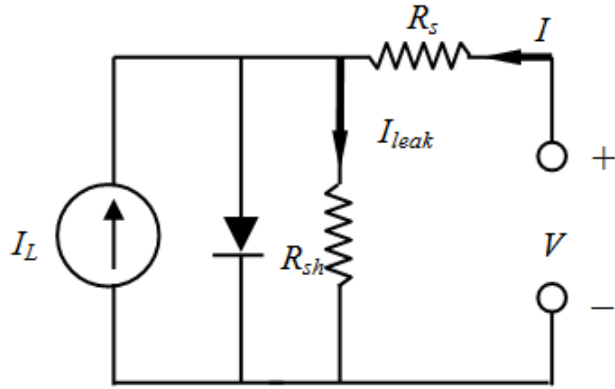


圖 2-19 串聯電阻與分流電阻示意圖。²⁷

通常，分流電阻用以定義太陽電池之漏電流(Leakage current)大小，也就是 $R_{sh} \equiv V/I_{leak}$ 。分流電阻越大，就表示漏電流越小。如果考慮串聯電阻 R_s 和分流電阻 R_{sh} ，太陽電池的電流-電壓關係則可寫成下列式子：

$$I = I_s [e^{(V-IR_s)/V_T} - 1] + \frac{V-IR_s}{R_{sh}} - I_L \quad (\text{公式 2-12})$$

以上式得知，沒有串聯電阻，且分流電阻無窮大時，填充係數最大。這兩種電池內部的電阻影響可以由一個參數概括—填充因子 (Fill Factor, FF)，其公式為輸出的最大功率除以通路電壓與短路電流的乘積值求得，公式如下：

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (\text{公式 2-13})$$

如果在分流電阻越低且串聯電阻越高的情況下，則填充因子的值就會越趨近於 1。搭配三個電池效率中的重要參數 I_{SC} 、 V_{OC} 以及 FF ，效率的公式又可以改寫成公式 2-14：

$$efficiency(\eta) = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_{in}} \quad (\text{公式 2- 14})$$

2-5-4 染料

染料敏化太陽能電池中，主要是藉由染料吸收太陽光產生電子。所以好的染料必須具備的條件有：

1. 須與金屬氧化物有良好的鍵結，且不容易脫落。
2. 要高共軛（電子轉移）、高化學穩定性（不易分解）、高生命期（電子處於激發態時間）。
3. 對可見光有很好的吸收（吸收波長範圍要廣），以及高電子轉移效率。

一般的染料分為三種（如圖 2- 20）：第一類為鈦系有機金屬錯合物，這類染料有較強的可見光吸收能力、穩定性高且有優異的氧化還原性質，是目前性能最好的光敏化染料。第二類為卟啉（Porphyrin）型染料，由四個 pyrrole 環結合而成的高共軛體，金屬原子位於環中央，由於多種的金屬原子皆能和中心的氮原子形成配位，因此可獲得不同能級的染料分子，有利於光電轉換。第三類為天然染料，近幾年許多研究者開始探索自然界中染料的光敏活性，例如植物中的花青素也有不錯的光電性能。而天然染料的特點是成本低，因此亦具有相當的應用價值。

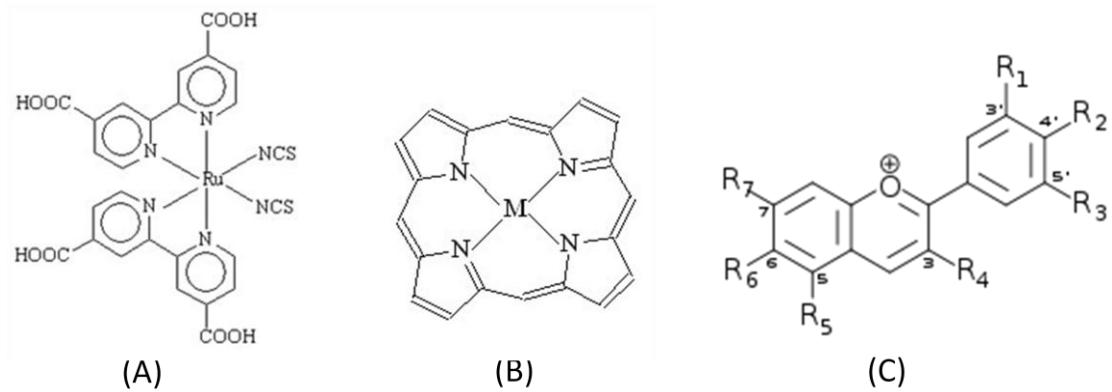


圖 2-20 三個類型的染料。(A) 鈦系有機金屬錯合物 (cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)dithiocyanato ruthenium (II), N3)，(B) 卟啉型染料 (Porphyrin)，(C) 天然染料 (花青素)。

鈦系有機金屬錯合物染料能夠經由 MLCT (Metal-to-Ligand Charge-Transfer) 電子轉移，將電子由配位基尚未鍵結的 π^* 軌域快速注入工作電極中。其優點為化學穩定性好、吸收光譜廣、電池效率及穩定性佳等。鈦系有機金屬錯合物的染料種類很多，又以 N719 染料 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-dicarboxylato)ruthenium(II)) 為最多人使用的染料之一，因其吸附在二氧化鈦上所測得的光電轉化效率 (Incident Photon Conversion Efficiency, ICPE) 等比其他染料高^{28,29}。表 2-2 為三種常見鈦系染料之比較，圖 2-21 為各染料結構。圖 2-22 為 N719 染料經過 UV-vis 光譜儀測量光吸收的波長範圍。

表 2-2 三種鈦系有機金屬錯合物之比較。^{28,29}

Dye	IPCE	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
N719	85%	17.73	846	0.75	11.18
N3	83%	18.2	720	0.73	10
Black dye	80%	20.53	720	0.704	10.4

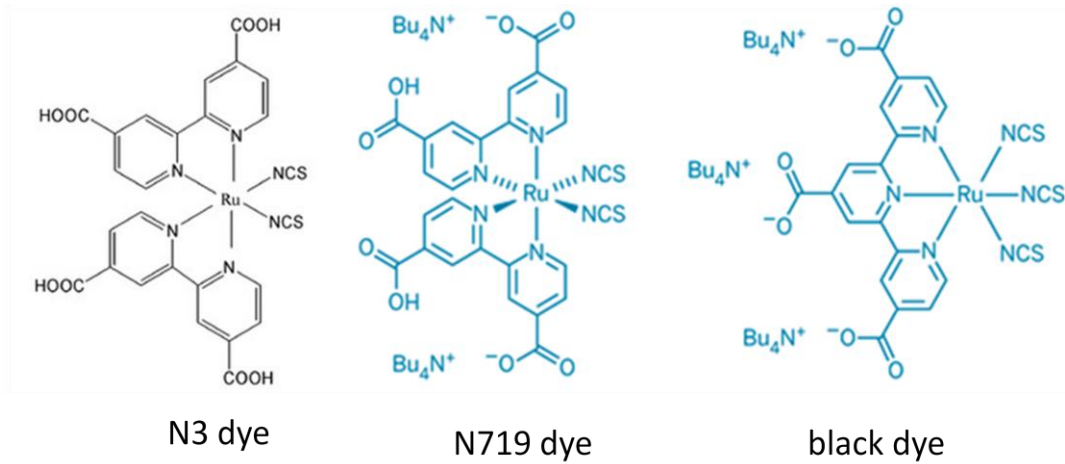


圖 2-21 三種常見鈦系染料。

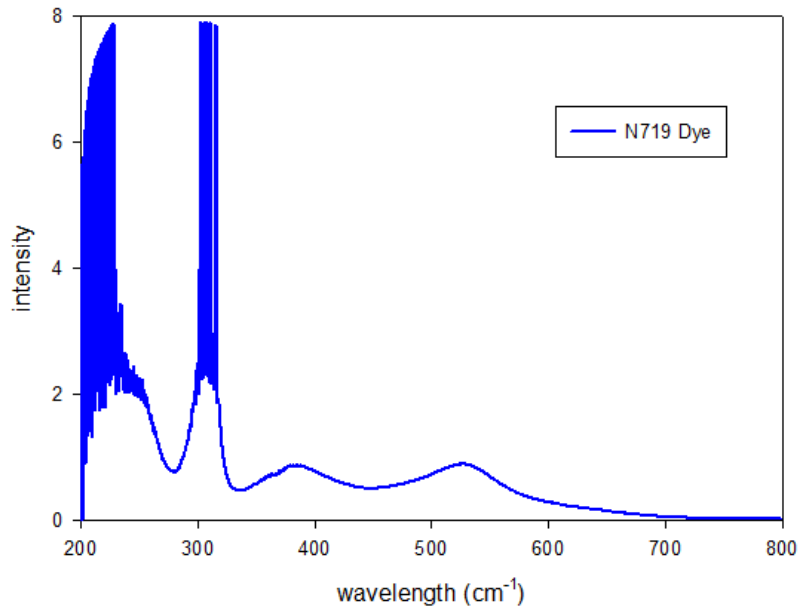


圖 2-22 N719 染料溶液經過 UV-vis 光譜證實在波長範圍為 200~700 cm⁻¹ 之間皆會吸收。

2-5-5 工作電極

一般染料敏化太陽能電池的工作電極，能與染料的能階互相匹配，如 ZnO、SnO₂、TiO₂ 等。染料為 N719 的條件下，Matt Law 等人²⁵將四氯化鈦以原子層沉積方式在 ZnO 奈米線的表面包覆一層二氧化鈦殼層，這種核殼結構隨晶相組成與厚度之不同，得到的效率也不同。簡單地說，在 TiO₂ 為銳鈦礦時，效率隨厚度增加而提升，直至 20 nm（圖 2-23(A)），最好效率約為 2.1 %；但如果 TiO₂ 為無晶相時，電池效率會隨厚度上升而下降（圖 2-23(B)），最好的效率為 1.25 %。無晶相 TiO₂ 殼層導致效率差的原因是，電子注入無晶相二氧化鈦的效率比銳鈦礦低^{30,31}，而且在無晶相的二氧化鈦中存在太多電子陷阱

(Electron traps)，電子會停留在陷阱裡，以至於電子傳導速率過慢。

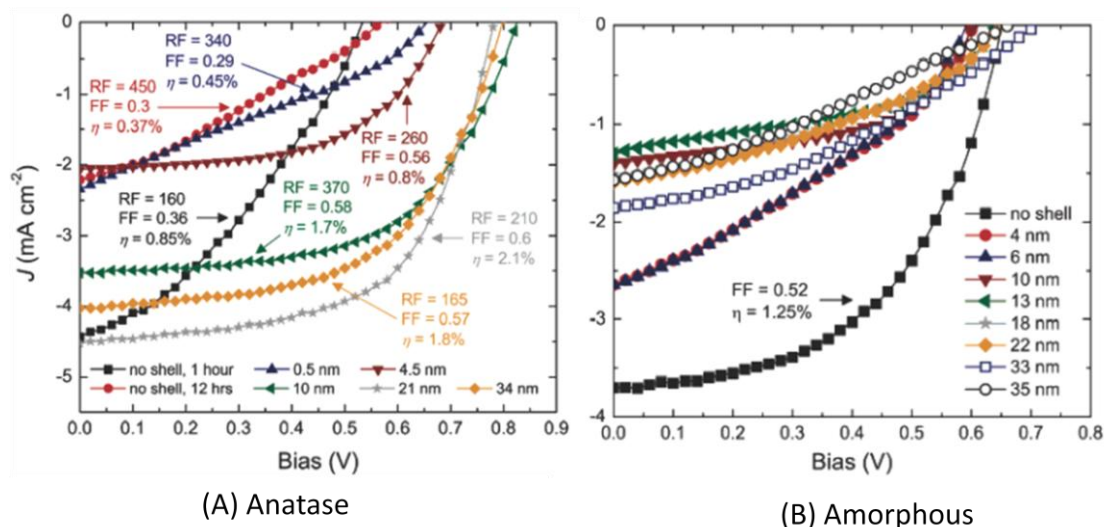


圖 2-23 ZnO@TiO₂ 之殼層晶相與厚度對效率的關係。(A)殼層為銳鈦礦相，有晶相的二氧化鈦殼層厚度以 21 nm 時效率最好，無殼層的效率最差（圖內的 RF 為粗糙因子，FF 為填充因子）；

(B)殼層為無晶相，效率與隨殼層越厚而降低。²⁵

2-6 研究動機及目的

太陽能電池漸漸能夠取代一般傳統的發電方法，不過效率較高的電池往往價格都較為昂貴，本研究著重在成本相對較低的染料敏化太陽能電池上，希望藉由改變電極的結構組成提高光電轉換效率。吸收特定波長範圍後的氧化鋅，會產生自由電子與電洞，自由電子可藉由傳導帶導出，形成電流。根據文獻，氧化鋅做成電池的效率並沒有二氧化鈦好，且氧化鋅有化學穩定性較差的性質，不耐酸鹼，對 N719 染料的吸附力也沒有二氧化鈦高。所以本研究也希望可以將二氧化鈦

以溼式化學合成法包覆在氧化鋅的表面，藉此可以達到下列幾項目的：

1. 為了降低太陽能電池的成本，希望是以一個簡單、且在一般室溫、壓力下就能夠合成的方法得到產物。
2. 二氧化鈦殼層能夠保護氧化鋅不易受到環境的影響而改變（例如電解液）。
3. 染料的吸附量與效率關係成正比關係，又由於鈦吡啶的複合物對二氧化鈦的吸附力會比氧化鋅好，於是以二氧化鈦提升吸附染料的量。
4. 兩種不同的半導體結構。由於氧化鋅與二氧化鈦之間會有一個介面存在，希望可以藉由此介面達到延長電子停留在激發態（Excited state）的時間，亦即減少電子再結合（Recombine）的機率，藉此提高光轉換電的效率。

第三章 實驗流程及儀器原理

本實驗對敏化染料太陽能電池中的半導體電極組成作探討，一共分為二氧化鈦奈米粒子，氧化鋅奈米線，氧化鋅@二氧化鈦之奈米線及奈米粒子四類。藥品清單列於 3-1 節，合成步驟與製備電池的流程於 3-2 節介紹。

3-1 實驗藥品及材料

藥品名稱	廠牌	規格
四氯化鈦 (Titanium tetrachloride)	Fluka	$\geq 98\%$
四異丙氧基鈦 (Titanium(IV) isopropoxide)	Alfa Aesar	97+ %
P25	利眾化工	尺寸平均約為 20 nm
鋅球 (Zn)	偉斯企業	純 Zn
氧化鋅奈米粉體 (ZnO)	友和	尺寸平均約為 20 nm
Ruthenium 535-bis TBA (N719)	友和	
聚乙二醇辛基苯基醚 (Triton X-100)	Sigma	
乙醯丙酮 (acetylacetonate, acac)	Alfa Aesar	99 %

氨水 (Ammonia)	Merck	28 %
醋酸 (Acetic acid)	Sigma	99.8 %
無水乙醇 (Ethenol)	Merck	99.9 %
乙醇 (Ethenol)	景明化工	95 %
丙酮 (Acetone)	景明化工	95+ %
鹽酸 (HCl)	Merck	37 %
異丙醇 (Isopropanol)	Merck	≥ 99.5 %
碘化鉀 (KI)	景明化工	
FTO 導電玻璃 (F-doped tin oxide)	宥達興業	厚度為 2.2 mm，可見光透光率大於 90 %，ohm per square = 8±5% Ω
Scotch Tap	美國 3M	38 microns
去離子水 (Deionized water)	Millipore Milli-Q	比抗阻值為 18.2M Ω · cm

3-2 實驗流程

3-2-1 合成二氧化鈦奈米粒子

先將 1.50 ml TiCl_4 加到 125.0 ml 乙醇水溶液內，攪拌直至混合均勻且溶液變為透明後，接著逐步添加氨水，添加後溶液便混濁，將 pH 值調至 7.0~8.0 之間停止添加，開始抽氣過濾並以去離子水將氨水洗出。過濾完後以 60.0 °C 烘乾除水、第一次研磨，再由 400 °C 高溫鍛燒，最後經過第二次研磨後得到 TiO_2 NPs。

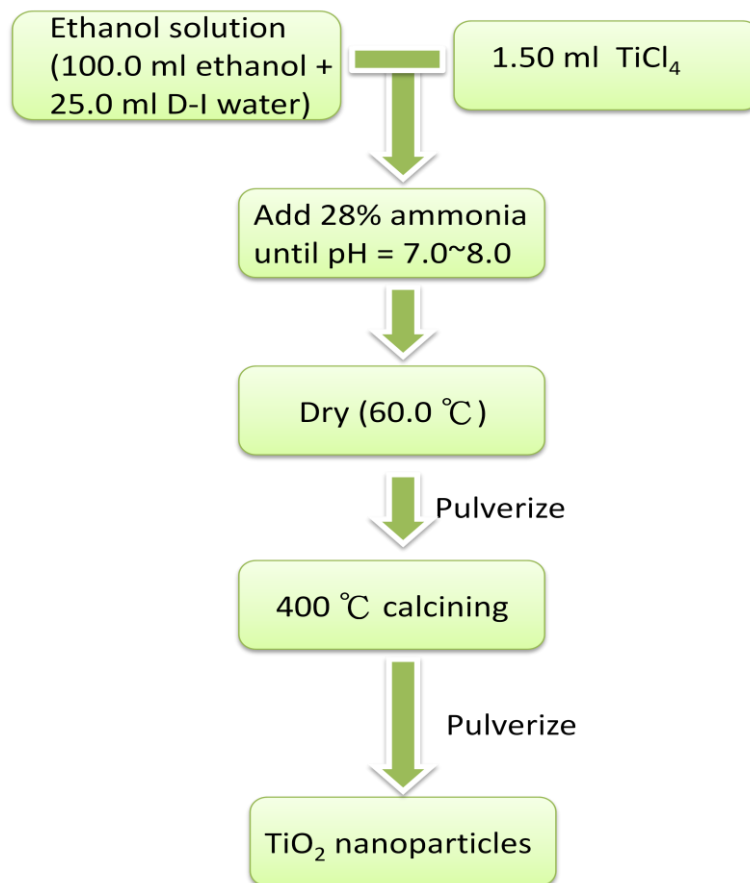


圖 3-1 二氧化鈦奈米粒子合成之流程圖。

3-2-2 FTO 玻璃基板前處理

FTO 玻璃基板的前處理分別浸泡四瓶溶液，分別為 (1)乙醇與水的混合溶液、(2)乙醇、(3)丙酮、(4)異丙醇。每個步驟都以超音波震盪三十分鐘，最後將乾淨基板保存在異丙醇裡。乙醇與水主要用以清除塵埃，丙酮目的是要清除油脂或指紋等油性物質，異丙醇主要是要清除殘留的丙酮及其他物質。

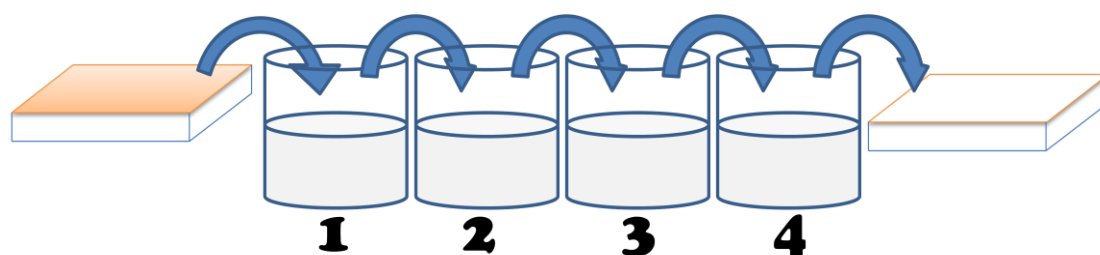


圖 3-2 基板前處理，(1)乙醇跟水的混合溶液、(2)乙醇、(3)丙酮、(4)異丙醇。

3-2-3 氧化鋅奈米線之製備

將鋅球放置化學氣相沉積儀的石英管管口，於鋅球五公分處置入 FTO 導電基板。以 500 °C 高溫使鋅氣化並與氧結合形成 ZnO，最後沉積至基板表面形成奈米線。此部分樣品命名為 ZnO NWs，由東海大學物理系奈米光電實驗室提供。

3-2-4 氧化鋅@二氧化鈦之奈米線與奈米粒子之製備

◆ ZnO@TiO₂ core-shell NWs

以四異丙氧基鈦 Ti(OC₃H₇)₄ 為鈦源，將化學氣相沉積法所製備而得的氧化鋅奈米線基板置入純乙醇溶液中，因為鈦的錯合離子接觸到水後非常容易行水解縮合反應而自行成核。因此合成以批次添加方式將 1.0×10⁻² M 的醋酸水溶液添加到母液裡，每半小時一次，每次添加 0.200 mL，共 1.00 mL。添加過程不斷攪拌。五小時後終止反應，並以無水酒精沖洗殘留液。反應末的 pH 值約為 6.25。

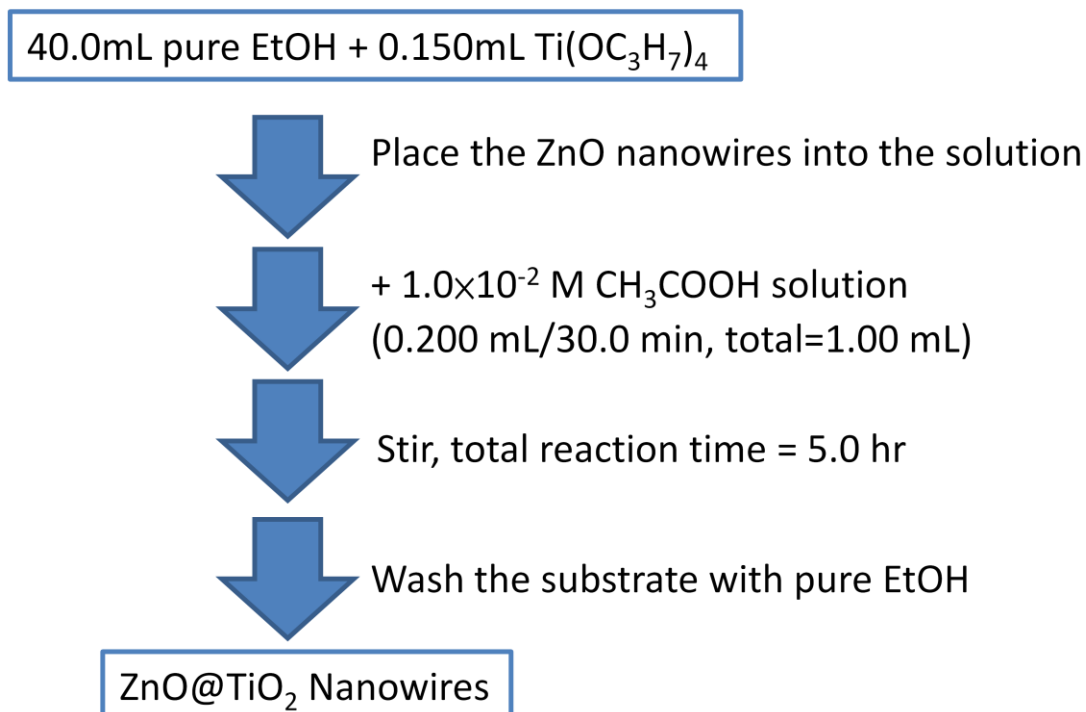


圖 3-3 合成 ZnO@TiO₂ core-shell NWs 的流程圖。

◆ ZnO@TiO₂ core-shell NPs

與前步驟雷同，差別在於起始物由氧化鋅奈米絲的基板改為 0.050 g 的氧化鋅奈米粒子(友和)。此部分的合成亦須注意批次添加過程，添加反應劑的速率，以防止 TiO₂ 自行成核。反應終止後的 pH 值也約為 6.25 左右。

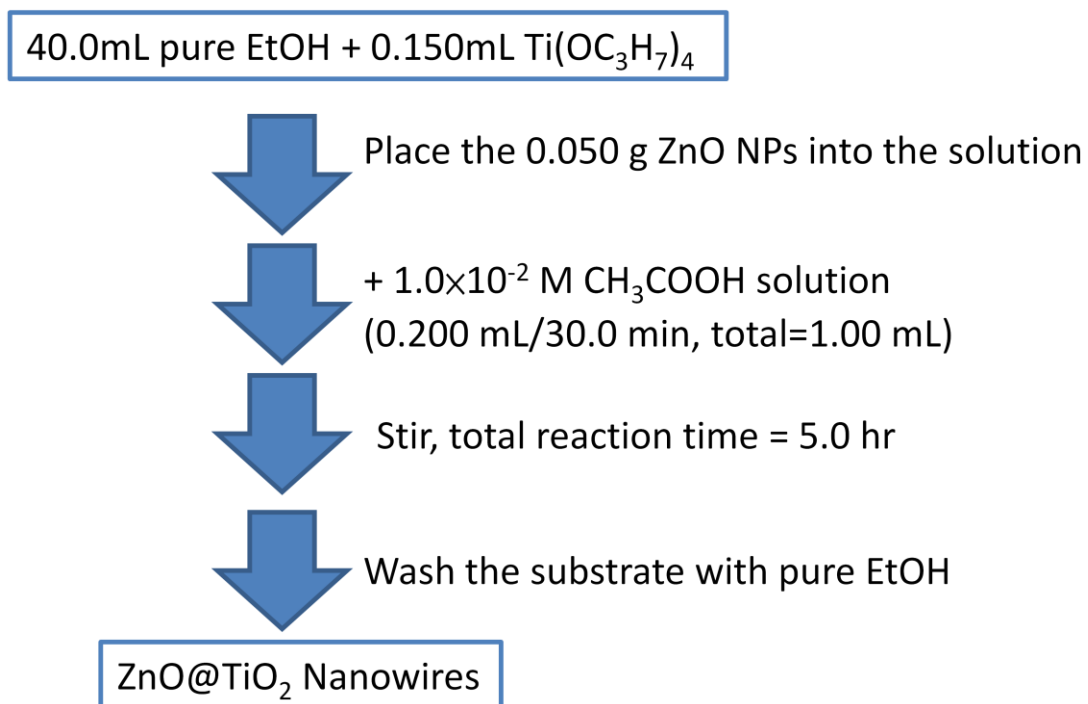


圖 3-4 合成氧化鋅-二氧化鈦核殼奈米粒子的流程圖。

3-2-5 太陽能電池的製備

奈米粒子並非一開始就直接長在導電玻璃基板上，因此在將樣品製備成薄膜前，須先將 P25、二氧化鈦以及氧化鋅@二氧化鈦奈米粒子製備成漿糊態，方法為每 1.50 g 的奈米粒子加入 2.50 ml 的去離子

水、0.050 ml 乙醯丙酮與 0.0250 ml 的 Triton X-100，並持續攪拌 12 個小時。再經由超音波震盪除氣。乙醯丙酮是一種螯合劑，它可以分散金屬奈米粒子；Triton X-100 則可以提高溶液的黏稠度。

將樣品製備成薄膜的方法為：先以 Scotch 膠帶黏在基板四周，留下中心的工作區域（約 1.6 cm^2 ），接著以旋轉塗佈（Spin-coating）的方式佈上一層樣品。靜置十分鐘，將膠帶撕去並放入高溫爐內燒結（Sinter）。燒結後的基板即為半導體薄膜電極。

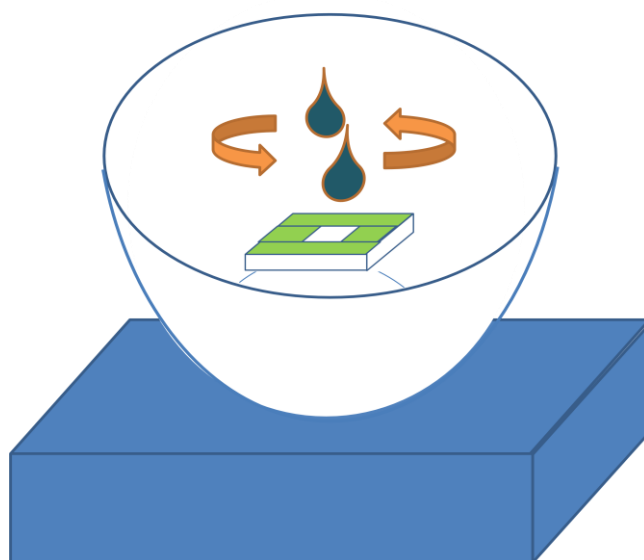


圖 3-5 旋轉塗佈示意圖。

將燒結完基板製作成太陽能電池前，需先浸泡在 N719 染料乙醇溶液裡 12 小時，使染料能夠完全吸附在薄膜表面。浸泡後取出，薄膜顏色會由原先的白色變為深紅色，最後再用乙醇將殘留的染料沖洗掉。圖為基板浸泡染料溶液的示意圖。

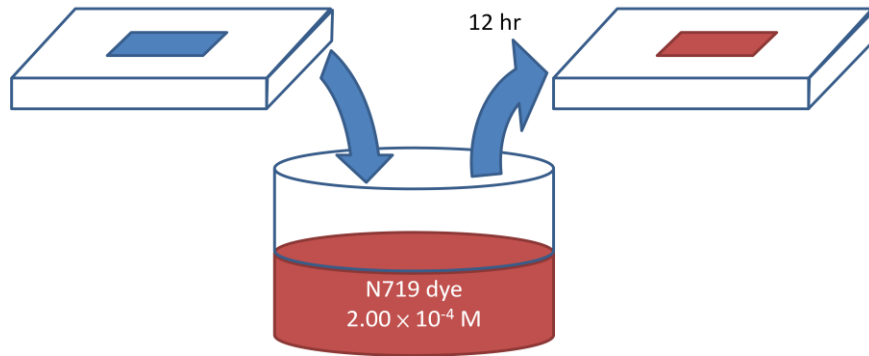


圖 3-6 基板浸泡於染料中 12 小時。

一顆可以測量的染料敏化太陽能電池其組成分別含有：樣品的導電玻璃基板、中空塑膠膜（厚度為 0.150 mm）、鍍有 Pt 金屬膜的導電玻璃基板。先將此三片以長尾夾夾緊後，用針筒將電解液注入塑膠膜內，過程中不得有任何氣泡產生。

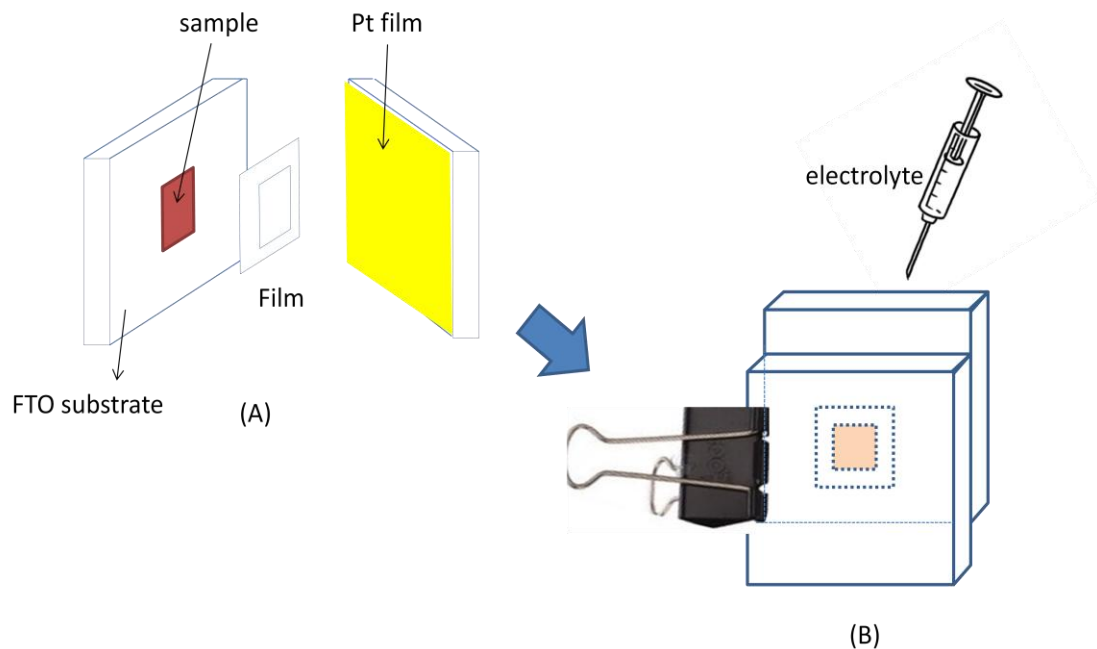


圖 3-7 太陽能電池的組裝示意圖。(A) 塗有半導體薄膜的 FTO 玻璃基板與白金薄膜基板，中間夾有一片塑膠膜。(B) 夾緊後開始注入電解液。

3-3 實驗儀器原理

3-3-1 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)^{32,33}

電子顯微鏡主要是利用高加速電壓之入射電子束打擊在試片後，產生相關二次訊號以分析各種特性，一般的二次訊號包括直射電子、散射電子、二次電子、背向散射電子、Auger 電子及 X 射線等。主要構造是由電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸 (Beam Size) 後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像。

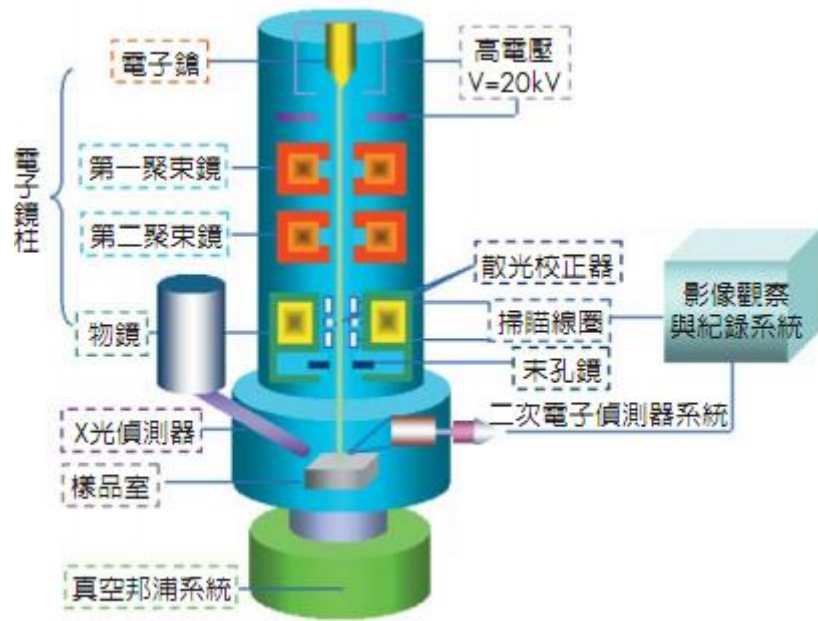


圖 3-8 SEM 元件示意圖³³。

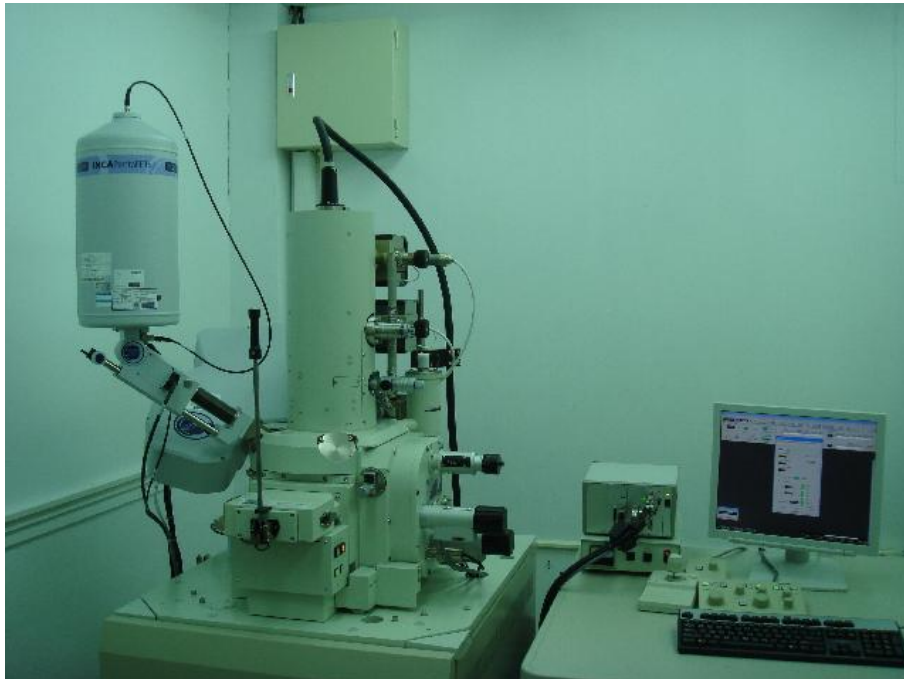


圖 3-9 掃描式電子顯微鏡外觀（東海大學化材系）。

將樣品製備在導電玻璃基板，再將基板以碳膠黏在樣品台上，經過掃描式電子顯微鏡的鑑定，可以分析樣品表面之形貌。例如 ZnO 奈米線外部的表徵、長度、大小及線與線的密集程度等。

儀器型號：東海大學共同貴重儀器中心 (JEOL JSM-6500F)

3-3-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM) ³²

由於電子是帶電荷的粒子，所以電子在空間中的移動路徑會受電場的影響而偏折。根據這個特性，可以使用電磁場偏折電子束，並得到如同光在凸透鏡中的移動路徑，換言之，作用等同於凸透鏡的電磁透鏡。此外，由於電子束偏折的路徑受到電磁場強度的控制，所以經由改變電磁透鏡的強度，以調整透鏡的焦距。

除了使用電磁透鏡外，TEM 與傳統光學顯微鏡的基本架構是非常類似的，如圖 3- 10 所示。在傳統光學顯微鏡中，來自光源的光經過聚焦鏡(condenser lens)聚焦，並在樣品上提供適當的照明條件，穿透樣品的光經過物鏡(objective lens)放大後，其影像再經過投影鏡(projection lens)放大，在偵測器上成像。

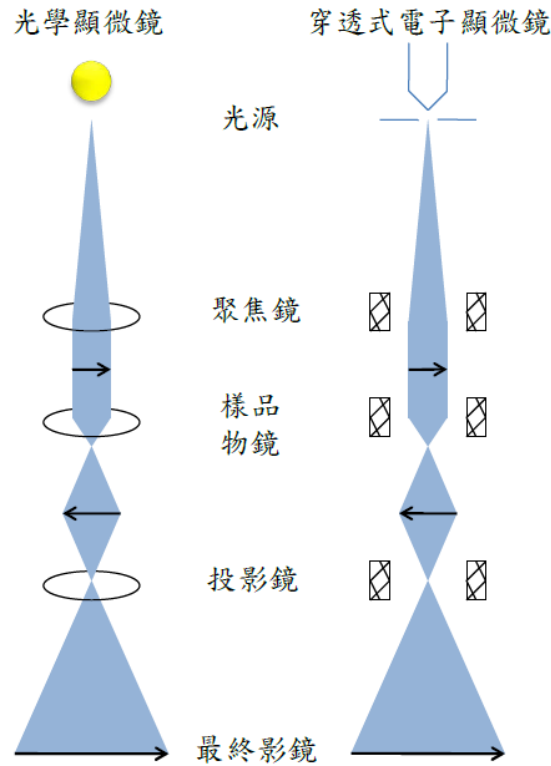


圖 3-10 穿透式電子顯微鏡與光學顯微鏡架構之比較³²。

穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力及高解析度，已成為材料科學研究上極有效的工具之一。根據電子與物質作用所產生的訊號，穿透式電子顯微鏡分析主要偵測的資料可分為三種：（1）擷取穿透物質的直射電子(Transmitted Electron) 或彈性散射電子 (Elastic Scattering Electron) 成像；（2）作成電子繞射圖樣 (Diffraction Pattern, DP)，用以作微細組織和晶體結構的研究；（3）搭配 X-光能譜分析儀 (EDS) 或電子能量散失分析儀 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) 進行化學成份分析。較詳細的構造如下圖：

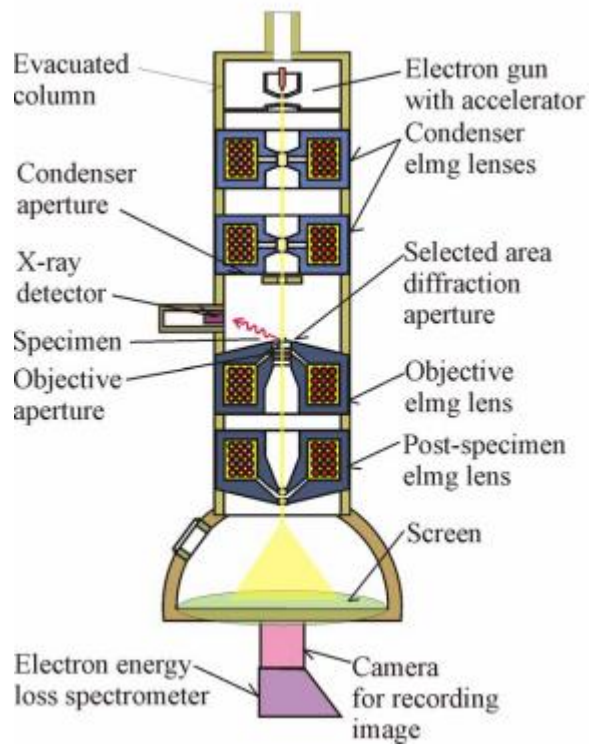


圖 3-11 穿透式電子顯微鏡基本構造。

主要是由電子槍(Electron Gun)、聚光透鏡(Condenser)、聚束光欄(Condenser Aperture)、物鏡(Objective Lens)、中間透鏡(Intermediate Lens)、螢幕(Screen)、相機(Camera)等組成。



圖 3-12 高解析度的電子顯微鏡外觀（東海大學）。

將待測樣品分散在酒精溶液中，並滴在銅網上自然乾燥，藉由穿透式電子顯微鏡的觀測可以得知樣品的形狀、粒子大小及分散度，進一步地可藉由電子密度不同所造成影像明暗對比，判斷是否有核殼結構；高解析度穿透式電子顯微鏡，則可用以判斷晶格成長方向，對樣品的為何種物質做初步的分析。晶格間距統計藉由 Gatan Digital Micrograph 軟體分析。

儀器型號：中興大學國科會貴重儀器（穿透式電子顯微鏡 JEOL JEM-1200），東海大學共同貴重儀器中心（高解析度電子顯微鏡 JEOL JEM-2100）

3-3-3 能量散佈分析儀（Energy Dispersive System, EDS）^{32,34}

能量散佈分析儀主要是由擴散鋰原子的矽晶接收器（Lithium Drifted Si p-i-n diode, Si(Li)）為核心的固態偵測器，其中鋰是為了中和矽晶接收器中可能存在的其它雜質，減少電子電洞對再結合中心使得偵測的效率準確，由於此種偵測器必須要在低溫下操作，傳統機型係利用液態氮冷卻之，現在已推出以冷凍幫浦冷卻的機型。被電子束激發而放射出 X 光穿過薄的鈹窗(Beryllium Window, Be)或超薄的高分子膜窗甚至是無窗型的偵測器中，激發矽晶接收器產生電子電洞對，再轉換成電流，經放大器(Amplifier)及脈衝處理器(Pulse Processor)的處理後，送至能量數位轉化器(Energy-to-Digital Converter)處理由多頻

道分析儀 (Multi-channel Analyzer, MCA) 將 X 光能量信號存入其對應之頻道位置。

偵測特性 X 光的分析方法，能量散佈分析儀相的優點有：

- (1)快速並可同時偵測不同能量的 X 光能譜，
- (2)使用之一次電子束電流較低可得較佳的空間解析度(Spatial Resolution)，且較不會損傷試片表面，
- (3)接收訊號的角度(Solid Angle)大，
- (4)儀器之設計較為簡單，
- (5)操作簡易，不需作對準 (Alignment)及聚焦(Focusing)等。

而主要缺點則有：

- (1)能量解析度差，
- (2)對輕元素的偵測能力差，
- (3)偵測極限差($> 0.1\%$)，
- (4)定量能力較差。

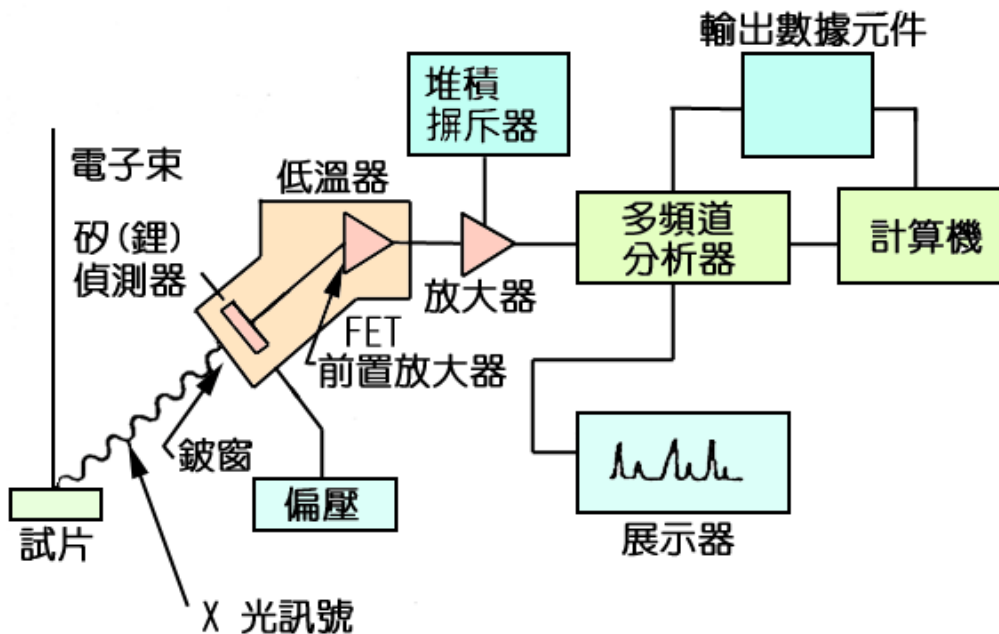


圖 3-13 EDS 元件構造圖³⁴。

由於 XRD 無法分析無晶相結構，因此以 EDS 於本研究中取代 XRD 分析或確認無晶相樣品之元素。樣品分別至逢甲大學貴重儀器中心(型號 HITACHI S4800)與長庚大學貴重儀器中心(型號 HORIBA EX-250) 測量。樣品的前置與 SEM 相同。

3-3-4 拉曼光譜分析儀 (Raman Spectroscopy)

拉曼光譜學是用以研究晶格及分子的振動模式、旋轉模式等的一種分光技術。拉曼散射為一非彈性散射，通常以可見光、近紅外光或者在近紫外光範圍附近的波長做激發的雷射光範圍。1928 年發現了拉曼，那時開始研究報告很多，不過光譜太弱，測定困難。自發性的拉曼散射是非常微弱的，並且很難分開強度相對於拉曼散射 (Raman scattering) 高的雷利散射 (Rayleigh scattering)，使得得到的光譜訊號很微弱，導致測定困難。拉曼分光儀以往利用多個光柵達到高度的分光，勉強去除雷射光，而可得到能量的微小差異。而後，光電倍增管成為拉曼散射訊號的偵測計，但其需要較久的時間才能得到結果。如今已發展到可用帶阻濾波器(notch filters)有效的去除雷射光，此外傅立葉轉換光譜儀和電荷耦合元件(CCD)偵測計的進步，使得拉曼光譜逐漸普遍。

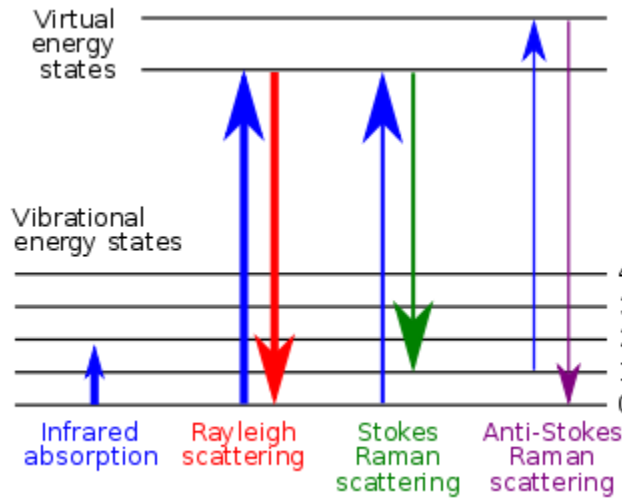


圖 3-14 能階圖展表示出不同的能階相對應的拉曼訊號。

當光束照射到一個分子或是晶體時，光子會與分子碰撞，因此動量會改變，能量也有可能進行交換。前者改變了光的行徑路徑；後者改變光子的能量，導致波長提高或降低。此現象就稱為拉曼散射（如圖 3-15）。如果只有動量改變，能量卻沒有交換的情況下，稱為雷利散射（如圖 3-14 能階圖展表示出不同的能階相對應的拉曼訊號。）

35。

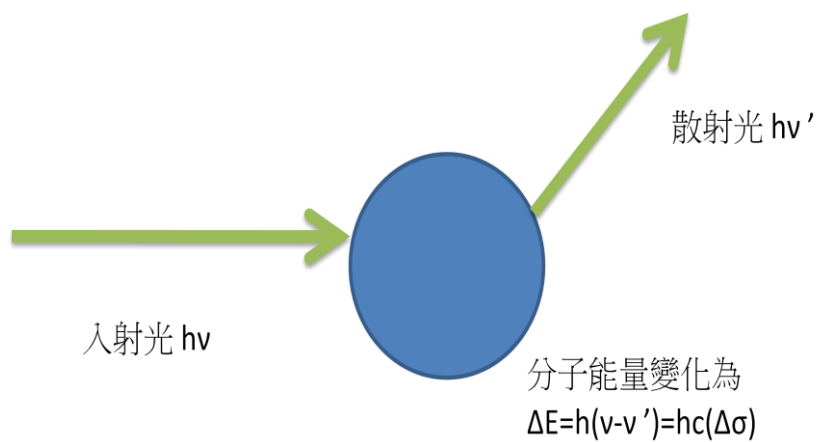


圖 3-15 拉曼散射的機制。

拉曼散射光譜只是測量光子能量的改變，也就是分子的能階差，以波數(wave number, σ)的改變表示，即為拉曼位移(Raman shift, $\Delta\sigma$)。拉曼位移與能量差的關係可以表示成下列公式：

$$\Delta\sigma = \sigma(\text{雷射光光子能量}) - \sigma'(\text{散射光光子能量}) = \Delta E / hc \quad (\text{公式 3-1})$$

此處的c指的是光速，h為普郎克常數(Planck constant, 6.626×10^{-34} J-s)。拉曼光譜的形成就是藉由偵測 $\Delta\sigma$ 對訊號強度作圖而得。



圖 3-16 拉曼光譜儀的外觀（東海大學化學系）。

將製備的二氧化鈦粉末平放在樣品台上，以拉曼光譜儀鑑定晶相，因金紅石與銳鈦礦的晶相有明顯的差異，且訊號容易測量。本實驗為 Lambda Solutions, Inc 的 Dimension-Series 拉曼光譜儀。光源波長為 632.8 nm 的氦氖雷射。環己烷(cyclohexane)在拉曼位移為 801.1 cm^{-1} 時有一特徵訊號峰，強度約為 1400 a.u./s，所以測量前先以環己烷校

正拉曼位移與強度。

3-3-5 X-光繞射儀 (X-ray diffraction, XRD) ^{32,35,36}

晶體為原子在三度空間裡的週期性排列組合，其最小單元可用單位晶胞 (Unit cell) 表示，由不同晶胞組成的晶格 (Lattice) 有十四種，例如面心立方、斜方晶等。由於其三度空間的週期性，晶格可以看成由一組原子面在某一特定方向重複排列而成。為了區別這些方向，或這些組的原子面，我們可用米勒指數 (Miller indices) 之 (hkl) 命名原子面。

當 X 光對一組 (hkl) 面產生繞射，其必要條件就是，第 1 與第 2 光的光程差為波長 λ 的整數倍 (如圖 3- 17)，也就是著名的布拉格定律 (Bragg's law)，如下式所示：

$$n \lambda = 2d \sin \theta_{hkl} \quad (\text{公式 3- 2})$$

當晶胞內所含原子數目不只一個時，由於這些原子彼此的對稱關係，而限制了某些繞射的發生，稱之消光條件 (Extinction Conditions)。故當近乎單色光之 X 光照射晶體時，只有在某些特定的入射角才會出現繞射波，這主要是決定於晶胞的形狀、大小及對稱性。此外，晶胞內組成原子不同時，由於各原子對 X 光散射能力相異，故雖結構相同也會造成不同的繞射強度。

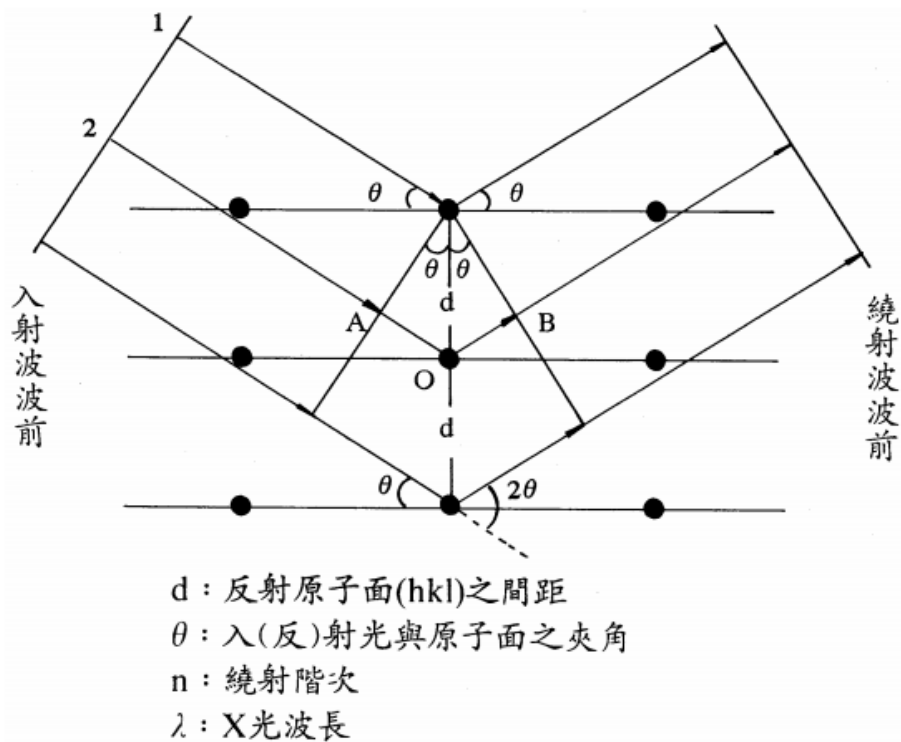


圖 3-17 X 光對晶體繞射之示意圖³⁶。

本實驗藉由 X 光繞射儀分析奈米晶體的成長方向，此外也可由分析結果判斷樣品結構在反應前、後是否發生改變。掃描條件為一分鐘 5° ，掃描角度為 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。儀器型號為 PHILIPS X'PERT Pro MPD。
 (東海大學共同貴重儀器中心)



圖 2-24 X光繞射儀外觀。(東海大學共同貴重儀器中心)

3-3-6 太陽光源模擬器 (Solar Simulator)

測量電池效率的太陽光源模擬器主要由氙燈、I-V 特性分析測試儀兩大部分組成。光源部分可以藉由不同濾片 (Filter) 選擇所需要的波長範圍。測試條件：AM1.5， 1000 W/m^2 。(AM1.5 用以表示地面的平均照度，指陽光透過大氣層後，與地表呈 48.2° 時的光強度，功率約 844 W/m^2 ，在國際規範(IEC 891、IEC 904-1)將 AM1.5 的功率定義為 1000 W/m^2 。)

效率測量時，將樣品電池放置在樣品台上，開光源，電流產生導入 I-V 特性分析儀後便開始做圖。最後根據 I-V 圖譜、入射光的功率

(P_{in}) 以及照射面積 (Area) 等條件經公式換算後，即可求得各項參數。相關公式在 2-5-3 太陽能電池效率之重要參數與公式節已介紹過。

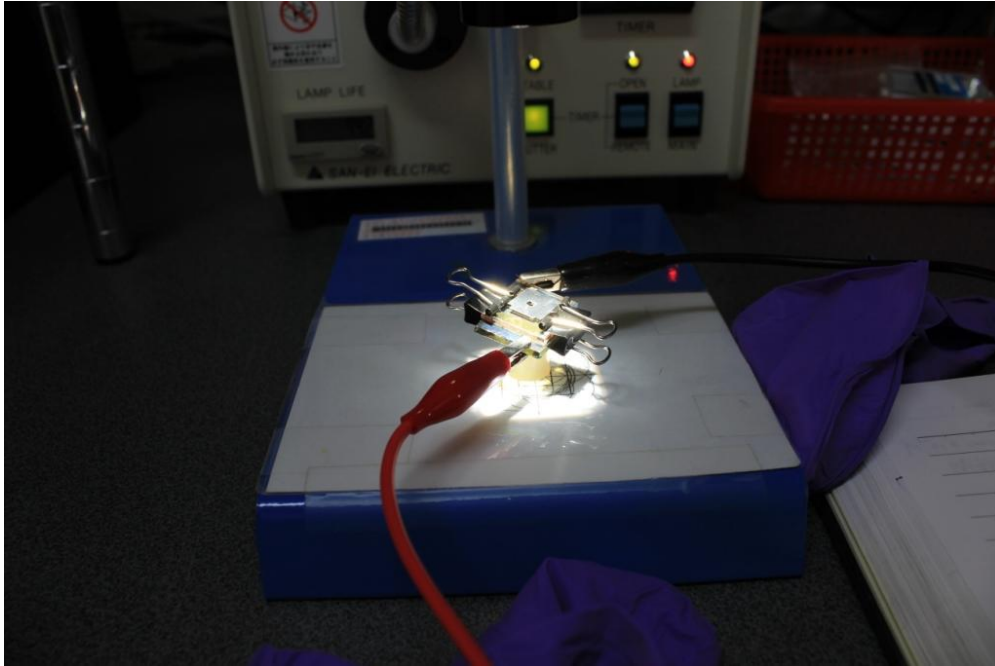


圖 3-18 樣品電池照光，經過一個固定面積的遮罩 (Mask)。

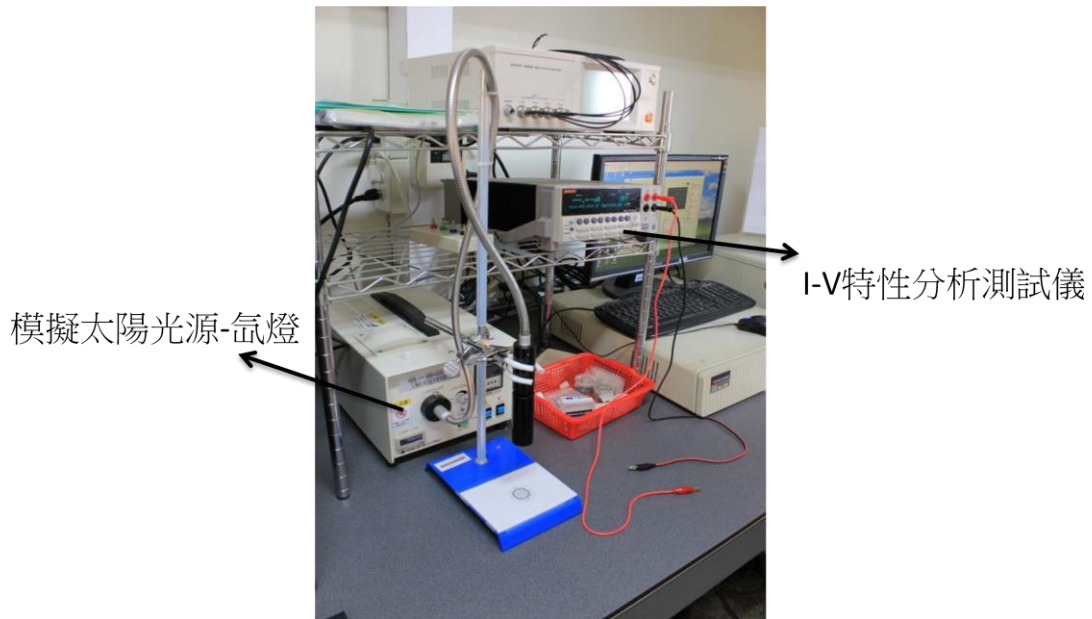


圖 3-19 桌上型太陽光源模擬器（靜宜大學應用化學系）。

本儀器為靜宜大學應用化學系所有，I-V 特性分析儀的型號為 Keithley 2400。整套系統以通過國際標準 AAA 認證（光譜匹配、均勻性、穩定性）。

3-3-7 旋轉塗布機（Spin-Coater）

旋轉塗佈機原理是藉由旋轉產生的離心力，將溶、凝態的液滴甩出，藉此得到所需的膜厚。膜厚的控制除了轉速（Revolution(s) Per Minute, r.p.m）外，還包括同轉速下持續的時間。旋轉前先將基板放置真空吸盤的正中央，以抽真空使基板不易脫離。接著將漿糊態的樣品滴在基板上，設定好轉數及時間後，開始旋轉。過多的漿糊會藉由離心作用甩出。



圖 3-20 兩段轉速控制的旋轉塗佈機（東海大學化學系）。

本實驗的條件設定為 400 r.p.m 持續 8 秒。旋轉塗佈機型號為 SP-M1-S（力丞儀器有限公司）。

第四章 結果與討論

4-1 溶膠－凝膠法合成的二氧化鈦奈米粒子

以溶膠－凝膠法合成的二氧化鈦奈米粒子，在未經鍛燒前是無晶相（amorphous）狀態，必須施予一定溫度促使 TiO_2 重新排列（如圖 2- 2）。表 4- 1 為文獻中金紅石 TiO_2 與銳鈦礦型 TiO_2 之特徵訊號峰及相對應的拉曼活性模式（Raman active mode）。二氧化鈦中心晶格對稱的振動模式包含了 A_{1g} 、 B_{1g} 、 B_{2g} 與 E_g ，能夠引起一級拉曼散射。圖 4- 1 為未鍛燒前的二氧化鈦奈米粉體以及鍛燒後的二氧化鈦奈米粉體之拉曼圖譜。由文獻³⁷ 判斷鍛燒後的晶相為銳鈦礦型，其 398.7 cm^{-1} 對應 B_{1g} ， 517.4 cm^{-1} 對應 $A_{1g}+B_{1g}$ ， 640 cm^{-1} 對應於 E_g 拉曼振動模式。

表 4-1 金紅石與銳鈦礦在拉曼圖譜中出現位置及相對應的模式³⁷。

Observed Raman shift (cm^{-1}) of TiO_2 single crystal and their assignment			
	This article	Arsov et al. [24]	Assignment [25]
Rutile			
	140.2	143	B_{1g}
	235.5	236	Multi-photon process
	445.8	447	E_g
	609.8	612	A_{1g}
	825.5	826	B_{2g}
Anatase			
ν_1	140.9	144	E_g
ν_2	196.3	197	E_g
ν_3	396.0	399	B_{1g}
ν_4	515.4	516	A_{1g}
ν_5	515.4	516	B_{1g}
ν_6	632.7	639	E_g

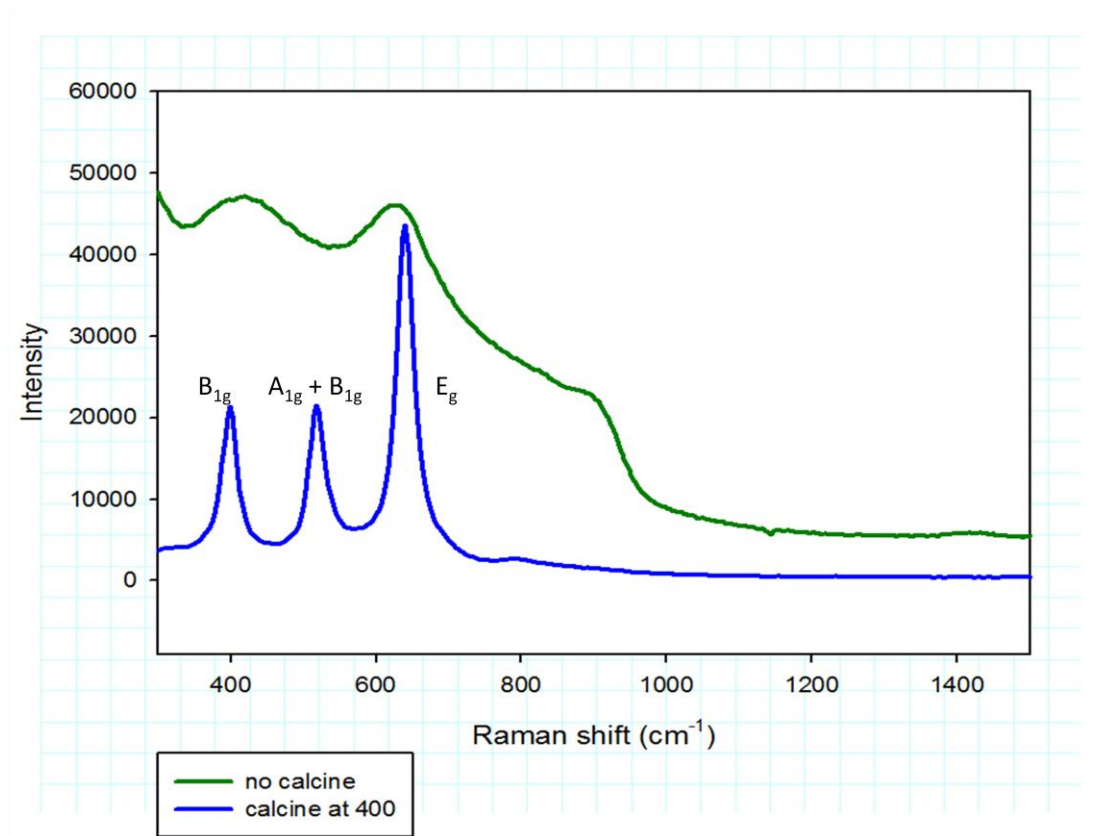


圖 4-1 鍛燒前、後的二氧化鈦拉曼圖譜。

此樣品的 EDS 元素分析，如圖 4-2，結果更加確定產物為 TiO_2 。

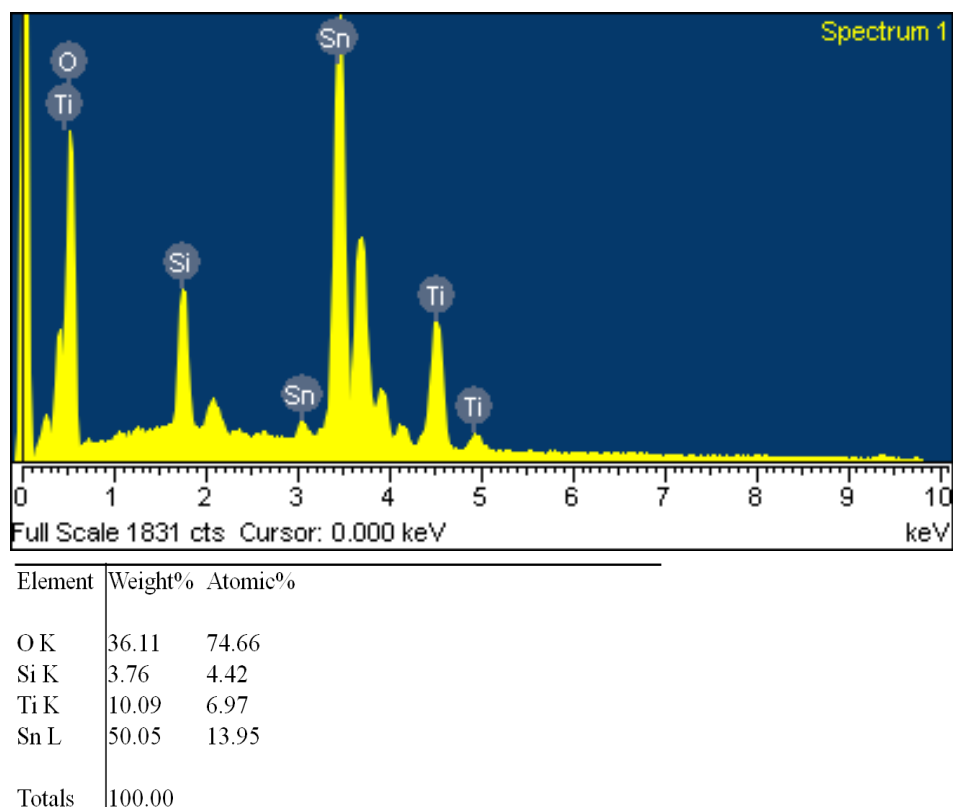


圖 4-2 EDS 分析出 Ti 的訊號，證實樣品為 TiO_2 。

EDS 圖譜中，Ti 訊號出現位置分別為 $K_{\alpha_1}(4.5)$ 、 $K_{\alpha_2}(4.5)$ 、 $K_{\beta_1}(4.9)$ 、 $L_{\alpha_1}(0.45)$ 、 $L_{\alpha_2}(0.45)$ 、 $L_{\beta_1}(0.46)$ ；O 訊號為 $K_{\alpha_1}(0.52)$ 。

若以穿透式顯微鏡觀察，可以看出外觀為平滑的橢圓粒子，由於合成時水解、縮合的速率過快，尺寸大小分布很大，平均為 20-50 nm 之間（圖 4-3）；再者由於沒有添加保護劑，所以粒子容易有聚集的現象發生。

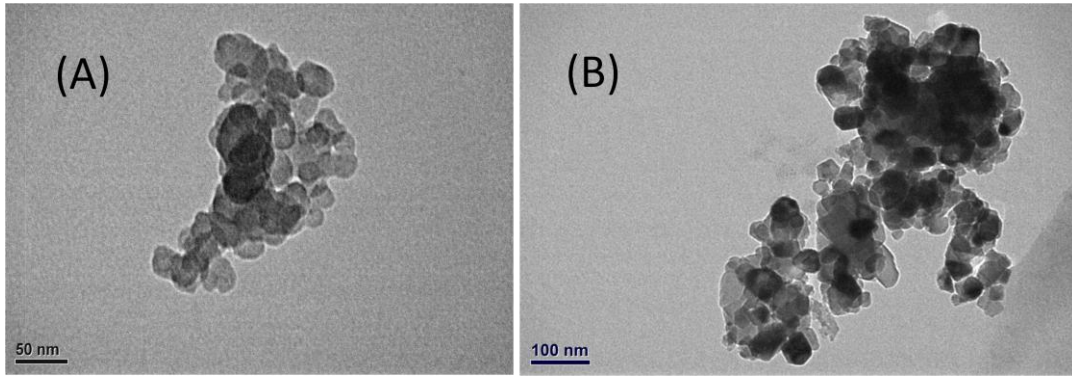


圖 4-3 二氧化鈦奈米粒子之穿透式電子顯微鏡圖像。由圖像可以判斷以 sol-gel 法合成的 TiO_2 奈米粒子大小不均，且容易聚集。（(A) 尺度為 50 nm，(B) 為 100 nm）

將單顆的二氧化鈦以高解析度電子顯微鏡觀察，並比較於 X-光粉末繞射儀後發現，二氧化鈦晶格成長主要是靠三個方向，如圖 4-4 與表 4-2：

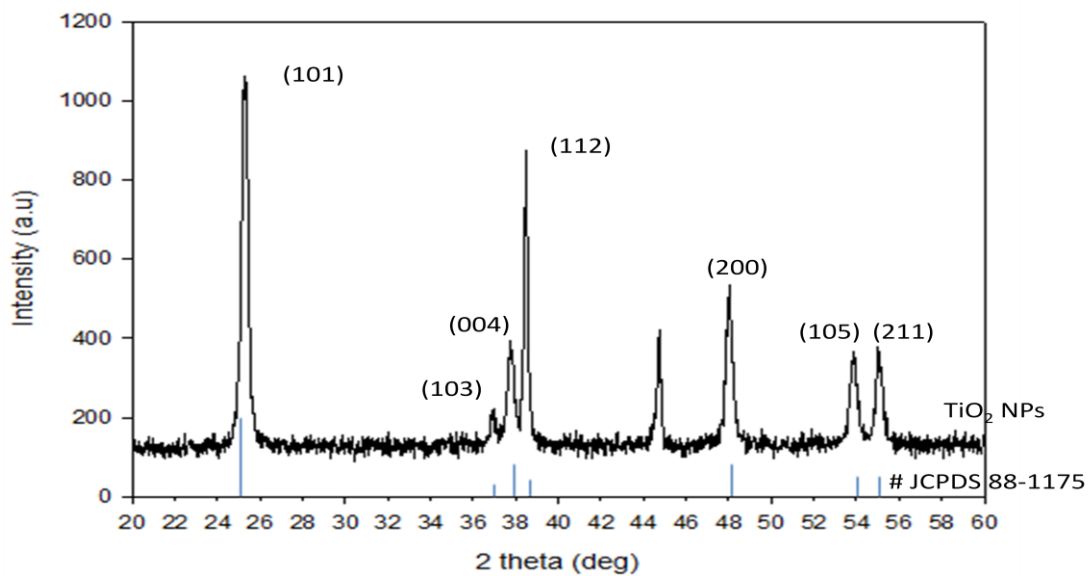


圖 4-4 二氧化鈦奈米粒子之 XRD。Sol-gel 合成的 TiO_2 NPs 訊號與世界粉體繞射標準資料庫 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 之銳鈦礦 TiO_2 (# JCPDS 88-1175)。

表 4-2 各角度相對應的米勒指數與晶格間距

2 theta	(hkl)	d-spacing
25°	(101)	0.342 nm
38°	(112)	0.22 nm
48°	(200)	0.184 nm

樣品 XRD 圖譜與世界粉體繞射標準資料庫(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)的銳鈦礦 TiO₂ 訊號出現位置一致，證實本實驗製備的 TiO₂ 為銳鈦礦相。以半高寬和對應的角度可代入 Scherrer 方程式求得平均粒徑。Scherrer 公式如下：

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{公式 4-1})$$

d 為平均晶粒大小，K 為常數 0.89，λ 為 X-光的波長（銅靶）0.1541 nm，β 為訊號之半高寬，θ 為訊號出現角度。經過計算後，(101)、(112)、(200) 相對於晶粒大小如表：

表 4-3 各晶格面訊號其半高寬、角度及計算出來的尺寸大小。

	半高寬(β)	角度 (2Θ)	size (Å)
(101)	0.37125	25.28	21.7
(112)	0.20254	38.48	41.1
(200)	0.384587	48.02	22.4

藉此判定以 sol-gel 法合成的 TiO_2 NPs 之短軸落在 20 nm，長軸為 45 nm 左右。

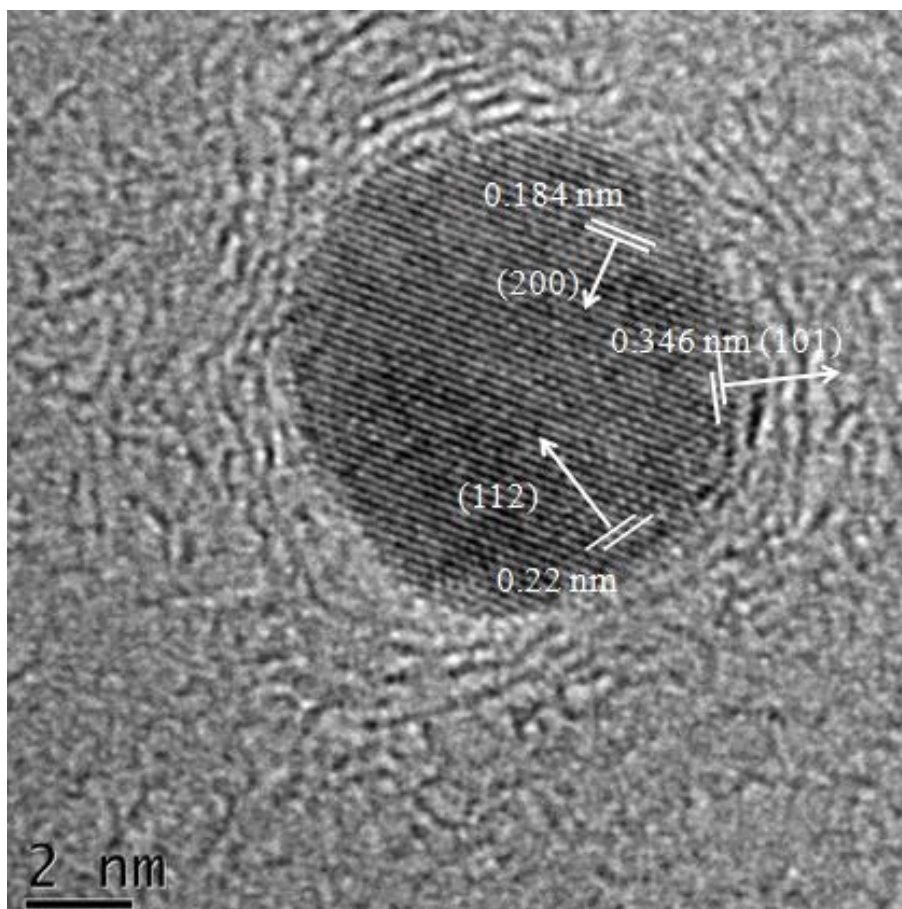


圖 4-5 單顆二氧化鈦奈米粒子之高解析電子顯微鏡圖像。(尺度為 2 nm)

以上實驗所製備而得的產物藉由 Raman 光譜、EDS 分析與 XRD 確定為 TiO_2 NPs。接著 TEM 分析下，可進一步地發現粒子尺寸分佈過大，且有聚集的情況發生，粒徑大小初步估計為 20~50 nm 之間。XRD 圖譜裡，晶格主要成長方向所貢獻的訊號，其半高寬代入 Scherrer 方程式後，便可得到相對應的粒徑大小，計算結果與 TEM

所觀察到的尺寸分佈差不多。

4-2 化學氣相沉積法合成的氧化鋅奈米線

以化學氣相沉積法合成而得的 ZnO NWs，藉由掃描式電子顯微鏡觀察到線與線之間互相交錯，且底部較粗，上層較細，表面平滑（圖 4- 6）。將 ZnO NWs 由玻璃基板上刮除，並以穿透式電子顯微鏡觀察，結果得知表面形狀及單根的寬度（圖 4- 7）。藉由 X-光粉末繞射儀測量 ZnO 成長方向（圖 4- 8）。

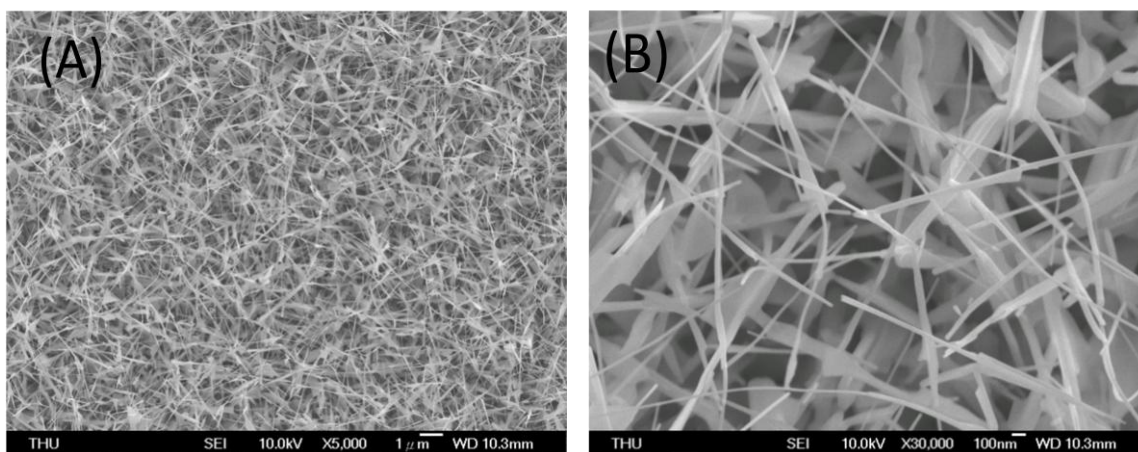


圖 4- 6 ZnO NWs 的掃描式電子顯微鏡圖像。(奈米尺度分別為(A) 1 μ m 與(B) 100 nm)

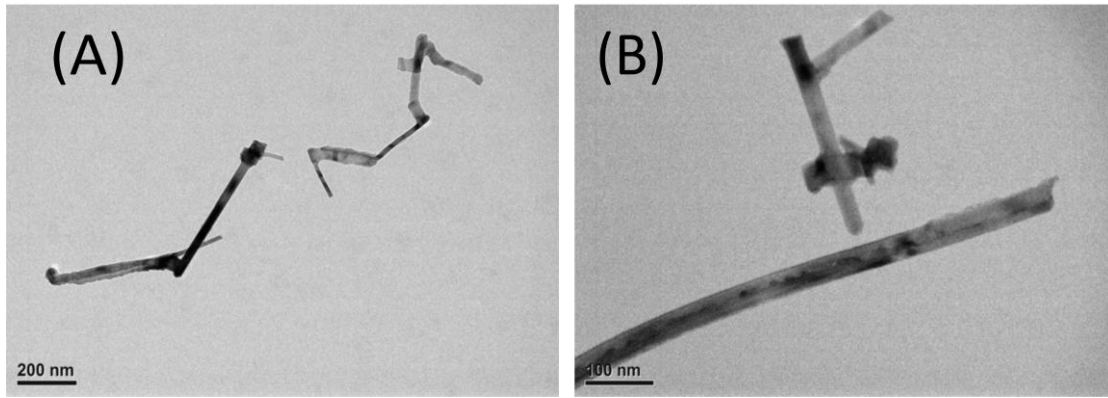


圖 4-7 由基板上刮下的 ZnO NWs 之穿透式電子顯微鏡圖像。(奈米尺度分別為(A) 200 nm 與(B) 100 nm)

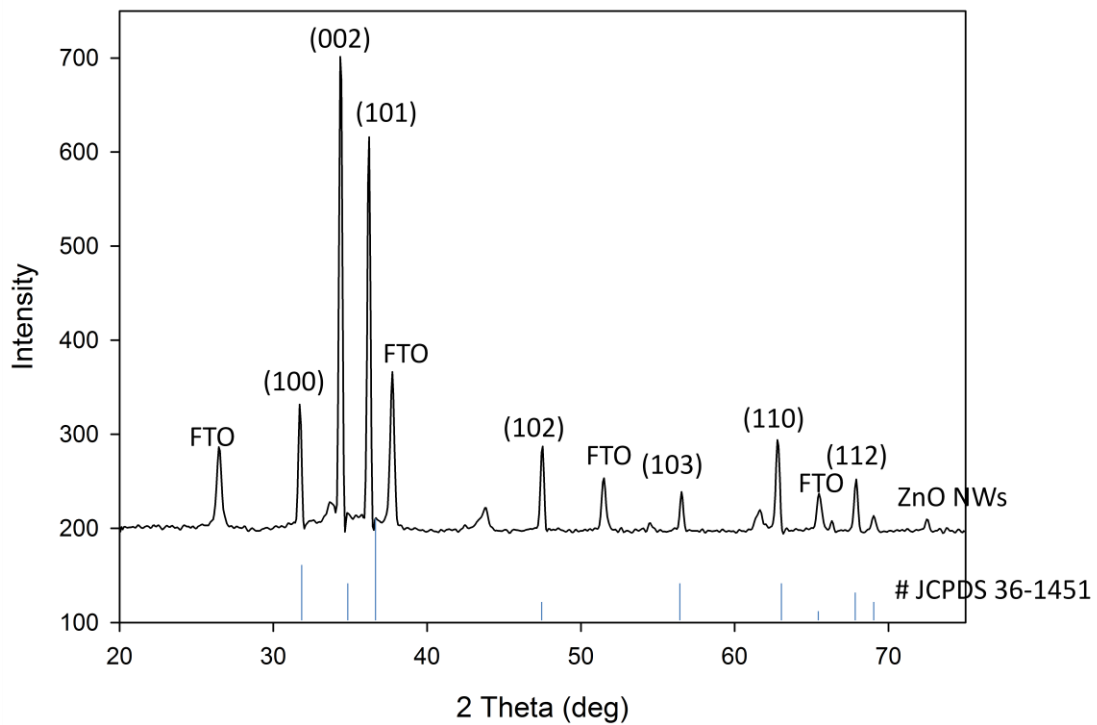


圖 4-8 ZnO 奈米線成長在 FTO 基板上之 XRD 圖譜。與世界粉體繞射標準資料庫(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)之 Zincite (# JCPDS 36-1451)比較。

SEM 圖像中可以得知氧化鋅是以線性成長，表面平滑，線與線交錯複雜。TEM 圖像則可以看出每條奈米線的寬度約為 10-50 nm (靠

近基板部分較粗，遠離基板較細）。樣品 XRD 與世界粉體繞射標準資料庫 (JCPDS) 之 Zincite 出現訊號位置相同，證實樣品為 ZnO 的結構。由訊號強度判斷主要往 (002)、(101) 晶格方向成長。

4-3 氧化鋅@二氧化鈦之核殼結構

4-3-1 核殼奈米線

最初設計的實驗方法是將 ZnO NWs (如圖 4-6) 放置在一定比例混合的氨水與乙醇溶液中，再將事先準備好的四異丙氧基鈦的水溶液添加至反應槽內，在室溫下進行反應，持續 24 小時後再以乙醇清洗。不過，反應後的 ZnO 經過掃描式電子顯微鏡發現，氧化鋅奈米線與線之間有許多 TiO_2 的顆粒產生， TiO_2 並沒有完整包覆在 ZnO 表面 (如圖 4-9)，與一開始目標「核-殼結構」相差甚大。

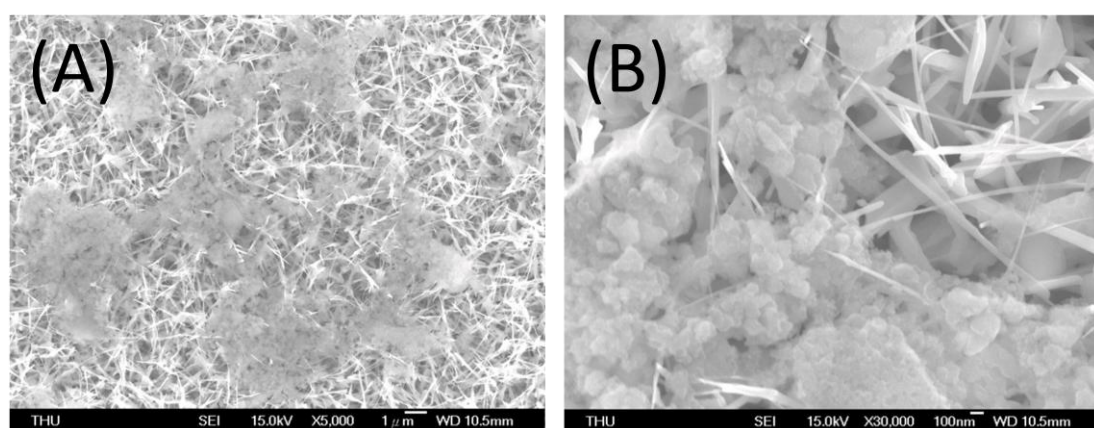


圖 4-9 非批次添加法合成而得的 ZnO-TiO₂。由圖中得知 TiO₂ 先成核並沉積在 ZnO NWs 表面。

(尺度為 (A) $1\ \mu\text{m}$ 與 (B) $100\ \text{nm}$)

因為鈦的錯合離子遇水後非常容易成核，但在乙醇內卻可以保持穩定的狀態。故批次添加反應的方法，能夠確實地使二氧化鈦慢慢地包覆在 ZnO NW 表面。反應後基板之 SEM 圖譜分別為下列幾張圖 (圖 4-10)。

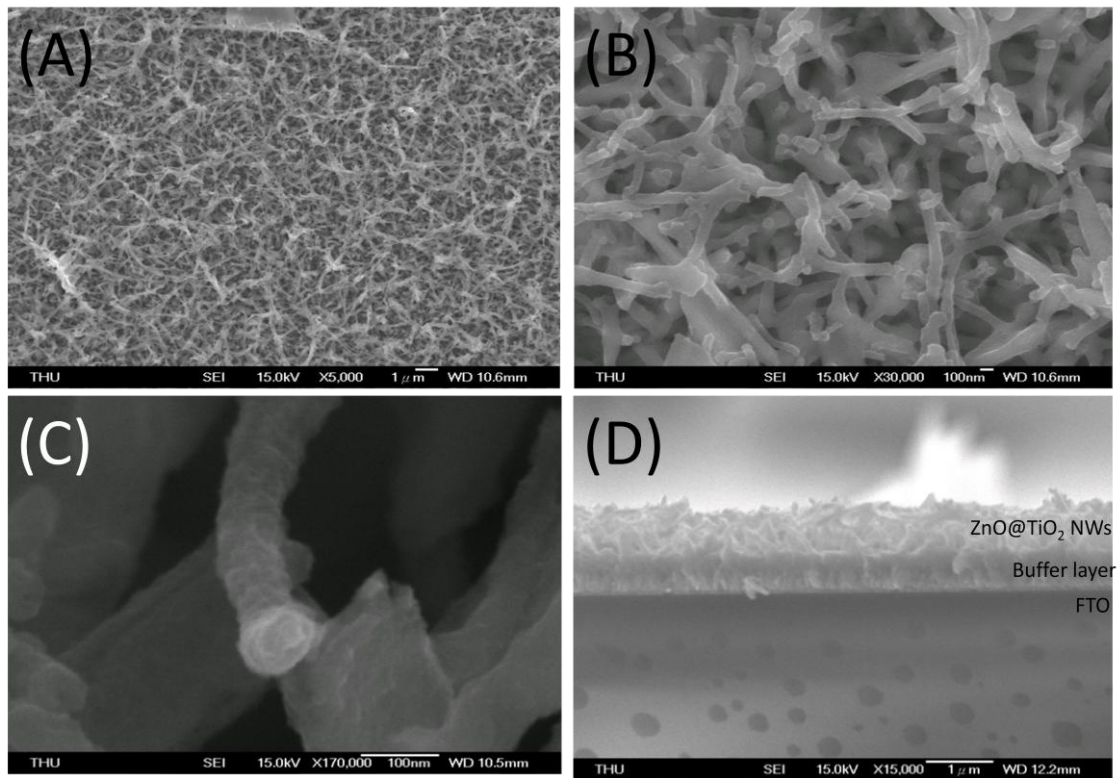


圖 4-10 氧化鋅@二氧化鈦的 SEM 圖像。(A) 為大範圍 ZnO@TiO₂ NWs 之 SEM 圖像 (尺度為 $1\ \mu\text{m}$)；(B) 線結構明顯增厚 (尺度為 $100\ \text{nm}$)；(C) 單根 ZnO@TiO₂ NWs 之 SEM 圖像，表面較為粗糙 (尺度為 $100\ \text{nm}$)；(D) ZnO@TiO₂ NWs 之 SEM 橫剖面圖像，奈米線與基板之間有一層緩衝層 (Buffer layer)，緩衝層厚度約為 $0.59\ \mu\text{m}$ ，核殼奈米線厚度約為 $0.727\ \mu\text{m}$

(尺度為 $1\ \mu\text{m}$)。

藉由穿透式顯微鏡可以初步判斷 ZnO@TiO₂ 的核殼結構。反應前的氧化鋅奈米線較細。而反應後，整體厚度增加至 10–18 nm，且奈米線表面也變得較為粗糙。

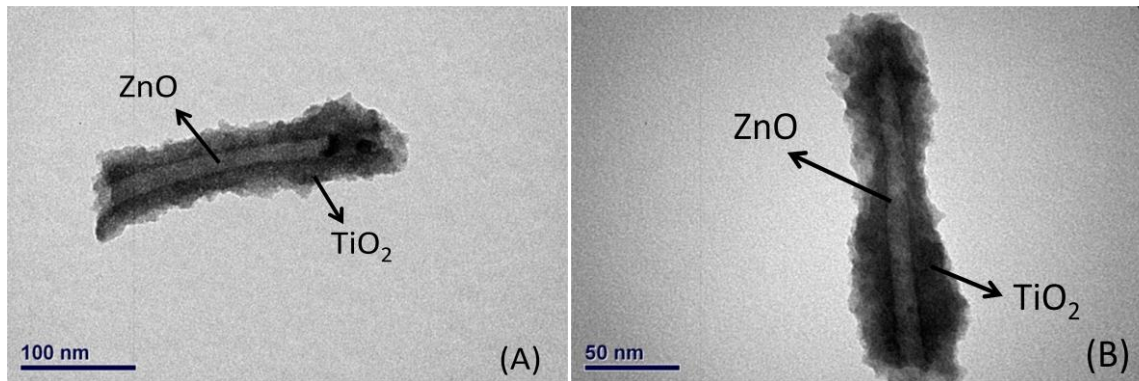


圖 4-11 經批次添加反應後的氧化鋅@二氧化鈦核殼奈米線。從圖中可以藉由明暗差異判斷為核殼結構。(A)尺度為 100 nm；(B)尺度為 50 nm。

此核殼經過 500 °C 鍛燒後，TiO₂ 的結構仍無晶相產生，原因是因為氧化鋅跟二氧化鈦的晶格排列並不匹配，所以兩半導體之間的介面便會形成一層無晶相，以至於 XRD 也無法明顯地定出二氧化鈦的晶格，如下圖：

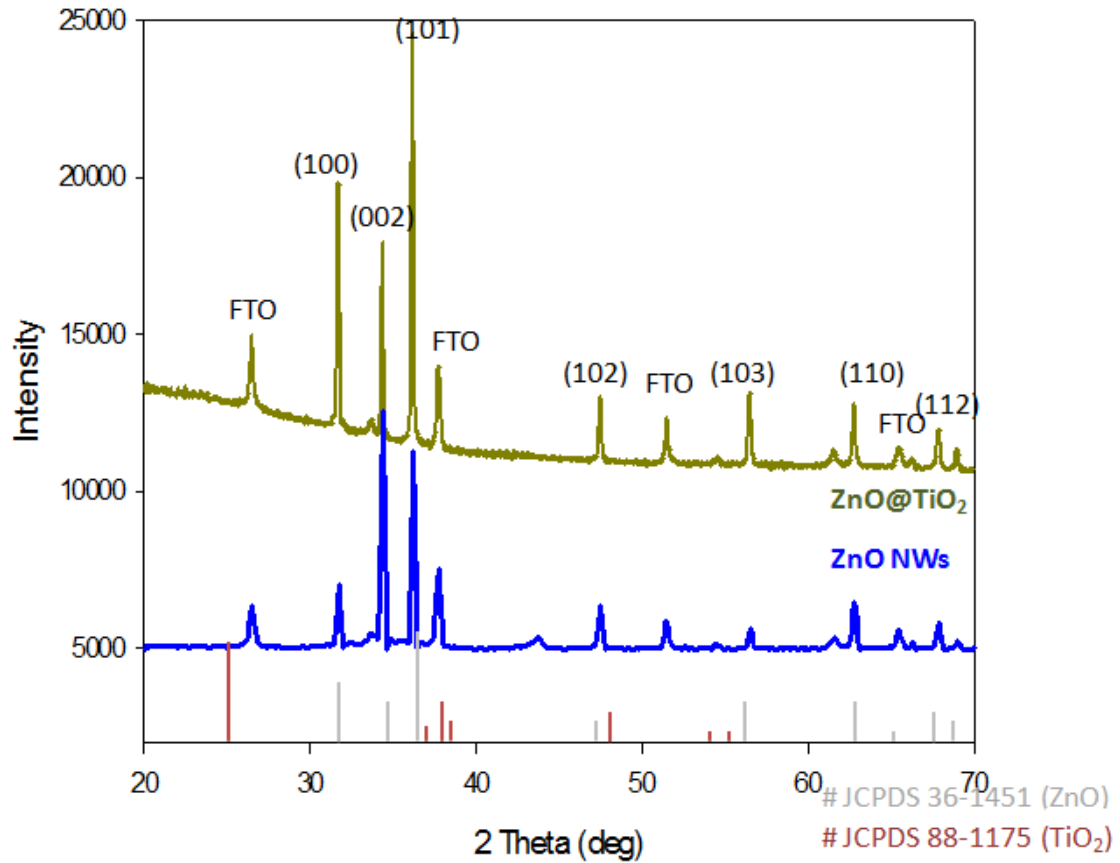


圖 4-12 反應前、後之 XRD 圖譜。藍色為 ZnO NWs；綠色為 ZnO@TiO₂ NWs；灰色為 JCPDS 之 ZnO 標準訊號位置；紅色為 JCPDS 之 TiO₂ 標準訊號位置。

為了分析殼層的組成元素，我們藉由高解析度的電子顯微鏡判斷殼層的晶相以及使用能量散佈分析儀對此奈米材料做定性。結果如圖 4-13 與圖 4-14：

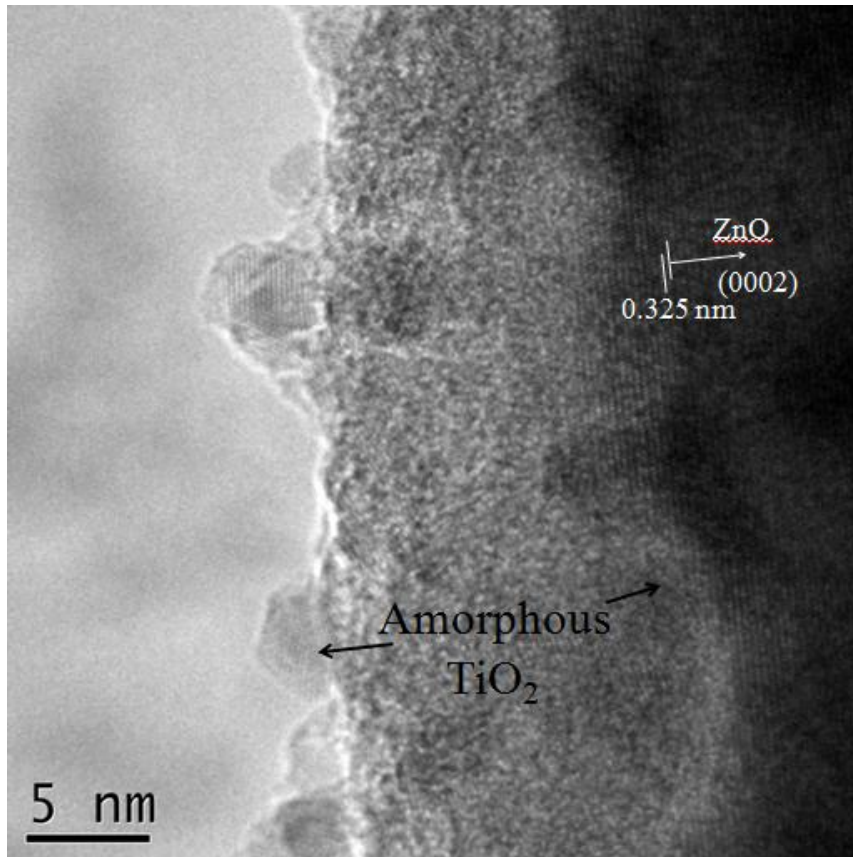


圖 4-13 經過 500 °C 鍛燒後的 ZnO@TiO₂NWs。ZnO 依然有晶格排列，外殼部分則有一層無晶相的 TiO₂。（尺度為 5 nm）

高解析度穿透式電子顯微鏡觀察後發現 TiO₂ 殼層的结构並無晶相，原因為 TiO₂ 與 ZnO 的晶格並不匹配，所以造成無晶相的结构，即便經過鍛燒後也依然如此。

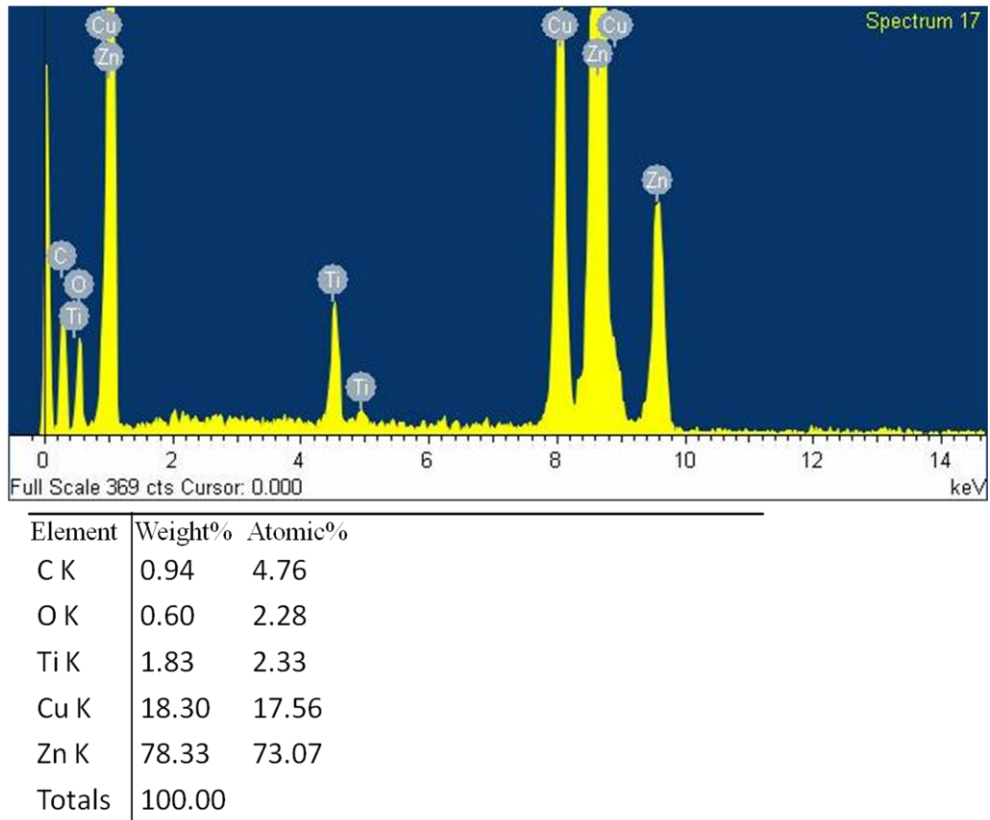


圖 4-14 TEM 附加的 EDS 元素分析及各成份比。

EDS 圖譜中含有 Ti 與 Zn 的訊號，證實此結構確實為 ZnO@TiO₂ NWs。Ti 訊號分別有 K_{α1}(4.5)、K_{α2}(4.5)、K_{β1}(4.9)、L_{α1}(0.45)、L_{α2}(0.45)、L_{β1}(0.46)；O 訊號為 K_{α1}(0.52)；Zn 為 K_{α1}(8.6)、K_{α2}(8.6)、K_{β1}(9.6)、L_{α1}(1.0)、L_{α2}(1.0)、L_{β1}(1.0)。

由以上實驗得知，鈦錯合離子遇水容易行水解—縮合反應，TiO₂ 會先自行成核並且沉積在 ZnO NWs 結構表面。於是藉批次添加法能

夠有效控制鈦錯合離子成核速率，經過 SEM 與 TEM 測量可以得知最終產物為核殼結構的奈米線，藉 EDS 證實產物中確實含有的 Zn 與 Ti 兩種元素。但 XRD 與 HRTEM 的測量結果卻發現鍛燒前後的 TiO_2 並非有晶相。

4-3-2 核殼奈米粒子

比照合成奈米核殼線的方法，我們選用友和購買的 ZnO NPs，以一樣的步驟合成核殼結構。以下穿透式電子顯微鏡圖像分別為反應前、反應後（鍛燒前）以及反應後（鍛燒後）三種類別。

(1) 反應前：

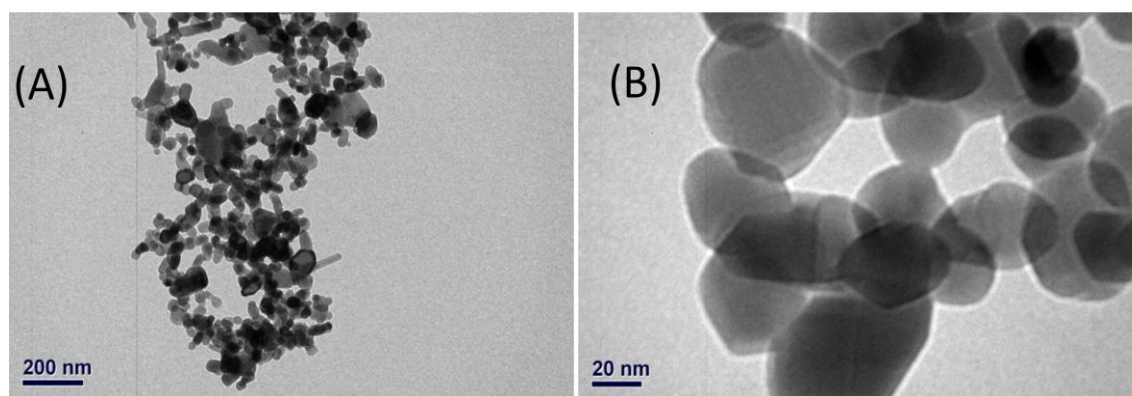


圖 4-15 反應前的 ZnO 奈米粒子之穿透式電子顯微鏡圖像。（(A) 尺度為 200 nm，(B) 尺度為 20 nm）

反應前的 ZnO 藉由穿透式電子顯微鏡得知為單顆奈米粒子，平均粒徑為 20-40 nm，粒子表面平滑且無任何殼層存在。

(2) 反應後（鍛燒前）：

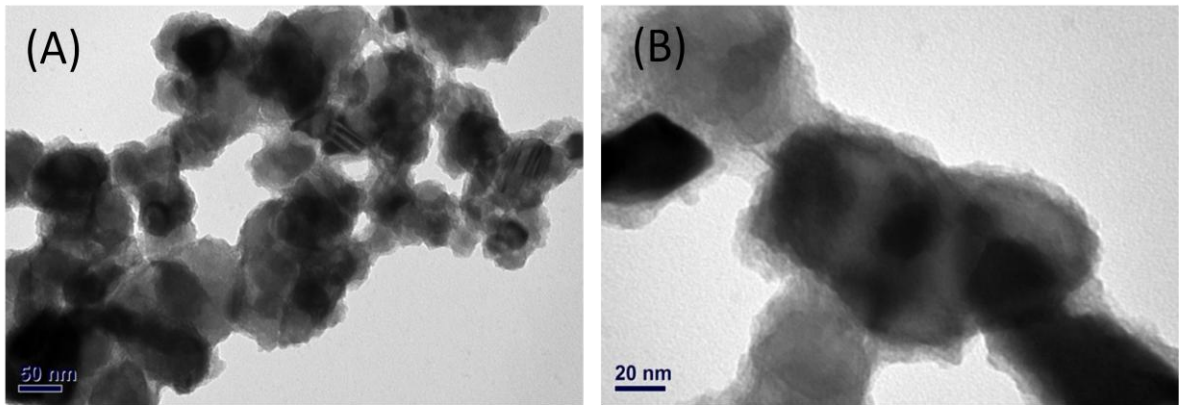


圖 4-16 反應後鍛燒前的 ZnO@TiO₂ 奈米粒子。TiO₂ 部分鍛燒前較平滑。

((A) 尺度為 200 nm，(B) 尺度為 20 nm)

(3) 反應後（鍛燒後）：

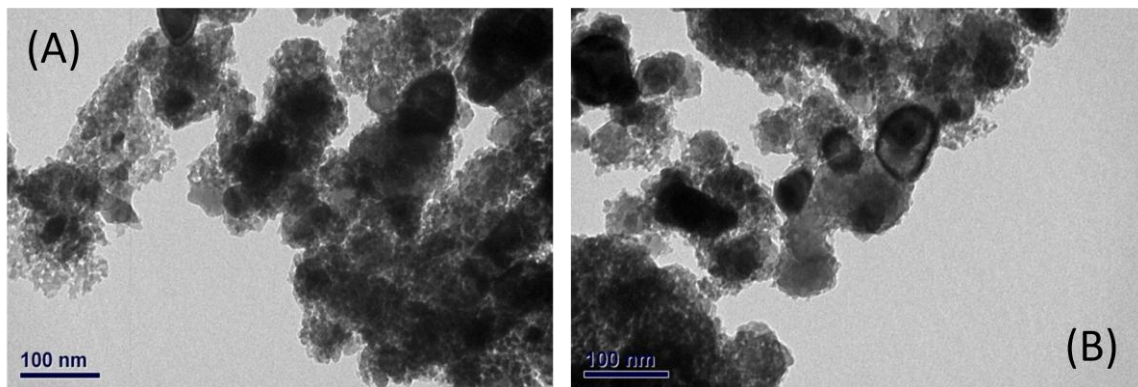
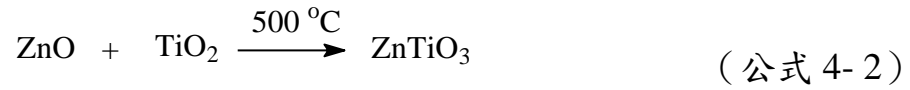


圖 4-17 鍛燒後的 ZnO@TiO₂ 奈米粒子。TiO₂ 部分鍛燒後較粗糙。

((A)、(B) 尺度為 100 nm)

鍛燒前的核殼粒子其二氧化鈦部分也較多的無晶相，經過鍛燒後

二氧化鈦出現了金紅石與 ZnTiO_3 這類鈣鈦礦 (Perovskite-type) 的結構^{38, 39}，反應式如下：



Alexander Golovchansky 等人⁴⁰的實驗結果，發現 500°C 便開始產生 ZnTiO_3 的結構，如圖 4-18：

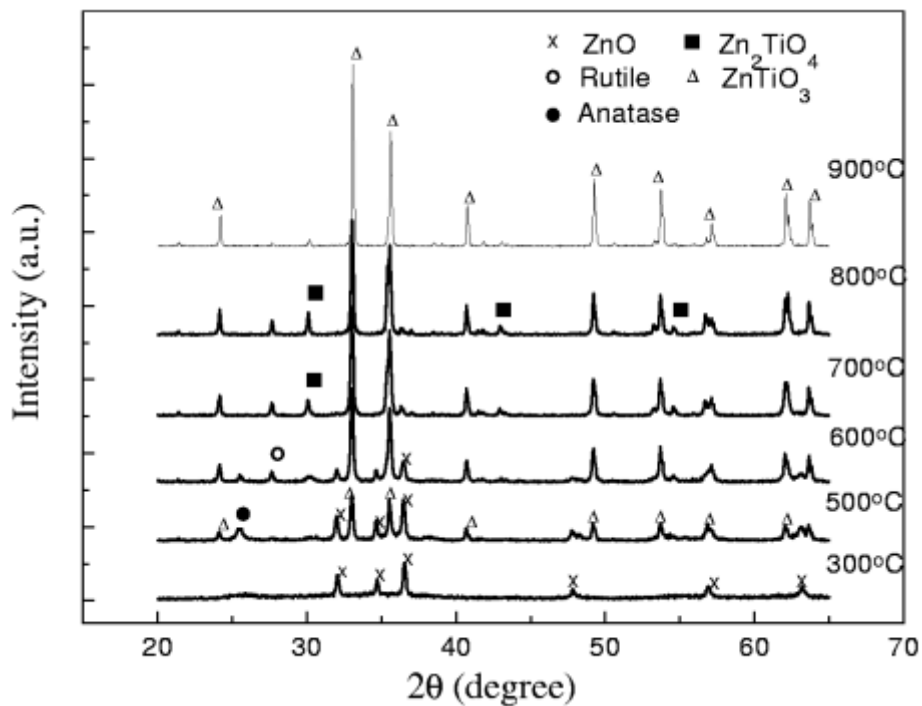


圖 4-18 不同溫度下 ZnTiO_3 sol-gel powders 的 XRD 圖譜。⁴⁰

比較文獻上的 X 光繞射的圖譜，可證實確實有 ZnTiO_3 的存在，如圖 4-19：

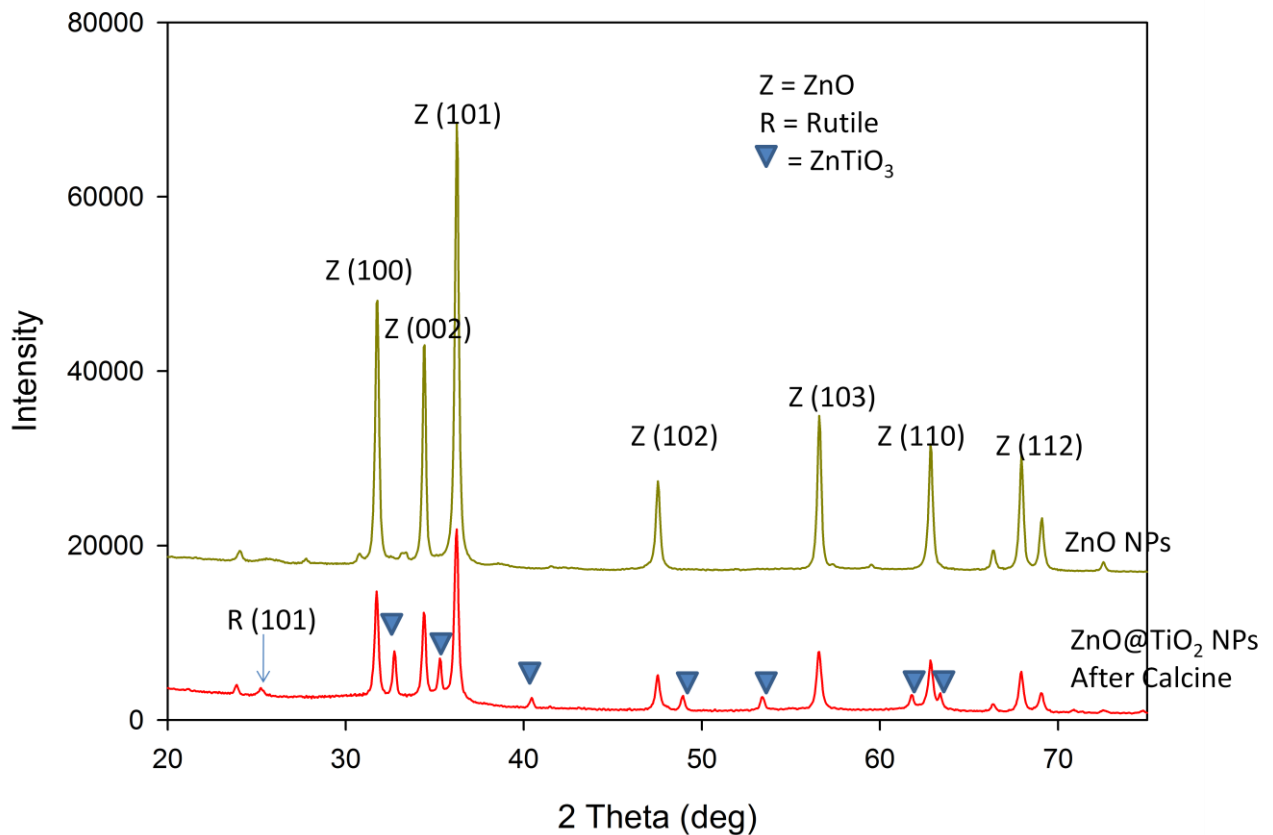


圖 4-19 氧化鋅@二氧化鈦奈米粒子鍛燒前、後之 XRD 圖譜。對照後，明顯多出金紅石與 ZnTiO₃ 的特徵訊號峰。（綠色為 ZnO 奈米粒子；紅色為 ZnO@TiO₂ 核殼奈米粒子）

藉由電子顯微鏡可以觀察到其核殼粒子之表面變的非常粗糙。根據先前的文獻⁴¹，得知這是因為二氧化鈦的晶粒其依據位置不同而有不一樣表面能所造成。較內部的二氧化鈦晶粒因為表面能量較高，為了達到穩定，會逐步往較外部擴散。若一開始的二氧化鈦排列較緊密，則鍛燒後表層會較平滑；若一開始二氧化鈦排列鬆散，則經過鍛燒後表面就會變得較粗糙。圖 4-17 所呈現的屬於後者。

在對反應前、反應後的樣品做元素分析，結果如下：

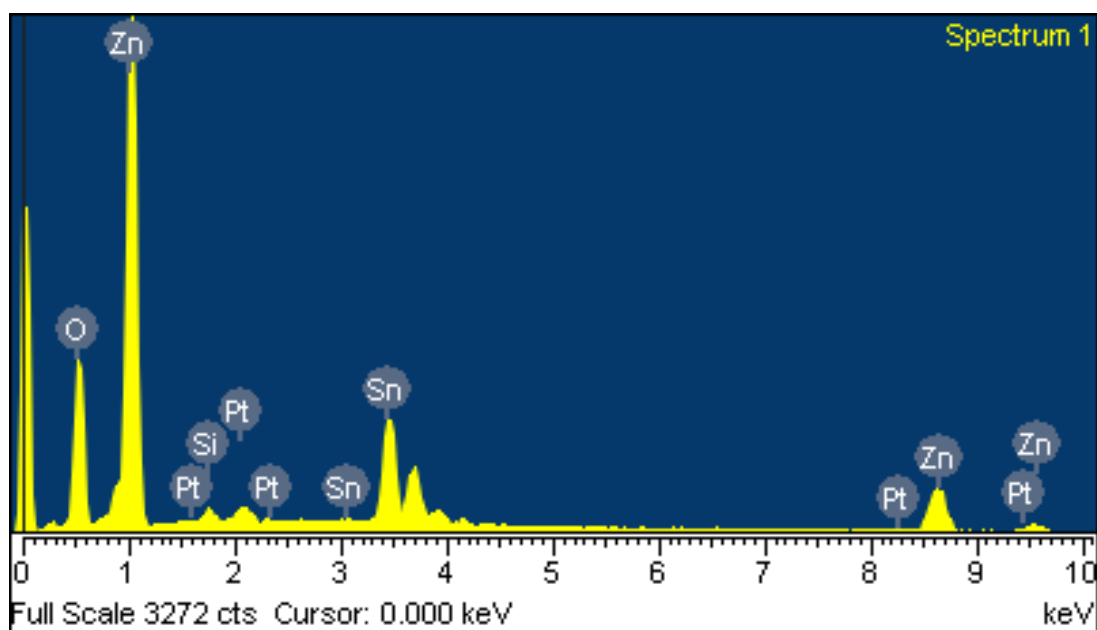
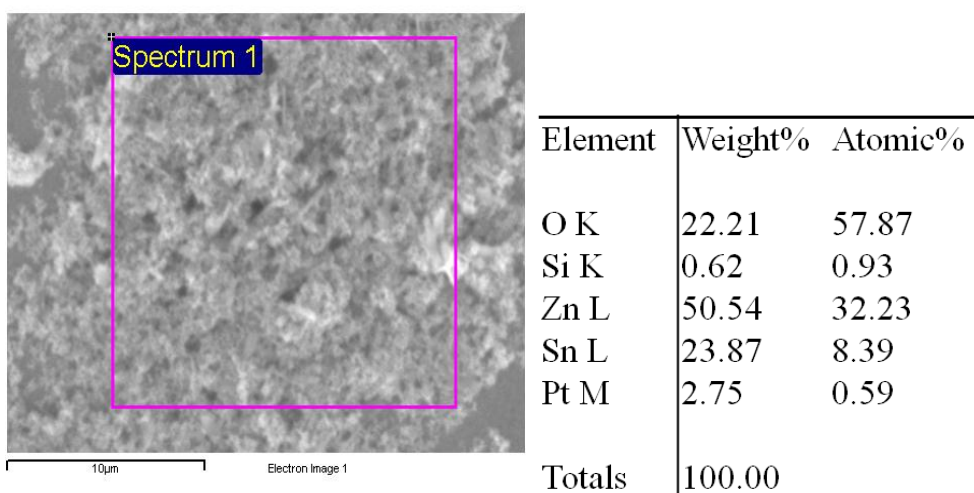


圖 4-20 反應前，單純 ZnO NPs 的 SEM 與 EDS。

此 EDS 圖譜裡 Zn 的訊號有 $K_{\alpha_1}(8.6)$ 、 $K_{\alpha_2}(8.6)$ 、 $K_{\beta_1}(9.6)$ 、 $L_{\alpha_1}(1.0)$ 、 $L_{\alpha_2}(1.0)$ 、 $L_{\beta_1}(1.0)$ ；O 訊號為 $K_{\alpha_1}(0.52)$ 。結果顯示，反應前只有 Zn 的存在，尚未有 Ti 元素。反應後的 EDS 圖譜為圖 4-21。

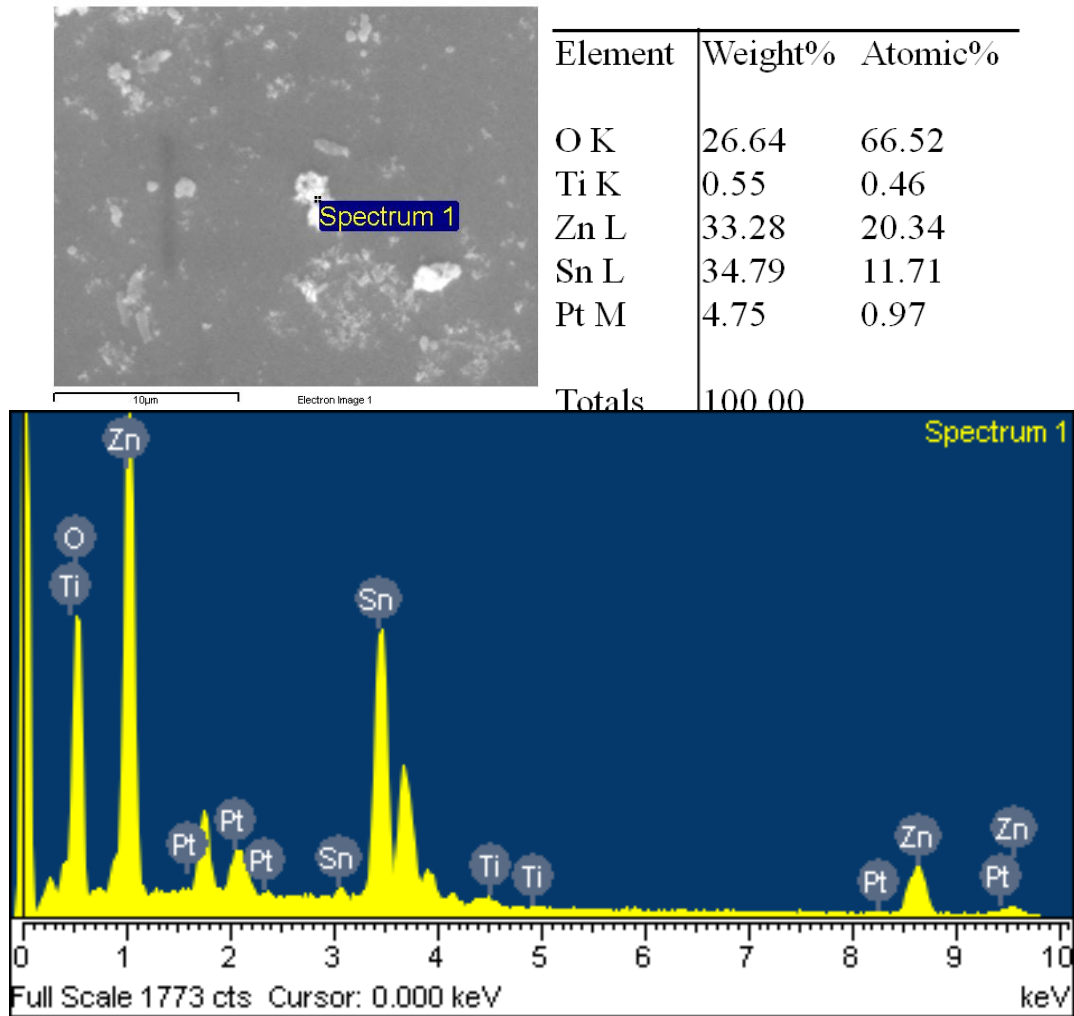


圖 4-21 反應後，氧化鋅@二氧化鈦核殼奈米粒子的 SEM 與 EDS 分析。

在 EDS 分析圖譜中的 Si 來源為樣品台的導電膠帶，Sn 的訊號則為玻璃基板的貢獻，Pt 的訊號來自於樣品前處裡的導電鍍膜。圖譜中同時含有 Ti 與 Zn 的訊號，於是判定此樣品同時含有 ZnO 與 TiO₂。Ti 訊號分別有 K_{α1}(4.5)、K_{α2}(4.5)、K_{β1}(4.9)、L_{α1}(0.45)、L_{α2}(0.45)、L_{β1}(0.46)；O 訊號為 K_{α1}(0.52)；Zn 為 K_{α1}(8.6)、K_{α2}(8.6)、K_{β1}(9.6)、L_{α1}(1.0)、L_{α2}(1.0)、L_{β1}(1.0)。

由以上實驗得知，以批次添加法確實可以製備出 ZnO@TiO₂ NPs，由 TEM 圖像可以比較反應前、後以及鍛燒前、後粒子外觀的差異性。反應前為表面較平滑的 ZnO NPs，經過批次添加法反應後，ZnO 表面多出一層薄膜，再經由鍛燒使薄膜表面變得更粗糙。以 EDS 對反應前、後樣品的分析可以確定薄膜組成為 TiO₂。經過 500 °C 鍛燒後，TiO₂ 因為表面能不同而產生粗糙的外表。此外，由 XRD 可以得知在鍛燒後兩半導體接面處，TiO₂ 會與 ZnO 產生鈣鈦礦的結構—ZnTiO₃。

4-5 電池效率之量測

在電池效率測量中，我們主要分成兩組，第一組將探討奈米結構對電池效率的影響，樣品分別為：

1. P25 標準電池
2. 以 Sol-Gel 合成的二氧化鈦電池
3. ZnO@TiO₂ 核殼奈米線
4. ZnO@TiO₂ 核殼奈米粒子
5. ZnO 奈米線。

由於 ZnO@TiO₂ 核殼奈米粒子經過鍛燒後在殼的部分會出現孔洞的結構（孔洞尺寸與表面積統計於附錄頁）。所以希望取少量與 P25

混合，並藉由孔洞結構提升染料的吸附量。於是第二組電池效率主要探討混合的量對效率影響。分別有：

1. 0.15g P25 與 0.0012 g ZnO@TiO₂ NPs 混合
2. 0.15g P25 與 0.0057 g ZnO@TiO₂ NPs 混合
3. 0.15g P25 與 0.0073 g ZnO@TiO₂ NPs 混合
4. 0.15g P25 與 0.0095 g ZnO@TiO₂ NPs 混合
5. 0.15g P25 與 0.022 g ZnO@TiO₂ NPs 混合
6. P25 標準電池（無添加 ZnO@TiO₂ NPs）

因文獻裡常與 P25 製備而成的太陽能電池做效率比較，於是我們也以測量 P25 的效率當標準品，以驗證組裝的手法。接著才對其他幾樣電池做分析測量。

4-5-1 第一組—結構對電池效率的影響

圖 4- 22～圖 4- 25 浸泡染料前後，膜面顏色變化：



圖 4-22 P25 標準電池。

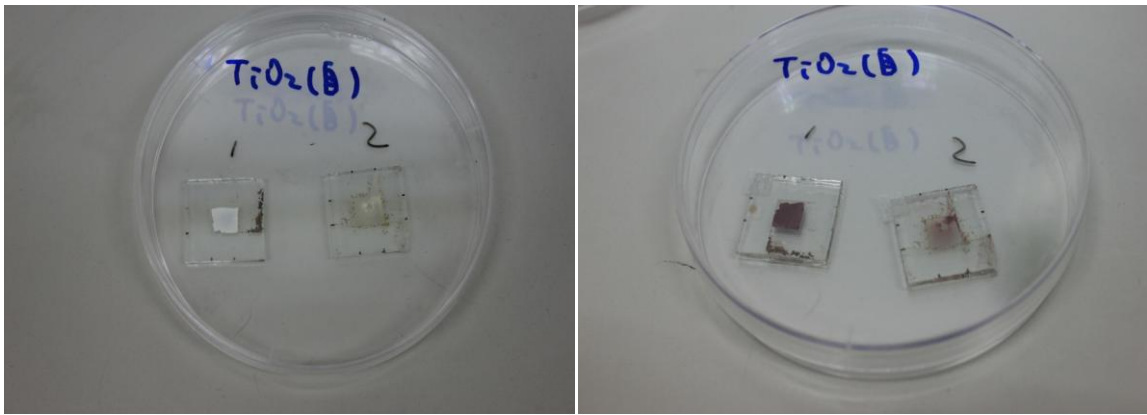


圖 4-23 Sol-Gel 合成的 TiO_2 製備的電池。

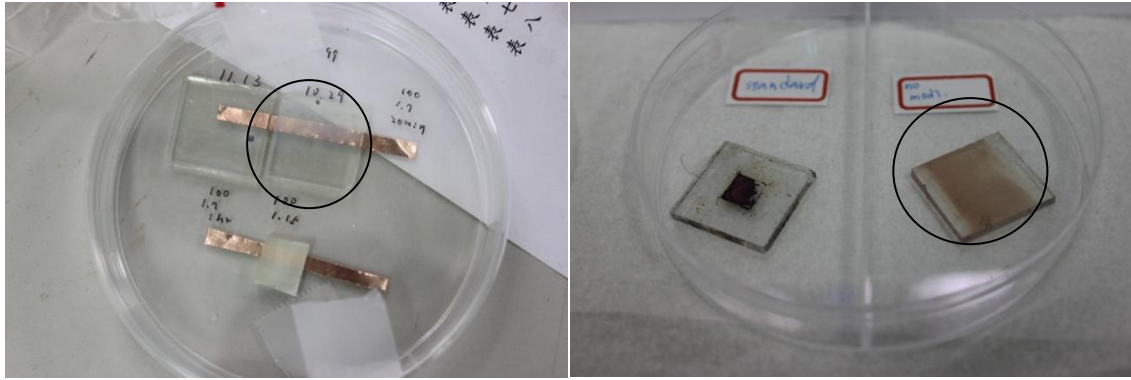


圖 4-24 ZnO@TiO₂核殼奈米線。

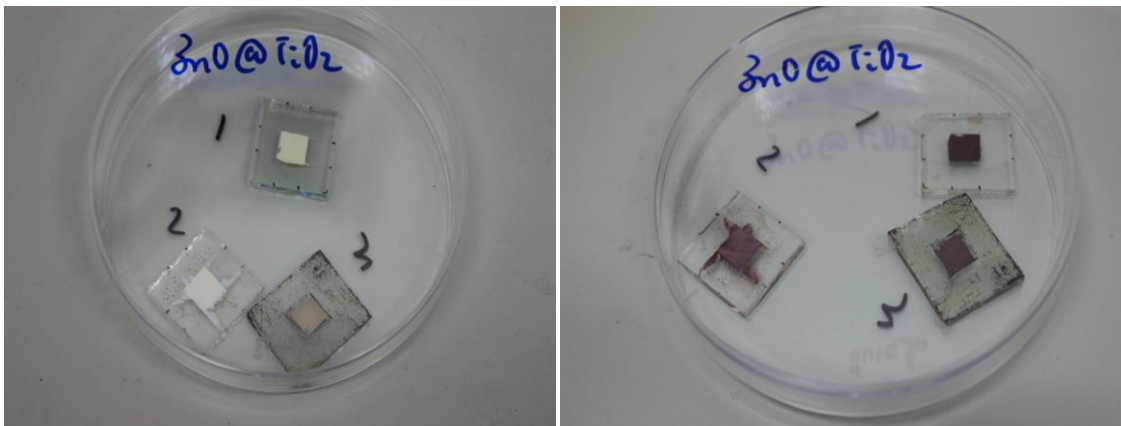


圖 4-25 ZnO@TiO₂核殼奈米粒子電池。

藉由顏色初步判定染料吸附情形，除了核殼奈米線的厚度較薄，染料吸附較少、顏色較淡以外，其他電池染料吸附較多，顏色較深。每種電池效率測量之 I-V 曲線與各參數如：

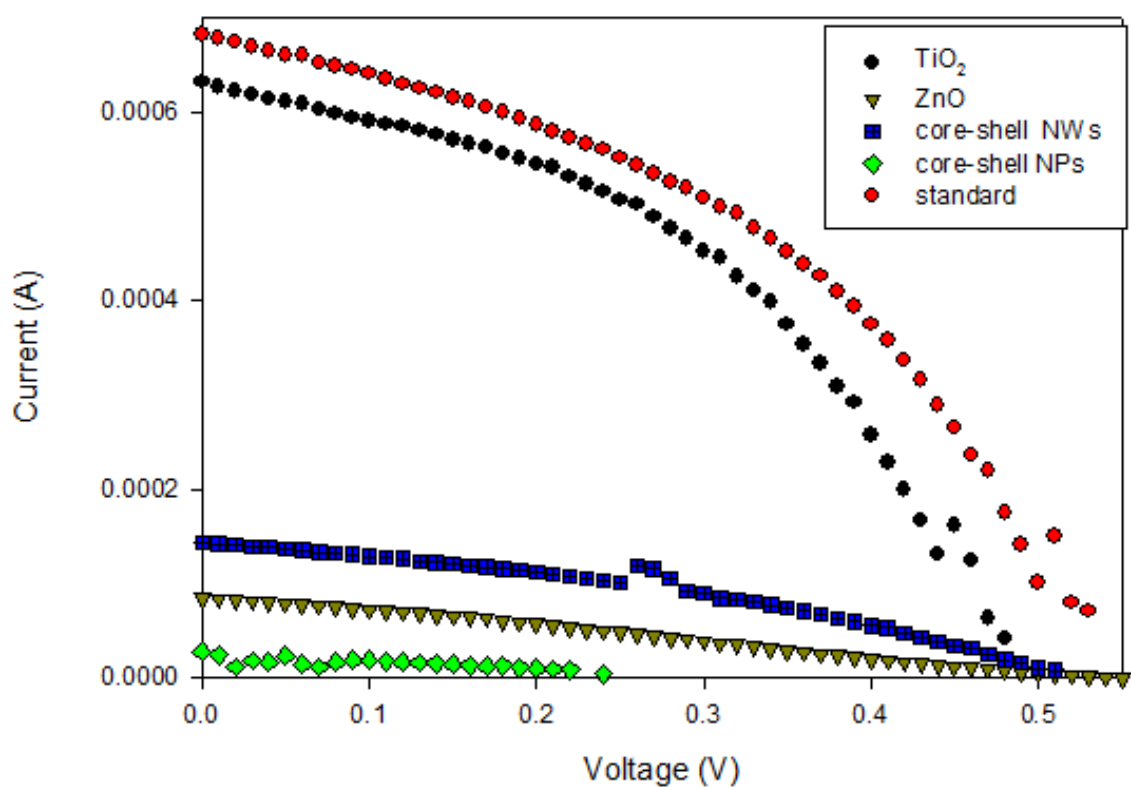


圖 4-26 各種電池做的效率圖譜 I-V 曲線。

表 4-4 各電池之重要參數。

	<i>Efficiency (%)</i>	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	<i>FF</i>	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
TiO ₂	3.44	0.632	13.35	0.485	0.45	136.49	1528.2
ZnO NWs	0.202	0.0847	1.79	0.550	0.26	9168.9	5109.1
ZnO@TiO ₂ NWs	0.784	0.143	3.029	0.5179	0.42	1214.0	4948.9
ZnO@TiO ₂ NPs	0.059	0.0283	0.598	0.243	0.34	3843.4	1195.7
standard	3.95	0.681	14.40	0.540	0.42	217.1	1421.3

結果得知，以溶膠－凝膠法合成的二氧化鈦奈米粒子、氧化鋅@二氧化鈦的核殼奈米線及奈米粒子，效率都比 P25 標準電池還低，尤其是氧化鋅@二氧化鈦的核殼奈米粒子。效率不高的原因我們將以型態區分並一一探討。

◆ 溶膠－凝膠法製備的二氧化鈦：

由於 P25 本身為金紅石（75 %）與銳鈦礦（25 %）的混相，金紅石相的能帶間隙為 3.0 eV，比銳鈦礦的能帶間隙 3.2 eV 要小，於是電子－電洞較容易產生；多種相的存在其可見光吸收範圍會比單只有銳鈦礦相的範圍廣；混相產生的費米能階能夠幫助電洞轉移至表面⁴²（如圖 4- 27）。以上三種優點會使電子在傳導帶的機會提高、與電洞的再結合率降低，因此混相的 P25 效率較高一些。Sol-gel 合成的銳鈦礦相 TiO₂ 效率為 3.44 %，P25 標準電池為 3.95 %。

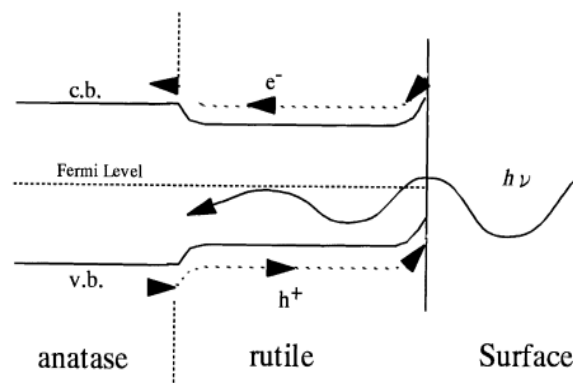


圖 4-27 混相之後能帶的優點：電子容易受激發；增加吸收光的波長範圍；費米能階幫助電洞轉移至表面⁴²。

其次，以 sol-gel 合成的 TiO₂ 無添加任何保護劑，於是造成嚴重的聚集現象，相較於購買的 P25 其粒子間分散度較高，進而增加染料吸附量，於是 P25 的效率較好。如圖 4-28。

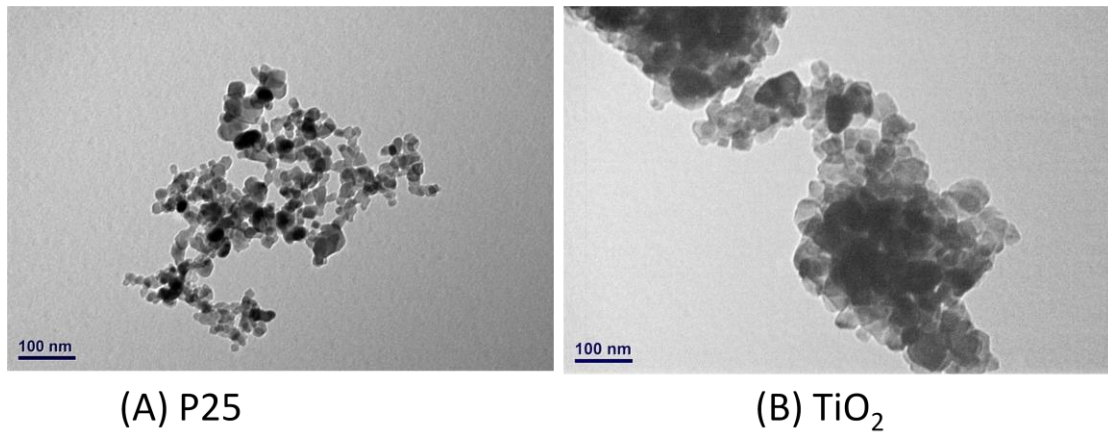


圖 4-28 由 TEM 可以得知 P25 與 TiO₂ 的分散度。

◆ 氧化鋅奈米線與氧化鋅@二氧化鈦的核殼奈米線的效率比較：

藉由 CVD 成長的氧化鋅奈米線除了對 N719 染料吸附力較差外，還有不耐酸的特性，文獻上記載染料溶液之 pH 值偏酸⁴³，所以會稍微侵蝕氧化鋅奈米線。於是在本次測量裡的效率不高，只有 0.202 %。若以 TiO₂ 殼層包覆在 ZnO 表面，除了能保護 ZnO 不被侵蝕、又可提高染料吸附量，缺點是有一層無晶相存在，無晶相 TiO₂ 能帶間隙稍大，電子較難注入，且內部存有許多電子陷阱。如果無晶相殼層厚度增加，電池效率會越差。本實驗的核殼奈米線之 TiO₂ 殼層厚度約 10-18 nm，效率為 0.784 %

◆ 氧化鋅@二氧化鈦的核殼奈米線及奈米粒子比較

由於 TiO_2 殼屬於無晶相，無法將電子做一個有效的傳導，如此提升電子電洞的再結合，所以效率就會非常低。不過線狀的結構效率會比粒子態的效率還高一些，因為 ZnO 奈米線原本直接在 FTO 玻璃基板表面成長，因此電子可藉由 ZnO 奈米線傳導至導電玻璃；但核殼奈米粒子的電子卻無法藉由 ZnO 傳導至基板。如圖 4- 29。

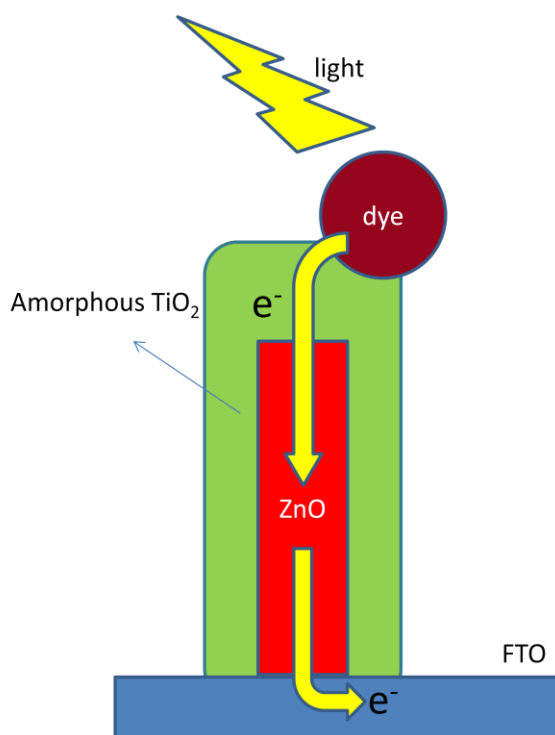


圖 4- 29 ZnO@TiO_2 奈米線結構之電子傳導示意圖。

此外，核殼奈米粒子經過鍛燒後，在兩種半導體的介面處會形成另一種相，俗稱鈣鈦礦型的 ZnTiO_3 （核殼奈米線則無此相的存在）。這層 ZnTiO_3 的能隙間距約為 3.7eV ，導致電子由 ZnO 的傳導帶躍遷到 ZnTiO_3 變得較困難。如圖 4- 30。

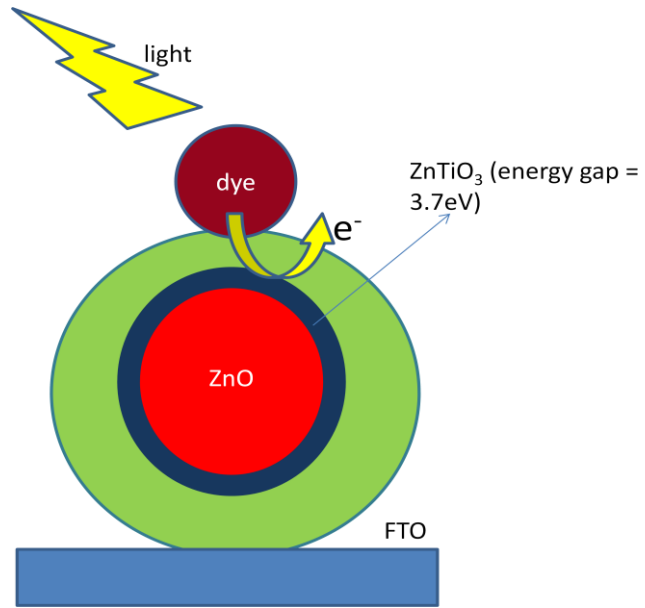


圖 4-30 ZnO@TiO₂ 奈米粒子電子傳導示意圖。ZnO 與 TiO₂ 兩介面處會產生新的相—鈣鈦礦型的 ZnTiO₃。

◆ P25 標準電池與氧化鋅@二氧化鈦的核殼奈米粒子的效率比較：

ZnO@TiO₂ 核殼奈米粒子因為有介面 ZnTiO₃ 的存在，電子傳遞路徑受到阻礙，所以造成傳遞困難，因此 R_S 值上升，電子再結合機會增加；P25 沒有介面問題，電子傳遞難度相對低很多，以至於 R_S 值較小。如圖 4-31 與圖 4-32。

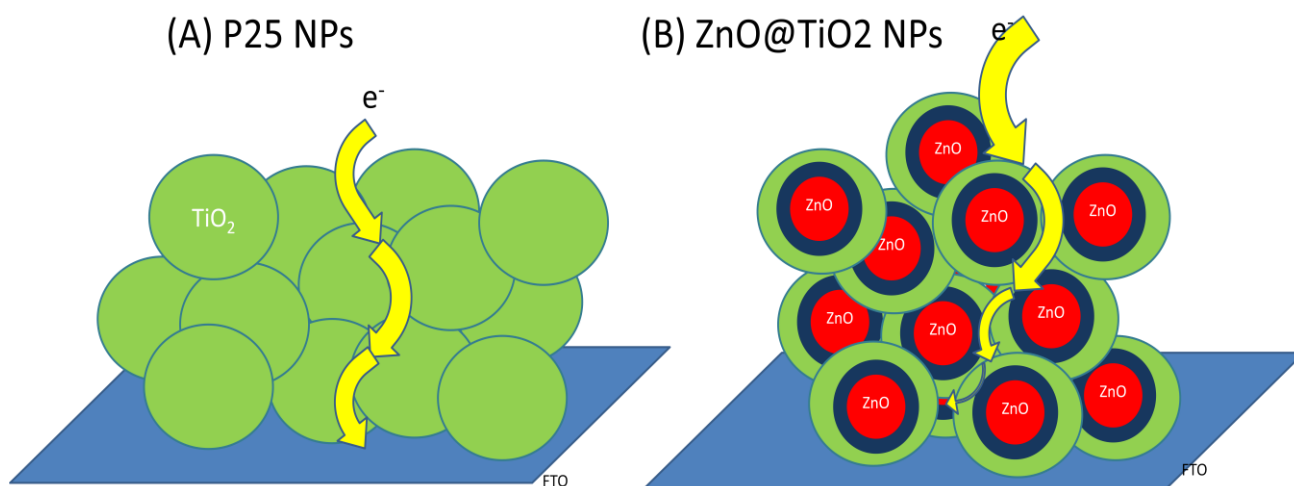


圖 4-31 電子傳遞路徑。(A)P25 標準電池，電子傳遞受到的阻礙較小；(B)ZnO@TiO₂ core-shell

NPs，電子傳遞受到阻礙較大。

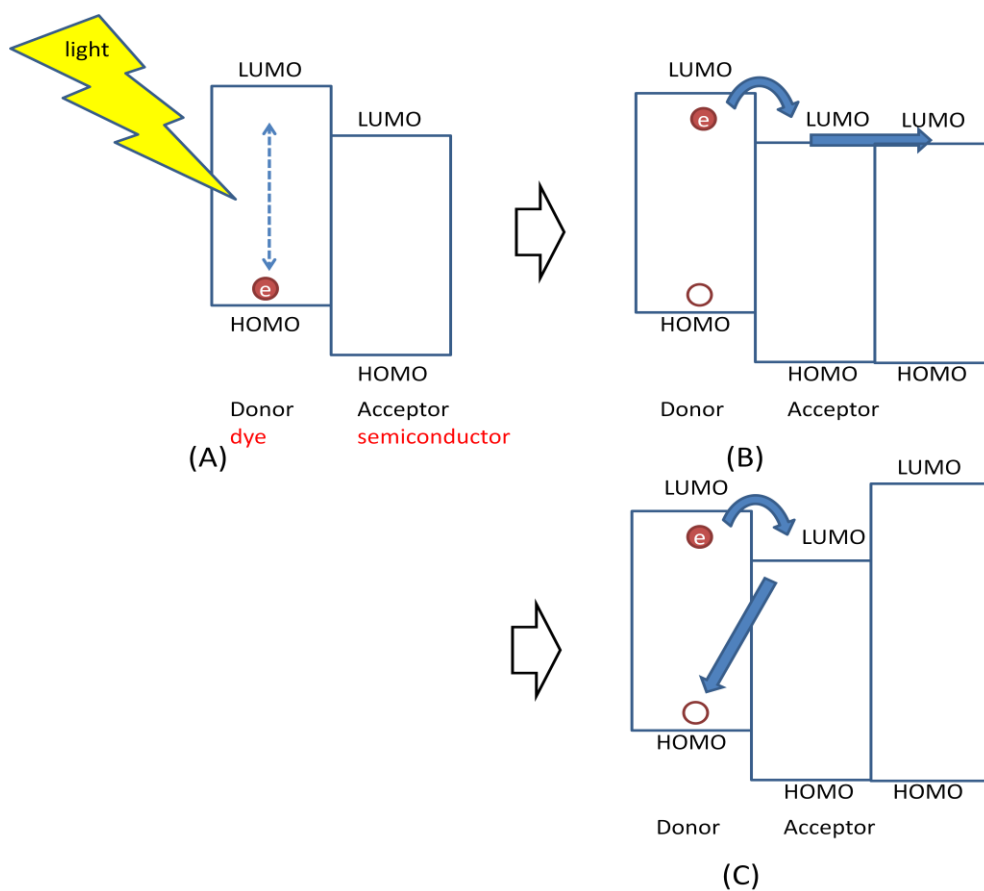


圖 4-32 電子傳遞路徑：(A) 染料受光激發產生自由電子；(B) 鄰近能帶相近，電子可在

LUMO 間傳導；(C) 鄰近能帶差異太大，電子會再結合回電洞。

4-5-2 第二組—ZnO@TiO₂ NPs 混合量對電池效率的

影響

圖 4- 33 為浸泡染料前後，膜面顏色變化：

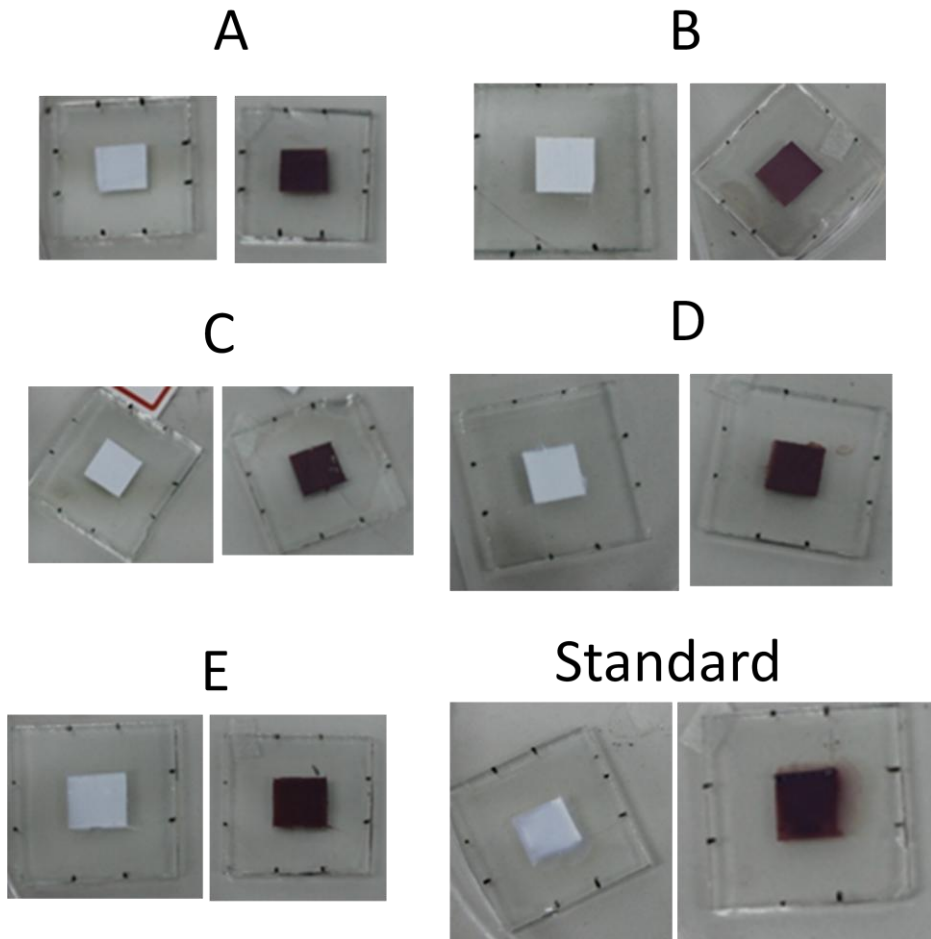


圖 4- 33 浸泡染料前後，膜面顏色變化。為混合了 (A) 0.0012 g、(B) 0.0057 g、(C) 0.0073 g、(D) 0.0095 g 和 (E) 0.0220 g 的 ZnO@ TiO₂ NPs；(Standard) 為 P25 標準電池。

藉由添加不同量 ZnO@TiO₂ 奈米粒子之 I-V 曲線圖為圖 4- 34，各項參數值如表 4- 5。

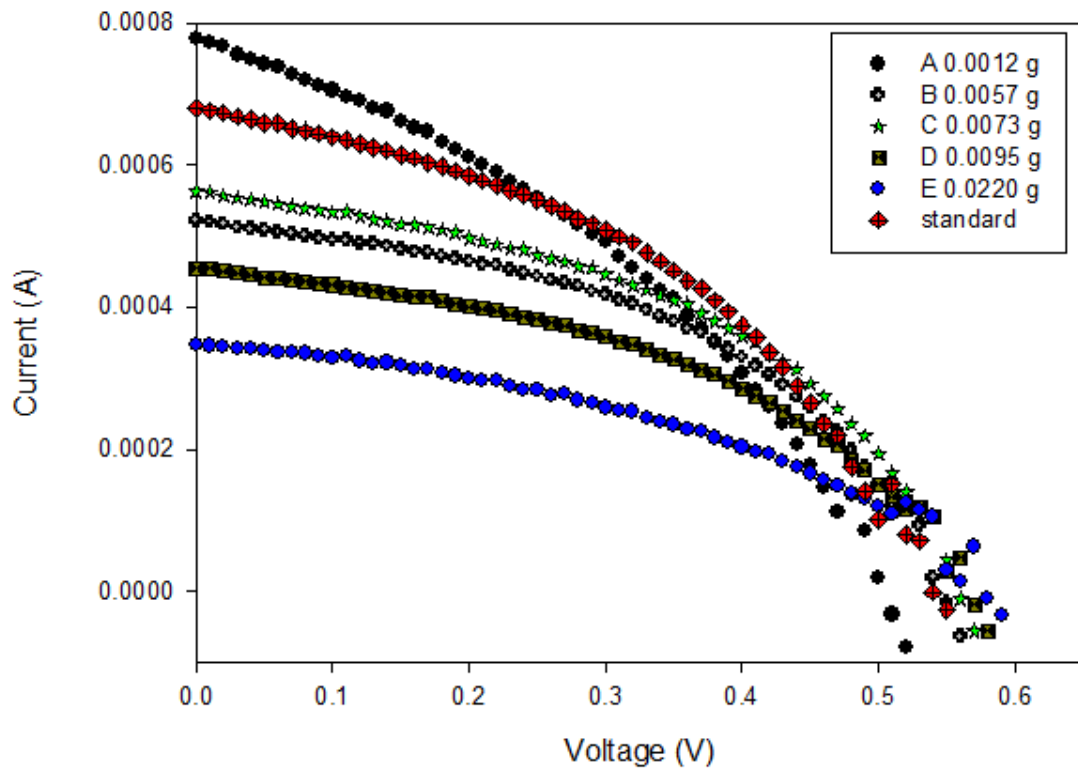


圖 4- 34 不同 ZnO@TiO₂ 奈米粒子混合量的 I-V 曲線圖。

表 4-5 不同 ZnO@TiO₂ 奈米粒子混合量所測得的各項參數。

	Weight(g)	Efficiency(%)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
A	0.0012	3.69	0.778	16.448	0.504	0.377	152.30	937.16
B	0.0057	3.37	0.523	11.057	0.546	0.472	146.18	2384.24
C	0.0073	3.64	0.563	11.903	0.558	0.463	141.49	1660.29
D	0.0095	2.90	0.455	9.619	0.567	0.449	247.67	1740.20
E	0.022	2.09	0.348	7.357	0.579	0.416	387.27	1748.58
Standard	0	3.95	0.681	14.397	0.540	0.430	217.07	1421.30

以添加量對效率作圖又可以得到圖 4-35。

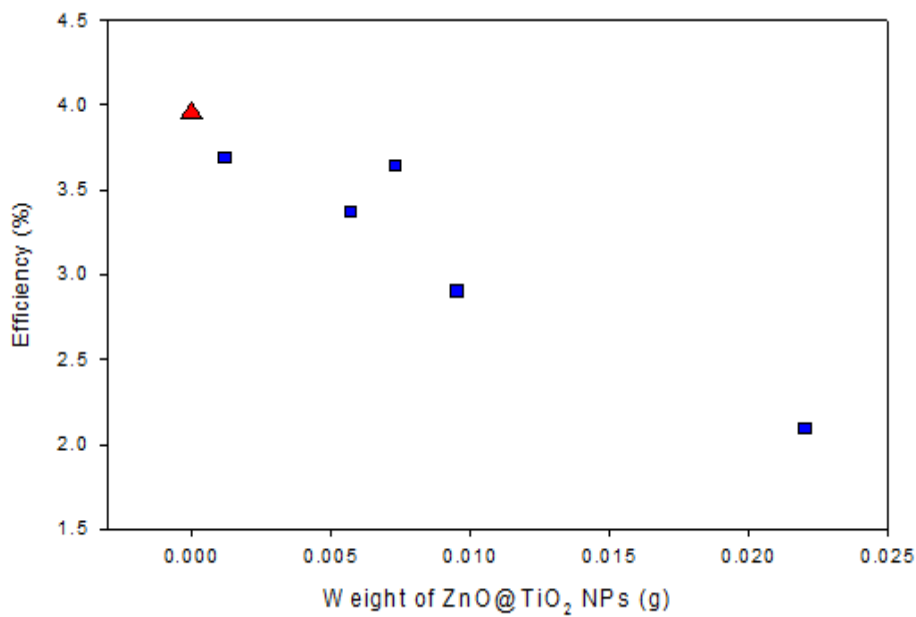


圖 4-35 效率與 ZnO@TiO₂ NPs 混合量關係圖。不混合的電池效率最高，混合量越多效率越差。

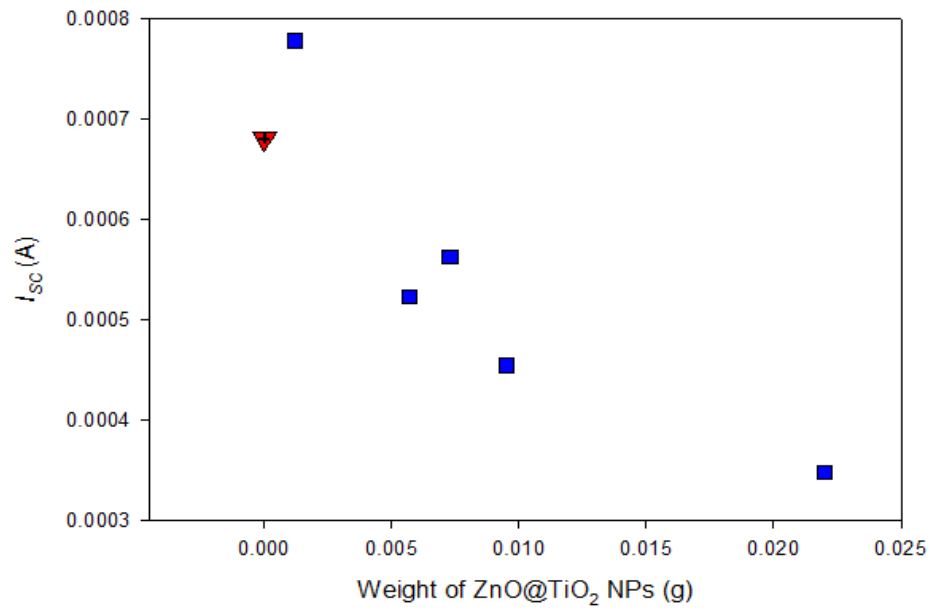


圖 4-36 短路電流與 ZnO@TiO₂ NPs 混合量關係圖。混合量最少的電池其短路電流最高。

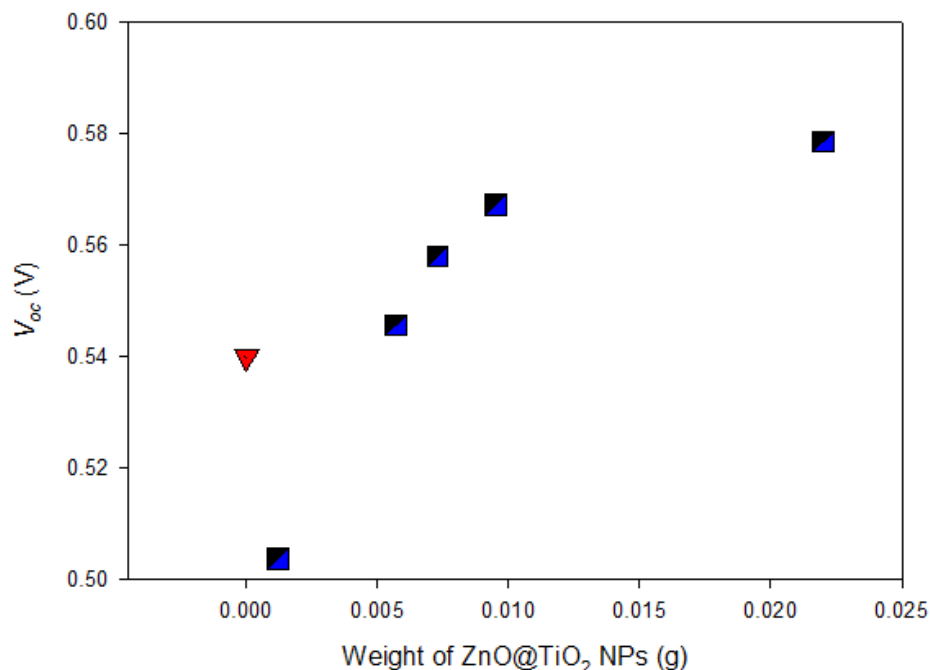


圖 4-37 開路電壓與 ZnO@TiO₂ NPs 混合量關係圖。混合量最多的電池其開路電壓最高。

結果推論混合量與效率是反比的關係，染料吸附量與短路電流 I_{SC} 值成正比，當染料吸附量增加，產生的電子—電洞數量上升，促使電流增強。不過隨混合量增加，ZnTiO₃ 的存在使電池內部串聯電阻 R_S 上升，導致電子再結合機率上升、傳遞效率下降，使 I_{SC} 損失（圖 4-36）。添加量對 V_{OC} 的影響與 I_{SC} 相反， V_{OC} 提升與染料吸附量有關，如果藉由提高 ZnO@TiO₂ NPs 的混合量， V_{OC} 就會跟著上升。所以要有效增加電池效率，除了提高染料吸附量之外，還要減少內電阻 R_S 的影響。

第五章 結論

混有金紅石與銳鈦礦兩種相的 P25，其效率會比單只有銳鈦礦相的 TiO_2 高，原因有三：第一，混相中的金紅石 bandgap 較窄，吸收係數較高；其次，多種相對吸收光波長範圍比單一種銳鈦礦相還廣；最後，兩種相的費米能階會幫助電洞傳導至表面。因此混相 P25 效率會較銳鈦礦 TiO_2 高。

以四異丙氧基鈦做合成的時候，水的量會影響水解—縮合的速率，如果不控制加入水的速度，鈦錯合離子吸附到氧化鋅表面之前，便會先行成核反應。所以，後來改以批次添加方式，慢慢的加入水溶液，讓鈦的錯合離子有機會可以往氧化鋅靠近。批次添加方式的優點有：能夠在常溫、常壓下進行，且原料都容易取得。不過所合成的氧化鋅@二氧化鈦的核殼粒子，因為二氧化鈦與氧化鋅是不同材料，他們的化學穩定性也不同，所以兩種之間的晶格介面並不匹配，結果導致二氧化鈦沒有晶相產生，雖然二氧化鈦達到保護氧化鋅及提高染料吸附量的目的，不過大部分的殼為無晶相，這個結果降低的電子傳導的能力，已有文獻記載²⁵。此外，氧化鋅與二氧化鈦經過高溫鍛燒後會生成另外一種俗稱鈣鈦礦的礦型 ZnTiO_3 ，此相 3.7 eV 的能隙也會增加電子躍遷的困難度。因此氧化鋅@二氧化鈦的核殼粒子效率不高。

二氧化鈦殼層的晶粒排列鬆散，經過一個溫度鍛燒它會因為內外部表面能差異不同有往外堆擠，最後產生了具有許多孔洞的粗糙表面。我們試著取微量的核殼奈米粒子與 P25 混合，希望能夠藉由多孔洞的表面提升染料吸附的表面積。實驗結果發現，確實藉由提高染料吸附

量，能使短路電流上升。不過，串聯電阻卻會隨著添加量上升而變大，電子再結合又會使短路電流下降。整體而言，串聯電阻比染料吸附量影響更巨，因此電池效率降低。

第六章 未來展望

實驗結果發現， $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 的核殼結構，由於兩種半導體間其晶格排列不同，導致 TiO_2 成為無晶相結構，使電子傳導困難。無晶相結構是因為晶格不匹配造成，為了在溼式化學合成法中能夠合成出有晶相的結構，或許能夠先在氧化鋅結構表面吸附一層可以幫助 TiO_2 行水解縮合的有機分子，此有機分子其中一端必須要能與 ZnO 有良好的鍵結，而另一端則要能與鈦源行縮合反應。有機分子層最後還能藉由高溫鍛燒去除。下圖為示意圖：

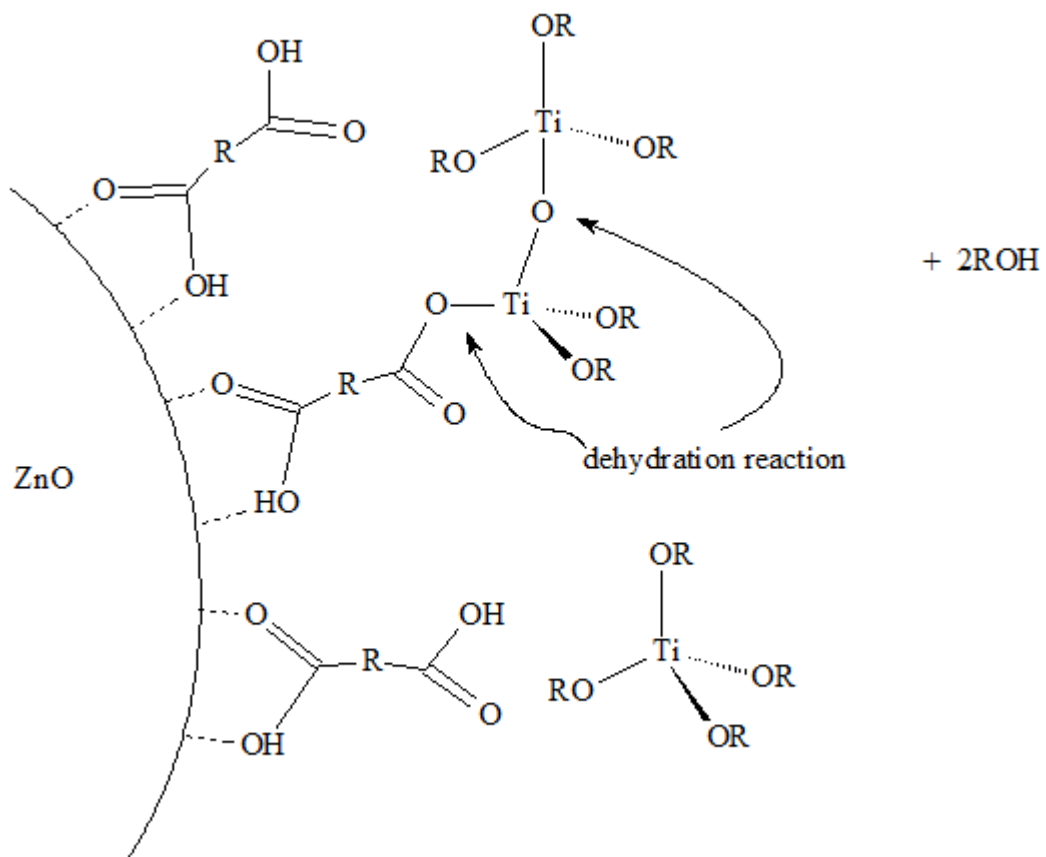


圖 6-1 以含有兩個酸根的有機分子作為連結劑，幫助 TiO_2 在 ZnO 表面成核。

實驗的另一項結果顯示， ZnO@TiO_2 的奈米粒子之介面層會有鈣鈦礦型的 ZnTiO_3 出現，原因是因為鍛燒或燒結時的溫度太高（ $500\text{ }^\circ\text{C}$ ）所造成 ZnO 會與 TiO_2 產生反應。或許未來可改以低溫鍛燒的方式減少鈣鈦礦產生的機會，並且提高電子傳導效率。

參考文獻

1. *Key World Energy Statistics*. International Energy Agency (IEA): France 2010.
2. World Nuclear Association. <http://www.world-nuclear.org/>.
3. 楊素華; 蔡泰成, 太陽光能發電元件—太陽能電池. *科學發展* **2005** 年 6 月, 309.
4. 馮焯生, 太陽能發電原理與應用. 五南: 台灣.
5. 太陽能電池技術專利的分析與探究. (第四章太陽能電池技術專利拆解).
6. National Renewable Energy Laboratory (Nrel). <http://www.nrel.gov/>.
7. Oregan, B.; Gratzel, M., A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737-740.
8. 呂宗昕; 吳偉宏, 奈米科技與二氧化鈦光觸媒. *科學發展* **2004** 年 4 月, 376.
9. Burdett, J. K.; Hughbanks, T.; Miller, G. J.; Richardson, J. W.; Smith, J. V., Structural Electronic Relationships in Inorganic Solids - Powder Neutron-Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium-Dioxide at 15 and 295-K. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (12), 3639-3646.
10. Simons, P. Y.; Dache, F., The Structure of TiO₂ii, a High-Pressure Phase of TiO₂. *Acta Crystallographica* **1967**, 23 (2), 334-336.
11. Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces - Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* **1995**, 95 (3), 735-758.
12. Cheng, H. M.; Ma, J. M.; Zhao, Z. G.; Qi, L. M., Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Chem. Mat.* **1995**, 7 (4), 663-671.
13. Pradhan, S. K.; Reucroft, P. J.; Yang, F. Q.; Dozier, A., Growth of TiO₂ Nanorods by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *J. Cryst. Growth* **2003**, 256 (1-2), 83-88.
14. Xiang, H. J.; Yang, J. L.; Hou, J. G.; Zhu, Q. S., Piezoelectricity in ZnO Nanowires: A First-Principles Study. *Applied Physics Letters* **2006**, 89 (22).
15. Modirshahla, N.; Behnajady, M. A.; Jangi, S. M. R., Investigation of the Efficiency of ZnO Photocatalyst in the Removal of P-Nitrophenol from Contaminated Water. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition* **2009**, 28 (1), 49-55.
16. <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/40848>.

17. 陳東煌, 複合奈米粒子-有趣的人造原子. *科學發展* **2006** 年 12 月, 408.
18. Nutt, M. O.; Hughes, J. B.; Wong, M. S., Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination. *Environmental Science & Technology* **2005**, 39 (5), 1346-1353.
19. Mine, E.; Yamada, A.; Kobayashi, Y.; Konno, M.; Liz-Marzan, L. M., Direct Coating of Gold Nanoparticles with Silica by a Seeded Polymerization Technique. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 264 (2), 385-390.
20. Park, H. Y.; Schadt, M. J.; Wang, L.; Lim, I. I. S.; Njoki, P. N.; Kim, S. H.; Jang, M. Y.; Luo, J.; Zhong, C. J., Fabrication of Magnetic Core @ Shell Fe Oxide @ Au Nanoparticles for Interfacial Bioactivity and Bio-Separation. *Langmuir* **2007**, 23 (17), 9050-9056.
21. Li, J.; Zeng, H. C., Preparation of Monodisperse Au/TiO₂ Nanocatalysts Via Self-Assembly. *Chem. Mat.* **2006**, 18 (18), 4270-4277.
22. Li, Y.; Xu, X. Q.; Qi, D. W.; Deng, C. H.; Yang, P. Y.; Zhang, X. M., Novel Fe₃O₄@TiO₂ Core-Shell Microspheres for Selective Enrichment of Phosphopeptides in Phosphoproteome Analysis. *Journal of Proteome Research* **2008**, 7 (6), 2526-2538.
23. 柯志忠; 游智傑; 卓文浩; 蕭健男, 原子層沉積技術在奈米製程之應用. *科儀新知第卷第* **1998** 年 10 月, 30 (2).
24. Greene, L. E.; Law, M.; Yuhas, B. D.; Yang, P. D., ZnO-TiO₂ Core-Shell Nanorod/P3ht Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (50), 18451-18456.
25. Law, M.; Greene, L. E.; Radenovic, A.; Kuykendall, T.; Liphardt, J.; Yang, P. D., ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ Core-Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (45), 22652-22663.
26. 許智雄, 氧化鋅奈米粉體之製備與特性分析. *國立成功大學化學工程學系碩士論文* **2006** 年 6 月 12 日.
27. 蔡進譯, 超高效率太陽電池—從愛因斯坦的光電效應談起. *物理雙月刊* **2005** 年 10 月, 廿七卷 (五期).
28. Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Bessho, T.; Gratzel, M., Combined Experimental and Dft-Tddft Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (48), 16835-16847.
29. Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Gratzel, M., Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *Journal of the*

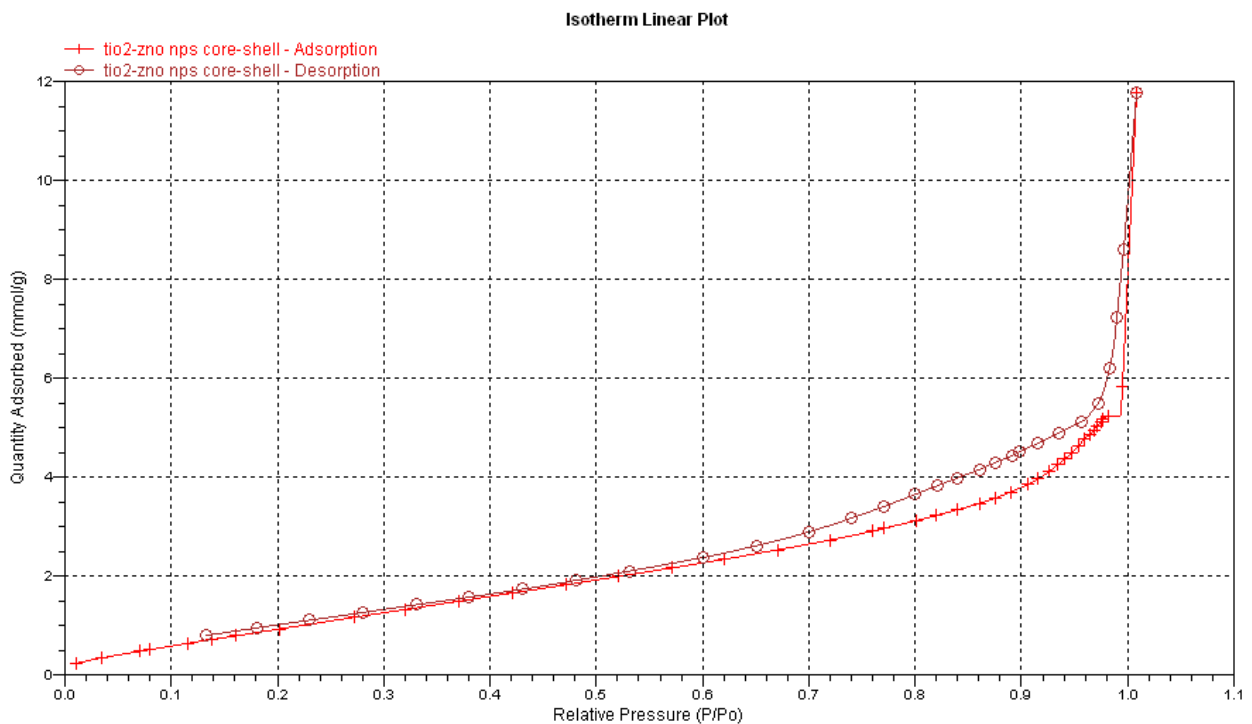
- American Chemical Society* **2001**, *123* (8), 1613-1624.
30. Benko, G.; Skarman, B.; Wallenberg, R.; Hagfeldt, A.; Sundstrom, V.; Yartsev, A. P., Particle Size and Crystallinity Dependent Electron Injection in Fluorescein 27-Sensitized TiO₂ Films. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (6), 1370-1375.
 31. Kallioinen, J.; Benko, G.; Myllyperkio, P.; Khriachtchev, L.; Skarman, B.; Wallenberg, R.; Tuomikoski, M.; Korppi-Tommola, J.; Sundstrom, V.; Yartsev, A. P., Photoinduced Ultrafast Dynamics of Ru(Dcbpy)(2)(Ncs)(2)-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: The Influence of Sample Preparation and Experimental Conditions. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (20), 6365-6373.
 32. 國科會精密儀器中心, 奈米檢測技術. 全華圖書: 台灣, 2009 年 04 月 30 日.
 33. 羅聖全, 研發奈米科技的基本工具之一 電子顯微鏡介紹—Sem.
 34. 國科會精密儀器發展中心, 材料電子顯微鏡學. 全華圖書: 台灣, 2004 年 03 月 24 日.
 35. 汪建民, 材料分析 *Materials Analysis*. 民全書局: 中華民國八十七年十月十日.
 36. 林麗娟, X 光繞射原理及其應用. *工業材料* 86 期.
 37. Ma, H. L.; Yang, J. Y.; Dai, Y.; Zhang, Y. B.; Lu, B.; Ma, G. H., Raman Study of Phase Transformation of TiO₂ Rutile Single Crystal Irradiated by Infrared Femtosecond Laser. *Applied Surface Science* **2007**, *253* (18), 7497-7500.
 38. Chang, Y. S.; Chang, Y. H.; Chen, I. G.; Chen, G. J.; Chai, Y. L.; Wu, S.; Fang, T. H., The Structure and Properties of Zinc Titanate Doped with Strontium. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *354* (1-2), 303-309.
 39. Ye, C.; Wang, Y.; Ye, Y.; Zhang, J.; Li, G. H., Preparation and Photoluminescence of Undoped ZnTiO₃ Thin Films. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106* (3).
 40. Golovchansky, A.; Kim, H. T.; Kim, Y., Zinc Titanates Dielectric Ceramics Prepared by Sol-Gel Process. *Journal of the Korean Physical Society* **1998**, *32*, S1167-S1169.
 41. Yang, H. G.; Zeng, H. C., Preparation of Hollow Anatase TiO₂ Nanospheres Via Ostwald Ripening. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (11), 3492-3495.
 42. Sumita, T.; Otsuka, H.; Kubota, H.; Nagata, M.; Honda, Y.; Miyagawa, R.; Tsurushima, T.; Sadoh, T., Ion-Beam Modification of TiO₂ Film to Multilayered Photocatalyst. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **1999**, *148* (1-4), 758-761.
 43. Horiuchi, H.; Katoh, R.; Hara, K.; Yanagida, M.; Murata, S.; Arakawa, H.;

Tachiya, M., Electron Injection Efficiency from Excited N₃ into Nanocrystalline ZnO Films: Effect of (N₃-Zn²⁺) Aggregate Formation. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (11), 2570-2574.

附錄

對 ZnO@TiO₂ core-shell NPs (鍛燒後) 之表面積與孔洞尺寸測量。

使用儀器為氮氣物理吸脫附儀 (BET)，型號 ASAP 2020。



Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET):	7.99436 nm
Desorption average pore width (4V/A by BET):	8.53771 nm
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	6.4985 nm
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	8.9249 nm

Surface Area

Single point surface area at P/Po=
0.201345541 72.2147 m²/g

BET Surface Area: 100.8694 m²/g

Langmuir Surface Area: 181.4554 m²/g

t-Plot External Surface Area: 173.4575 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 122.5478 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 132.8318 m²/g
