

東海大學化學系碩士班

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

Au@Ag/Ag₂S 核殼奈米複合材料提升染敏太陽
能電池對光子的捕獲

Photon Harvest Enhance of Dye-Sensitized Solar Cells
Using Au@Ag/Ag₂S Core-Shell Nanocomposites

研究生：郭言謙 撰

中華民國 103 年 10 月



中文摘要

金銀貴金屬膠體已經被廣泛的研究，因為其表面電漿共振在可見光區域有獨特的特性，所以目前被廣泛使用在光學應用、催化、訊息儲存、生物化學感測器、表面增顯拉曼及染敏太陽能電池…等。染敏太陽能電池有著製備簡單及材料容易取得等優點，吸引許多研究學者的關注及研究，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。在本篇，我們改變半導體的組成成分，由不同組成的奈米粒子，調控表面電漿共振在長波長範圍的吸收。加入硫離子與 Au@Ag 核殼奈米粒子外層的 Ag 產生反應，即生成 Au@Ag/Ag₂S 奈米粒子，藉由改變其硫化程度，將表面電漿吸收的範圍控制在 510–580 nm，希望能夠吸收更多的光子，補足染料 N719 在光譜上的吸收缺陷。Au@Ag/Ag₂S 奈米粒子結構上的分析藉由穿透式電子顯微鏡、高解析穿透式電子顯微鏡、X 光繞射光譜、能量散佈分析儀與線性分析。在二氧化鈦與本篇的研究材料混和後，測得到最佳添加量為 1.7%，其中添加 Au@Ag 的效果最優，提升 11.5% 的轉換效率。

Abstract

Colloidal dispersions of Au and Ag noble metals have been extensively studied because of their unique property of Surface Plasmon Resonance (SPR) absorption band in the visible region and their widespread use in applications related to photonics, catalysis, information storage, chemical/biological sensing, and surface-enhanced Raman scattering (SERS). 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 objective of this research, we tune of surface plasmon resonance at the long wavelength range by compositional variation of the nanoparticles. The addition of sulfide ions into the Au@Ag core-shell nanoparticles generates Au@Ag/Ag₂S nanoparticles and the plasmon extinction maximum shifts range of 510–535 nm. The Au@Ag/Ag₂S core-shell structure was confirmed by X-ray diffractometer (XRD) transmission electron microscope (TEM), high resolution TEM (HRTEM), and energy-dispersive system (EDS). By mixing TiO₂ with Au@Ag/Ag₂S, the 1.7% of the amount of dopant is preferably and the material Au@Ag optimal effect final power conversion efficiency (PCE) of the DSSC increases by 11.5%.

目錄

| | |
|---|-----|
| 中文摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 目錄..... | III |
| 圖目錄..... | VII |
| 表目錄..... | X |
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 1.1 前言..... | 1 |
| 1.1.1 能源..... | 1 |
| 1.2 奈米科技之發展..... | 1 |
| 1.3 金屬奈米材料簡介..... | 3 |
| 1.3.1 量子尺寸效應 (Quantum size effect)..... | 4 |
| 1.3.2 小尺寸效應 (Small size effect)..... | 5 |
| 1.3.3 表面效應 (Surface effect)..... | 5 |
| 1.4 雙金屬奈米粒子..... | 7 |
| 第二章 文獻回顧..... | 8 |
| 2.1.1 金奈米粒子..... | 8 |
| 2.1.2 銀奈米粒子..... | 9 |
| 2.1.3 酪胺酸還原性質..... | 10 |
| 2.1.4 硫化銀..... | 11 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.1.5 | Au@Ag ₂ S 光學性質 | 12 |
| 2.1.6 | Au@Ag ₂ S 奈米棒應用於 DSSC | 12 |
| 2.1.7 | 二氧化鈦..... | 13 |
| 2.1.7.1 | 二氧化鈦光催化原理..... | 16 |
| 2.2 | 太陽能電池..... | 16 |
| 2.3 | 染敏化太陽能電池（DSSC：dye-sensitized solar cell）之簡介 | 18 |
| 2.4 | 染料敏化太陽能電池光電轉換原理及元件組成..... | 22 |
| 2.4.1 | 透明導電玻璃材..... | 26 |
| 2.4.2 | 敏化染料劑..... | 27 |
| 2.4.3 | 工作電極..... | 32 |
| 2.4.4 | 對電極..... | 33 |
| 2.4.5 | 氧化還原電解液..... | 35 |
| 2.5 | DSSC 之光電特性量測..... | 36 |
| 2.5.1 | 單色光光電轉換效率（incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE） | 36 |
| 2.5.2 | 開路電壓（open circuit voltage， V_{oc} ） | 36 |
| 2.5.3 | 短路電流密度（short circuit current density， J_{sc} ） | 37 |
| 2.5.4 | 填充因子（fill factor，FF） | 37 |
| 2.5.5 | 元件光電轉換效率（ η ）..... | 38 |
| 2.5.6 | 太陽光強度..... | 38 |

| | | |
|-------|---------------------------------------|----|
| 2.6 | 研究動機及目的..... | 40 |
| 第三章 | 實驗部分..... | 41 |
| 3.1 | 實驗藥品..... | 41 |
| 3.2 | 一般實驗器材..... | 42 |
| 3.3 | 實驗流程..... | 43 |
| 3.3.1 | 合成金奈米粒子..... | 43 |
| 3.3.2 | 酪胺酸包覆金奈米粒子..... | 43 |
| 3.3.3 | 去除未包覆的酪胺酸..... | 43 |
| 3.3.4 | 合成金-硫化銀核殼奈米粒子..... | 44 |
| 3.4 | 染料敏化太陽能電池組裝..... | 45 |
| 3.4.1 | FTO 導電玻璃前處理..... | 45 |
| 3.4.2 | 工作電極之製備 (二氧化鈦)..... | 46 |
| 3.4.3 | 陰極之製備(鉑)..... | 47 |
| 3.4.4 | 染料及電解液..... | 49 |
| 3.4.5 | 組裝電池..... | 49 |
| 3.4.6 | 染料敏化太陽能電池元件的量測裝置..... | 50 |
| 第四章 | 結果與討論..... | 50 |
| 4.1 | Au@Ag/Ag ₂ S 之性質鑑定..... | 50 |
| 4.1.1 | Au@Ag/Ag ₂ S 之 TEM 影像..... | 50 |
| 4.1.1 | Au@Ag/Ag ₂ S 之元素分析..... | 53 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1.2 | Au@Ag/Ag ₂ S 之光學性質 | 56 |
| 4.1.3 | Au@Ag/Ag ₂ S 之 X-Ray Diffraction | 58 |
| 4.2 | 元件效率測量 | 59 |
| 第五章 | 結論 | 64 |
| 第六章 | 參考資料 | 65 |



圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 1-1、奈米幾何結構分類 | 4 |
| 圖 1-2、低維材料的電子能階分布 | 5 |
| 圖 1-3、大尺寸及小尺寸奈米粒子 | 6 |
| 圖 1-4、不同合金程度的雙金屬粒子示意圖。(a) Au@Ag 核殼型奈米粒子；(b) Au 與 Au 原子隨機分佈合金奈米粒子..... | 7 |
| 圖 1-5、酪胺酸不同 pH 值結構上的變化。(a) $Pka_1 = 2.20$ ；(b) $PI = 5.64$ ； | 11 |
| 圖 1-6、酪胺酸被銀離子氧化後之化學結構 | 11 |
| 圖 2-1、不同粒徑金奈米粒子的 UV-Vis 吸收光譜圖。 ⁴¹ | 9 |
| 圖 2-2、銀奈米粒子的懸浮液由低濃度到高濃度顏色變化由黃色至深紫色 ⁴³ | 9 |
| 圖 2-3、奈米銀的 UV-Vis 吸收光譜 ⁶ | 10 |
| 圖 2-4、金種、Au@Ag 核殼奈米粒子和 Au@Ag/Ag ₂ S 的表面電漿共振位移(a) UV-Vis 吸收光譜；(b) 金種、Au@Ag 核殼奈米粒子；(c) Au@Ag/Ag ₂ S 奈米粒子 | 12 |
| 圖 2-5、(a) 金奈米棒藉由 CTAB 作為保護劑且由兩個步驟完成 AuNR@Ag ₂ S；(b) 金奈米棒的 TEM；(c) device1 為 TiO ₂ 、device3 為 1.69% 的 Au@Ag ₂ S (殼厚度 2.0 nm)、device7 為 Ag@Ag ₂ S；(d) 太陽光譜、AuNR@Ag ₂ S (殼厚度 2.0 nm)、N719 染料及 AgNP@Ag ₂ S 的 UV-Vis；(e) 染料敏化太陽能電池的頗面 2D 示意圖 | 13 |
| 圖 2-6、二氧化鈦的三種結構。(a) 金紅石；(b) 銳鈦礦；(c) 板鈦礦。 | 15 |
| 圖 2-7、太陽能電池種類 | 17 |

| | |
|--|----|
| 圖 2-8、各類型電池效率演變圖 | 18 |
| 圖 2-9、太陽能電池元件。(－) FTO/ TiO ₂ / dye/ I ₃ ⁻ / Pt (+) 。 | 22 |
| 圖 2-10、DSSCs 工作原理示意圖 ¹⁸ | 23 |
| 圖 2-11、DSSCs 光電轉換反應速率示意圖 ¹⁹ | 26 |
| 圖 2-12、太陽放射光譜圖 ²⁰ | 27 |
| 圖 2-13、驅動力 (driving force) 示意圖 | 28 |
| 圖 2-14、電子傳遞路徑圖 ²¹ | 29 |
| 圖 2-15、PO ₃ H ₂ 、COOH 吸附在 TiO ₂ 表面可能的情形 ^{22, 23} | 29 |
| 圖 2-16、鈦金屬錯合物 (染料) 於染料敏化太陽電池的光電轉換機制 ²² | 31 |
| 圖 2-17、染料 N3、N719、Z907、Black dye 結構 ²² | 31 |
| 圖 2-18、Donor- π -Acceptor (D- π -A) 系統示意圖 ¹⁴ | 32 |
| 圖 2-19、各種半導體之能帶圖 | 33 |
| 圖 2-20、4-TBP 結構 | 37 |
| 圖 2-21、電流電壓曲線圖 | 38 |
| 圖 2-22、空氣質量(Air Mass) | 39 |
| 圖 3-1、金奈米粒子合成示意圖 | 43 |
| 圖 3-2、透析示意圖 | 44 |
| 圖 3-3、金銀核殼奈米粒子合成示意圖 | 45 |
| 圖 4-1、Au@Ag/Ag ₂ S 奈米粒子的 TEM 影像 | 50 |

| | |
|--|----|
| 圖 4-2、(a) Au@Ag/Ag ₂ S 的 HR-TEM 影像；(b) 為圖(a)中選取區域 (i) 之放大影像 | 52 |
| 圖 4-3、(a)、(b)分別為 (iii) 、 (ii) 區域的繞射分析..... | 52 |
| 圖 4-4、Au@Ag/Ag ₂ S 元素分析(a) EDX；(b)、(c)、(d)、(e) 分別為 Au、Ag、S 和 Au@Ag/Ag ₂ S 的 Mapping 分析 | 54 |
| 圖 4-5、Au@Ag/Ag ₂ S 的 Line Scanning 分析 (a) 在 HAADF 的 TEM 影像 (High Angle Annular. Dark Field)；(b) Line Scanning 分析圖 | 55 |
| 圖 4-6、改變包覆於金奈米粒子上物質之 UV-Vis 吸收圖譜..... | 56 |
| 圖 4-7、不同硫化程度之 UV-Vis 吸收變化..... | 57 |
| 圖 4-8、硫化量與吸收最大值之關係 | 58 |
| 圖 4-9、Au 包覆上 Ag 及 Ag ₂ S 之 XRD 圖譜；Au JCPDS No. 04-0784、Ag JCPDS No. 04-0783、Ag ₂ S JCPDS No. 14-0072 | 59 |
| 圖 4-10、二氧化鈦及不同材料添加量為 0.0034%的電壓電流曲線圖 | 60 |
| 圖 4-11、二氧化鈦及不同材料添加量為 0.85%的電壓電流曲線圖 | 60 |
| 圖 4-12、二氧化鈦及不同材料添加量為 1.7%的電壓電流曲線圖 | 61 |
| 圖 4-13、二氧化鈦及不同材料添加量為 2.55%的電壓電流曲線圖 | 61 |
| 圖 4-14、(a)添加量 1.7%單色光轉換效率圖(b)歸一化後的單色光轉換效率圖。 | 63 |

表目錄

| | |
|--|----|
| 表 1-1、FCC 奈米粒子尺寸與表面原子所占比例..... | 6 |
| 表 2-1、二氧化鈦光觸媒的性質 ¹¹ | 15 |
| 表 2-2、染料敏化電池發展歷史..... | 19 |
| 表 3-1、銀與硫之莫耳比例..... | 45 |
| 表 4-1、添加量 0.0034%、0.85%、1.7%及 2.55%元件數據(J_{sc} 、 V_{oc} 、FF 及 η)..... | 61 |



第一章 緒論

1.1 前言

1.1.1 能源

從十九世紀英國的工業革命以來，機械慢慢取代人力，且生產的效率也漸漸提升，所以人類對於能量的需求量越來越多，地球能源的儲存量也相對的減少，由其是石化資源更為明顯，使用這些資源所產生的二氧化碳、一氧化碳、氮化物和硫化物等氣體，產生了全球暖化的現象，使全球的平均溫度上升、海平面上升、冰山融化，這些環境變化，已經威脅到地球上所有生物的生存，而世界各國開始發展節能減碳和可再生能源技術，以減少對石化資源的依賴，增進能源供應安全性，已達到永續性的能源供應。

再生能源存在於大自然中，有著無污染且取之不盡的優點，較常使用的再生能源如風力能、地熱能、海洋能、水利能、生質能和太陽能。其中又以太陽能最受矚目，因為太陽能普遍存在，隨處都可以就地開發利用，資源含量也是最為豐富的，使用過程中不會產生廢棄物等污染，也不影響生態平衡，使得太陽能發電成為各國開發和研究的主要目的之一。

1.2 奈米科技之發展

在人類歷史上，經歷了三次產業革命。十八世紀時發明了蒸汽機，開啟了四百年來的產業革命，此即第一次產業革命；第二次產業革命帶動了電氣化；在第三次產業革命，電子計算機改變了人們的生活世界。而奈米科技，則帶人類進入第四次的產業革命。

- 15 世紀，在歐洲十五世紀之後，發展出彩繪玻璃技術，如義大利米蘭大教堂所陳設最古老的彩繪玻璃，其中部分玻璃為深紅寶石色，這些玻璃包含有膠

體金奈米粒子的成分，為當時最昂貴之製作技術。十七世紀在彩色玻璃製作技術中，有正式記錄以氯金鹽類化合物所提供之紅色玻璃燒製技術。¹

- 19 世紀，膠體化學領域正式發展，此領域之主要推動者應歸功於三位科學家的貢獻：法拉第(Michael Faraday)、葛拉漢(Thomas Graham)及奇蒙第(Richard Adolf Zsigmondy)。“Colloid”微小之膠體粒子一般來說，是指其直徑介於 10^{-7} cm 至 10^{-4} cm 之間之物質，所以無法使用基本的重力或是濾紙過濾的方式將其與溶液中其它物質分離開。

- 1857 年，法拉第 在他的演說中描述了紅寶石液體之生成，是經由氯化金鹽類水溶液，混合了固體磷及其它物質。當時的這項合成方式，經修飾變化之後，成為廿世紀末直至今日於奈米科技發展中，常被使用的化學奈米合成方法。²

- 1860 年，葛拉漢 是第一位提出“Colloid”一詞以形容膠體，他用 colloid 去區別溶液中不能透過透析膜的物質。

- 1903 年，奇蒙第 研發了超級顯微鏡而獲得諾貝爾化學獎，在當時是為了藉由研究膠體粒子之光散射性質，進一步探討膠體粒子的諸多非均相行為。

- 1956 年，美國物理學家 米勒 發明了場效離子顯微鏡(Field Ion Microscope, FIM)於 1955 年 10 月 11 日首先拍得了原子的影，並且第一次證明人類顯微影像技術已正式進入到原子解析度。

- 1959 年，著名的物理學家 理查費曼 發表著名之演說：在微小世界仍有許多的空間 “There’s Plenty of Room at the Bottom”。其中主題在於鼓勵科學家積極發展在極小尺度下，操控以及控制任意物質。因為當物體被縮小後，將會得到獨特的物理及化學性質，這種技術足以發展出一個新研究領域『奈米科技』。

- 1981 年，美國 IBM 公司的 賓尼西 和 羅勒 發明掃描穿隧式顯微鏡 (scanning tunneling microscope, STM)。³ 所繪出的影像一般為是材料表面電子雲的分布，但基材必須為導電材。

- 1985 年，美國化學家斯摩利教授及其學生正式宣佈發現了碳六十 (C60) 團簇，此一中空球形之團簇，其直徑約為 0.7 nm。這種結構與常規的碳的同素異構體金剛石結構和石墨層結構完全不同，而且物理性質也很奇特。⁴ 純 C60 固體是絕緣，用鹼金屬參雜之後就成為具有金屬性的導體，適當地參雜成分可以使 C60 固體成為超導體。

- 1990 年，美國巴爾的摩舉辦第五屆國際掃描穿隧式顯微鏡學術會議和第一屆國際奈米科學與技術學術會議。³¹ 正式提出奈米材料學、奈米生物學、奈米電子學及奈米機械學的概念；並決定出版『奈米技術 (Nanotechnology)』國際性專業期刊。

1.3 金屬奈米材料簡介

奈米 (nm) 是一種長度的單位 $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ，當金屬粒子粒徑縮小至奈米級後，會出現異於塊材的特性；表面效應、小尺寸效應、量子尺寸效應、巨觀量子穿隧效應，以及聲、光、電磁、熔點、與燒結溫度等，物性、化性都和塊材不同：

(1) 特殊磁性，(2) 高強度、高韌性、高塑性，(3) 低熔點、高比熱、高膨脹係數，(4) 高反應活性、高擴散活性。奈米材料的定義是指尺寸介於 1 nm 至 100 nm 之間的材料，在空間上可以分為零維、一維、二維 (圖 1-1)。

- 零維：空間三維皆是奈米尺度內，所以電子可移動空間備受到限制而無法自由的運動。如奈米粒顆粒、原子簇...等。

- 一維：空間二維在奈米尺度內，電子移動空間也是受到二維奈米尺度的限制，只能在非奈米尺度的維度空間運動。如奈米棒、奈米線、奈米管、奈米絲...等。
- 二維：空間一維在奈米尺度內，電子移動的空間可以在非奈米尺度的二維平面中自由運動。如奈米薄膜...等。因為這些維度下的奈米材料通常具有量子性質，所以分別有量子點、量子線、量子阱之稱。

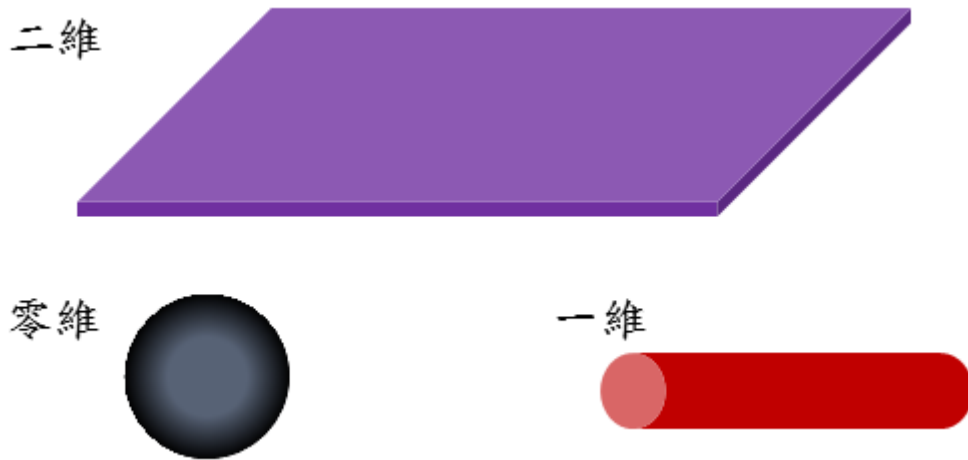


圖 1-1、奈米幾何結構分類

1.3.1 量子尺寸效應 (Quantum size effect)

半導體材料中的電子存在於價帶，經過加熱或照光後價帶的電子吸收能量而激發至能量較高的導帶，導帶中的電子與金屬的自由電子類似，具有導電的特性且佔據導帶及價帶的連續能帶。通常情況下，對於巨觀物體，由於金屬原子數目趨於無限，因而電子也趨近無限 ($N \rightarrow \infty$)，電子能間之間的能隙 ($\delta \rightarrow 0$)，電子能階的表現為連續性。當尺寸小於 10 nm，量子力學中的海森堡測不準原理，若一電子位置越精確，其動量分佈越寬造成非連續性電子能態的量子化，所以量子點、量子線和量子阱會產生不連續電子能階(圖 1-2)，而三維塊材則是得到連續的電子能階。³²

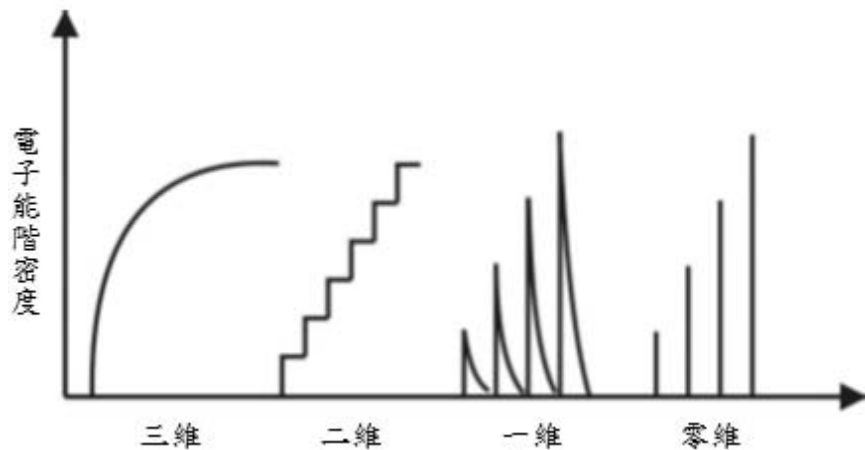


圖 1-2、低維材料的電子能階分布

1.3.2 小尺寸效應 (Small size effect)

當物質粒子尺寸小到與光波波長或德布羅伊波長相等或更小時，奈米微粒表面的原子密度減小，晶體週期性的邊界條件受到破壞，越接近原子大小，此時凡德瓦爾力效應特別強，使得在物理性質產生巨大的變化，例如：熔點、磁性、熱阻、電學性能、光學性能、化學活性，和催化活性等，都和大尺寸顆粒不同，而產生一連串特殊的性質。³³

1.3.3 表面效應 (Surface effect)

表面積與體積之比定義為比表面積，它與顆粒的尺寸成反比，所以隨粒徑減小，表面原子數迅速增加（表 1-1）。由圖 1-3 可以看出對大於 30 nm 的顆粒，表面原子分率很小，表面效應可忽略不計，當尺寸小於 30 nm 時，表面原子所占比例急遽增加，表面效應將不容忽視。由於表面原子數增多，原子配位數不足及高的表面能，使這些表面原子具有高的活性，極不穩定，很容易與其它原子結合形成聚集。

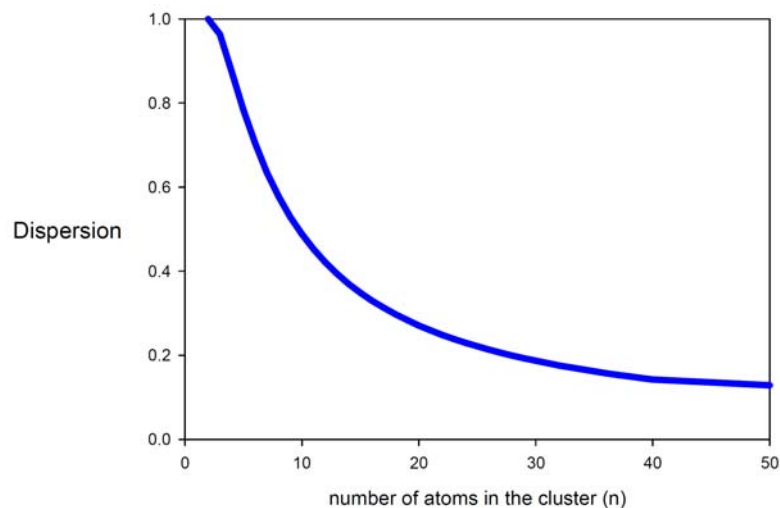


圖 1-3、大尺寸及小尺寸奈米粒子

$$N_{\text{total}} = \frac{1}{3}(10n^3 - 15n^2 + 11n - 3) \quad \text{式 1-1}$$

$$N_{\text{surface}} = 10n^2 - 20n + 12, \quad n > 1 \quad \text{式 1-2}$$

$$D = \frac{(10n^2 - 20n + 12)}{[\frac{1}{3}(10n^3 - 15n^2 + 11n - 3)]} \quad \text{式 1-3}$$

表 1-1、FCC 奈米粒子尺寸與表面原子所占比例

| Shell Number | Diameter | Number of FCC Nanoparticle Atoms | | |
|--------------|----------|----------------------------------|------------|-----------|
| | | Total | On Surface | % Surface |
| 1 | 1d | 1 | 1 | 100 |
| 2 | 3d | 13 | 12 | 92.3 |
| 3 | 5d | 15 | 42 | 76.4 |
| 4 | 7d | 147 | 92 | 62.6 |
| 5 | 9d | 309 | 162 | 52.4 |
| 6 | 11d | 561 | 252 | 44.9 |

$$D = \left(\frac{\text{number of surface atoms}}{\text{total number of atoms}} \right) \quad \text{式 1-4}$$

1.4 雙金屬奈米粒子

奈米尺度下金屬粒子性質之改變已是眾所皆知，將兩種或兩種以上不同性質的奈米金屬複合，發現到更多性質上綜合之變化。雙金屬奈米粒子是指兩種金屬原子以金屬鍵的結合方式分布於整顆粒子³⁵。如：圖 1-4 (a) 核殼型 (core-shell) 奈米粒子，是指其中一種金屬為核，另一種金屬則在核外成長形成殼層。其結構特性會隨著核及殼的材料種類及組成比例而變，仍保有原兩種金屬的特性。值得研究的是其物理、化學性質均異於單金屬奈米粒子，近年來被廣泛的研究。

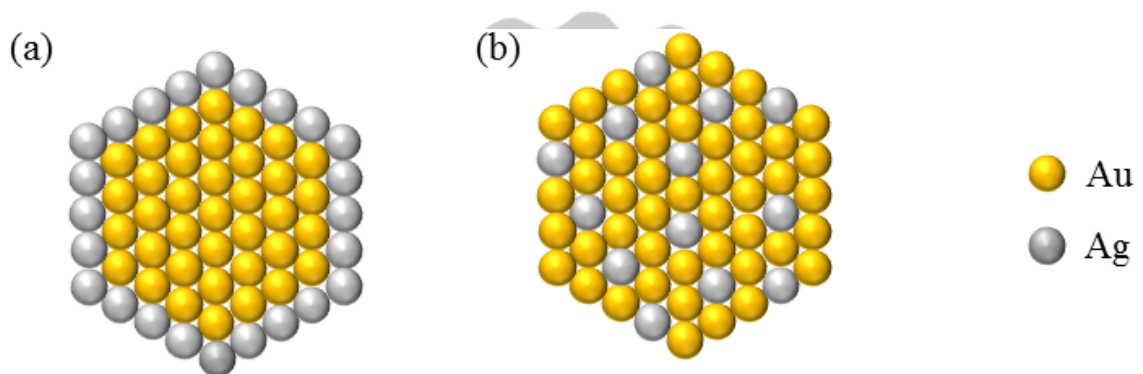


圖 1-4、不同合金程度的雙金屬粒子示意圖。(a) Au@Ag 核殼型奈米粒子；(b) Au 與 Ag 原子隨機分佈合金奈米粒子

第二章 文獻回顧

2.1.1 金奈米粒子

Turkevich 及 Doremus 提出金奈米粒子的光學性質與本身的粒徑大小有關，說明金奈米粒子的的大小的確改變了其光學性質。金奈米粒子的大小範圍在 2.5 nm ~ 10 nm 時，在可見光 ($\lambda = 520$ nm) 有一相當高的吸收值 (圖 2-1)，而在這粒徑範圍內，金奈米粒子的光學性質與其粒徑大小是無關的。當金奈米粒子的粒徑大於 10 nm 時，可見光的波長會紅位移到長波長。因此，若粒徑由數十個奈米增加到大約 80 nm，由肉眼所觀察到的溶液會由紅紫色變成藍灰色。溶液是影響金奈米粒子形成聚集或分散所應考慮的問題⁵，一般控制金奈米粒子聚集或分散的方法，可以利用溶液 pH 值的調控，如：金奈米粒子若具有羧基單層膜 (carboxyl-terminated self-assembly monolayer) 的修飾，則可以使羧基官能基帶負電而互相排斥，因而控制奈米粒子的分散性。

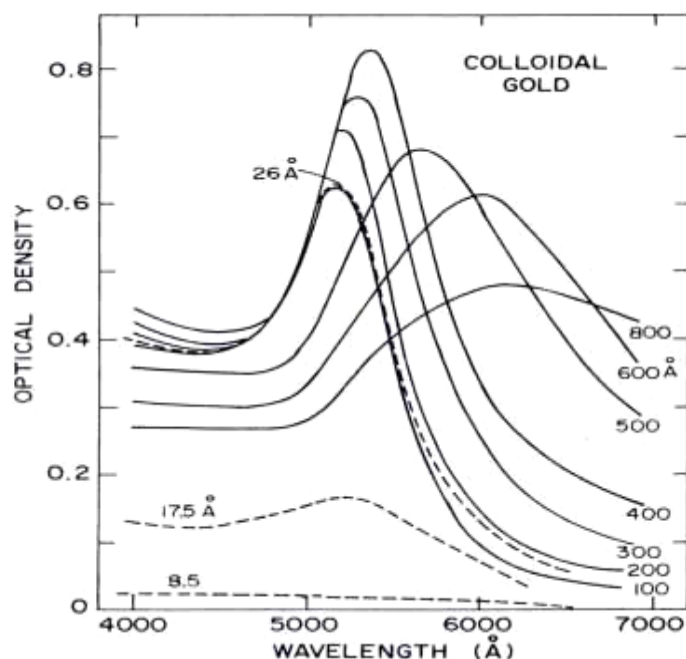


圖 2-1、不同粒徑金奈米粒子的 UV-Vis 吸收光譜圖。³⁷

2.1.2 銀奈米粒子

奈米銀顯現出強的抗菌力，由文獻指出，它使細菌、病毒等病菌外層之蛋白質產生構形上變異，進而造成細菌新陳代謝降低，並進一步死亡。³⁸

一般而言一種抗生素約可殺死 6 種不同的抗生體，但是銀卻可殺死 600 多種細菌，再加上銀是不具毒性的物質，所以銀的使用範圍相當廣且歷史悠久。透過高科技奈米技術，使銀粒子活性變大，抗菌功能增強，將提昇居家環境及個人衛生的品質。光學方面隨著奈米銀濃度的增加，溶液顏色隨濃度而變化（圖 2-2）。³⁹ 在奈米銀的定性分析上，最常見的方法是透過 UV-Vis 光譜儀進行全波長掃描。從文獻的溶液圖中可以觀察到 10 nm 的奈米銀水溶液呈現亮黃色，UV-Vis 中在波長 410 nm 附近有特定的光譜吸收峰。⁶

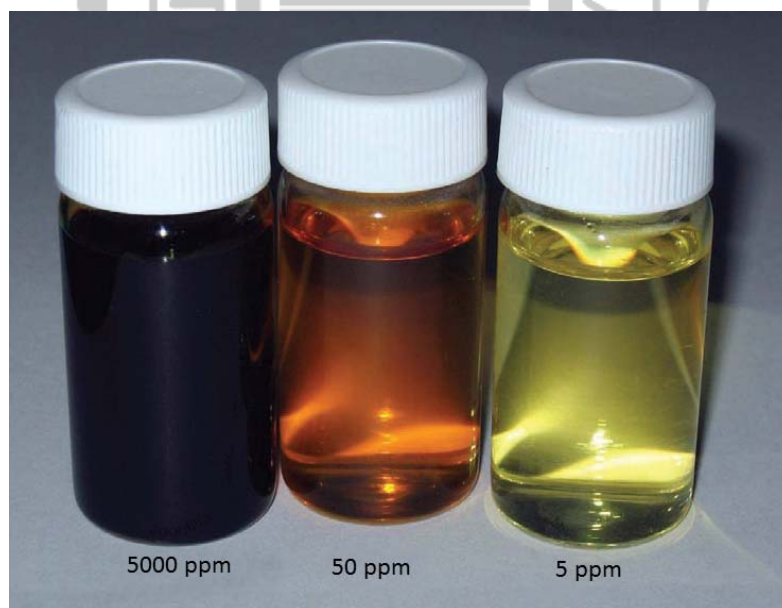


圖 2-2、銀奈米粒子的懸浮液由低濃度到高濃度顏色變化由黃色至深紫色³⁹

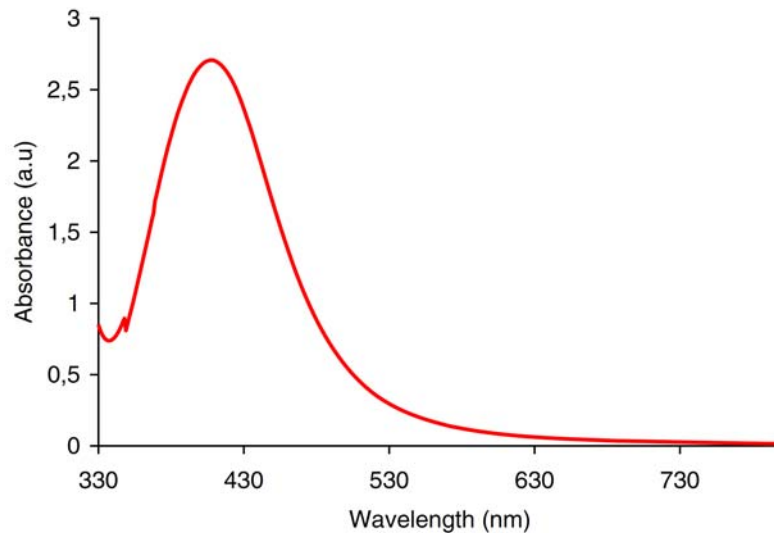


圖 2-3、奈米銀的 UV-Vis 吸收光譜⁶

2.1.3 酪胺酸還原性質

酪胺酸為本實驗還原銀殼之還原劑，在不同的 pH 值下，酪胺酸結構會發生變化，共有 1 個 $pI = 5.64$ 及 3 個 pKa 值，2.20 ($-COOH$)、9.11 ($-NH_3^+$)、10.07 ($-R$ group)，這些不同的去質子情況將影響整體分子所帶的電荷⁴¹：

- pH 值低於 2.20 時，分子帶正一價電荷。
- pH 值為 5.64 (酪胺酸等電位點 pI 值) 時，由於大於羧基的 pKa ，羧基進行去質子化，此時分子帶電中性。
- pH 值為 9.11，分子上的 NH_3 進行去質子化形成胺基 (NH_2)，分子帶負一價電荷。
- pH 值大於 10.07，苯酚上的氫會脫掉，分子帶負二價電荷。

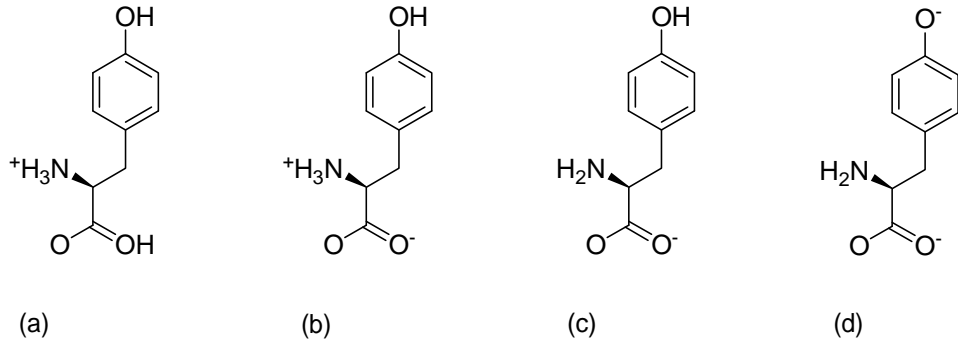


圖 1-5、酪胺酸不同 pH 值結構上的變化。(a) $Pka_1 = 2.20$ ；(b) $PI = 5.64$ ；
(c) $Pka_2 = 9.11$ ；(d) $Pka_3 = 10.07$ 。

銀離子還原機制推斷是在 pH 值 10.07 情況下，苯酚去質子化的 O 被銀離子 (Ag⁺) 抓走，使其還原成銀，而原酪胺酸上的苯酚最後轉為酮 (圖 1-6)。

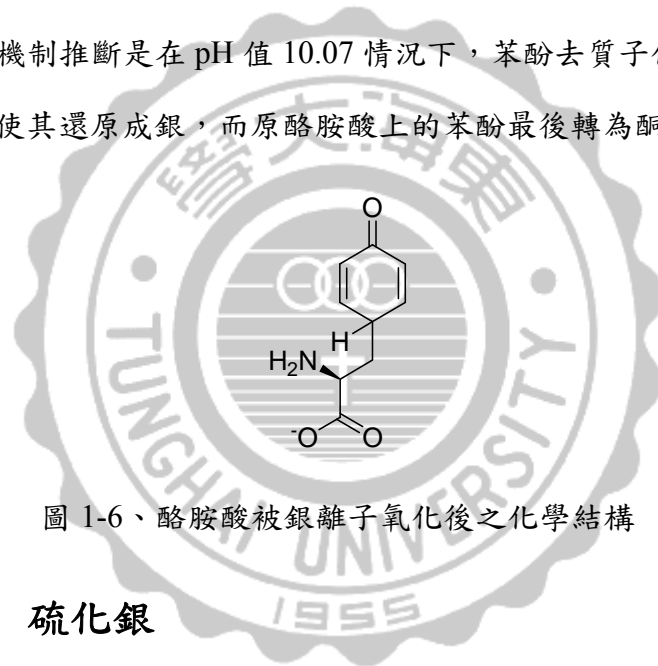


圖 1-6、酪胺酸被銀離子氧化後之化學結構

2.1.4 硫化銀

硫化銀屬於 n-type 半導體材料，其電阻值隨著溫度升高而下降，能隙值約在 0.9-1.1 eV，⁷ 激發波長在 1100 nm 左右，因此被廣泛應用於光伏電池、熱電電池、紅外檢測器、太陽能選擇性塗層及室溫氧感應器等光電器件。硫化銀具有三種形式的晶形結構， α -Ag₂S (單斜結構，178°C 以下)、 β -Ag₂S (體心立方，178~600°C) 和 γ -Ag₂S (面心立方，600°C 以上)⁴⁰。在溫度 177°C 以下時的結構可分為兩種，等軸晶系的輝銀礦相 (argentite cubic) 及單斜晶系的螺狀硫銀礦相 (acanthite)

monoclinic)，在常溫下所見的狀態大都為螺狀硫銀礦，因為輝銀礦在此環境下為不穩定狀態，會轉為螺狀硫銀礦。

2.1.5 Au@Ag₂S 光學性質

金和銀奈米粒子為眾所皆知具有表面電漿共振的奈米粒子，此文獻以金核銀殼奈米粒子的雙金屬結構作為主體，將保有原本的表面電漿共振特性，且將銀殼硫化做為變因探討其表面電漿共振在 UV-Vis 吸收之變化，圖 2-4 的 UV-Vis 中顯示了由 A 的 Au@Ag 被硫化之後位移到了 C，以過量的硫化後位移到了 E 及更長波長的位移。⁸

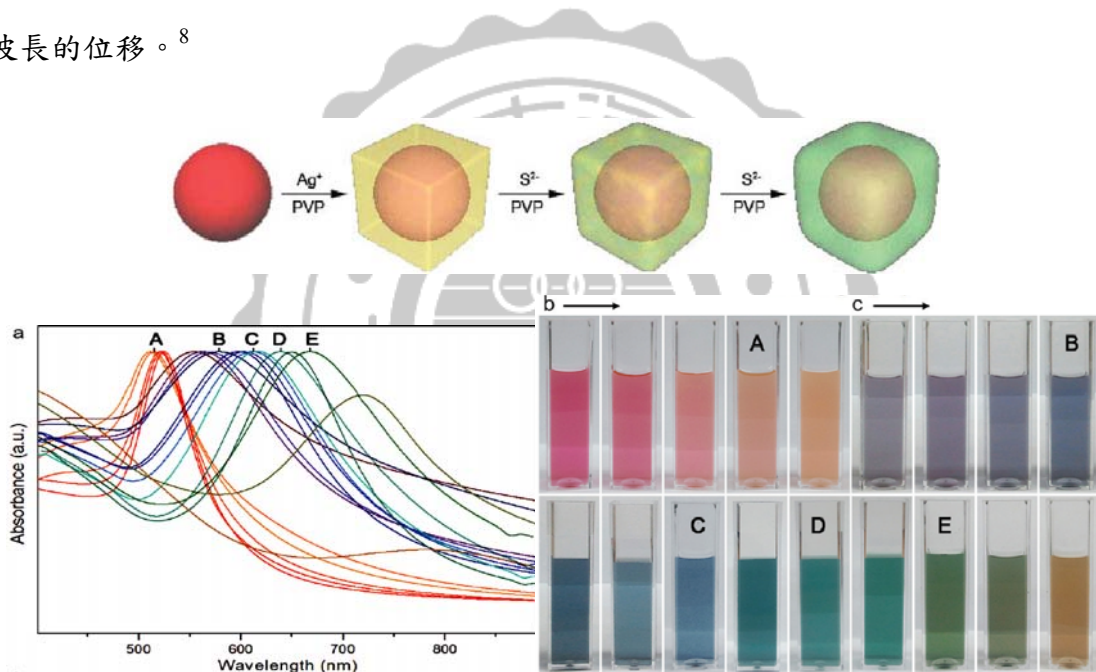


圖2-4、金種、Au@Ag 核殼奈米粒子和Au@Ag/Ag₂S 的表面電漿共振位移(a) UV-Vis 吸收光譜；(b) 金種、Au@Ag 核殼奈米粒子；(c) Au@Ag/Ag₂S 奈米粒子

2.1.6 Au@Ag₂S 奈米棒應用於 DSSC

此文獻以金及銀的表面電漿共振在太陽光譜上的吸收性質為基準，增加染料敏化太陽能電池在光譜上對光的使用。本篇的奈米材料為棒狀的 Au@Ag₂S，其在 UV-Vis 上的特徵吸收為 530 及 690 nm，且由圖 2-5c 顯示出，添加 Au@Ag₂S 奈米棒後，提升染料敏化太陽能電池的單色光轉換效率。

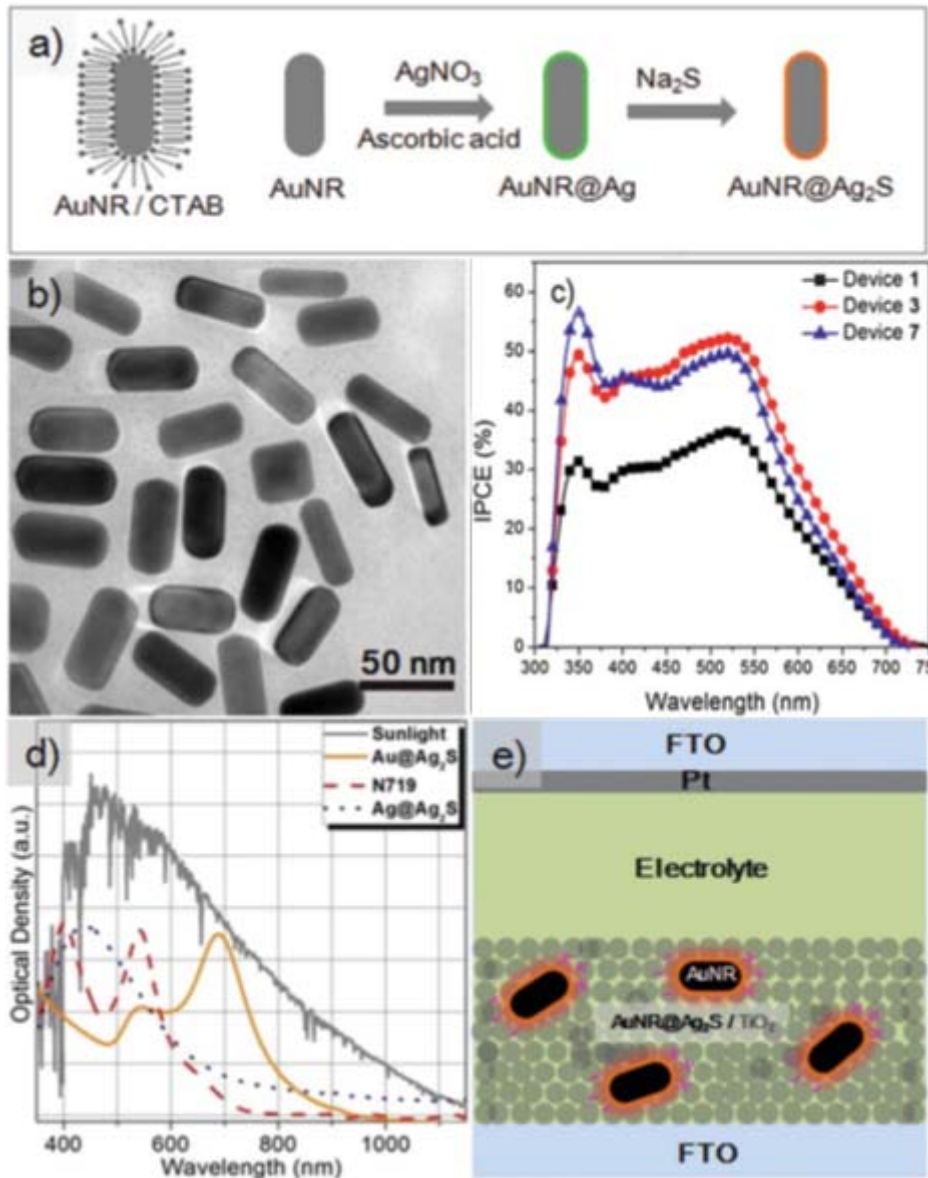


圖 2-5、(a) 金奈米棒藉由 CTAB 作為保護劑且由兩個步驟完成 AuNR@Ag₂S; (b) 金奈米棒的 TEM; (c) device1 為 TiO₂、device3 為 1.69 % 的 Au@Ag₂S (殼厚度 2.0 nm)、device7 為 Ag@Ag₂S; (d) 太陽光譜、AuNR@Ag₂S (殼厚度 2.0 nm)、N719 染料及 AgNP@Ag₂S 的 UV-Vis; (e) 染料敏化太陽能電池的頗面 2D 示意圖

2.1.7 二氧化鈦

二氧化鈦外觀為白色粉末，生活中在橡膠塑膠中作為顏料，或是應用於玻璃的防霧。1972 年，被 Fujishima 和 Honda 發現水在二氧化鈦單晶電極上，由微小

的偏壓和照光下，進行氧化和還原裂解，因此引起了科學家對二氧化鈦在能源上的應用⁹。二氧化鈦有三種的晶型結構，分別為銳鈦礦（Anatase）、金紅石（Rutile）和板鈦礦（Brookite），其中銳鈦礦及金紅石最常被應用，例如：光觸媒。這兩種晶體結構中。每一個 Ti^{4+} 離子皆為六個形成扭曲八面體的 O^{2-} 離子所包圍。¹⁰Rutile 結構中，八面體周圍接了十個八面體，其中二個共用八面體的邊，八個共用八面體頂點的氧原子。Anatase 的結構中，八面體周圍接八個八面體，其中四個共用邊而另外四個則共用頂點（圖 2-6），這些幾何結構的差異導致這兩種晶型有不同的密度、電子結構和催化性質，如表 2-1。二氧化鈦有非常多的優點，穩定的物理、化學性質，不溶於鹼、酸、水及一般有機溶劑，也不與氟化氫、氯化硫化氫等化學反應性極強的氣體發生反應，且容易製備、無毒、價格便宜。作為光觸媒，它具有耐久性、抗磨耗性、安全、經濟和實用等優點。



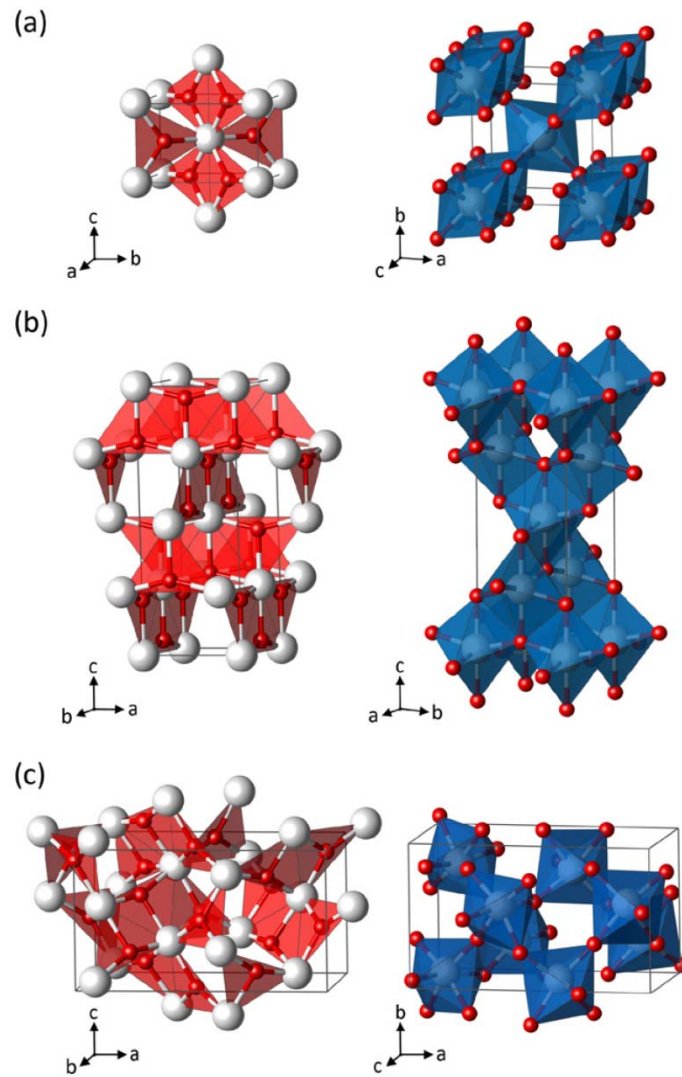


圖 2-6、二氧化鈦的三種結構。(a)金紅石；(b) 銳鈦礦；(c) 板鈦礦。

表 2-1、二氧化鈦光觸媒的性質¹¹

| 晶型 | 溫度變化 | 能隙 | 表面 OH 濃度 | 折射率 |
|-----|-----------------------|--------|--------------------------|------|
| 銳鈦礦 | 484 °C 開始部分 轉變為金紅石 | 3.2 eV | $12^{-14} / \text{nm}^2$ | 2.52 |
| 金紅石 | — | 3.0 eV | $9^{-11} / \text{nm}^2$ | 2.76 |

2.1.7.1 二氧化鈦光催化原理

二氧化鈦能隙約為 3.2 eV 的半導體，填滿電子的 O 2p 軌域做為價帶及未填滿電子的 Ti 4p、4s、3d 做為導帶。當二氧化鈦受到光線的照射，光子的能量大於等於二氧化鈦的能隙，此光子將會被吸收，使得價帶上的電子躍遷至導帶上，此時價帶未填滿電子的空軌域稱為電洞。光催化電子電洞分離的時間非常短，單位通常為飛秒 ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) 計算。電子激發分離之後可能的過程有 (1) 電子電洞以放光或放熱的型式複合，發生過程約 $< 100 \text{ ns}$ 、(2) 電子電洞的陷捕 (charge-carrier trapping)，電子可 Ti^{4+} 離子捕捉而形成 Ti^{3+} ，另外電洞則可被表面氫氧基或氧離子，捕捉過程約 $< 10 \text{ ns}$ 、(3) 自由或陷捕的電子或電洞和表面吸附分子或表面鄰接分子的電子轉移，此步驟為光催化路徑，即最廣泛應用的氧化和還原反應。

2.2 太陽能電池

藉由太陽能電池的光電效應可以將太陽能轉換成電能，在過去五十年間許多應用光電的元件已經被發展出來，如圖 2-7，太陽能電池有很多種類，目前研究的目標大多著重於效率的提升方面，然而花費之成本與是否適合上市也是一項重要的課題。

Chapin et al. 在 1954 年建立的單晶矽太陽能電池是第一個被普遍應用的單晶矽太陽能電池，其原理是利用加入 p 型跟 n 型半導體的 p-n 接面原理，但製備的過程需要花費過多成本且需要高純度晶矽來維持，因此非常昂貴和耗能，為了減少製備過程的花費，學者們逐漸用多晶型和非晶型來取代單晶矽，但卻因為多晶和非晶所產生的逆電流造成較低效率，到目前為止，矽的太陽能電池的效率可達到 24%，目前市場的佔有率為 94%。¹²

化合物半導體太陽能電池包括 III-V 族的 InSb、InAs、InP 及 GaAs，II-VI 族的 CdTe、CdSe 及 CdS，以及三元化合物 CuInSe_2 (CIS)、四元化合物 CuInGaSe_2

(CIGS)。其中以 CIS 及 CIGS 太陽能電池為最具潛力的化合物，其吸光(光譜)範圍很廣，穩定性佳，能量轉換效率約可達 20 % 左右，且若利用聚光裝置的輔助，能量轉換效率可達 30%，足以媲美單晶矽太陽能電池的最佳能量轉換效率。¹³

由(圖 2-8)上顯示了隨著時間改變，光電轉換效率的演變和進步，染料敏化太陽能電池為新一代的型薄膜太陽能電池，在 1990 年代 Prof. Michael Grätzel and Brian O'Regan 突破了當前的效率，且發展出以 Ru 金屬為基礎的 N3 染料和 Black dye 效率可達至少 10 % 以上。¹⁴ 染敏效率不如晶矽或化合物太陽能電池來的高，但是染料敏化太陽能電池的低成本和製備過程簡單一直是它在太陽能電池中發展的優勢。

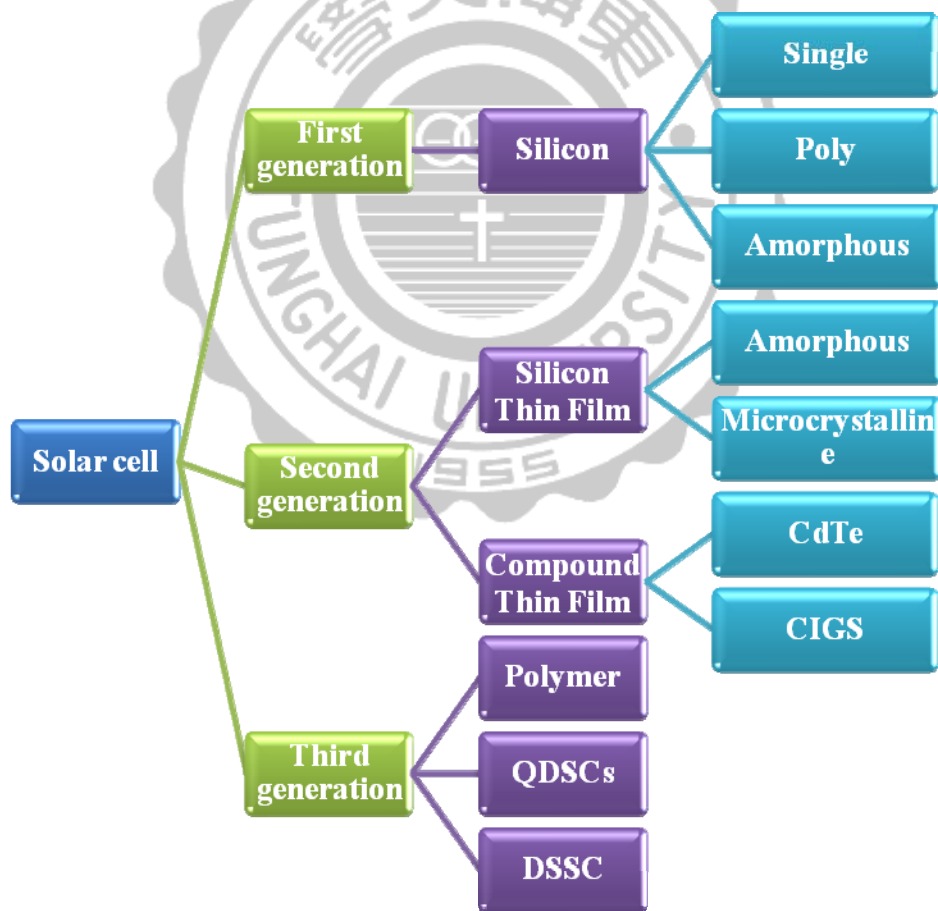


圖 2-7、太陽能電池種類

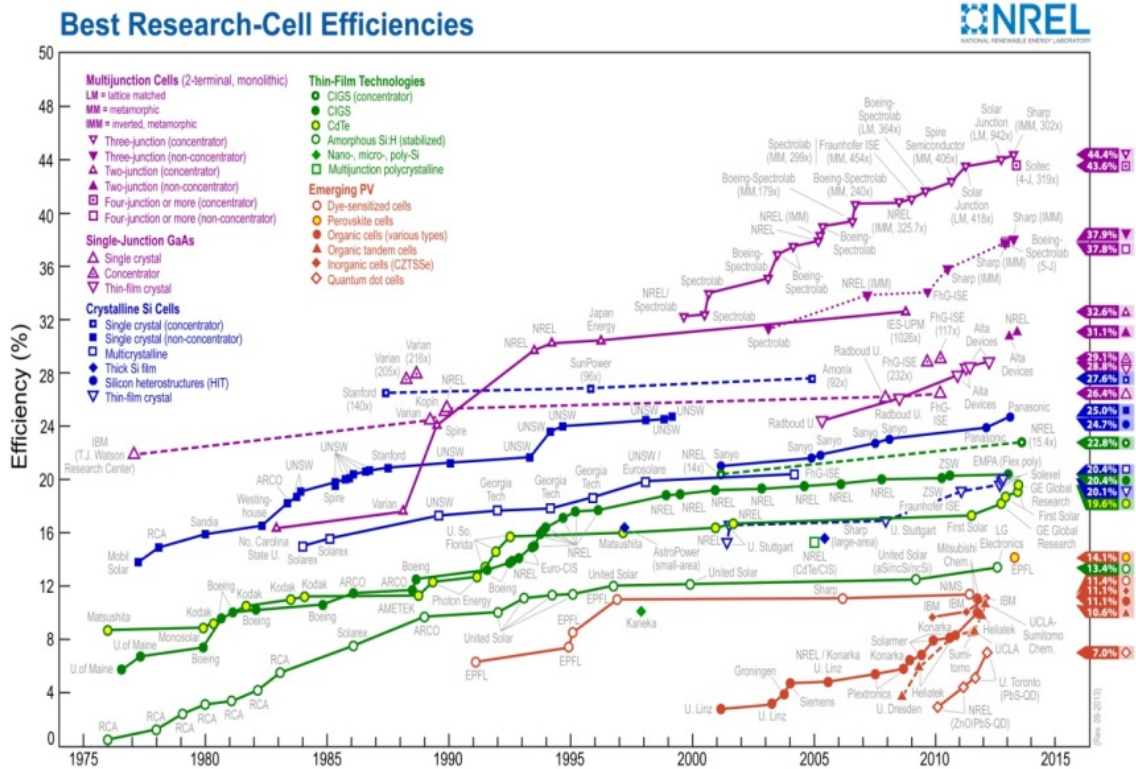


圖 2-8、各類型電池效率演變圖

2.3 染敏化太陽能電池（DSSC：dye-sensitized solar cell）之簡介

全世界太陽能電池市場的市占率仍是以矽晶太陽能電池為首，但此種發電耗費的成本對於傳統發電方式仍然偏高，主因是矽材料的缺乏而價格居高不下，且製造過程昂貴又耗能。因此近年科學家積極投入研究的太陽能電池系統往高效率與低成本為訴求，如：DSSC，此類型電池的優勢為製作容易及原料成本低（約為矽晶太陽電池的 1/5~1/10）。此外，DSSC 具有透明性以及多彩性以，並發展應用在可撓式電池模組等優點，目前科學家極力的發展，希望可改良市場上的太陽能電池的使用品質。

DSSC 為光電化學電池 (photoelectrochemical cell)，由光電極 (photo electrode)、電解質 (redox electrolyte) 和對電極 (counter electrode) 所構成。氧化物半導體材料，如二氧化鈦 (TiO_2)，於電解質內之穩定性甚佳，是常用的光電極材料。由於能隙大，所以藉由染料增加可見光之吸收。DSSC 最早是由 Tsubomura et al. 於 1976 年提出，但光電轉換效率只有約為 2.5 %。¹⁵

1991 年，瑞士洛桑高等工業學校 (EPFL) 的 O'Regan and Grätzel 發表光電轉換效率達 7.12 % 的 TiO_2 染敏太陽電池後，這種氧化物半導體電池再度成為熱門的研究主題。¹⁴

2004 年，M.Grätzel 實驗室發表了新式的染敏太陽能電池，光電轉換效率高達 11.04%。¹⁵

2009 年，M. Grätzel 團隊與台灣中央大學吳春桂實驗團隊合作開發以新染料 CYC-B11 敏化的太陽能電池，光電轉換效率高達 11.5 %。¹⁶

2011 年由台灣交通大學刁維光教授、中興大學葉鎮宇教授與 M. Grätzel 教授共同組成的研究團隊，以紫質分子染料 YD2-o-C8 取代鈦金屬錯合物染料，電池光電轉換效率已達到 13.1%。¹³

2013 瑞士洛桑聯邦理工學院 (EPFL) M. Grätzel 教授及英國牛津大學和日本桐蔭橫濱大學的共同研究小組，分別開發出了效率超過 15% 的固態 DSSC。¹⁷ 表 2-2 為近年來 DSSC 之發展史。

表 2-2、染料敏化電池發展歷史

| 時間 | 研究者 | 研究主題 |
|------|------------------------------|---|
| 1976 | 日本 H.Tsubomura 及 M.Matsumura | 發表利用多孔 ZnO ，當作電極之染料敏化太陽能電池，效率 2.5 % (at 563 nm 波長) |

| | | |
|------|-------------------|---|
| 1991 | 瑞士 M. Grätzel 實驗室 | 發表濕式，N3-dye 之 DSSC，效率 7.12 % (AM 1.5) |
| 1993 | 瑞士 M.Grätzel 實驗室 | 發表 Red-dye，濕式之 DSSC，效率 10.0 % (AM 1.5) |
| 1998 | K.Tennakone 實驗室 | 發表 CuI 全固態 DSSC，效率 4.5 % (simulated sunlight) |
| 1998 | Sommeling et al. | 在柔軟基材低溫燒結製作二氧化鈦工作電極 |
| 1998 | 瑞士 M. Grätzel 實驗室 | 發表濕式 Black-dye 之 DSSC，效率 10.4 % (AM 1.5) |
| 2000 | 日本東芝 | 發表固態電解質 DSSC，效率 7.3 % (AM 1.5) |
| 2001 | A.Hagfeldt et al. | 發表新式低溫製作柔軟二氧化鈦多孔膜方法,效率達 5.2 % (AM 1.5) |
| 2001 | K.Hara et al. | 發表有機染料“香豆素 (coumarin) “之 DSSC，效率 5.6 % (AM 1.5) |
| 2002 | W.Kubo et al. | 發表利用離子性液體之擬固態電解質 DSSC, 效率 5.0 % (AM 1.5) |
| 2002 | 日本產總研 | 發表新型有機染料製作之 DSSC，效率 7.51 % (AM 1.5) |
| 2002 | 日本箕浦秀樹研究團隊 | 比較多種鍍膜法製作之 DSSC，並以多種染料製作成多彩之“rainbow cells”研究 |
| 2003 | 日本宮板實驗室 | 利用電化學法製作二氧化鈦膜，效率可達 3 % |
| 2003 | 瑞士 M. Grätzel 實驗室 | 發表 N719-dye，濕式之 DSSC，效率 10.58 % (AM 1.5) |
| 2003 | 瑞士 M. Grätzel 實驗室 | 發表全離子性液體電解質之 DSSC，效率 6.6 % (AM 1.5) |

| | | |
|------|--|--|
| 2004 | 瑞士 M. Grätzel 實驗室 | 發表新式高效能之 DSSC，效率 11.04 % (AM 1.5) |
| 2007 | 紐西蘭 Wayne Campbell | 利用天然物的 porphyrin 化合物用於 DSSC，效率 達 5.6 % (AM 1.5) |
| 2009 | 台灣中央大學吳春桂教授 實驗團隊與瑞士 M. Grätzel 團隊 | 發展染料 CYC-B11 敏化的太陽能電池效率 11.5 % (AM 1.5) |
| 2011 | 瑞士 M. Grätzel 實驗室 台灣 Chen-Yu Yeh 台灣 Wei-Guang Diau | 發表新型染料 YD2-o-C8，效率達 13.1% (AM 1.5) |
| 2012 | 美國 Northwestern University | 發表新穎固態太陽能電池，效率達 10.2 % |
| 2013 | 瑞士 M. Grätzel 實驗室 英國牛津大學 日本桐蔭橫濱大學 | 發表效率超過 15% 的固態型染料敏化太陽能電池 |

2.4 染料敏化太陽能電池光電轉換原理及元件組成

自從 1991 年，M. Grätzel 發表了新的製備染料敏化太陽能電池方式後，各界對於染料敏化太陽能電池的研究更加的廣泛且深入。染料敏化太陽能電池的基本架構依入射光接觸先後順序可分為五個部份如圖 2-9 所示。

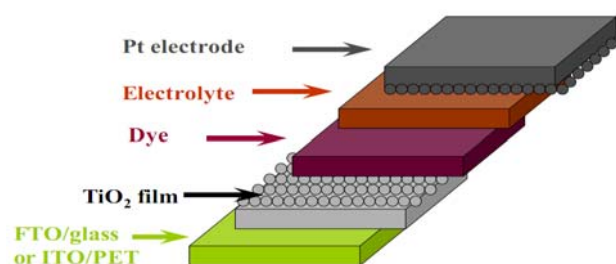


圖 2-9、太陽能電池元件。(－) FTO/ TiO₂/ dye/ I₃⁻ / Pt (+)。

圖 2-10 為 DSSCs 工作原理示意圖。¹⁸ 奈米金屬氧化物 (TiO₂) 以化學方法使其表面吸附染料分子，再將顆粒塗佈在電池的陽極上做為感光層，在感光層和對電極之間加上一層電解質幫助導電，即完成染料敏化太陽能電池的組裝。

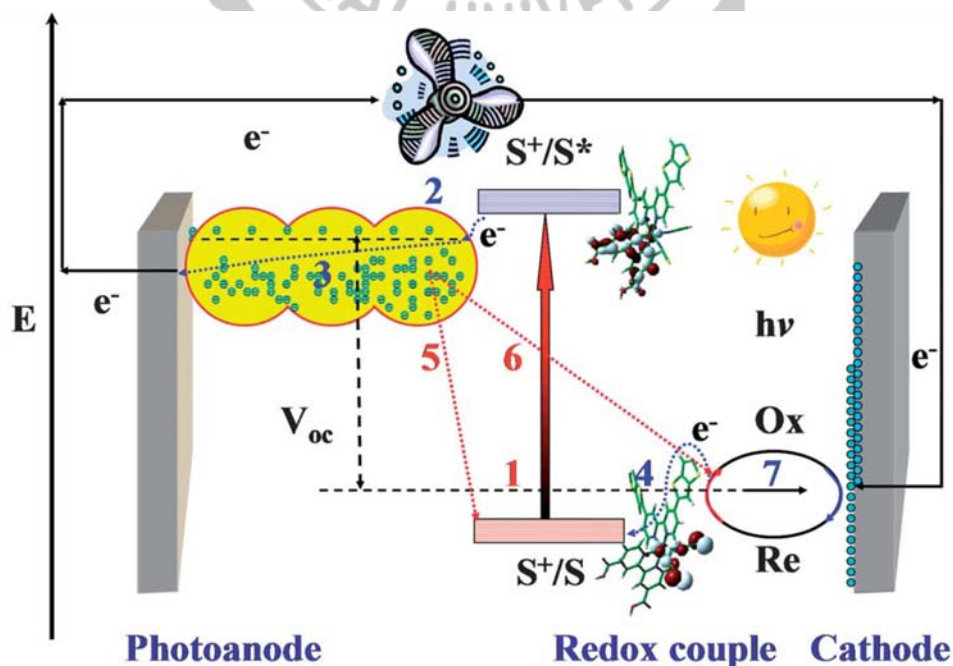


圖 2-10、DSSCs 工作原理示意圖¹⁸



(1) Photoexcitation：當染料吸附到 TiO₂ 表面，受到光的激發後，電子會從基態 (ground state; S) 激發到激發態 (excited state; S^{*})，此時產生電子電洞對分離，此步驟速度約為皮秒 (picoseconds, ps, 10⁻¹² s)。



2-1

(2) Injection：激發態的電子會注入 TiO₂ 的傳導帶。



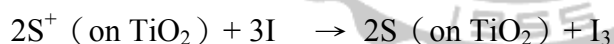
2-2

(3) Diffusion：位於 TiO₂ 傳導帶上的電子，藉由擴散傳遞到導電玻璃上。



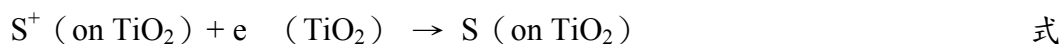
2-3

(4) Dye regeneration：氧化後的染料分子 (S⁺) 會接收電解質中碘離子 (I⁻) 所提供的電子回到基態 (S)，速度約為微秒 (microsecond, ms, 10⁻⁶ s)。



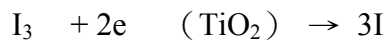
式 2-4

(5) Recombination：注入 TiO₂ 傳導帶上的電子與氧化態的染料分子進行再結合。



2-5

(6) Dark Current: 注入 TiO_2 傳導帶上的電子被靠近 TiO_2 表面的 I_3^- 離子捕獲形成暗電流 (Dark Current)



式 2-6

(7) 電子經由外電路轉移到達對電極，氧化態的 I_3^- 離子接受了電子而被還原成碘離子 (I^-)，形成一個循環通路完成整個電子傳輸過程。



式 2-7

在整個流程中，有數個副反應會造成染料敏化太陽能電池中電子的損失：(1) 為吸收光能後的激發態染料分子直接鬆弛 (relaxation) 回至基態；(2) 注入 TiO_2 傳導帶上的電子與氧化態的染料分子再結合 (recombination) (式 2-5)，此步驟會和碘離子氧化作競爭，降低開路電壓的數值；(3) 注入 TiO_2 傳導帶上的電子被靠近 TiO_2 表面的 I_3^- 離子捕獲形成暗電流 (dark current) ()。各階段的反應速率如圖 2-11 所示。¹⁹

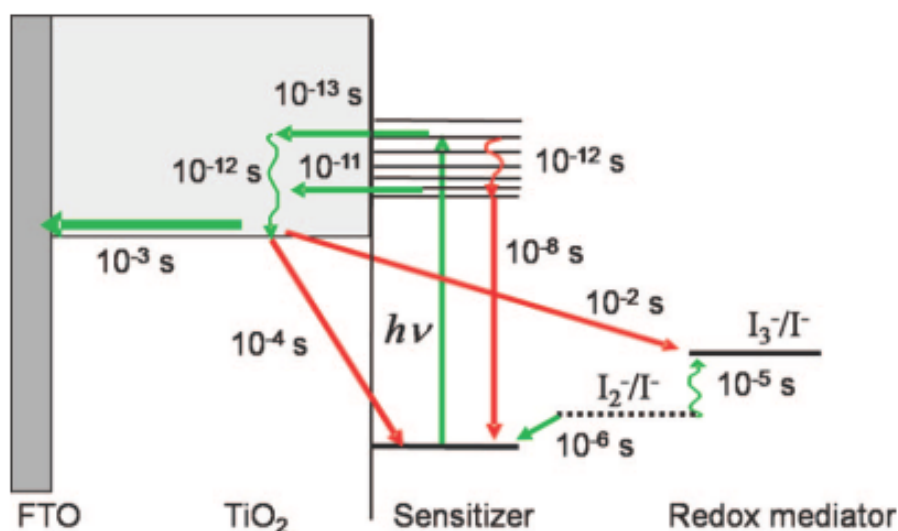


圖 2-11、DSSCs 光電轉換反應速率示意圖¹⁹

DSSCs 產生的最大電壓 (V_{oc}) 是根據 TiO_2 的費米能階 (Fermi energy level) 和電解質氧化還原電位之間的差值所產生，電流則是依據染料本身對光能的應答速度及氧化還原性質來決定。除此之外，電子注入的效率和半導體本身的結構特性也是影響染料敏化太陽能電池的關鍵因素之一。整個循環過程中，染料激發態的壽命越長，越有利於電子的注入，而激發態的壽命越短，激發態分子有可能來不及將電子注入 TiO_2 的傳導帶中就已經通過非輻射衰減而返回到基態。

2.4.1 透明導電玻璃材

透明導電玻璃 (Transparent Conducting Oxide, TCO) 需要具備高透光性、高導電性及高導熱性，通常分成兩種，一種為銦錫氧化物 (ITO)，另一種則是參雜了氟的銦錫氧化物 (FTO) 導電玻璃，太陽能電池的製備過程需經過高溫鍛燒，此氧化層晶格改變會產生電阻值上升的現象，而影響電池整體的效率值，第二種參雜氟的錫氧化層 FTO 玻璃在加工升溫後電阻值不變，現今成為大多製備敏化太陽能電池主要的材料。

2.4.2 敏化染料劑

染料於染敏太陽能電池中的主要功用為吸收太陽光能，因此在下面提出一些染料所需具備的條件：

(1) **Absorption**：需可吸收大部分或全部的入射光，吸收光譜與太陽光譜有很好的相匹配。由圖 2-12 中顯示出太陽光放射能量最強的區域幾乎都集中在近可見光區，因此在設計染料時，我們首要會考量讓光能有效地在這個區域被吸收，也就是利用太陽能量最大的區域進而提升光電轉換效率。

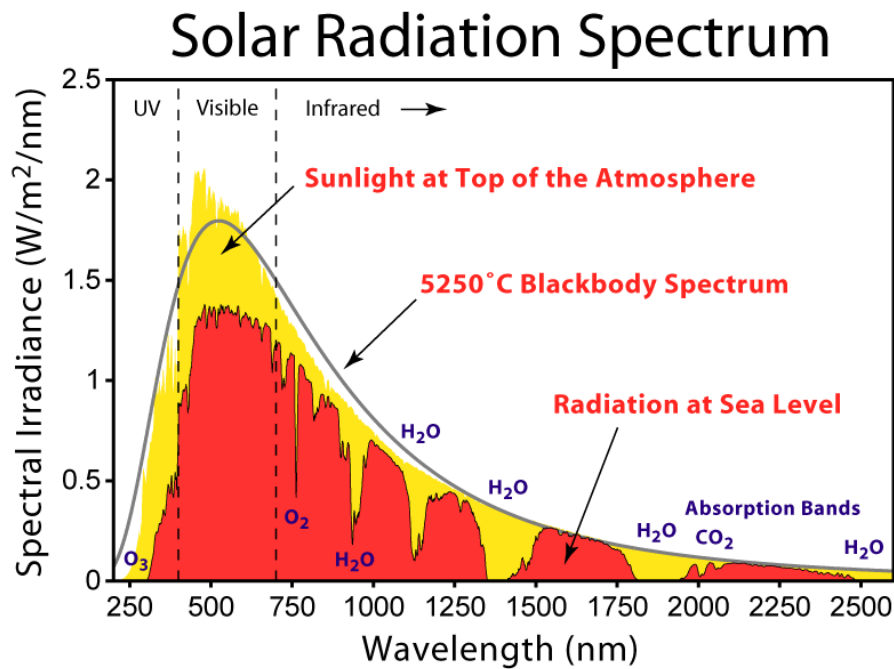


圖 2-12、太陽放射光譜圖²⁰

(2) **Energetics**：需要足夠的激發態電位提供驅動力 (driving force) 使電子注入 TiO₂ 導帶，並要有相對電解質的氧化還原電位低的基態電位以供電子的注入而還原，如圖 2-13 為符合染料 HOMO 與 LUMO 能階的配合。

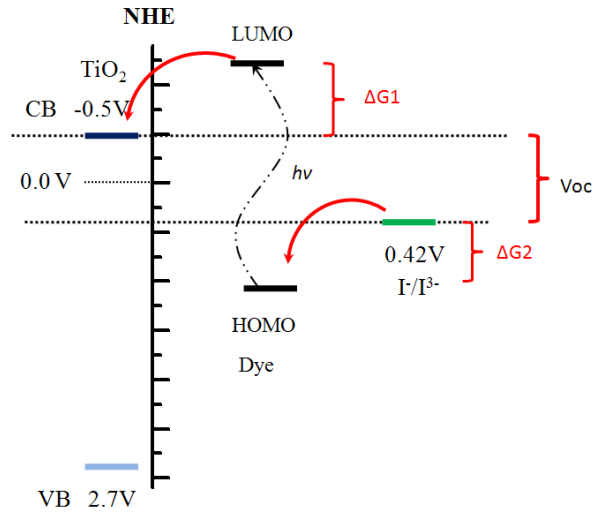


圖 2-13、驅動力 (driving force) 示意圖

(3) **Stability**: 在一般的環境下能進行氧化還原步驟 20 年以上而無明顯衰退。

(4) **Kinetics**: 有效的電子注入速率要足夠快，激發電子的壽命要長，電荷的轉移路徑及所需的時間不僅會影響電流密度也會降低太陽能電池的輸出電壓，若是注入不夠快或是電子壽命低則導致光電轉換效率下降，圖 2-14 藍色箭頭是預期的電子傳遞的路徑及電荷轉移所需之時間。

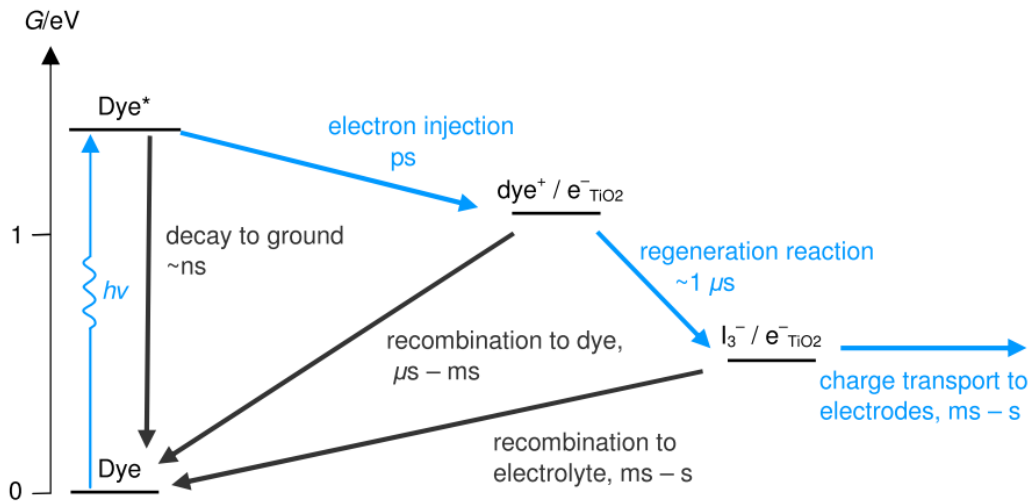


圖 2-14、電子傳遞路徑圖²¹

(5) **Interfacial properties**：一般染料敏化太陽電池中染料的吸附行為一般被認定是化學吸附，也因此結構上必須有各種的官能基修飾與二氧化鈦進行縮合反應並產生鍵結，一般而言 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的取代基通常能緊密吸附在 TiO_2 表面且不易脫落，但其吸附強度不同吸附作用情形也不同（圖 2-15）。

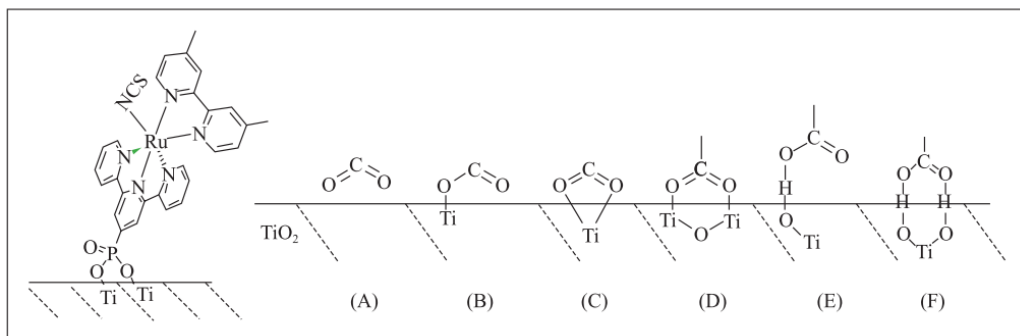


圖 2-15、 PO_3H_2 、 COOH 吸附在 TiO_2 表面可能的情形^{22,23}

目前染料敏化太陽能電池可區分為兩類：(a) 有機金屬染料；(b) 不含金屬有機染料(metal-free organic dye)。

(a) 有機金屬染料：

含鈦 (Ru) 金屬錯合物染料 (Ru-metal complex) 由三個部分所組成 (圖 2-17)，第一部分為中心六配位金屬形式的二價鈦，第二部分由 2 個二配位的 2,2'-bipyridine ligand 鍵結於中心鈦金屬上，此 ligand 上若有酸根則可與二氧化鈦形成鍵結，稱為固定配基 (anchor ligand)，若無酸根者稱為輔助配基 (ancillary ligand)，第三部分的配位基 (NCS-) 主要作用為電荷平衡。此類型化合物在吸收太陽光能量之後會有 MLCT (metal-to-ligand charge transfer) 與 $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子的轉移，MLCT 吸收波長約在 475 nm 左右， $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子的躍遷其吸收波長約在 325 nm 左右，因此吸收範圍可以涵蓋到 700 nm 以上，波長在 500 nm 到 600 nm 的光電轉換效率可高達 80% 以上 (圖 2-16)。

1993 年瑞士 M. Grätzel 實驗室發表 N-3 dye 染料敏化太陽能電池，效率達 10.0%，而後所開發數百種染料錯合物，其效能測試皆無法超越 N-3 dye。²⁴ 直到 2001 年瑞士 M. Grätzel 實驗室發表使用 black dye 染料所製備之 DSSC，其效能提升為 11.1%。隔年 Peng Wang 等人發表了 Z907，其效率可達 9.5%，而後於 2003 年同實驗室發表了使用 N719 的 DSSC，其效能已達效率可達 11.18%。²⁴⁻²⁵

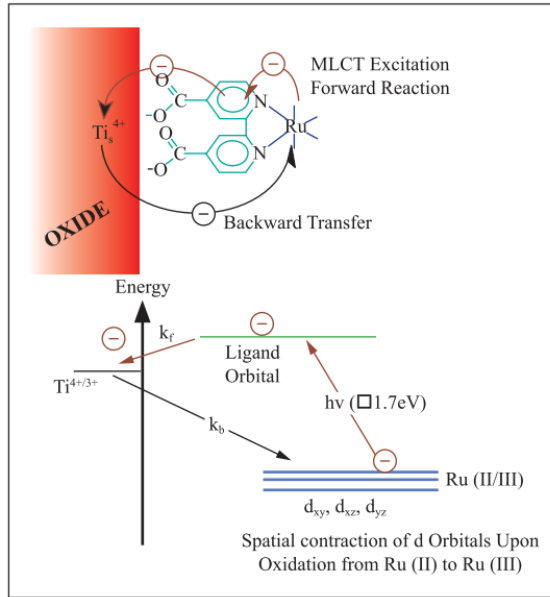


圖 2-16、鈦金屬錯合物（染料）於染料敏化太陽電池的光電轉換機制²²

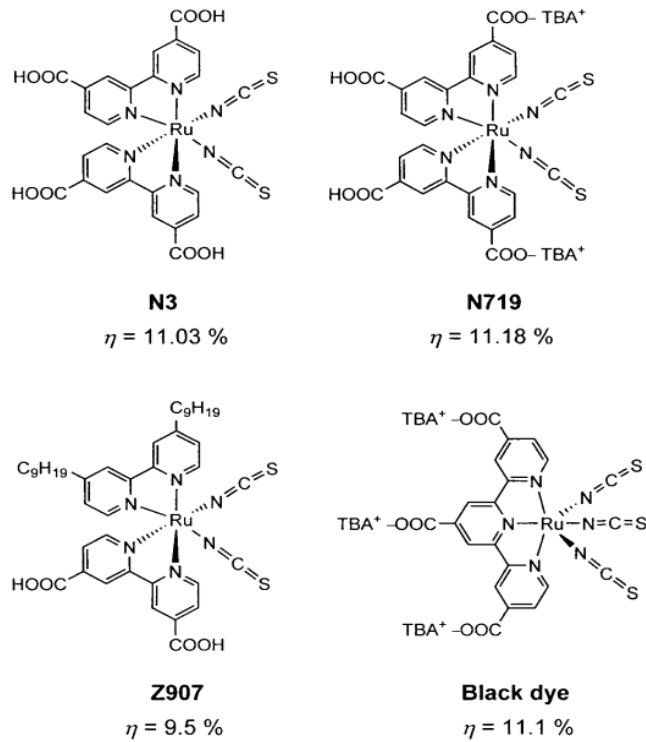


圖 2-17、染料 N3、N719、Z907、Black dye 結構²²

(b) 不含金屬有機染料 (metal-free organic dye) :

由於鈣在環境上造成相當大的影響，且消光係數 (extinction coefficient) 大多比不上有機染料。此時不含金屬的有機染料趁勢而起。有機染料分子結構小、種類繁多、消光係數高、對環境相容性佳且容易在結構設計上變化。

此系列染料大部分以 Donor- π -Acceptor (D- π -A) 的架構下設計染料，如圖 2-18，此系統主要由 donor、 π -conjugation、acceptor 三個部分組成，通常利用由推電子基扮演 donor，提供電子至 π -conjugation 再傳導到拉點子基團的 acceptor 之後再進入到金屬氧化物的導帶上，而 π -conjugation 必須選擇具有連續 π 共軛的基團，才能讓兩端達到連結的效果，但其循環壽命仍需進一步探討。

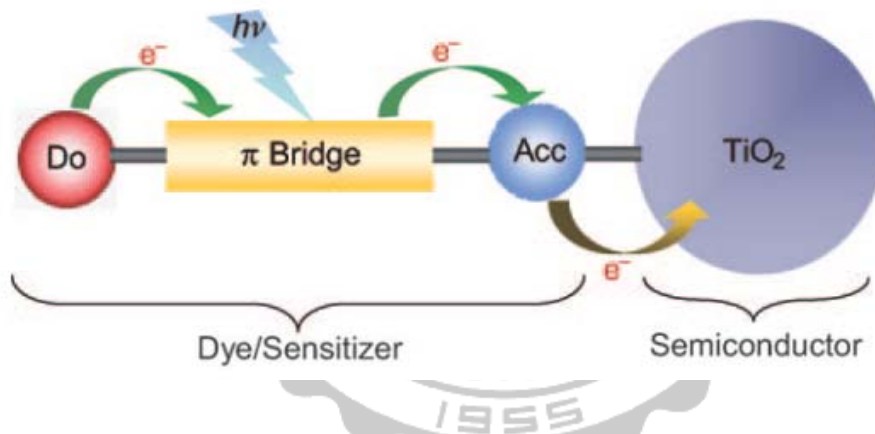


圖 2-18、Donor- π -Acceptor (D- π -A) 系統示意圖¹⁴

2.4.3 工作電極

在染敏電池中奈米多孔性半導體薄膜主要負責的工作除了用來吸附染料分子，還必須從染料分子上蒐集及傳輸電子到氧化物的能帶再傳送至 FTO 導電玻璃。應用於 DSSC 中的工作電極需要具有高的導電係數、大的比表面積及適當的孔洞大小，讓染料更有效率的吸附在薄膜上，一般使用寬能隙氧化物半導體材料，

如氧化鋅(ZnO)、二氧化鈦(TiO₂)、氧化鈮(Nb₂O₅)、氧化錫(SnO₂)以及氧化鈷(Ce₂O₂)...等。^{14, 26, 27}

ENREF 14 圖 2-19 為寬能隙半導體材料的能帶位置，目前染料敏化太陽能電池以 TiO₂ 奈米粒子為最常使用之工作電極材料。

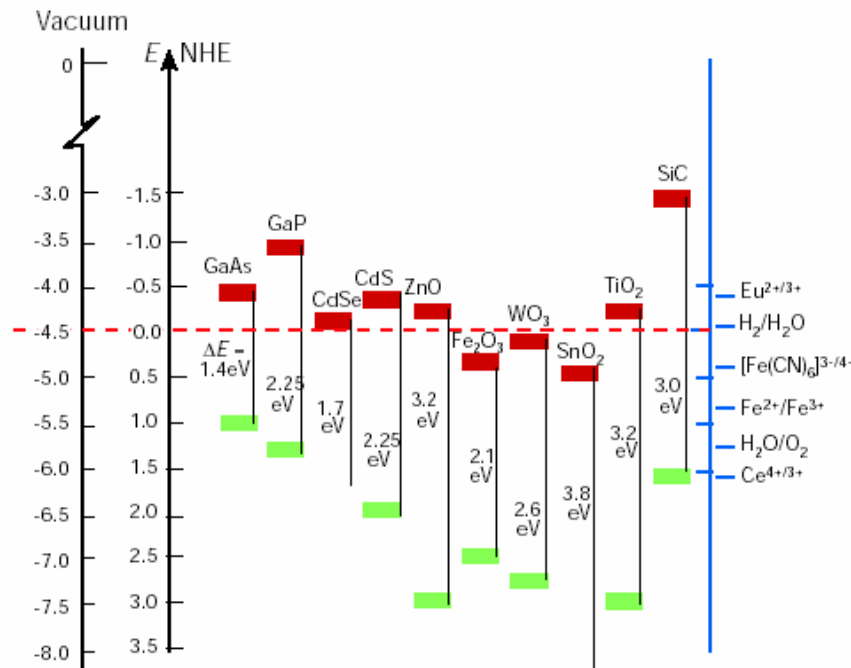


圖 2-19、各種半導體之能帶圖

2.4.4 對電極

對電極在染敏電池的功能為收集來自工作電極經外圍迴路傳輸來的電子並且催化 I^-/I_3^- 電解質之氧化還原反應，為了還原 I_3^- 離子，對電極必須具備相當高的電化學活性，如：Pt、carbon black、carbon nanotubes 及 graphite...等，都對 I^-/I_3^- 有相當好的催化能力且都有成功應用在 DSSC 上的案例，電化學活性直接的影響著元件的 fill factor 值，最普遍的是以 FTO 玻璃當基材，用鉑 (Pt) 金屬以電化

學法 (electrochemical deposition)、蒸鍍法 (Evaporation) 及濺鍍法 (Sputtering) 等方式附著在 FTO 玻璃基材上。



2.4.5 氧化還原電解液

電解質可以用液體、固態、半固態三種形態存在電池內，目前最高效率的 DSSC 是利用液態電解液，其主要是由氧化還原對和溶劑基質組成，DSSC 的 V_{oc} 最大理論值是由半導體的費米能階及氧化還原電位來決定。²⁸

電解液中之氧化還原對一般為 I_3^- 及 I^- ，其作用是還原被氧化的染料分子，腈溶劑為最常使用的電解液溶液，包括乙腈、丙腈、3-methoxypropionitrile 或者是它們的混合液，乙腈電解液的效率可多達 11%。離子添加劑在液體電解液中對於最佳化 DSSC 的效率也扮演著相當重要的角色，添加此劑可以幫助增加光電壓，但是卻減少了光電流的密度，如：4-tert-butylpyridine (TBP)。液態電解液仍然存在著些缺點，如：溶劑的漏液及揮發的問題，液體電解液可能會造成光降解或使染料脫附。再者是對於 Pt 對電極的腐蝕，將會影響長期穩定性²⁹，因此改良液態電解質在 DSSC 中也是一塊值得研究的課題。

下列是由 G.Wolfbauer 提出了理想之 DSSC 電解質需具備條件：³⁰

- (a) 擴散係數大。
- (b) 具高穩定性。
- (c) 具有高溶解度。
- (d) 可忽略在可見光的吸收。
- (e) 配合染料分子的氧化還原能階，以獲得較大的元件電位。
- (f) 不腐蝕光電極、對電極與染料。

2.5 DSSC 之光電特性量測

在染料敏化太陽能電池當中，測定元件效能的表現，主要是以下常數的量測代表：單色光光電轉換效率（incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE）、開路電壓（open-circuit voltage, V_{oc} ）、短路電流密度（short-circuit photocurrent density, J_{sc} ）、填充因子（fill factor, ff ）及光電轉換效率（solar energy-to-electricity conversion yield, η ）等參數，以下將分別闡明其涵意。

2.5.1 單色光光電轉換效率（incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE）

為利用已知能量的單一波長光源照射元件時，元件能轉換出多少數量電子的程度。其公式可定義為如式：式中 λ 為單色光的激發波長， I 為入射光通量。

$$IPCE = \frac{1.24 \times 10^3 \times J_{sc} (\mu A/cm^2)}{\lambda (nm) \times I (W/m^2)}$$

式 2-8

2.5.2 開路電壓（open circuit voltage, V_{oc} ）

為元件在斷路下照光所形成的電子電洞會因為內建電場的關係而向兩端累積，而形成一電動勢，而此電動勢即稱做開路電壓 V_{oc} ，開路電壓為元件理論上能達到的最大電壓，此時的電流為零。理論上最大電壓是 TiO_2 傳導帶的費米能階（ ~ -0.5 V vs NHE）到電解質氧化還原電位（ ~ 0.4 V vs NHE）的差值 0.9 V，不過實際測得數據通常小於理論值，這是因為電子傳遞過程發生了減少效率的路徑，例如注入至二氧化鈦薄膜之傳導帶的電子和氧化態的染料分子再結合（recombination，式 2-5）和注入至二氧化鈦膜之傳導帶的電子和靠近二氧化鈦

表面的三碘離子再結合 (dark current,)，暗電流的大小是影響 V_{oc} 數值的主因。基本上可以藉由調整 TiO_2 傳導帶能階，使介於二氧化鈦與染料之間的驅動勢變大即可使 V_{oc} 數值增加。文獻中有提出將 4-*tert*-butylpyridine (4-TBP,圖 2-20) 加入電解質中能降低暗電流的發生，使測得的開路電壓的數值提高。²⁸

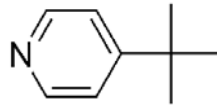


圖 2-20、4-TBP 結構

2.5.3 短路電流密度 (short circuit current density, J_{sc})

在量測電池時，電池外將加一負偏壓，讓此時產生的電流與電池的電流相反，即可表示出電流電壓曲線，在 $V=0$ 時，也就是太陽能電池短路，得到的電流值為短路電流 (I_{sc})。但測得到的電流會因為作用面積 (工作面積) 大小不同而不同，所以將短路電流 (I_{sc}) 除以電池之作用面積即為短路電流密度 (short circuit current density, J_{sc})。

2.5.4 填充因子 (fill factor, FF)

$$FF = \frac{(I \times V)_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

如 9 所示，根據最大功率與開環電壓與短路電流之乘積比值定義為填充因子 (fill factor, FF)，填充因子會受到元件內電組影響，填充因子越大，元件輸出的最大功率越大，相反的填充因子越小則代表元件輸出的最大功率越小，即圖 2-21 如所示， V_{mp} 、 I_{mp} 代表在 I - V 曲線中的最大能量點 (maximum power point)。

$$FF = \frac{(I \times V)_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

9

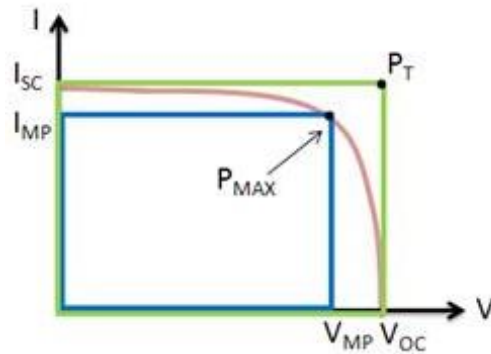


圖 2-21、電流電壓曲線圖

2.5.5 元件光電轉換效率 (η)

元件光電效率的定義為元件照光最大輸出電能功率 P_{max} 與太陽入射光功率

P_{in} 之比值 ($\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}}$ 10)，元件最大功率定義為最大電流 J_{max} 與最大電壓 V_{max} 之乘積，若以測出的元件參數短路電流密度 (J_{sc})、開路電壓 (V_{oc}) 及填充因子 (FF) 來表示定義光電轉換效率可再

得 ($\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P}$ D3811)。

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad 10$$

a)
$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P} \quad D3811$$

2.5.6 太陽光強度

太陽所發射之輻射強度比地球上測量到的強度來得低，因地球大氣的吸收及散射影響，到達地球表面大約只剩 70 % 的太陽光，太陽光入射的角度及不同的大氣成分也讓各地的太陽光強度不盡相同，而學者們在測量上需要相同的實驗條件，才能更準確的比較，因此訂定了相同的標準，在此相同的環境下稱為標準環境，以空氣質量 (air mass, AM) 定義太陽光之強度，定義為 $1 / \cos\theta$ ， θ 為太陽光入射與地球表面法線之夾角，如圖 2-22 所示。太陽光在大氣層外的照度定義為 AM 0，功率約 1300 W/m^2 。透過大氣層後與地表呈 90 度時的照度定義為 AM 1，功率約 925 W/m^2 。當陽光透過大氣層後，與地表呈 48.2° 時的定義為 AM 1.5，功率約 844 W/m^2 ，通常用作表示地面平均照度。在國際規範(IEC 891、IEC 904-1)將 AM 1.5 的功率定義為 1000 W/m^2 。

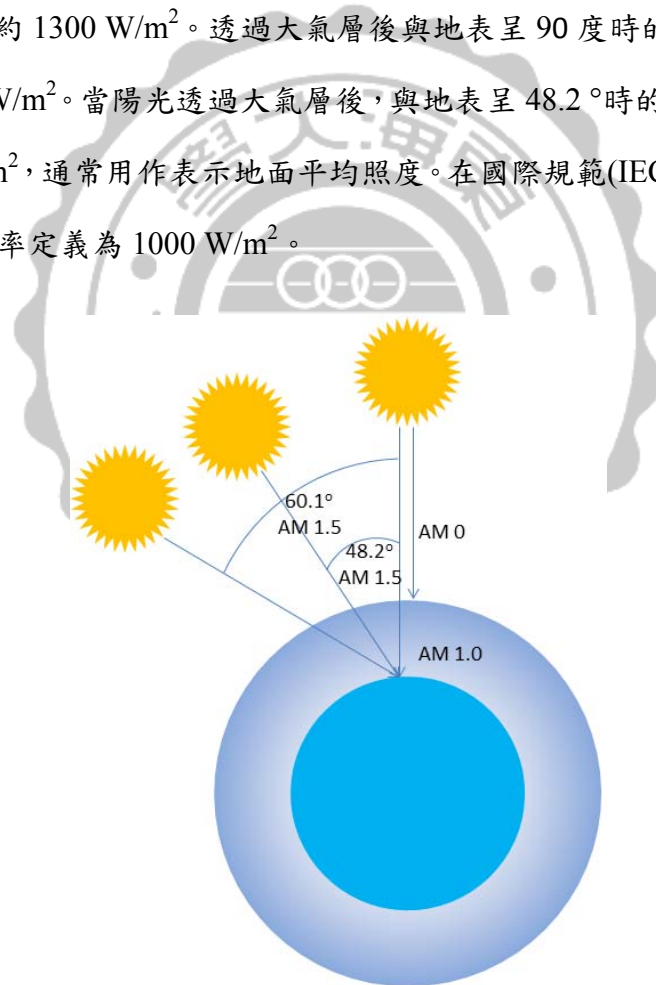


圖 2-22、空氣質量(Air Mass)

2.6 研究動機及目的

效率較高的太陽能電池往往價格都較為昂貴，本研究著重在近 20 年得到相當大關注的 DSSCs 上，原因是它擁有透明度以及低成本和可以結合軟板的特性都是 DSSCs 的優勢。工作電極在元件中扮演極為重要的角色，比表面大的孔洞性氧化半導體薄膜使染料更容易吸附，使光能更有效地轉換成電能，TiO₂ 較為普遍的工作電極，本研究希望改變工作電極的組成提高光電轉換效率。藉由表面電漿共振吸收的 Au@Ag/Ag₂S 核殼奈米粒子，增加 DSSCs 在太陽光譜上對更長波長光線的應用，Au 本身表面電漿吸收約在 530 nm 左右，利用核殼奈米粒子其雙金屬保持原有性質之特性，包覆的銀殼將增加 410 nm 之表面電漿吸收，但電解液中的碘會將金及銀金屬氧化，所以我們將外殼的銀硫化做為保護層，並且可以利用不同硫化程度的銀改變表面電漿之吸收，吸收範圍可控制約由 510 nm 至 580 nm，藉此希望增加波長吸收的範圍，幫助 N719 在長波長吸收不足的缺點。

第三章 實驗部分

3.1 實驗藥品

| 名稱 | 廠牌 | 規格 |
|-------------|-------------------|--|
| 酪胺酸 | Sigma-Aldrich | 分子量：181.19；CAS: 60-18-4 |
| 四氯金酸 | Alfa Aesar | 分子量：393.83；CAS: 16961-25-4 |
| 硫酸銀 | Merck | 分子量：311.80；CAS: 10294-26-5 |
| 硫化鈉 | Scharlau | 分子量：240.18；CAS: 1313-84-4 |
| 檸檬酸鈉 | Sigma-Aldrich | 分子量：294.10；CAS: 6132-04-3 |
| 氫氧化鉀 | Merck | 分子量：56.11；CAS: 1310-58-3 |
| 去離子水 | Millipore Milli-Q | 抗阻值：18.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ |
| Extran MA02 | Merck | pH：7.5 (50 g/l, H ₂ O, 20 °C) |
| Scotch Tap | 3M | 厚度：62.5 μm |
| 二氧化鈦(T/SP) | SOLARONIX | 銳鈦礦；粒徑：15-20 nm |
| 二氧化鈦(R/SP) | SOLARONIX | 銳鈦礦；粒徑：400 nm |
| FTO 導電玻璃 | SOLARONIX | 電阻值：7 Ω ；厚度：2.2 mm |

| | | |
|---------|----------------|-----------------------------|
| 熱熔膠 | SOLARONIX | 厚度：60 μm |
| 六氯鉑酸 | Acros Organics | 分子量：517.90；CAS：18497-13-7 |
| 銀膠 | Gredmann | |
| 碘化鋰 | Alfa Aesar | 分子量：133.85；CAS：10377-51-2 |
| 碘 | Sigma-Aldrich | 分子量：253.81；CAS：7553-56-2 |
| 4-叔丁基吡啶 | Sigma-Aldrich | 分子量：135.21；CAS：3978-81-2 |
| N719 | 東京化成工業株式會社 | 分子量：1188.56；CAS：207347-46-4 |

3.2 一般實驗器材

1. 電子天秤：Merck AV264C。
2. pH meter：Merck PB-10。
3. 加熱攪拌器：CORNING PC-4200。
4. 離心機：祥泰精機 CN-2200。
5. 透析膜：Cellu Sep T4 (1415-75)；MWCO：12000-14000
6. 鍛燒爐：THERMOLYN F48025-80

3.3 實驗流程

3.3.1 合成金奈米粒子

將濃度 $1.25 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的四氯金酸 (HAuCl_4) 水溶液 371ml 在回流裝置中加熱至沸騰並劇烈攪拌，加入 1% 的檸檬酸鈉 (Sodium citrate) 水溶液 1.8 mL 持續沸騰並劇烈攪拌進行還原反應，顏色由原本的淡黃色前驅物溶液轉變為紫色溶液後，持續加熱 30 分鐘使反應更完全。

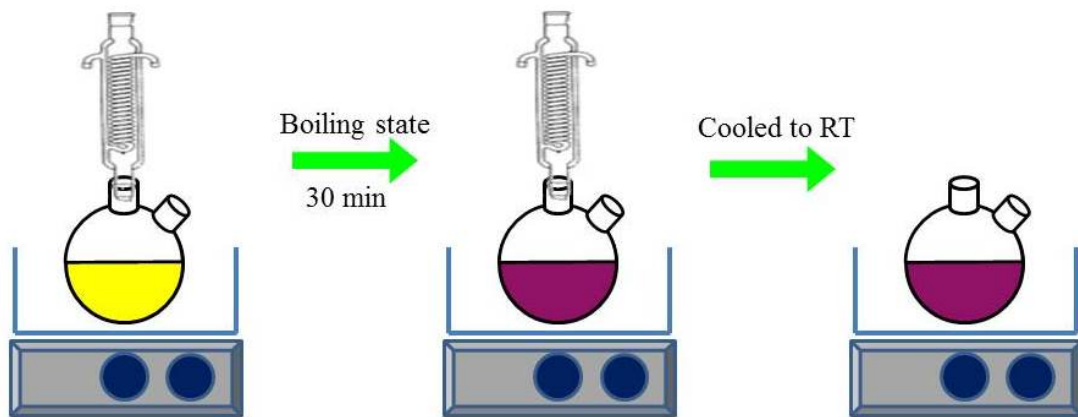


圖 3-1、金奈米粒子合成示意圖

3.3.2 酪胺酸包覆金奈米粒子

取上一步驟的金奈米粒子溶液 372.8 mL 與 $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的酪胺酸水溶液 22.7 ml 攪拌 1 小時後靜置 12 小時，使酪胺酸分子完全包覆在金奈米粒子表面。

3.3.3 去除未包覆的酪胺酸

利用透析膜去除未反應的酪胺酸，將 395.5 ml 的金奈米粒子 (Au-Tyrosine) 溶液裝入透析膜並且浸泡在 10 L 的鹼性去離子水中 ($\text{pH} > 10.0$) 進行透析兩天，第一天 4 至 5 小時換水，3 次過後約 10 小時換水，第二天 12 小時換一次水。去

除將酪胺酸目的是以免後續還原銀的反應，溶液中過多的酪胺酸也會與銀離子反應，將其自形成核，必須排除此問題，所以做透析的步驟。

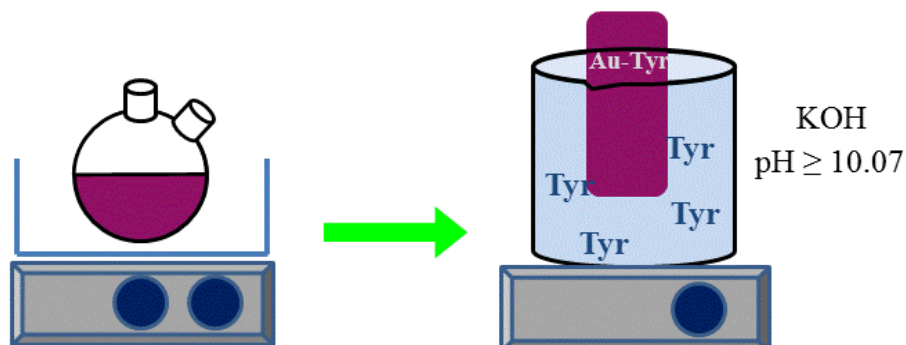


圖 3-2、透析示意圖

3.3.4 合成金-硫化銀核殼奈米粒子

將 5×10^{-3} M 硫酸銀 2 mL 慢慢加入已透析完畢的金奈米粒子 (395.5 mL)，迅速攪拌加熱至溶液沸騰，沸騰後持續 1 小時使反應完全，顏色由紫色轉變為褐色後，即銀成功包覆在金奈米粒子表面上。接著加入不同量 (表 3-1) 的硫化鈉 2.5×10^{-3} M 與金銀核殼奈米粒子反應 2 小時，形成金核-硫化銀殼奈米粒子 (Au@Ag/Ag₂S)。

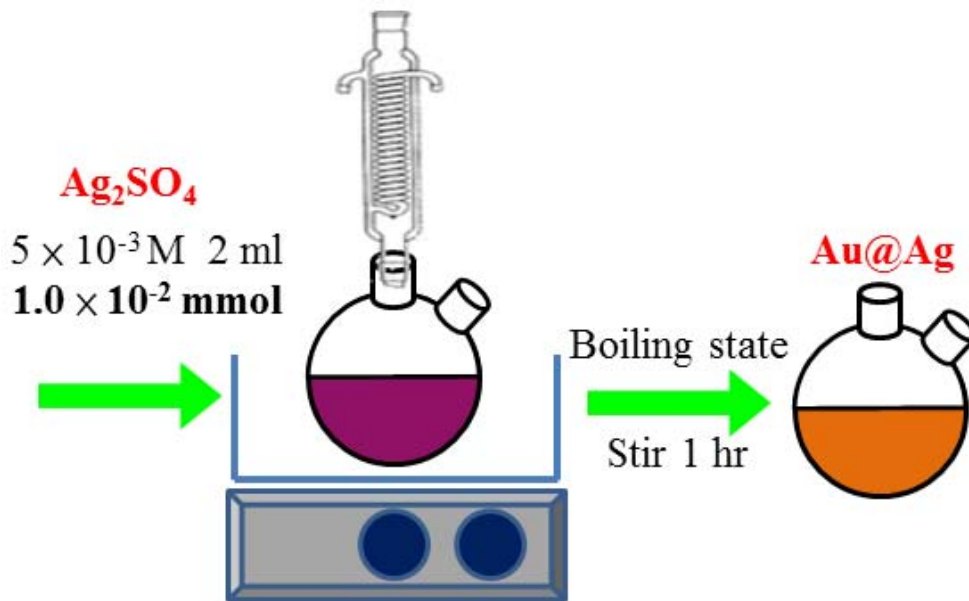


圖 3-3、金銀核殼奈米粒子合成示意圖

表 3-1、銀與硫之莫耳比例

| Ag : S | Ag : S | Ag : S | Ag : S |
|----------|----------|----------|----------|
| 2 : 0.25 | 2 : 0.50 | 2 : 0.75 | 2 : 1.00 |

3.4 染敏太陽能電池組裝

3.4.1 FTO 導電玻璃前處理

FTO 玻璃使用的尺寸為 3 cm x 6 cm，前處理分別使用 MA02 中性清潔劑、去離子水及酒精清洗，每個步驟都以超音波震盪 15 分鐘後更換洗液，首先將 MA02 中性清潔劑及水（約 1:1）加入清洗容器清洗玻璃，將清洗液倒出後直接加入去離子水，重複此步驟 2 次，倒出清洗液後加入酒精，以上述步驟重複 2 次，吹乾即可。

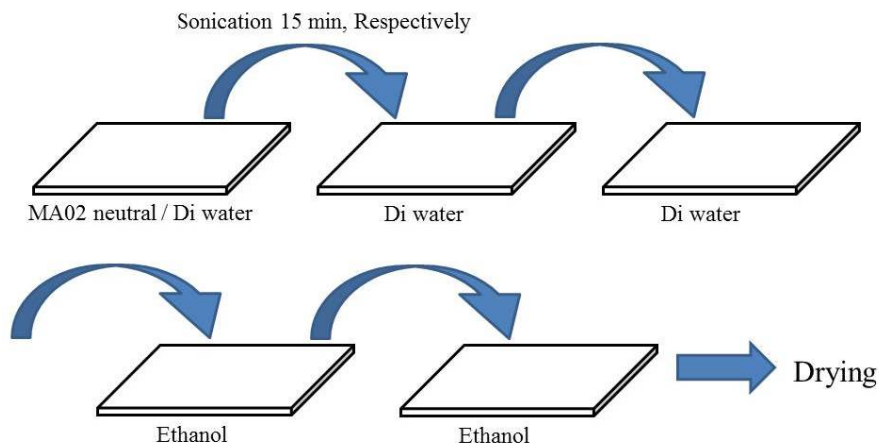


圖 2-1、基板處理步驟

3.4.2 工作電極之製備（二氧化鈦）

本實驗使用的二氧化鈦為市售的 T/SP 及 R/SP 的 TiO_2 ，T/SP 主要做為活化層，粒徑約為 20 nm，與染料的吸附能力較好，前步驟所合成的奈米粒子也摻雜在此層，R/SP 粒徑約 400 nm，做為散射層或反射層，目的為將通過的光反射至活化層，增加對光的使用，但是對染料的吸附能力較差。將 Scotch 膠帶黏貼在 FTO 玻璃的兩側，邊寬分別黏貼約 0.5 cm 及 1.0 cm，用吹塵球將其表面灰塵去除，在黏貼過程中不得有氣泡殘留，否則將會影響塗佈的平整度。取出約 0.1 g 的 TiO_2 及已經與材料均勻混和的 TiO_2 ，塗抹在 FTO 導電玻璃上，以玻璃攪拌棒推平 TiO_2 ，施力需平均，並且單一方向的推平，塗佈完成後將膠帶撕除，須注意殘膠，若有殘膠可以使用 Scotch 膠帶將其黏起移除。總共為兩層的 T/SP 及一層的 R/S, P 塗佈順序為(1) T/SP、(2) T/SP、(3) R/SP。T/SP 塗佈完後需在 100 °C 的對流式烘箱烘 1 個小時將溶劑去除，R/SP 則是塗佈完後在室溫下放置 1 個小時後再以溫度 100 °C 烘 1 個小時去除溶劑，T/SP 及 R/SP TiO_2 的晶相為銳鈦礦 (Anatase)，需要經由鍛燒改變部分晶相至晶紅石 (rutile)，鍛燒溫度為 500 °C，升溫條件如表 2-1。最後將 R/SP 鍛燒完成的玻璃破片成三塊 2 cm x 3 cm 的大

小，再將 TiO₂ 用美工刀去邊，最後形成 0.5 cm x 0.5 cm 的工作範圍。TiO₂ 厚度，約為 16 μm ~ 18 μm (2 層 TS/P 的吸收層及 1 層 RS/P 的散射層)

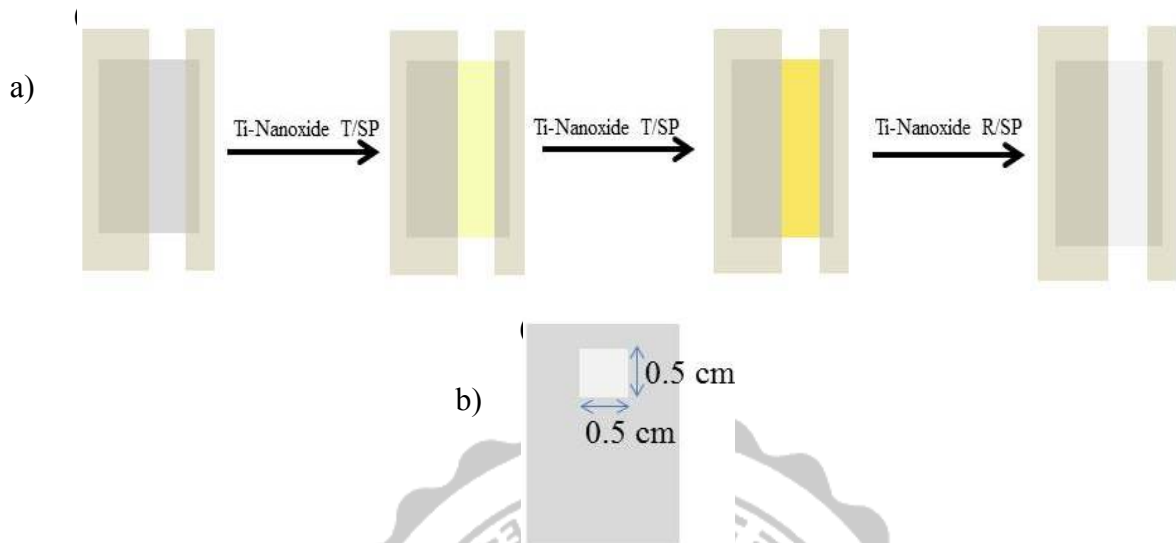


圖 2-2、(a) 塗佈及成品；(b) 陽極成品之示意圖

表 2-1、二氧化鈦鍛燒條件

| 次序 | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 溫度(°C) | 80 | 100 | 100 | 200 | 400 | 500 | 500 |
| 上升時間(min) | 60 | 10 | 60 | 30 | 40 | 20 | 60 |

3.4.3 陰極之製備(鉑)

清潔完成的 FTO 導電玻璃由 3 cm × 6 cm 破片至 3 cm × 3cm，滴上 150 μL 10⁻² M 的 H₂PtCl₆ 酒精溶液，在室溫下揮發 30 分鐘，放入在 80 °C 的烘箱中 30 分鐘，最後鍛燒為 385 °C，條件如表 2-2。

表 2-2、鉑鍛燒條件

| | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 次序 | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
| 溫度(°C) | 80 | 100 | 200 | 385 | 385 |
| 上升時間(min) | 20 | 10 | 30 | 40 | 15 |

鍛燒後的鉑電極貼上已經裁切好尺寸的熱塑膜，在 80 °C 下熱塑膜會開始軟化並產生黏性，與鉑電極黏合，熱塑膜主要功用為固定出一個電解液的範圍，最後在塗佈上寬度約 0.5 cm 的銀膠(圖 2-3、鉑電極成品之示意圖)，即完成鉑電極。

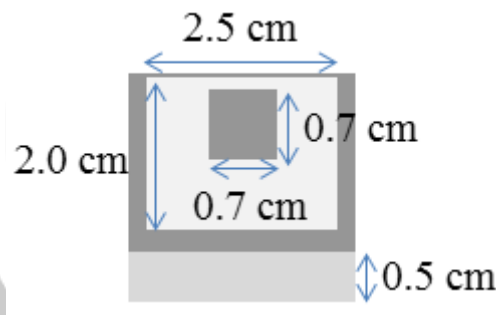


圖 2-3、鉑電極成品之示意圖

3.4.4 染料及電解液

染料:12 mg 的 N719 與除水過的乙腈(CH_3CN) 16.5 mL 及四氫呋喃(THF) 16.5 mL, 浸泡染料之 TiO_2 玻璃時間為 12 至 16 小時, TiO_2 的顏色由白色變為紫色。

電解液: 0.3869g 的碘 (I_2) 加入 30 mL 0.5M 的碘化鋰 (LiI) 乙腈溶液, 最後加入 2.2 mL 0.5M 的 TBP (t-butylpyridine)。

上述的兩個溶液皆須以鋁箔紙包覆避光。

3.4.5 組裝電池

鉑電極平放於桌面, 將電解液滴 3 至 4 滴至熱塑膜之中空空間, 接著二氧化鈦電極的作用範圍對準熱塑膜之中空空間, 將其壓緊合併, 不得有氣泡, 利用長尾夾夾住兩側, 最後利用適當長度的銅膠帶纏住 TiO_2 電極之尾端, 以利太陽能模擬機的測量。

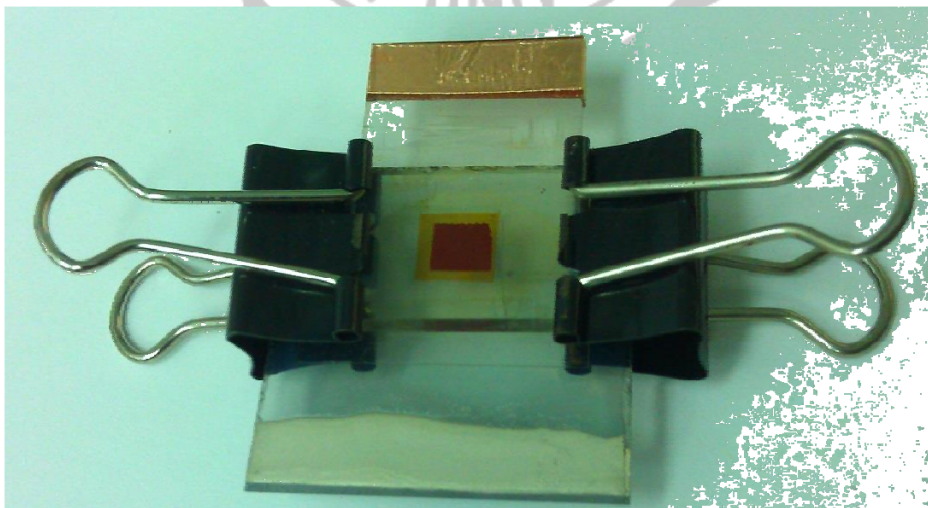


圖 2-4、染敏太陽能電池組裝示意圖

3.4.6 染料敏化太陽能電池元件的量測裝置

燈源輸出為經由 water-based IR filter 及 AM 1.5 filter (Oriel, 81075) 的 450 瓦氙燈 (Oriel, 6266)。量測光源照射元件時利用 radiant power meter (Oriel, 70260) 搭配 thermopile probe (Oriel, 70263)，元件所處位置的光強度，並以 neutral density filter (Optosigma, 078-0360) 調整所處位置的光強度為 100 mW/cm^2 。元件的電流電位曲線訊號以恆電位電流儀記錄 (potentiostat/galvanostat, PGSTAT 30, Autolab, Eco-Chemie, Netherland)。

第四章 結果與討論

4.1 Au@Ag/Ag₂S 之性質鑑定

4.1.1 Au@Ag/Ag₂S 之 TEM 影像

在圖 4-1 為硫化程度 0.25 即有 25% 的銀被硫化的 Au@Ag/Ag₂S 奈米粒子，圖中明顯表現出由金為核的主體，外層包覆了一層硫化銀殼，整體為一個球型的奈米粒子，內部直徑約為 $40 \pm 3 \text{ nm}$ ，殼層的部分厚度約為 $5 \pm 1 \text{ nm}$ 。

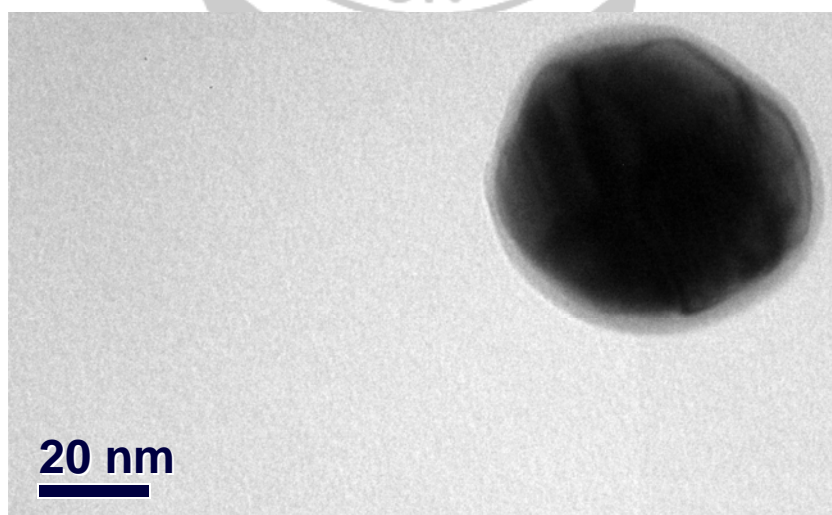
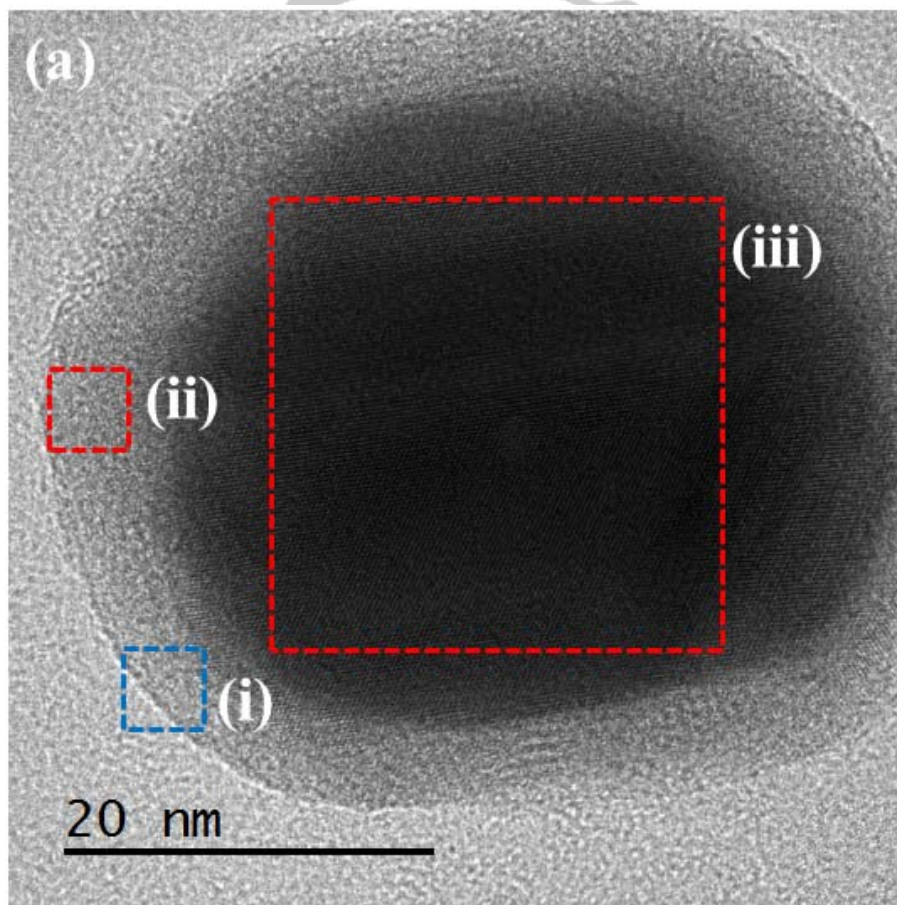


圖 4-1、Au@Ag/Ag₂S 奈米粒子的 TEM 影像

圖 4-2, Au@Ag₂S 的 HR-TEM 圖, 在高解析度的影像更可清楚地觀察出金核與外殼的分佈情形及晶格的排列, 0.20 nm 及 0.23 nm 的晶格間距分別由金的 (200) 及 (111) 晶格面排列, 在殼層外圍的地方發現到並沒有晶格(圖 4-2 b)。圖 4-2 a 分別對 (ii) 及 (iii) 做局部繞射分析(圖 4-3), (ii) 區域中的繞射分析沒有繞射點即非晶相 (amorphous) 的形式包覆在外殼層, 而 (iii) 區域的繞射點非常明顯, 由此點的分佈情況可以判斷是由金所堆積出來的 FCC (面心立方體) 排列。



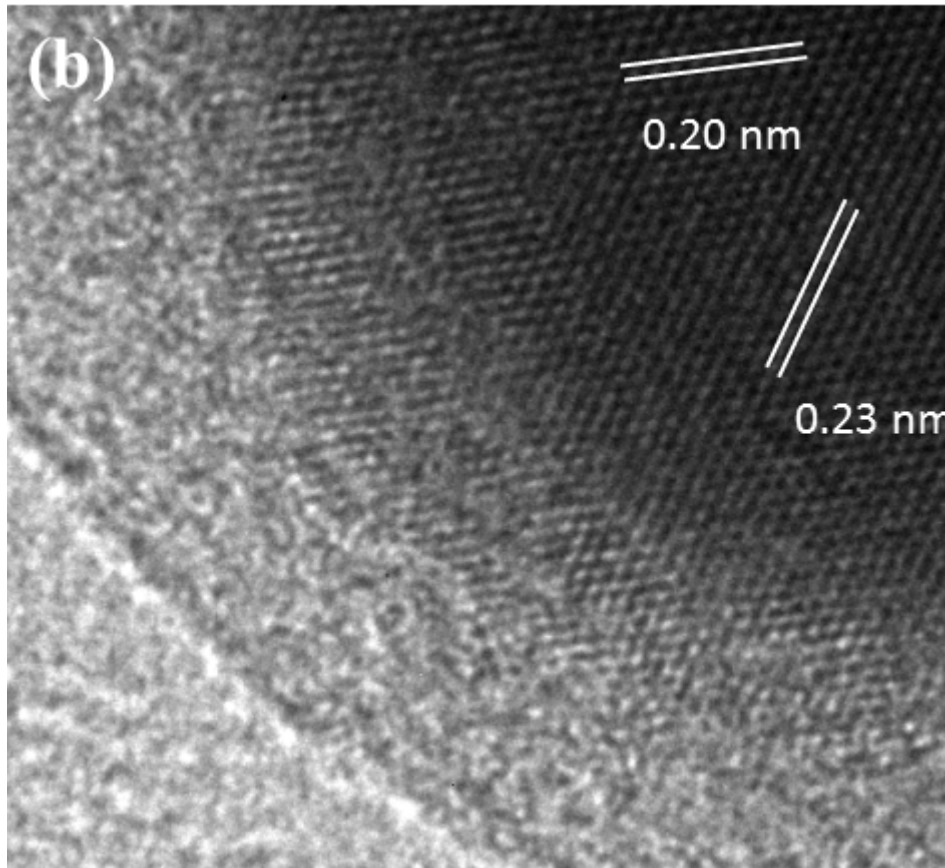


圖 4-2、(a) Au@Ag/Ag₂S 的 HR-TEM 影像；(b) 為圖(a)中選取區域 (i) 之放大影像

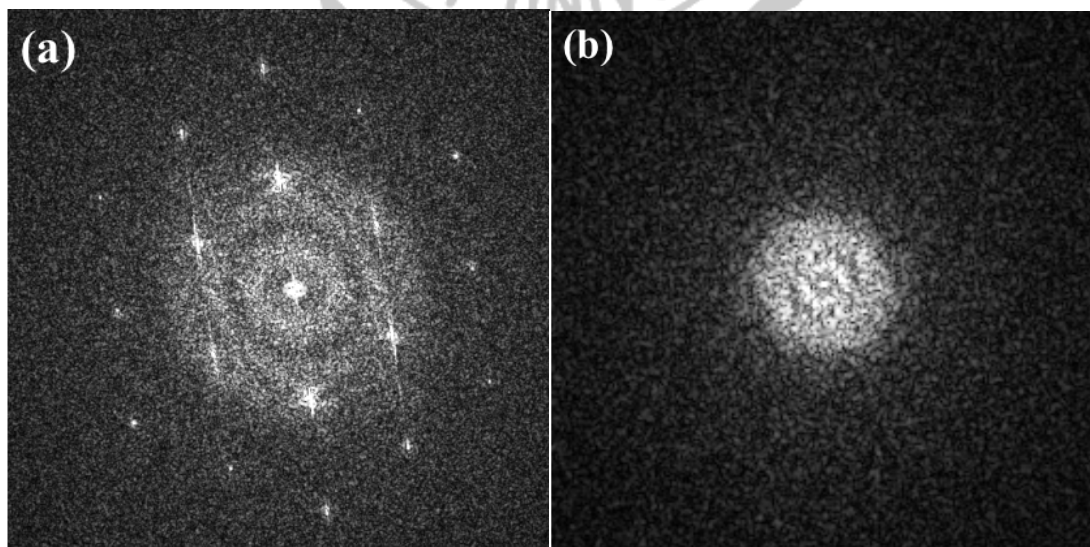
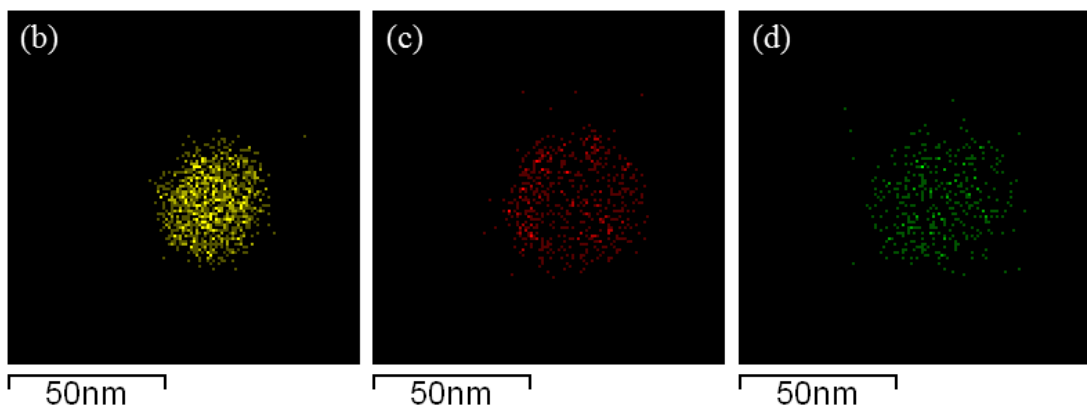
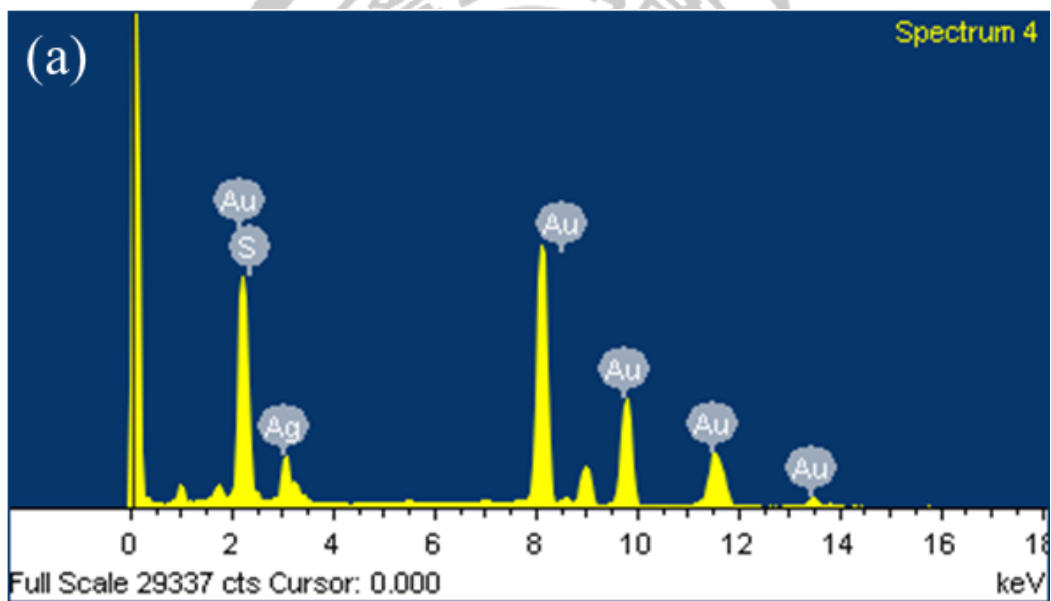


圖 4-3、(a)、(b)分別為 (iii)、(ii) 區域的繞射分析

4.1.1 Au@Ag/Ag₂S 之元素分析

對圖 4-1 Au@Ag/Ag₂S TEM 做 EDX (圖 4-4 a)，驗證除了 Au 核的存在，外部的殼可能就是 Ag₂S，但得到 S 的訊號非常的弱，幾乎被 Au 蓋過。且依照 EDX 的分析只能判斷是否有此元素，對於其分佈的狀況需要用 Mapping 及線性分析 (Line Scanning) 的功能才能確切的了解。圖 4-4 中分別對 Au、Ag 及 S 做 Mapping 分析，影像顯示如預期的結果，Au 分散較集中處於核心；Ag 散布較廣，由於 Au 在核心佔了大部分的比例所以 Ag 在中心較為稀疏；S 因為含量少所以比較不密集，分佈情況則是平均與 Ag 重疊。將三張 Mapping 影像重疊後呈現於圖 4-4 c。



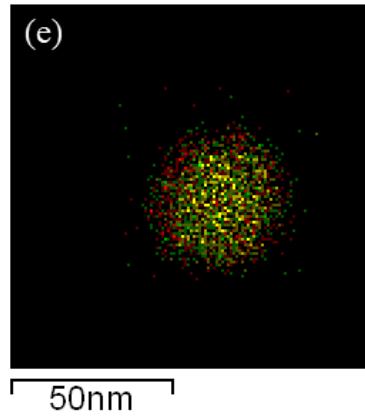


圖 4-4、Au@Ag/Ag₂S 元素分析(a) EDX；(b)、(c)、(d)、(e) 分別為 Au、Ag、S 和 Au@Ag/Ag₂S 的 Mapping 分析

Au@Ag/Ag₂S 的 Line Scanning 圖 4-8 中，針對 (a) 裡紅線做線性的元素分析，結果如 (b) 所示，外圍只有 Ag 與 S 的訊號，越往中心 Ag 的強度減弱，而 Au 的訊號大幅成長，結果與 Mapping 相符，事證確鑿的證明了這是一個金核硫化銀殼的核殼奈米粒子。

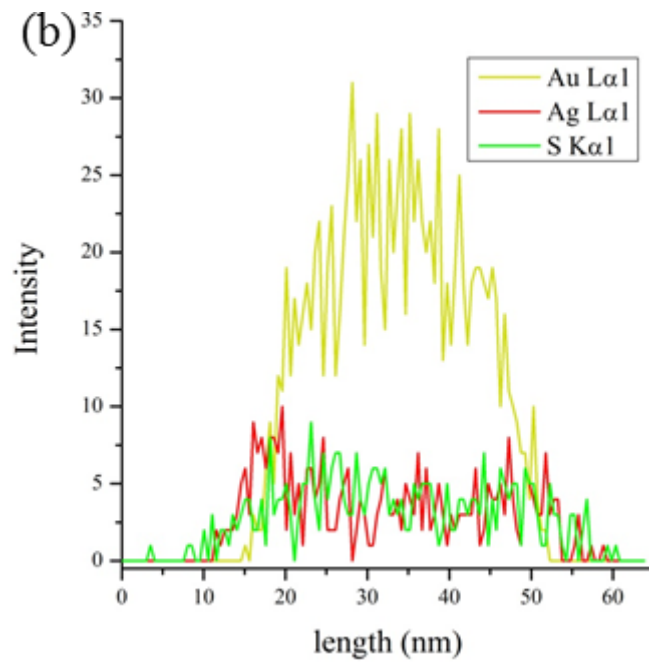
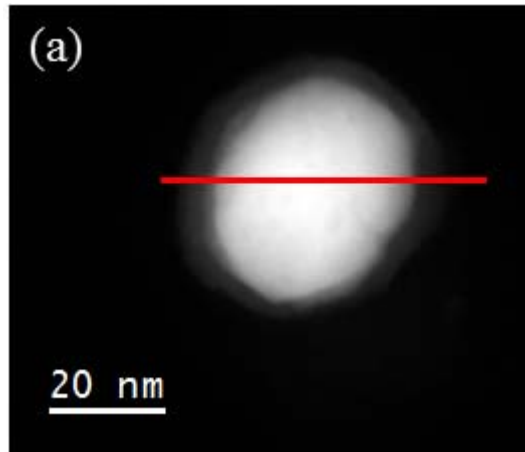


圖 4-5、Au@Ag/Ag₂S 的 Line Scanning 分析 (a) 在 HAADF 的 TEM 影像 (High Angle Annular Dark Field) ; (b) Line Scanning 分析圖

4.1.2 Au@Ag/Ag₂S 之光學性質

由圖 4-6 清楚的看出 Au 球型的金奈米粒子之表面電漿共振吸收約在 $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$ 有一個吸收峰。當粒子粒徑小於可見光波長時，金奈米粒子的自由電子雲會被極化而隨著光子頻率震盪，金奈米粒子對 500 ~ 600 nm 的光吸收係數較大，所以觀察到的顏色為紅色。

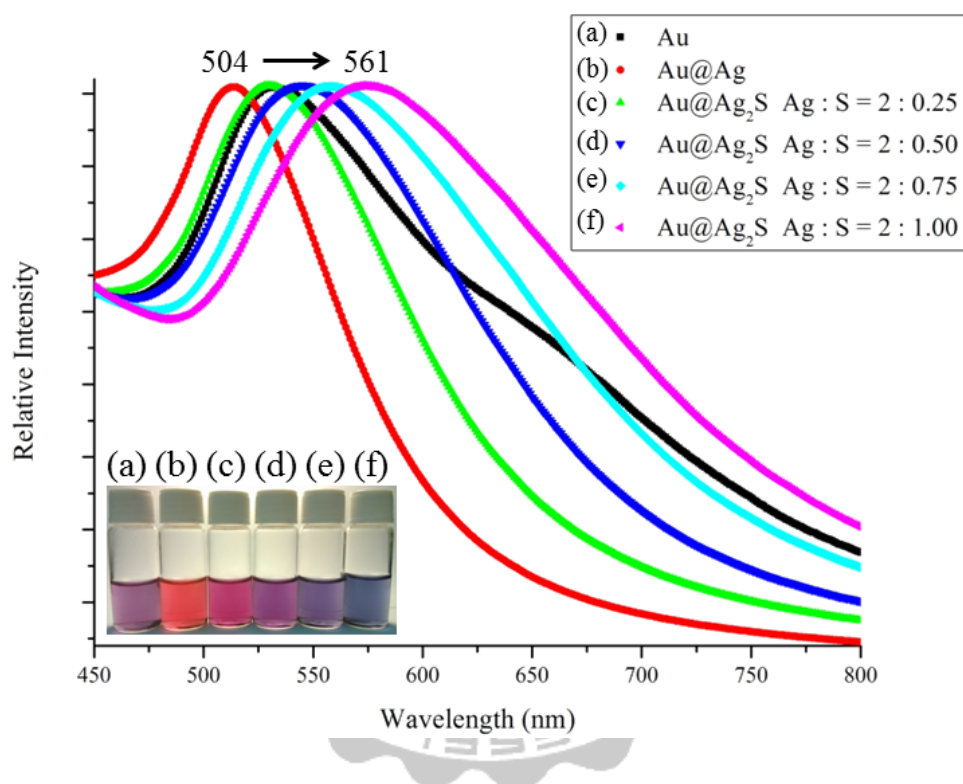


圖 4-6、改變包覆於金奈米粒子上物質之 UV-Vis 吸收圖譜

經由銀奈米粒子之包覆形成 Au@Ag 的奈米粒子，表面電漿共振受到銀影響，所以訊號有藍位移的現象，該訊號約出現在 504 nm。接著將硫加入，使得表面生成部分的硫化銀，在吸收圖譜上可以明顯看見由 504 nm 紅位移至 561 nm。此紅位移現象可能由兩種現象導致：(1)、銀被硫化後奈米粒子變大，表面電漿共振的震盪範圍變廣，導致震盪頻率下降，使得吸收的波長便長 ($c = f \times \lambda$, c 為光速, f 為頻率, λ 為波長)。(2)、加入硫之前驅物“硫化鈉”後改變了整個溶液的介電常數，導致吸收波長的改變。從圖 4-6 肉眼上觀察顏色的變化，原

本的金奈米粒子溶液為紫色，包覆上了銀奈米粒子後轉變為褐色，接著加入硫使銀硫化，可以看見顏色由紅色變紫色最後變為藍色，藍色溶液為全硫化的 Au@Ag₂S。

為了探討硫化程度是否線性的增加，於是加入了各種微量的硫化鈉，從比例 0.1 至 1.0 及過量的 5.0，在圖 4-7 呈現了 Au@Ag 與不同硫化量的 UV-Vis 吸收光譜，可以很明顯的看出線性關係，將圖 4-7 的硫化量與 λ_{\max} 的數值作圖，呈現在圖 4-8，得到 R² 值 0.9973，很明顯的表示硫化與 λ_{\max} 呈現正相關的關係。

銀奈米粒子的表面電漿共振吸收約在 400 左右，而圖 4-7 a 的 Au@Ag 在約 385 nm 有銀的表面電漿共振吸收，證明此溶液中有銀奈米粒子的存在，由於硫化銀的奈米粒子並沒有表面電漿共振吸收，所以隨著硫化程度的增加，形成硫化銀後吸收將漸漸的減弱，比例 1.0 時，吸收峰消失，證明銀已經完全被硫化。

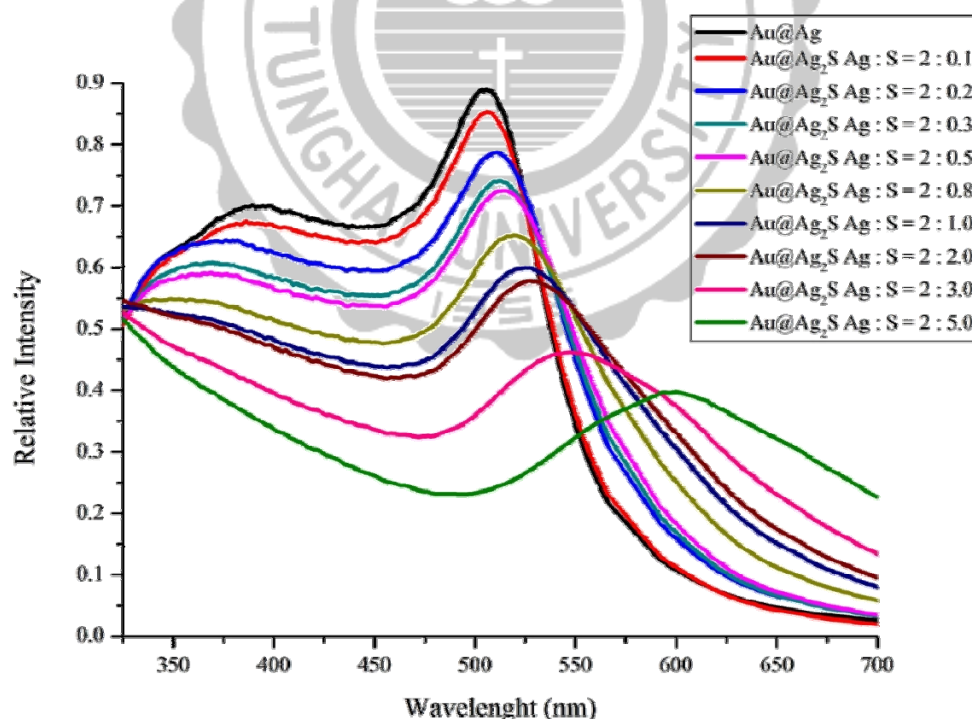


圖 4-7、不同硫化程度之 UV-Vis 吸收變化

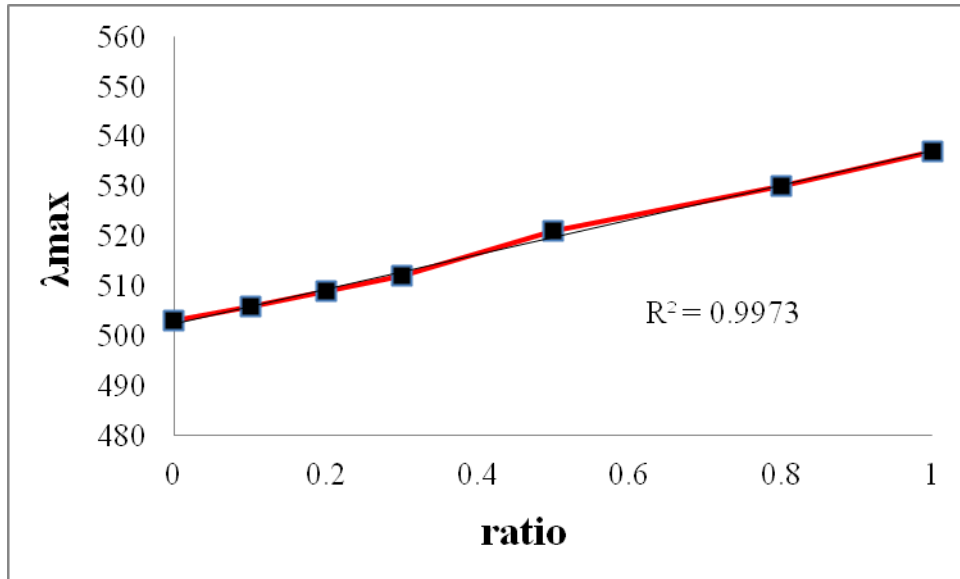


圖 4-8、硫化量與吸收最大值之關係

4.1.3 Au@Ag/Ag₂S 之 X-Ray Diffraction

圖 4-9 a 為 Au@Ag/Ag₂S 包覆前後之 XRD，由於 Au@Ag/Ag₂S 金占了絕大部分的比例，圖中的訊號主要以金為主，再包覆上 Ag 後(圖 4-9 b)，訊號往低角度的地方位移，原因由 JCPDS 中的標準值解釋，金與銀皆為 FCC (Face Centered Cubic，面心立方) 排列之金屬，所以訊號非常接近而造成影響。

圖 4-9 b，將外殼層之 Ag 硫化後，訊號由 Ag 漸漸往原 Au 移動，此現象可能是因 Ag₂S 所引起。JCPDS No. 14-0072 為 Ag₂S 之標準訊號，在圖 4-9 a 中並沒有此訊號，有兩種可能性，(1) 沒有硫化銀之生成、(2) 未燒結的硫化銀並沒有晶相，以上兩種原因都可能導致 XRD 沒有特徵訊號值。圖 4-4 的 Mapping 中清楚的顯示硫化銀確實是存在的。圖 4-2 b 也將證明部分的硫化將造成其表面的地方是存在著無晶相的硫化銀。

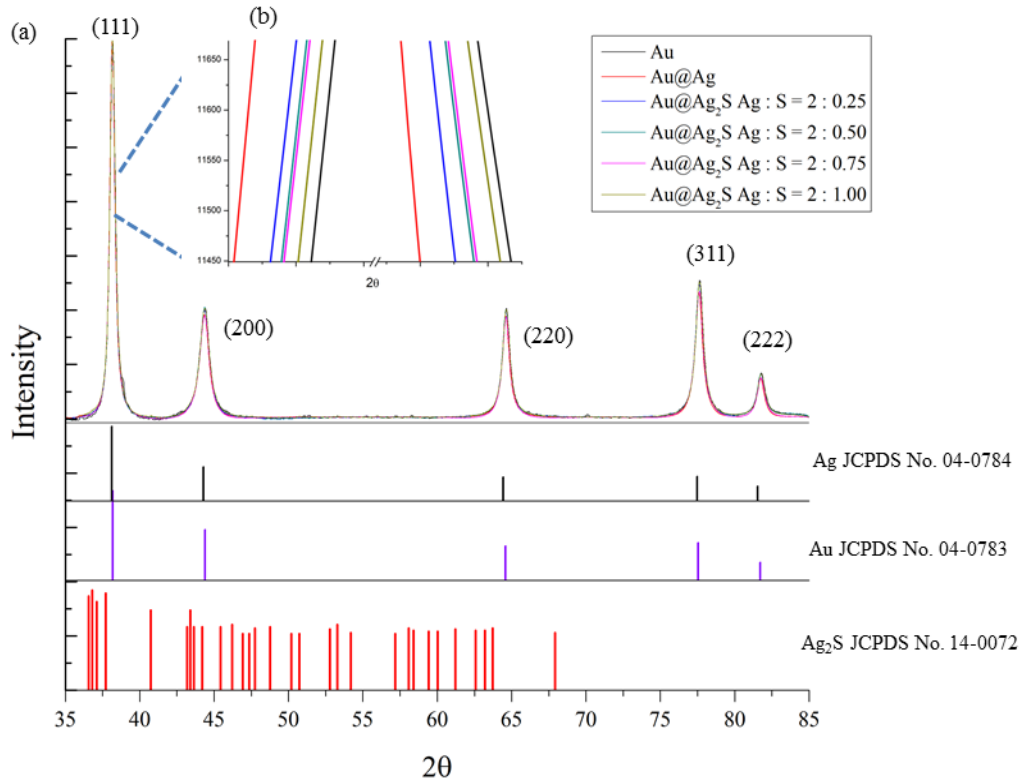


圖 4-9、Au 包覆上 Ag 及 Ag_2S 之 XRD 圖譜；Au JCPDS No. 04-0784、Ag JCPDS No. 04-0783、 Ag_2S JCPDS No. 14-0072

4.2 元件效率測量

本實驗將改變 TiO_2 的成分，增加不同百分比的 Au、Au@Ag 及 Au@Ag/ Ag_2S 作為實驗之變因，目的為增加電池系統的吸收波長範圍，增加太陽光的使用，分別有 0.0034%、0.85%、1.7% 及 2.55% 各別對應的圖為圖 4-10、圖 4-11、圖 4-12 及圖 4-13。

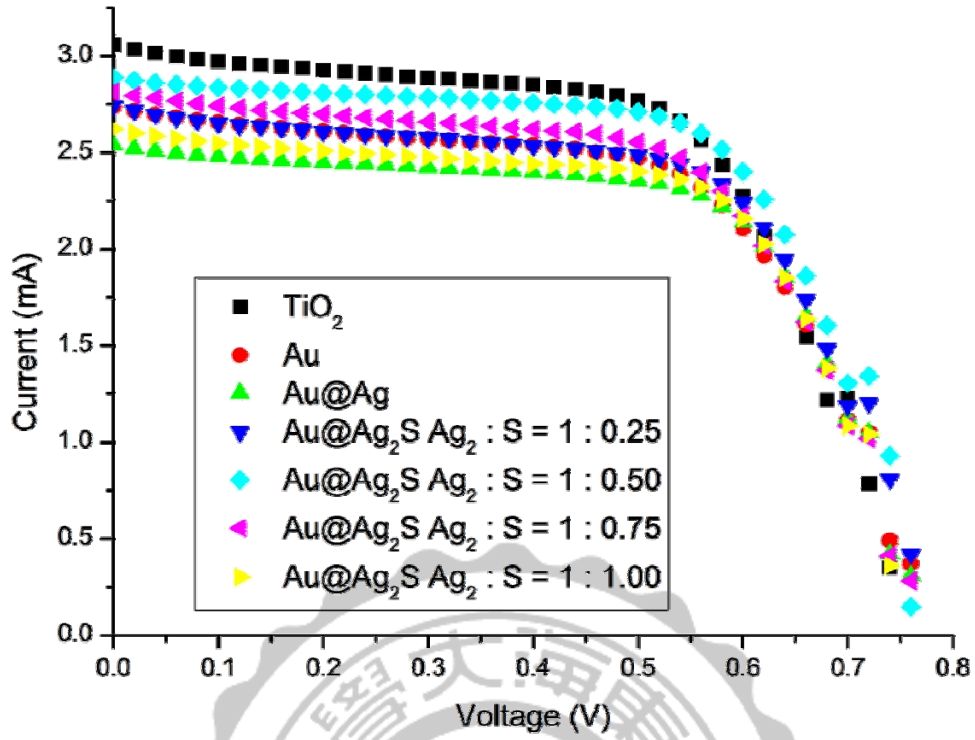


圖 4-10、二氧化鈦及不同材料添加量為 0.0034% 的電壓電流曲線圖

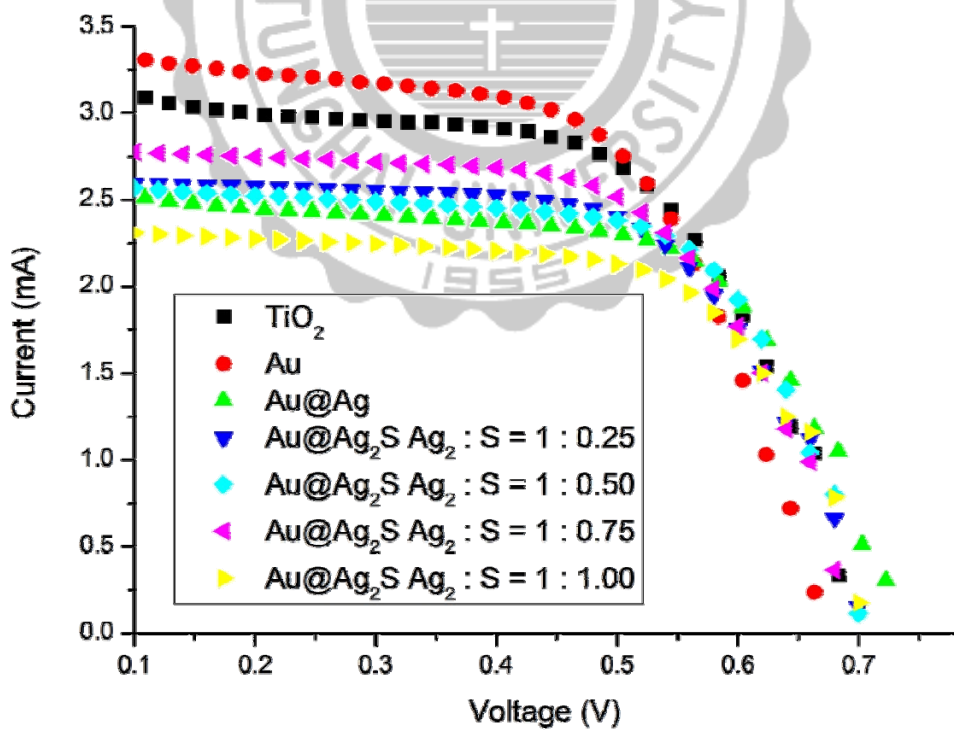


圖 4-11、二氧化鈦及不同材料添加量為 0.85% 的電壓電流曲線圖

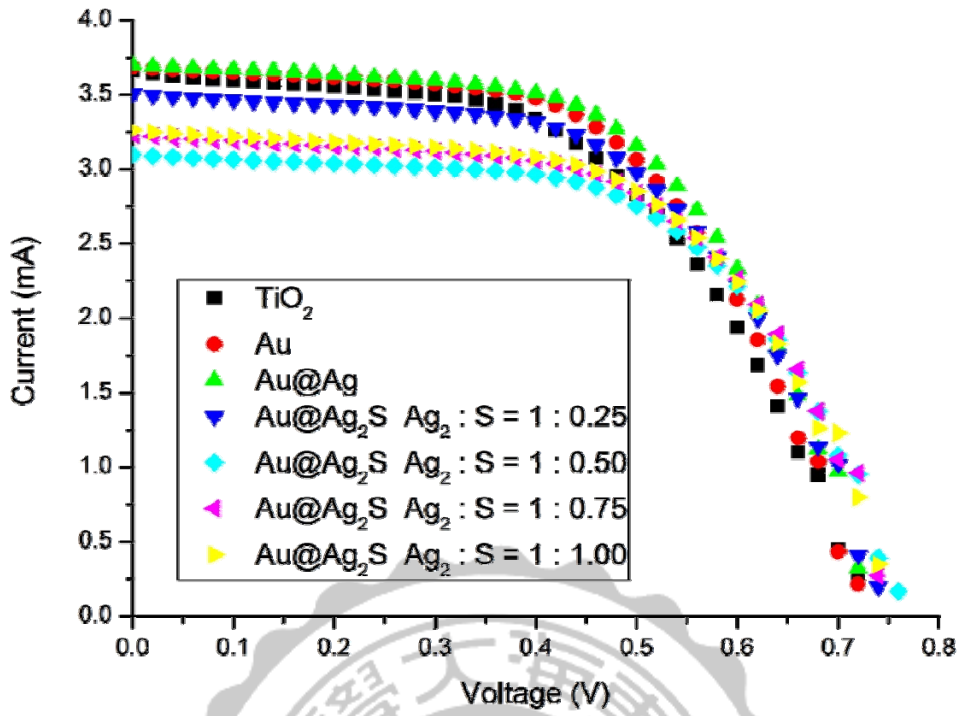


圖 4-12、二氧化鈦及不同材料添加量為 1.7% 的電壓電流曲線圖

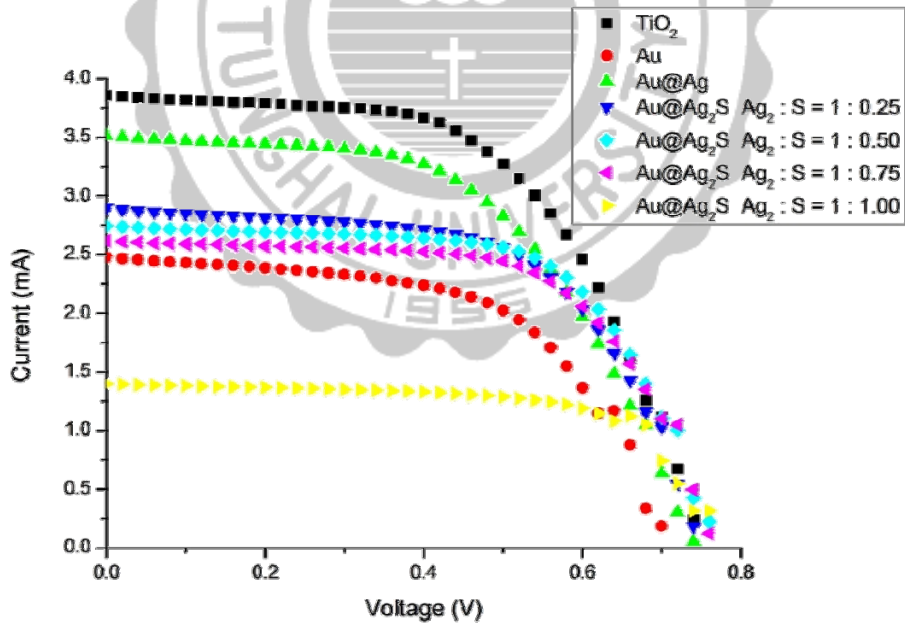


圖 4-13、二氧化鈦及不同材料添加量為 2.55% 的電壓電流曲線圖

表 4-1、添加量 0.0034%、0.85%、1.7% 及 2.55% 元件數據 (J_{sc} 、 V_{oc} 、FF 及 η)

| | TiO ₂ | Au | Au@Ag | Au@Ag ₂ S Ag ₂ :S = 1:0.25 | Au@Ag ₂ S Ag ₂ :S = 1:0.5 | Au@Ag ₂ S Ag ₂ :S = 1:0.75 | Au@Ag ₂ S Ag ₂ :S = 1:1 |
|---------------------------|------------------|-------------|-------------|---|--|---|--|
| 0.0035% | – | – | – | – | – | – | – |
| Jsc(mA/cm ²) | 12.23 | 10.95 | 10.15 | 10.96 | 11.54 | 11.26 | 10.48 |
| Voc(V) | 0.75 | 0.77 | 0.77 | 0.77 | 0.77 | 0.77 | 0.76 |
| Fill Factor | 0.63 | 0.61 | 0.66 | 0.64 | 0.66 | 0.62 | 0.66 |
| <i>η</i> (%) | 5.75 | 5.19 | 5.15 | 5.42 | 5.83 | 5.37 | 5.22 |
| 0.85% | – | – | – | – | – | – | – |
| Jsc (mA/cm ²) | 14.09 | 14.04 | 10.90 | 10.43 | 10.60 | 11.30 | 9.47 |
| Voc (V) | 0.70 | 0.67 | 0.73 | 0.70 | 0.71 | 0.70 | 0.71 |
| Fill Factor | 0.55 | 0.59 | 0.60 | 0.66 | 0.66 | 0.64 | 0.66 |
| <i>η</i> (%) | 5.42 | 5.58 | 4.83 | 4.86 | 4.96 | 5.05 | 4.41 |
| 1.7% | – | – | – | – | – | – | – |
| Jsc (mA/cm ²) | 14.64 | 14.73 | 14.80 | 14.03 | 12.39 | 12.93 | 13.05 |
| Voc (V) | 0.73 | 0.73 | 0.74 | 0.75 | 0.77 | 0.76 | 0.75 |
| Fill Factor | 0.53 | 0.57 | 0.58 | 0.57 | 0.59 | 0.59 | 0.59 |
| <i>η</i> (%) | 5.67 | 6.12 | 6.32 | 5.96 | 5.58 | 5.73 | 5.75 |
| 2.55% | – | – | – | – | – | – | – |
| Jsc (mA/cm ²) | 15.43 | 9.91 | 14.05 | 11.58 | 10.97 | 10.47 | 5.59 |
| Voc (V) | 0.75 | 0.71 | 0.74 | 0.75 | 0.77 | 0.77 | 0.77 |
| Fill Factor | 0.57 | 0.58 | 0.54 | 0.60 | 0.64 | 0.63 | 0.69 |
| <i>η</i> (%) | 6.55 | 4.05 | 5.65 | 5.21 | 5.38 | 5.08 | 2.96 |

表 4-1 數據中的效率與各種不同材料對於元件的效率影響，因為添加量過於稀少，所呈現的效率可能為誤差值。於是將材料添加至 0.85%、1.7%及 2.55%作為探討。比較後發現 1.7%的添加量對於元件效率提升效果較好，添加 0.85%的元件效率平均都低於標準品 TiO₂ 而 2.55%添加量下的元件效率皆較差。由於材料本身的電阻與吸光效果對於元件系統在測量上扮演重要的角色，若摻雜材料過量，雖然其吸光效果的能力較強，但隨著材料的添加電阻值會上升。0.85%與

2.55%的添加量中，可能因為電阻值高於吸光的效果所以效率才不會上升，而1.7%的添加量介於電阻值及吸光之間的最好狀態，所以對元件測量才有效率提升的效果。

圖 4-14a 為添加量 1.7% 的單色光轉換效率圖與表 4-1 中的效率呈直接的關係。圖 4-14b 歸一化後可以明顯的看出 Au@Ag 在短波長的部分有較高的轉換效率，與圖 4-7 中 Au@Ag 的 UV-Vis 圖譜中相對應。

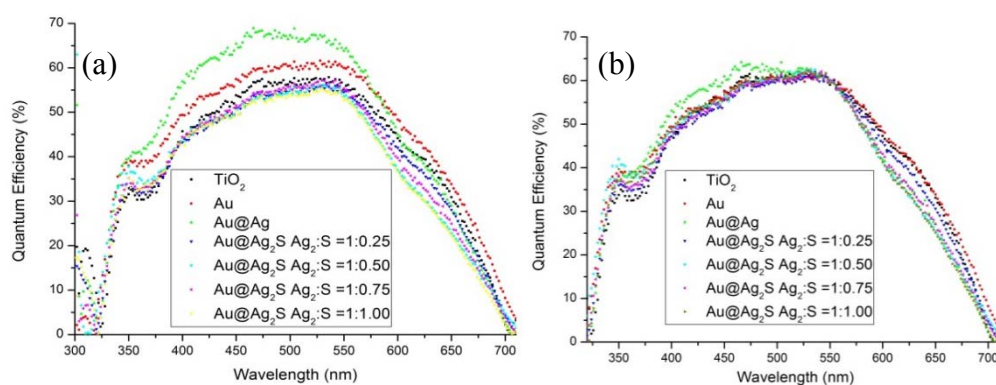


圖 4-14、(a)添加量 1.7%單色光轉換效率圖(b)歸一化後的單色光轉換效率圖。

第五章 結論

本研究成功的合成 Au@Ag 核殼奈米粒子，並產生 Ag₂S 殼層。藉由 TEM 及 HR-TEM 圖中得知 Au@Ag₂S 奈米粒子為球型，其內部核平均直徑估計為 40nm，殼層厚度大約為 5 nm，總粒子大小約為 50nm。由 XRD 圖譜觀察到 Au 包覆 Ag 後受到 Ag 本身繞射影響之位移及 Au@Ag 加入 S 後形成非晶相的 Ag₂S，繞射由原被 Ag 影響之繞射回復到接近 Au 之繞射峰。UV-Vis 圖譜中呈現了 Au@Ag₂S 在未全硫化的情況下，同時有著 Au 與 Ag 之吸收訊號，隨著接近全硫化的趨勢，Ag 的訊號(吸收波長約 410 nm)漸漸減弱至消失，而 Au 本身位移至更長波長的吸收訊號(可調控波長的範圍約 510 nm 至 580 nm)。DSSCs 的量測中改變工作電極的組成，將具有表面電漿共振吸收的 Au@Ag/Ag₂S 核殼奈米粒子摻雜至二氧化鈦塗料中，增加元件在太陽光譜上對長波長光的應用，輔助 N719 染料在長波長吸收不足的缺點以達到更高的光電轉換效率。在光電轉換效率的數據中得知摻入 Au@Ag/Ag₂S 核殼奈米粒子的量不宜過多及過少，因材料本身的電阻與吸光效果對於元件系統在測量上扮演重要的角色，若過量，雖然其吸光效果的能力較強，但隨著材料的添加電阻值會上升。0.85%與 2.55%的添加量中，可能因為電阻值高於吸光的效果所以產生效率不升反降的結果，最終得到其有效的添加量為 1.7%，被硫化之奈米材料有些微的提升效率，材料中的 Au@Ag 提升效果最為顯著。根據 IPCEs 顯示，被硫化之材料在長波長並沒有明顯的幫助元件系統效率提升，但 Au@Ag 的長波長及短波長的光譜吸收，與 N719 的長波長及短波長有著相輔相成的效果，其吸收更多的光子，從而幫助元件提高效率約 11.5%。

參考資料

1. Murphy, C. J., Nanocubes and Nanoboxes. *Science* **2002**, 298 (5601), 2139-2141.
2. Faraday, M., The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145-181.
3. Müller, E.; Bahadur, K., <title>Field Ionization of Gases at a Metal Surface and the Resolution of the Field Ion Microscope</title>. *Physical Review* **1956**, 102 (3), 624-631.
4. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318 (6042), 162-163.
5. Huang, S.; Minami, K.; Sakaue, H.; Shingubara, S.; Takahagi, T., Optical spectroscopic studies of the dispersibility of gold nanoparticle solutions. *Journal of Applied Physics* **2002**, 92 (12), 7486-7490.
6. Mau Chien, D.; Thi My Dung, D.; Eric, F.-B., Inkjet printing technology and conductive inks synthesis for microfabrication techniques. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2013**, 4 (1), 015009.
7. Meherzi-Maghraoui, H.; Dachraoui, M.; Belgacem, S.; Buhre, K. D.; Kunst, R.; Cowache, P.; Lincot, D., Structural, optical and transport properties of Ag₂S films deposited chemically from aqueous solution. *Thin Solid Films* **1996**, 288 (1-2), 217-223.

8. Park, G.; Lee, C.; Seo, D.; Song, H., Full-Color Tuning of Surface Plasmon Resonance by Compositional Variation of Au@Ag Core–Shell Nanocubes with Sulfides. *Langmuir* **2012**, *28* (24), 9003-9009.
9. Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37-38.
10. Burdett, J. K., Electronic control of the geometry of rutile and related structures. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24* (14), 2244-2253.
11. Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W., The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of physics: Condensed matter* **2012**, *24* (19), 195503.
12. Guerin, V.-M.; Pauporte, T., From nanowires to hierarchical structures of template-free electrodeposited ZnO for efficient dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (8), 2971-2979.
13. Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y.; Amamiya, T., Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. *Nature* **1976**, *261* (5559), 402-403.
14. Gratzel, M., Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414* (6861), 338-344.
15. Chaberek, S.; Allen, R. J.; Goldberg, G., Dye-Sensitized Photopolymerization Processes. 1a III. The Photoreducing Activity of Some Dicarbonyl Compounds. *The Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69* (9), 2834-2841.
16. Kearns, D. R.; Hollins, R. A.; Khan, A. U.; Radlick, P., Evidence for the participation of 1G + and 1.DELTA.g oxygen in dye-sensitized

- photooxygenation reactions. II. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (21), 5456-5457.
17. O'Regan, B.; Gratzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737-740.
 18. Wang, M.; Gratzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M., Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (11), 9394-9405.
 19. Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; B auerle, P., Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (14), 2474-2499.
 20. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Gr atzel, M., Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* **2011**, *334* (6056), 629-634.
 21. Matthews, D.; Infelta, P.; Gr atzel, M., Calculation of the photocurrent-potential characteristic for regenerative, sensitized semiconductor electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1996**, *44* (2), 119-155.
 22. Gratzel, M., Applied physics: Solar cells to dye for. *Nature* **2003**, *421* (6923), 586-587.
 23. Kay, A.; Graetzel, M., Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (23), 6272-6277.

24. Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.-h.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2009**, *3* (10), 3103-3109.
25. Zhang, Q.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Cao, G., ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials* **2009**, *21* (41), 4087-4108.
26. Xiao, Y.; Wu, J.; Yue, G.; Xie, G.; Lin, J.; Huang, M., The preparation of titania nanotubes and its application in flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (15), 4573-4578.
27. Kim, K.; Lee, G.-W.; Yoo, K.; Kim, D. Y.; Kim, J.-K.; Park, N.-G., Improvement of electron transport by low-temperature chemically assisted sintering in dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, *204* (2-3), 144-147.
28. Miyasaka, T.; Ikegami, M.; Kijitori, Y., Photovoltaic Performance of Plastic Dye-Sensitized Electrodes Prepared by Low-Temperature Binder-Free Coating of Mesoscopic Titania. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154* (5), A455-A461.
29. Xu, F.; Dai, M.; Lu, Y.; Sun, L., Hierarchical ZnO Nanowire–Nanosheet Architectures for High Power Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (6), 2776-2782.
30. Turković, A.; Cmjak Orel, Z., Dye-sensitized solar cell with CeO₂ and mixed CeO₂SnO₂ photoanodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1997**, *45* (3), 275-281.

31. “Proceedings of the Fifth International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and the First International Conference on Nanometer Scale Science and Technology, 23-27 July 1990, Hyatt Regency, Baltimore, Maryland, USA” by Richard J. Colton, Christie R. K. Marrian, American Vacuum Society, Joseph Anthony Stroschio, ISBN: 0883189089, 1991.
32. 羅吉宗主編，奈米科技導論，全華科技圖書股份有限公司，2003。
33. 黃德歡，改變世界的奈米技術，瀛舟出版社，2002。
34. 顧寧等，奈米技術與應用，滄海書局，2003。
35. 葉晨聖 化工資訊與商情 2004, 7, 64-72.
36. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press; Distributed by World Scientific Pub. Co., London River Edge, **2003**.
37. Bohren, C. F.; Huffman, D. R.; Wiley: New York, 369-372.
38. Powell, J. Science Digest 1978, 1-3.
39. 周更生; 李賢學; 高振裕; 盧育杰 科學發展月刊 2006, 32-39.
40. 楊修春 科學通報 2010 年 第 55 卷 第 35 期: 3422 ~ 3425
41. 陳怡君，利用酪胺酸為還原劑製備金銀奈米粒子及其性質的探討，2010