

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

功能化二氧化鈦奈米管陣列的基礎研究與應用(1/2)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 96-2628-M-009-018-MY2

執行期間：96年8月1日至97年7月31日

計畫主持人：刁維光

共同主持人：

計畫參與人員：陳建仲、黃文奎、陳進興、呂學沛、林偉智、蔡喬盈、
陳俐靜

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學

中華民國 97 年 5 月 27 日

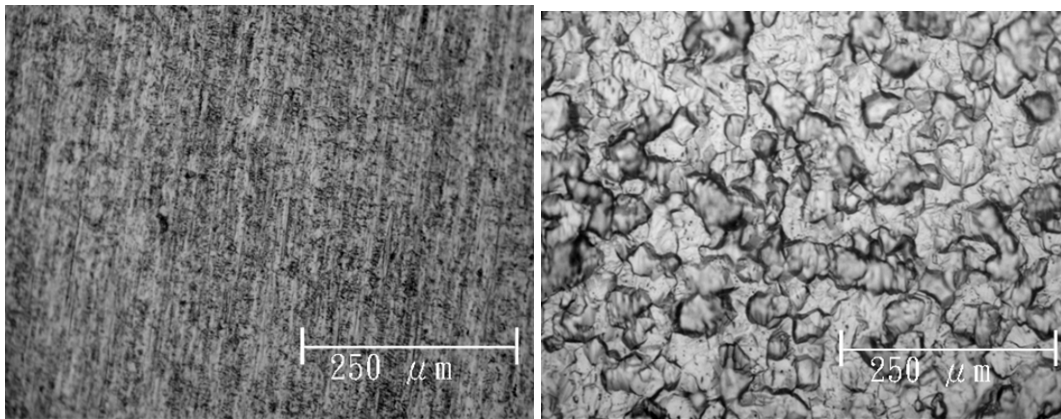
一、簡介

近年來由於人們受到全球氣候變遷、空氣污染問題以及資源日趨短缺的影響，在環保意識高漲與能源危機的警訊下大大地刺激了全球太陽光電產業的蓬勃發展。染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell, 簡稱 DSSC)由於其具備大面積、可透光、製程簡便、成本低廉等優點，與目前主流商品單(多)晶矽與非晶矽太陽能電池有明顯的市場區隔性，因此吾人預期 DSSC 將會成為未來新一代太陽能電池技術發展之主流。近年來由於瑞士科學家 Michael Grätzel 教授所帶領的研發團隊(EPFL)不斷的努力將 DSSC 元件的效能大幅度地提升，因此也使得世界各國相繼投入 DSSC 的產品開發以使其達到民生用品之等級。儘管 DSSC 已具備商品化條件，但仍有許多基本問題需要克服，其中包括了液態電解質封裝困難容易滲漏、大面積元件光電轉換效率仍待提升、染料穩定性對電池壽命的影響…等等。為解決以上的問題，吾人在本兩年期一般型計劃中提出以陽極處理技術(Anodization)製備 TiO₂ 奈米管陣列(nanotube array, 簡稱 NT)為基礎之新型太陽能電池元件(NT-DSSC)，其具有大面積、可透光、低成本、高效率、可撓曲及可回收再利用等優點，因此極具發展潛力。除此之外，本實驗室也已設立完成了一套非常完整的飛秒螢光與瞬態吸收光譜系統，我們將利用這些尖端飛秒雷射技術，針對染料與 TiO₂ 奈米結構之間的介面電子轉移過程進行即時的觀測，從而進一步了解影響太陽能電池效率的因素而對元件設計做出貢獻。而上述

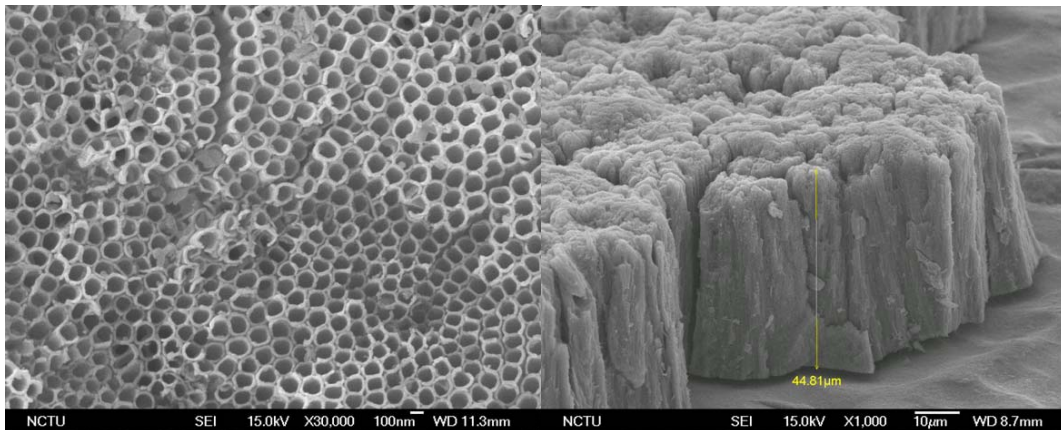
研究已獲得初步之成果，其結果簡述如下。

二、研究成果

TiO₂ 奈米管(ATO)薄膜製程最大的問題在於成長過程中 ATO 與基板分離，造成良率降低。因此利用蝕刻使基板表面粗糙化(如圖一所示)，以增加 ATO 的附著力，附著力增加之後，可以延長 ATO 的成長時間，得到較長的奈米管(如圖二所示)，同時也可以配合大功率的超音波震盪，完全清除緻密層，進一步提升元件的效率。圖三為大面積(六吋)的 ATO 照片，分別是(a)蝕刻處理後 (b)陽極氧化處理後的陽極板，其直徑可達十五公分，未來將可作為大面積(100 cm²) DSSC 的陽極板。

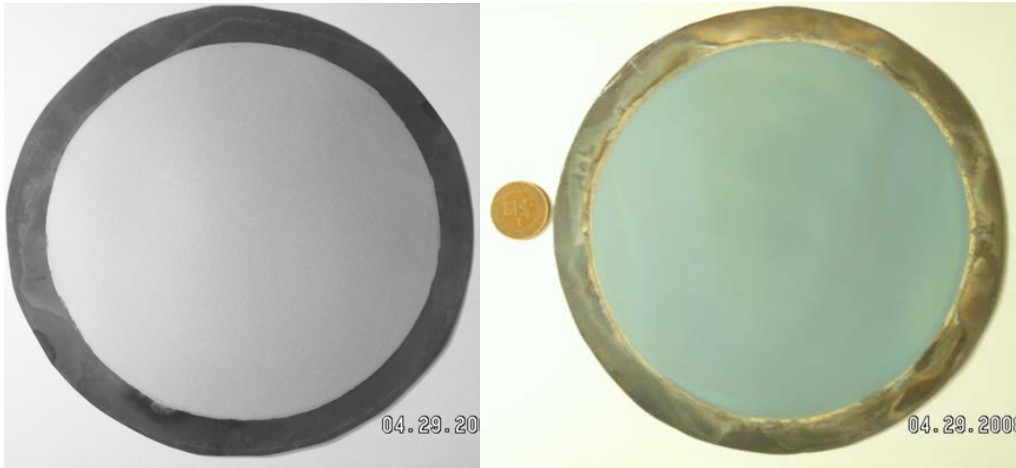


圖一 蝕刻前處理後鈦片的表面影像。



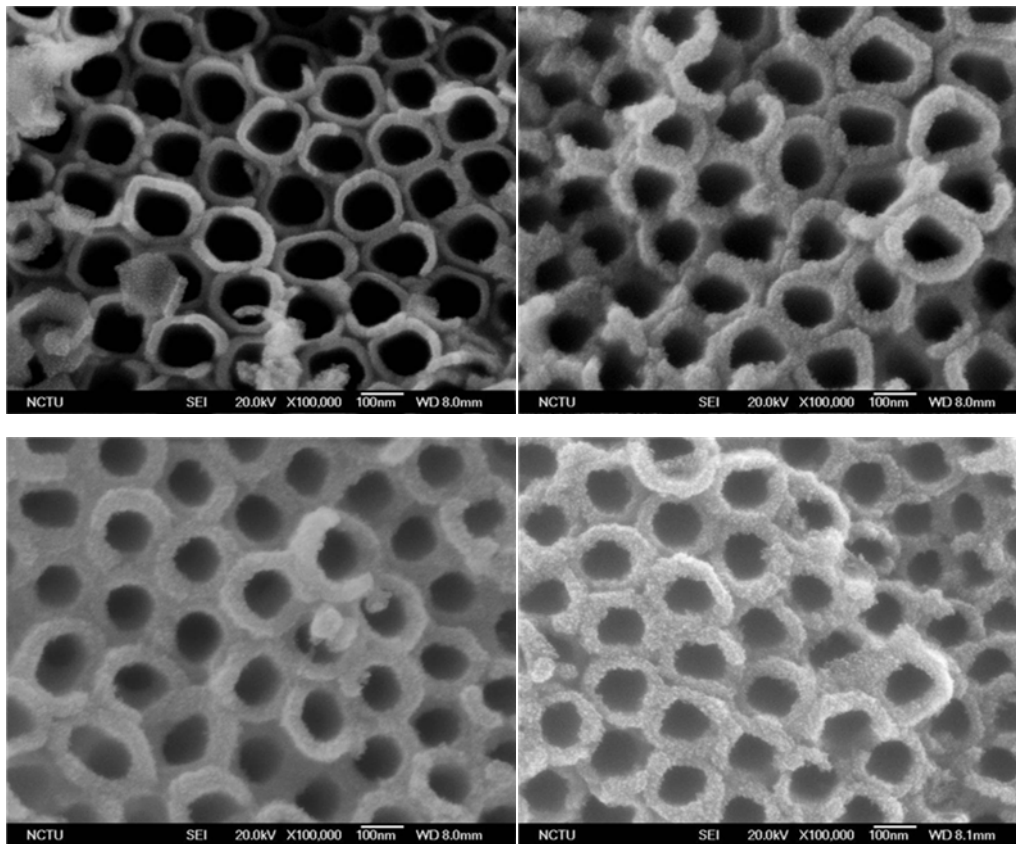
圖二 經過前處理後，長時間成長的 ATO 照片。(a)上視圖以及(b)側視圖，ATO

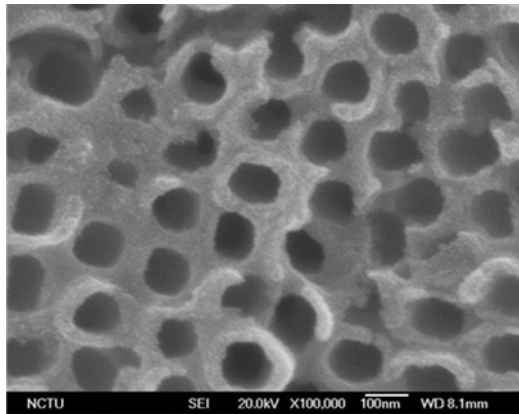
膜厚為 45 微米



圖三 大面積(六吋)的 ATO 照片(a)蝕刻處理後 (b)陽極氧化處理後

為了進一步提升奈米管的體表面積，於是將陽極浸泡到 $TiCl_4$ 溶液，
隨著體表面積增加，染料的吸附量增加，因此對環境光的利用率提升，整體
的元件效率也隨之增加。

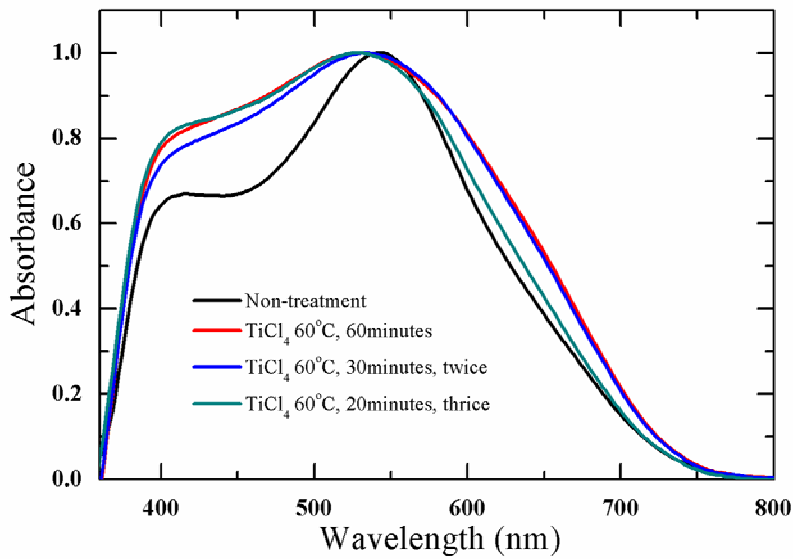




圖四 奈米管管壁沉積二氧化鈦奈米粒，增加體表面積。藉由改變溫度控制奈米粒的大小與數量。成長條件由上而下分別是(a)30°C, (b)40°C, (c)50°C, (d)60°C, and (e)70°C; 時間同為一小時。

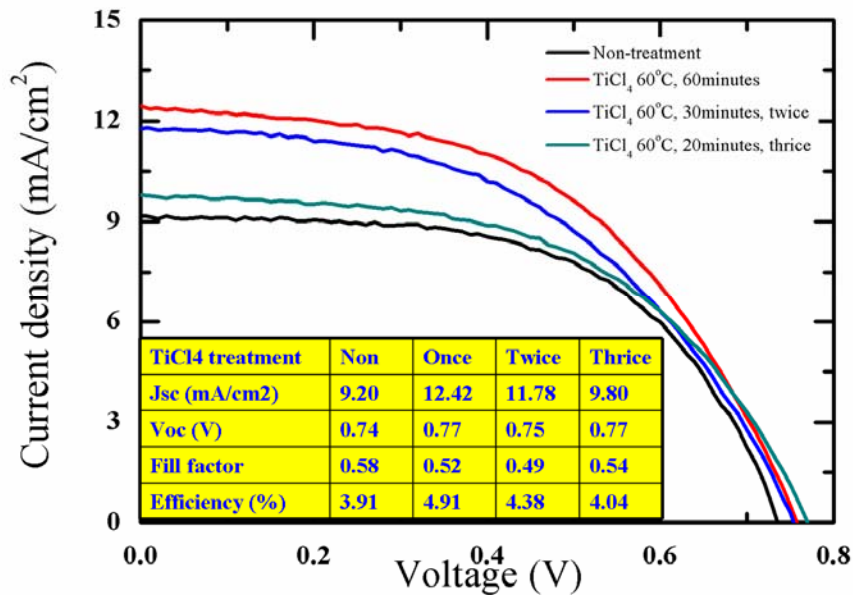
經過適當的時間與溫度，可以有效將奈米粒沉積到奈米管壁之上。

藉由控制 TiCl_4 的浸泡時間與溫度，可以有效控制奈米粒的粒徑與沉積的數量(如圖四所示)。成長條件由上而下分別是(a)30°C, (b)40°C, (c)50°C, (d)60°C, and (e)70°C; 時間同為一小時。所得到相對應的原件光電轉換效率分別是(a)4.22, (b)4.34, (c)4.34, (d)4.98, and (e)4.04%。從圖四可以發現，製程溫度太高(如圖四 e)造成奈米粒沉積的數量太多，容易將洞口堵住，造成光無法被有效吸收；反之，溫度太低效果不大(如圖四 a 所示)。因此，最佳化的 TiCl_4 處理條件為 60°C 一小時(如圖四 d 所示)。除此之外， TiCl_4 浸泡時間相對於 N3 染料的吸收光譜圖(如圖五所示)，其中以浸泡 60°C 一小時，可以得到最大的吸收。



圖五 ATO 奈米管薄膜以 TiCl_4 容易處理後之浸泡時間相對於 N3 染料之吸收光譜圖； TiCl_4 浸泡時間分別是一小時、三十分鐘兩次與二十分鐘三次，溫度為 60°C 。

TiCl_4 浸泡後的陽極置於烘箱內熱處理 450°C , 三小時，形成銳鈦礦 (Anatase) 的二氧化矽薄膜，以簡易封裝製作 DSSC 元件，在標準測試環境下 (AM1.5G, 100 mW cm^{-2} , 25°C)，得到電流電壓特性曲線 (JV curve) 如圖六所示。從實驗結果可以發現，在浸泡 60°C 一小時的條件下，得到最高的光電轉換效率 (η)；元件的重要參數如下：短路電流密度 (J_{sc}) = 12.42 mA cm^{-2} ，開路電壓 (V_{oc}) = 0.77V ，填充率 (FF) = 0.52 ， $\eta = 4.91\%$ 。相較於純粹 ATO 元件， J_{sc} 增加 35.0% ， η 增加 25.6% ；由此可知，對光吸收的增加充分反映於 DSSC 元件效能的提升。



圖六 TiCl₄ 浸泡時間相對 DSSC 元件效率的影響；TiCl₄ 浸泡時間分別是一小時，三十分鐘兩次與二十分鐘三次，溫度為 60°C。

三、結論

經過製程最佳化之後，NT-DSSC 元件的效率已經突破 7%，這是目前已知的世界最佳紀錄。在第二年的計畫中我們除了將更進一步最佳化 NT-DSSC 元件的效率，並將設計大面積、可撓曲的 NT-DSSC 元件，提高其整體效率而朝 NT-DSSC 產業化的終極目標邁進。