

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

應用於染料敏化太陽能電池之二氧化鈦奈米
粒、奈米棒及其混摻型薄膜電極的製備與鑑識

Fabrication and Characterization of TiO_2 Nanoparticles, Nanorods, and

Their Composites Used as Working Electrodes for

Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)

研究生：陳俐靜

指導教授：刁維光 博士

中華民國九十八年七月

應用於染料敏化太陽能電池之二氧化鈦奈米粒、奈米棒及其混摻型薄膜電極的製備與鑑識

Fabrication and Characterization of TiO₂ Nanoparticles, Nanorods, and Their Composites Used as Working Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)

研究生：陳俐靜

Student : Li-Ching Chen

指導教授：刁維光博士

Advisor : Dr. Wei-Guang Diau

國立交通大學

分子科學研究所



in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Molecular Science

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

應用於染料敏化太陽能電池之二氧化鈦奈米粒、奈米棒及其混摻型薄膜電極的製備與鑑識

研究生：陳俐靜

指導教授：刁維光博士

國立交通大學分子科學研究所碩士班

摘要

在本論文中，我們藉由界面活性劑的自組裝法以及水熱法製備高結晶性的二氧化鈦奈米棒，並將其應用在染料敏化太陽能電池中。為了判斷二氧化鈦奈米棒電池的好壞，我們利用溶膠-凝膠法製備出的二氧化鈦奈米粒電池作為對照組。根據場發射掃描式電子顯微鏡以及 X 射線繞射的結果顯示，二氧化鈦奈米棒是長度為 100 nm-200 nm，直徑為 20 nm-30 nm 的銳鈦礦相晶體。我們利用網版印刷法將二氧化鈦奈米棒漿料印在 FTO 玻璃上，其工作面積為 0.16cm^2 ，並將 LiI 、 I_2 及 TBP (4-tert-butylpyridine) 溶於乙腈及戊腈的混合溶液（體積比為 85 : 15）中作為電解液，在 AM 1.5 模擬太陽光 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射下進行太陽能電池測試。我們比較了在不同厚度下的奈米棒及奈米粒電池，結果顯示隨著薄膜厚度越厚，奈米棒電池的電流密度仍然持續增加，這表示二氧化鈦奈米棒具有快速的電子傳遞速率以及光散射效應。然而，奈米棒結構之其比表面積遠小於奈米粒，因此，我們嘗試利用不同條件之 TiCl_4 後處理、散射層以及界面層來改善其電流密度，而其光電轉換效率可以由 6.5% 被提昇至 7.8%。

此外，我們也利用奈米粒的高比表面積以及奈米棒之快速電子傳遞速率和散射效應製作了由此兩者奈米結構混合所組成的混摻結構電極，為了找到其最佳組成比例，我們製備了五種不同混摻比例的漿料，其混摻的奈米棒重量比分別為 20 wt % (P4R1)、33 wt % (P2R1)、50 wt % (PR)、67 wt % (P1R2) 及 80 wt % (P1R4)，而在上述電池之中，PR 可得到 7.9% 的最佳效率。

Fabrication and Characterization of TiO₂ Nanoparticles, Nanorods, and Their
Composites Used as Working Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)

Student : Li-Ching Chen

Advisor : Dr. Wei-Guang Diau

Institute of Molecular Science
National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, we have attempted to fabricate a dye-sensitized solar cell(DSSC) based on the highly crystalline TiO₂ nanorods prepared with the surfactant-assisted hydrothermal method. To estimate the performance of the cell composed of the TiO₂ nanorods, a cell composed of TiO₂ nanoparticles prepared with sol-gel method was fabricated as a reference. The microstructure measured by FESEM and X-ray diffraction was a pure highly crystalline anatase phase with lengths of 100 nm-200 nm and diameters of 20 nm-30 nm. The performance of nanorod solar cells were compared with pure nanoparticle cells at a series of film thickness. With increase of film thickness, the current density of TiO₂ nanorod cells showed a continuous increase in the whole thickness range up to 26 μm, indicating the rapid electron transport rate and the light scattering effect of nanorods. However, the much smaller specific surface area of nanorods than nanoparticles was a major problem. Therefore, we tried to improve the current density by TiCl₄ treatment, light-scattering TiO₂ layer, and interfacial layer. The overall efficiency of TiO₂ nanorods could be improved from 6.5% to 7.8%. We also fabricated a cell based on the composites of TiO₂ nanorods and nanoparticles. Five pastes containing mixed TiO₂ nanoparticles and nanorods were prepared with nanorods concentration of 20 wt %、33 wt %、50 wt %、67 wt %, and 80 wt %, respectively. Among all the cells we prepared, the best efficiency was 7.9%.

致謝

雖然這本論文的作者是我—陳俐靜，但其中包含了許多人的支持、幫忙才能使它順利產出。如果當時刁維光老師沒有打那通電話讓我重回這個實驗室的話，就沒有今天的這本論文，所以首先，謝謝刁老師讓我進入這間實驗室，讓我在此學習到做人處世的態度以及越挫越勇的實驗精神，也感謝您抽空幫我仔細的修改論文，使它變得更完美。

每當實驗結果不如預期時，就會有想放棄的念頭，還好有你們：學沛學長、啟銘學長、立揚學長、羽成學長、威凱學長、巧克力學長、德茹學姊、陸玲學姊、鎮遠、尚恩、阿台、阿順、亦如、慧屏、曉眉、大寶、大乖、小乖、二寶等學長姊以及學弟妹們陪我度過許多難熬的時期，謝謝你們給我的支持與鼓勵，讓我擁有動力走到最後，在此，我要特別感謝藍啟銘學長，是你讓我從一個連圓底瓶都要洗半小時的笨蛋學妹，變成可以獨立思考並教導學弟妹們的學姊，很抱歉在這兩年給你添了很多麻煩，也常常惹你生氣，謝謝你的耐心以及包容力讓我有所成長，你跟我講的大道理我都會牢記在心的！還有謝謝學沛學長常常開車帶我們去吃好吃的，讓我們回到實驗室後又可以奮戰到天明；立揚學長的分析也幫助我們釐清許多問題，你真是太強了！實驗室中可愛的學弟妹們也常常讓我哈哈大笑，忘記實驗失敗的不愉快，真的很謝謝你們。除了實驗室的大家，還有其他一些人對我的幫助很大，感謝我暑假的室友—芳毓，在我最忙碌的時候陪伴我度過一個又一個漫長的夜晚，如果沒有你我也許撐不到最後，謝謝你的早餐及中藥貼布；還有 SEM 室的吳小姐，謝謝你每次都細心的幫我們拍出超高品質的 SEM 圖，比我們還要講究，你人真的很好；還有我那群大學同學，辛苦你們每次都聽我訴苦，跟你們聊天真的讓我可以打起精神，雖然我們都各奔東西，但謝謝你們還是很關心我；另外還有大學的專題老師—大王老師，謝謝您讓我可以順利推甄上交大，也謝謝您在我專題上的用心，為我的研究生生活奠定基礎；最後，我要跟我的家人說聲抱歉，很少回家陪你們，但我知道你們都是支持我的，謝謝你們！

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
表目錄	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 緒論	
1-1 前言.....	1
1-2 染料敏化太陽能電池(DSSC).....	6
1-2-1 基本構造及工作原理.....	8
1-2-2 影響 DSSC 光電轉換效率之因素.....	16
1-2-3 DSSC 的量測方法.....	18
1-3 文獻回顧	22
1-3-1 二氧化鈦奈米粒之合成方法.....	22
1-3-2 二氧化鈦奈米棒之合成方法.....	24
1-3-3 二氧化鈦奈米棒應用在 DSSC 上.....	29
1-4 研究動機與目的	32

第二章 實驗方法

2-1	實驗藥品及儀器	33
2-2	奈米粒及奈米棒之製備	35
2-2-1	二氧化鈦奈米粒之製備方法	35
2-2-2	散射層之製備方法	37
2-2-3	二氧化鈦奈米棒之製備方法	38
2-3	陰極與電解液之製備	39
2-3-1	陰極之製備方法	39
2-3-1	電解液之配方	39
2-4	多孔性二氧化鈦電極之製備	40
2-4-1	TiCl ₄ 前處理	40
2-4-2	Underlayer 前處理	40
2-4-3	工作電極製作方法	41
2-5	染料敏化太陽能電池組裝與測試	42
2-5-1	電池之組裝	42
2-5-2	染料吸附量測試	43
2-5-3	電池之測試	44

第三章	結果與討論	
3-1	特性鑑定	47
3-2	影響二氧化鈦奈米棒生長的因素	48
3-3	TiO ₂ 奈米棒及 TiO ₂ 奈米粒之比較	49
3-4	提升 TiO ₂ 奈米棒 DSSC 光電轉換效率的測試	56
3-4-1	散射層	56
3-4-2	TiCl ₄ 後處理	62
3-4-3	TiO ₂ 與 TCO 之間的界面層(Interfacial layer)	66
3-5	TiO ₂ NP/NR 混摻結構主動層對光電轉換效率的影響	71
3-5-1	找尋最佳混合比例	71
3-5-2	混摻結構的特性	75
3-5-3	混摻結構的最佳化測試	77
第四章	總結與未來展望	81
	參考文獻	83
	附錄	89

表目錄

表 1-1 各類型太陽能電池的最高光電轉換效率	5
表 1-2 銳鈦礦 TiO_2 在不同粒徑下的電子遷移速率	29
表 2-1 實驗藥品	33
表 2-2 實驗儀器	34
表 2-3 市售二氧化鈦粉體的大小及晶型	37
表 3-1 奈米粒及奈米棒薄膜在不同厚度下的染料吸附量	59
表 3-2 四種散射層之光電特性	61
表 3-3 TiCl_4 濃度及浸泡條件對 Rod 電池之光電特性影響	63
表 3-4 各種 Interfacial layer 的光電特性比較	69
表 3-5 不同 Interfacial layer 陽極經 TiCl_4 後處理的光電特性	70
表 3-6 PR、NP、NR 的染料吸附量及光電流值	78
表 3-7 PR 加上 Underlayer 及 TiCl_4 後處理之光電特性	79

圖目錄

圖 1-1 各類型的再生能源	2
圖 1-2 一個染料分子鍵結在金屬氧化物半導體上之示意圖	4
圖 1-3 平板 TiO ₂ 電極及奈米 TiO ₂ 電極之比較	7
圖 1-4 染料敏化太陽能電池之基本結構	8
圖 1-5 染料敏化太陽能電池之原理圖示	10
圖 1-6 能階示意圖	11
圖 1-7 六個主要應用在 DSSC 中的 Ru dye	12
圖 1-8 有機染料的基本結構以及其中效率較高的結構	12
圖 1-9 各類染料應用在 DSSC 上之效率成長圖	13
圖 1-10 金紅石與銳鈦礦的晶體結構及堆疊方式	15
圖 1-11 在 DSSC 中電子傳遞路徑示意圖	17
圖 1-12 I-V 曲線及 V _{mp} 、I _{mp} 示意圖	20
圖 1-13 Air mass 1.5 示意圖	21
圖 1-14 界面活性劑基本結構示意圖	24
圖 1-15 由界面活性劑聚集而成微胞示意圖	26
圖 1-16 界面活性劑與無機物種間的作用力	26
圖 1-17 不同 LA 濃度下的二氧化鈦形貌	27

圖 1-18 F127 及 CTAB 結構示意圖	28
圖 1-19 混合界面活性劑可能發生的組合	28
圖 1-20 電子在不同直徑奈米棒中行走示意圖	30
圖 1-21 三種不同結構的 DSSC 陽極之示意圖	31
圖 2-1 二氧化鈦奈米粒製備之流程圖	36
圖 2-2 三種市售二氧化鈦粉體之 XRD 繞射圖譜	37
圖 2-3 二氧化鈦奈米棒之製備流程圖	38
圖 2-4 DSSC 中 Pt 對電極之製備流程圖	39
圖 2-5 TiCl_4 前處理流程圖	40
圖 2-6 Underlayer 前處理流程圖	40
圖 2-7 陽極製備流程圖	41
圖 2-8 電池組裝之步驟	42
圖 2-9 N719 吸收光譜圖	43
圖 2-10 量測太陽能電池光電轉換效率各組件之示意圖	44
圖 2-11 量測太陽能電池之 IPCE 示意圖	45
圖 2-12 量測 DSSC 瞬態光電流/電壓各組件之示意圖	46
圖 3-1 XRD 繞射圖譜	47
圖 3-2 有無 F127 所形成之產物 SEM 圖	48

圖 3-3 NP DSSC 及 NR DSSC 膜厚與各種光電特性和染料吸附量 之關係圖.....	50
圖 3-4 電子在奈米粒薄膜中傳遞示意圖.....	51
圖 3-5 NR 與 NP 薄膜之 SEM 圖.....	52
圖 3-6 NP 及 NR 分別在 3 μ m 與 17 μ m 時的暗電流.....	53
圖 3-7 NP 與 NR 分別在四種不同厚度下之暗電流.....	53
圖 3-8 NP 與 NR 之染料吸附量與電流密度之關係圖.....	53
圖 3-9 NP 與 NR 之 D 值與 τ 值.....	54
圖 3-10 電子在奈米粒及奈米棒中傳遞情形示意圖.....	55
圖 3-11 加入散射層後的結構示意圖.....	57
圖 3-12 散射效應示意圖.....	57
圖 3-13 NP 及 NR 在不同厚度下的穿透圖.....	57
圖 3-14 NP 及 Rod 在有無吸附染料時的穿透圖及 LHE 圖.....	59
圖 3-15 NP 與 NR 之 IPCE 圖及 LHE 圖.....	59
圖 3-16 四種散射層之 SEM 圖.....	60
圖 3-17 不同散射之穿透圖.....	60
圖 3-18 四種散射之 I-V 及 IPCE 圖.....	61
圖 3-19 TiCl ₄ 後處理對 NR 的電流密度及染料吸附量影響.....	62
圖 3-20 奈米棒薄膜浸泡 TiCl ₄ 之功能示意圖.....	62

圖 3-21 利用 80mM+50mM $TiCl_4$ 浸泡前後之 SEM 圖	64
圖 3-22 $TiCl_4$ 處理造成薄膜與 FTO 脫離之 SEM 圖	65
圖 3-23 奈米粒及奈米棒薄膜之截面 SEM 示意圖	66
圖 3-24 Interfacial layer 結構示意圖	67
圖 3-25 不同 Interfacial layer 之表面 SEM 圖	67
圖 3-26 各種 Interfacial layer 對光電轉換效率的影響	69
圖 3-27 Underlayer 截面之 SEM 圖	70
圖 3-28 不同 Interfacial layer 陽極浸泡 $TiCl_4$ 後的 I-V 圖	70
圖 3-29 NR 及 NP 以不同比例混合之 SEM 圖	72
圖 3-30 不同混摻比例之穿透圖及實際拍攝照片	73
圖 3-31 不同混摻結構之厚度與各項光電特性關係圖	73
圖 3-32 PR、NR、NP 之厚度與 J_{sc} 、 V_{oc} 、 η 之關係圖	76
圖 3-33 PR、NR、NP J_{sc} 與染料吸附量之關係圖	76
圖 3-34 PR、NR、NP 之 D 與 J_{sc} 以及 τ 與 V_{oc} 之關係圖	77
圖 3-35 NP、PR、NR 吸附染料後的穿透圖以及實際照片	77
圖 3-36 NP、PR、NR 薄膜之 IPCE 及 LHE 光譜圖	78
圖 3-37 PR 加上 Underlayer 及 $TiCl_4$ 後處理之 I-V 及 IPCE	79
圖 3-38 目前所得到 PR 的最佳效率之 I-V 及 IPCE 圖	80

第一章 緒論

1-1 前言

隨著科技的進步，人們對於能量的需求量越來越大，但目前供應能量的最大功臣——石油，存量卻越來越少，因此尋求新的替代能源是當務之急的工作。

在找尋新能源之前，我們必須先了解現有能源所存在的缺點，再去開發可以改善其缺點的替代能源。目前大家最常使用的能源來源莫過於礦物燃料(煤或石油)，但它帶給我們方便的同時，也帶給我們空氣汙染，例如： CO 、 NO_x 、 SO_x 等，這些氣體不僅傷害生物體的呼吸道，也增加了溫室效應，所謂「溫室效應」是指地球大氣層上的一種物理特性。假若沒有大氣層，地球表面的平均溫度不會是現在合宜的 15°C ，而是十分低的 -18°C 。這溫度上的差別是由於一類名為溫室氣體(甲烷、二氧化碳、氯氟碳化合物、一氧化二氮等)所引致，這些氣體吸收紅外線輻射而影響到地球整體的能量平衡。在現況中，地面和大氣層在整體上吸收太陽輻射後能平衡於釋放紅外線輻射到太空外。但受到溫室氣體的影響，大氣層吸收紅外線輻射的份量多過它釋放出來到太空外，這使地球表面溫度上升，此過程可稱為天然的溫室效應。但由於人類活動釋放出大量的溫室氣體，結果讓更多紅外線輻射被折返到地面上，加強了「溫室效應」的作用。而當全球溫度每上升 1°C 時，其會使極地的某一部分冰融化，因此會有一些較低的島嶼被海洋所覆蓋；而原本居住在島嶼上的生物體會遷移，導致其它地區的生態變不平衡；或是產生出一些新的微生物、疾病等，¹因此，尋找新型能量來源的方向應朝著無碳(carbon-free)能源前進，例如：風力(wind)、地熱(geothermal)、水力(hydroelectricity)、潮汐(tidal)及太陽能(solar energy)等如圖1-1所示。雖然這些能源使用後不會對地球造成汙染，但前幾項的新型能源受到地域及時間的影響較大，像是潮汐發電就必須在沿岸地區且有潮汐的時間才能夠使用等諸如此類的環境因素，都會大幅降低其產生能量的效率，而唯一較不會有地域影響，又取之無禁且乾淨的能源首推太陽能。當太陽光照射時，撞擊到地球土地上一小時的能量

(4.3×10^{20} J)會大於太陽光每年消耗在植物上(行光合作用)的能量(4.1×10^{20} J)，²因此，如何將此巨大能量轉換為可使用的電能便成為近代科學家們所努力的目標。

在現今所發展出的太陽能電池主要可分為兩大類：

(a) Semiconductor p-n junction solar cells

(b) Excitonic solar cells(ESCs)

Michel Grätzel³ 和 Brian Gregg⁴ 所著作的兩篇論述詳細記載著 p - n junction 和 ESCs 的不同之處。在 p-n junction cells中，吸收光後會產生自由電子，此電子會被存在於junction中的電場加速。在 p - n junction中的光電壓為n型及p型之 quasi-Fermi levels間的差。



圖 1-1 各種類型的再生能源³⁵

而在 ESCs 中，吸收光後會產生一個瞬間定域的激發態，也就是大家所熟知的 exciton —— 通常是 Frenkel type，其在物質中不能因受熱而分解成自由的載子，因為其具有高的 exciton 鍵結能($\gg kT$)。半導體中的 exciton 和金屬中的 Fermi level 一樣是虛擬的，且其通常被視為一個具有 exciton diffusion coefficient 的可移

動激發態。一個 exciton 可被視為一個 quasi-particle 中有一個電子在 conduction band (或分子中的 LUMO)及一個電洞在 valence band (或分子中的 HOMO)，當一個半導體(分子、晶體、clusters)和另一個具較低能量的 conduction band(LUMO)之物質鍵結時，則 exciton 會在兩物質的介面分解為可移動的載子(如圖 1-2)。此過程為 ESCs 的基礎。這種類型的太陽能電池包括 organic solar cells、⁵dye solar cells ——最有名的即為染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cells，簡稱 DSSC)，³及 quantum dot solar cells。⁶ 共軛聚合物和/或有機物質，如 C₆₀、碳奈米管等，為 organic solar cells 材料的選擇；在 DSSC 中，需要一個寬 band gap 的金屬氧化物半導體來吸附染料；而在 quantum dot solar cells 中，尺寸小於其 exciton Bohr radius 的半導體奈米晶體被用來吸收光。

各類型太陽能電池的光電轉換效率進展，自 1993 年開始，每一年會由 PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS 這篇期刊更新一次；最新的更新是由 Green 等人⁷所提供，在表 1-1 中整理出各類型的太陽能電池目前最高的光電轉換效率。從表中可以看到，p-n junction solar cell 的效率比 Excitonic solar cells 的效率來的高，但為什麼近年來還是有越來越多學者投入 DSSC 這塊領域呢？這是由於用於生產微晶片的矽近期供應吃緊，使得傳統太陽能電池成本與日俱增，而染料敏化太陽能電池並非以矽製造而成，且可以使用印刷技術製造，預期成本只有用矽生產太陽能電池的 5~10%，且能源轉換率達到商業化最低要求的 10%。非矽太陽能電池市場預期將在 2010 年左右成長到一年 5000 億日元。染料敏化太陽能電池也是台灣未來發展綠色能源的一大契機，由於染料敏化太陽能電池的設備投資金額也不高，單位成本也會較第一、二代便宜，台灣如果能在轉換效率上有所突破(如在染料的光電轉換效率上)，優勢自然顯現，預估到 2010 年，全球新的應用如染料敏化太陽能電池產出僅約 70MW (百萬瓦)，但到 2030 年，將大幅增加至 133GW (十億瓦)，甚至超越矽材太陽能電池，潛力無窮。

我們在此整理了 DSSC 具有一些比 p-n function cell 好的優點如下：

- (1)對不純物較不敏感，可在一般實驗環境下製作，不需在無塵室。
- (2)簡單的製作過程，便宜且可在非真空及低溫環境下進行大量製造，例如網印、噴塗等。
- (3)可在多種溫度下操作。
- (4)效率較不受入射光角度影響。
- (5)材料選擇多樣性。
- (6)電池可製作在多種不同功能的基板(如：輕的、軟性的、堅硬的等)上。
- (7)可做成透明的，用來裝飾或當作窗戶使用。
- (8)成本較低。

在下一節中，我們將會著重於染料敏化太陽能電池的介紹。

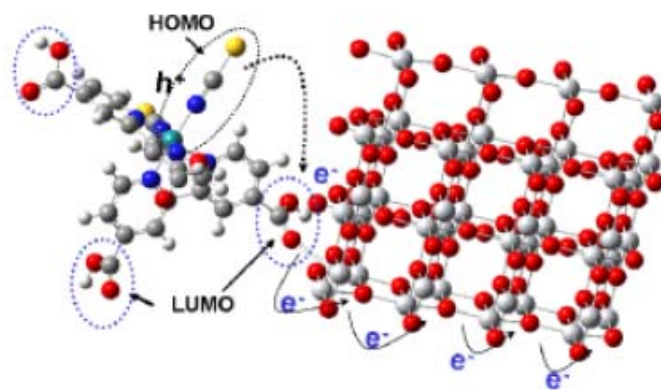


圖1-2 一個染料分子(左)鍵結在金屬氧化物半導體(右)上。當吸收具足夠能量(大於染料分子的band-gap)的光子後，電子會從染料的HOMO(the highest occupied molecular orbital)軌域躍遷至染料的LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)軌域中，留下電洞(h^+)，接著電子會注入到半導體的conduction band中，移動到外線路而產生電流。

表 1-1 各類型太陽能電池的最高光電轉換效率⁷

Type of cell			Area*	Efficiency
			(cm ²)	(%)
p-n (single junction)	a. Silicon	Crystalline	4.00(da)	25.0±0.5
		Polycrystalline	1.00(ap)	20.4±0.5
		Amorphous	1.07(ap)	9.5±0.3
		Nanocrystalline	1.20(ap)	10.1±0.2
	b. GaAs	Crystalline	1.00(ap)	26.1±0.8
		Thin film	1.00(ap)	26.1±0.8
		Polycrystalline	4.01(t)	18.4±0.5
	c. InP	Crystalline	4.02(t)	22.1±0.7
	p-n(multijunction)	a. GaInP/GaAs/Ge		3.99(t)
b. GaInP/GaAs			4.00(t)	30.3
Thin film	a. CuInGaSe ₂		1.00(ap)	19.4±0.6
	b. CdTe		1.03(ap)	16.7±0.5
	c. Si		4.02(ap)	16.7±0.4
Excitonic	a. Dye solar cell		1.00(ap)	10.4±0.3
	b. Dye solar cell		25.5(ap)	8.2±0.3
	c. Organic		1.02(ap)	5.15±0.3
	d. Quantum dot solar cells ⁶		0.2	1.7

* ap = aperture area ; t = total area ; da = designated illumination area.

1-2 染料敏化太陽能電池(DSSC)

在1837年時，Becquerel 發現了光伏效應(photovoltaic effect)，而就在同一時間，Louis Daguerre在覆蓋了鹵化銀粒子的銀表面上製作出第一個「daguerreotype」的攝影影像，其被視為photography的起始。應用在photography上的鹵化銀之band-gap的範圍從2.7到3.2eV，因此其對於波長大於460nm的光不具光活性，即為缺乏對中段可見光及紅光的敏感度。而此缺點在1873年被德國光化學家，Vogel，所改善，他藉由染料敏化後的鹵化銀感光乳劑，將photoresponse擴大到紅光及紅外線範圍。⁸而在1887年，Moser將erythrosin用在鹵化銀電極上，⁹此為第一個染料敏化的半導體電極。在1965年到1968年，Namba和Hishiki，¹⁰Tributsch和Gerischer¹¹⁻¹³等人利用氧化鋅作為吸附染料的半導體，一直到1960年代為止，尚未有人清楚的了解染料敏化的操作機制。在這些原始型態的DSSC中，其染料對半導體表面的附著力較差(大部分為物理吸附)，且其染料是單層吸附在一整塊半導體表面上的，由於染料吸附量不夠多(如圖1-3)，使得其光吸收能力較弱而導致低的光電轉換效率。若是將染料層變厚(多層吸附)，則內層染料分子阻礙了電荷的傳輸和分離，會增加系統的電阻，卻不增加產生出的光電流，¹⁴光電轉換效率始終在1%以下，遠未達到實用水準，此困難令Gerischer沮喪，讓他不再"follow the idea of constructing a photocell based on this effect...with earlier experiments."。¹⁵之後，改善的方法不斷出現，像是染料的化學吸附、¹⁶⁻¹⁸電解質化學及光電極物質的選擇^{15,18-24}等。大部分半導體像是CdS、CdSe、GaP、和Si必須經過一連串的光蝕刻或是一般蝕刻過程，不僅耗時，成本也高。因此，一個穩定、具有大的band-gap的半導體，二氧化鈦，便成為了染料敏化太陽能電池陽極半導體物質的選擇。

為了解決吸收光的困境，利用分散的奈米粒子去提供足夠的比表面積之觀念先被提出，²⁵之後有人指出具有高表面粗糙度的光電極可在其粗糙的表面產生多次的反射，可使入射光能反覆的被染料吸收。²⁶⁻²⁷由於這些改善方法使DSSC的

效率在1991年突破7%。²⁸後來由於N3染料及"black dye"的出現使得效率又前進到10%。^{29,30}在另一方面，也有人將電解液換為固態的電洞傳輸層，產生了全固態的DSSC。^{31,32}近年來，利用非揮發性液體及類固態的熔融鹽類(離子液體)作為電解質，促進了此第三代光伏技術，並且將其推向商業化階段。^{33,34}

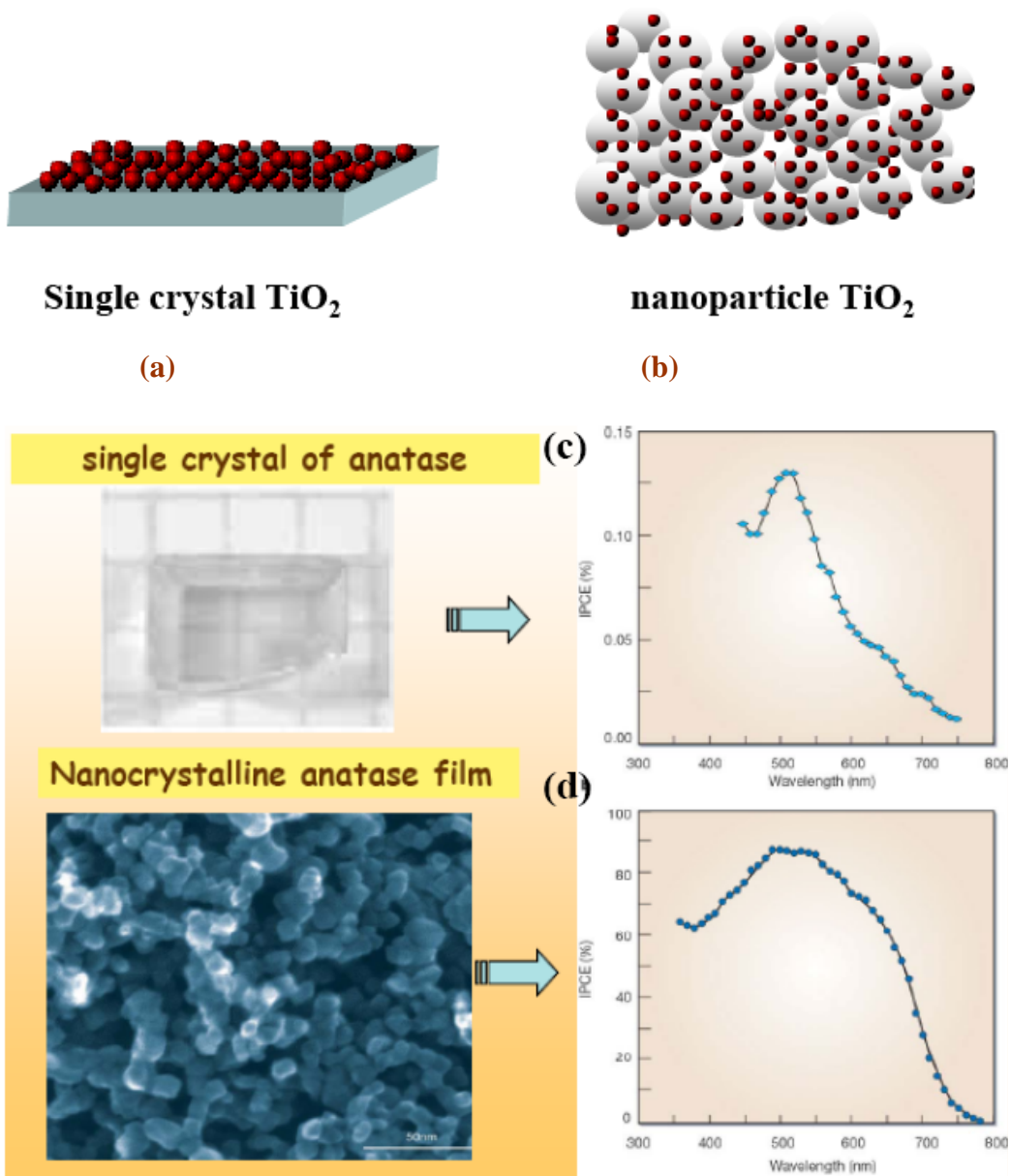


圖1-3 (a)最早利用一整塊金屬氧化物的單晶來吸附染料，由於比表面積小，因此吸附染料量不夠多，由(c)圖的IPCE可看出其產生的電流較少。(b)是利用分散的奈米粒子來增加染料吸附量，由(d)圖可發現其產生的光電流較大。³

1-2-1 基本構造及其工作原理

典型的染料敏化太陽能電池主要由下列幾個部分所組成(圖1-4)：

- (1) 陽極(anode)：玻璃上鍍一層透明的氧化層(transparent conductive oxide, TCO)。
- (2) 多孔性奈米二氧化鈦薄膜
- (3) 染料光敏化劑
- (4) 電解質溶液
- (5) 催化用之對電極(cathode)：在TCO上鍍一層白金以增加催化反應速率。

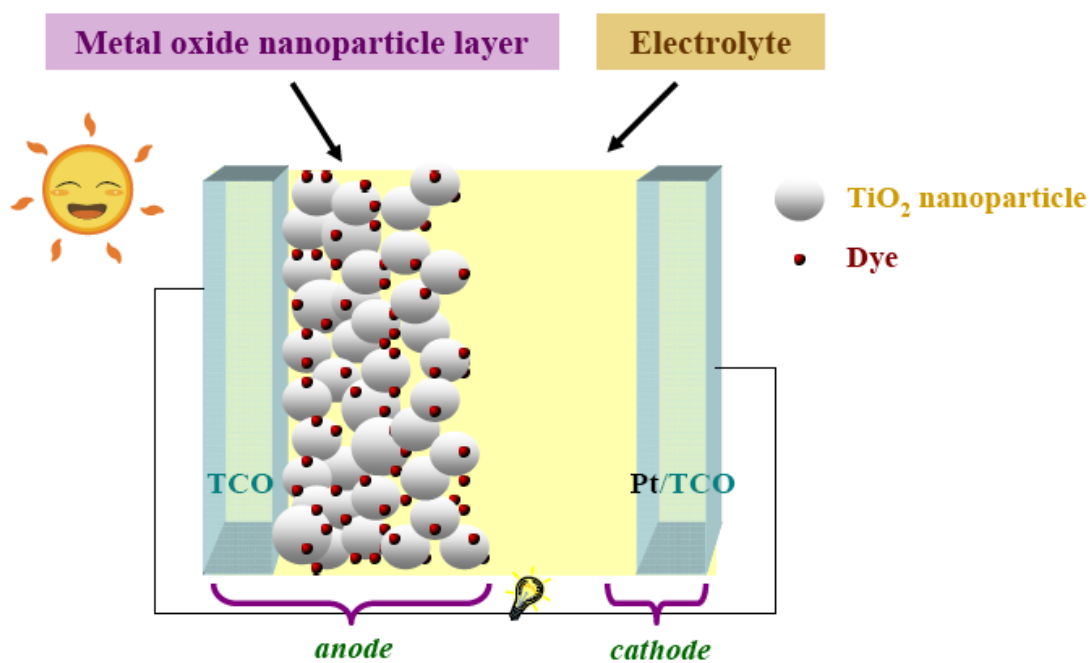


圖1-4 染料敏化太陽能電池之基本結構

其基本工作原理如下³⁶(圖1-5)：

(1)Photoexcitation

$S + hv \rightarrow S^*$ { 吸附在TiO₂上的染料，吸收太陽光後，其電子會從基態(S)躍遷到激發態(S*) }

(2)Electron Injection

$S^* \rightarrow S^+ + e^-(CB)$ { 染料激發態中的電子會快速的注入到TiO₂的conduction band(CB)中 }

(3)Electron Transport

$e^-(CB) \rightarrow e^-(CE) + Electricity$ { 在TiO₂ CB中的電子經由燒結而成的奈米粒子傳遞到導電玻璃上，再經由外部電路偵測後到達對電極(counter electrode)中 }

(4)Reductor Regeneration

$Ox + e^-(CE) \rightarrow Red$ { 到CE中的電子會和在CE附近的電解質中之氧化劑結合，使之還原 }

(5)Dye Regeneration

$Red + S^+ \rightarrow Ox + S$ { 電解質中的還原劑會丟電子給已被氧化的染料，使染料再生，即可再從步驟(1)開始源源不絕的產生電 }

(6)Global outcome

$hv \rightarrow Electricity$ { 上述步驟的總反應式即為將太陽光轉換為電能 }

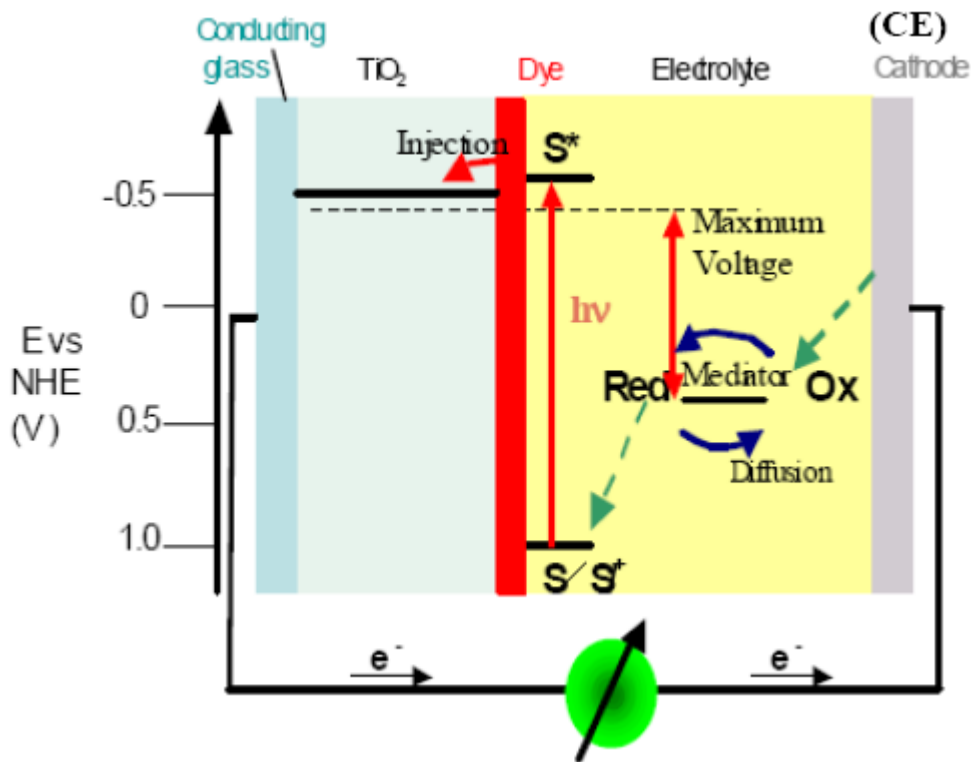


圖1-5 染料敏化太陽能電池工作原理圖示³⁷

以下是分別針對各部分組成的介紹：

1.敏化染料(Dye sensitizer)

在DSSC發展初期，染料光敏劑是元件中最弱的部分。³⁸因此，許多學者紛紛投入開發最高效率染料的行列。從前面敘述可知，染料是負責將入射光子變為電子，此電子再經由半導體傳到外電路中，為了使此功能達到最佳化，在選擇染料方面必須符合一些條件。例如，要有寬的吸收範圍，才能吸收足夠的太陽光；要有合適的基態及激發態能階位子(如圖 1-6)，其基態能階(HOMO)要低於電解液的氧化還原電位，才能使被氧化染料易被還原，而其激發態能階(LUMO)要高於半導體的conduction band，才有足夠的驅動力使激發態中的電子快速注入半導體的conduction band中；要有足夠的穩定性，才能夠使電池壽命提升；不具毒性；對半導體表面要有好的吸附力等。第一支高效率的染料為 polypyridyl ruthenium complex，稱為N3[(4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine) ruthenium(II)]，在1993

年由Nazeeruddin等人提出。³⁹不過，五年後，N3被另一支ruthenium complex超前，稱為 black dye [(tri(isothiocyanato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate) ruthenium(II)]，在1997年被提出。⁴⁰然而之後，由於在電解液中加入guanidinium thiocyanate使得N3的開路電壓(open circuit voltage, Voc)提高，和black dye的效率相當(圖1-7上排)。⁴¹從此之後，Ru complexes變為最成功的染料，^{41,43}並且也只有此種染料在標準狀況下能達到10%以上。而在近年來，染料的結構可藉由改變 hydrophobic ligand的 π 共軛長度⁴⁴以達到改善莫耳吸收度及對光與熱的穩定度⁴⁵⁻⁴⁷之最佳長度(如圖1-7下排)。其中，C104是在2008年由M. Grätzel等人發表出效率為10.5%的染料。⁴⁸儘管這些Ru染料具有高的效率，其它系統的染料仍然被努力開發中以取代Ru染料，⁴⁹這是因為Ru為貴重金屬，較不易取得，因此其價格較為昂貴，且需要額外的回收利用之費用。而最具潛力、被看好能夠取代Ru系統的新型染料即為organic dyes (如圖1-8)，不管是其反應物或是合成成本，皆較Ru系統的便宜。

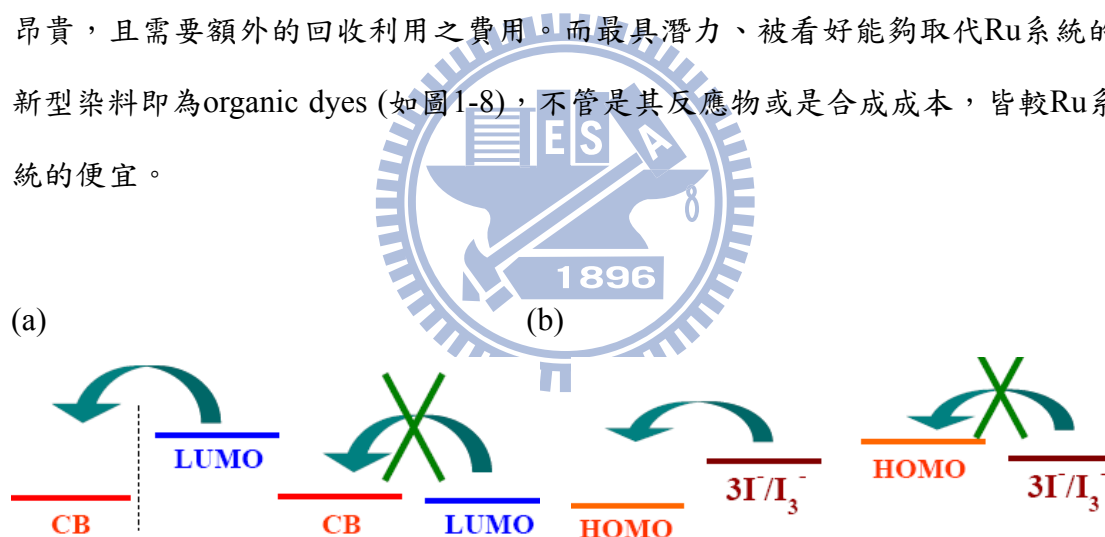


圖1-6 (a)染料的LUMO能階必須高於半導體的CB才有足夠的驅動力使LUMO中的電子快速注入到CB中(b)染料的HOMO能階必須低於電解液的氧化還原電位，才能使被氧化的染料能快速被還原

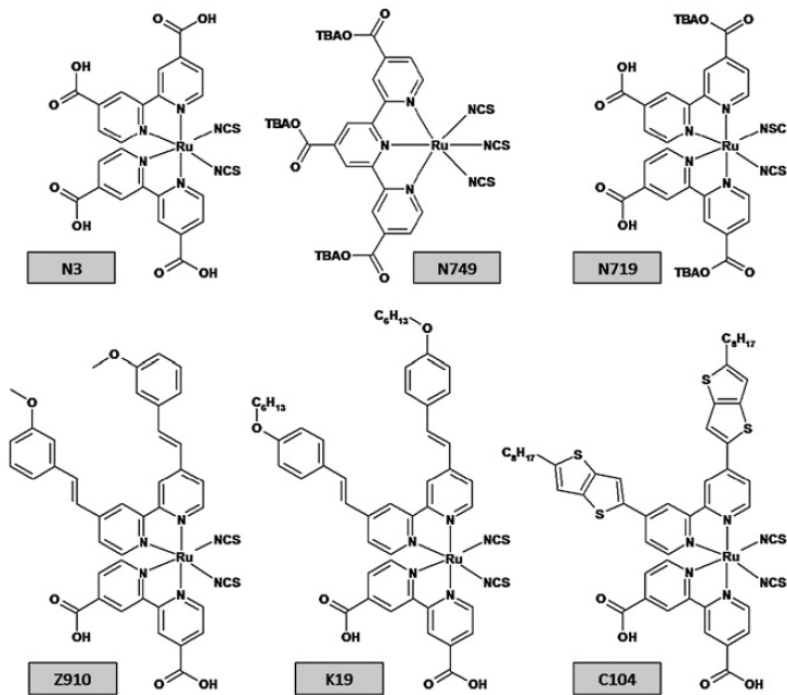


圖1-7 六個主要應用於DSSC的Ru dye

雖然到目前為止，其效率較低，且較不穩定，但organic dye仍然是染料發展的趨勢(如圖1-9)。

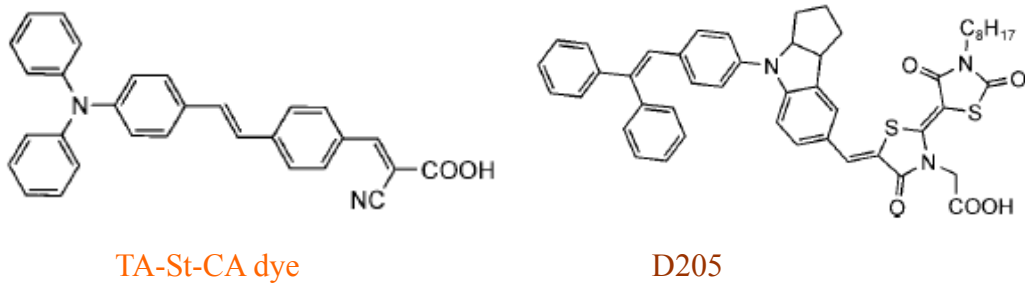
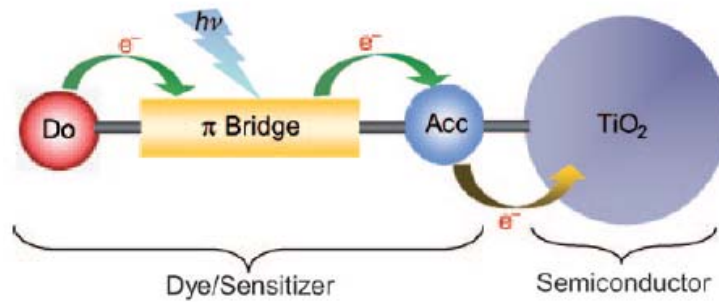


圖1-8 Organic dye的基本結構以及其中效率較高的染料結構^{50,51}

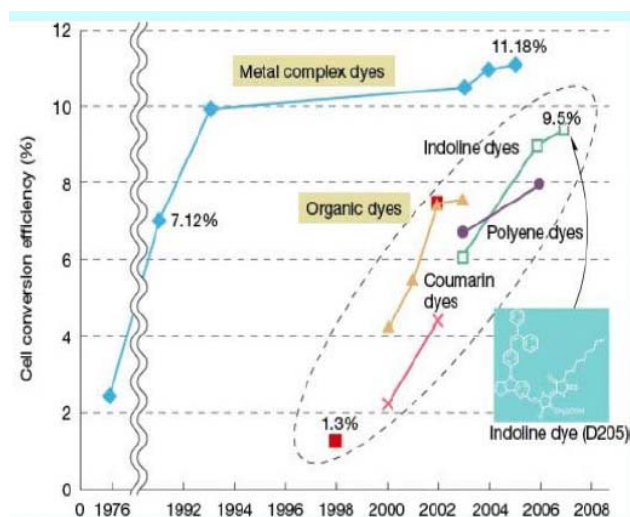


圖1-9 各類染料應用在DSSC上之效率成長圖⁵²

2. 電解質(Electrolyte)

電解質的氧化還原反應(redox couple)，對於整個染料敏化太陽能電池的穩定操作有著很重要的影響，因為它必須在光電極與輔助電極之間提供電荷，以利中性染料狀態的重新產生。當染料在吸收光線而釋放電子之後，電解質必須能夠儘速的提供電子來將處於氧化態的染料還原至中性態。因此，這種電解質的選擇，必須要考慮到其氧化還原的位勢(potential)，它必須是適合重新產生染料狀態的。它的氧化還原反應必須是可逆性的，而且不能對可見光有明顯的吸收。此外，與電解質搭配的有機溶劑，必須要能允許電荷在其中的快速擴散，而且也不能使染料從二氧化鈦表面上脫附。

在染料敏化太陽能電池中，最常被使用的是 I^-/I_3^- 之間的氧化還原反應，這是因為它們的電化學位勢非常適合重新還原處於氧化態的染料，而且提供最佳的DSSC動力學性質。但是由於碘錯離子(I_3^-)具有顏色，在可見光區有一定的吸收帶，因此高濃度的 I_3^- 離子可能會吸走一些入射光。此外，它可能會與激發態的電子發生反應，所以增加 I_3^- 離子濃度會導致暗電流(dark current)的增加及降低太陽能電池的效率。所以， I^-/I_3^- 的濃度比例必須要最佳化，才能達到理想化的整體效率表現。

3. 透明電極(Electrode)

一般的染料敏化太陽能電池的基板都是使用玻璃，在玻璃上會鍍一層透明導電層(Transparent conducting oxide, TCO)做為電極之用。為了達到較高效率，除了玻璃基板的透明度要好，使入射光大部分都能夠穿透之外，其片電阻要小，才能使電子容易傳到外部電路中。由於TiO₂的燒結溫度約在450°C – 500°C之間，所以玻璃基板的片電阻要能不隨溫度變化才好。氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)是很常見的TCO材料，它在室溫的電阻很低，但電阻會明顯的隨著溫度而增加。所以在染料敏化太陽能電池的應用上，反而是參雜氟的氧化錫(F-doped SnO₂，又稱為FTO)比較適合。

當TCO薄膜厚度越厚時，所得到的導電性越好，片電阻就越低。但相對的，越厚的導電膜會減少光線的入射量。鍍有ITO或FTO的玻璃電極，已經是商品化而取得容易了。近年來，為了降低成本及擴大染料敏化太陽能電池的應用範圍，許多人研發使用可撓性的高分子電極。這類的高分子電極，例如鍍有ITO的聚對苯二甲酸乙烯酯(poly ethylene terephthalate, PET)，具有價格低廉、重量輕巧、耐衝擊等優點，所以具有很大的吸引力。

4. 電子傳輸層：二氧化鈦(Electron conducting layer : TiO_2)

二氧化鈦是一種便宜、充足且無毒性的半導體氧化物，它被廣泛的應用在醫療、光觸媒或是塗料領域中。大自然中存在的二氧化鈦具有三種同質異形體，分別為板鈦礦($E_g=3.26\text{eV}$)、銳鈦礦($E_g=3.23\text{eV}$)、金紅石($E_g=3.05\text{eV}$)。其中，金紅石(Rutile)是最普遍也最穩定的晶相，而此晶相與銳鈦礦(Anatase)皆具有tetragonal的結構(圖1-10)，板鈦礦(Brookite)則具有orthorhombic結構。

二氧化鈦為N型半導體，其包含了donor-type缺陷，像是氧的空位或是鈦離子的錯位，而在這些晶相中，板鈦礦最難合成，因此不適用於DSSC上，至於在銳鈦礦及金紅石方面，已經有許多文獻去比較此兩晶相，看哪個晶相適用於DSSC上，結果指出，雖然金紅石相具有散射作用以及化學穩定性佳的優點，^{53,54}但由於其比表面積較銳鈦礦少，染料吸附量少，導致其 J_{sc} 比銳鈦礦的 J_{sc} 少30%，因此，目前被廣泛使用在DSSC領域中的為銳鈦礦。而二氧化鈦在DSSC如何扮演其重要角色，將在文獻回顧中會詳細討論。

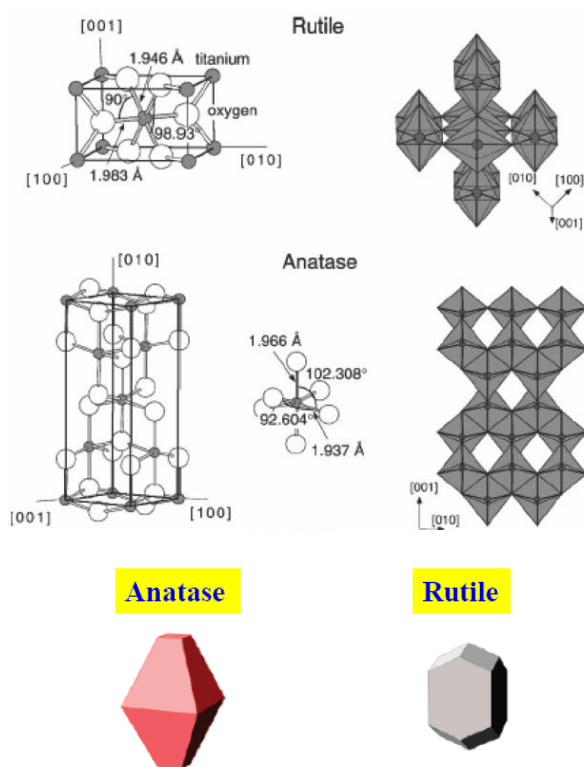


圖1-10 金紅石與銳鈦礦的晶體結構及堆疊方式⁵⁵

1-2-2 影響 DSSC 光電轉換效率的因素

染敏太陽能電池的光電轉換效率好壞決定於內部的電子是否能夠快速且有效的傳到外部電路中，在上一節中已介紹了DSSC中電子理想的傳遞路徑，而在此小節中，我們將討論電池中有哪些其它路徑的速率會影響電池的效率。

我們可將圖1-11中電子傳遞的路徑下列兩類：

(A) 可增加光電流的路徑：

i. Photon absorption (光子的吸收)

iii. Exciton diffusion length (激子擴散距離， D_{EXT})

iv. Interfacial electron transfer (染料的激發態與二氧化鈦層界面間的電子躍遷，rate constant = k_2)

vii(a). Electron transport through the photoelectrode material controlled by diffusion coefficient of electron (電子在陽極材料中的傳遞速率，由電子的擴散係數 D_e 控制)

viii. Redox potential of the electrolyte and rate constant (k_5) of electron transfer to the oxidized dye (電解液中的電子去還原已氧化染料之速率)

(B) 減少光電流的路徑：

ii. Radiative recombination (染料激發態中的電子回到基態中， k_1)

v. Back electron transfer (conduction band中的電子和電解質中的oxidized species再結合，rate constant = k_3)

vi. Interfacial charge recombination (conduction band中的電子和已被氧化的染料再結合)

vii(b). electron-phonon interaction (電子與聲子之交互作用)

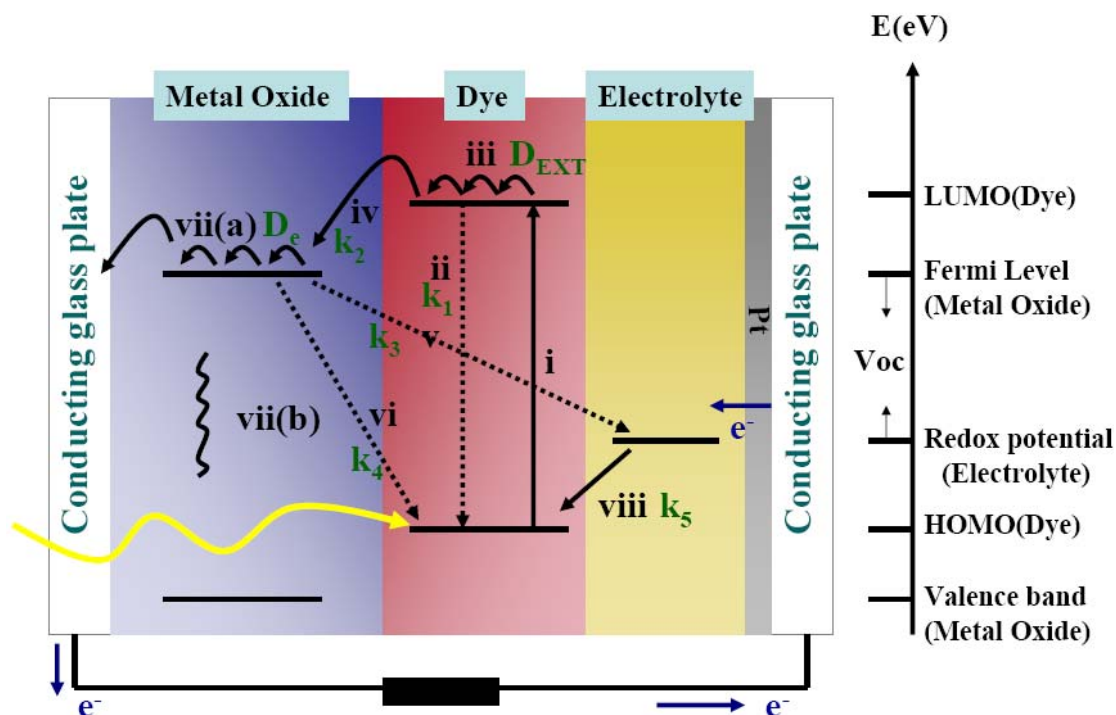


圖1-11 在DSSC中電子的傳遞路徑示意圖⁵⁶

在上述路徑中，(ii)和(iv)兩路徑是互相競爭的，也就是說，我們可以藉由兩路徑的速率比來判斷電子較易走哪個路徑，實驗結果顯示， $k_2/k_1 \sim 1000$ ，代表在染料激發態中的電子能很迅速的傳遞到 TiO_2 的conduction band中，不易回到基態和電洞再結合，因此，此種再結合路徑不是影響整體效率的主要原因。而當電子順利到達conduction band時，卻又可能發生(v)和(vi)兩種漏電路徑，此兩種也互相競爭，且 $k_3/k_4 \sim 100$ ，⁵⁷因 k_5 大於 k_4 ，發生(vi)的機率較小，所以許多電子會經由(v)路徑而損失，造成光電轉換效率降低。此種漏電的產生是因為電子在 TiO_2 多孔性薄膜中傳遞(vii(a))時，若 TiO_2 的晶型不好或是其粒子和粒子間連結不佳，致使其電子傳遞速度慢(D_e 小)，且 TiO_2 的表面未被染料完全覆蓋而直接接觸到電解液，則電子就會容易進行(v)路徑。改善的方法如下：可以在 TiO_2 外面包覆一層blocking layer，以防止電解液直接接觸到 TiO_2 表面⁵⁸、在染料中加入共吸附劑，減少未被染料覆蓋的表面、或利用一維結構增加 TiO_2 薄膜傳遞電子的速度，讓電子和電解液發生再結合的機率降低(本論文第三章中會詳細討論)等。

然而，還有一種再結合機制未在圖1-11中顯示，即為FTO上的電子和電解質發生再結合反應，⁵⁹因此，在鍍上多孔性薄膜之前，必須先鋪一層緻密的TiO₂層，來防止FTO表面直接和電解液接觸。一般最常用的就是將乾淨的FTO浸泡在TiCl₄水溶液，沉積幾百奈米厚的緻密二氧化鈦層，能有效的防止漏電的情形產生。也有人使用其它的方法，使此緻密層變得較平整，讓多孔性的薄膜和FTO的連結性更好。

在DSSC中的所有組成，皆有可能會影響上述各個路徑的速率，此為內部影響因素。而外部影響因素有太陽光強度及溫度等，隨著光強度的增大，電池的光電流呈線性地增加，電池的開路電壓也會增大，因此光電轉換效率也會隨之變化。所以在測試DSSC性能時，應有一個很穩定的光源與和太陽光譜相似的模擬器，才能正確的判斷DSSC性能的好壞。當環境溫度升高(適溫)時，電解液的擴散係數會增加，使其能快速的還原已被氧化的染料，因此電池的效率也會提升。

1-2-3 DSSC 的量測方法

在本論文中，主要利用兩種量測技術來判斷DSSC的性能好壞。分別為 photovoltaic current-voltage (I-V)、incident photon to conversion efficiency (IPCE) measurements。

I-V : (圖1-12)

太陽能電池的輸出電量可由I-V曲線計算出來。為了使在世界各地的每一間實驗室做出來的電池都可以互相比較，光電轉換效率必須在一標準的狀態下測量。⁶⁰基本上這些狀態都詳細敘述到電池的溫度必須在25°C，且入射到電池上的太陽光強度之總強度必須為1000W/m²，而其光譜強度的分佈必須為AM1.5(如圖1-13)。在這些條件下所測得的參數有開路電壓(open-circuit voltage, Voc)，短路電流(short-circuit current density, Jsc)、填充因子(fill factor, FF)及光電轉換效率(efficiency, η)。

開路電壓定義為金屬氧化物的Fermi level與電解質氧化還原電位間的電位差(如圖1-11)，所謂開路的意思代表電路處於電阻為無窮大時(電流為零)偵測到的電壓。Voc除了和再結合速度有關之外，也和染料及其吸收模式有關。⁶¹此外，電解質中的離子成分也會影響金屬氧化物的CB進而影響到Voc的高低，因此，想達到理想的Voc值，很多部分都必須要考慮到。

短路電流為當電路處於短路(即電阻為零)時所偵測到單位面積下的電流。在標準狀態下，Jsc取決於(1)染料的吸附量多寡(2)多孔性薄膜的性質(例如：是否有好的傳遞速率等)。近年來，也有研究指出染料的分子結構也會影響Jsc。⁵⁷ Gregg⁴和Bisquert等人^{62,63}指出了在多孔性薄膜中的電荷傳輸和電流密度的關聯性。

填充因子是測量元件的理想度，其定義為電池的最大輸出功率與Isc及Voc乘積的比值(圖1-12 b)：

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_i} = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1-1)$$

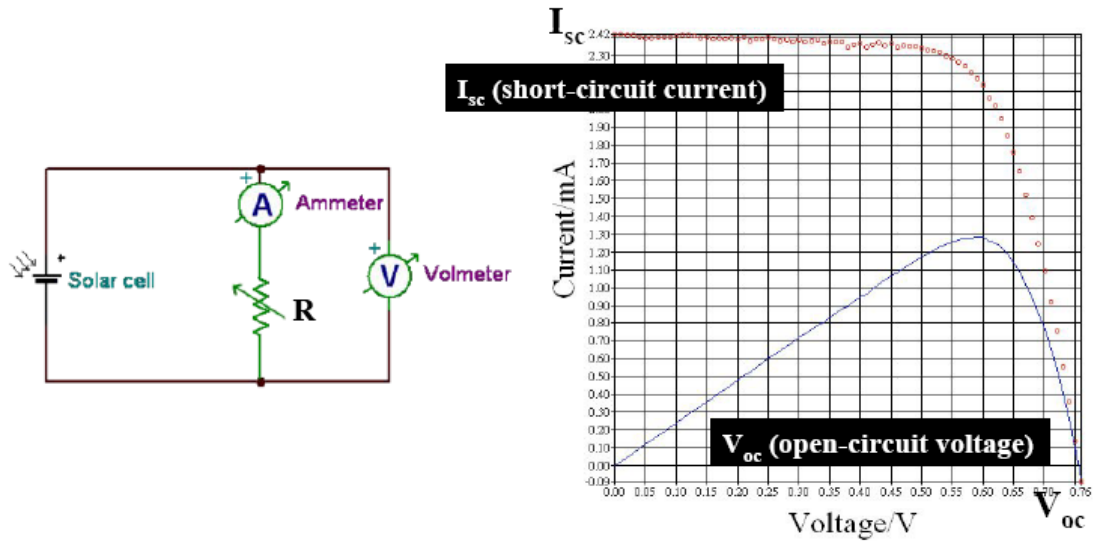
其中， I_{mp} 和 V_{mp} 分別表示I-V曲線中最大功率點處的電流及電壓； P_{MAX} 為輸出的最大功率； P_i 為入射光功率。在電池中的並聯路徑像是back electron transfer (k_3)及charge recombination (k_4)會造成低的FF，一個理想的電池會具備高的內部電阻(>1000 Ω)來防止這些路徑發生，此內部電阻通常稱為分流電阻(shunt resistance)。分流電阻的大小可由接近短路電流那點的I-V曲線之斜率來決定。另一個可能造成低FF的原因在於cell-external circuit junction上串聯電阻(series resistance)的大小，FTO的高薄膜電阻(sheet resistance)或是在此介面的高電阻都會造成高的串聯電阻。而其大小可由接近開路電壓那點的I-V曲線之斜率來決定。

因此，光電轉換效率可由下列公式算出：

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_i} \quad (1-2)$$

也就是說，越高的Voc、Jsc、FF是使效率 η 提升的關鍵。從前面幾節的敘述中我們可知，多孔性的金屬氧化物直接會影響這些參數，因此，若能使二氧化鈦薄膜

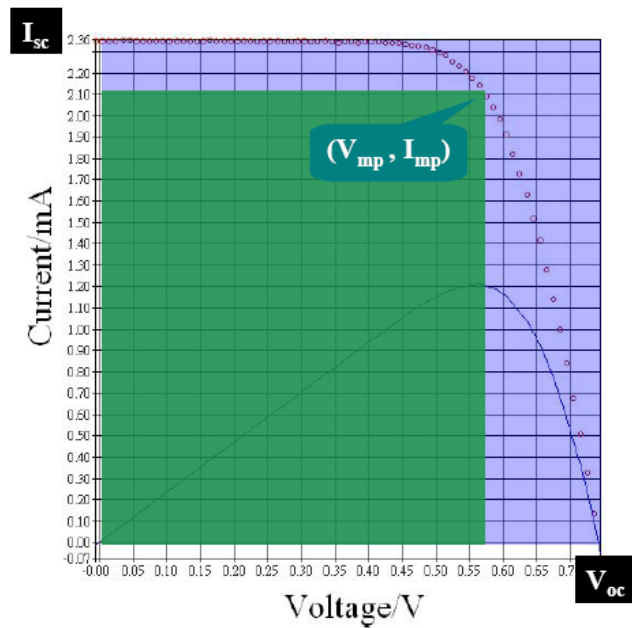
中發生漏電的機率降低，則DSSC的效率則會大幅的提高。



Equivalent circuit

I-V curve and electric power

圖 1-12 (a) I-V 曲線示意圖



2009/6/15
 下午 08:32
 $J_{sc}=14.702\text{mA}/\text{cm}^2$
 $V_{oc}=0.742$
 $I_{sc}=2.352\text{mA}$
 $V_{mp}=0.565$
 $I_{mp}=2.143\text{mA}$
 $FF=0.69$
 $\text{Efficiency}=7.57\%$
 $\text{Power}=100.00\text{mW}/\text{cm}^2$
 $\text{Sample area}=0.16\text{cm}^2$

圖 1-12 (b) V_{mp} 及 I_{mp} 示意圖

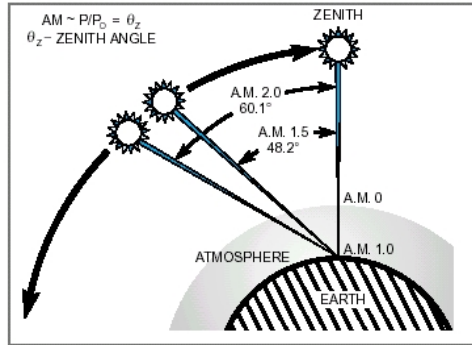


圖1-13 Air Mass 1.5示意圖 (<http://www.newport.com>)

IPCE :

IPCE 定義為入射單色光子-電子轉化效率 (Monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency)，即為外電路中產生的電子數(N_e)與總的入射單色光子數(N_p)之比。其數學表達式為：

$$IPCE = \frac{N_e}{N_p} = \frac{1240 \times I_{sc} (A/cm^2)}{\lambda (nm) \times I_m (W/cm^2)} \quad (1-3)$$

其中， λ 為入射單色光的波長， P_m 為入射單色光的功率。

從電流產生的過程考慮，IPCE 可分解為三個部分，即光捕獲效率 ($LHE(\lambda)$)，電子注入量子效率 (Φ_{inj}) 及注入電子在後接觸面上的收集效率 (η_c)。

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \Phi_{inj} \times \eta_c \quad (1-4)$$

其中， $\Phi_{inj} \times \eta_c$ 可看作量子效率 $\phi(\lambda)$ 。由於 $0 \leq LHE(\lambda) \leq 1$ ，所以，對同一體系， $IPCE(\lambda) \leq \phi(\lambda)$ 。兩者相比， $IPCE(\lambda)$ 更能表示電池對太陽光的利用程度，因為 $\phi(\lambda)$ 只考慮了被吸收光的光電轉化，而 $IPCE(\lambda)$ 既考慮了被吸收光的光電轉化又考慮了光的吸收程度。例如，若某電極的光捕獲效率為 1%，而實驗測得的量子效率 $\phi(\lambda)$ 為 90%，但其 $IPCE(\lambda)$ 只有 0.9%，因此，若要看太陽能電池的特性，必須考慮所有入射光的利用，所以用其 $IPCE(\lambda)$ 表示其光電轉化效率更合理。同時，IPCE 也可用來判斷不同染料的好壞及二氧化鈦薄膜的散射效應。

1-3 文獻回顧

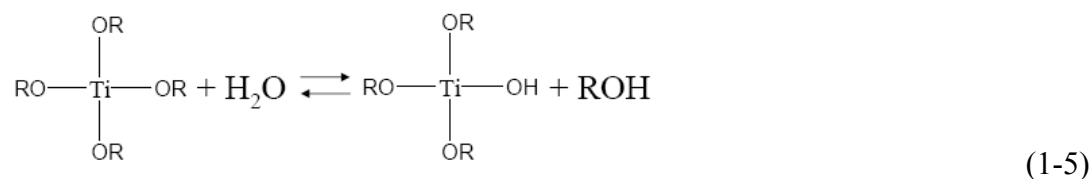
在此章節中，主要是針對本論文所用到之二氧化鈦的合成方法以及其應用在DSSC領域中的一些文獻探討，主要分為三個部分：(A)二氧化鈦奈米粒之合成方法；(B)二氧化鈦奈米棒之合成方法；(C)奈米棒應用在DSSC上的文獻整理。

1-3-1 二氧化鈦奈米粒之合成方法

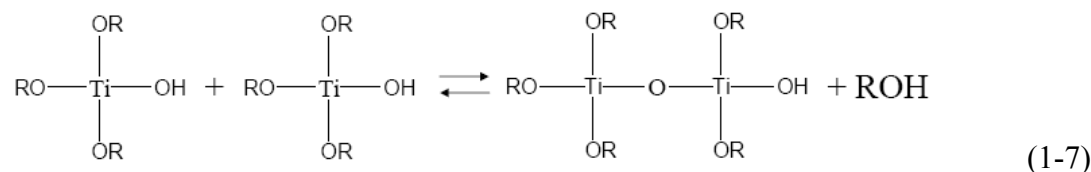
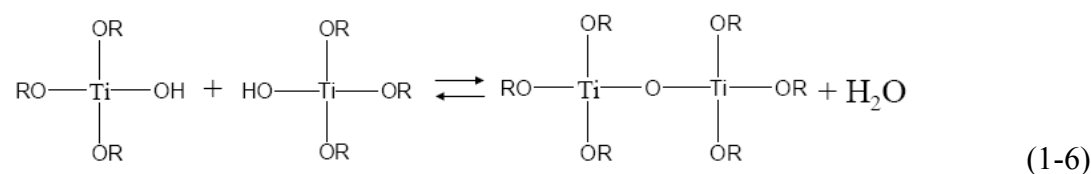
溶膠-凝膠法(Sol-gel Method)

此法通常用於製備奈米複合材料，通過調整前驅體化學和反應過程，控制材料的組成和微觀結構。溶膠-凝膠體系具有卓越的化學均勻性，處理過程可在室溫或接近室溫的條件下進行，操作簡便，產物穩定。當化學藥品易於在空氣中處理時，這種方法的優點就更為突出。在室溫下獲得結晶態氧化物的一種原材料為金屬醇鹽，其通式為 $M(OR)_z$ ，其中R是烷基，z是金屬的價數。OR基團是電負性的，金屬易於進行親核反應，前驅物金屬醇鹽水解易形成金屬-氧的縮合物-聚合物的網狀結構，在本論文中所用到的前驅物為 $Ti(OC_3H_7)_4$ ，其形成二氧化鈦膠體顆粒的反應式如下：

水解反應



縮合反應



式中 $R=C_3H_7$

Sol-gel method中的水解和縮合的相對速率強烈的影響所得到的金屬氧化物的結構和性質，在早期，過渡金屬醇鹽的快速水解和縮合反應速率是難以控制的，而若不能有效控制其反應速率，則達不到預期的奈米顆粒大小及結構，像是若水解速度太快，產生出的顆粒易聚集。為了解決此問題，發展了在反膠束或微乳液中製備奈米顆粒的技術，利用修飾技術穩定奈米晶，如以醋酸、十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)等做為顆粒表面修飾劑，防止顆粒的團聚。此外，影響溶膠-凝膠顆粒形成過程的因素還包括金屬醇鹽的反應性、反應介質的pH值、水與醇鹽的比例、反應溫度、溶劑和附加物的性質。而在本論文中，因為我們所希望得到的是具有大比表面積的二氧化鈦奈米粒，所以藉由醋酸作為防止顆粒團聚的表面修飾劑。但當在低溫(室溫)下所得到的產物可能是無定型的沉澱，需要進行熱處理晶化，然而，通過焙燒熱處理往往導致顆粒的聚集生長和產物的相變化，這些變化(例如晶相、顆粒大小)皆會影響其應用在DSSC上的效率，因此我們利用水熱法讓此無定型產物轉化為結晶態，有利於減少顆粒的團聚。

水熱法

水熱法是製備均勻的奈米尺寸氧化物超細粉末的好方法。與其它方法相比，有以下優點：(1)設備和過程簡單；(2)在相對低的反應溫度(一般低於250°C)下可直接獲得結晶態產物，不必使用鍛燒的方法使無定型產物轉化為結晶態，有利於減少顆粒的團聚；(3)改變水熱條件，如溫度、反應物濃度和莫耳比、pH值、附加物等可以製備具有不同組成、結構、型態的結晶產物；(4)選擇合適的條件，使產物具有高純度，因為重結晶是在水熱體系中進行的。Andersson等人⁶⁴利用水熱處理微乳液，分別合成了金紅石和銳鈦礦相的二氧化鈦。在反應體系中，加入鹽酸有利於形成金紅石相奈米晶，加入硝酸則產物多為銳鈦礦型結晶。

1-3-2 二氧化鈦奈米棒之合成方法

一般要以溶液合成一維的奈米材料方法有模版的方式以及界面活性劑的方式兩種。模版的方式為以一個既有的模版材料，如陽極氧化鋁 (AAO)，^{65,66} 中孔洞材料 (MCM41) ⁶⁷ 等使晶體在孔洞內往單一方向成長，而具有可控型態的奈米晶合成、具有方向和型態依賴性質的材料之製備是先進材料化學的重要目標。一個常用的型態可控的微晶合成方法是在界面活性劑誘導下的特殊結晶面之選擇性生長。而不同結晶面具有不同的表面能，具有高表面能的晶面優先生長，使具有低表面能的表面長大。界面活性劑的吸附和修飾作用可以影響和限定特殊晶面的生長，使產物具有特殊的型態。奈米晶的各相異性生長可能因為界面活性劑的吸附所導致表面能增大或減小而受到影響。到目前為止，界面活性劑是調控微晶生長、控制微晶型態的重要手段。使用表面選擇性的界面活性劑是形狀控制的關鍵，而調整非選擇性的和表面選擇性的界面活性劑之使用比例可以獲得不同形狀的二氧化鈦奈米晶。通常顆粒的形狀控制是在濕化學反應體系中進行，形狀控制劑選擇性的吸附在顆粒的表面，使吸附面的生長速率發生改變，此外，由於界面活性劑的吸附受體系的pH值影響，因此pH值也是進行粒子型態控制的重要因素。而在本論文中，是使用後者，也就是界面活性劑的方式使二氧化鈦長成奈米棒型態，下面我們將介紹其生長機制。

界面活性劑 (surfactant) 是一種兩性分子 (amphiphiles)，同時具有親水性 (hydrophilic) 端和疏水性 (hydrophobic) 兩種性質，親水性端帶有極性或離子性的原子團，疏水性端則由一條或數條的碳氫長鏈或非極性官能基團所構成，這些疏水性長鏈可能為直鏈或含支鏈 (圖1-14)。

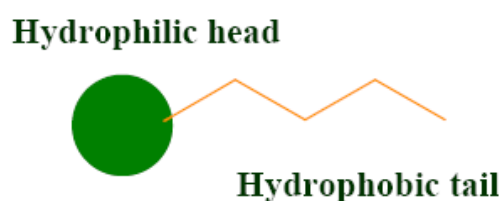


圖1-14 界面活性劑基本結構示意圖

界面活性劑的種類繁多，尾鏈部分通常只是純的碳氫鏈，因此依照親水性頭端基的原子團性質又可細分成下列四種：⁶⁸

(a)正電性界面活性劑 (cationic surfactants)：

此類界面活性劑在水裡會解離成親水端帶正電荷的陽離子，其對離子 (counterion) 則為陰離子，本論文中所使用到的四級銨鹽模板(CTAB， $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$)，即為正電性界面活性劑。

(b)負電性界面活性劑 (anionic surfactants)：

此類界面活性劑與上述陽離子型相反，在水中會解離成親水端帶負電荷的陰離子，對離子則為陽離子，牙膏的主要成分，十二烷基磺酸鈉 (SDS， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$)，即為此型界面活性劑。

(c)兩性離子型界面活性劑 (zwitterionic surfactants)：

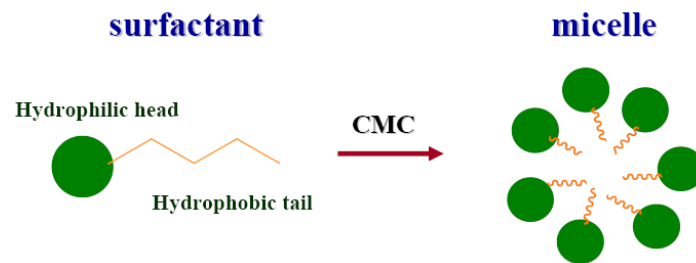
此類界面活性劑兼具陽離子型和陰離子型界面活性劑的特性，通常在疏水端含有銨基，而親水端則為帶負電荷的原子團，對離子為陽離子。

(d)非離子型界面活性劑：

此類界面活性劑在水中並不解離，而是以結構中的極性官能基，如羥基 (-OH)、醚基 (-O-)、亞胺基 (-NH-) 等，與水分子形成氫鍵，具有良好的水溶性。常見的有共聚高分子Pluronic，其分子式表示為： $\text{PEO}_n\text{-PPO}_m\text{-PEO}_n$ ，如：Pluronic P123， $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$ 。

界面活性劑的種類雖然繁多，但任何界面活性劑分子都有一種特殊的物理化學性質——傾向吸附於各種界面，並降低這些界面的界面能 (interfacial energy)。以空氣/水的界面為例，親水端藉著偶極-偶極或離子-偶極作用力，和水分子有強吸引力而能溶在水裡，疏水端則因水分子的氫鍵而被水排斥，因此界面活性劑易吸附於水的表面，改變水的表面性質，如表面張力；當界面活性劑的濃度高於臨界微胞濃度 (CMC值) 時，表面張力不再下降維持定值，此時水溶液的，濁度、滲透壓等性質也會產生不連續的變化，反應出微胞的形成(圖1-15)。⁶⁹離子性界面活性劑分子的長碳氫鏈產生的疏水效應，與界面活性劑的頭端基所產生

的靜電效應互相平衡，因此，數十至數百個離子性界面活性劑分子會聚集形成微胞，非離子性界面活性劑所形成的微胞，內部的界面活性劑的親水端朝外與水分子水合，並將疏水鏈包圍於內以減少水分子與疏水鏈的接觸面積。



* Critical micelle concentration (CMC)

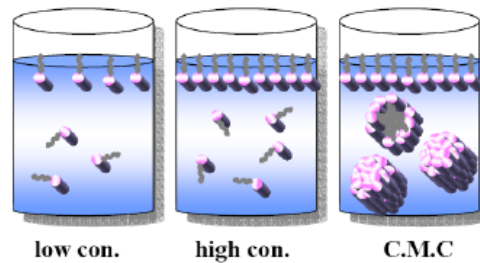


圖 1-15 由界面活性劑分子聚集而成微胞示意圖

若要使用界面活性劑來控制二氧化鈦的型貌，就必須先了解界面活性劑與無機物種間的作用力，其可分為五大類：⁷⁰

1. 帶正電的界面活性劑(S^+)與帶負電的無機鹽類(I^-)
2. 帶負電的界面活性劑(S^-)與帶正電的無機鹽類(I^+)
3. 帶正電的界面活性劑(S^+)，帶負電的對離子(X^-)與帶正電的無機鹽類(I^+)
4. 帶負電的界面活性劑(S^-)，帶正電的對離子(M^+)與帶負電的無機鹽類(I^-)
5. 不帶電的界面活性劑(S^0)(非離子型)與不帶電的無機鹽類(I^0)

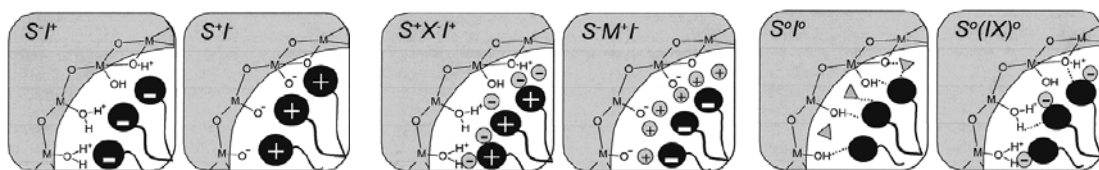


圖 1-16 界面活性劑與無機物種間的作用力

奈米棒的形成需要各相異性(anisotropic)的晶體成長，也就是說，不同晶面要具有不同的表面自由能。而利用不同的界面活性劑，讓其可以選擇性的吸附在特定的晶面上，被吸附的晶面之表面能會下降，使此晶面的成長速率減慢，如此一來，便可控制成長出的型貌。Jun 等學者⁷¹指出，二氧化鈦的銳鈦礦相晶體形狀可以藉由具表面選擇性的界面活性劑(lauric acid, LA)之濃度調控，使其從bullet及diamond結構一直到rod及branched結構(如圖 1-17)。當 LA 不存在或是在低濃度($< 2 \text{ mmol}$)時， $[001]$ 與 $[101]$ 方向的成長速率相差很大($G_{001} \gg 2.7G_{101}$)，因為 $\{001\}$ 晶面具有最大量的 dangling bond，而 $\{101\}$ 晶面具有最少量的 dangling bond，所以 $\{001\}$ 晶面的表面能大於 $\{101\}$ 晶面的表面能大約 1.4 倍，⁷²而表面能大的晶面優先生長，因此，若不加入界面活性劑，其會成長為bullet或diamond結構。而加入 LA 後，其會選擇性的吸附在 $\{001\}$ 晶面上，抑制其成長，當 $G_{001} \approx 2.7G_{101}$ ，由於晶體對稱性，其會成長為棒狀結構，但若加入過量的 LA($\sim 18 \text{ mmol}$)時， $[001]$ 方向的成長被阻礙，因此會傾向往 $\{101\}$ 晶面成長，而造成branched結構。

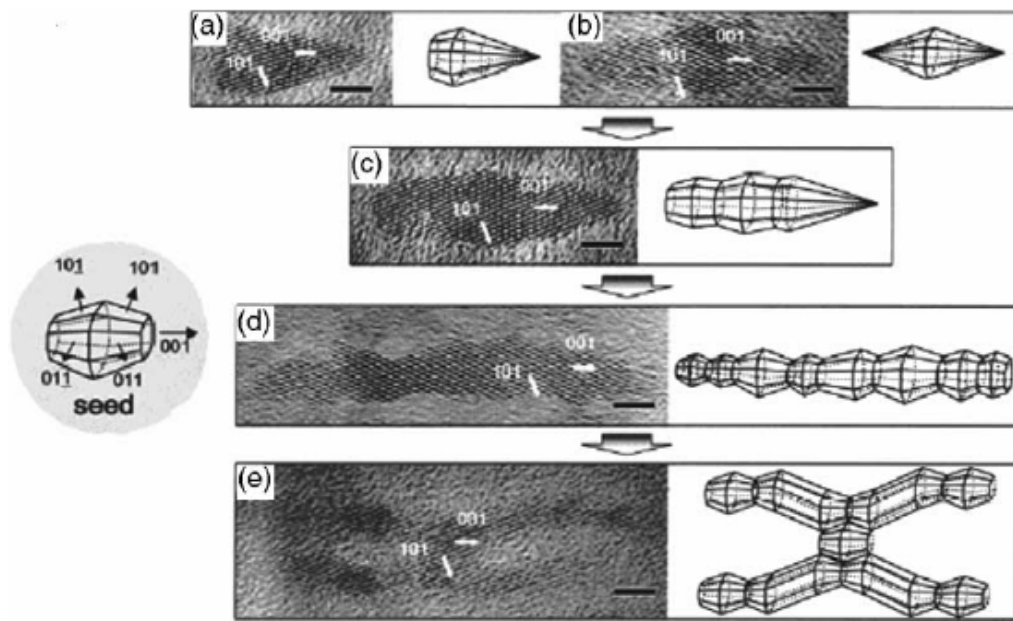
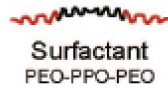


圖 1-17 不同 LA 濃度下的二氧化鈦型貌⁷¹

而在本論文中，所使用的為混合性的微胞：離子型界面活性劑 CTAB 以及共聚合物 F127 (圖 1-18)，並在鹼性環境下進行水熱。其成長機制為 CTAB 先溶於水中，形成棒狀的微胞，接著加入 F127，其混合的模式如圖 1-19 的 2G 所示。⁷³ 當前驅物 TTIP 加入後，由於是在鹼性環境中，因此其和 CTAB 之作用力應為 S^+T^- ，且 F127 上的氧和鈦上的 OH 基會產生氫鍵作用力而包覆在其外圍，穩定其結構，並能讓 Rod 和 Rod 間能夠隔開，不會因為燒結而使結構崩塌。

F127 (triblock copolymer) →

[poly(ethylene oxide)₁₀₆-poly(prepylene oxide)₇₀-poly(ethylene oxide)₁₀₆]



CTAB (ionic surfactant) →

cetyltrimethylammonium bromide (C₁₉H₄₂NBr)

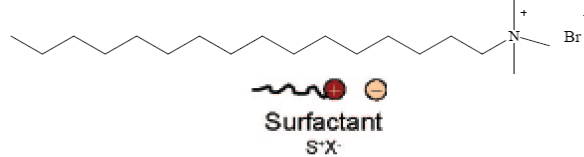


圖 1-18 F127 及 CTAB 結構示意圖⁷³

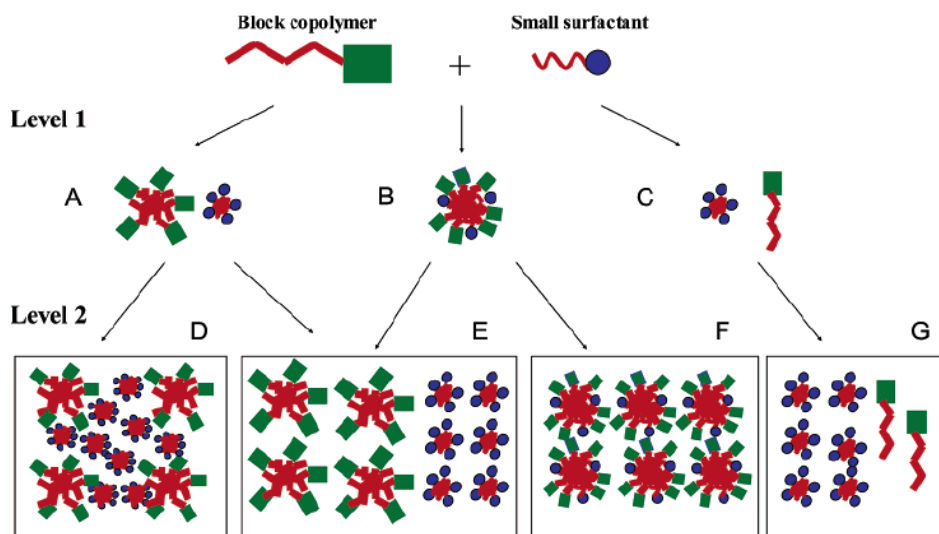


圖 1-19 混合界面活性劑可能發生的組合⁷³

1-3-3 二氧化鈦奈米棒應用於DSSC上

在染料敏化太陽能電池中，陽極的最主要功能為傳遞染料所產生出的電子，若陽極的傳遞功能不佳，即使有再好的染料或是再多的吸附量都不會增加電池的電流，這是因為電子傳遞不到外線路中，所以陽極在 DSSC 中扮演極重要的角色。而從表 1-2 中可發現，電子傳遞速率最快的是單晶，因此在早期是用一整塊單晶來做 DSSC 的陽極，但後來發現其效果不佳，這是因為其染料吸附量不夠，產生出的電流太小導致效率不佳，所以 Grätzel 教授在 1991 年利用二氧化鈦奈米粒做為陽極以增加染料的吸附量，將 DSSC 的效率提升至 7%，而這也使得越來越多團隊開始投入 DSSC 的研究，而使得以奈米粒為主的 DSSC 相關研究近年來成為熱門的研究課題。然而，奈米粒 DSSC 卻存在著一些問題，其中最大的問題即為晶界(grain boundary)。晶界指的是在多晶物質中兩個晶粒的界面，晶界會干擾電子在物質中的傳遞，因為其可視為一個缺陷，會 trap 住電子，使電子不易從此通過，而且即使電子沒有被 trap 住，也會在此缺陷處重複進行 trapping/detrapping 的行為，使電子的損耗增加，此外，若被 trap 住的電子太多時，會使晶界處的總電荷為負的，容易吸引電洞，使發生再結合的機率升高，而電子會因靜電排斥力導致傳遞中的電子更不易從晶界中穿過，這些因素都會影響 DSSC 的光電轉換效率，因此，近幾年來，許多學者紛紛將一維結構 (例如，nanorods、nanowires、nanotubes)的二氧化鈦應用在 DSSC 中，來看是否能改善奈米粒所存在的問題，在此，我們將針對 rod 及 wire 的相關文獻做一個介紹。

表 1-2 銳鈦礦相的二氧化鈦在不同粒徑下的電子遷移速率比較

Morphology	D(cm ² /s)	Mobility(cm ² /Vs)
Single crystal(0.6mm ³)	0.5	20
Degussa 25 (25nm particles)	3×10 ⁻⁴	0.01
Colloidal TiO ₂ nanoparticles (9 nm)	9×10 ⁻⁴	0.034

Kang 等人⁷⁴利用 SLIM-PCV (the stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage)系統去量測奈米粒與奈米棒電池中電子的 diffusion coefficient (D)以及 lifetime (τ)，藉此比較兩材料的電子傳遞性質和電子發生再結合的機率。其結果顯示出奈米棒的 D 值與 τ 值皆大於奈米粒，這表示單晶的奈米棒薄膜比具有較多晶界的奈米粒薄膜傳遞電子的速率來的快，並且其上的電子也較不易和電解液發生再結合反應，使得奈米棒電池的 Voc (0.68V)大於奈米粒電池的 Voc (0.63V)。而 Seiji Isoda 等學者⁷⁵藉由厚度測試的實驗可發現到奈米棒薄膜的孔隙度可使其薄膜增加厚度後，FF 仍然可以維持在 0.7 左右，而 P25 電池的 FF 卻隨著厚度增加明顯的下降，這是由於奈米棒在薄膜中是屬於隨機排列，其孔隙率較大有助於電解液的流動，但在 P25 電池中，奈米粒的堆積較為緻密，所以當薄膜加厚時，電解液就更難滲入到底層導致無法快速還原氧化的染料，因此 FF 就會大幅度的下降，進而影響到整體的效率。雖然一維結構可以使電子傳遞速率加快，但將此種結構應用在 DSSC 電極上時會產生一個主要的問題，就是和 FTO 玻璃之間的附着力不佳，這是因為在高溫燒結過程中會產生強大的張力，使得薄膜和玻璃間產生裂縫，而此問題會限制一維結構的一維傳導特性，使其不能發揮而造成差的 charge collection。因此，Song 等人⁷⁶在 FTO 上先鋪一層奈米粒的薄膜作為基板與 rod 薄膜間的黏合劑，Fujihara 團隊⁷⁷也利用此方法將 Rod 電池的效率從 4.28 %提升到 5.26 %，由此可見，若是可以有效提升一維結構薄膜與 FTO 間的附着力，就可以使得一維傳遞的特性發揮得更完全。此外，一維結構的長度及寬度對於效率也會有所影響；若是其直徑較小，可以減少 grain interface effect (圖 1-20)，因此其效率較高；而若是長度變短，雖然其染料吸附量可增加，但相對的一維特性就會較不明顯，因此，調控出適當的一維結構之長寬比是提升 DSSC 元件效率的重要關鍵。

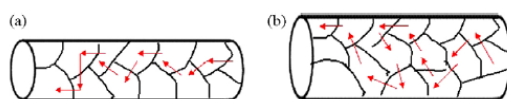


圖 1-20 電子在不同直徑的 Rod 中行走示意圖(a)直徑較小的 Rod (b)直徑大的 Rod

另一方面，混合結構(hybrid nanostructure)是近年來被視為可以發展的新型結構，因為其兼顧了染料吸附量多以及電子傳遞速率快的優點。此結構是將利用奈米粒及奈米棒(或奈米線等)以適當比例混摻(圖 1-21)，利用奈米粒可以提供較大的比表面積讓染料吸附，奈米棒則可以使這些大量產生出的電子能有效率的傳遞出去。在混合結構中應該使用具有相同晶體結構的奈米粒及奈米棒，以避免其兩者界面上的問題。Suzuki 等人⁷⁸在 2006 年利用 P25 及奈米棒的混摻結構，將原本只有 5.82 % 的 P25 電池效率提升到 7.12 %，而同樣的團隊在 2007 年⁷⁹發表了奈米線與 P25 的混摻結構，並藉由調控其混摻比例，找出最佳的條件，當未加入奈米線時，P25 效率為 5.59 %，加入 10 % 的奈米線時，效率提升到 6.53 %，而單純使用奈米線的電池時，由於其表表面積太小，因此效率僅有 2.42 %。在不同混摻比例下，主要會影響到結構的四個特性，其分別是散射效應、孔隙率、染料吸附量以及電子傳遞速率。由此可見，若找出適當的混摻條件，混合結構將可以有效的提升元件效率，然而，隨著一維結構的大小，其混摻比例也會有所改變，例如當利用較長的結構(wire、fiber)，其奈米粒的比例就要較大，以彌補其染料吸附量的不足；而若是使用短 rod，則奈米粒的比例就要縮小。因此，如何找到最佳的混參比例，即為提升混參結構之元件效率的關鍵，這也是本篇論文的重點所在。

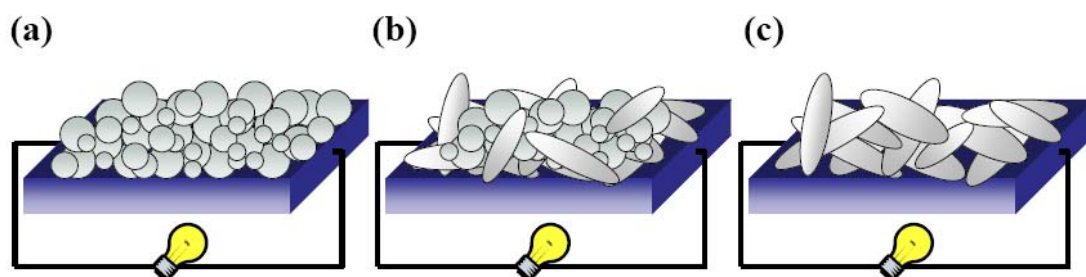


圖 1-21 三種不同結構的 DSSC 陽極之示意圖

(a)奈米粒 (b)混合結構 (c)奈米棒

1-4 研究動機與目的

從 1-3 節中可得知，大部分的文獻是利用 P25 與一維結構所做出的電池做比較，來證明一維結構的效率較高，但是在目前的 DSSC 元件中，效率最高的卻是利用 Sol-Gel 法⁸⁰所做出的奈米粒做為陽極，因此，在本論文中，我們嘗試將奈米棒所做出的元件和 Sol-gel 法做成的奈米粒元件比較，來看一維結構是否對元件效率有幫助，並針對奈米棒電池進行最佳化的探討。此外，雖然許多文獻認為這種一維結構具有散射效應，但實際上卻沒有文獻去詳細探討奈米棒的散射是針對哪一波長範圍或是其是否真的能夠提升光電轉換效率，因此，我們也將探討奈米棒的散射效應對於元件效率是否有直接的影響。

而混摻結構也是本論文主要探討的對象，我們將 Sol-gel 法所做出的奈米粒以不同比例和奈米棒混合，藉此找出最適當的混摻比例，此做法有別於文獻中以 P25 奈米粒和奈米棒混合的結構，主要是因為我們認為，P25 較不易分散，對於增加比表面積較無太大的效果，而且其中混有約 20% 的金紅石相，會影響電子的傳遞，為了避免這些問題，所以我們採用 Sol-gel 法做出的奈米粒來做成混合結構。同樣地，我們也會對此一結構進行最佳化的探討，並且利用 dye loading、Voc / Isc decays、厚度測試等實驗數據來驗證奈米粒及奈米棒混摻的優點。

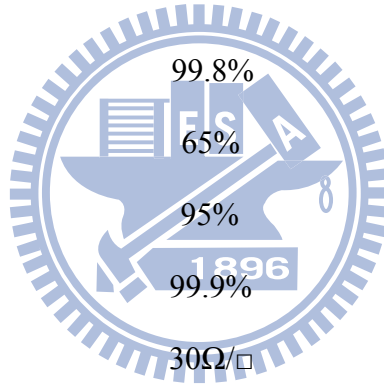
第二章 實驗方法

2-1 實驗藥品及儀器

本研究所使用到的實驗藥品如表 2-1 所示。

表 2-1 實驗藥品

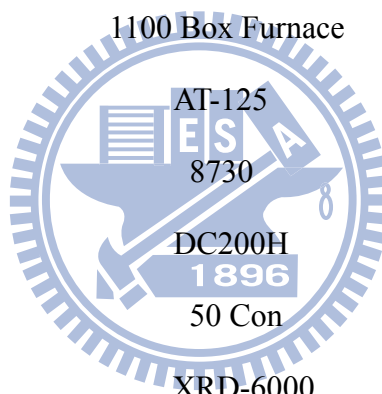
藥品名稱	純度/規格	廠牌
Titanium(IV) isopropoxide	97%	Sigma-Aldrich
Terpineol	95%	Showa
Ethyl cellulose		Fluka
Cetyltrimethylammonium bromide	99%	Sigma
Pluronic F-127		Sigma
Acetic acid glacial		Scharlau
Nitric acid		Scharlau
Alcohol		Echo Chemical
Titanium(IV) chloride		Showa
FTO	30Ω/□	Sinonar
N719		Solarnoix
ITO	10Ω/□	激光科技
4-tert-Butylpyridine	99%	Fluka
Lithium iodide	99%	Sigma-Aldrich
Guanidinium thiocyanate	99%	Sigma-Aldrich
Iodine	99%	Sigma-Aldrich
Butylmethylimidazolium iodide	99%	Merck
Acetonitrile	99%	Sigma-Aldrich
Valeronitrile	99%	Sigma-Aldrich
P25		Degussa



本研究所使用到的實驗儀器如表 2-2 所示。

表 2-2 實驗儀器

儀器名稱	規格	廠牌
旋轉塗佈儀	PM490	SWIENCO
精密電子分析天平	CPA225D	Sartorius
電子天平	BL60S	Sartorius
真空減壓濃縮機	SB-1000	EYELA
馬達濃縮機	V-700	BUCHI
網印機	WE-250F	Weger
烘箱	D045	DENG YNG
高溫爐	1100 Box Furnace	LINDBERG Blue M
水熱罐	AT-125	造奕
超高速離心機	8730	KUBOTA
超音波震盪器	DC200H	DELTA
紫外線/可見光分光光度計	1896	Cary
X 光粉末繞射儀	50 Con	Shimadzu
場發射掃描式電子顯微鏡	XRD-6000	JEOL
IPCE system	JSM-7401F	Home build
AM 1.5 光源		
Photo-current/voltage Transient System	XEK-502S	San-Ei Electric
分光光譜儀		
	V-570	Jasco



2-2 奈米粒及奈米棒之製備

2-2-1 二氧化鈦奈米粒之製備方法

在本論文中所使用到的二氧化鈦奈米粒之製備方法可分為三部分：⁸⁰

a. 溶膠-凝膠(Sol-gel)反應

取61.5 mL的四異丙基鈦酸鹽(Titanium(IV) isopropoxide, TTIP)與11 mL的醋酸混合，在室溫下攪拌15分鐘。接著將此透明混合物慢慢加到290 mL的去離子水中，攪拌1小時使之分散，待均勻分散後，加入4 mL硝酸，並將溶液升溫至80°C，攪拌30分鐘，便可得到半透明的溶液(圖2-1)。

b. 水熱(Hydrothermal)反應

將利用 Sol-gel 法所做出來的半透明溶液倒入鐵氟龍水熱內杯中，再將水熱內杯置入高壓反應容器內鎖緊，放入烤箱中，持溫 200°C 反應 12 小時。

c. 製備成網印漿料(Preparation of screen-printing pastes)

由於在本論文中，皆是利用網版印刷的技術製備 TiO₂ 陽極，因此必須將水相的 TiO₂ 水溶液轉換為可利於網印的油性漿料。首先，將水熱過後的溶液加入乙醇攪拌，約一小時後，利用離心機離心三次，將多餘的酸去除乾淨後，再加入乙醇、乙基纖維素、松油醇攪拌之後將乙醇抽乾，TiO₂ 網印漿料即完成。

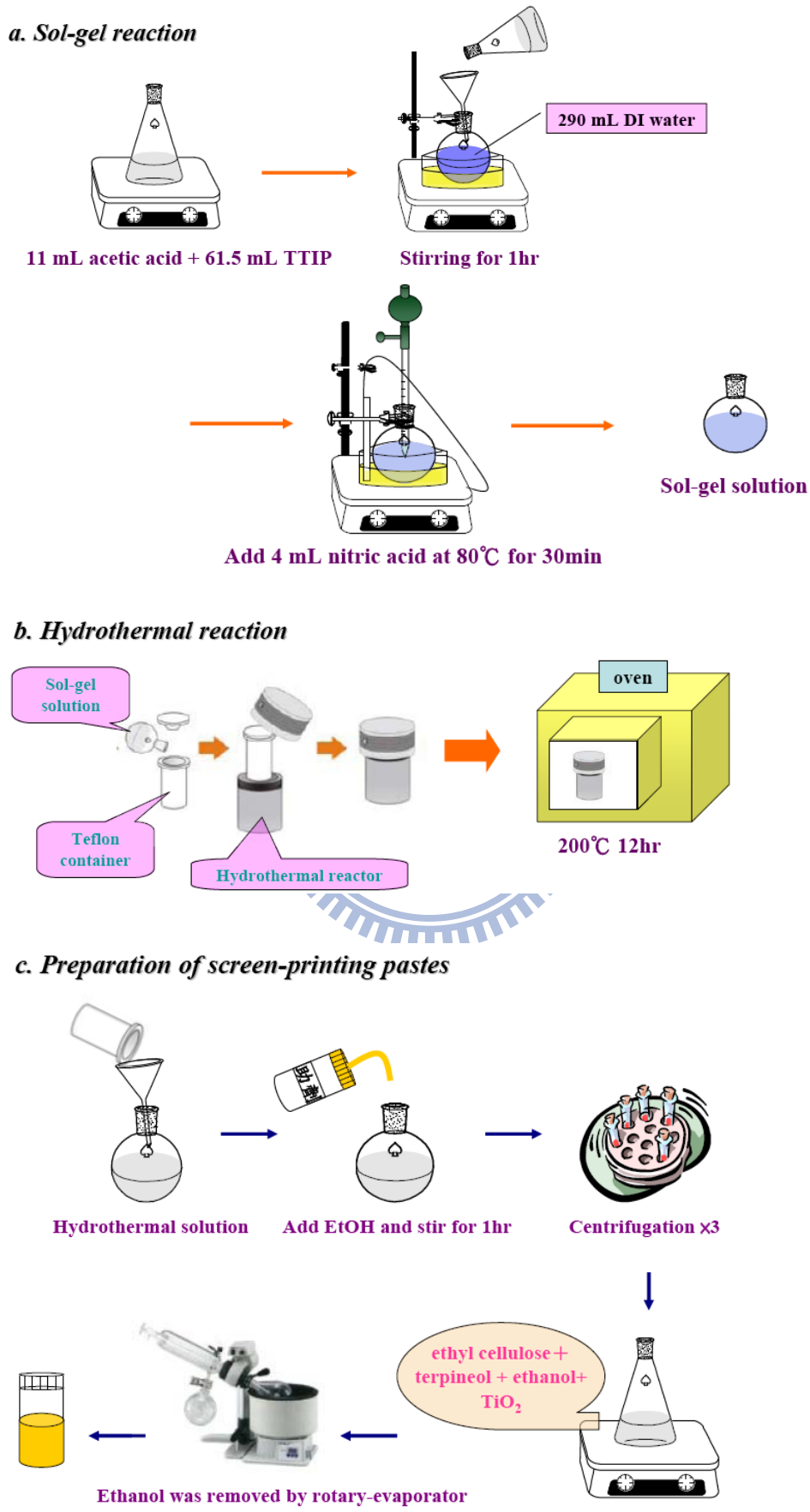


圖 2-1 二氧化鈦奈米粒之製備流程圖

2-2-2 散射層之製備方法

在本論文中所使用的散射層，皆是利用市售二氧化鈦粉體(如表 2-3)做成的網印漿料，首先，將 6 g 的粉體與 1 mL 的醋酸混合，攪拌三分鐘後，再加入 5 mL 的去離子水，再攪拌三分鐘使之均勻混合後，加入 15 mL 乙醇、20 g 松油醇以及 30 g 乙基纖維素後，攪拌 12 個小時使之均勻分散，即完成散射層漿料。⁸¹

表 2-3 本論文中使用的市售二氧化鈦粉體之粒子大小及晶型

<i>TiO₂ powder</i>	P25	ST41	600nm
<i>Size</i>	25 nm	154 nm	600 nm
<i>Type of crystal</i>	70 % anatase and 30 % rutile	anatase	rutile

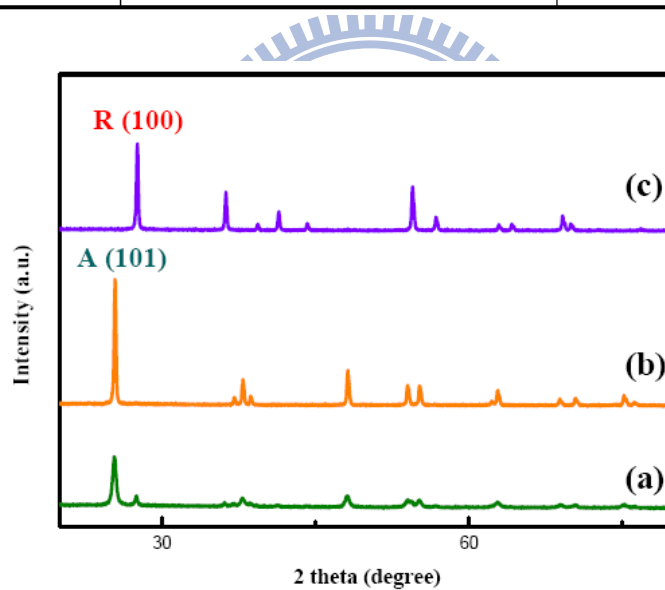


圖 2-2 三種市售二氧化鈦粉體之 XRD 繞射圖譜

(a) P25 (b) ST41 (c) 600nm

(A= anatase ; R= rutile)

2-2-3 二氧化鈦奈米棒之製備方法

先將CTAB在33°C下溶於去離子水(0.05M)中，待溶解後將5 g F127加入上述溶液裡，等到溶液變透明澄清後，再加入10 mL EDA催化劑以及0.22M的TTIP (titanium isopropoxide)；此時，由於TTIP水解會產生大量白色沉澱而使溶液呈現白色。接著將此溶液轉移到水熱罐中，在160°C反應12小時後即可生成出二氧化鈦奈米棒；⁷⁵其製備流程圖如圖2-3所示，而之後製配成網印漿料的步驟同圖2-1 (c) 所示。

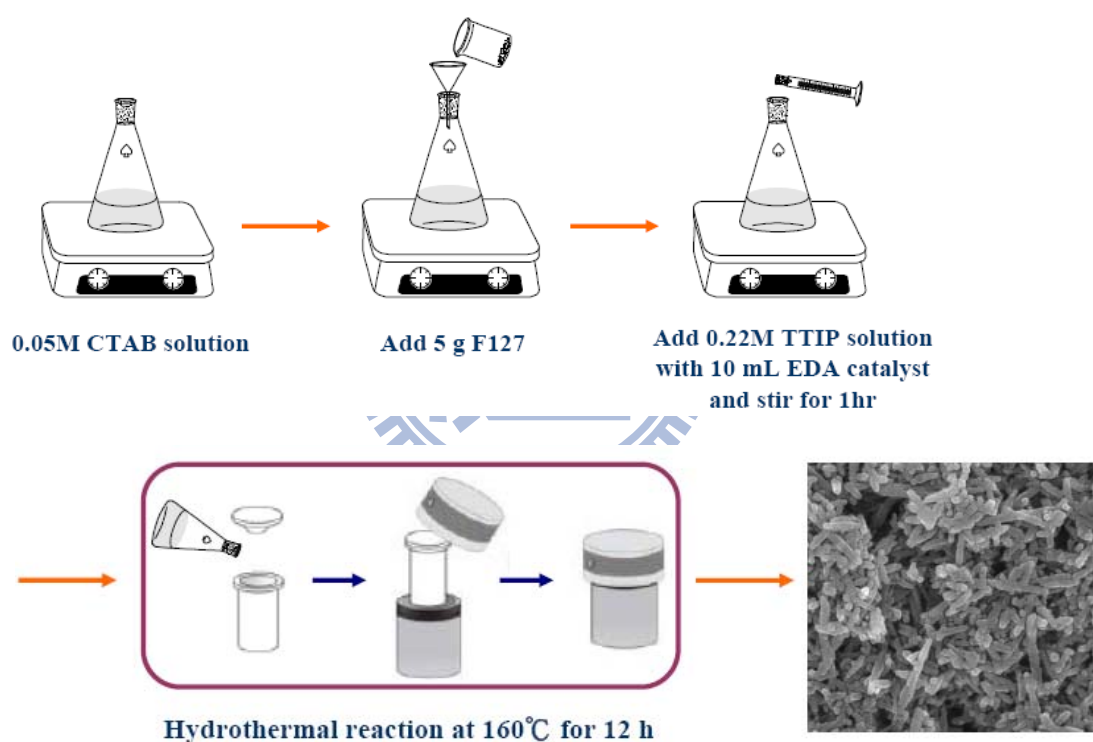


圖 2-3 二氧化鈦奈米棒之製備流程圖

2-3 陰極與電解液之製備

2-3-1 陰極之製備方法

取2 mg的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶在1 mL的異丙醇溶液中，再利用旋轉塗佈儀將之塗佈在乾淨的ITO導電玻璃上，轉速設定為2000轉。塗佈完後將ITO電極置於烤箱中以高溫 400°C 烤15分鐘，待其降溫後再重複塗佈燒烤一次(共塗佈2次)，如圖2-4所示。如此所製作出來的透明電極可作為DSSC之對電極。

2-3-2 電解液之配方

在本論文中，組裝 DSSC 元件所使用之電解液的組成配方⁸²為 0.05M LiI，1M BMII，0.03M I_2 (Iodine)，0.1M GuNCS，0.5M 4-TBP，利用 acetonitrile 與 valeronitrile 以體積比 85:15 的比例混合而成。

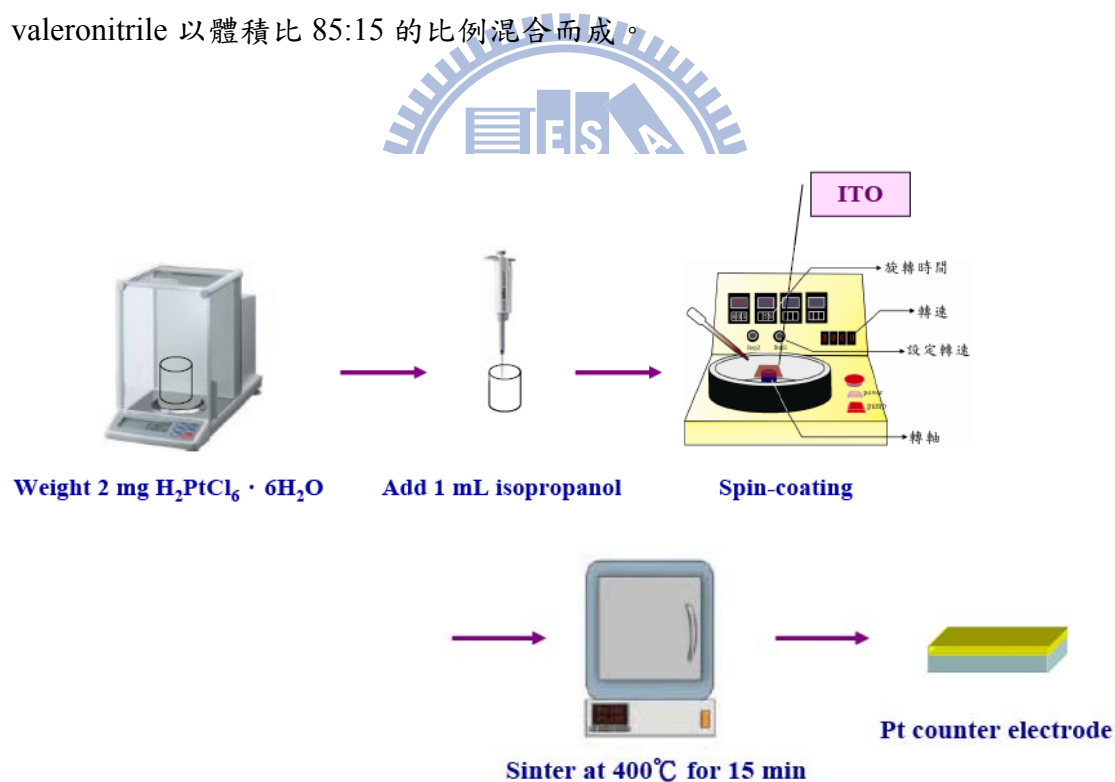


圖 2-4 DSSC 中 Pt 對電極之製備流程圖

2-4 多孔性二氧化鈦電極之製備

在製作工作電極之前，必須將 FTO 玻璃清洗乾淨，其清洗步驟如下：(1)將 FTO 放入清潔劑與去離子水(1 mL：100 mL)中，用超音波震盪器清洗 15 分鐘；(2)將溶液換為乾淨的去離子水，再震盪 15 分鐘；(3)最後用乙醇清洗 15 分鐘後，放入高溫爐以 400°C 燒掉有機物質；(4)並利用 UV/O₃ 照射後，即完成玻璃的清潔動作。

2-4-1 TiCl₄ 前處理

為了防止電解液與 FTO 表面直接接觸，我們將乾淨的 FTO 玻璃浸泡在 40 mM TiCl₄ 溶液中，放入高溫爐持溫 70°C，30 分鐘後拿出並用去離子水清洗，再用高溫 450°C 烤 30 分鐘(圖 2-5)，即完成前處理之步驟。

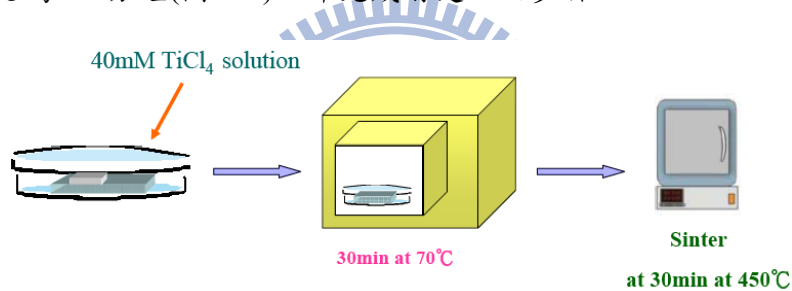


圖 2-5 TiCl₄ 前處理流程圖

2-4-2 Underlayer 前處理

此為另一種前處理的作法，首先將 1 mL TTIP、0.7 g 乙基纖維素以及 16 g 松油醇在 50°C 下混合均勻後，利用旋轉塗佈的方式讓此黃色液體均勻的塗佈在清洗乾淨的 FTO 表面，再將其放入高溫爐中 450°C 持溫半小時(如圖 2-6 所示)，即完成 underlayer 處理。

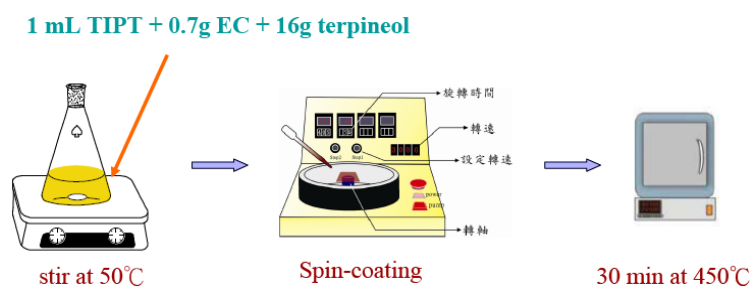


圖 2-6 Underlayer 前處理流程圖

2-4-3 工作電極製作方法

當前處理完成後，便可將多孔性二氧化鈦薄膜印到 FTO 玻璃上。如圖 2-7 所示，我們利用網版印刷技術將網印漿料(如 2-2 節所述)均勻的塗佈在 FTO 上，並且每塗佈一層後就要放入高溫爐中持溫 125°C 6 分鐘，等到 TiO₂ 薄膜到達想要的厚度時，便可將此電極放入高溫爐，以每分鐘 5°C 的升溫梯度燒結，直到升溫達 500°C 後持溫半小時，再冷卻至 100°C，即可將試片取出浸泡染料(N719 須浸泡 20 至 24 小時)，待 TiO₂ 工作電極皆吸附滿染料後，即可進行 DSSC 元件的封裝與元件光電轉換效率的量測工作。

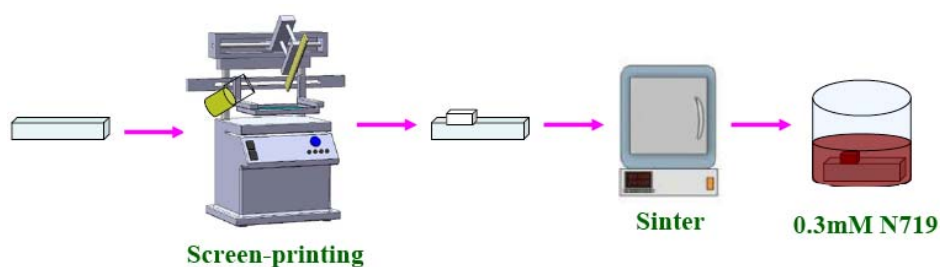


圖 2-7 陽極製備流程圖

2-5 染料敏化太陽能電池組裝與測試

2-5-1 電池之組裝

小心的將浸泡在染料中的 TiO_2 電極夾出，並用助劑清洗乾淨，吹乾後在電極背面貼上 mask，再翻至正面將 spacer 放置在電極上，蓋上鍍有催化劑 Pt 的對電極，用長尾夾夾住一邊後，用小夾子夾一些電解液，利用毛細現象將電解液灌入兩電極間。在此要注意電解液灌入時是否有小氣泡存在，若有，則需反覆壓夾兩片電極，把氣泡趕出，再用另一個長尾夾夾緊，並利用吹風機的熱風使 spacer 產生黏性，防止電解液露出後，即完成簡易封裝(圖 2-8)。

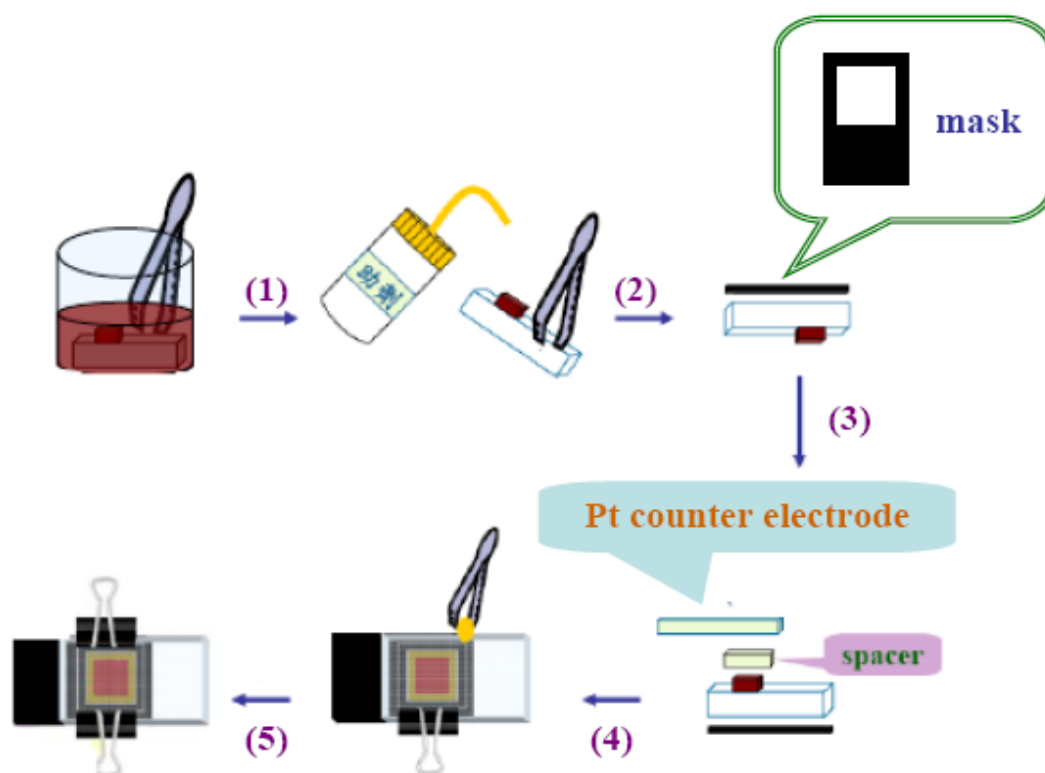
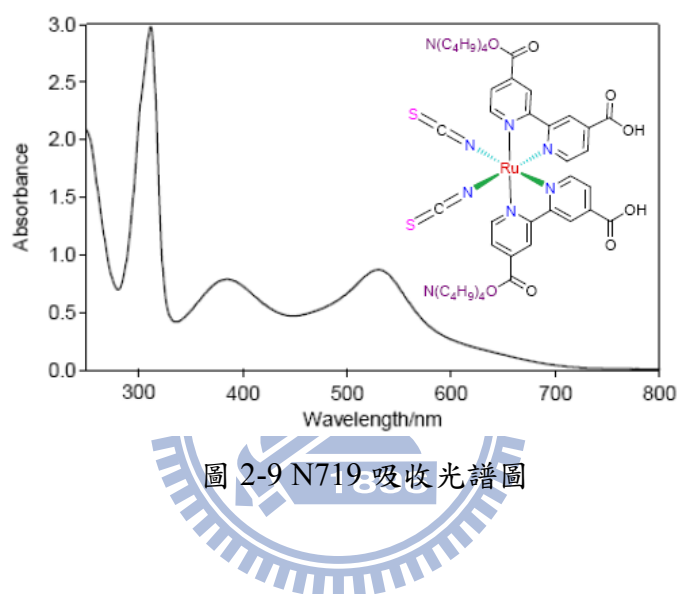


圖 2-8 電池組裝之步驟

- (1)將工作電極從染料中夾出後用助劑清洗乾淨
- (2)在工作電極背面貼上 mask
- (3)翻至工作電極正面將 spacer 放置好後再蓋上 Pt 對電極
- (4)注入電解液 (5)夾上長尾夾後即完成封裝步驟

2-5-2 染料吸附量測試

在此我們是將薄膜浸泡在相同濃度的染料(N719)中，泡滿二十個小時後，將薄膜夾出，用無水酒精清洗乾淨後，置入 0.1 M NaOH 水溶液中，使染料從二氧化鈦薄膜中脫附後，再利用 UV-VIS spectroscopy 測量此水溶液，將得到的吸收值(如圖 2-9 所示)代入 $A = \epsilon bc$ (此處 ϵ 為 $13613 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)公式中，即可求出染料所吸附在二氧化鈦上的莫耳數。



2-5-3 電池之測試

A. I-V 曲線

元件I-V曲線的量測如圖2-10所示。光源是使用AM1.5模擬太陽光譜儀（為陽光透過大氣層後，與地表呈48.2°時的光強度，如圖1-12所示），並利用Source meter (Keithley 2400)作為量測電壓與電流的工具。首先，將封裝好的DSSC電池放置在光源下，並用鱷魚夾連接電池與Source meter的正負極，裝置好後從程式中按下Start鍵，電腦即會自動調控可變電阻，將可變電阻的阻值從無限大變到零，而在不同電阻下所得到的電流會經由Source meter讀取，而在電腦程式中描繪出I-V曲線，此時可得到開路電壓、短路電流、及Fill Factor，套入公式後便可以求出其光電轉換效率。

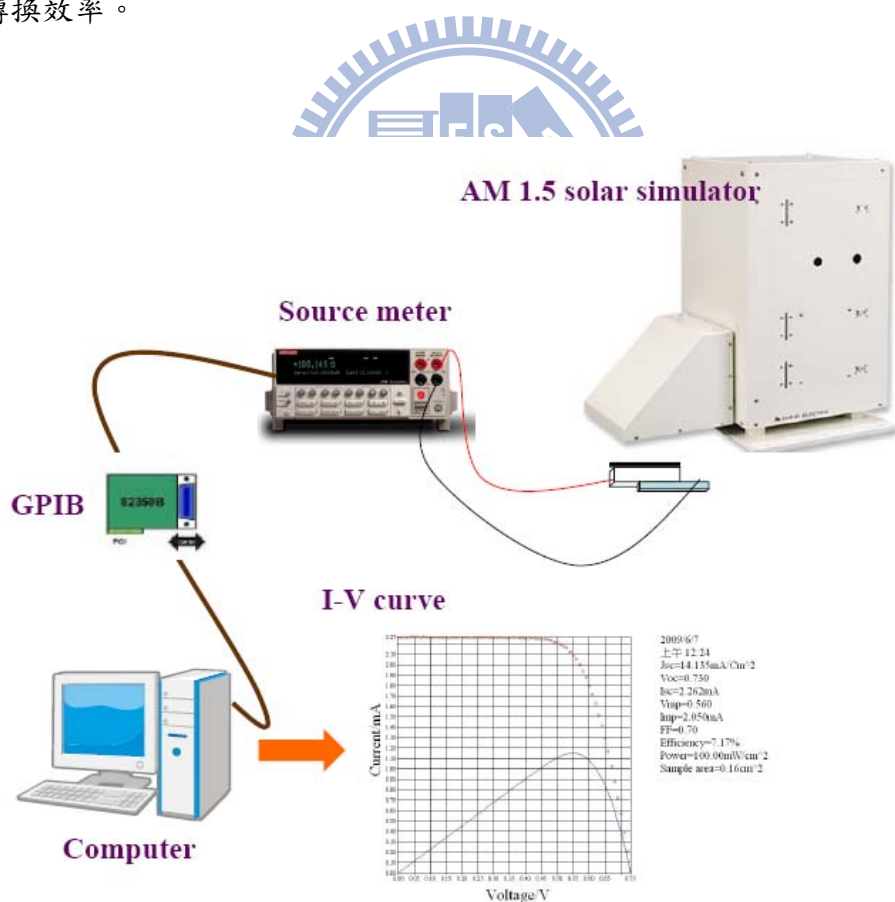


圖 2-10 量測太陽能電池光電轉換效率之各組件示意圖

B. IPCE光譜

本套系統的光源是使用150W氙燈(PTI, Model: LPS220), 如圖2-11所示, 在測量之前, 必須先開冷卻水以防止氙燈過熱, 待熱機30分鐘後, 即可進行量測。首先, 將封裝好的DSSC電池放置在平台上並利用鱷魚夾將電池的兩極與Source meter連接起來, 藉由電腦程式使電腦控制式單光儀(Dongwoo, Model: DM150i)將氙燈的白光源分成實驗所需的單色光源, 然後再經由Shutter控制光出來的間隔時間, 光再藉由透鏡組聚焦之後經由反射鏡將單色光源投射在電池的有效面積上, 此時, 電腦便可計率在不同波長下DSSC電池所產生出的電流值, 測量完畢後, 依上述步驟量測標準電池(THORLABS, Model: LB1723-A)的IPCE值, 並將DSSC以及標準電池的IPCE值帶入公式中, 便可得到實際的IPCE光譜。

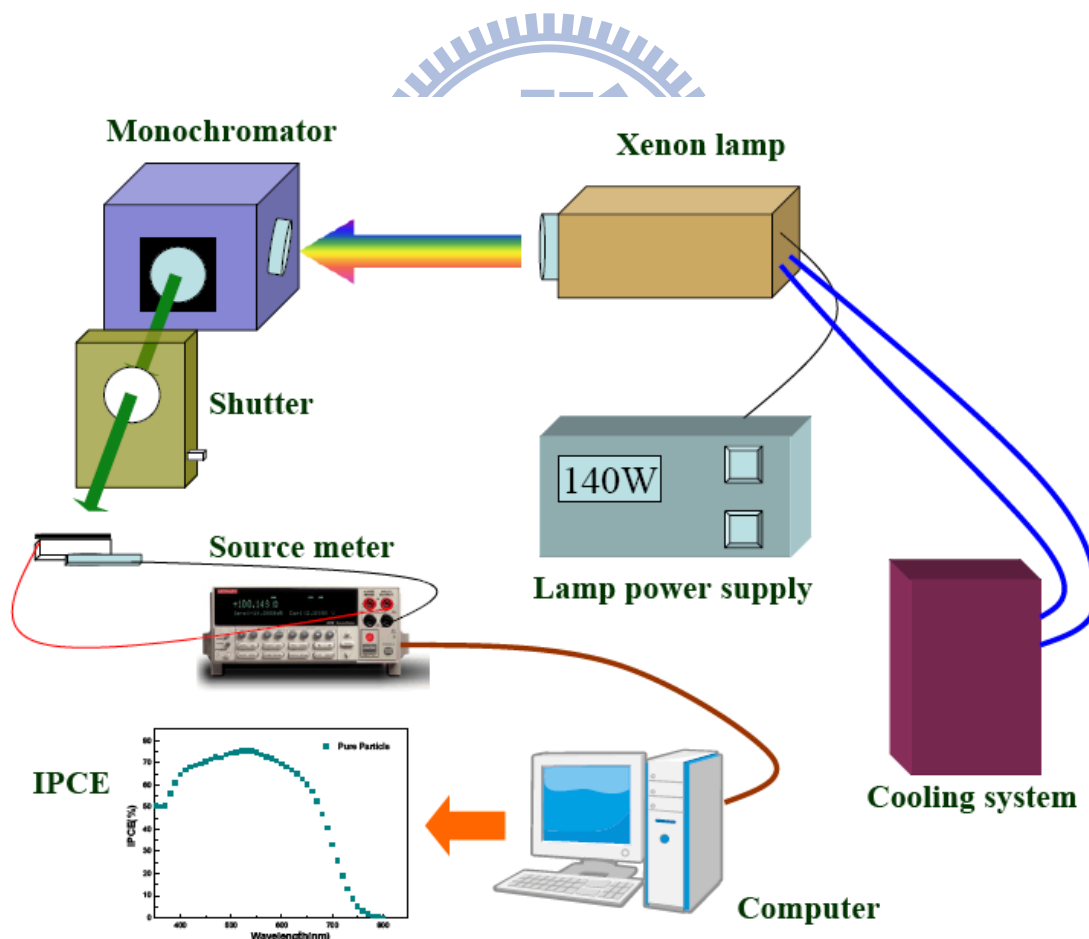
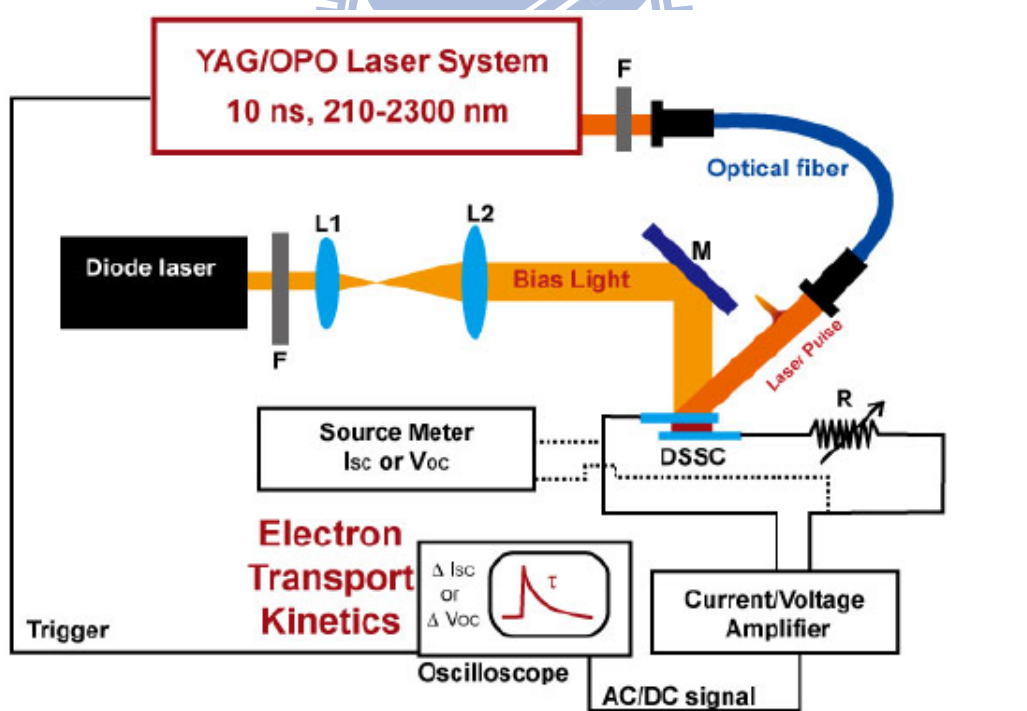


圖 2-11 量測太陽能電池之 IPCE 示意圖

C. 瞬態光電流/電壓量測

圖2-12是本實驗室用來量測電池中電子的diffusion coefficient (D)及lifetime (τ)的系統裝置示意圖。本套系統是使用Diode laser做為bias light (for N719, $\lambda=532\text{nm}$)，以ns Nd-YAG/OPO laser系統做為pulsed probe light (532nm)，並藉由不同ND filter來改變bias light照射在電池上的強度。將電池以圖2-10的裝置架設對光好後，先利用Source meter測量在五個不同bias light強度下的 V_{oc} 及 J_{sc} ，並記錄下來。要注意的是，當測量 V_{oc} 時，要使用一無限大電阻($R \rightarrow \infty$)，而當測量 J_{sc} 時，要把此電阻拿掉($R \rightarrow 0$)，使其成為短路狀態，才開始測量。當記錄完成時，即可開始量測 V_{oc} decay及 J_{sc} decay曲線，並將取出來的數據利用適當的動力學模型來擬合，再進一步的分析就能分別得到在不同bias light強度下的 τ (from V_{oc} decay)及D (from J_{sc} decay)。這一部分的實驗結果與數據分析由本實驗室駱立揚博士協助完成。



F: ND filter, L: lens, M: mirror, R: tunable resistance, DSSC: dye-sensitized solar cell

圖 2-12 量測太陽能電池瞬態光電流/電壓之雷射光電系統示意圖

第三章 結果與討論

3-1 特性鑑定

X 射線繞射是測定晶體結構與結晶度的基本方法。圖 3-1 為奈米棒及奈米粒分別經過 120°C 和 450°C 處理後所製得樣品的 XRD 繞射圖譜，結果顯示出無論是奈米棒或奈米粒，經過 450°C 燒結後所獲得的結晶度較好，銳鈦礦(Anatase)的繞射峰強度變強，但從圖 3-1 中的(c)及(d)可看到，在 $2\theta=27.5^\circ$ 左右的角度上有一明顯的 peak，此為金紅石(Rutile)相的繞射峰，這表示我們利用此種 Sol-gel 法所做出的奈米粒中，同時包含了 Anatase 及 Rutile 相，此結果與之前文獻發表的相同；⁸³⁻⁸⁵ 反之，在奈米棒的圖譜上，看不到 Rutile 的繞射峰，這是因為奈米棒在生長的過程中，有界面活性劑調控，使之往 Anatase 相的 c 軸生長，所以可以得到純的 Anatase 相 TiO₂，晶相會影響電子傳輸特性，Rutile 相的 D 值比 Anatase 相的小，⁸⁶ 因此，使用在 DSSC 中的二氧化鈦應避免 Rutile 相的存在。

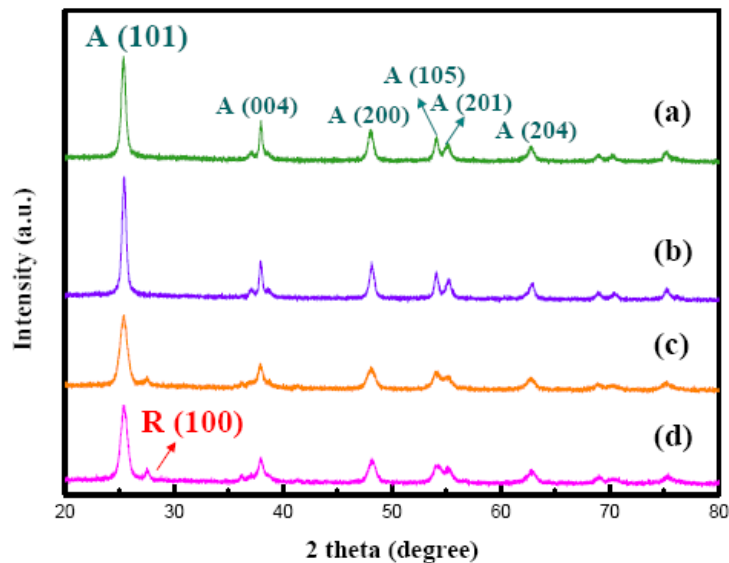


圖 3-1 奈米棒與奈米粒經不同溫度燒結後所得到的 XRD 繞射圖譜

- (a) 奈米棒在 120°C 下持溫 2 小時(A : anatase)
- (b) 奈米棒經 450°C 燒結 30 分鐘
- (c) 奈米粒在 120°C 下持溫 2 小時
- (d) 奈米粒經 450°C 燒結 30 分鐘(R : rutile)

3-2 影響二氧化鈦奈米棒生長的因素

在此章節中我們將探討鈦的前驅物、界面活性劑 CTAB 及共聚合物 F127 在鹼性環境下彼此間的作用。從實驗結果來看，當加入 0.05 M CTAB (不加入 F127) 時，會產生出少量短的奈米棒($l \sim 100$ nm)及一些大塊顆粒(如圖 3-2 A 所示)，且其大部分都聚集在一起；而當加入 F127 時，我們發現長出來的奈米棒較多，棒狀較為明顯，其長度(l)大約為 100-200nm，寬度(d)為 20-30nm，且彼此間的距離較大，較為分散(如圖 3-2 B 所示)。這是因為 F127 上的氧會和鈦上的 OH 基產生氫鍵，而包圍在氧化物的表面上，因此，在加入 F127 後，其會吸附在每根奈米棒的表面上，在燒結過程中，能夠使得奈米棒和奈米棒間較不易熔融在一起，這種結構除了可以增加比表面積、孔隙率之外，也可使奈米棒的一維傳遞更加有效。

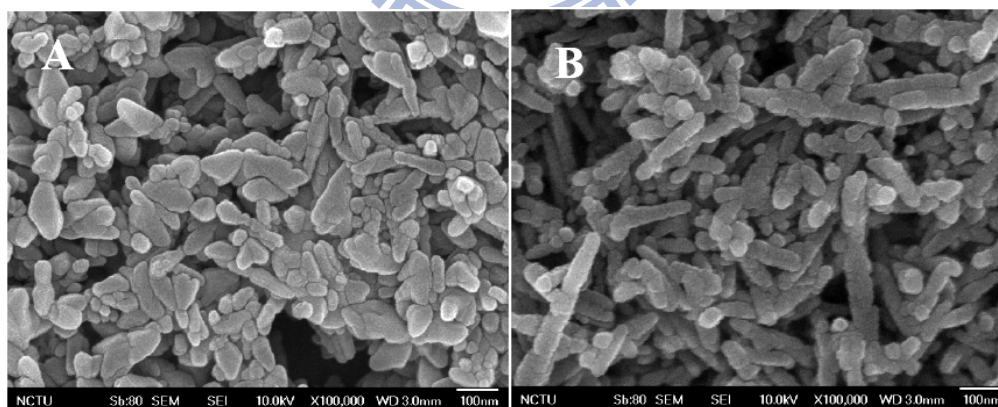


圖 3-2 未加入 F127 (A) 以及加入 F127(B)所形成產物的 SEM 圖

3-3 TiO₂ 奈米棒及 TiO₂ 奈米粒之比較

在此章節中，主要是利用前一小節所合成出的二氧化鈦奈米棒($l \sim 200$ nm, $d \sim 20$ nm) 作為染料敏化太陽能電池的陽極。大部分文獻報導都是利用 P25 做成的陽極和二氧化鈦奈米棒的陽極做比較，而在此論文中，我們利用溶膠-凝膠法所合成出的二氧化鈦奈米粒染敏電池來做為奈米棒染敏電池的對照組，以方便判斷奈米棒具有那些和傳統奈米粒不同的特性以及找出利用奈米棒取代奈米粒的優勢所在。

圖 3-3(a)是分別以奈米粒及奈米棒作為陽極的染敏電池之短路電流密度(J_{sc} / mA cm^{-2})和薄膜厚度($L/\mu\text{m}$)之關係圖，其所用之染料為 N719，從圖中可發現，當薄膜厚度在薄($L/\mu\text{m} < 14$)的時候，所測得之電流密度皆以 NP-DSSC 的較高，但隨著厚度增加，NP-DSSC 所產生的電流密度卻開始減少，而 NR-DSSC 所產生的電流密度依然持續增加，當 $L/\mu\text{m} > 20$ ，NR-DSSC 的電流密度甚至大於 NP-DSSC。圖 3-3(b)顯示出奈米粒及奈米棒電池之開路電壓隨著膜厚增加的變化趨勢，由圖中可看出，無論是奈米粒或奈米棒電池，其開路電壓皆隨著膜厚的增加而減少，但 NR-DSSC 在任一膜厚下的 V_{oc} 都還是遠高於 NP-DSSC，因此，當膜厚大於 $20 \mu\text{m}$ 以上時，奈米粒電池的光電轉換效率會大幅的高於奈米粒的光電轉換效率(圖 3-3(c))。

無論是奈米粒或奈米棒電池，當薄膜厚度增加時，其吸附在二氧化鈦上的染料分子會越多(如圖 3-3(d)所示)，因此，理論上所產生出來的電流密度應該會越大，但由圖 3-3(a)中卻發現奈米粒電池的電流密度在 $14 \mu\text{m}$ 膜厚到達最佳值後，其電流密度開始隨著厚度增加而減少。這是因為在二氧化鈦奈米粒陽極中，會產生大量晶界，而這些晶界會在二氧化鈦表面產生 trap states，將電子被 trapped，使得發生電子再結合的機率升高或是電子在此處重複發生 trapping/detrapping 行為，導致電流下降。當膜厚較薄時，電子所需經過的晶界較少，因此較容易傳遞到導電玻璃中，所以隨著膜厚增加，由於染料吸附量增加所產生出較多的電子可

以有效的傳遞出來。隨著膜厚增加到一定程度後，雖然染料吸附量增加，但同時晶界也增加，因此離導電玻璃較遠的電子需要經過較多的晶界，就更容易被 trap 住，而無法有效的傳遞出來(如圖 3-4 所示)，故產生出的電流密度會減少。

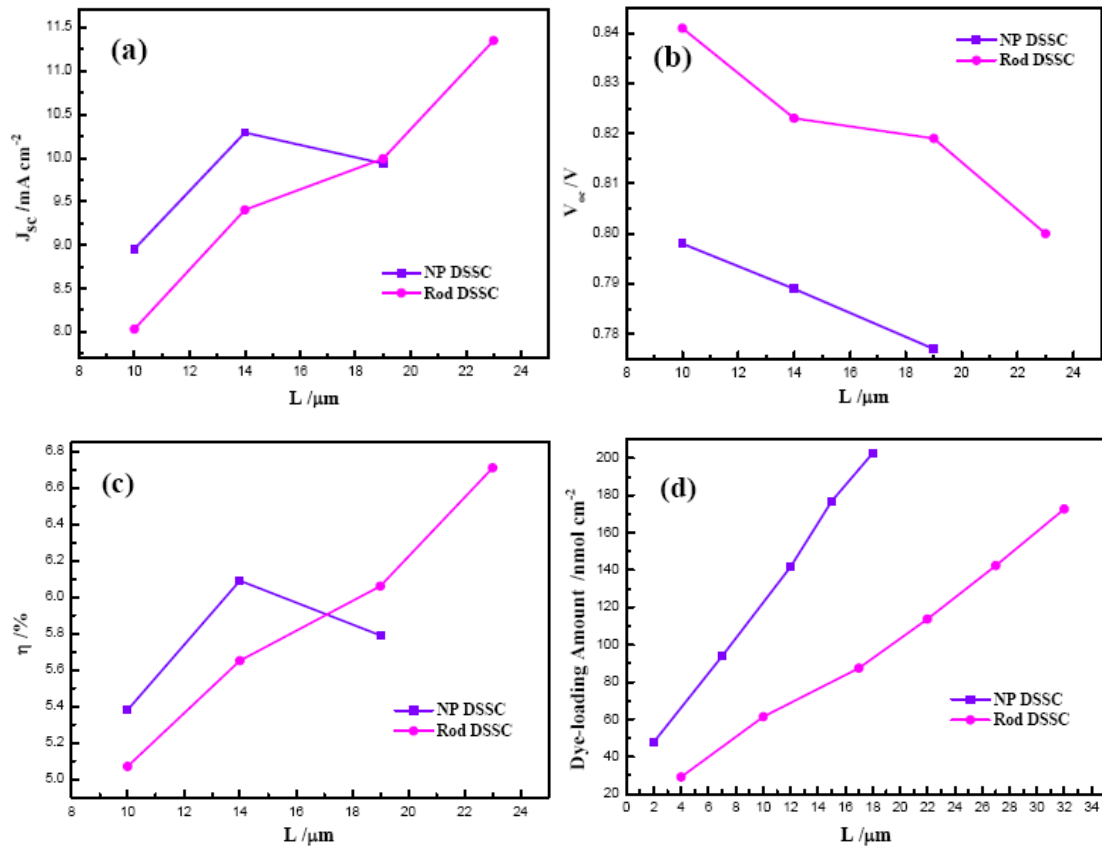


圖 3-3 NP DSSC 及 NR DSSC 膜厚與各種光電特性和染料吸附量之關係圖

(a)膜厚與電流密度之關係圖

(b)膜厚與開路電壓之關係圖

(c)膜厚與光電轉換效率之關係圖

(d)膜厚與染料吸附量之關係圖

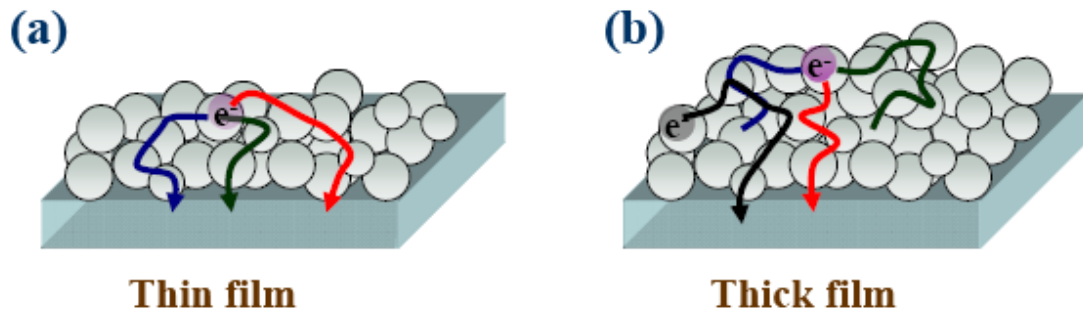


圖 3-4 電子在奈米粒薄膜中傳遞示意圖

- (a)當膜厚較薄時，電子所經過的晶界較少，雖然電子仍然不一定會走最短路徑到達導電玻璃上(藍、紅、綠線為可能的電子行走路徑)，但由於其產生的電子皆離導電玻璃較近，故傳遞出去的機率較大
- (b)當膜厚增加時，電子所需經過的晶界變多，有可能在傳遞的過程中電子就被 trap 住，或是發生再結合使電子消失(藍、綠線)。由於電子在薄膜中的行徑是無序的，導致上層電子因路徑變得更長(黑色線)導致傳遞出去的機率較小。

此外，在奈米粒薄膜中，由於其孔隙較小(圖 3-5)，因此當膜厚越厚時，電解液越不易滲入底層，導致有些氧化的染料無法被還原再生，而使電流下降。在此次實驗經驗中，會發現到，當奈米粒的薄膜厚度大於 $20\mu\text{m}$ 時，其薄膜會龜裂，脫離導電玻璃表面，我們推測是因為在燒結過程中，許多有機物質(例如乙基纖維素)或是溶劑(例如松油醇或水氣)會從薄膜中被燒掉，而若是薄膜的孔隙太小而又太厚時，大量的雜質從薄膜衝出就會造成裂縫，這些裂縫就會導致薄膜與 FTO 間的連結性變差，最終脫離 FTO 表面，因此，奈米粒薄膜無法作到 $20\mu\text{m}$ 以上。

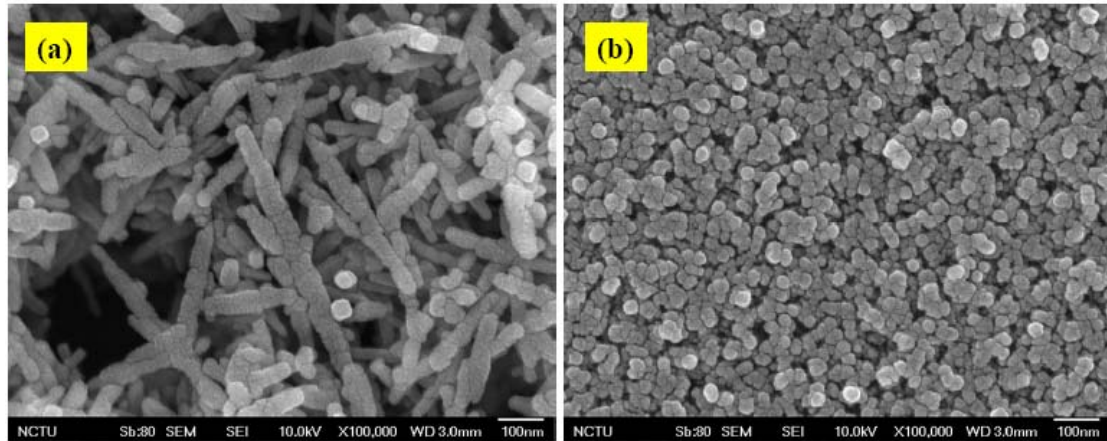


圖 3-5 TiO₂ NR (a)與 TiO₂ NP (b)薄膜之 SEM 圖

反觀奈米棒電池，雖然其比表面積不大，所吸附的染料不比奈米粒多，但隨著薄膜越厚時，其電流仍可持續增加。我們推測這可能是由兩個因素所導致：(1) 對材料本質而言，NR 薄膜所產生的晶界較少，^{74,87} 可以改善電子在傳遞過程中發生 trapping / detrapping 的機率，可有效的增加電子的擴散長度係數 (D_{eff}) 以及擴散距離。(2) 降低再結合反應的發生(在此為 TiO₂ 上的電子和 I_3^- 離子的再結合反應)，若要推論發生再結合反應的快慢，可以由暗電流的大小來判斷：當暗電流越大時，發生電子再結合反應越快，^{88,89} 這可從圖 3-6 中看出。當奈米棒和奈米粒膜厚為薄的時候($\sim 3 \mu m$)，兩者的暗電流在相同電壓下的大小相似，而到了厚的薄膜時($\sim 17 \mu m$)，雖然兩者的暗電流明顯的都比薄的時候來的多，但奈米粒的暗電流比奈米棒薄膜還大，此現象顯示出在奈米棒電池中，傳遞中的電子和 I_3^- 離子間的再結合反應較不嚴重，所以較不易發生漏電情況。而暗電流的大小和 V_{oc} 有關，暗電流越小，則 V_{oc} 越大，從圖 3-7 看來，奈米粒和奈米棒薄膜越厚時，其暗電流會越來越大，所以其 V_{oc} 也會隨之下降(如圖 3-3 b 所示)，但由於奈米棒電池中的電子再結合較不嚴重，因此其 V_{oc} 也明顯的較奈米粒電池高。

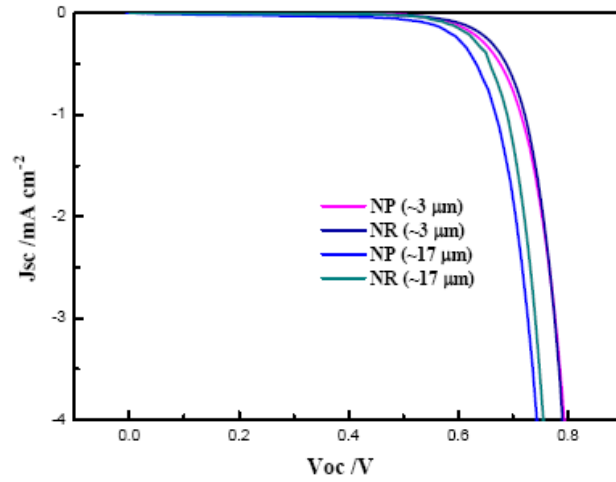


圖 3-6 NP-DSSC 及 NR-DSSC 分別在 3 μm 與 17 μm 時的暗電流

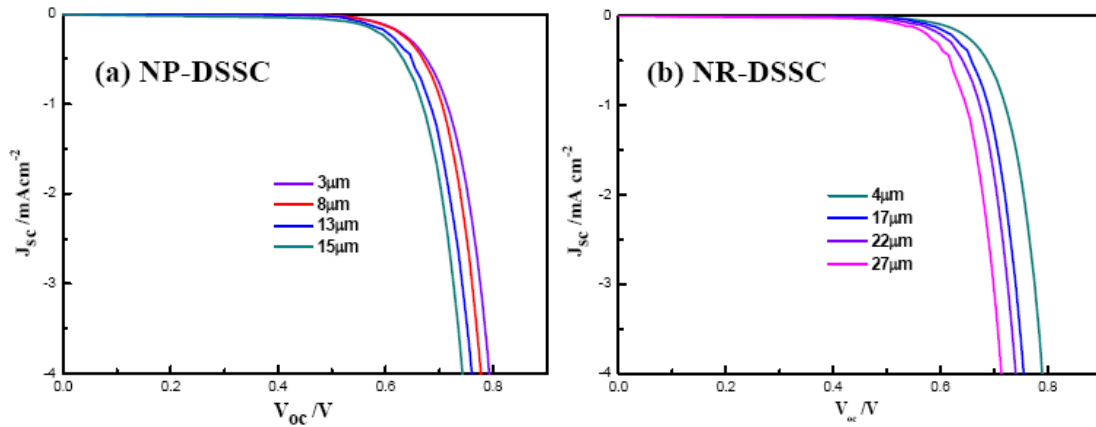


圖 3-7 NP-DSSC (a)及 NR-DSSC (b)分別在四種不同厚度下的暗電流

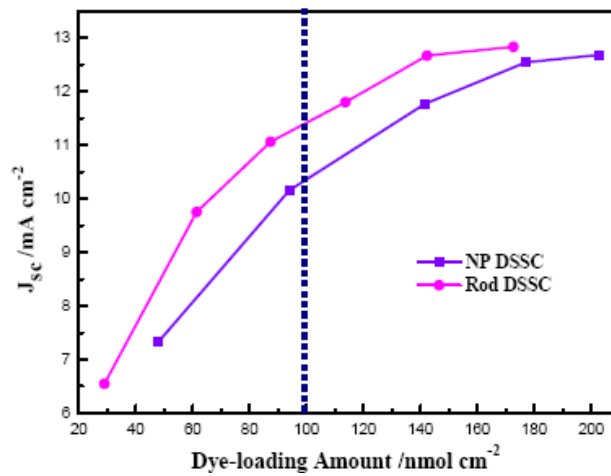


圖 3-8 NP-DSSC 與 NR-DSSC 之染料吸附量與電流密度關係圖

藍色虛線表示在相同吸附量下(100 nmol cm^{-2})兩種電池之電流密度比較

奈米棒薄膜除了較少晶界外，其還具備了一維傳遞的功能，可以從圖 3-8 中看出。圖 3-8 為染料吸附量和電池產生出的光電流密度之關係圖。當奈米棒和奈米粒在相同染料吸附量時，奈米棒較能有效的將染料被激發後傳到二氧化鈦導帶中的電子傳遞到電極上，因此所測到的電流密度較奈米粒大。此項特性同時也可以從瞬態光電流與電壓量測的結果中得到證實(圖 3-9)。從圖中可發現，NR-DSSC 的 D 值高於 NP-DSSC 的 D 值，表示 NR 的電子傳遞性質較 NP 來的好，這是因為奈米粒(粒徑大小~25 nm)在熱處理過程中，為了減少不穩定的表面能，會互相連結熔融在一起，而產生許多晶界，不利於電子的傳遞；反之，奈米棒在一開始合成的時候，在水熱過程中晶體就朝著單一晶向生長，雖然在製作成薄膜後，仍須經過燒結步驟使之和導電玻璃有良好的連結，但其和奈米粒薄膜相比，所產生的晶界較少(圖 3-10)，因此電子可以在薄膜中行走較遠的距離，D 值較大。此外，由於 NR 晶界較少，產生的 trap state 少，使得電子較不易和 I_3^- 離子發生再結合反應，也減少了其在二氧化鈦導帶上 trapping/detrapping 發生的機率，因此電子在 NR 上其 lifetime 遠較其在 NP 上的 lifetime 大(圖 3-9)，故整體 V_{oc} 較高，這也和暗電流測試的結果(圖 3-6)一致。

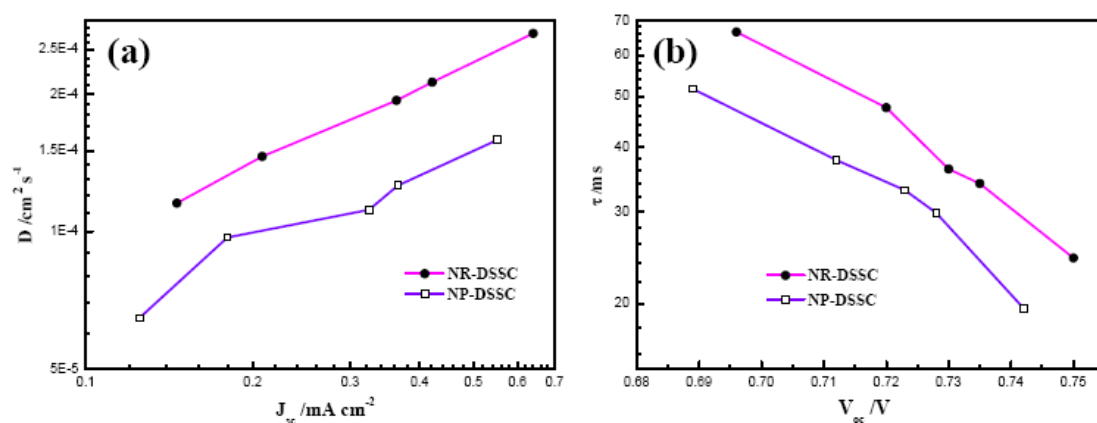


圖 3-9 奈米棒及奈米粒電池之電子擴散常數 D (a)與電子半生期 τ (b)之比較圖

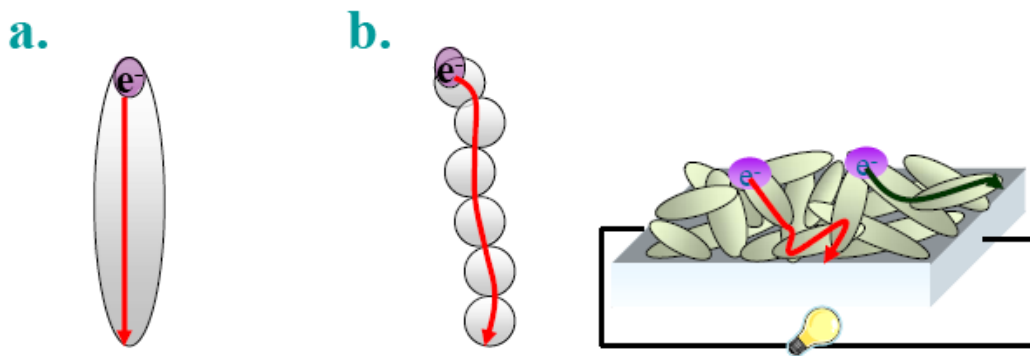


圖 3-10 電子在奈米棒(a)及奈米粒(b)中傳遞情形示意圖

(a)因每根奈米棒皆為單晶，電子在其中擴散速度較快，故電子可以傳遞較遠的距離

(b)奈米粒較小，若要擴散到較遠距離必須要靠許多奈米粒的連結，但這些連結會產生許多晶界，不利於電子擴散，因此電子不易傳遞較遠的距離

除此之外，奈米棒薄膜的孔隙度較大(圖 3-5)，有利於電解液的滲透與離子的擴散，使得氧化的染料可以較快的被還原，因此當薄膜變厚時，也較不會有電解液滲透不到底層的困擾。雖然奈米棒電池具有一維傳導、surface state 少、孔隙率大等優勢，但是它的缺點在於染料吸附量較少(圖 3-3 d)，若是可以增加其染料吸附量，則這些電子可以經由一維傳導快速的傳到導電玻璃中，就可以大幅提升奈米棒電池的光電轉換效率。因此，在下一小節中，我們將會討論到如何增加其染料吸附量或是增加其輸出的電流密度，以得到最佳化的光電轉換效率的方法與結果。

3-4 最佳化 TiO₂ NR-DSSC 光電轉換效率的測試

在前一小節中提到，奈米棒具有一維傳遞、大孔隙率的優點，但由於其染料吸附量太少，使其在薄的膜厚下，無法得到和奈米粒一樣的電流密度，導致其效率較低，因此，在這一小節中，我們分別調控散射層、TiCl₄後處理以及FTO與二氧化鈦薄膜間界面層(Interfacial layer)部分，來看它們對奈米棒染敏電池的效率會產生何種影響。

3-4-1 散射層 (Scattering Layer)

已有許多文獻針對奈米粒太陽能電池的部分做散射層的分析，⁸⁴⁻⁸⁶ 散射層主要是由大的奈米粒(粒徑大小~400 nm)所組成，其在DSSC中的結構如圖3-11所示。在一般的奈米粒電池中，為了要增加染料吸附量，因此主動層(active layer)中的二氧化鈦粒子大小約為25 nm，而由此種大小粒子所組成的薄膜為透明的，因為可見光無法與此大小的粒子產生作用，因此光在照射到薄膜上時，絕大部分會穿透出去(圖3-12)。為了使入射光能夠充分的被吸收，我們通常在主動層後面多加一層散射層，將第一時間未被吸收而穿透過主動層的光反射/散射回去，以增加這些光子被染料吸收的機率。在此小節中，我們將探討奈米棒本身是否就具備了散射效應，以及不同散射層對奈米棒電池的影響。

圖3-13為奈米棒及奈米粒在兩種厚度下的穿透圖，從圖中可看出，奈米粒薄膜約在4 μm時，其穿透率和空白的FTO穿透率差不多，表示在此厚度下大部分的光可以穿透薄膜，而當其厚度加到約8 μm時，穿透率只下降了約3-4%，由此可知，在奈米粒薄膜中，增加厚度並不會使其散射效果大幅增加。而在奈米棒薄膜方面，3 μm時的穿透度比奈米粒薄膜大幅減少，尤其在400 nm~700 nm間的效應特別明顯，因此當薄膜厚度增加到8 μm時，此波長範圍之散射效果更為明顯。

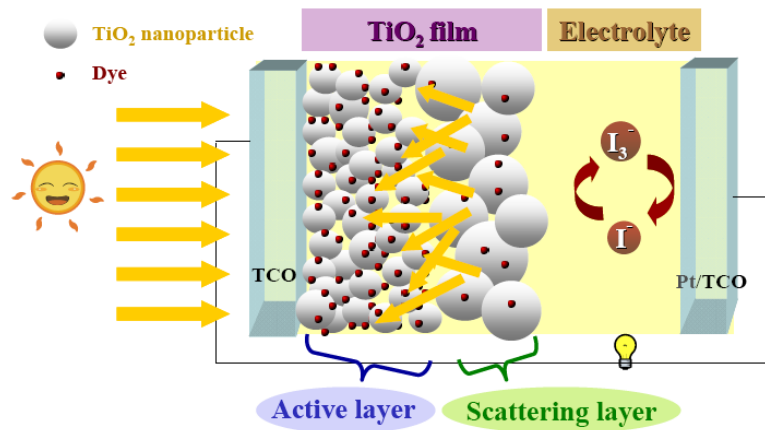


圖 3-11 加入散射層後的結構示意圖

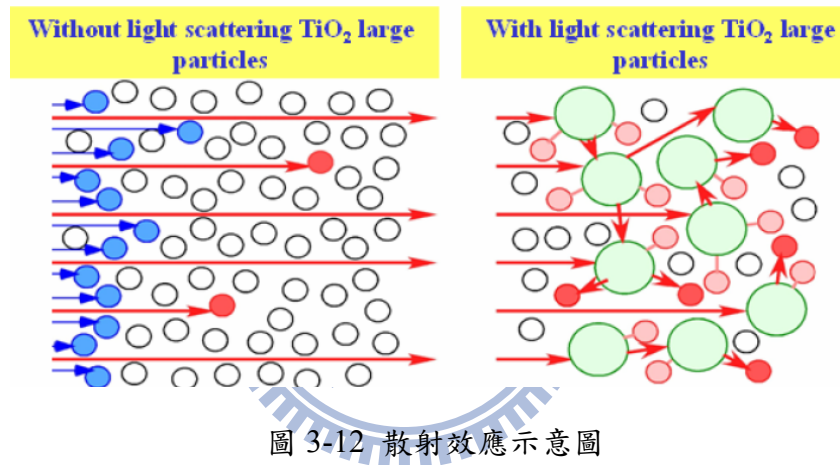


圖 3-12 散射效應示意圖

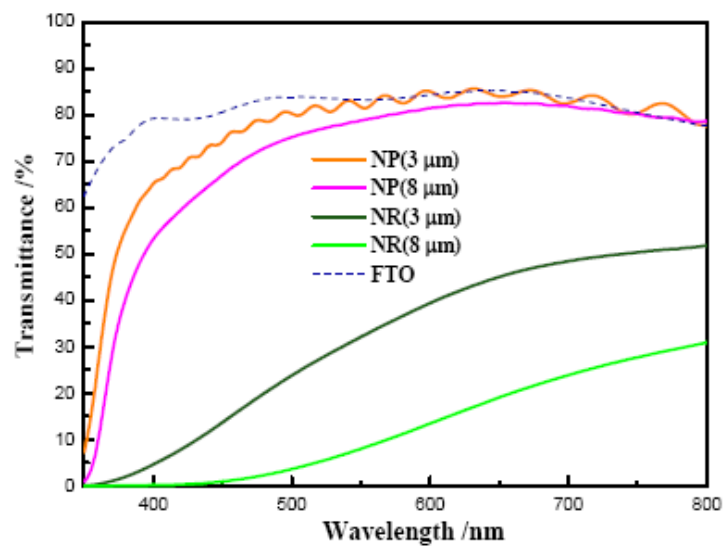


圖 3-13 NP 及 NR 薄膜在不同厚度下的穿透圖

雖然圖 3-13 說明了奈米棒薄膜本身具有優秀的散射效應，但並不代表此效應對電池效率一定會有幫助。圖 3-14 為 NP 與 NR 薄膜在有吸附染料和未吸附染料狀況下的穿透圖以及其 LHE (light harvesting efficiency, $LHE = 1 - 10^{-A}$, 其中 A 為吸收度)值，從圖中可發現，當兩種材料的薄膜吸附染料之後，其穿透度都會下降，且 NR 的穿透率仍然小於 NP，但是 NP 的 LHE 值卻明顯的大於 NR。這是因為 NR 的染料吸附量遠小於 NP (如表 3-1 所示)，而且從穿透圖中可知，NR 薄膜主要的散射效應在可見光波段，所以即使 NR 薄膜本身就具有散射效應，但如果沒有足夠的染料可以吸收光子的話，其 LHE 值就會較 NP 小。圖 3-15 為 NP 與 NR 在膜厚為 8 μm 時的 IPCE 以及 LHE 光譜。在 1-2-3 節中，我們有提到過 IPCE (λ) 可以分解為 LHE (λ)、 Φ_{inj} 及 η_c 三部分，而在此的測試中，我們所使用的染料皆為 N719，因此可以假設 NP 與 NR 的 Φ_{inj} 近似；在 η_c 方面，我們在 3-3 節的瞬態光電流/光電壓量測以及厚度測試中可證實，NR 的 η_c 大於 NP 的 η_c ，但是由於 NR 的 LHE 遠小於 NP，因此 NP 整體的 IPCE 還是大於 NR。

由上可知，NR 的散射效果僅限於可見光範圍，對於整體電流的提升幫助不大，因此我們在奈米粒薄膜層上面加一層顆粒較大的 NP 散射層，來看是否能在適當的厚度下，再藉由更好的散射效應增加其光電流。在此，我們利用了 P25 (SLa)、P25:ST41=1:1 (SLb)、600 nm:ST41=1:1 (SLc)、600 nm:ST41:P25=1:1:1 (SLd) 四種不同的散射層(圖 3-16)做測試，以找出哪一種散射層對於奈米棒電池的電流最有幫助。由圖 3-17 可知，當奈米棒薄膜後面加了此四種散射層後，其穿透率都會減少，其中又以 SLc 與 SLd 的散射效果最佳(圖 3-17 b)，這是因為散射效果和二氧化鈦粒子的大小有關，其粒子越大，薄膜越不透明，散射效果越佳，所以摻有 600 nm 粒子的散射層之穿透率都很低，而我們之所以將 600 nm 和 ST41 及 P25 混合，是為了增加一些染料吸附量以及其和主動層的聯結性。

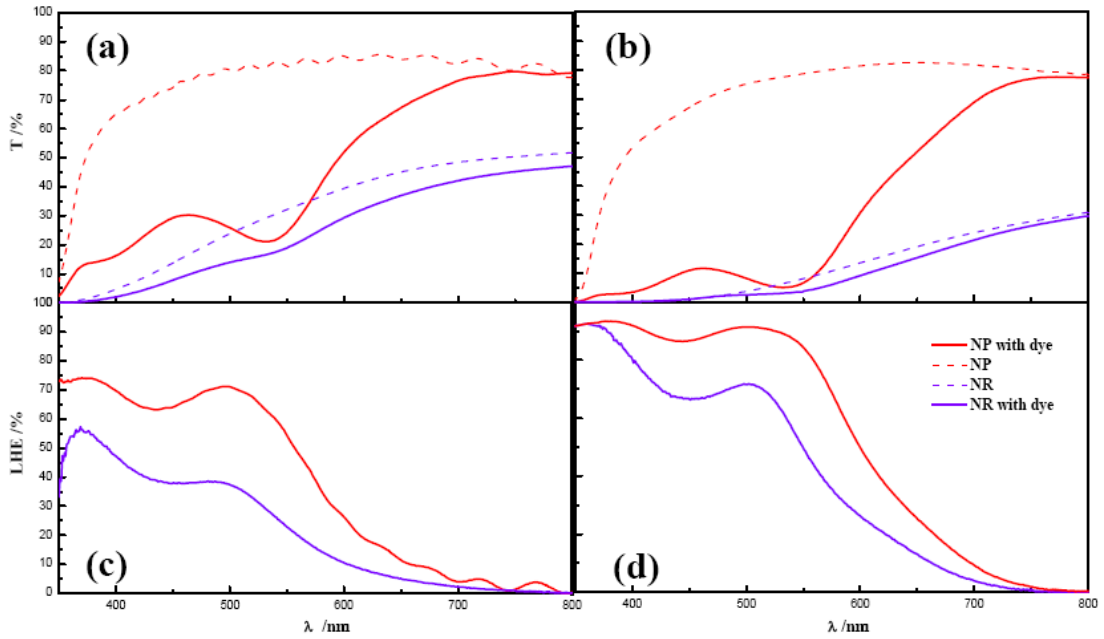


圖 3-14 NP 及 NR 薄膜在有吸附染料及未吸附染料時的穿透圖以及其 LHE 值

(a)(c)NP 及 NR 薄膜厚度為 3 μm

(b)(d)NP 及 NR 薄膜厚度為 8 μm

表 3-1 奈米粒及奈米棒薄膜在不同厚度下的染料吸附量

Structure	L / μm	Dye-loading / nmol cm^{-2}
NR	3	27
	8	35
NP	3	33
	8	91

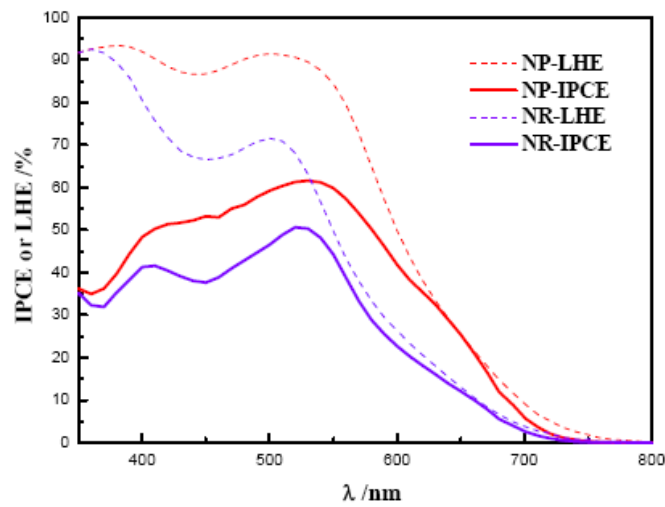


圖 3-15 NP 與 NR 之 IPCE 光譜圖以及 LHE 值

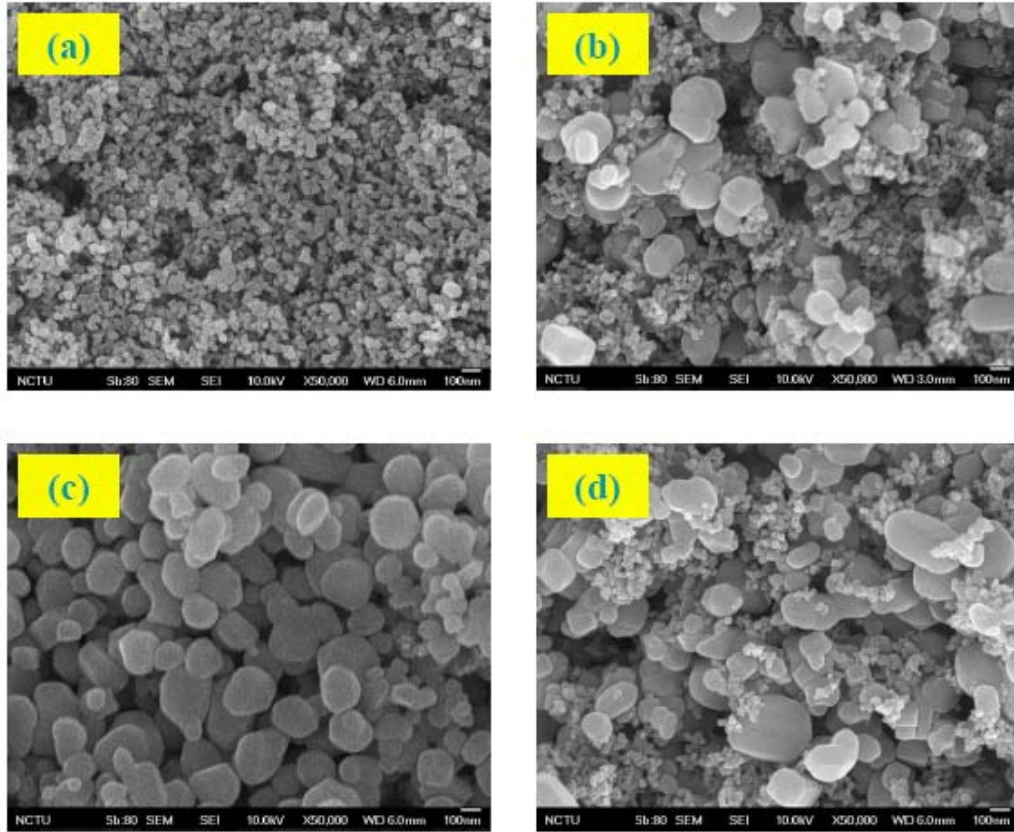


圖 3-16 四種散射層之 SEM 圖

- (a) P25 (b) P25:ST41=1:1
 (c) 600 nm:ST41=1:1
 (d) 600 nm:ST41:P25=1:1:1

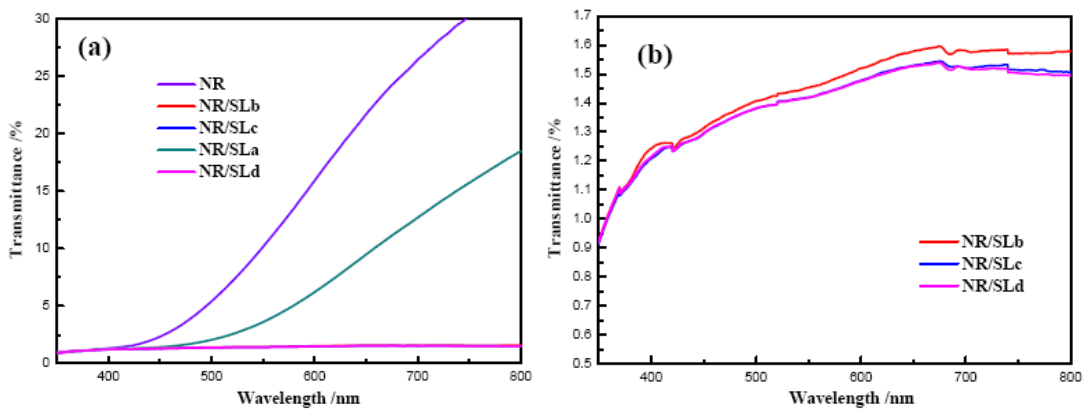


圖 3-17 不同散射層之穿透圖

(a) NO SL 與加上四種散射層之比較

(b) 圖(a)中的 SLb、SLc 及 SLd 之放大圖

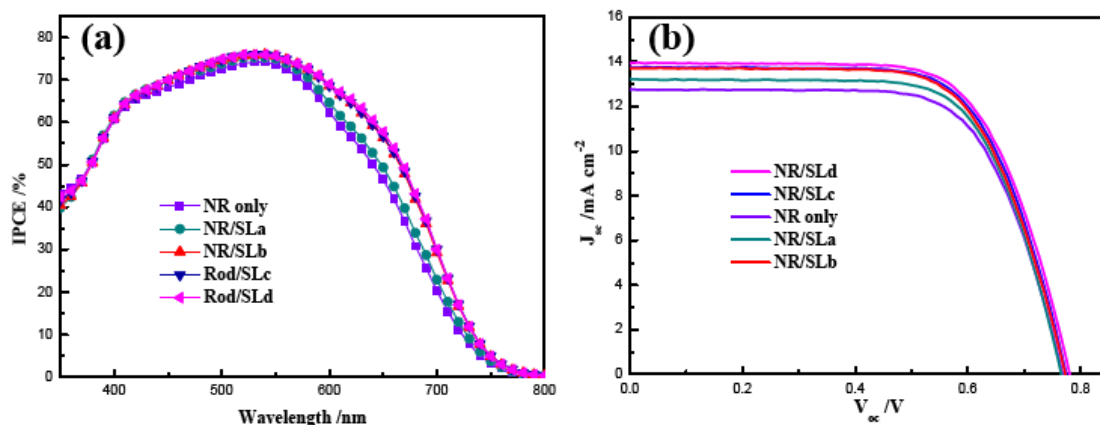


圖 3-18 四種散射層之 IPCE 及 IV 圖

表 3-2 四種散射層之光電特性

Structure	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
NR only	12.764	0.768	0.69	6.72
NR/SLa	13.231	0.766	0.69	6.99
NR/SLb	13.705	0.773	0.68	7.19
NR/SLc	13.743	0.774	0.68	7.26
NR/SLd	13.930	0.781	0.68	7.40

圖 3-18 及表 3-2 為四種散射層在 NR-DSSC 中所表現出來的 IPCE 及其光電特性，從表中可發現到，其產生出光電流的大小依序為：SLd > SLc > SLb > SLa > NO SL，若在奈米棒後面的散射層為 P25，雖然其染料吸附量是四種散射層中最多的，但由於其散射效應較差，故對於 550 nm-700 nm 的 IPCE 值得增進貢獻不大，而其它三種散射層的效果類似，在 550 nm-700 nm 範圍的 IPCE 值有明顯的提高，但對於 400 nm-550 nm 間的 IPCE 值只有些微的增加。由此可知，散射層主要是為了提升染料吸收 650 nm-750 nm 光的機率，以增加光電流，因為 N719 對於 600 nm 以前的光吸收較強，所以入射光一進入時，此些波段的光很容易就被吸收，但 600 nm 以後的光不易被吸收而較易穿透，因此，在工作電極後端做適當的散射層可以將穿透過主動層的光再散射回來，以增加染料吸收太陽光長波長波段的機率。而當散射層的散射效應及染料吸附量達到一適當比例時，就可使光電流有效提升，進而使元件整體效率增加。

3-4-2 TiCl₄ 後處理

圖 3-19 為經過 TiCl₄ 後處理完對染料吸附量以及電流的影響，從圖中可看到，浸泡過 TiCl₄ 的奈米棒薄膜比未處理過的奈米棒薄膜之染料吸附量大，這是因為 TiCl₄ 所產生的二氧化鈦奈米顆粒會沉積在奈米棒上，經由高溫燒結使其和奈米棒連結，增加其比表面積，進而增加染料吸附量，並使得部分未連結完全之奈米棒間的連結性更好(圖 3-20)，再靠著快速的一維傳遞以及散射特性，將光電流密度有效的提升(約 13%)。

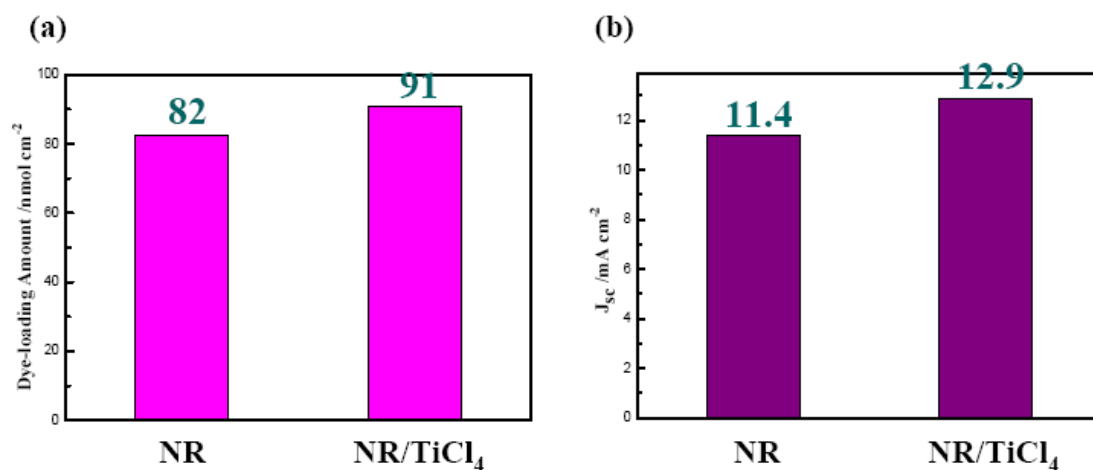


圖 3-19 TiCl₄ 後處理對 NR-DSSC 之染料吸附量(a)及電流密度(b)的影響

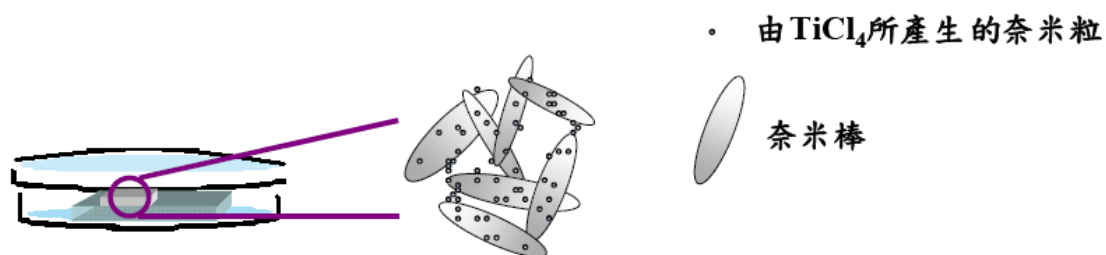


圖 3-20 奈米棒薄膜浸泡 TiCl₄ 之功能示意圖

雖然 TiCl_4 後處理可以有效的提升 J_{sc} ，但影響效率的因素還包括了 V_{oc} 及 Fill Factor，所以此處理是否能對於整體效率的提升有幫助，還必須看其對此兩因素的影響。我們對於 TiCl_4 後處理做了一系列的測試，其結果列於表 3-4。表 3-4 列出了各種不同 TiCl_4 濃度及浸泡條件對 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF 以及效率的影響。在文獻報導中，奈米粒的後處理大部分是使用 40 mM 的 TiCl_4 水溶液，⁸⁸ 較少研究用高於此濃度的條件處理，其主要的原因在於奈米粒的孔隙度較小，若用太高濃度之 TiCl_4 使其沉積太大量的二氧化鈦奈米粒在孔隙中，則 Fill Factor 會大減反而會使效率下降；反之在奈米棒薄膜中的孔隙度較大，因此我們嘗試了幾種較高 TiCl_4 水溶液的濃度以及浸泡條件，來研究其對奈米棒電池效率之影響，這些條件分別為：40 mM、50 mM、80 mM、50 mM+50 mM(即為泡完一次 50 mM TiCl_4 後，不燒結再泡一次 50 mM TiCl_4)、80 mM+50 mM。

從表 3-3 可看出，當經過 TiCl_4 後處理後，雖然其電流密度和染料吸附量都提升，但其 V_{oc} 及 Fill Factor 都下降，這是因為當沉積二氧化鈦奈米粒在奈米棒薄膜中時，會增加薄膜中的晶界，導致 surface state 增加，推斷 V_{oc} 因而下降，此外，當奈米粒沉積時，會使孔隙變小，使得電解液滲入變得較不容易，這也可能是成為 FF 下降的原因之一。

表 3-3 各種 TiCl_4 濃度及浸泡條件對奈米棒電池之光電特性的影響

TiCl_4 post-treatment	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	FF	η /%	Dye Loading /nmol cm ⁻²
No treatment	11.403	0.795	0.72	6.50	82
40mM	12.873	0.790	0.71	7.19	91
50mM	13.099	0.792	0.70	7.25	108
80mM	13.478	0.785	0.70	7.41	109
50mM+50mM	13.849	0.776	0.68	7.31	111
80mM+50mM	14.071	0.777	0.67	7.27	114

L : 14 μm + 4 μm SL

由表 3-3 可知，隨著濃度及浸泡次數的增加，電流值及染料吸附量也同時增加，到了 80 mM+50 mM 甚至增加 23.4% 的電流密度，但是此條件的整體效率卻不是最高的，最主要的原因在於其 Fill Factor 下降的太多，因為沉積太多奈米粒子在孔隙間(如圖 3-21 所示)，此將使電解液擴散速度變慢，無法有效的還原染料，所以 FF 值下降而導致整體效率不高。因此，從這次的測試我們可得知，並不是沉積越多的二氧化鈦奈米粒就可以使效率越高，而是要達到一個平衡，也就是說，沉積奈米粒的同時，也要兼顧 FF 以及 Voc 的大小，才能使效率有效提升。我們發現最佳的條件為 80 mM，在此條件下元件效率可從 6.5% 提升至 7.4%。

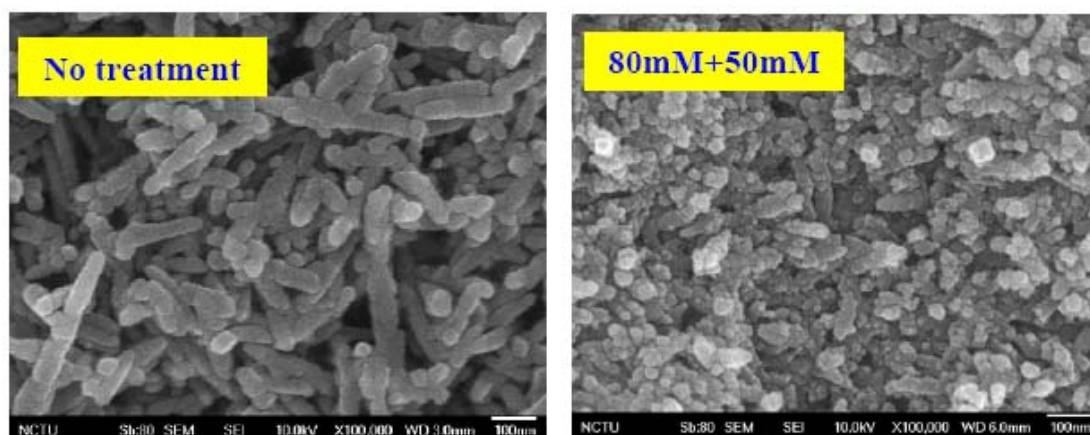


圖 3-21 利用 80mM+50mM TiCl_4 處理前後的 SEM 圖

此外，從這次測試中我們發覺到一個問題，就是當浸泡完 TiCl_4 並燒結後，其奈米棒薄膜與 FTO 的連結性會變差(圖 3-22)，這是因為奈米棒與 FTO 的接點較少，其附著性原本就較奈米粒薄膜差(圖 3-23)，若是再經過兩次的高溫燒結，則其會產生大的張力使得薄膜收縮，造成和 FTO 表面的脫離，而此脫離會讓奈米棒的一維傳導功能下降，漏電變多，導致 Voc 降低。因此，在下一小段中，我們將針對奈米棒薄膜與 FTO 的連結性做改善，來更進一步提升整體效率。



圖 3-22 不同 TiCl_4 後處理造成薄膜和 FTO 玻璃連結變差之 OM 圖

(此圖是從陽極背面拍攝)

(A) 未經 TiCl_4 處理，薄膜未龜裂

(B) 經過 50mM TiCl_4 處理，有多處裂痕

(C) 經過 80mM+50mM TiCl_4 處理，裂痕變大，附着力差

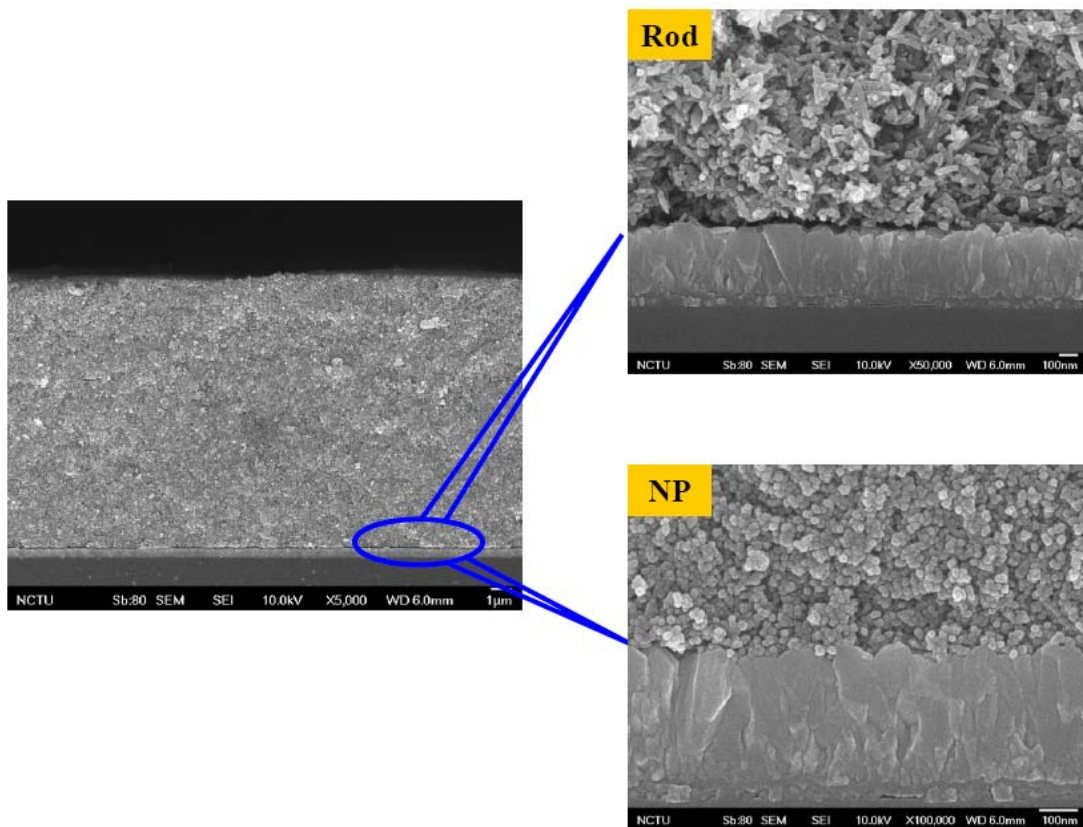


圖 3-23 奈米棒與奈米粒薄膜截面之 SEM 圖

3-4-3 TiO₂ 與 TCO 之間的界面層 (Interfacial layer)

Interfacial layer 指的是 FTO 玻璃與多孔性薄膜(奈米粒或奈米棒)中間的二氧化鈦緻密層(圖 3-24)。從 DSSC 的原理中我們可知道，被用來吸附染料以及傳遞電子的二氧化鈦主動層必須要具有孔隙，才能使電解液的 diffusion 順利，並快速地還原染料，但同時電解液也容易滲透到薄膜底層，與 FTO 玻璃接觸，而當電解液中的 I₃⁻ 離子與 FTO 接觸後，就很有可能和 FTO 上的電子發生再結合反應，造成漏電。為了防止此種漏電情形，於是我們在薄膜與 FTO 間加入緻密沒有孔隙的二氧化鈦 interfacial layer，以避免電解液與 FTO 玻璃表面直接接觸。

在前面的討論中，我們都是使用 TiCl₄ 前處理(將 FTO 清洗乾淨後，浸入 TiCl₄ 水溶液中，與後處理的方法相同，燒結後再利用網印技術印上薄膜)沉積一層緻密的 TiO₂ 在 FTO 玻璃上，做為 interfacial layer，此為文獻中最常用的方法。然而，在前一小段的測試中，我們發現了奈米棒與 FTO 連結不佳的問題，因此在此小節中我們比較了三種界面層的方法，來增加奈米棒與 FTO 的連結性，其分別為：(1) 40 mM TiCl₄ 前處理；(2) underlayer (UL)；(3) compact NP。

從 SEM 圖(圖 3-25)中可觀察到，未處理的 FTO 玻璃表面是粗糙不平的，而做完 TiCl₄ 前處理後，雖然比較沒有那麼粗糙，但仍不平整，這是因為浸泡 TiCl₄ 溶液時是隨機沉積 TiO₂ 在 FTO 玻璃上，導致每一區塊所沉積的 TiO₂ 量並不相同，所以仍然會有不平整的現象發生。而 UL 是利用旋轉塗佈的方法，將含有 TiO₂ 奈米粒(~10 nm)的溶液均勻的塗佈在 FTO 玻璃表面上，再經過燒結步驟使得其和 FTO 連結，產生一緻密的二氧化鈦層，從圖上看來，其表面較為平整。和奈米棒相比，奈米粒的附著力較好，所以在此也嘗試利用 Sol-gel 法做出來的奈米粒(~25 nm)來增加 Rod 的附著力，但由於其孔隙太大，無法阻擋 FTO 和電解液接觸，所以在其底下還是有先做 TiCl₄ 前處理，以避免在此比較中產生太多變因。



圖 3-24 interfacial layer 結構示意圖

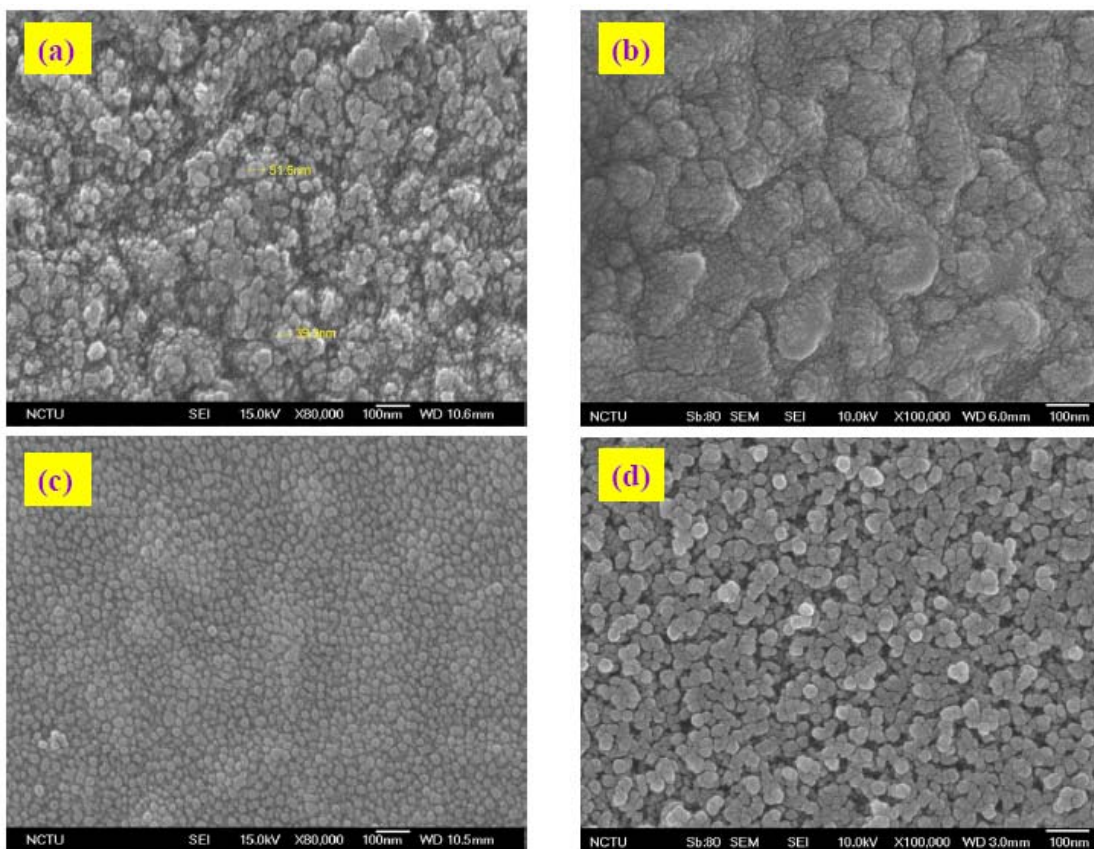


圖 3-25 不同界面層在 TCO 表面之 SEM 圖

- (a) 未做界面層處理之 TCO 表面
- (b) 經過 TiCl_4 前處理
- (c) 塗佈上 underlayer 之表面
- (d) 在 TCO 表面印上一層 NP

圖 3-26 顯示利用這三種方法處理所製成 NR-DSSC 元件的 I-V 曲線圖，其結果列於表 3-4。表 3-5 顯示出做過處理的 FTO 電極之 V_{oc} 、FF 以及效率皆優於未處理過的 FTO，其中又以 UL 及 NP 最佳。我們可以發現到，未經過處理的 FTO 所做成的電池，其分流電阻較小(如圖 3-26 中紅線所示)，表示其漏電嚴重(例如二氧化鈦上的電子和電解液再結合、FTO 中的電子和電解液再結合等)，使得暗電流增加，FF 及 V_{oc} 皆為最低的。而當使用 interfacial layer 後，其 V_{oc} 及 FF 都有明顯的提升，三種不同的 interfacial layer 表現出的光電特性主要的差異在於電流密度，若單純使用 $TiCl_4$ 前處理，其電流較低，但加上一層奈米粒(約 3 μm)後，可使其電流提高，這是因為奈米粒除了使奈米棒附著得更好外，還可提供比表面積吸附染料，讓光電流增加，但其 V_{oc} 較低，因為電子從 Rod 傳遞到 NP 層中時，雖然只有 3 μm ，但還是必須經過較多的 grain boundary，難免會產生漏電的情形，所以相較之下，其 V_{oc} 較低。而 UL 僅有約 100 nm(圖 3-27)，且沒有孔隙，因此其對於染料吸附量較沒有幫助，然而，從表 3-4 中卻發現其電流值是最高的，這是因為 UL 很薄，較不會影響電子的 diffusion，又因平整性佳可使得奈米棒的附著性好，讓其一維傳遞的功能更容易發揮，電子有效的傳遞出來，因此光電流密度較高。所以由上可知，interfacial layer 應該要具備薄、平整度夠、和 Rod 及 FTO 都要有好的連結以及能夠防止電解液直接接觸 FTO 玻璃的條件，而在這三種處理中，其厚度依大小排序分別為：NP($\sim 3 \mu m$) > UL($\sim 100 nm$) > $TiCl_4$ ($\sim 50 nm$)，但由於 $TiCl_4$ 的平整度不佳，所以整體看來，還是以 UL 表現出來的效能較佳。

而從前一小節中我們可知道，NR 薄膜在未經過 $TiCl_4$ 後處理時，其和 FTO 表面的連結性還不錯，但經過第二次燒結後，其底部就會有明顯的裂痕，而此時附著力就顯得更為重要，因此，表 3-5 即顯示出此些處理對於經過二次燒結的 Rod 薄膜有明顯的幫助。圖 3-28 為不同前處理組成的陽極經過 $TiCl_4$ 後處理所得到的 I-V 曲線，其結果列於表 3-5。

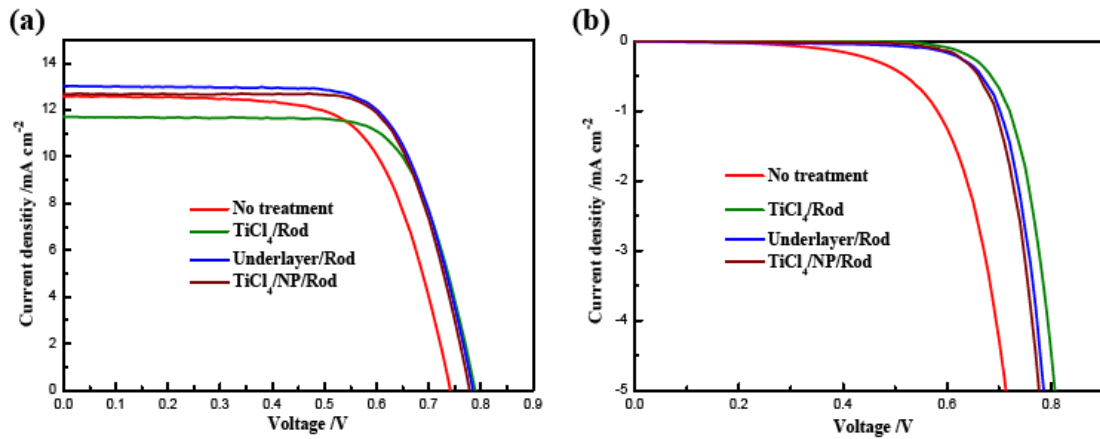


圖 3-26 各種 interfacial layer 對光電轉換效率的影響

(a) 在 AM 1.5 光源下所測得的 I-V 圖

(b) 未開光源所測得的暗電流

表 3-4 各種 interfacial layer 的光電特性比較

Structure	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /V	FF	η /%
NO/NR/SL	12.585	0.741	0.67	6.26
TiCl ₄ /NR/SL	11.712	0.788	0.72	6.68
UL/NR/SL	13.033	0.785	0.70	7.20
TiCl ₄ /NP/NR/SL	12.690	0.778	0.72	7.12

主動層：TiO₂ NR (L=14 μm)

散射層：TiO₂ NP (L=2 μm)

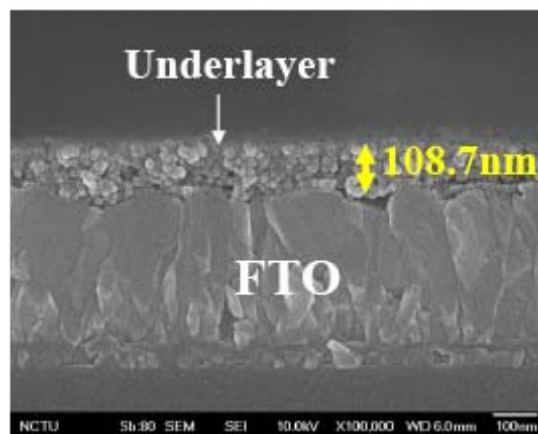


圖 3-27 Underlayer 的截面 SEM 圖

從表 3-4 和表 3-5 比較來看，電流都有明顯的增加，同樣的，UL 及 NP 所產生出的電流較大，值得一提的是，此時，NP 所產生出的電流高於 UL 所產生出的電流，這和表 3-5 的趨勢較為不同，這是因為 NP 提供了較多的比表面積，尤其當浸泡過 TiCl_4 後處理之後，染料吸附量大增，因此所產生出的電流較多。然而，整體的效率還是以 UL 較為高，主要是因為 NP 的孔隙較小，在浸泡 TiCl_4 後處理之後，這些微小的二氧化鈦奈米粒會沉積在孔洞中，而使孔隙更小，不利於電解液的擴散，使得 FF 下降，導致整體效率較 UL 低。經過此次實驗後發現，奈米棒薄膜與 FTO 間的附著力的確扮演很重要的角色，適當的 interfacial layer 可以使奈米棒的一維傳遞特性發揮的更完美，讓光電流增加，進而提升整體效率。

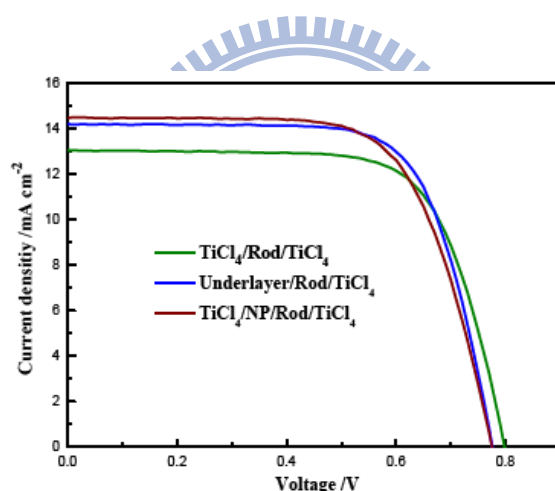


圖 3-28 不同 interfacial layer 組成的陽極經過 TiCl_4 後處理所測得的 I-V 曲線

表 3-5 不同 interfacial layer 組成的陽極經過 TiCl_4 後處理的光電特性

Structure	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$\eta / \%$
$\text{TiCl}_4/\text{NR}/\text{SL}/\text{TiCl}_4$	13.053	0.798	0.70	7.34
$\text{UL}/\text{NR}/\text{SL}/\text{TiCl}_4$	14.189	0.776	0.71	7.78
$\text{TiCl}_4/\text{NP}/\text{NR}/\text{SL}/\text{TiCl}_4$	14.480	0.775	0.68	7.58

主動層： TiO_2 NR (L=14 μm)

散射層： TiO_2 NP (L=2 μm)

3-5 TiO₂ NP/NR 混摻結構主動層對光電轉換效率的影響

在前幾個小節的討論中我們可得知，雖然奈米棒具有一維傳遞快、孔隙大等優點，但其染料吸附量不足是致命傷，雖然，我們利用 TiCl₄ 後處理來增加其染料吸附量，但由於其為隨機沉積，所以較難控制每次沉積上二氧化鈦奈米粒的數量以及其均勻性。因此，在此小節中，我們將以物理混合的方式將奈米棒與奈米粒混合，利用其混摻結構兼具一維傳遞以及染料吸附量大的優點，來獲得最佳的光電轉換效率。

3-5-1 找尋最佳混合比例

為了找尋混摻比例的最佳條件，我們比較了下面七種奈米棒和奈米粒之混合比例(圖 3-29)：100 % NR、80 % NR+20 % NP (P1R4)、67 % NR+33% NP (P1R2)、50 % NR+50 % NP (PR)、33 % NR+67 % NP (P2R1)、20% NR+80% NP (P4R1)、100% NP。當奈米粒與奈米棒混摻時，其會影響下列幾個元件特性：(1)光散射效應；(2)染料吸附量；(3)電子傳遞速率。圖 3-30 為上述七種組成的薄膜所測得之穿透圖，從圖中可知，當 NR 比例越多時，其穿透率越小，而圖 3-31 為此七種混摻比例的 TiO₂ 薄膜在不同膜厚下之元件效能厚度測試結果(所有厚度皆不加散射層)，其相對應之 I-V 曲線圖參見附錄。當薄膜厚度較薄的時候(~10 μm)，其電流密度隨著 NP 比例增加而增加，一直到 P2R1 到達最高值，而當膜厚越厚時，其電流密度最高點開始往 NR 比例較高的混摻結構移動，在 PR 時達到最高值，但同樣也可觀察到，P4R1 及 NP 在~20 μm 時，電流密度不增反減，而 NR、P1R4、P1R2、PR 仍然持續增加，不過 P1R2 在~26 μm 時達到電流的最高點。在 Voc 方面，每種混摻比例的 Voc 皆隨著厚度增加而下降，並且隨著 NP 混參比例增加而下降。而從 10 μm-23 μm 間各種材料的 FF 並沒有太大的差別，但是到了~26 μm 時，其 FF 值較低且隨著 NP 比例增加而減少。將這些參數整合起來所計算出的效率趨勢和電流值的效率趨勢很像，其元件效率最高點皆有隨著薄膜厚度越厚而偏向 NR 比例較少之混摻結構的趨勢。

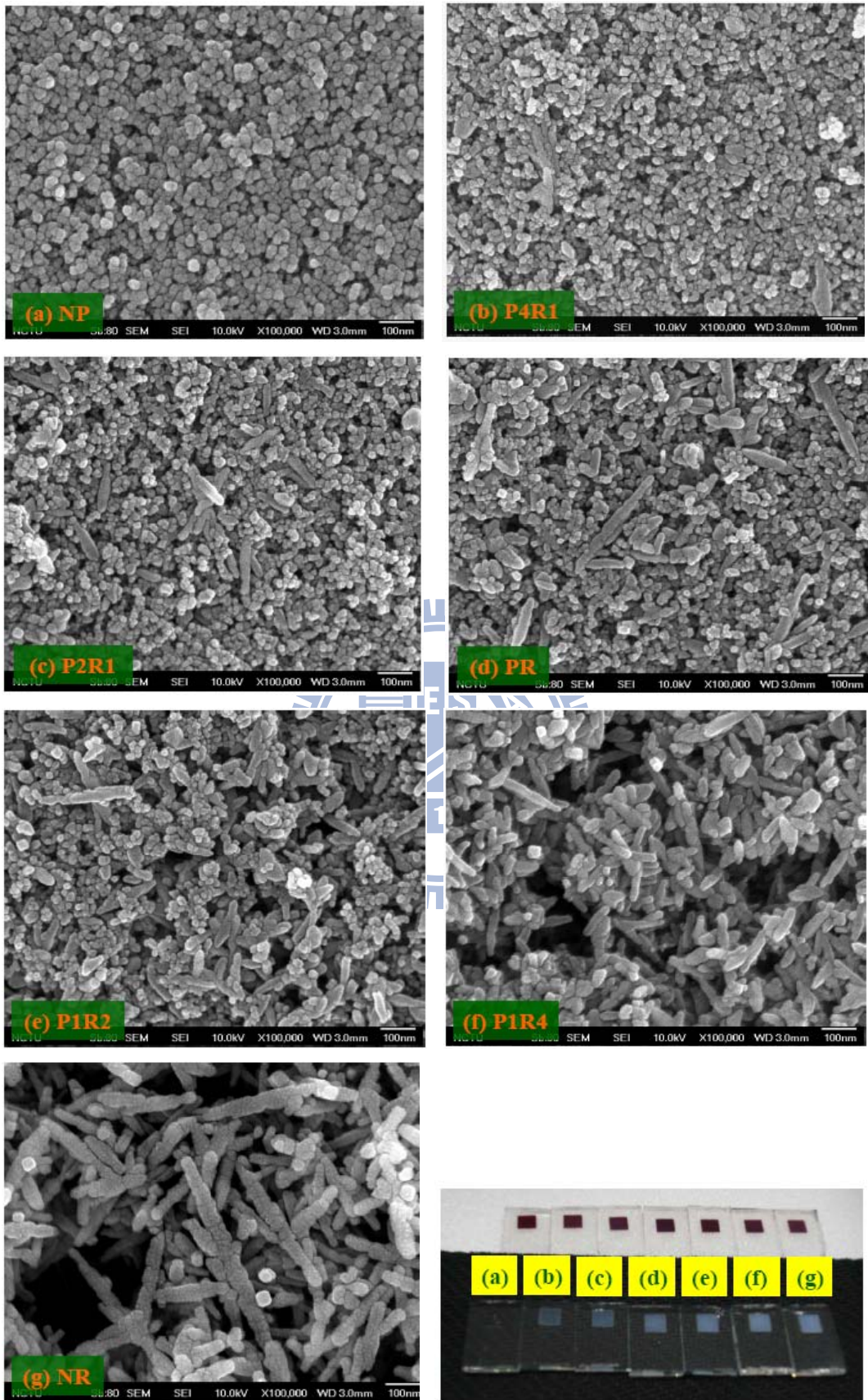


圖 3-29 Rod 及 NP 以不同比例混合之 SEM 圖及其成膜後影像

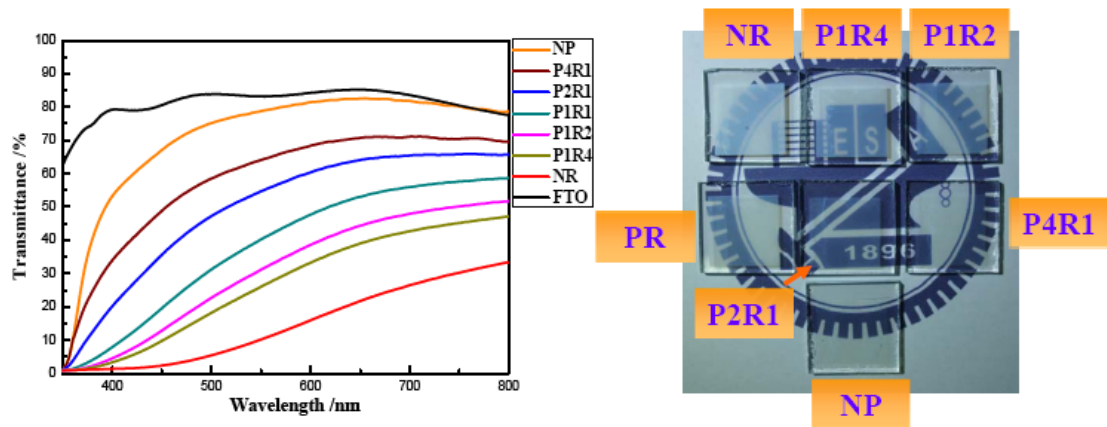


圖 3-30 不同混參比例薄膜之穿透圖以及其實際薄膜照片

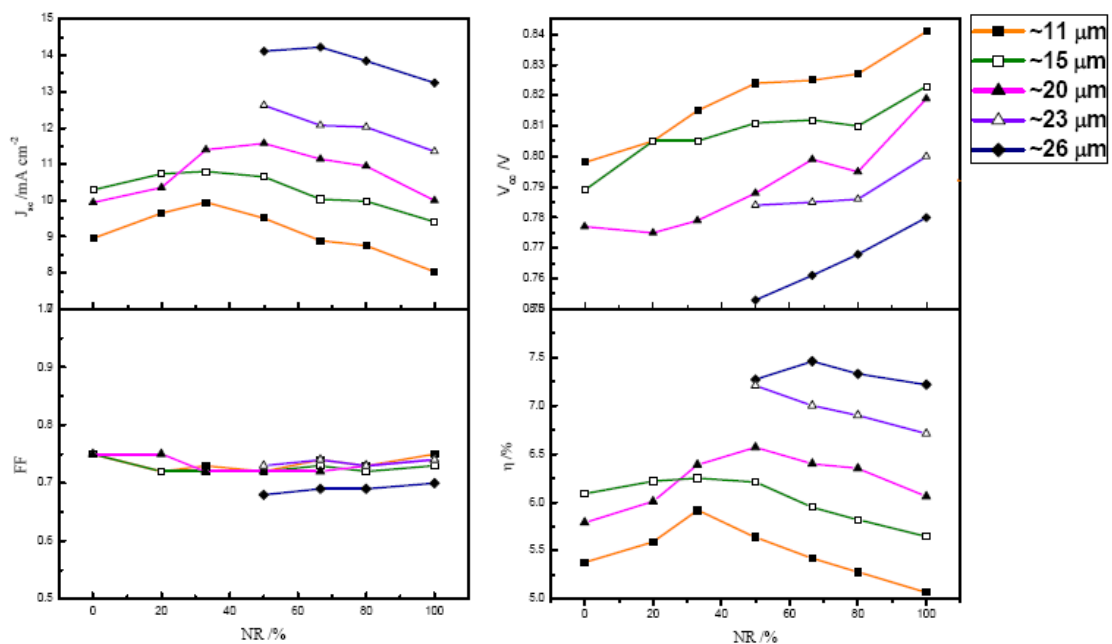


圖 3-31 不同混參比例結構之厚度和 J_{sc} 、 V_{oc} 、Fill Factor 及效率間的關係

從 3-3 節可得知，NR 的染料吸附量小於 NP 的染料吸附量，因此，在相同厚度下，當 NR 的比例越多時，其染料吸附量會越少，然而，從圖 3-31 中卻發現，當薄膜厚度在 $14 \mu\text{m}$ 以下時，從 NP 到 P2R1 為止，其電流值是隨著 NR 比例增加而增加，可見其電流密度的貢獻並不是取決於染料吸附量的多寡，而且在 P4R1 及 P2R1 混參材料中的 NR 含量較少，電子主要還是靠著奈米粒的連結路徑來傳遞，所以 NR 在薄膜中的一維傳遞特性對電流的幫助有限。我們推測 NR 的加入增加了散射效應(如圖 3-30 所示)而使得此兩種混參結構的電流值較 NP 大。不過，當電流值在 P1R2 到達最高點後，就開始隨著 NR 比例的增加而減少，因

為染料吸附量隨著 NR 比例增加而減少之故，但隨著薄膜厚度增加，一維傳遞特性和孔隙率的影響會越來越大，所以當到了~20 μm 時，NP 及 P4R1 的電流值不再增加，反而減少，使得效率也較~15 μm 的低。由於 NP 和 P4R1 的效率已經下降，且 P2R1 的效率提升的不大，因此，我們只針對 NR、P1R2、P1R4 及 PR 四種結構做~23 μm 及~26 μm 的厚度測試。在此兩種厚度下，NR、P1R2、P1R4 及 PR 所產生出的電流密度仍然持續增加，這都要歸功於 Rod 的一維傳導以及孔隙率大的特性，使此四種材料的電流能夠有效的被傳遞出來，也能使得電解液擴散到整個薄膜中，還原氧化的染料，此外，雖然未混摻的 NR 薄膜具有最好的一維傳導及孔隙率大的特性，但是在混參結構具有染料吸附量較大的特點，因此可以產生比單一材料結構更大的電流密度。

而 Voc 的大小是由二氧化鈦的 Fermi level 和電解液之氧化還原電位間的差所決定的(圖 1-11)，若是在電池中發生再結合的反應較少，則會使得二氧化鈦 conduction band 中的電子密度較高，而讓 Fermi level 往 conduction band 的方向移動，導致 Voc 較高。而從圖 3-31 中可以明顯的發現，無論是那種混摻比例的 Voc 皆隨著厚度增加而減少，表示當厚度增加，其晶界增加，發生電子再結合的機率升高，而使 TiO_2 conduction band 中的電子密度減少，Fermi level 往 valence band 的方向移動，導致其和電解液的氧化還原電位間的差距變小，因此，Voc 會隨著厚度增加而減少，除此之外，由於 Rod 的一維傳遞以及 surface state 較少的特性皆可以減少電子和電解液發生再結合的機會，因此，Voc 也會隨著參雜的 Rod 比例增加而增加。另一方面，當厚度在 23 μm 以下時，看不出各混摻比例之 Fill Factor 的差異，但到了~26 μm 厚度時，可以發現四種材料的 FF 皆明顯下降，且隨著 NP 比例增加而降低，表示出當薄膜達到一定厚度，且奈米粒含量較多時，孔隙越小，電解液的 diffusion 越來越不容易，而導致 FF 值下降。由此次實驗得知，隨著混摻比例的不同，各種特性(散射、染料吸附量等)對於電流、Voc 以及 FF 影響的程度也有所不同，綜合這三種因子所計算而得到的效率趨勢和電流趨勢相近，也可看出混摻結構結合了奈米棒及奈米粒的優點，對效率有明顯的幫助。

3-5-2 混參結構的特性

從圖 3-31 中的效率趨勢可發現，厚度從 15 μm 一直到 23 μm 的光電轉換效率皆以 NR : NP = 1 : 1 (PR) 的混摻結構為最高值，因此，在此，我們將利用 PR 與單一材料(NR 和 NP)做比較，來看其是否因兼具奈米棒及奈米粒的優點，才能使效率較其它材料高。

圖 3-32 是將圖 3-31 中的 NR、PR、NP 不同厚度測試結果以薄膜厚度為函數的方式表達，以方便比較此三種材料的特性。從圖上看來，除了 V_{oc} 之外，PR 的電流密度及效率皆大於 NR 和 NP，而電流密度的大小主要和染料吸附量以及電子傳輸的特性有關，以下討論之。圖 3-33 為 NP、NR 以及 PR 三種材料之膜厚與染料吸附量以及短路電流與膜厚之關係圖。圖 3-33 (a)顯示出 PR 的染料吸附量小於 NP，而大於 NR，而在相同染料吸附量之下，NP 所產生的光電流最小(如圖 3-33 b 所示)。圖 3-34 (a) (b)所示分別為此三種結構在短路條件下的電子擴散速率常數與在開路條件下的電子半生期。雖然 PR 的染料吸附量較 NP 低，但它具有較 NP 好的散射效果以及電子傳遞特性，散射效果可以使得其在有限的染料吸附量下，增加染料的吸光機率，產生出更多電子，而這些電子也可以藉由一維傳遞特性有效的被傳出，產生出高的電流值。另一方面，PR 中因為加入了 50% 的奈米粒而使得晶界增加， V_{oc} 較 NR 低，但由於其電流值較高而彌補了 V_{oc} 的不足，所以在整體效率上，PR 仍高於 NP 及 NR。

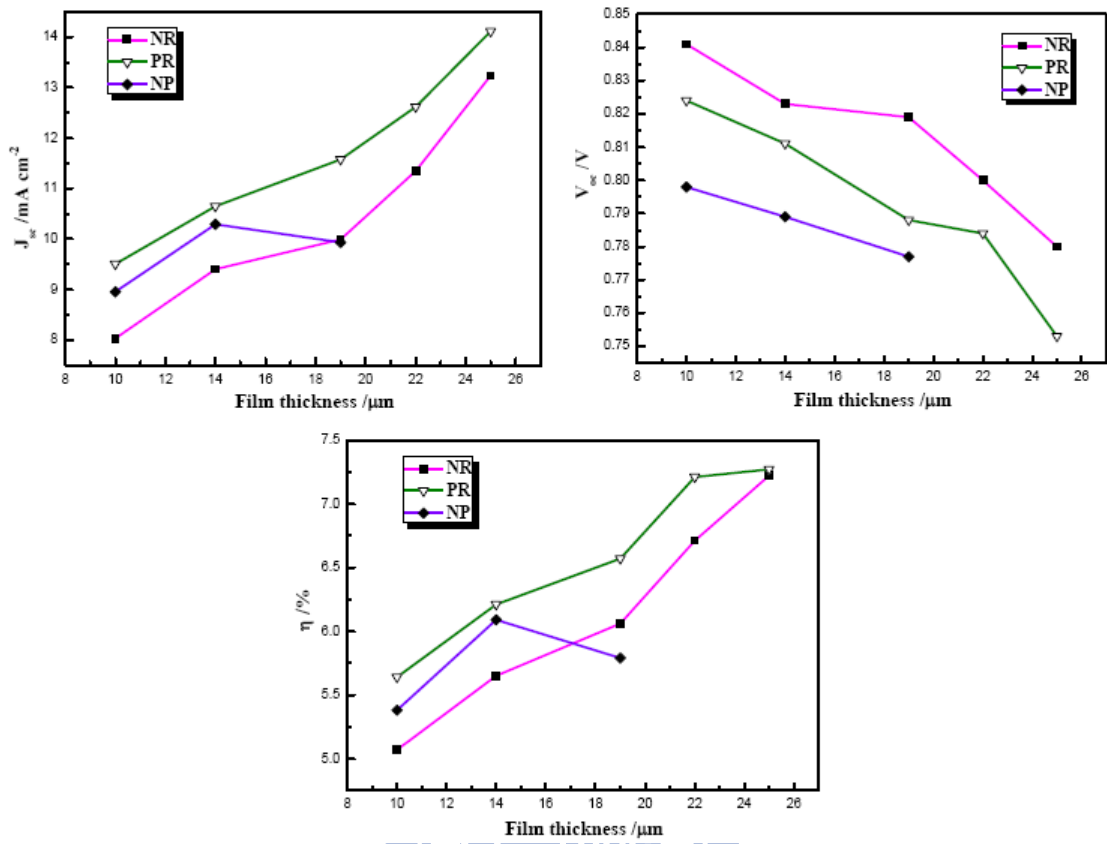


圖 3-32 NR、PR 及 NP 之厚度和 J_{sc} 、 V_{oc} 及效率間的關係

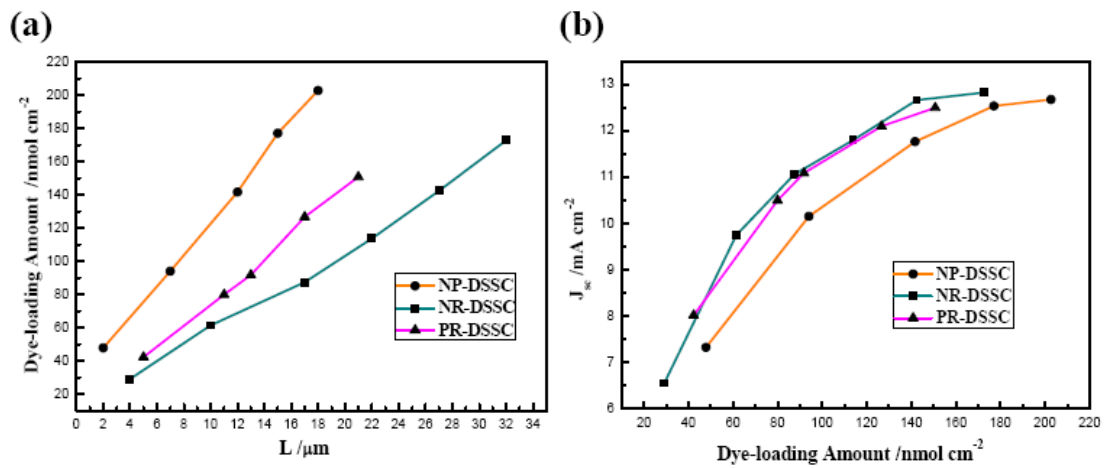


圖 3-33 NP、PR、NR 之染料吸附量(a)以及短路電流與染料吸附量(b)之關係圖

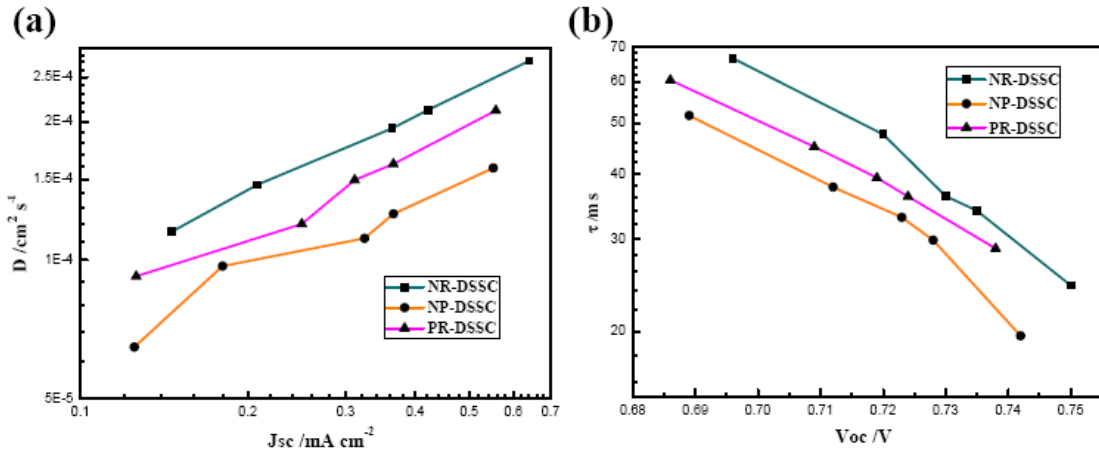


圖 3-34 NP、PR、NR 之 D 與 J_{sc} (a) 以及 τ 與 V_{oc} (b) 之關係圖

3-5-3 混摻結構的最佳化測試

圖 3-35 為 NP、PR 及 NR 薄膜吸附染料後所測得的穿透及 LHE 圖譜，從穿透圖中可看出，當 PR 吸附染料後，其在 600nm 前的穿透率比 NR 低，表示在此波段中 PR 兼具染料吸附量及散射效應，可以大幅減低光的穿透率，但 PR 的染料吸附量仍然小於 NP (如表 3-6 所示)，因此其 LHE 略小於 NP。圖 3-36 為三種材料的 IPCE 及 LHE 光譜，從圖中可看到雖然 NP 的 LHE 略高於 PR，但 PR 在 $\sim 590 \text{ nm}$ 以前的 IPCE 值卻高於 NP，這是因為 PR 在此波段的一維傳遞特性優於 NP，因此可以產生較多的光電流密度(如表 3-6 所示)。

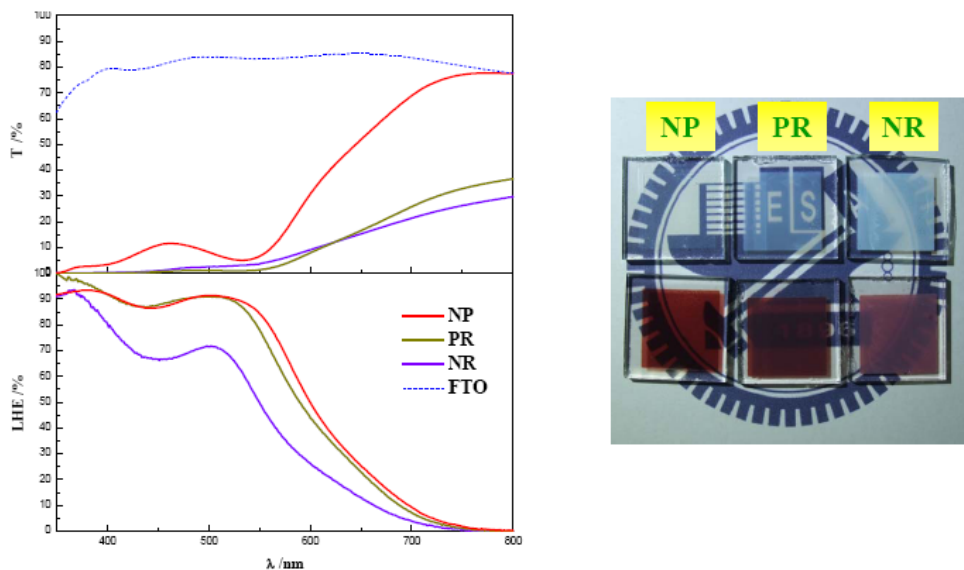


圖 3-35 NP、PR、NR 薄膜吸附染料後的穿透圖與 LHE 圖以及實際拍攝照片

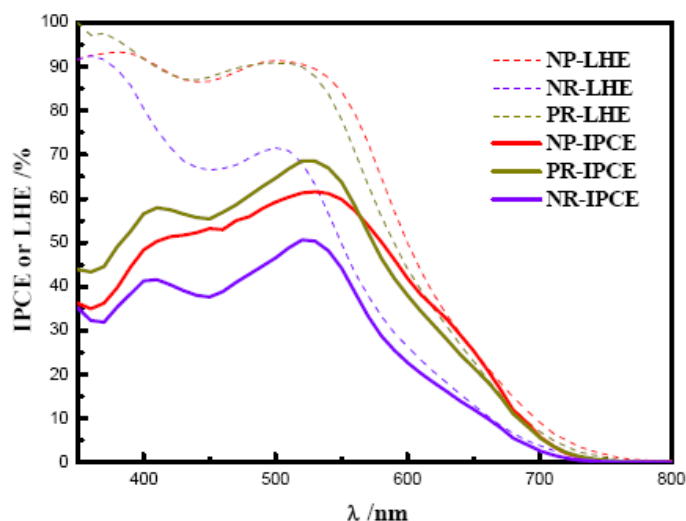


圖 3-36 NP、PR、NR 薄膜之 IPCE 及 LHE 光譜圖

表 3-6 NR、PR 與 NP 的染料吸附量及光電流值

Structure	Adsorption amount of dye /nmol cm ⁻²	J _{sc} /mA cm ⁻²
NR	35	5.570
PR	77	8.324
NP	91	7.971

L = 8 μm



然而，PR 即使吸附染料後，其在 600 nm 間的 IPCE 值未比 NR 高，這是因為其薄膜本身對此範圍的散射效應較弱，且 N719 染料對此波段的光吸收不強，所以為了增強此光區的散射強度，我們在 PR 後面加散射層(SLd)來提升電流密度。圖 3-36 為 PR 經過 UL 前處理以及 TiCl₄ 後處理之後的 I-V 曲線以及 IPCE 圖，其結果顯示在表 3-7 中。由圖 3-37 及表 3-7 可看出加了散射層後，PR 的電流密度增加了約 9.8%，進而將效率從 6.8% 提升至 7.4%，且從 IPCE 圖中可發現其電流值的增加反應在 600-700 nm 之間，表示散射層有效的將此範圍的散射效應增強，使得在相同染料吸附量下，其電流值有效地增加。除了散射層之外，在此我們也嘗試利用 TiCl₄ 後處理以及 Underlayer 來看是否能再進一步提升 SR 之光電轉換效率。

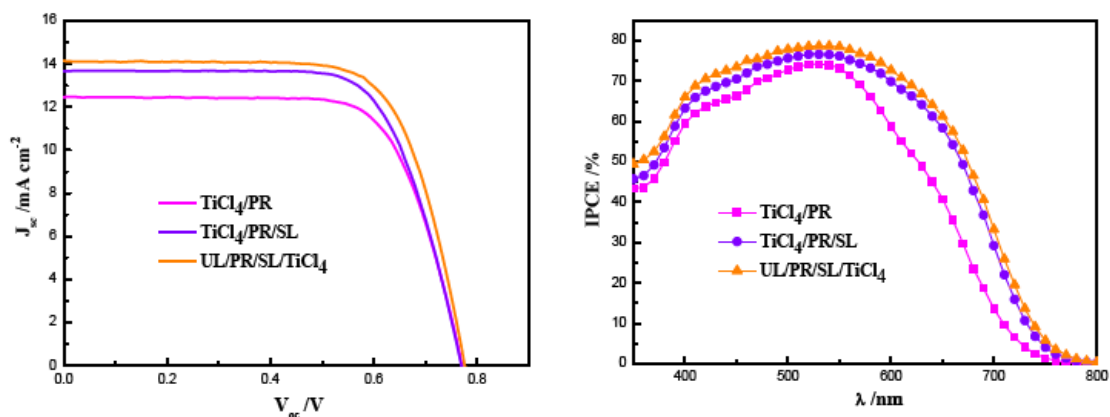


圖 3-37 PR 加上 Underlayer 以及 TiCl_4 後處理之 I-V 圖(左)及 IPCE 圖(右)

表 3-7 PR 加上 Underlayer 以及 TiCl_4 後處理之光電特性

	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
TiCl ₄ /PR	12.459	0.771	0.71	6.84
TiCl ₄ /PR/SL	13.675	0.769	0.71	7.42
UL/PR/SL/TiCl ₄	14.137	0.776	0.71	7.77

$$L=14+4 \mu\text{m}$$

當 PR 薄膜加入 TiCl_4 後處理以及 Interfacial layer 以 UL 的方式處理時，其元件電流密度及 Voc 皆升高，這是因為其和 FTO 玻璃間的黏合性變好以及染料吸附量變多的關係。從 IPCE 光譜圖(圖 3-37)來看，此兩種處理對於 350-800 nm 間的每波長所產生之電流值皆有幫助。而和 NR 不同之處在於 PR 的孔隙率較小，不能像 NR 一樣浸泡 80 mM 的 TiCl_4 後處理，否則其孔隙會被塞住，FF 大幅度的下降，因此，我們在此以 40 mM 的 TiCl_4 後處理，由於 PR 本身的染料吸附量就比 NR 多，所以用較稀的濃度就可以有效地提升光電流。而到目前為止，我們所得到 PR 的最佳厚度為 $16+4 \mu\text{m}$ ，其光電轉換效率為 7.9%， $J_{sc} = 14.707$ ， $V_{oc} = 0.755$ ， $FF = 0.71$ (如圖 3-38 所示)。

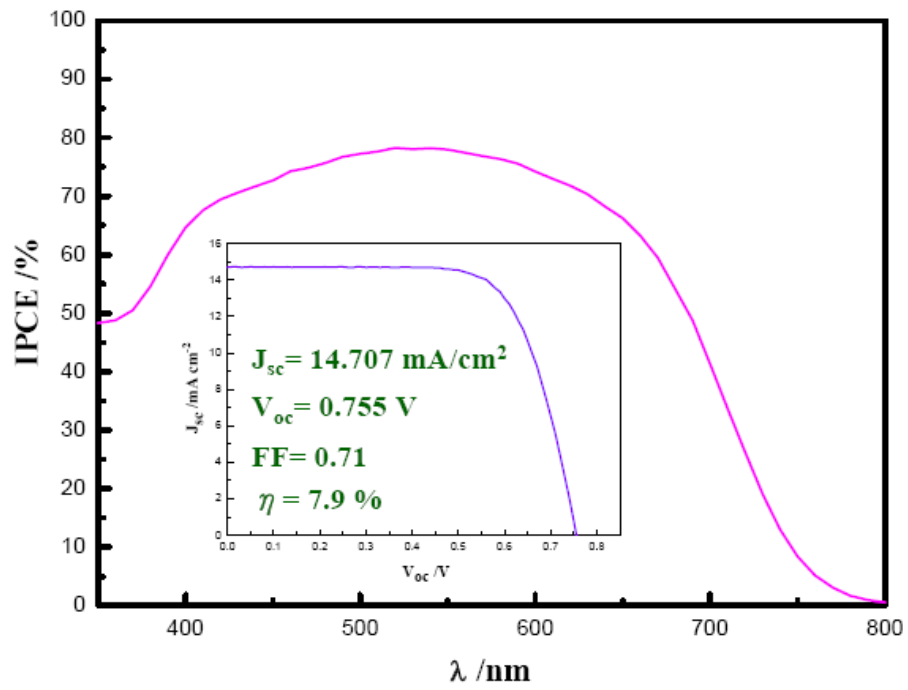


圖 3-38 目前所得到 PR 的最佳效率之 I-V 曲線及 IPCE 光譜圖



第四章 總結及未來展望

1. 我們利用混合式界面活性劑 CTAB 以及 F127 合成出朝向單晶面生長的奈米棒，從 XRD 繞射圖譜中可得知其皆為銳鈦礦相。
2. 由瞬態光電流/電壓量測結果發現，NR-DSSC 的電子擴散速率常數(D)與電子半生期(τ)皆大於 NP-DSSC，顯示 NR-DSSC 具有一維傳遞特性。
3. 由厚度測試結果得知，NP-DSSC 在薄膜厚度大於 14 μm 時，其光電流以及效率會隨著膜厚增加而下降；反之，NR-DSSC 的電流與效率仍然隨著薄膜厚度增加而增加，表示 NR-DSSC 因具備了一維傳遞特性以及孔隙大等優勢，使其電子的傳遞較不會受到膜厚的影響。
4. 從穿透圖譜中可發現 NR 薄膜本身就具有散射效應，不過由於其大小僅為 $l \sim 100 \text{ nm}$ ， $d \sim 25 \text{ nm}$ ，因此 NR 薄膜對於可見光波段的散射效應較強，卻對長波長波段的散射效應較弱。
5. 由於 NR-DSSC 的染料吸附量不足，因此我們針對其做最佳化的測試，分別為：散射層、 TiCl_4 後處理以及 interfacial layer。此三種處理皆可增加 NR-DSSC 所產生出的光電流，進而提升其整體元件效率，在此我們所測得最佳化的光電轉換效率為 7.8%。
6. 為了兼顧染料吸附量與一維傳遞的優點，我們將 NP 以及 NR 以物理混合的方式製備出混摻結構，而其混摻的最佳比例為 NP：NR=1：1 (PR)。藉由染料吸附量測試及瞬態光電流/電壓量測的結果可證實，此種混摻結構的確兼具了染料吸附量與一維傳遞的特性，使其在光電特性的表現優於 NP-DSSC 及 NR-DSSC。
7. 我們同樣針對 PR-DSSC 做最佳化測試，而所測得之最佳的光電轉換效率為 7.9%。
8. 在未來研究方面，可以朝幾個目標努力：
 - a. 可以嘗試不同類型的界面活性劑，例如 P123 等來探討不同界面活性劑所形

成的微胞對於奈米棒的大小及形狀會產生何種影響。

- b. 比較不同長寬比的奈米棒，找出其應用在 DSSC 上的光電特性以及最適當的長寬比(可兼具一維傳遞及染料吸附量)。
- c. 利用雷射分析來探討奈米棒以及奈米粒表面的 state，看有何種不同之處。



參考文獻

- [1] IPCC Panel Reports on Climate Change and Biodiversity, April 2002.
- [2] N. S. Lewis, G. W. Crabtree, and A. J. Nozik., et al (eds), *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18–21. 2005.*
- [3] M. Grätzel, *Nature* **2003**, *414*, 338.
- [4] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688.
- [5] TG. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789.
- [6] P. Yu, K. Zhu, A. G. Norman, S. Ferrere, A. J. Frank, and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25451.
- [7] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hoshikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2007**, *15*, 35.
- [8] West, W. *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, *18*, 35.
- [9] J. Moser, *Monatsch. Chem.* **1887**, *8*, 373.
- [10] Namba, S.; Hishiki, Y. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 774.
- [11] Nelson, R.C. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 714.
- [12] Bourdon J., *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 705.
- [13] Gerscher, H.; Tributsch, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 437.
- [14] Gerscher, H.; Tributsch, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 251.
- [15] Gerscher, H. *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1975**, *58*, 263.
- [16] Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Noyamaura, Y.; Amamiya, T. *Nature* **1976**, *261*, 402.
- [17] Clark, W. D. K.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4676.

- [18] Anderson, S.; Constable, E. C.; Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Nature* **1979**, 280, 571.
- [19] Gerischer, H. *Photochem. Photobiol.* **1972**, 16, 243.
- [20] Memming, R. *Photochem. Photobiol.* **1972**, 16, 325.
- [21] Fujishima, A.; Watanabe, T.; Tatsuoki, O.; Honda, K. *Chem. Lett.* **1975**, 4, 13.
- [22] Jayadevaiah, T. S. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 25, 399.
- [23] Hamnett, A.; Dare-Edwards, M. P.; Wright, R. D.; Seddon, K. R.; Goodenough, J. B. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 3280.
- [24] Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1980**, 70, 285.
- [25] Duonghong, D.; Serpone, N.; Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta.* **1984**, 67, 1012.
- [26] DeSilvestro, J.; Grätzel, M.; Kavan, L.; Moser, J.; Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2988.
- [27] Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1216.
- [28] O'Regan B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- [29] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [30] Nazeeruddin, M. K.; Prchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1075.
- [31] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature* **1998**, 395, 583.
- [32] Grätzel, M. *MRS Bull.* **2005**, 30, 23.
- [33] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2003**, 2, 402.

- [34] Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808.
- [35] Schiermeier, Q. *Nature* **2008**, *454*, 816.
- [36] Luís Moreira Goncalves, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 655.
- [37] Grätzel, M. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005.
- [38] Grunwald, R.; Tributsch, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2564.
- [39] Nazeeruddin, M.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- [40] Nazeeruddin, M.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1705.
- [41] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145.
- [42] Dhere, N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1376.
- [43] Renouard, T.; Fallahpour, R.; Nazeeruddin, M.; Humphry-Baker, R.; Gorelsky, S.; Lever, A.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367.
- [44] Kroon, J.; Bakker, N.; Smit, H.; Liska, P.; Thampi, K.; Wang, P.; Grätzel, M. *Photovoltaics Res. Appl.* **2007**, *15*, 1.
- [45] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402.
- [46] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
- [47] Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808.
- [48] Gao, F.; Wang, Y.; Zhang, J.; Shi, D.; Wang, M.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin S.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 2635.
- [49] Kong, F.; Dai, S.; Wang, K. *Adv. Optoelectron.* **2007**, 75384.

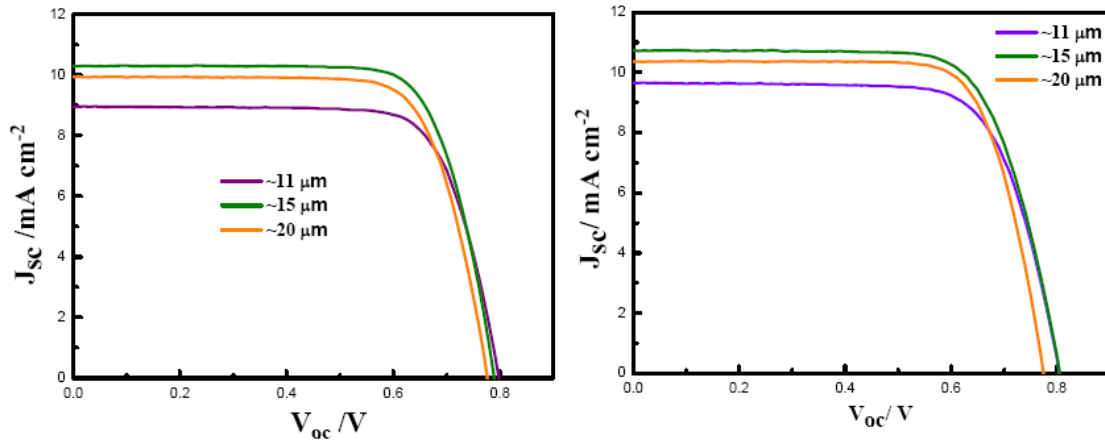
- [50] Ito, S.; Miura, H.; Uchida, H.; Takata, M.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
- [51] Amaresh Mishra; Markus K. R. Fischer; Peter Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2474.
- [52] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.
- [53] Park, N. G.; Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8989.
- [54] Park, N. G.; Schlichthorl, G.; Lagemaat, J.; Cheong, H. M.; Mascarenhas, A.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3308.
- [55] Barnard, A. S.; Curtiss, L. A. *Nano Lett.* **2005**, 5, 1261.
- [56] Ferber, J. ; Stangl, R.; Luther, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, 53, 29.
- [57] Yong, J. K. ; Yoon, H. L. *Langmuir* **2008**, 24, 13225.
- [58] “Reporting Solar Cell Efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells (Editorial),” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**, 92, 371.
- [59] De Angelis, F. ; Fantacci, S.; Selloni, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Nano Lett.*, **2007**, 7, 3189.
- [60] Jose, R.; Kumar, A.; Thavasi, V.; Fujihara, K.; Uchida, S.; Ramakrishna, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93, 023125.
- [61] Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Garcia-Belmonte, G.; Barea, E. M.; Palomares, E. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361, 684.
- [62] Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 49.
- [63] Cahen, D.; Hodes, G.; Grätzel, M.; Guillemoles, J. F.; Riess, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2053.
- [64] Andersson, M.; Österlund, L.; Ljungström, S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10674.

- [65] Sui, Y. C.; Acosta, D. R.; González-León, J. A.; Bermúdez, A. Feuchtwanger, J.; Cui, B. Z.; Flores, J. O.; Saniger, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1523.
- [66] Lakshmi, B. B.; Dorhout, P. K.; Martin, C. R., *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 857
- [67] Ramesh, P.; Okazaki, T.; Taniguchi, R.; Kimura, J.; Sugai, T.; Sato, K.; Ozeki, Y.; Shinohara, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1141.
- [68] Todros, T. F. *Surfactants*, Academic Press : London, **1984**.
- [69] Lindman, B.; Wennerstrom, H. *Micelles : Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1980**.
- [70] Galo, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093.
- [71] Jun, Y.; Maria, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15981.
- [72] Donnay, J. D.; Harker, D. *Am. Mineral.* **1937**, *22*, 446.
- [73] Ozlem Sel, *Langmuir* **2006**, *22*, 2311.
- [74] Kang, S. H.; Sung, Y.-E.; Kang, M.-S.; Kim, J.-P.; Kim, H.-S.; Hyeon, T.; Sung, Y.-E. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 54.
- [75] Jiu, J.; Isoda, S.; Wang, F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2087.
- [76] Song, M. Y.; Ahn, Y. R.; Jo, S. M.; Kim, D.Y. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *836*, 107.
- [77] Fujihara, K.; Kumar, A.; Ramakrishna, S.; Uchida, S. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 365709.
- [78] Pavasupree, S.; Ngamsinlapasathian, S.; Suzuki, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, *184*, 163.
- [79] Ngamsinlapasathian, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. *Journal of Physics: Conference Series* **2007**, *61*, 1112.
- [80] Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157.

- [81] Ito, S.; Chen, P.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Grätzel, M.
Prog. Photovolt: Res. Appl. **2007**, *15*, 603.
- [82] Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**,
130, 10720.
- [83] Wang, Z, -S.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H. *Coordination
Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1381.
- [84] Bacsá, R. R.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, *79*, 2185.
- [85] Cheng, H.; Ma, J.; Zhao, Z. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 663.
- [86] Könenkamp, R. *Physical Review B* **2000**, *61*, 11057.
- [87] Nakade, S.; Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J.
Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8607.
- [88] Hamann, T. W.; Jensen, R. A.; Martinson, A. B. F.; Ryswykac, H.V.; Hupp,
J. T. *Energy Environ. Sci.*, **2008**, *1*, 66.
- [89] Peter, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 2630.

附錄

不同混摻比例結構在不同厚度下的 I-V 圖及其光電特性

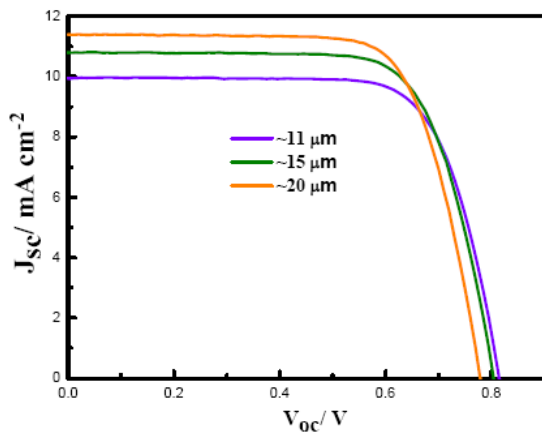


NP

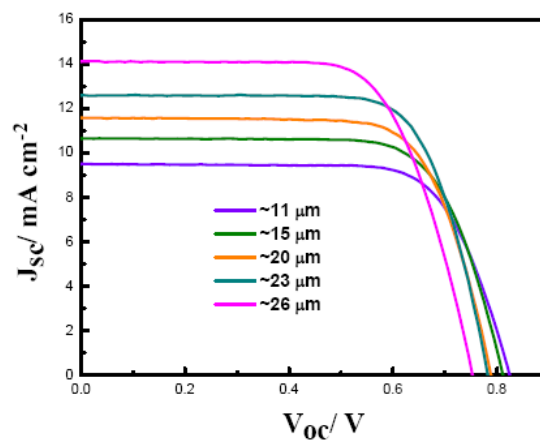


P4R1

	Film thickness (μm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
NP	~11	8.955	0.798	0.75	5.38
	~15	10.291	0.789	0.75	6.09
	~20	9.936	0.777	0.75	5.79
	Film thickness (μm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
P4R1	~11	9.649	0.805	0.72	5.59
	~15	10.736	0.805	0.72	6.22
	~20	10.353	0.775	0.75	6.01

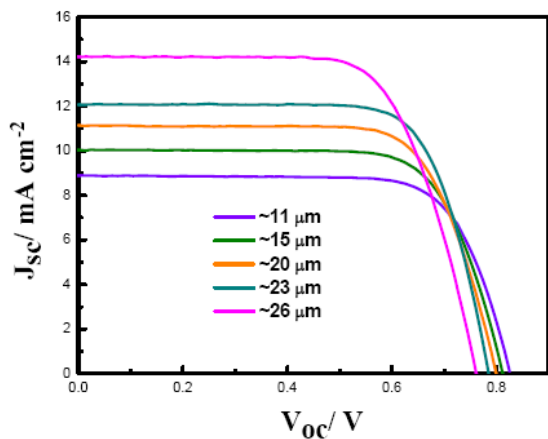


P2R1

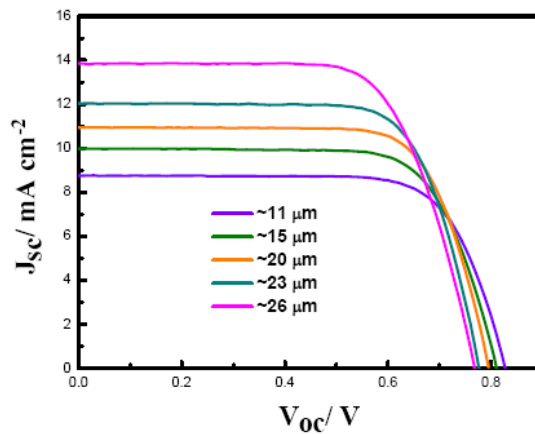


PR

	Film thickness (μm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
P2R1	~11	9.953	0.815	0.73	5.92
	~15	10.795	0.805	0.72	6.25
	~20	11.396	0.779	0.72	6.39
	Film thickness (μm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
PR	~11	9.504	0.824	0.72	5.64
	~15	10.649	0.811	0.72	6.21
	~20	11.576	0.788	0.72	6.57
	~23	12.622	0.784	0.73	7.21
	~26	14.116	0.753	0.68	7.27

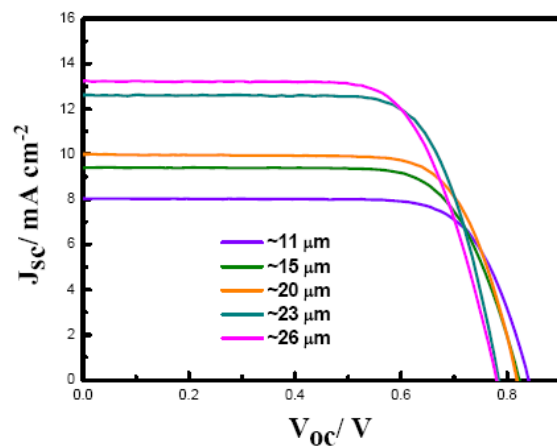


P1R2



P1R4

	Film thickness (μm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
P1R2	~11	8.886	0.825	0.74	5.42
	~15	10.033	0.812	0.73	5.95
	~20	11.139	0.799	0.72	6.40
	~23	12.065	0.785	0.74	7.00
	~26	14.228	0.761	0.69	7.46
	Film thickness (μm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
P1R4	~11	8.749	0.827	0.73	5.28
	~15	9.976	0.810	0.72	5.82
	~20	10.947	0.795	0.73	6.35
	~23	12.019	0.786	0.73	6.90
	~26	13.851	0.768	0.69	7.33



NR

	Film thickness (μm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
NR	~11	8.032	0.841	0.75	5.07
	~15	9.403	0.823	0.73	5.65
	~20	9.992	0.819	0.74	6.06
	~23	11.349	0.800	0.74	6.71
	~26	13.236	0.780	0.70	7.22