

# 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不同均一粒徑二  
氧化鈦奈米球形結構的製備與鑑識



Fabrication and Characterization of Various Monodispersed TiO<sub>2</sub>

Nanospheres for Dye-Sensitized Solar Cells

研究生：劉尚恩

指導教授：刁維光 教授

中華民國九十九年七月

## 中文摘要

在本論文中，利用四氯化鈦水溶液做為前驅物成功開發出一低溫非水熱合成奈米二氧化鈦球形結構的方法。藉由調控六水合氯化鎂或乙二醇對鈦前驅物的莫耳比例可製成一系列不同粒徑的奈米二氧化鈦球形結構，再利用 X 射線繞射以及場發射掃描式顯微鏡來鑑識，得知此奈米二氧化鈦球形結構為金紅石相，並且具有 300 奈米至 1 微米以上的不同尺寸。結果發現添加六水合氯化鎂對於控制奈米二氧化鈦球形結構粒徑的能力較差，乙二醇則具有較佳的控制能力，並且提出此兩種方法對於控制奈米二氧化鈦球形結構的生長機制。最後調控乙二醇比例能夠有效地合成一系列粒徑均一的二氧化鈦奈米球形結構，其尺寸分別為  $700\pm 50$  nm (EG5)、 $600\pm 50$  nm (EG10)、 $500\pm 50$  nm (EG15)、 $350\pm 50$  nm (EG20)、 $250\pm 50$  nm (EG25)，並將上述的不同粒徑球形結構應用於染敏太陽電池中做為散射層，討論不同粒徑的球形結構做為散射層對原件效能的影響。

結果發現，隨著球形結構的粒徑下降，會使比表面積增加、染料吸附能力增強，而 EG25 為上述一系列球形結構中具有最高的比表面積以及染料吸附能力者，但是由於 EG25 的粒徑最小而導致 EG25 的穿透率高、反射率低，此結果顯示 EG25 散射能力較差，因此 EG25 對於散射層應用上的表現較其他 EG 結構差。在 AM 1.5 模擬太陽光( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ )照射下進行太陽能電池效率的量測，結果顯示 EG20 奈米球形結構可以和 SOLARONIX 公司生產的散射層漿料 Ti-Nanoxide R/SP 有相當的原件效率，目前以 EG20 做為元件散射層最高效率值可達 8.75%。

## Abstract

In this thesis, by utilizing titanium tetrachloride as precursor in water-based solution, we successfully developed a new non-hydrothermal method to fabricate monodispersed TiO<sub>2</sub> nanosphere. By adjusting the molar ratio of magnesium chloride hexahydrate or ethylene glycol relative to the titanium precursor, a series of different size TiO<sub>2</sub> nanospheres were produced. The structure of the nanospheres was characterized by X-ray diffraction and FESEM. The phase was identified to be rutile and the size was found to be in the range 0.3~1 μm. We found that it was difficult to control the size of TiO<sub>2</sub> nanospheres in magnesium chloride hexahydrate solution, but much easier in ethylene glycol solution. We proposed a mechanism to rationalize the discrepancy for the two methods. Finally, by utilizing ethylene glycol, a series of monodispersed TiO<sub>2</sub> nanospheres were produced with diameters 700±50 nm (EG5), 600±50 nm (EG10), 500±50 nm (EG15), 350±50 nm (EG20), and 250±50 nm (EG25). Using these TiO<sub>2</sub> nanospheres as light-scattering layer in dye-sensitized solar cell, we studied how the size of the TiO<sub>2</sub> nanospheres as light-scattering layer affecting the efficiency of a cell.

Based on these results, decreasing the size of TiO<sub>2</sub> nanospheres could increase surface area and the amount of dye loading. EG25 has the highest surface area and dye loading amount in the series of TiO<sub>2</sub> nanospheres. However, because of its smallest size of EG25, the high transmission and low reflection reduces the effect of light-scattering, so EG25 as scattering layer did not show cell performance compared with others. The photovoltaic performance was measured under simulated AM 1.5 sunlight (100 mW cm<sup>-2</sup>). The result reveals EG20 as light-scattering layer exhibits the best cell performance reaching the power efficiency 8.75%, which is comparable to those made of commercial pastes (Ti-Nanoxide R/SP, SOLARONIX ).

## 誌謝

畢業了...首先感謝我的指導教授刁維光老師的指導，感謝刁老師對於我實驗與論文提供許多建議與意見，使這本論文能夠完成。以及在口試當天對我論文提出許多建議與訂正的王念夏老師等口試委員，由於有你們的建議與修正使這本論文更加完整。

其次我要感謝我實驗室的學長姐，啟銘學長、學沛學長、威凱學長、海綿、小哈哈以及俐靜學姊在我碩士班的研究中一路帶著我並幫我規劃研究方向，對我所做的實驗提出建議，使我的實驗能夠一步一步地完成；也感謝實驗室的學弟洛克人在我忙著寫論文時幫助我補齊許多實驗數據。還要感謝系上的掃描式電子顯微鏡管理者吳艾軒小姐的協助使本篇論文中掃描式電子顯微鏡圖片都可拍攝得相當清晰。

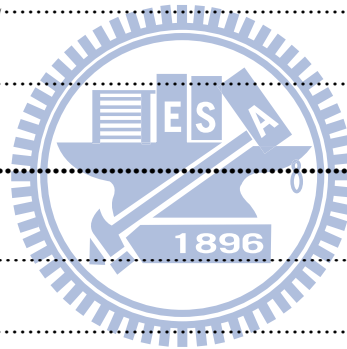
在這間實驗室數年的研究已到了尾聲，很感謝在我這條路上幫助過我的人，由於有了許多人的幫助才能夠使原先只是一個偶然中所得的實驗結果發展成一篇文章，最後，希望仍在努力的實驗室的大家能夠有好的成果，並且可以順利地畢業。



# 目錄

中文摘要 .....	II
ABSTRACT .....	III
誌謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄 .....	VII
圖目錄 .....	VIII
<b>第一章 緒論 .....</b>	<b>1</b>
1-1 前言 .....	1
1-2 染料敏化太陽能電池(DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS, DSSC).....	4
1-2-1 染料敏化太陽能電池的基本構造及工作原理.....	7
1-2-2 影響染料敏化太陽能電池效率的因素.....	19
1-2-3 染料敏化太陽能電池的量測方法.....	21
1-3 文獻回顧 .....	24
1-3-1 傳統散射層於染料敏化太陽能電池上的應用.....	25
1-3-2 新型散射層於染料敏化太陽能電池上的應用.....	30
1-3-3 球形結構的製作方法.....	47
1-3-4 以 <i>Bottom-up approach</i> 合成二氧化鈦奈米球形結構的方法.....	50
1-4 研究動機與目的.....	57
<b>第二章 實驗方法 .....</b>	<b>58</b>
2-1 實驗藥品及儀器.....	58
2-2 二氧化鈦奈米粒與奈米球之製備.....	60

2-2-1 二氧化鈦奈米粒之製備方法.....	60
2-2-2 散射層之製備方法.....	62
2-2-3 二氧化鈦奈米球形結構之製備方法.....	63
2-3 陰極之製備方法.....	65
2-4 多孔性二氧化鈦電極之製備.....	65
2-4-1 $TiCl_4$ 前處理.....	65
2-4-2 工作電極製作方法.....	66
2-5 電解液之製備方法.....	66
2-6 染料敏化太陽能電池組裝與測試.....	67
2-6-1 電池之組裝.....	67
2-6-2 染料吸附量測試.....	68
2-6-3 電池之測試.....	69
<b>第三章 結果與討論.....</b>	<b>71</b>
3-1 特性鑑定.....	71
3-1-1 X 射線繞射.....	71
3-1-2 氮氣物理吸脫附分析 (Brunauer-Emmett-Teller, BET).....	73
3-2 二氧化鈦奈米球形結構合成機制探討.....	76
3-2-1 四氯化鈦( $TiCl_4$ ) 濃度對球形結構的影響.....	76
3-2-2 反應時間對球形結構的影響.....	78
3-2-3 添加六水合氯化鎂濃度對球形結構的影響.....	79
3-2-4 添加乙二醇的比例對球形結構的影響.....	84
3-2-5 添加乙二醇對二氧化鈦水解與縮合速率的影響.....	85
3-3 球形結構應用於染敏電池之光電轉換效率的測試.....	90
3-3-1 改變主動層與散射層厚度對效率的關係.....	90
3-3-2 不同市售二氧化鈦粉體製成散射層漿料的效率比較.....	96



3-3-3 不同粒徑二氧化鈦奈米球形結構之間的效率比較.....	102
3-3-4 奈米球形結構與市售散射層的效率比較.....	107
3-3-5 二氧化鈦奈米球形結構做為主動層的效率與分析.....	109
<b>第四章 總結與未來研究方向 .....</b>	<b>114</b>
4-1 總結 .....	114
4-2 未來研究方向 .....	116
<b>參考文獻 .....</b>	<b>117</b>

## 表目錄

表 1-1 各類型太陽能電池的最高光電轉換效率 .....	4
表 1-2 在不同主動層厚度下以 G1 與 G2 為散射層的光電特性.....	28
表 1-3 無散射中心元件與加入空洞做為散射中心元件的光電特性.....	32
表 1-4 以 NEHS 與 CCIC 做為散射層的元件的光電特性.....	35
表 1-5 球形結構(BEADS)與 P25 電極在不同厚度的光電特性.....	38
表 1-6 以 C1、C2、C1S2、C1B2 所製電極的光電特性與染料吸附量 .....	40
表 1-7 不同厚度球形結構與 P25 做為陽極元件的光電特性.....	41
表 1-8 三種不同結構陽極的光電特性與染料吸附量.....	43
表 1-9 中空奈米球與 18NR-T 於膠態電解質的光電特性與染料吸附量 .....	45
表 1-10 三種球形結構的製作方法.....	50
表 1-11 不同混合溶液的介電常數與 $\zeta$ 電位.....	52
表 2-1 實驗藥品.....	58
表 2-2 實驗儀器.....	59
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 .....	62

表 3-1 各球形結構的比表面積、平均孔徑、孔體積值.....	76
表 3-2 散射層 ST41、600NM、EG20 在厚度為 7MM 的染料吸附量.....	90
表 3-3 數種二氧化鈦粉體混合製成散射層之光電特性.....	99
表 3-4 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 做為散射層之光電特性.....	104
表 3-5 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 的染料吸附量.....	104
表 3-6 未加散射層(No SL)與四種球形結構散射層之光電特性.....	107
表 3-7 數種市售散射層漿料與 EG20 做散射層的的光電特性.....	109
表 3-8 奈米粒與奈米球之光電特性.....	110
表 3-9 奈米粒與奈米球之光電特性.....	110
表 3-10 奈米粒與 600NM、ST41 及球形結構之光電特性.....	111
表 3-11 目前使用 EG20、ST41 與 WER4-O 做為散射層所得到的最佳光電特性.....	113



圖 1-1 平板 TiO <sub>2</sub> 電極及奈米 TiO <sub>2</sub> 電極之比較.....	6
圖 1-2 染料敏化太陽能電池之基本結構.....	7
圖 1-3 染料敏化太陽能電池工作原理圖示.....	9
圖 1-4 能階示意圖.....	10
圖 1-5 六個主要應用於 DSSC 的 RU DYE.....	11
圖 1-6 各類染料應用在 DSSC 上之效率成長圖.....	11
圖 1-7 藉由 CO-SENSITIZATION 得到更高效率的染料.....	12
圖 1-8 BIPYRIDINE COBALT(III/II) COMPLEX 的結構.....	13
圖 1-9 加入 PYRIDINE 異構物對二氧化鈦薄膜的影響.....	14
圖 1-10 4-TERTBUTYLPYRIDINE 的結構.....	14

圖 1-11 加入 GuNCS 對二氧化鈦薄膜的影響.....	15
圖 1-12 PEDOT 與 SPIRO-OMETAD 的結構.....	16
圖 1-13 各類金屬氧化物能階圖 .....	18
圖 1-14 金紅石與銳鈦礦的晶體結構及堆積方式.....	18
圖 1-15 在 DSSC 中電子傳遞路徑示意圖.....	20
圖 1-16 AIR MASS 1.5 示意圖.....	23
圖 1-17 I-V 曲線及 $V_{MP}$ 、 $I_{MP}$ 示意圖 .....	23
圖 1-18 不同薄膜厚度的光利用能力與電子傳遞示意圖.....	26
圖 1-19 散射效應示意圖.....	26
圖 1-20 加入散射層後的結構示意圖 .....	27
圖 1-21 G1 與 G2 的掃描式電子顯微鏡圖.....	28
圖 1-22 在不同主動層厚度下以 G1 與 G2 為散射層的 I-V 圖與 IPCE 圖.....	29
圖 1-23 不同厚度主動層的穿透圖與 G1、G2 及主動層的反射圖.....	29
圖 1-24 ARAKAWA 等人所提出的多層結構示意圖 .....	31
圖 1-25 ARAKAWA 等人所提出數種多層結構 IPCE 量測的結果.....	31
圖 1-26 加入聚苯乙烯球薄膜燒結後所留下的空洞的截面掃描式電子顯微鏡圖 .....	32
圖 1-27 未浸泡染料的奈米二氧化鈦薄膜反射圖譜.....	33
圖 1-28 無散射中心與加入空洞做為散射中心元件的電化學阻抗頻譜法圖譜...33	
圖 1-29 藉由不同孔徑 AAM 沉積四氯化鈦水溶液所得之奈米棒與奈米管 .....	33
圖 1-30 將不同重量百分比的奈米棒摻入 P25 薄膜後元件的 I-V 圖.....	34
圖 1-31 NEHS 的掃描式電子顯微鏡圖與做為元件散射層的截面圖.....	35
圖 1-32 以 NEHS 與 CCIC 做為散射層的元件的 IPCE.....	36
圖 1-33 球形結構(TiO <sub>2</sub> BEADS)的掃描式電子顯微鏡圖 .....	37
圖 1-34 球形結構的 X 射線繞射圖譜.....	37
圖 1-35 球形結構(BEADS, S4)與 P25 電極在不同厚度的 I-V 與 IPCE .....	38

圖 1-36 球形結構與 CCIC 散射層的掃描式電子顯微鏡圖 .....	39
圖 1-37 以 C1、C2、C1S2、C1B2 所製電極的 I-V 與 IPCE 圖 .....	39
圖 1-38 利用二乙二醇化的鈦前驅物所合成的球形結構.....	40
圖 1-39 不同厚度球形結構與 P25 做為陽極元件的 I-V 與 IPCE 圖 .....	41
圖 1-40 球形結構與 P25 做為陽極元件的電化學阻抗頻譜法圖譜 .....	41
圖 1-41 均一球形結構的 SEM 與 TEM 圖 .....	42
圖 1-42 不均一球形結構的 SEM 與 TEM 圖 .....	43
圖 1-43 三種不同結構陽極的 I-V 圖與 IPCE 圖.....	43
圖 1-44 三種不同結構陽極的電化學阻抗頻譜法圖譜與擴散係數對電流密度圖 .....	44
圖 1-45 聚苯乙烯球與中空二氧化鈦奈米球的 SEM 與 TEM 圖 .....	45
圖 1-46 中空奈米球(HOLLOW)與 18NR-T(NANOCRYSTALLINE)於液態電解質的 I-V 圖與光電特性 .....	45
圖 1-47 中空奈米球與 18NR-T 於膠態電解質的擴散係數、電子半生期與 DIFFUSION LENGTH 對電流密度關係圖 .....	46
圖 1-48 利用 EHD 法所製作的三種不同 P25 電極結構 .....	46
圖 1-49 以球形結構與以 P25 製做的陽極對電解質擴散的示意圖.....	47
圖 1-50 鈹球形結構直徑對攪動速度關係圖 .....	48
圖 1-51 醋酸鈹濃度對粒徑的關係圖 .....	49
圖 1-52 HYDROXYPROPYL CELLULOSE (HPC)的結構式.....	53
圖 1-53 高能障下的粒子聚集情形 .....	53
圖 1-54 加入高分子聚合物 HPC 對二氧化鈦奈米球的影響 .....	53
圖 1-55 利用微乳法製做二氧化鈦奈米球流程圖 .....	56
圖 2-1 二氧化鈦奈米粒之製備流程圖 .....	61
圖 2-2 三種市售二氧化鈦粉體之 XRD 繞射圖譜 .....	62

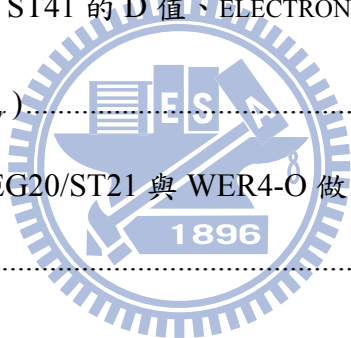
圖 2-3 二氧化鈦奈米球之製備流程圖.....	64
圖 2-4 DSSC 中 Pt 對電極之製備流程圖.....	65
圖 2-5 $TiCl_4$ 前處理流程圖.....	66
圖 2-6 陽極製備流程圖.....	66
圖 2-7 電池組裝之步驟.....	67
圖 2-8 N719 吸收光譜圖.....	68
圖 2-9 量測太陽能電池光電轉換效率之各組件示意圖.....	69
圖 2-10 量測太陽能電池之 IPCE 示意圖.....	70
圖 3-1 以六水合氯化鎂所製粒徑 $400\pm 100$ nm 球形結構的 XRD 繞射圖譜與其掃描式電子顯微鏡照片.....	71
圖 3-2 以六水合氯化鎂所製粒徑 $600\pm 100$ nm 球形結構的 XRD 繞射圖譜與其掃描式電子顯微鏡照片.....	72
圖 3-3 以六水合氯化鎂所製粒徑 $800\pm 100$ nm 球形結構的 XRD 繞射圖譜與其掃描式電子顯微鏡照片.....	72
圖 3-4 以六水合氯化鎂所製球形結構經 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 燒結 30 分鐘的 XRD 繞射圖譜	72
圖 3-5 以乙二醇所製球形結構經 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 燒結 30 分鐘的 XRD 繞射圖譜.....	73
圖 3-6 圓柱形孔洞示意圖.....	75
圖 3-7 氮氣等溫吸附/脫附曲線圖與 BJH 吸附曲線孔徑分佈圖.....	75
圖 3-8 不同濃度四氯化鈦水溶液加入六水合氯化鎂對二氧化鈦奈米粒子的影響.....	77
圖 3-9 不同反應時間對於二氧化鈦奈米球形結構的影響.....	78
圖 3-10 0.4M 四氯化鈦水溶液加入不同濃度的六水合氯化鎂在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下反應 60 分鐘的結果.....	80
圖 3-11 0.4M 四氯化鈦水溶液加入不同濃度的六水合氯化鎂在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下反應 90 分鐘的結果.....	81



圖 3-12 由靜電排斥力控制二氧化鈦奈米粒子聚集的示意圖.....	83
圖 3-13 溶液中不同比例的以二醇對奈米球粒徑的影響.....	85
圖 3-14 EG0、EG5、EG25 在不同反應時間的實際照片與掃描式電子顯微鏡照片 .....	87
圖 3-15 乙二醇吸附於二氧化鈦表面產生鍵結的情況.....	88
圖 3-16 四氯化鈦的水解、縮合反應圖.....	88
圖 3-17 加入與未加入乙二醇二氧化鈦奈米粒子聚集示意圖.....	89
圖 3-18 數種二氧化鈦奈米球粉體的熱重分析.....	89
圖 3-19 散射層 ST41、600NM、EG20 的掃描式電子顯微鏡照片.....	91
圖 3-20 散射層為 ST41、600NM、EG20 的膜厚對各種光電特性的關係圖.....	93
圖 3-21 FTO 與主動層(N-Ti1)在 4 $\mu\text{m}$ 與 11 $\mu\text{m}$ 下未吸附染料與有吸附染料的穿 透圖.....	94
圖 3-22 利用紫外線/可見光分光光度計與配備積分球的分光光譜儀量測的 ST41、 EG20、600NM 的穿透圖.....	94
圖 3-23 紫外線/可見光分光光度計與配備積分球的分光光譜儀的光路示意圖.....	95
圖 3-24 不同厚度 ST41、600NM、EG20 未吸附染料與有吸附染料的反射圖譜.....	95
圖 3-25 不同薄膜厚度之散射層 ST41、600NM、EG20 的 IPCE 圖譜.....	96
圖 3-26 數種市售二氧化鈦粉體混合所製成漿料的掃描式電子顯微鏡照片.....	97
圖 3-27 數種二氧化鈦粉體混合製成散射層的 I-V 圖.....	98
圖 3-28 利用紫外線/可見光分光光度計與量測 600NM 與 ST41 的穿透圖譜.....	99
圖 3-29 利用配備積分球的分光光譜儀量測 600NM 與 ST41 的穿透圖譜.....	100
圖 3-30 不同厚度 ST41、600NM 未吸附染料與有吸附染料的反射圖譜.....	100
圖 3-31 電子在散射層傳遞示意圖.....	101
圖 3-32 不同厚度散射層 ST41 的 LHE.....	101
圖 3-33 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 的掃描式電子顯微鏡圖.....	103
圖 3-34 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 做為散射層的 I-V 與 IPCE 圖.....	103



圖 3-35 不同厚度 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 的穿透圖譜 .....	104
圖 3-36 不同厚度 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 的反射圖譜 .....	105
圖 3-37 EG20 與 2.5/2.5/1 的截面掃描式電子顯微鏡截面照片 .....	105
圖 3-38 EG10/ST21 以及 EG20/ST21 的截面 SEM .....	106
圖 3-39 未加散射層(No SL)與四種球形結構散射層的 I-V、IPCE 圖 .....	107
圖 3-40 WER4-O、NR18-AO 與 SOLARONIX-R/SP 的掃描式電子顯微鏡照片 .....	108
圖 3-41 數種市售散射層漿料與 EG20 做散射層的 I-V 圖 .....	108
圖 3-42 不同厚度奈米粒與奈米球的 I-V 圖 .....	110
圖 3-43 奈米粒與 600NM、ST41 及球形結構的 I-V 與 IPCE 圖譜 .....	111
圖 3-44 奈米粒與奈米球及 ST41 的 D 值、ELECTRON LIFETIME( $\tau_c$ )與 RECOMBINATION TIME( $\tau_r$ ) .....	112
圖 3-45 目前使用 EG20、EG20/ST21 與 WER4-O 做為散射層所得到的最佳效率 .....	113



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

隨著人類文明的進步，人們對於能源的需求也越來越大，根據 EIA(Energy Information Administration)的預測[1]，世界能量消耗自 2006 年到 2030 年將會再成長 44%；而目前供應人們最大能量來源的石油則將會在未來數十年被用到完全枯竭，因此人類需要盡快尋找另一種新的替代石油的能源。

人類需要新的替代能源來繼續維持社會以及經濟的進步，但是這種新的替代能源必須沒有現有的能源(如煤或石油)所具有的缺點：即造成「溫室效應」，溫室效應的成因主要是由於人類活動所釋放的溫室氣體，溫室氣體包含自然溫室氣體以及人造溫室氣體。自然溫室氣體主要是水氣(H<sub>2</sub>O)，水氣所產生的溫室效應大約佔整體溫室效應的 60-70%，其次是二氧化碳(CO<sub>2</sub>)大約佔 26%，其他還有臭氧(O<sub>3</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、氧化亞氮(又稱為笑氣，N<sub>2</sub>O)；人造溫室氣體包含氟氯碳化物(CFCs)、全氟碳化物(PFCs)、氫氟碳化物(HFCs)，含氯氟烴(HCFCs)及六氟化硫(SF<sub>6</sub>)等。原先，溫室效應只是指地球大氣層上的一種物理特性，也就是大氣層就像是溫室的玻璃一般覆蓋著溫室，使地球保存一定熱量，但是，由於人類在工業革命之後大量燃燒化石燃料使二氧化碳等溫室氣體的量大幅上升，加強了溫室效應的作用，導致全球暖化。而全球暖化所造成的影響包含極地的冰川融化，導致鄰近海岸線的土地遭到淹沒，影響許多生物的居住環境；而大氣溫度升高將會導致熱帶傳染病向高緯度擴散以及內陸地區的乾旱情況將更加嚴重，使沙漠擴大更加快速。因此，新的替代能源必須要是無碳(carbon-free)能源，例如：風力(wind)、水力(hydroelectricity)、地熱(geothermal)以及太陽能(solar energy)等，但是這些新能源卻有一些缺點，例如：風力發電的供電只仰賴風，造成供電並不穩定，此外風力發電亦有地點的限制；水力發電以及地熱則有成本昂貴等問題尚未

解決，而太陽能則是一種比較沒有受到限制以及乾淨、取之無盡的能源。並且，太陽照射到地表的能量每年有  $3 \times 10^{24} \text{J}$ ，也就是約現在消耗能量的 10000 倍；也可以說只要以光電轉換效率 10% 的電池覆蓋 0.1% 的地表即可達到目前的需要能量。

目前所發展出的太陽能電池主要可分為兩類：

(1) Conventional solar cells

(2) Excitonic solar cells(ESCs)

有關於這兩者的資料可由 Brian Gregg[2]發表在期刊 Journal of physical chemistry B 以及 Michael Grätzel[3]發表在 Nature 上的文獻瞭解：前者的代表例為 silicon p-n junction cells；後者則以絕大多數的 organic solar cells 為代表，這兩者的差異在於在 p-n junction cells 中，吸收光線產生自由電子-電洞對遍佈在半導體塊材中，載子的電荷分離必須要到 junction 後才會發生；而在 ESCs 中，在吸收光之後會產生一個瞬間定域的激發態(通常是 Frenkel excitation)，此種物質不會因受熱而分解成自由的載子，因為其具有高的 exciton 鍵結能( $\gg kT$ )。這些 ESCs 的例子包含：molecular semiconductor solar cell、conducting polymer solar cell 和 dye sensitized solar cell[3]以及 quantum dot solar cell[4]，其中，如  $C_{60}$ 、碳奈米管等是數種 organic solar cell 的材料；而在 dye sensitized solar cell 中，則是選用一些寬 band gap 的材料，如  $TiO_2$ 、 $ZnO$  等等。

在 PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS

這篇期刊中，Martin Green 等人[5]每半年將目前已證實的太陽能電池的光電轉換效率更新，整理如表 1-1，由表中可知目前 conventional solar cell 的代表晶矽太陽能電池的效率明顯高於 excitonic solar cell，但近年來不論學界或是業界都不斷地繼續投入研究 excitonic solar cell 這一方面的研究與開發，尤其以染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC)為多，其原因可以歸納為以下幾點：矽原料逐漸短缺，由於目前地球可開挖出的矽原料逐漸減少，故使 conventional solar cell 這類以高純度矽為原料的成本也越來越高，因此人們尋找另一種材料來製作

太陽能電池，其中，染料敏化太陽能電池的原料不是矽，並且可用印刷技術生產，所需技術成本低，預期只需要晶矽太陽能電池成本的 5~10%，此外，染料敏化太陽能電池的能源轉換效率可達商業化的最低要求 10%，並且可以較晶矽太陽能電池有效利用非直射光，可做為室內發電。

以下列舉染料敏化太陽能電池的優點：

- (1)可在一般環境下製作，並且設備可以使用印刷、噴塗等方法。
- (2)可有效利用非直射光以及弱光，使其可用在室內照明等處。
- (3)電極可用多種金屬氧化材料，並可使用多種基板(比如說可撓式基板等)。
- (4)電池為半透明，可用做裝飾或室窗戶上使用。
- (5)生產成本較矽晶太陽能電池便宜。

而在接下來數節將會介紹染料敏化太陽能電池的歷史與工作原理。



表 1- 1 各類型太陽能電池的最高光電轉換效率 [5]

Type of cell				Area (cm <sup>2</sup> )	Efficiency (%)
Conventional solar cell	Single junction	Silicon	Crystalline	4.00 (da)	25.0±0.5
			Multicrystalline	1.002 (ap)	20.4±0.5
			Amorphous	1.070 (ap)	9.5±0.3
			Nanocrystalline	1.199 (ap)	10.1±0.2
			Thin film	4.017 (ap)	16.7±0.4
	GaAs	Multicrystalline	4.011 (t)	18.4±0.5	
		Thin film	1.001 (ap)	26.1±0.8	
	InP	Crystalline	4.02 (t)	22.1±0.7	
	Multijunction	GaInP/GaAs/Ge		3.99 (t)	32.0±1.5
		GaInP/GaAs		4.00 (t)	30.3
		GaAs/CIS	Thin film	4.00 (t)	25.8±1.3
Thin film	CIGS	Cell	1.00 (ap)	19.4±0.6	
	CdTe	Cell	1.032 (ap)	16.7±0.5	
Excitonic solar cell		Dye sensitized		1.004 (ap)	10.4±0.3
		Organic polymer		1.021 (ap)	5.15±0.3
		Quantum dot		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(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC)

在 1837 年，Louis Daguerre 在覆蓋了鹵化銀粒子的銀表面上得到了一張清晰的攝影影像，這被稱為「daguerreotype」的攝影法被視為 photography 的起始。其後，1839 年，Becquerel 發現了光伏效應(photovoltaic effect)，他發現將兩白金電極浸在鹵化鐵溶液中並加以光照會產生電流，而此構想源於 Louis Daguerre 的攝影技術。起初，由於應用在攝影技術的鹵化銀的 band gap 為從 2.7 到 3.2eV，因此其對於波長 460nm 以上的光幾乎不具光活性，即缺乏對於光譜中段及紅光的敏感度。而在 1883 年，德國光化學家 Vogel 將染料敏化的鹵化銀做為光乳劑，使紅光及紅外光的光敏性增加[6]。而在 1887 年，Moser 首先將此技術轉換至光電化學，Moser 將 erythrosine 用在鹵化銀電極上[7]，此為第一個染料敏化的半導體電極。而在 20 世紀 60 年代，Namba 和 Hishiki[8]等人提出只有直接吸附在半導體表面上的染料分子能夠產生光伏效應，因為厚膜會阻礙電子從激發態染料轉

移到半導體的能力，故緊密堆積在半導體表面的單層染料吸附最有利於光電子產生。但是，當時的研究碰到了以下兩個問題：一是這一種吸附方式就好像是染料單層吸附在一整塊半導體表面上，造成染料吸附量不足(如圖 1-1)，使光吸收能力不足，導致轉換效率低下，但若只將染料層變厚(多層吸附)，則會因內層染料分子阻礙電荷傳輸和分離，只增加系統電阻，不增加光電流；二則是當時的染料對半導體表面附着力較差(大多是物理吸附)，這兩種問題造成當時的光電轉換效率低下，只有不到 1%而已[9]。而在這之後，Brattain、Garret 與之後的 Gerischer[10-12]首先詳細地研究了半導體-電解液介面的問題，使現代光電化學確立，不再僅僅是攝影術的輔助，並且改善了許多之前的問題，例如染料的化學吸附[13-15]、電解質化學以及光電極物質的選擇[15-22]等。在 1973 年石油危機之後，光電化學發展迅速，主要的研究方向分為兩種：第一種是 regenerative cell，也就是吸收光能轉換為電能；第二種則是 photosynthetic cell，利用光分解水產生氫氣做為化學燃料。1976 年，Tshubomura 等人利用多孔的多晶 ZnO 膜代替單晶半導體[23]，使表面積較單晶半導體增加許多，效率達到 1.5%。1980 年代中期之後，Grätzel 的研究組確立了在染料敏化太陽能電池的開發，他們於透明導電玻璃上塗布奈米二氧化鈦粒子，此種電極的比表面積相當大，使染料吸附充足，可以有效吸收入射光。在 1991 年，Grätzel 將效率突破到 7%[24]。而後來隨著 N3 與 black dye 的出現使最高效率又突破到 10%以上[25,26]。另一方面，在電解質中加入高分子形成準固態(膠態)的電解質[27-29]和將電解質以固態電洞傳輸層替換做出全固態的電解質[30,31]以及將離子液體(低沸點、不易揮發的熔融鹽類)加入電解質中使得染料敏化太陽能電池朝向商品化的目標更加邁進一步[32,33]。目前，實驗室所得到的最高效率已超越 12%，而在去年，日本 SONY 公司發表了以八個電池串聯、實際面積 17.13 平方公分，效率 8.5%的模組，是目前染料敏化太陽能電池的最高效率模組。



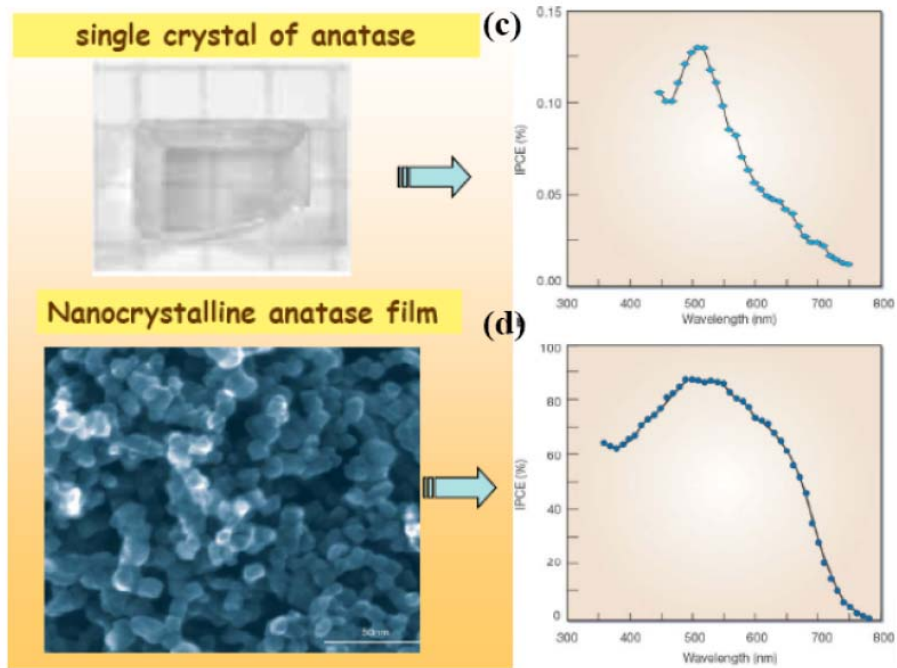
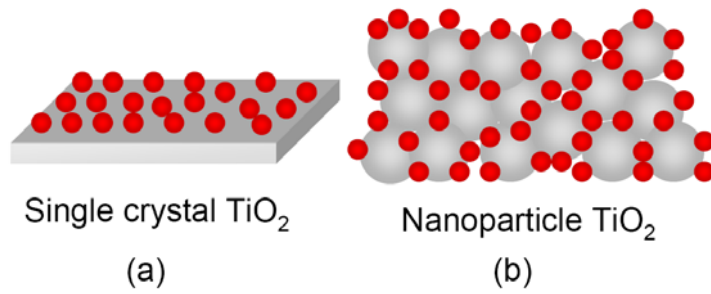


圖1-1 平板 $\text{TiO}_2$ 電極及奈米 $\text{TiO}_2$ 電極之比較

(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。

### 1-2-1 染料敏化太陽能電池的基本構造及工作原理

一般太陽能電池的構造可分為以下幾個部分(圖 1-2)：

(1)透明電極(anode)：於玻璃上鍍一層透明導電層(transparent conductive oxide, TCO)。

(2)多孔性奈米半導體薄膜(mesoporous semiconductor film)

(3)染料敏化劑(dye sensitizer)

(4)電解質(electrolyte)：主要含有一組氧化還原對以及其他添加物於有機溶劑中。

(5)催化用對電極(cathode)：於 TCO 上鍍一層白金以增加催化反應速率。

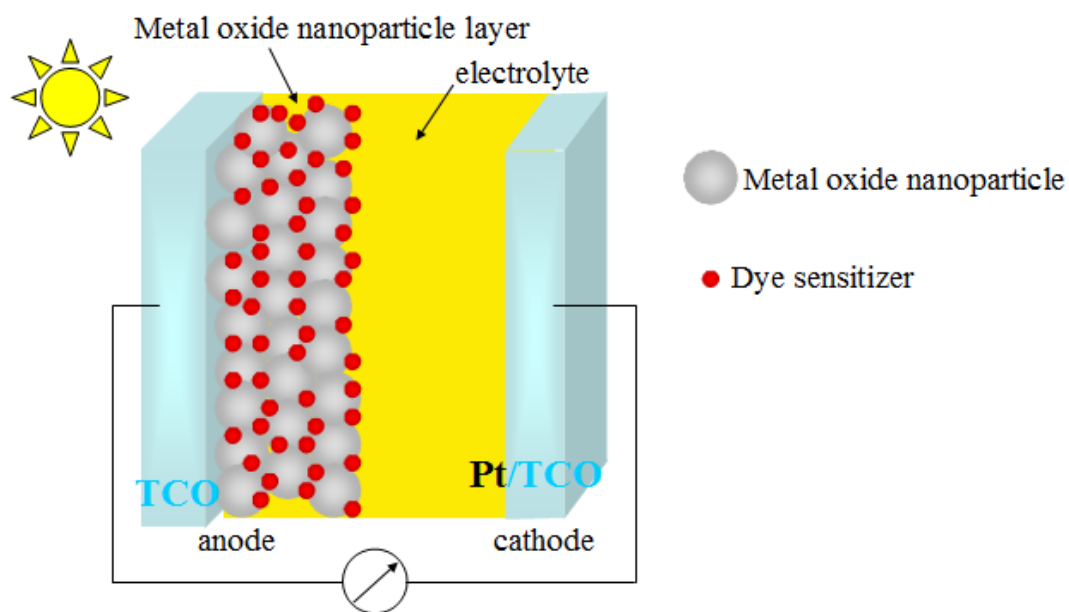
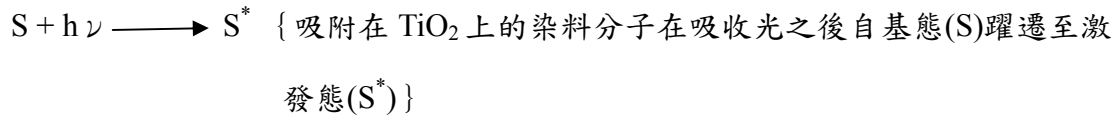


圖 1-2 染料敏化太陽能電池之基本結構

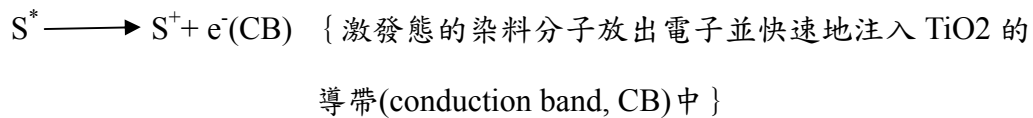


基本工作原理[34](圖 1- 3)

(1)Photoexcitation



(2)Electron injection



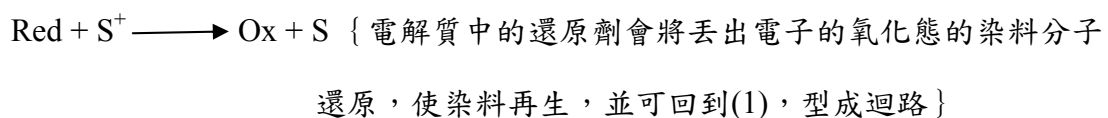
(3)Electron transport



(4)Reductor regeneration

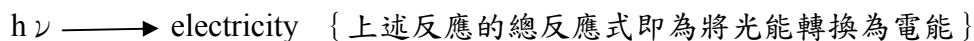


(5)Dye regeneration



---

(6)Global outcome



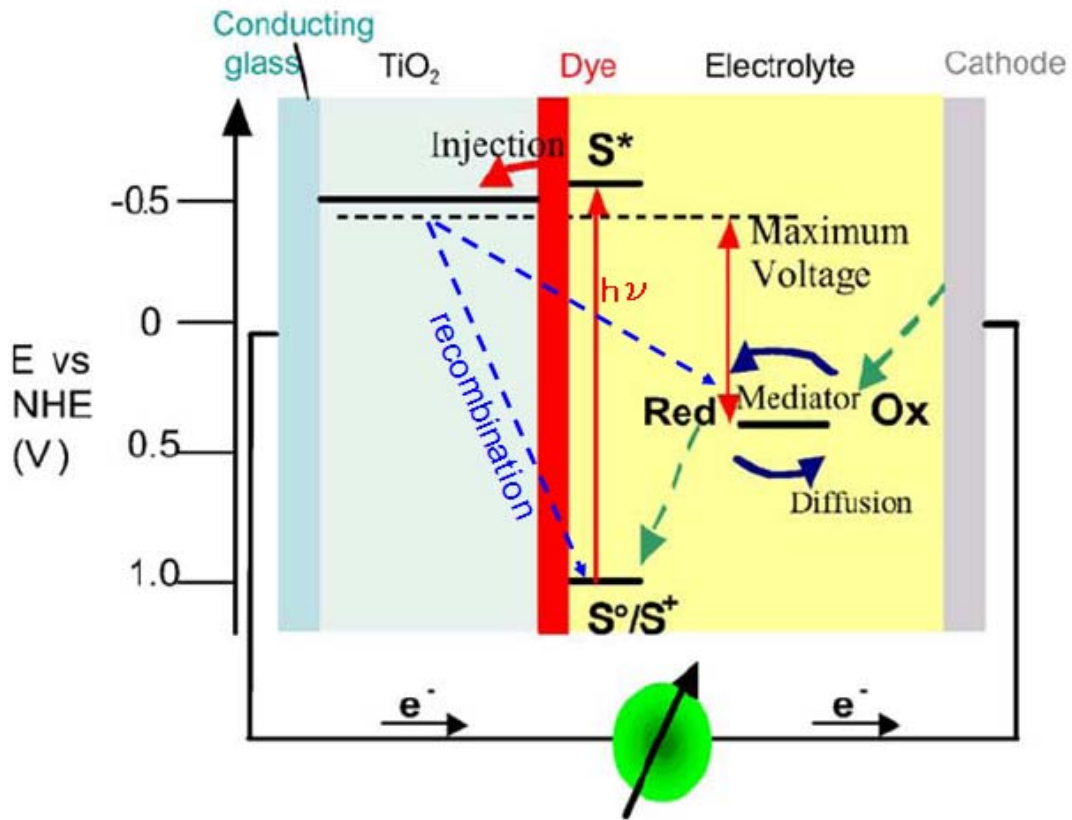


圖 1-3 染料敏化太陽能電池工作原理圖示 [35,36]

對於各部分組成介紹：

### (一)染料敏化劑(dye sensitizer)

染料在染料敏化太陽能電池中佔有非常重要的地位，染料分子吸收光後會自基態激發為激發態，並放出電子快速地注入半導體的導帶中，空穴(電洞)則是留在染料分子中，實現電荷分離。人們對染料敏化劑的研究最早是在1837年由德國光化學家Vogel所做，他發現利用染料處理鹵化銀可使紅光及紅外光的光敏性增加[6]。而之後根據R. Grunwald及H. Tributsch的研究，直到20世紀末染料敏化劑仍是染料敏化太陽能電池中的弱項[37]。因此，有許多研究者投入開發高效率染料的方向，以下簡述高效率染料的要求：(1)染料需要有寬吸收範圍，才能吸收足夠的光。(2)染料需要有合適的基態及激發態能階位置(如圖1-4)，基態能階(HOMO)必須低於電解質的氧化還原電位，才能使被氧化的染料分子可以被電解質的還原劑還原；而激發態能階(LUMO)則須高於半導體的導帶，才能使處於激

發態中的染料分子有足夠的驅動力將電子快速注入半導體的導帶。(3)需要有高穩定性(至少須承受 $10^8$ 次的氧化還原，也就是要約有大約二十年的壽命)。(4)不具毒性。(5)能夠吸附在半導體上。染料的種類可大致分為兩種：第一種是金屬錯合物染料，以鈦(Ru)金屬錯合物為高效率的代表，第一支是在1993年由 Nazeruddin 等人所發表，N3 [ (4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) ] [38](結構如圖1-5)，不過在五年後，N3被另一支染料超越，這支染料被稱為black dye [ (tri(isothiocyanato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate ) ruthenium(II) ] [39]，結構如圖1-5。但在這之後由於有guanidinium thiocyanate(GuNCS)加入電解液中使N3的開路電壓( $V_{oc}$ )上升，與black dye的效率相當[40]。從此之後，鈦金屬錯合物成為最成功的染料[40,41]，近年來，染料藉由改變hydrophobic ligand的 $\pi$ 共軛長度[42]可達到改善莫耳吸收度及對光與熱的穩定度[43-45]。其中C104(結構如圖1-5)為Grätzel等人在2008年發表效率達到10.5%的染料[46]。雖然鈦金屬錯合物為一很成功的染料，但由於鈦金屬為貴重金屬、且在地球存量很低，因此價格昂貴並還需要額外的回收費用。因此，其他為了取代鈦金屬錯合物的染料也不斷研發當中[47]，如zinc等金屬錯合物等。另一種則是有機染料(即不含金屬的染料)，其較鈦金屬錯合物有成本較低、吸光係數高以及較易於設計和結構多樣性等優點，但目前效率以及長期穩定性仍是尚未解決的問題，但有機染料的未來仍相當地被看好(如圖1-6)。

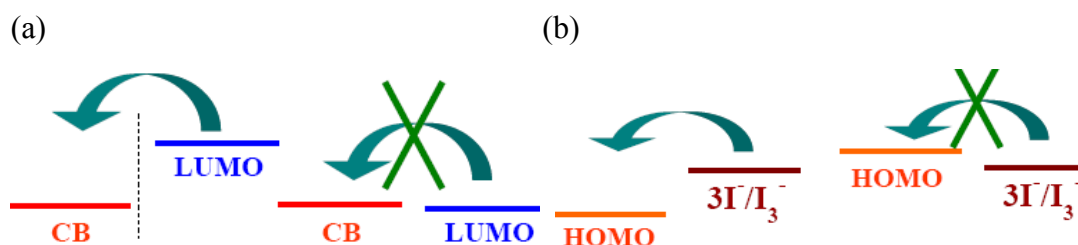


圖 1-4 能階示意圖

(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

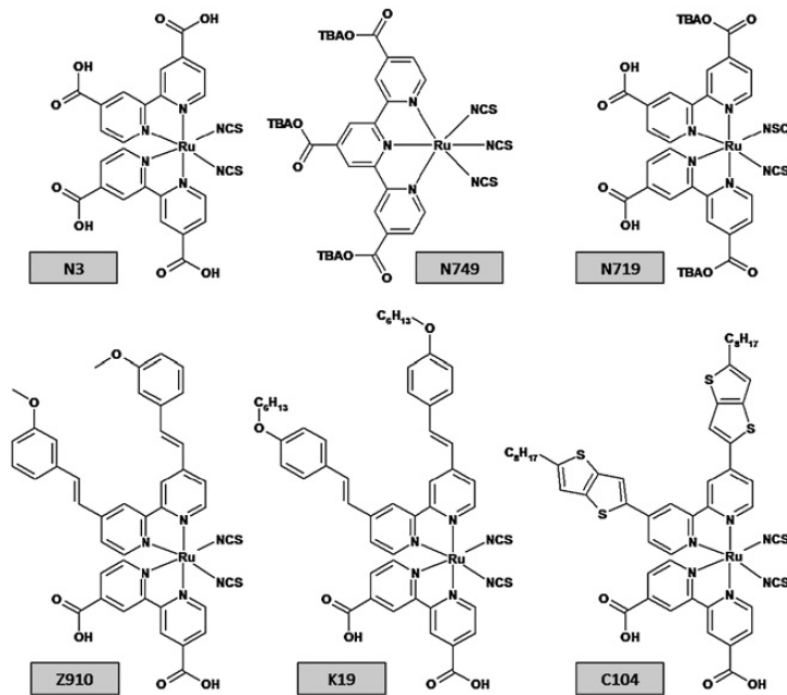


圖 1-5 六個主要應用於 DSSC 的 Ru dye

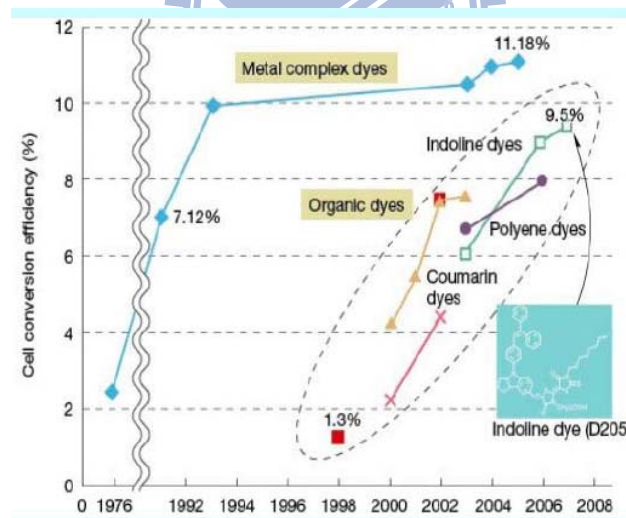


圖 1-6 各類染料應用在 DSSC 上之效率成長圖

在最近幾年，co-sensitization(利用數種不同吸收帶的染料同時吸附在半導體上)是一個新的議題[48-51]，比較有名的如 Jaejung Ko 與 Grätzel 等人於 2007 年發表的 SQ1 和 JK2(結構如圖 1-7)的 co-sensitization，其效率達 7.43%[48]，但是，仍有一些疑問是尚未解決的，如能量和電子在染料與染料之間的轉移以及單一染料吸附量減少等等。

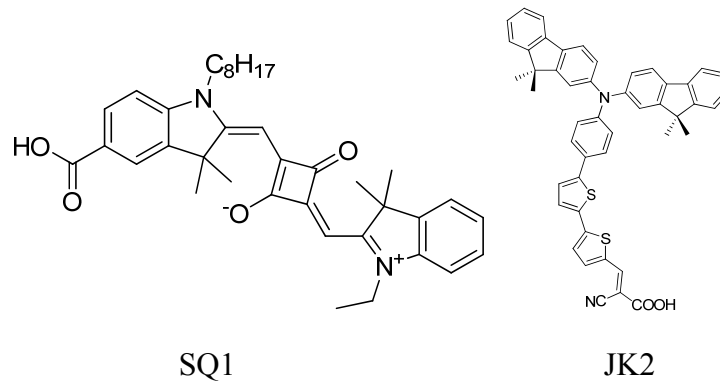


圖 1-7 藉由 co-sensitization 得到更高效率的染料

## (二) 電解質(electrolyte)

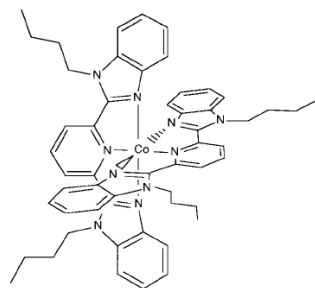
電解質須負責在陽極與陰極之間提供電荷，並且讓氧化態的染料分子再生回基態。也就是當染料分子在吸收光線並躍遷至激發態而釋放出電子後，電解質就須要快速地將氧化態的染料分子還原回基態，因此電解質對於染料敏化太陽能電池的運作佔有相當大的重要性。電解質的選擇必須要考慮到一些基本的條件 [52,53]，例如：電解質的氧化還原對(redox couple)的能階位置(potential)必須高於染料分子(圖 1-4(b))，使氧化還原對能夠將染料分子再生；氧化還原對的氧化還原反應必須是可逆的。目前應用在染料敏化太陽能電池上的電解質可以分為三大種：液態電解質系統(liquid electrolytes)、準固態電解質系統(quasi-solid-state electrolytes)以及全固態電解質系統(solid-state electrolytes)，以下分別介紹各系統的研究狀況：

### (A) 液態電解質系統

液態電解質系統主要包含有氧化還原對(redox couple)、有機溶劑(organic solvents)、添加劑(electric additives)。氧化還原對目前最常使用的是  $I^-/I_3^-$ ，這是目前所發現的具有最高效率還原氧化態染料分子的氧化還原對，但是  $I^-/I_3^-$  具有以下缺點[54]：對於金屬有強烈的腐蝕性，會和 Pt 反應形成  $PtI_4$  導致加速老化以及封裝不易等問題，所以其他種類的氧化還原對也正在不斷地開發，例如：

$Br^-/Br_2$ 、 $SCN^-/SCN_2$ 、 $SeCN^-/SeCN_2$  以及 bipyridine cobalt(III/II) complex(結構

如圖 1-8)等都有被開發過，但這些卻有能階位置不符以及還原速率不夠快等問題，使得效率無法比上  $I/I_3$  [52,55-59]。有機溶劑常用的有腈類與酯類，這種有機溶劑不與電極反應、不會使染料脫附、凝固點低，有較廣的適用溫度範圍以及高導電率等優勢，而在這些溶劑中最常用的是乙腈 (acetonitrile)，乙腈具有的優勢如：很好的對多孔性奈米薄膜的滲透性、導電性好、黏度低以及對許多有機與無機物的溶解度高等優點。而常用在電解質中的添加劑有以下兩種：第一種是 pyridine 的異構物，目前研究的結果發現加入 pyridine 會使電池的短路電流降低，但是開路電壓、填充因子以及整體效率都上升[60-66]，原因可由圖 1-9 解釋：當尚未加入 pyridine 時，電解液中的  $I_3^-$  離子較易與  $TiO_2$  表面接觸圖 1-9(a)，使開路電壓與填充因子下降，而當 pyridine 加入後，由於 pyridine 填補了  $TiO_2$  表面未吸附染料的部份，故使  $I_3^-$  離子不易與  $TiO_2$  表面接觸圖 1-9(b)，故開路電壓與填充因子上升，根據 Arakawa 等人的研究[60-66]，目前在 pyridine 的異構物方面最好的是 4-tertbutylpyridine (4-TBP, 結構如圖 1-10)。第二種添加劑是 guanidinium thiocyanate (GuNCS)，加入 GuNCS 可使開路電壓上升，原因可以參考圖 1-11：當未加入 GuNCS 時，處於激發態的染料分子可能因為還沒有被還原劑還原而從  $TiO_2$  導帶上的電子或附近基態的染料搶電子，造成電子電洞再結合 (recombination)，而使開路電壓下降，而當 GuNCS 加入後 guanidinium 陽離子會受到處於激發態染料帶負電的表面的吸引，並在激發態染料的表面形成一層庫倫斥力，阻擋再結合，使開路電壓上升。



bis[2,6-bis(1'-butylbenzimidazol-2'-yl)pyridine]cobalt(II) complex ( $Co-(dbbip)_2^{2+}$ )

圖 1-8 bipyridine cobalt(III/II) complex 的結構



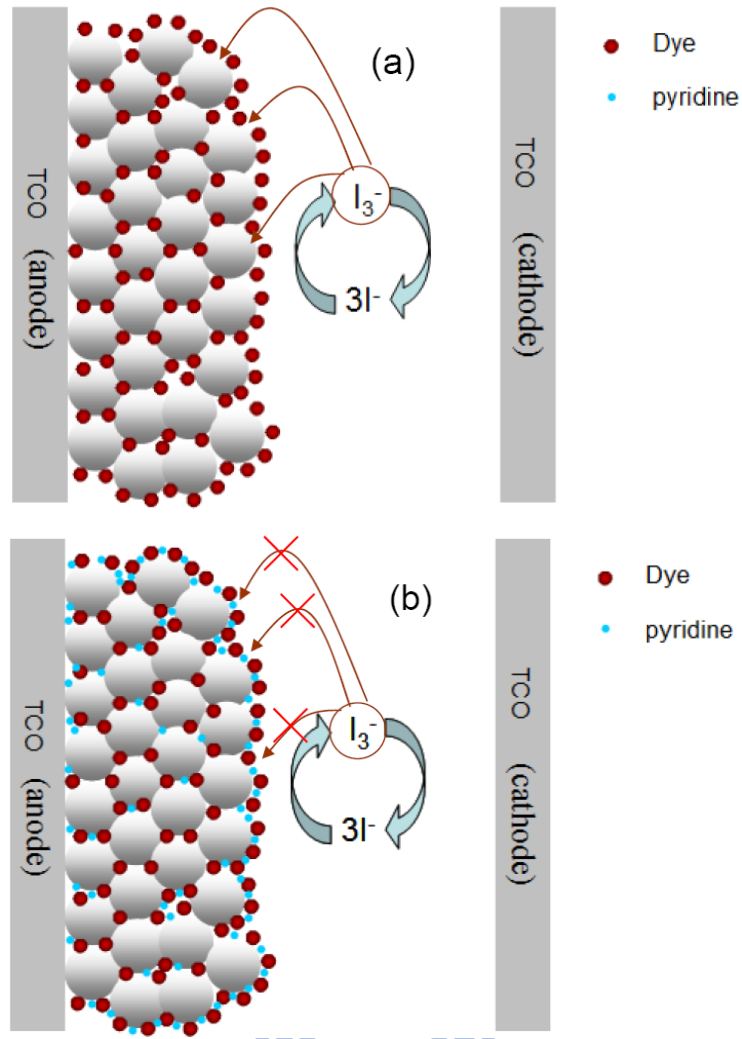


圖 1-9 加入 pyridine 異構物對二氧化鈦薄膜的影響

(a)未加入 pyridine 異構物  $I_3^-$  離子較易與  $TiO_2$  表面接觸，造成漏電

(b)加入 pyridine 異構物填補了  $TiO_2$  表面未吸附染料的部份，故使  $I_3^-$  離子不易與  $TiO_2$  表面接觸，減少漏電發生

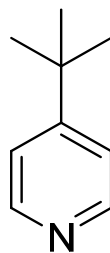


圖 1-10 4-tertbutylpyridine 的結構

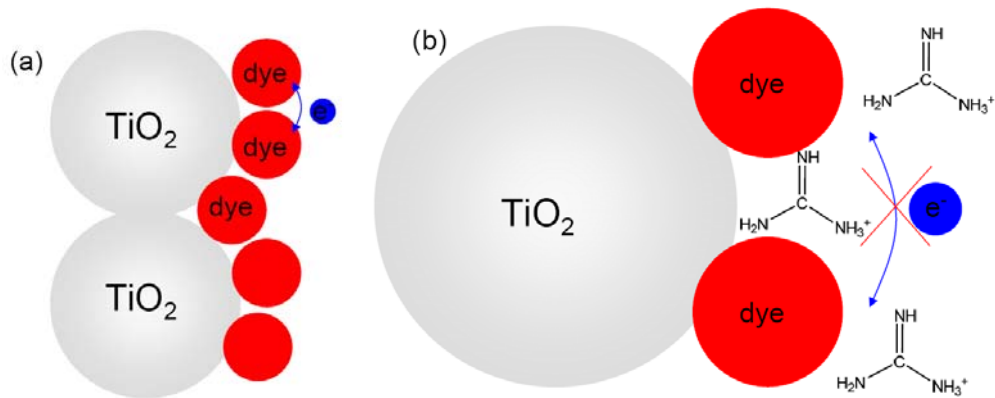


圖 1-11 加入 GuNCS 對二氧化鈦薄膜的影響

(a)未加入 GuNCS 時，處於激發態的染料分子可能因為還沒有被還原劑還原而從 TiO<sub>2</sub> 導帶上的電子或附近基態的染料搶電子

(b)加入 GuNCS 後，guanidinium 陽離子在激發態染料的表面形成一層庫侖斥力，阻擋再結合

### (B) 準固態電解質系統

由於液態電解質系統有以下的缺點如：封裝困難、有機溶劑會揮發、電解液容易洩漏等問題造成長期工作過程中性能下降或壽命降低等影響，故近幾年來準固態電解質系統與全固態電解質系統的研究也持續進行中。目前，準固態電解質系統可分為兩個方面：一種是在液態電解質中加入單體高分子化合物，再注入電解液進入電池後將電池加熱或冷卻使電解質中的高分子單體聚合形成膠態電解質，由於此種電解質仍具有流動性，故稱為膠態或準固態電解質。另一種則是以離子液體 (ionic liquid,也就是在熔融態時只包含離子的液體)代替液態電解質的有機溶劑，使用離子液體的好處有高化學與熱穩定性、常溫下幾乎不揮發、不燃以及高導電率等，這種以離子液體為主的染料敏化太陽能電池第一次出現是在 1996 年由 Papageorgiou 等人所提出[67]，當時所用的是 1-hexyl-3-methylimidazolium iodide (HMII)，在這之後此類型的結構被不斷地研究，目前最高效率是由 Grätzel 與王鵬等人在 2008 年發表於 Nature Materials，將數種離子液體混合，具有高穩定性並且效率已達到 8.2%[68]。





性基材，這類基材的優點在於可做成本較低的 roll-to-roll 量產，並且重量輕、耐衝擊等。但是 PEN、PET 等高分子基材無法承受高溫，故也只適用於無燒結製程。

催化用對電極是在 TCO 上沉積一層催化劑以打斷 I-I 鍵(若是單純只有 TCO 的表面會因為要進行打斷 I-I 鍵的活化能太高而反應很慢)，目前最常用的催化劑是鉑(Pt)，而可用的沉積方法有：濺鍍 (sputtering)、電化學 (electrochemically)、熱分解 (pyrolytically)以及旋轉塗佈 (spin-coating)等。利用鉑當催化劑化劑有可能包含以下的問題：(1)鉑很貴(2)鉑有可能會和電解質的碘離子(I<sup>-</sup>)反應形成 PtI<sub>4</sub>，喪失催化能力。其他催化劑如碳(包含碳黑 (carbon black)、石墨 (graphite) 以及碳奈米管 (single-wall carbon nanotube)等)、金等等都有在研究。

#### (四) 多孔性奈米半導體薄膜 (mesoporous semiconductor film)

適用於染料敏化太陽能電池的半導體種類有許多種，例如 ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 等，它們的特徵是能階相近(如圖 1-13)，能夠符合電解液及染料的能階位置，而在目前染料敏化太陽能電池最常用的半導體材料是二氧化鈦，二氧化鈦是一種便宜、充足並且無毒的半導體，它被廣泛地應用在光觸媒以及塗料等領域當中。二氧化鈦的晶體結構有三種，分別是板鈦礦相 (brookite)、金紅石相 (rutile)以及銳鈦礦相 (anatase)，這三種的相同點是組成 TiO<sub>2</sub> 結構的基本單位都是 TiO<sub>6</sub> 八面體，如圖 1-14 所示，而這三種的差異點在於八面體結構內部扭曲和結合方式不同，也就是八面體是以共邊或共頂點的方式組成骨架。由於這三個相的組成結構不同，所以它們有不同的物理性質，例如板鈦礦相的 band gap 為 3.26eV、金紅石相的則是 3.05eV、銳鈦礦相是 3.23eV。在這些相之中，銳鈦礦相與金紅石相是較常用在染料敏化太陽能電池上的兩種晶相，過去有許多研究比較了分別由這兩種晶相的粒子組成的薄膜對染料敏化太陽能電池效率的影響，由 N.-G. Park 等人的研究結果發現金紅石相粒子組成的薄膜較銳鈦礦相粒子組成的薄膜具有散射作用以及化學穩定性較佳的優點[69,70]，但是以金紅石相粒子組成的薄膜在相

近的电壓下較銳鈦礦相粒子組成的薄膜短路電流低約 30%，由於金紅石相粒子組成的薄膜較銳鈦礦相粒子組成的薄膜的比表面積小，因此染料吸附量較少，造成金紅石相粒子組成的薄膜短路電流較低，故目前銳鈦礦相二氧化鈦是染料敏化太陽電池最主要的材料。

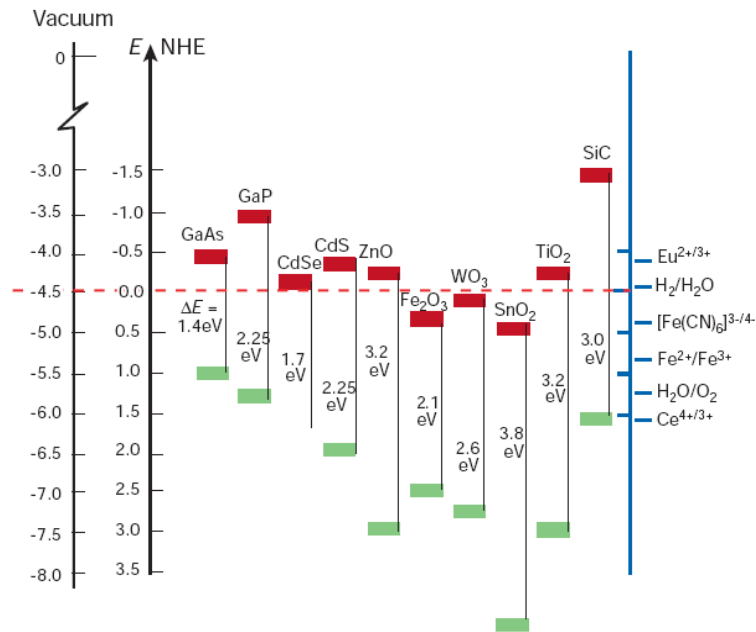


圖 1-13 各類金屬氧化物能階圖

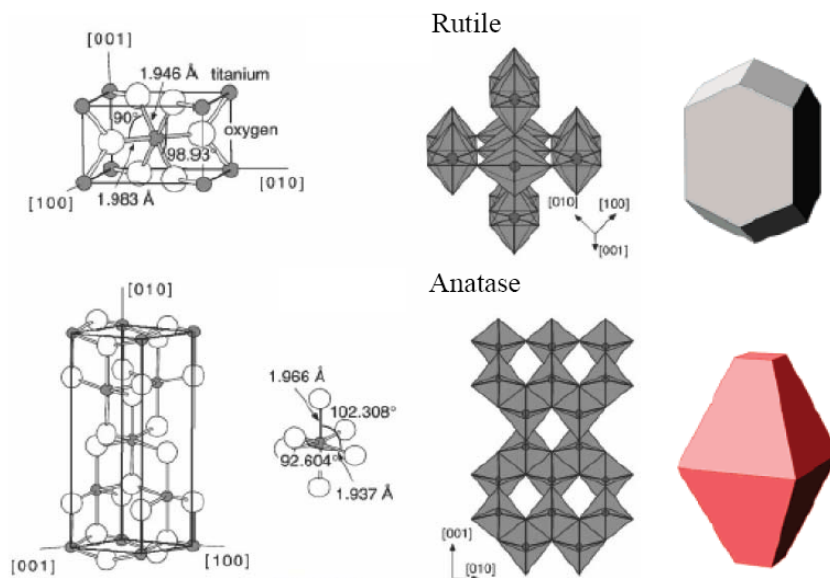


圖 1-14 金紅石與銳鈦礦的晶體結構及堆積方式

## 1-2-2 影響染料敏化太陽能電池效率的因素

影響染料敏化太陽能電池效率的因素：

染料敏化太陽能電池的光電轉換效率的好壞在於電池內部的電子是否能夠快速且有效地傳到外部電路，在上一節當中已經列出了染料敏化太陽能電池的電子理想傳遞路徑，而在本節，我們將討論其他影響染料敏化太陽能電池光電轉換效率的途徑，以及其速率的影響。

如圖 1- 15，將電子傳遞路徑分為增加與減少光電流的路徑：

### (I) 增加光電流的路徑

- i. Photon absorption (光子的吸收)
- ii. Excitation diffusion length (激發子擴散距離， $D_{EXT}$ )
- iii. Interfacial electron transfer (染料的激發態與二氧化態界面間的電子躍遷，rate constant= $k_2$ )
- iv. Electron transport through the photoelectrode material controlled by diffusion coefficient of electron (電子在陽極材料中的擴散速率，由電子的擴散係數  $D_e$  控制)
- v. Redox potential of the electrolyte and rate constant( $k_5$ ) of electron transfer to the oxidized dye (電解液中的還原劑還原處於氧化態染料的速率)

### (II) 減少光電流的路徑

- vi. Radiative recombination (處於激發態的染料分子回到基態，rate constant =  $k_1$ )
- vii. Back electron transfer (處於導帶中的電子和電解質的氧化劑再結合，rate constant =  $k_3$ )
- viii. Interfacial charge recombination (處於導帶中的電子和處於氧化態染料再結合，rate constant =  $k_4$ )
- ix. Electron-phonon interaction (處於導帶中的電子被 trap)

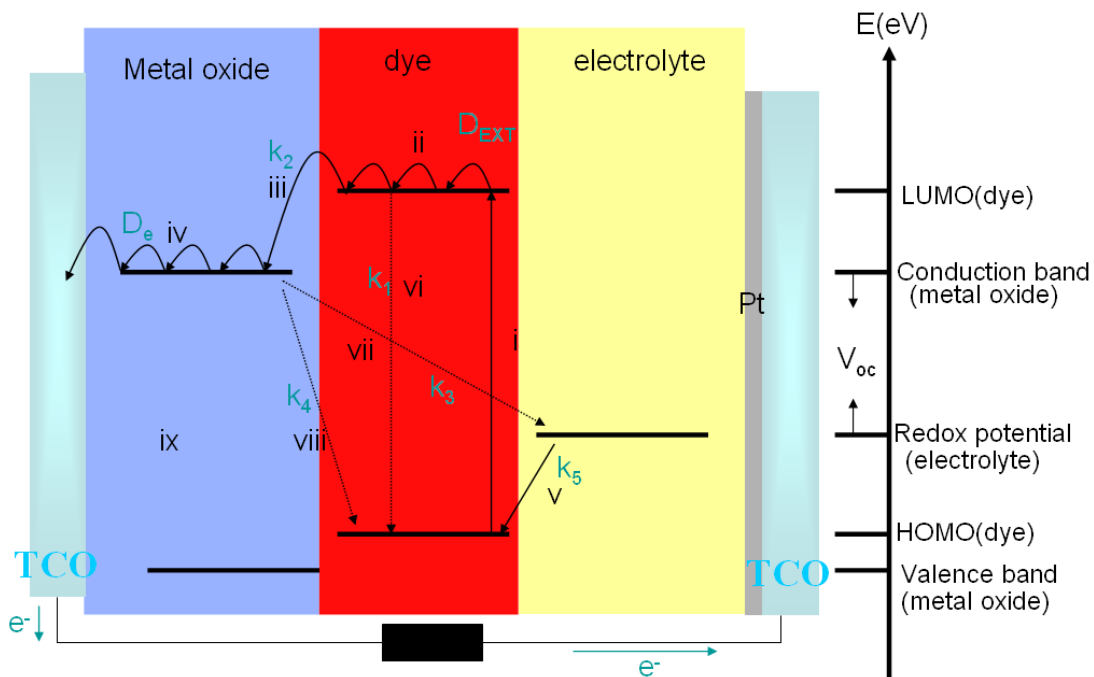


圖 1-15 在 DSSC 中電子傳遞路徑示意圖

在上述的路徑之中，有許多的路徑是互相競爭的，也就是說我們可藉由量測速率常數的大小判斷電子較易走哪一路徑，例如：(iii)和(vi)的路徑相互競爭，根據實驗結果發現  $k_2/k_1 \sim 1000$ ，這樣的結果表示處於激發態的染料分子可以將電子很迅速地傳遞到  $\text{TiO}_2$  的導帶而不會回到基態和電洞再結合，因此(vi)的路徑並非是影響整體效率的主因。而當電子到達導帶時，卻有(vii)和(viii)兩種電子再結合的路徑，此兩種路徑也互相競爭，由於  $k_3/k_4 \sim 100$ [73]，故發生(viii)的機率較小，許多電子會由(vii)的路徑再結合而損失，使整體光電轉換效率降低。此種再結合的原因是由於當電子在多孔性半導體間傳遞時，受到晶型或粒子間連接性的影響，導致電子在多孔性半導體的傳遞速度慢(也就是  $D_e$  小)，此時在多孔性半導體上未被染料分子覆蓋的區域會直接接觸到電解液，造成電子容易經由(vii)的路徑損失電子。改善的方法有：在  $\text{TiO}_2$  的外層包覆一層 blocking layer 使電解液無法直接接觸  $\text{TiO}_2$  的表面[74]、在電解質中加入 pyridine 異構物(如上節所述)、在染料中加入共吸附劑使  $\text{TiO}_2$  表面未被覆蓋區域減少、或是增加電子傳遞速度(即增大  $D_e$  值)，如利用一維結構的  $\text{TiO}_2$  等。

但是，除了上述的減少光電流的路徑之外，還有一種減少光電流的路徑，也就

是在陽極 TCO 上的電子在傳到外電路之前和電解質的氧化劑發生再結合反應 [75]，因此，在製作染料敏化太陽能電池的陽極之前會先在 TCO 上鋪一層緻密的  $\text{TiO}_2$  層，防止 TCO 表面直接與電解質接觸。一般最常用的方法是將 TCO 浸泡在四氯化鈦( $\text{TiCl}_4$ )水溶液中，沉積數百奈米的二氧化鈦有效防止漏電的產生，詳細步驟於實驗方法中敘述。

在染料敏化太陽能電池中，改變其中陽極、對電極或電解質的狀況都有可能影響到上述的電解質速率，這是電池內部的影響因素。而例如光強度或是溫度等被稱為外部影響因素，當光強度變化時，光電流、開路電壓和填充因子都會變化，故電池的光電轉換效率也會變化；而當電池處於不同溫度下，電解質的擴散係數會改變，影響到處於氧化態的染料分子的還原，更進一步影響到效率。故在量測時必須注意量測的環境，以下敘述量測的方法

### 1-2-3 染料敏化太陽能電池的量測方法

在本論文中，主要以兩種量測技術以判斷染料敏化太陽能電池的好壞，這兩種技術分別為 photovoltaic current-voltage(I-V) measurement 及 incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) measurement，以下將詳細介紹這兩種量測技術：

I-V measurement：(圖 1-17)

太陽能電池的輸出電量可由 I-V 曲線計算，為了使在世界各地的實驗室的電池都可以比較，光電轉換效率定在同一標準下量測[76]，也就是溫度須在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  並且入射到電池上的太陽光強度為  $100\text{ mW cm}^{-2}$ ，而其光譜強度的分佈必須為 AM1.5(如圖 1-16)，也就是要與直射偏  $48.2^\circ$  角。在這些條件下所測得的參數有開路電壓(open-circuit voltage,  $V_{oc}$ )、短路電流(short-circuit current,  $I_{sc}$ )、填充因子(fill factor, FF)以及光電轉換效率(efficiency,  $\eta$ )。

開路電壓的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 1-15)，所謂開路的意思就是當電路處於電阻為無窮大時(電流為零)，此



時所偵測到的電壓值即為開路電壓。開路電壓與電子的再結合速度以及染料的吸收模式有關[77]，此外在電解質中加入的一些離子(例如  $\text{Li}^+$ )會吸附在  $\text{TiO}_2$  的表面，影響到導帶能階，造成開路電壓變化。

短路電流的定義為當電路處於電阻為零(即為短路)時所偵測到的電流值。影響短路電流的因素有許多，例如：染料吸附量的多寡、多孔性薄膜的性質(例如傳遞速率的快慢等)、電解質的配方(加入的添加劑以及離子等)。最近的研究結果指出染料分子的結構也會影響到短路電流值[73]。Gregg[78]以及 Bisquet 等人[79,80]指出在多孔性薄膜中電荷傳輸和電流密度的關聯性。

填充因子是電池裡想度的指標，定義為電池的最大輸出功率與短路電流和開路電壓乘積的比值(如圖 1- 17(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 曲線中最大輸出功率點( $P_{\max}$ )的電流值及電壓值， $P_i$  為入射光功率。在電池中，back electron transfer( $k_3$ )和 charge recombination( $k_4$ )是造成低 FF 的主因，一個理想電池會具備高內部電阻( $> 1000$ )來防止這些路徑發生，此電阻被稱為分流電阻(shunt resistance)，一顆電池的分流電阻大小可由 I-V 曲線上接近短路電流的那一端的斜率決定，當分流電阻越大，曲線就越平。另一個影響 FF 的原因是 TCO 薄膜上的電阻(sheet resistance)或是此介面上的電阻，此電阻被稱為串聯電阻(series resistance)，當電阻越高會使在 I-V 曲線上靠近開路電壓那一端的斜率越大，也就是 FF 會越小。

光電轉換效率的公式如下：

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_i} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_i} \quad (1.2)$$

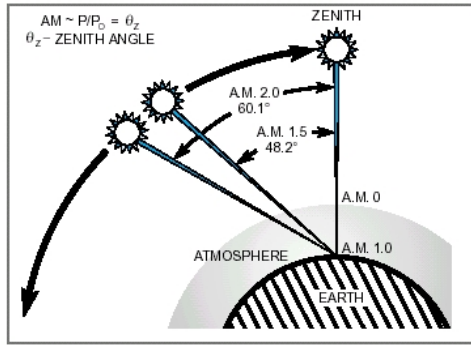


圖 1-16 Air Mass 1.5 示意圖 (<http://www.newport.com>)

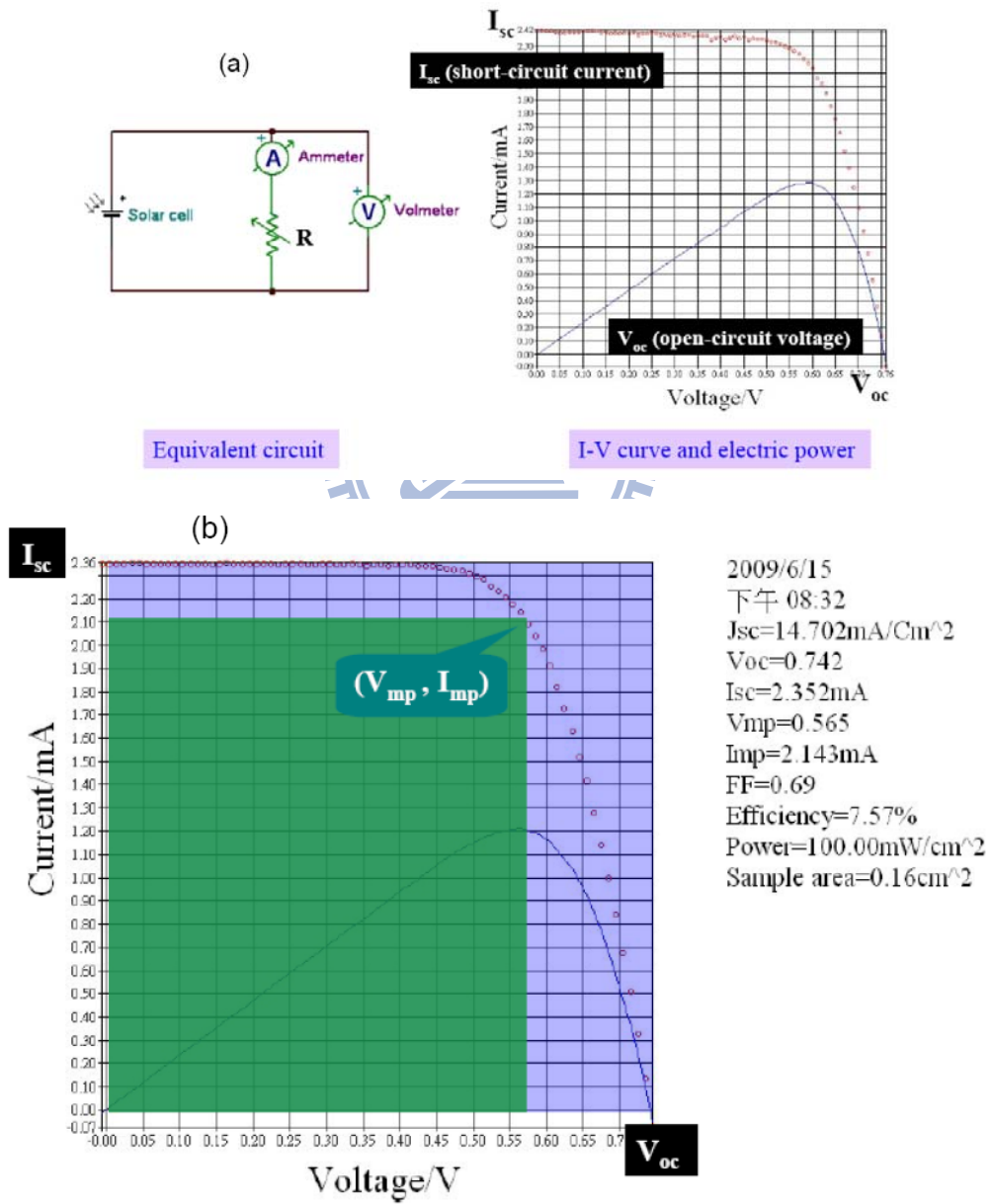


圖 1-17 I-V 曲線及  $V_{mp}$ 、 $I_{mp}$  示意圖

(a) I-V 曲線示意圖

(b)  $V_{mp}$  及  $I_{mp}$  示意圖



IPCE measurement :

IPCE 的定義為入射單色光子-電子轉換效率，即為外電路中產生的電子數( $N_e$ )與總入射的單色光子數( $N_p$ )的比值。其數學表達式為：

$$IPCE = \frac{N_e}{N_p} = \frac{1240 \times I_{sc} (A / cm^2)}{\lambda (nm) \times P_i (W / cm^2)} \quad (1.3)$$

其中， $\lambda$  為入射單色光的波長， $P_i$  為入射單色光的功率。

從電流產生的過程考慮，IPCE 可視為由三部分組成，即光捕獲效率(light harvesting efficiency,  $LHE(\lambda)$ )、電子注入量子效率( $\Phi_{inj}$ )以及電子注入後的收集效率( $\eta_c$ )，也就是：

$$IPCE = LHE(\lambda) \times \Phi_{inj} \times \eta_c \quad (1.4)$$

其中， $\Phi_{inj} \times \eta_c$  可看做量子效率  $\psi(\lambda)$ ，由於  $0 \leq LHE(\lambda) \leq 1$ ，所以對同一體系而言， $IPCE(\lambda) \leq \psi(\lambda)$ ，也就是量子效率必大於等於 IPCE。這兩者相比，IPCE( $\lambda$ )更能夠表示一個電池對光的利用程度，因為量子效率  $\psi(\lambda)$  只考慮到吸收光轉成電的能力，而 IPCE( $\lambda$ ) 不僅考慮吸收光轉成電的能力，更考慮到電池對光的吸收能力，所以在比較太陽能電池時，IPCE 比量子效率更具意義。利用 IPCE 可看出一個電池在各波長的光電轉換能力，這對於散射效應的量測相當重要，也就是當兩電池在同一種染料下(例如 N719)於長波長(550nm 之後)的 IPCE 值大小即可知一電池的散射能力的好壞，詳見本論文以下的探討。

### 1-3 文獻回顧

在本節中，主要是敘述球形結構的製作以及球形結構應用在染料敏化太陽能電池上的文獻探討，主要可分為以下四點：(一)傳統散射層於染料敏化太陽能電池上的應用、(二)新型散射層於染料敏化太陽能電池上的應用、(三)球形結構的製作方法、(四)以 Bottom-up approach 合成奈米二氧化鈦球形結構的方法。

### 1-3-1 傳統散射層於染料敏化太陽能電池上的應用

自從 Grätzel 的團隊於 1991 年發表一高效率與低成本的奈米二氧化鈦陽極染料敏化電池之後[24]，染料敏化太陽能電池便成為第三代太陽能電池的研究焦點，在染料敏化太陽能電池中，最為重要的是陽極的二氧化鈦奈米粒子，二氧化鈦奈米粒子不只須要吸收染料，並且還要提供吸收光後的激發態染料所產生的電子的傳遞路徑，因此二氧化鈦的結構以及晶型對於電子傳遞效率便佔有很大的影響，高比表面積(surface area)的二氧化鈦粒子由於可以吸收大量染料，故可以產生較多的光子，一般而言，粒徑小的粒子會比粒徑大的粒子具有較高的比表面積，但是僅由小粒子(約 20-25 nm 的二氧化鈦粒子，這一類粒子所組成的薄膜被稱為主動層(active layer))所組成的多孔性奈米半導體薄膜為半透明的，在吸附染料之後，仍會發生大量的光穿透的情形，如圖 1-18(a)，為了增加光的利用率，最簡單的方法就是增加主動層薄膜的厚度使染料吸附量提升，但增加主動層薄膜的厚度是有一個極限的，由於二氧化鈦粒子在燒結後會在兩個粒子之間產生晶界(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，因此可視其為一個缺陷，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，因此，當薄膜厚度提升時，晶界數量也增多使電子再結合機率增加[81-83]，如圖 1-18(b)，使元件電流與效率無法提升，因此，一般主動層薄膜厚度均只有約 14~15  $\mu\text{m}$ ，為了在此薄膜厚度下增加光的利用率，因此科學家提出在由小粒子組成的主動層薄膜中摻入較大奈米粒子(粒徑大於 100nm 以上，如圖 1-19(b))或是使用雙層結構(在主動層的後方加上一層由粒徑大於 100nm 以上的奈米粒子組成的薄膜，此薄膜稱為散射層(scattering layer)，如圖 1-20)使光產生散射作用，當光入射到較大的奈米粒子時，會有米氏

散射(Mie scattering)的效應，使入射光反射或散射回主動層，增加光的行進路徑，如圖 1- 20 所示，利用散射層將可大幅地增加光電流密度以及整體效率值。

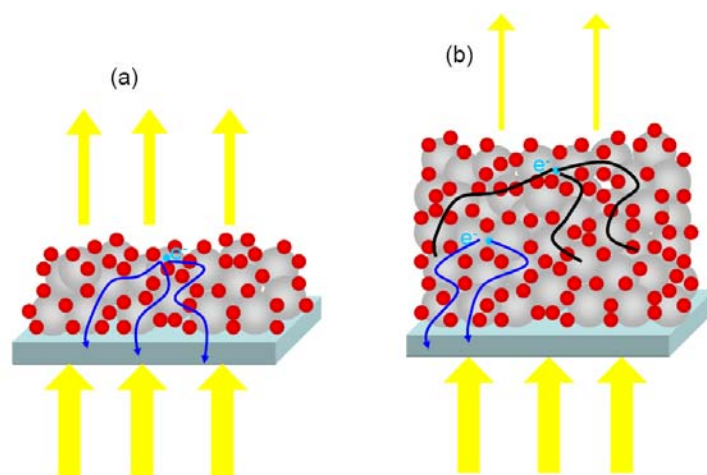


圖 1- 18 不同薄膜厚度的光利用能力與電子傳遞示意圖

- (a)當薄膜厚度較薄時，電子所經過的晶界較少，故產生的電子傳導至外電路機會較大(如藍線)，但是由於厚度較薄，因此染料吸附量較低、光利用率較低
- (b) 當薄膜厚度增加時，電子所須經過的晶界增加，電子有可能在傳遞過程被 trap、或是發生再結合使電子消失(黑線)，傳導至外電路機會較小(藍線)，但是由於厚度較厚，因此染料吸附量較高、光利用率較高

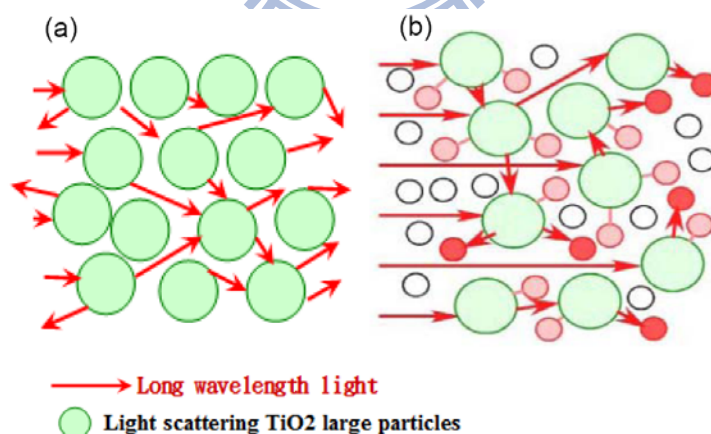


圖 1- 19 散射效應示意圖

- (a) 單純藉由大粒子造成散射效應，雖然可將入射光反射或散射回主動層，但由於染料吸附量低，造成光的利用率較低
- (b) 由大粒子與小粒子混摻的結構，由大粒子散射，再由染料吸附量高的小粒子上的染料吸收光再利用，可以使光的利用率更高

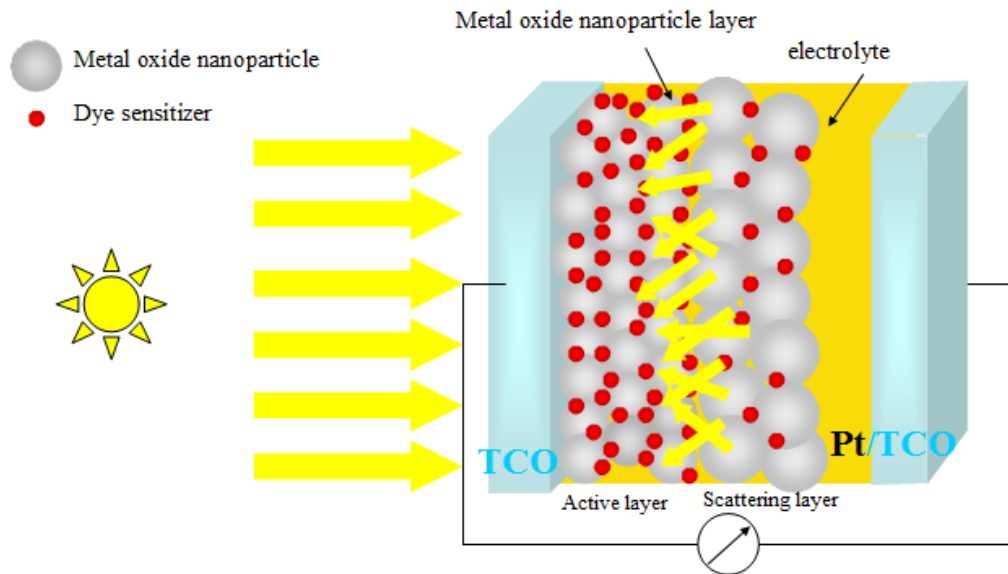


圖 1-20 加入散射層後的結構示意圖

散射效應主要會受到粒子折射率[84]、相對粒子大小[85]以及散射粒子的位置[86]的影響，因此，為了產生最大的散射效率，研究散射粒子與散射能力的關係是相當重要的。有關散射能力的研究在理論上主要是根據修正的 Lorentz 與 Mie theory[87,88]，方法有 boundary-element method[89]、Monte Carlo method[90]以及 finite-element method[91]，而在染料敏化太陽能電池上的散射效率理論也已被廣泛地研究[89,90,92-94]，當粒子直徑為  $k\lambda$  時散射效果最強， $\lambda$  為入射光的波長； $k$  為一常數，也就是理論上散射能力與粒子的大小以及入射光波長有關，而在 2008 年 Hyung-Jun Koo 等人在 *Inorganica Chimica Acta* 期刊發表了有關於散射粒子粒徑對於染料敏化太陽能電池的效率影響的研究[95]，在這篇文獻中，Hyung-Jun Koo 等人將兩種皆為 rutile 相的市售二氧化鈦粉體 G1 與 G2(Showa Denko, Japan)製成網印漿料，G1 與 G2 粒徑分別約為 300nm 與 500nm，如圖 1-21 所示，將 G1 與 G2 做為元件散射層，並分別在不同主動層厚度(1L 與 2L，分別約為 7 $\mu\text{m}$  與 14 $\mu\text{m}$ )下進行效率量測，如圖 1-22 與表 1-2 所示，他們發現 1L 的主動層下 G1 散射層有較高的電流密度與較佳效率，而在 2L 的主動層下，效率的差距變得較不明顯(表 1-2 中電流與電壓的差距可能來自於厚度的差異)，而由圖 1-22(c)的 IPCE 圖可看出在 1L 的主動層下加上散射層可使可見光波段的 IPCE

值皆有顯著的提升，並且可看出散射層 G1 的 IPCE 值比 G2 高，而由圖 1-22(d) 看出在 2L 的主動層下加上散射層只有在長波長(約 550 nm 至 750 nm)有所提升，並且 G1 與 G2 相差非常微小，發生此狀況的原因可由圖 1-23 的穿透圖譜解釋，由於在 1L 主動層下的穿透率在波長 500 nm 仍有約 10%，顯示此時元件的吸收尚未達到飽和，因此加上散射層對效率的影響較為明顯；而在 2L 主動層下的穿透率在波長 550 nm 之前已接近 0%，因此顯示元件的吸收已達幾乎飽和的程度，因此加上散射層對效率的影響變得較不明顯，而由圖 1-23 的反射圖譜看出 G1 反射率較高，可能是造成以 G1 為散射層的效率較高的原因。

由 Hyung-Jun Koo 等人所發表的文獻可知散射層的功用以及主動層厚度對於散射層的影響，在較厚主動層下散射層的影響會較不明顯。

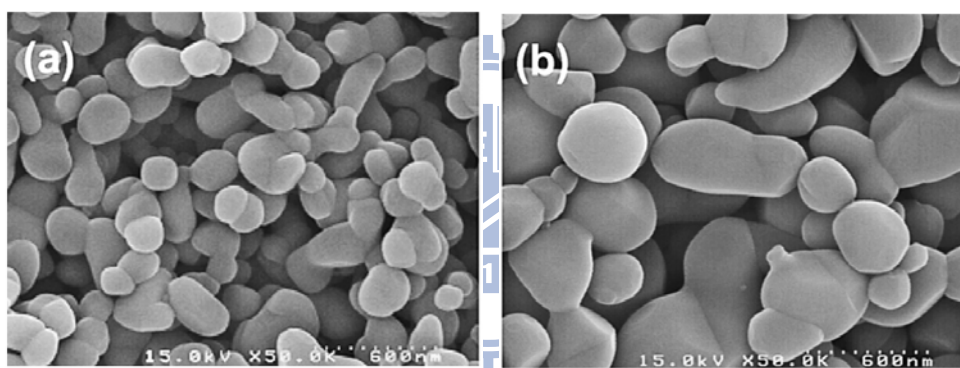


圖 1-21 G1 與 G2 的掃描式電子顯微鏡圖

(a)G1，粒徑約為 300 nm (b)G2，粒徑約為 500 nm

表 1-2 在不同主動層厚度下以 G1 與 G2 為散射層的光電特性

Sample	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	Efficiency (%)
1L	12.2	868	0.711	7.55
1L+G1	14.9	852	0.704	8.94
1L+G2	14.4	866	0.707	8.78
2L	15.2	818	0.693	8.60
2L+G1	16.1	820	0.691	9.09
2L+G2	16.4	813	0.688	9.15



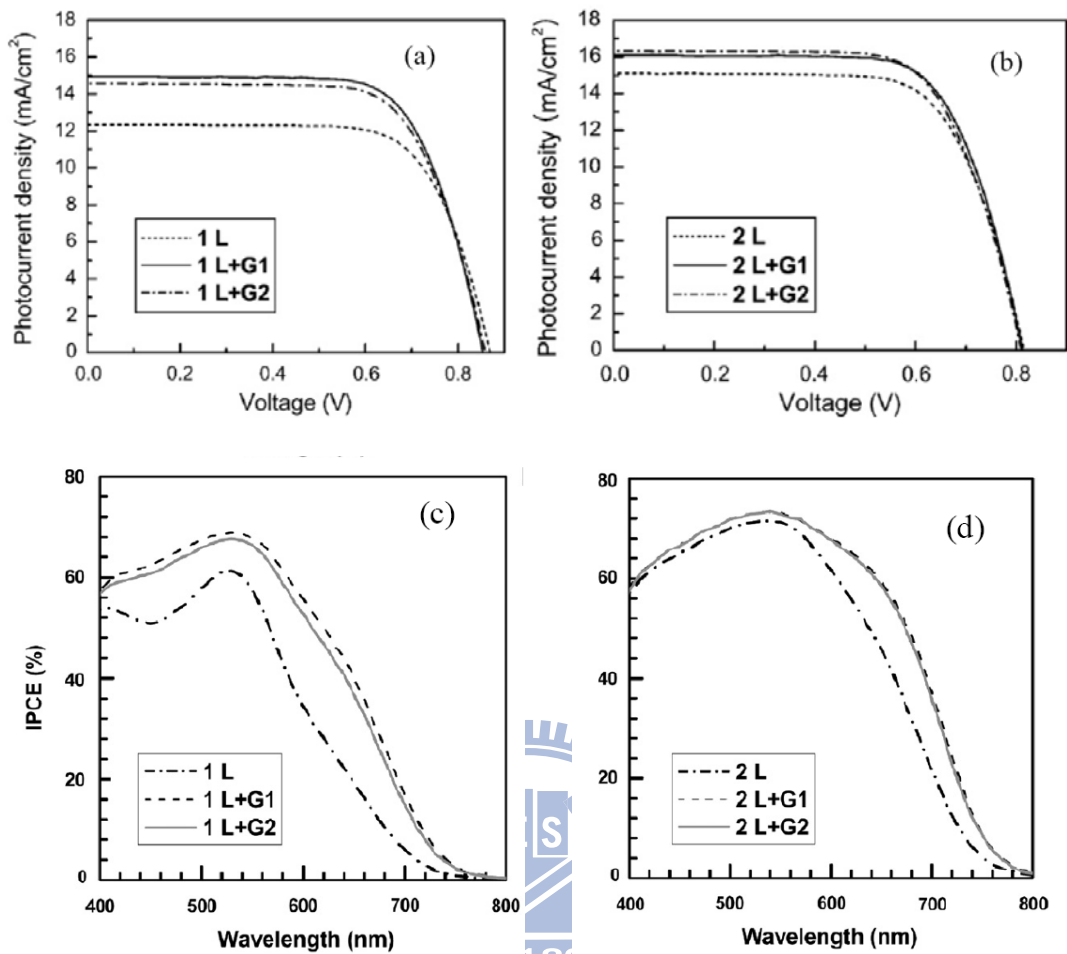


圖 1-22 在不同主動層厚度下以 G1 與 G2 為散射層的 I-V 圖與 IPCE 圖

(a)、(c)在主動層為 1L 下以 G1 與 G2 為散射層的 I-V 圖與 IPCE 圖

(b)、(d)在主動層為 2L 下以 G1 與 G2 為散射層的 I-V 圖與 IPCE 圖

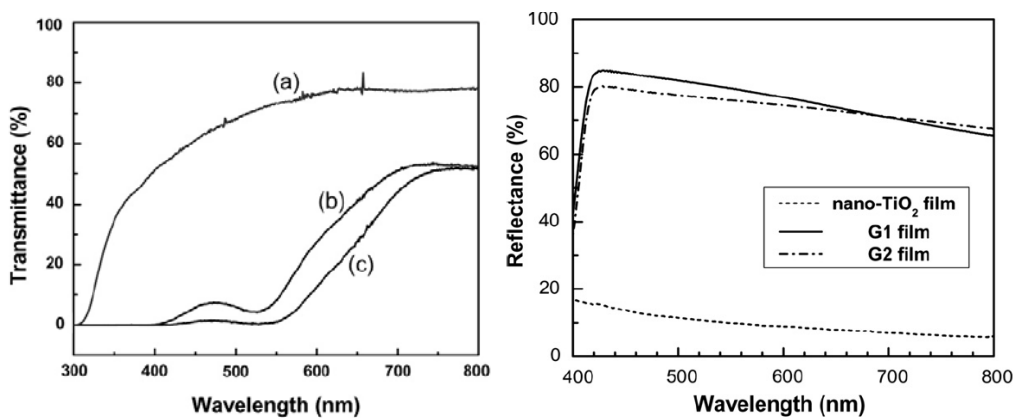


圖 1-23 不同厚度主動層的穿透圖與 G1、G2 及主動層的反射圖

(a)為空白 FTO (b)、(c) 分別為已吸附染料的 1L 與 2L 主動層的穿透圖

### 1-3-2 新型散射層於染料敏化太陽能電池上的應用

在節1-3-1所提出的兩種增加入射光利用率的方法中，添加粒徑較大的奈米粒子進入元件中雖然比單純由粒徑較小的奈米粒子組成的元件具有較強的散射效應，使入射光在元件中散射，增加光的行進路徑，使元件對入射光的利用率上升，但是，由於粒徑較大的奈米粒子的比表面積比粒徑小的奈米粒子的比表面積小，因此使一般粒徑較大的奈米粒子的染料吸附量都比粒徑小的奈米粒子低，造成單純由粒徑較大的奈米粒子所組成的傳統散射層對於光的利用率較低，如圖1-19(a)，因此，有許多科學家提出在單純由粒徑較大的奈米粒子所組成的散射層中摻入粒徑小的奈米粒子，形成的散射層具有散射能力，並增加染料吸附量使光的利用率更高，此方法是一種改良傳統散射層的研究方向，如圖1-19(b)所示，Jörg Ferber與Joachim Luther於1998年發表在期刊Solar energy material and solar cells上的文章以理論計算的方式說明這種改良的結構較傳統散射層具有較高的光利用率[92]，他們藉由理論計算的結果發現由粒子直徑為270 nm所組成的散射層較其他粒徑粒子有較高的光的利用率，並且於大粒子中混入小粒子的結構亦可使光的利用率上升。Arakawa等人於2004年在期刊Coordination chemistry reviews中提出奈米粒須要高比表面積(或高吸附染料量)以及大粒子產生散射效應增加紅光區的吸收，使整體元件對光的利用率提升，但是，一般而言奈米粒子的比表面積與散射能力相互抵觸，故無法同時提升比表面積與散射能力，但是此二者間可取得一平衡值，Arakawa等人藉由調控不同粒徑奈米粒子所做成的多層結構(如圖1-24)在染料為N719下可得一最佳光電轉換效率值，並提出一種最為合適的二氧化鈦奈米粒子粒徑的組合方式，在散射能力與比表面積之間取得一最佳的元件效能，使IPCE光譜在紅光區(波長650~750 nm)有較高的效率，並且在可見光波長前段的效率不會因比表面積下降而效率大幅下降(如圖1-25)[86]。



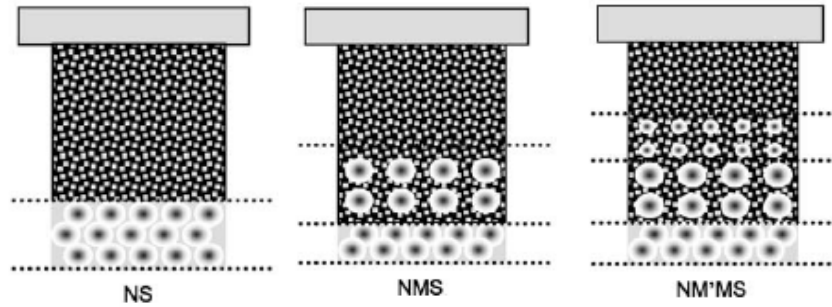


圖 1-24 Arakawa 等人所提出的多層結構示意圖

N 為 23 nm 的奈米粒；M' 為 23 nm 與 50nm 以重量比 3:2 混合而成；M 為 23 nm 與 100nm 以重量比 3:2 混合而成；S 為 100 nm 的奈米粒

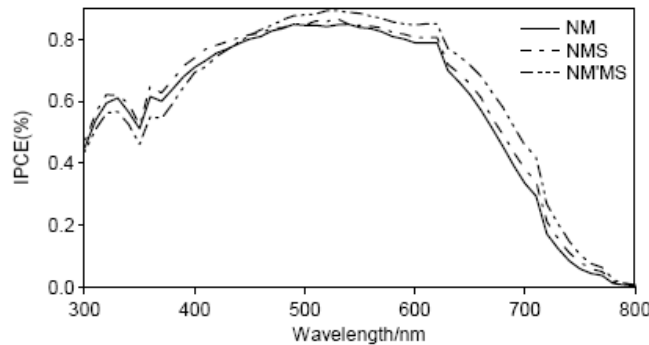


圖 1-25 Arakawa 等人所提出數種多層結構 IPCE 量測的結果

由圖 1-25 發現 NM'MS 的結構在紅外光區有最高效率，但在短波長效率仍可和其他結構相近

到了最近數年有許多研究指出以不同的二氧化鈦奈米結構做為散射中心 (scattering center)，是一種解決散射能力與比表面積相抵觸的問題的方法，使散射能力與比表面積兩者能夠同時上升。例如：Hore 等人於 2005 年在期刊 Chemical communications 中提出將球形孔洞做為散射中心，如圖 1-26，利用球形孔洞做為散射中心比無散射中心的元件提升約 25% 的效率，如表 1-3 所示，由表 1-3 可見以空洞做為散射中心可有效地提升光電流密度與 FF 值，Hore 等人將原因歸因於加入散射中心使散射能力提升與加入孔洞使電解液擴散能力上升，Hore 等人以反射圖譜(圖 1-27)與電化學阻抗頻譜法(electrical impedance spectroscopy, EIS)圖譜(圖 1-

28)解釋此現象，由圖1- 27可看出具有空洞散射中心的薄膜反射率較高，散射效果較佳；由圖1- 28可看出在電解液為黏滯度較高的電解液時，加入空洞散射中心的元件在未照光下量測EIS具有較高擴散係數，因此電子傳遞速度較快[96]；此外，也有人提出以長度為180~250nm的二氧化鈦奈米棒做為散射中心的研究[97]，Jong-Hyun Yoon等人利用陽極氧化鋁薄膜(anodic alumina membrane, AAM)做為模板再以四氯化鈦水溶液沉積形成奈米棒或奈米管(如圖1- 29)，將奈米棒以重量百分比10%的比例摻入P25製作的電極中，發現可使光電流提升約40%，如圖1- 30，Jong-Hyun Yoon等人認為其原因與加入奈米棒可增加比表面積與散射效應，是導致光電流上升的主因。

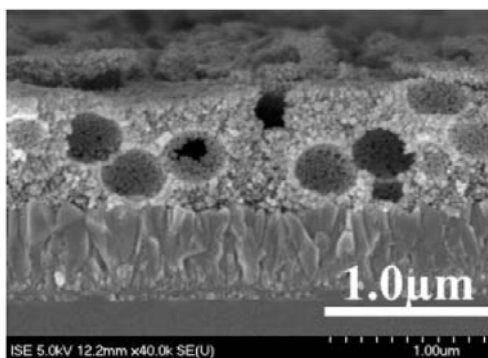


圖 1- 26 加入聚苯乙烯球薄膜燒結後所留下的空洞的截面掃描式電子顯微鏡圖

表 1- 3 無散射中心元件與加入空洞做為散射中心元件的光電特性

	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
空洞散射中心元件	13.0	0.74	69.5	6.7
無散射中心元件	12.0	0.74	60.8	5.4

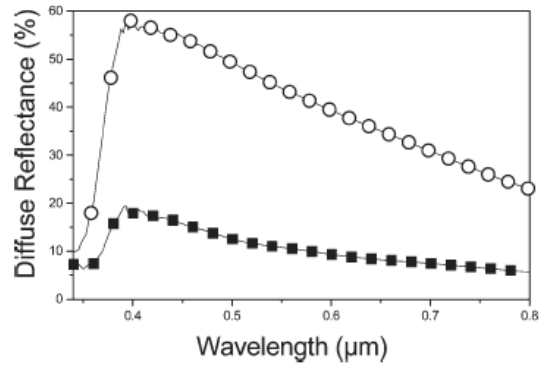


圖 1-27 未浸泡染料的奈米二氧化鈦薄膜反射圖譜

■為無散射中心薄膜，○為空洞散射中心薄膜

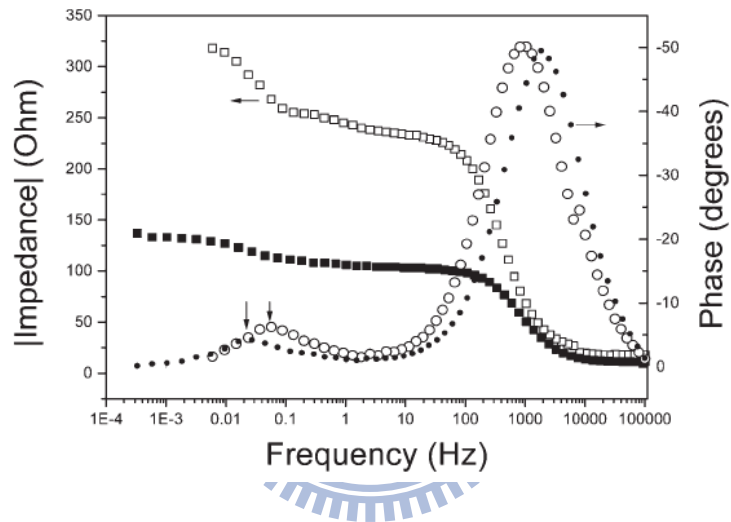


圖 1-28 無散射中心與加入空洞做為散射中心元件的電化學阻抗頻譜法圖譜

在未照光下量測 EIS，□與○分別表示以空洞做為散射中心元件的 magnitude 圖譜與相圖；■與●分別表示無散射中心元件的 magnitude 圖譜與相圖

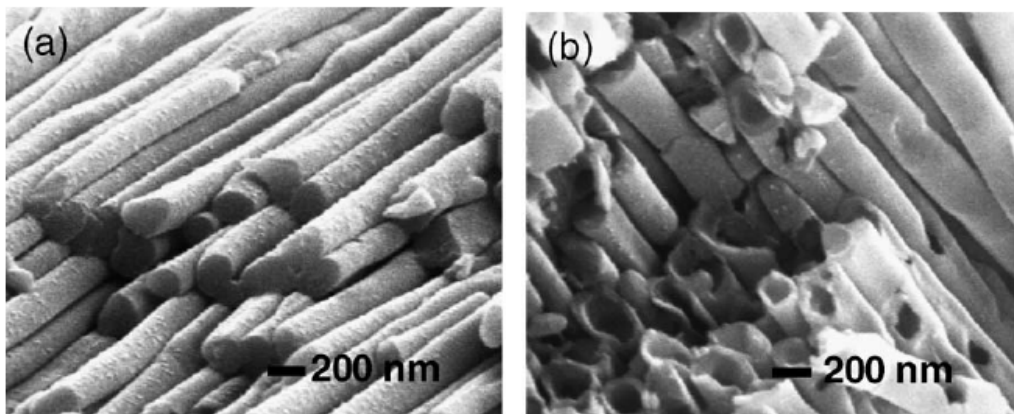


圖 1-29 藉由不同孔徑 AAM 沉積四氯化鈦水溶液所得之奈米棒與奈米管

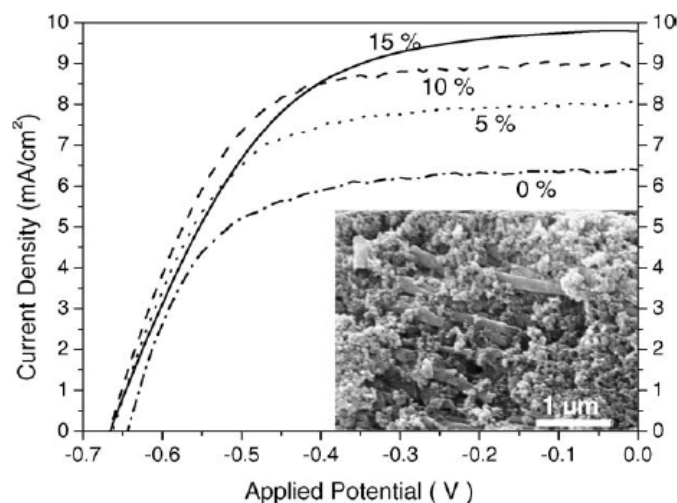


圖 1-30 將不同重量百分比的奈米棒摻入 P25 薄膜後元件的 I-V 圖

在最近兩年有許多研究指出以20至30 nm二氧化鈦奈米粒子組成的奈米球形結構是另一種相當有潛力的新型散射中心材料，例如：在2008年由韓國工研院 (Korea Institute Science and Technology, KIST)的Hyung-Jun Koo等人於Advanced materials發表了一種由約20 nm二氧化鈦奈米粒子組成約1~3 μm的中空奈米球形結構(nano-embossed hollow spherical TiO<sub>2</sub>, NeHS)的製備以及其在染料敏化太陽能電池中的應用。Hyung-Jun Koo等人將此結構應用於染料敏化太陽能電池元件散射層(如圖1-31)，並與市售散射層漿料CCIC(400 nm, Japan)比較，結果如表1-4所示，結果顯示此種由約20 nm二氧化鈦奈米粒子所組成的1~3 μm奈米球形結構較CCIC有更高的電流值與轉換效率，原因是由於染料吸附量較高與散射效應較強(如圖1-32，在波長550~750 nm的紅光區1L-NeHS有較高效率值)，此結果顯示奈米球形結構是一種兼具高比表面積以及散射能力的結構[98]。

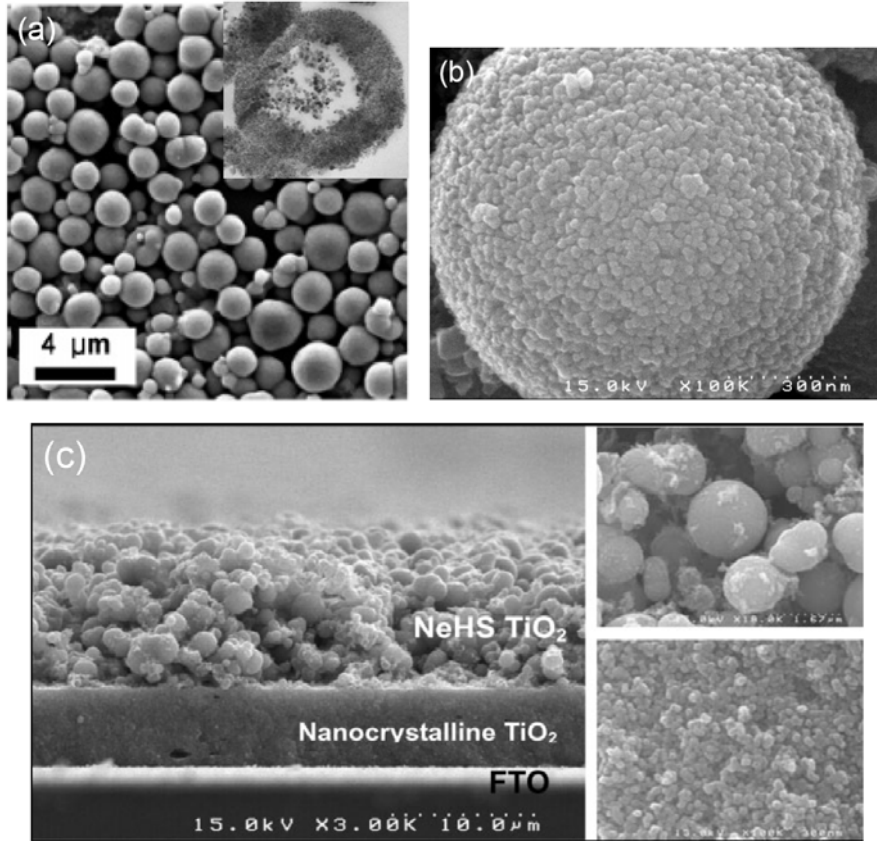


圖 1-31 NeHS 的掃描式電子顯微鏡圖與做為元件散射層的截面圖

(a)、(b)分別為不同倍率的掃描式電子顯微鏡圖 (a)中的內插圖為穿透式電子顯微鏡(TEM)圖 (c)元件截面的掃描式電子顯微鏡圖，右側小圖為其放大圖

表 1-4 以 NeHS 與 CCIC 做為散射層的元件的光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)	Dye loading (nmol cm <sup>-2</sup> )
<b>1L 5.7 μm</b>	12.5±0.1	857±4	72.8±0.1	7.79±0.01	68.3
<b>2L 11.8 μm</b>	15.3±0.1	815±2	71.3±0.3	8.87±0.03	140.1
<b>1L-NeHS 10.0 μm</b>	15.8±0.1	836±4	71.2±0.6	9.43±0.09	126.6
<b>1L-CCIC 11.4 μm</b>	14.6±0.1	849±5	72.1±0.3	8.96±0.09	80.5

1L、2L 表示主動層為 5.7 與 11.8 μm，1L-NeHS 與 1L-CCIC 表示在 5.7μm 的主動層後方再加上不同散射層



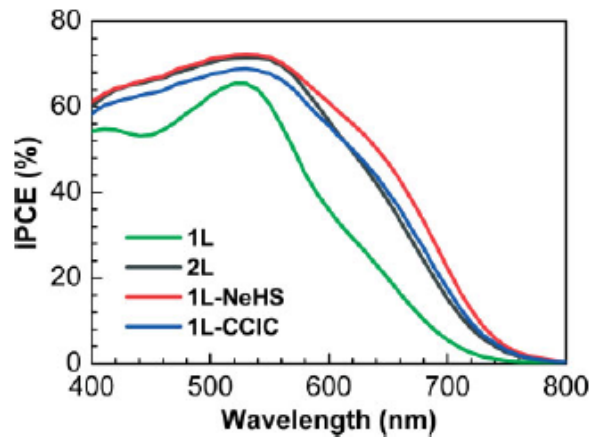


圖 1-32 以 NeHS 與 CCIC 做為散射層的元件的 IPCE

在這之後，Dehong Chen 等人[99]以及Fuzhi Huang[100]等人發表於期刊 *Advanced materials* 以及 *Advanced functional materials* 提出另一種合成實心奈米球形結構的方法：先利用 sol-gel 反應合成平滑的球形結構(如圖 1-33(a))，之後加入不同量氨水溶液進行水熱反應可得表面粗糙的奈米球形結構(如圖 1-33(b)、(c)、(d))並且將其應用在染料敏化太陽能電池上，發現實心奈米球形結構也可如空心球形結構一樣有類似的結果。Dehong Chen 等人以 X-射線繞射確定所合成球形結構的晶相(圖 1-34)，發現未經水熱的球形結構(S1)為非晶相(amorphous)，經過水熱後的晶相皆為銳鈦礦(anatase)相，而加入氨水溶液的量將可影響結晶性，加入 1 ml 氨水溶液的球形結構(S4)結晶性最好，故將此結構應用在染料敏化太陽能電池上，與 P25 製做的電極比較，發現單純以球形結構所組成的陽極元件可具有相當優秀的效率，較以 P25 所製做的電極佳(如圖 1-35 與表 1-5)。

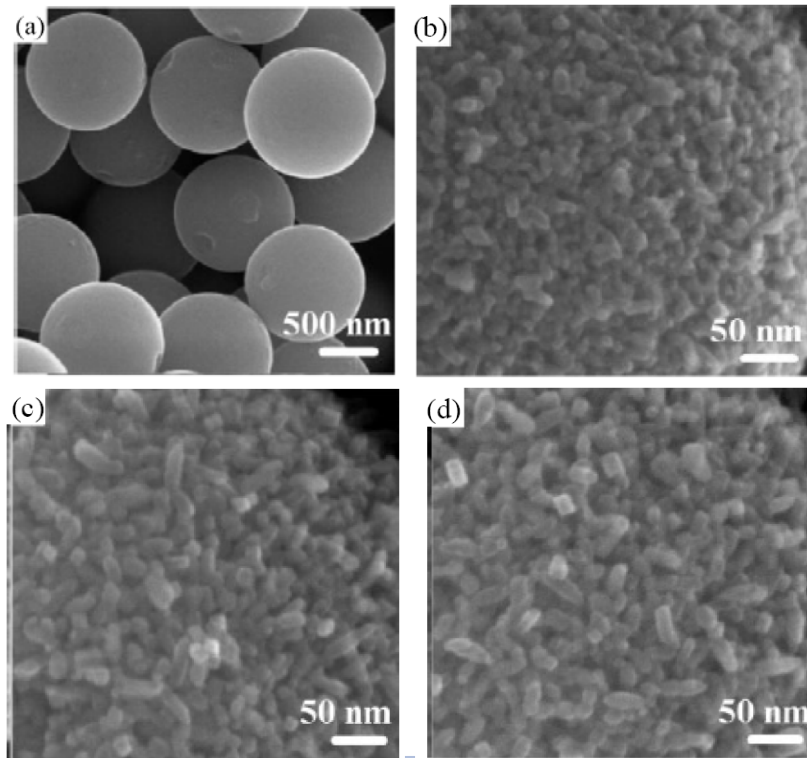


圖 1-33 球形結構( $\text{TiO}_2$  beads)的掃描式電子顯微鏡圖

(a)未經過水熱的球形結構(S1)

(b)、(c)、(d)分別為經過水熱反應後的球形結構，加入氨水溶液量分別為 0 ml(S2)、0.5 ml(S3)、1 ml(S4)

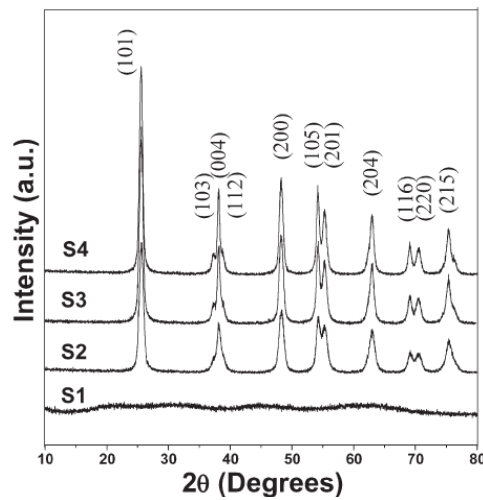


圖 1-34 球形結構的 X 射線繞射圖譜



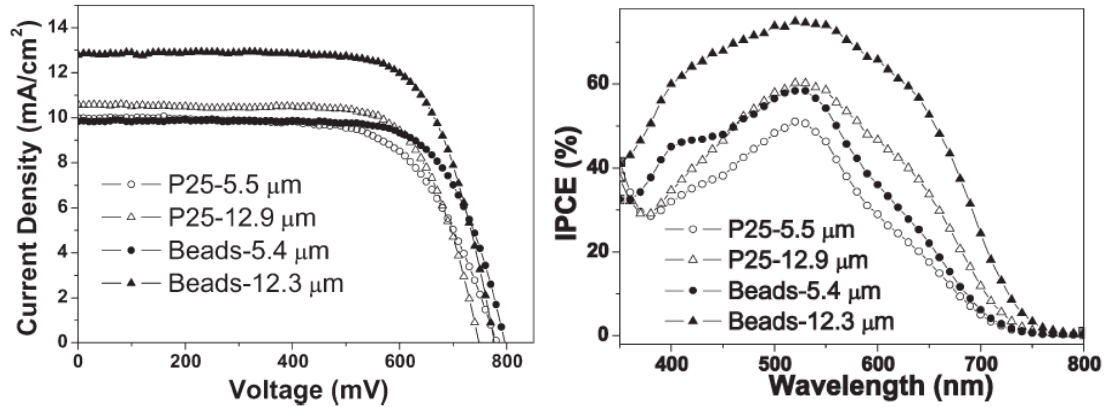


圖 1-35 球形結構(beads, S4)與 P25 電極在不同厚度的 I-V 與 IPCE

表 1-5 球形結構(beads)與 P25 電極在不同厚度的光電特性

	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
<b>P25 5.5 μm</b>	9.99	781	0.66	5.11
<b>P25 12.9 μm</b>	10.60	748	0.71	5.66
<b>Beads 5.4 μm</b>	9.84	797	0.72	5.65
<b>Beads 12.3 μm</b>	12.79	777	0.72	7.20

同一實驗室的Fuzhi Huang等人則是將此球形結構應用在染料敏化太陽能電池元件的散射層(圖1-36(c)),並與市售散射層漿料CCIC(粒徑400 nm與18 nm二氧化鈦奈米粒以重量比80:20混摻,圖1-36(a))比較,其結果如圖1-37與表1-6所示,在本實驗中包含了六組比較的參數:C1 6.3 μm、C2 12.6 μm分別表示以粒徑18 nm二氧化鈦奈米粒子所製成的厚度6.3 μm、12.6 μm主動層電極;C1S1 11.6 μm、C1S2 18.1 μm則表示在約厚度6 μm的主動層後方加上CCIC散射層,其總厚度分別為11.6 μm與18.1 μm;C1B1 12.8 μm、C1B2 17.2 μm則表示在約厚度6 μm的主動層後方加上球形結構的散射層,其總厚度分別為12.8 μm與17.2 μm,由表1-6的結果可知加上散射層可較未加散射層的元件效率大幅提升,而不同元件厚度下,球形結構均較CCIC散射層有更高的效率,Fuzhi Huang等人將原因歸因於

球形結構的比表面積( $89.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )比CCIC散射層(27.4)更高使染料吸附量較多，以及球形結構的散射能力較強(由圖1-37的IPCE可知)，使以球形結構為散射層的光電流較以CCIC為散射層的光電流高，由此兩篇文獻可得知球形結構兼具有強散射效應與高染料吸附量，單獨用於元件或做為散射層應用在染料敏化太陽能電池元件均有相當優秀的表現。

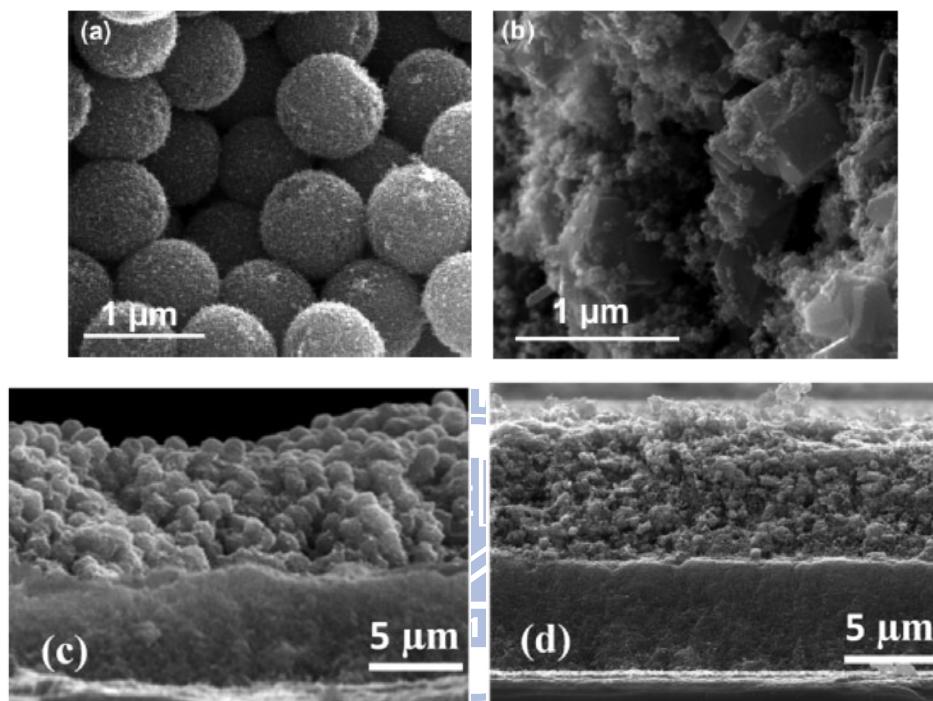


圖 1-36 球形結構與 CCIC 散射層的掃描式電子顯微鏡圖

(a)、(c)球形結構與球形結構做為散射層截面的掃描式電子顯微鏡圖

(b)、(d)CCIC 散射層與其截面的掃描式電子顯微鏡圖

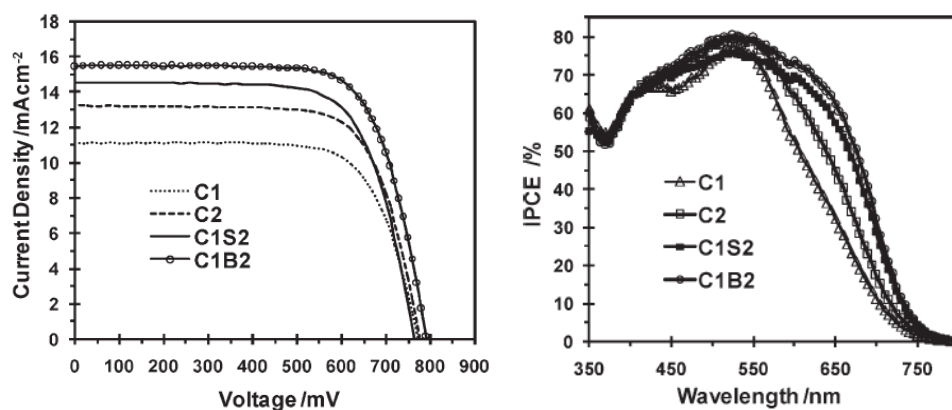


圖 1-37 以 C1、C2、C1S2、C1B2 所製電極的 I-V 與 IPCE 圖

表 1- 6 以 C1、C2、C1S2、C1B2 所製電極的光電特性與染料吸附量

	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)	Dye loading (nmol cm <sup>-2</sup> )
<b>C1 6.3 <math>\mu</math>m</b>	11.13	773	0.72	6.19	89
<b>C2 12.6 <math>\mu</math>m</b>	13.25	777	0.72	7.38	156
<b>C1S1 11.6 <math>\mu</math>m</b>	13.60	798	0.71	7.72	108
<b>C1B1 12.8 <math>\mu</math>m</b>	14.83	786	0.72	8.35	110
<b>C1S2 18.1 <math>\mu</math>m</b>	14.56	765	0.71	7.87	119
<b>C1B2 17.2 <math>\mu</math>m</b>	15.47	791	0.72	8.84	130

另外，有許多的文獻也開始進行分析這類型的奈米球形結構的優點與缺點，根據Wei-Guang Yang等人的研究[101]，他們利用二乙二醇化的鈦前驅物(titanium diglycolate precursors)製成如圖1- 38的球形結構，Wei-Guang Yang等人將此球形結構用在染料敏化太陽能電池陽極與P25比較，結果如圖1- 39、表1- 7所示，由IPCE圖可知球形結構具有較強的散射效應，並且較以P25所做電極有較佳的表現，藉由EIS量測的結果(圖1- 40)發現在照光下球形結構較P25有更長的半生期，顯示電解液與二氧化鈦上電子的再結合速度較慢，因此球形結構的最高效率厚度較P25最高效率時的厚度厚。

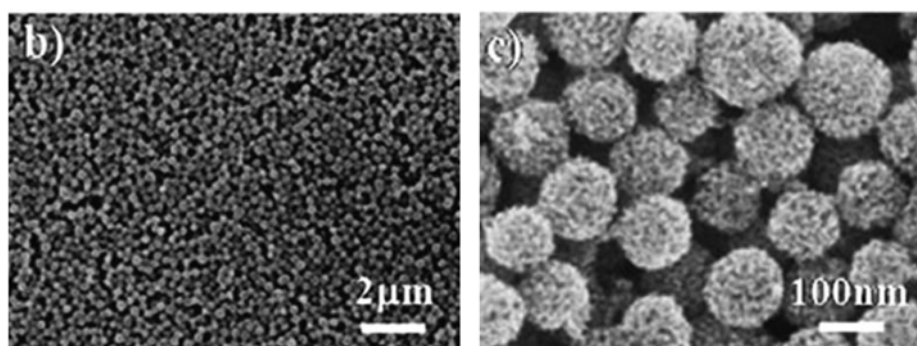


圖 1- 38 利用二乙二醇化的鈦前驅物所合成的球形結構

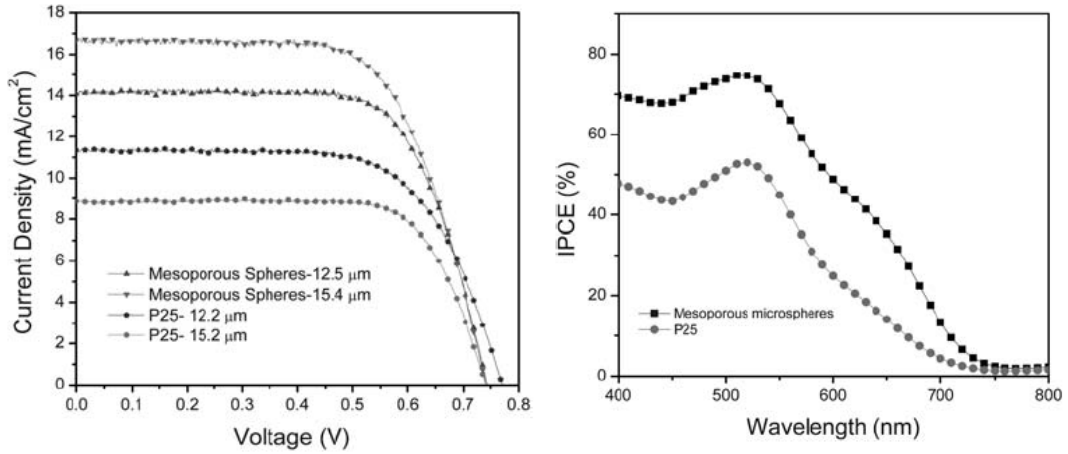


圖 1-39 不同厚度球形結構與 P25 做為陽極元件的 I-V 與 IPCE 圖

表 1-7 不同厚度球形結構與 P25 做為陽極元件的光電特性

	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
Mesoporous spheres-8.2 $\mu$ m	12.30	764	0.73	6.85
Mesoporous spheres-12.5 $\mu$ m	14.08	744	0.70	7.37
Mesoporous spheres-15.4 $\mu$ m	16.67	740	0.66	8.20
Mesoporous spheres-22.3 $\mu$ m	14.49	728	0.68	7.24
P25-8.5 $\mu$ m	9.40	787	0.63	4.70
P25-12.2 $\mu$ m	11.34	770	0.66	5.83
P25-15.2 $\mu$ m	8.85	740	0.73	4.81
P25-22.1 $\mu$ m	7.24	742	0.75	4.05

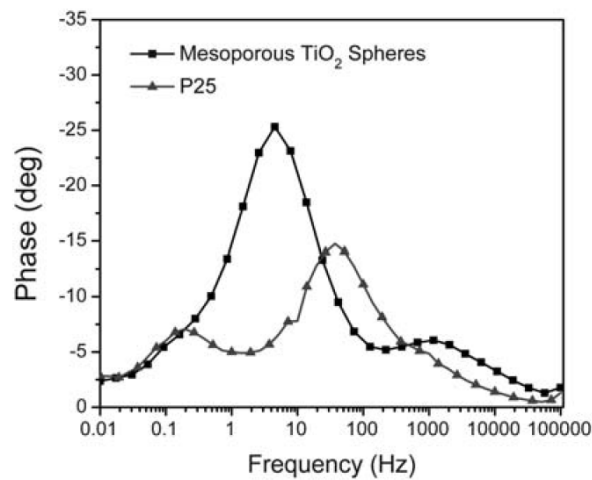


圖 1-40 球形結構與 P25 做為陽極元件的電化學阻抗頻譜法圖譜

根據Yong Joo Kim等人在Advanced materials上發表的內容[102]，Yong Joo Kim等人首先合成了兩種不同的結構：第一種是均一球形結構(圖1- 41 (b))；第二種是較不均一的球形結構(圖1- 42 (e))，將此兩種球形結構應用於染料敏化太陽能電池上，並與Dyesol公司所生產漿料18NR-T比較，將第一種球形結構表示為DSC-1、第二種球形結構為DSC-2、18NR-T則為DSC-3，結果如圖1- 43、表1- 8所示，由表1- 8可知DSC-2較DSC-1與DSC-3有較高的效率，主要差異在於電流密度，而造成電流密度差異的原因有可能在於染料吸附量、散射效應與電子傳遞等因素，先比較DSC-1與DSC-2，發現在相近染料吸附量下DSC-2的電流密度較DSC-1高約 $2 \text{ mA cm}^{-2}$ ，因此顯示DSC-2與DSC-1的差異並非在於染料吸附量；而比較DSC-1與DSC-3，發現DSC-1與DSC-3的染料吸附量較多，但卻只有相近的電流密度，因此推測在電極DSC-1中電子傳遞有問題，藉由EIS以及stepped light-induced transient measurements of photocurrent等儀器的量測(如圖1- 44)，Yong Joo Kim等人指出由於此種結構是由約 $20 \text{ nm}$ 二氧化鈦奈米顆粒組成的 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 奈米球形結構，在球之內由於晶界的數量相當多使電子在球內的傳遞相當困難，此外球與球之間由於接觸面積狹小，故也使兩個球之間的電子傳遞較為困難，因此電極DSC-1電子傳遞能力最差，而電極DSC-2由於形貌較為不均一，常有兩個球在燒結結合的情形，因此電子傳遞路徑較多，傳遞能力與電極DSC-3相近。

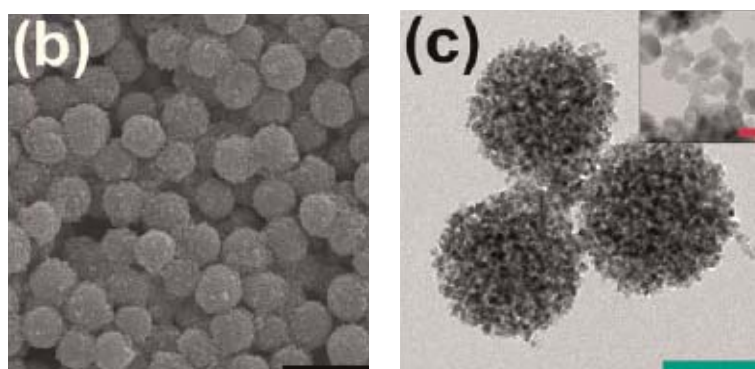


圖 1- 41 均一球形結構的 SEM 與 TEM 圖

(b)、(c)均一球形結構的 SEM、TEM 圖



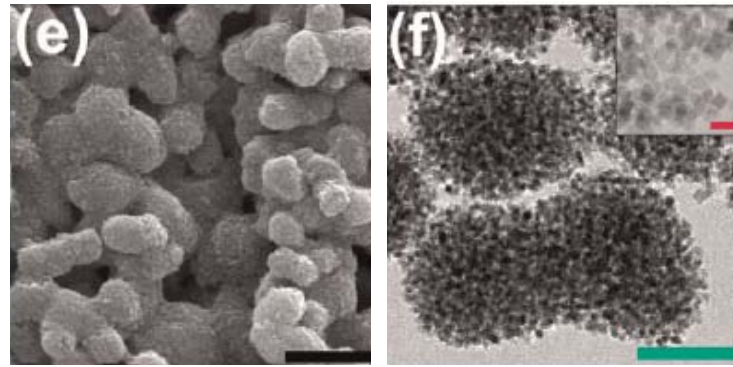


圖 1-42 不均一球形結構的 SEM 與 TEM 圖

(e)、(f)不均一球形結構的 SEM、TEM 圖

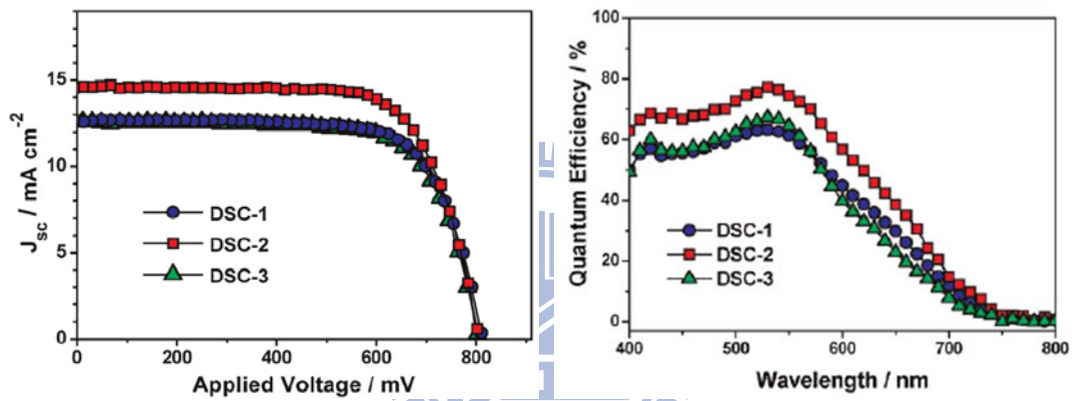


圖 1-43 三種不同結構陽極的 I-V 圖與 IPCE 圖

表 1-8 三種不同結構陽極的光電特性與染料吸附量

	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)	Dye loading ( $\text{nmol cm}^{-2}$ )
<b>DSC-1</b>	12.67	811.99	72.34	7.43	122.1
<b>DSC-2</b>	14.57	804.84	71.94	8.44	140.4
<b>DSC-3</b>	12.61	803.53	72.04	7.30	95.6



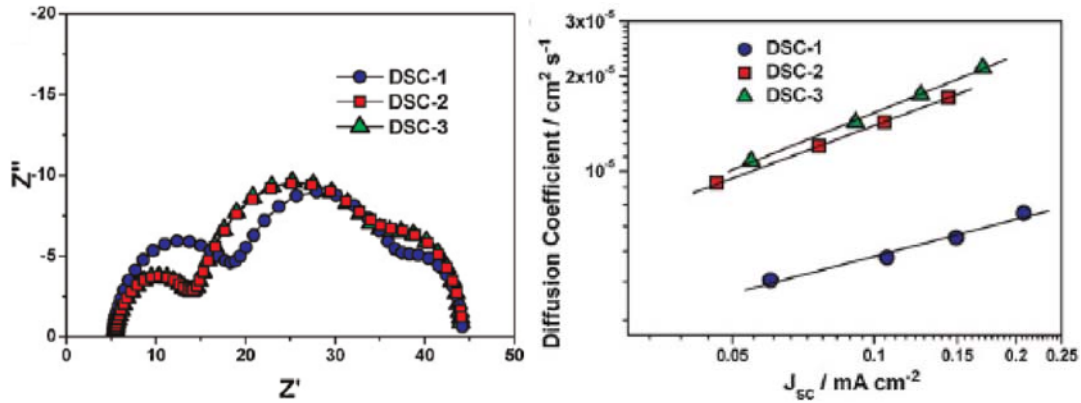


圖 1-44 三種不同結構陽極的電化學阻抗頻譜法圖譜與擴散係數對電流密度圖

儘管均一球形結構具有電子傳遞的問題，但由於球形結構具有高孔隙率、高染料吸附量及強散射能力，因此有許多研究也開始將球形結構應用在準固態電解質系統的陽極中，根據Jong Hyuk Park等人發表的結果[103]，他們在聚苯乙烯球(圖1-45(a))上沉積二氧化鈦(圖1-45(b))，並藉由燒結去除聚苯乙烯形成中空二氧化鈦奈米球(圖1-45(c)、(d))，將此中空奈米球製成網印漿料並與市售漿料18NR-T分別在液態電解質與膠態電解質下比較，結果如圖1-46與表1-9所示，他們發現雖然中空球形結構在液態或膠態電解質中的效率均較18NR-T低，由於球形結構的染料吸附量較低使電流密度與效率較低，但是中空球形結構有較高的開路電壓與FF，顯示漏電情形在此結構中較不明顯，Jong Hyuk Park等人藉由量測transient measurements of photovoltage and photocurrent以證明此一現象，由圖1-47，中空球形結構的電子半生期與diffusion length均較18NR-T長，此結果表示中空球形結構可用較厚的薄膜以彌補染料吸附量的不足，因此中空球形結構為一種有前景的膠態或固態電解質系統下的二氧化鈦陽極材料。其他研究如Yong Zhao等人以電液動(electrohydrodynamic, EHD)法製做了球形結構(圖1-48(a))[104]，應用在染料敏化太陽能電池元件並與以P25電極(圖1-48(c))比較，發現在膠態電解質下實心球形結構亦有較高的開路電壓與FF，Yong Zhao等人將其原因歸因於球形結構的電解質滲透能力較佳，他們認為以球形結構做陽極時，電解質的擴散路徑有球與球之間的微米通道(microchannel)與球內的奈米通道(nanochannel)兩種(圖1-49(a)、

(b)，因此可較以P25製作的陽極具有較優秀的電子擴散能力。

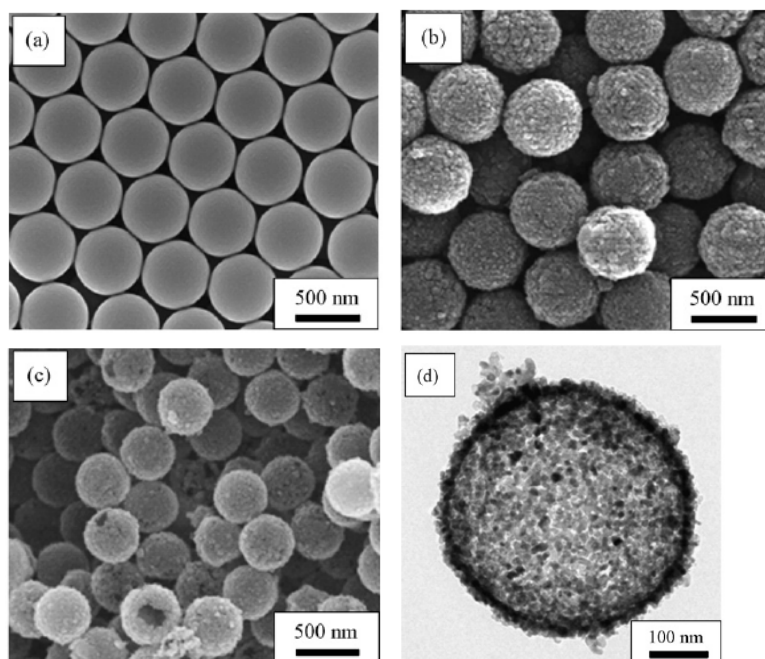


圖 1-45 聚苯乙烯球與中空二氧化鈦奈米球的 SEM 與 TEM 圖

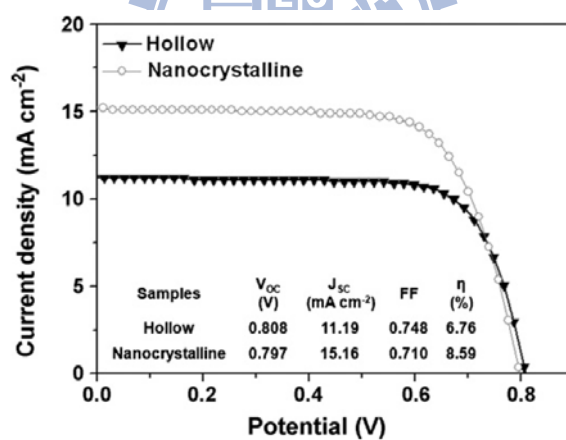


圖 1-46 中空奈米球(HOLLOW)與 18NR-T(Nanocrystalline)於液態電解質的 I-V 圖與光電特性

表 1-9 中空奈米球與 18NR-T 於膠態電解質的光電特性與染料吸附量

	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	Dye loading ( $\text{nmol cm}^{-2}$ )
<b>Hollow</b>	8.62	0.720	0.691	4.30	34.3
<b>Nanocrystalline</b>	11.90	0.703	0.592	4.95	110.4

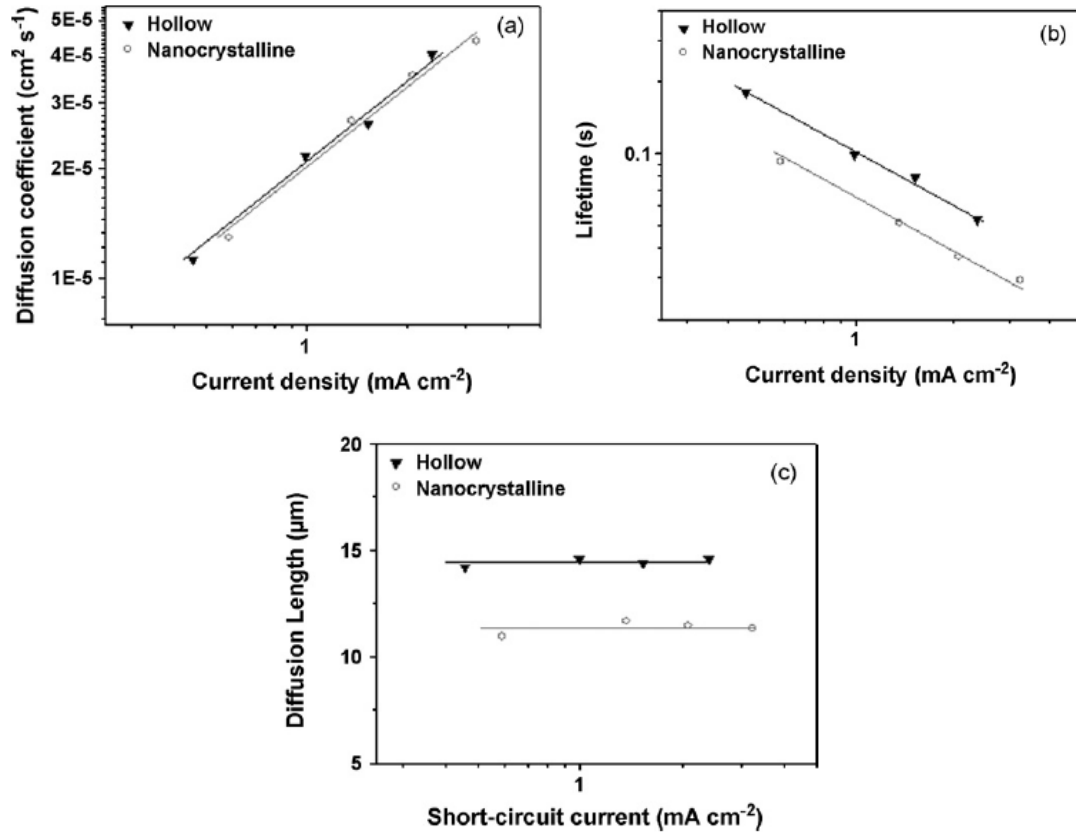


圖 1-47 中空奈米球與 18NR-T 於膠態電解質的擴散係數、電子半生期與 diffusion length 對電流密度關係圖

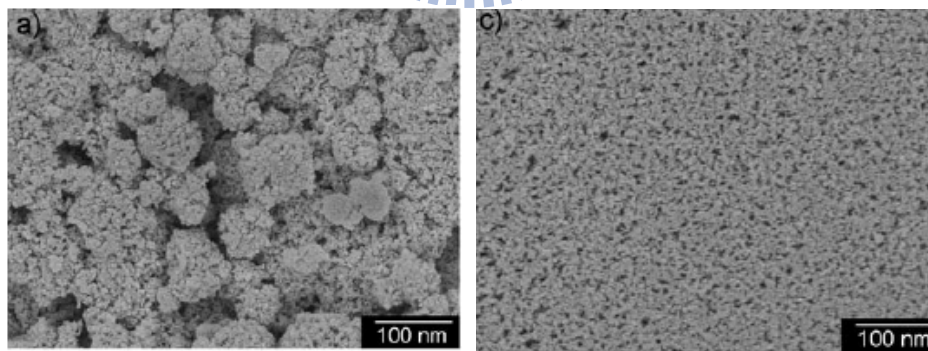


圖 1-48 利用 EHD 法所製作的三種不同 P25 電極結構  
 (a)electrode 1, P25 聚集成球形結構 (b)electrode 2, P25 奈米粒結構  
 (c)electrode 3, 在 P25 漿料中加入聚苯乙烯球經燒結後形成孔洞結構

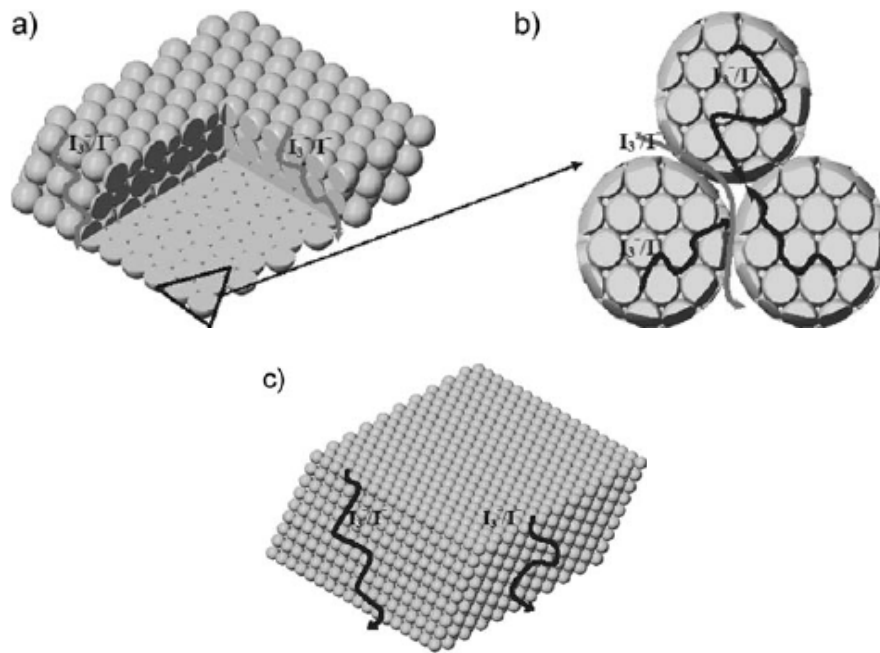


圖 1-49 以球形結構與以 P25 製做的陽極對電解質擴散的示意圖

(a)、(b)以球形結構製做的陽極，具有較大孔隙使電解質較容易滲透，灰線為微米通道；黑線為奈米通道

(c)以 P25 製做的陽極，孔隙較小，電解質滲透能力較差

### 1-3-3 球形結構的製作方法

關於球形結構的合成方法，可由Unyong Jeong等人於2005年在期刊Advanced functional materials中發表的內容得知[105]，一般球形結構的合成方法可分成三大種類：(1) Top-down approach、(2) Bottom-up approach以及(3)Template-directed synthesis，這些方法所合成出的結構包含實心球、空心球以及核殼型 (core-shell structure)等結構，其使用的材料可包含Se、Bi、Pb、In、Sn、Cd、Pt、Ag<sub>2</sub>Se、CdSe、PbS或是TiO<sub>2</sub>等。以下將逐項介紹這三種合成方式：

#### (1)Top-down approach：

利用Rayleigh instability，將較低熔點(約400 °C以下)的商用金屬粉末(如Bi、Pb、In、Sn、Cd以及它們的合金)加入沸騰的二乙二醇 (di(ethylene glycol)) 與做為安定劑的PVP (Poly(vinyl pyrrolidone))中，並激烈攪拌二十分鐘之後倒入冷乙

醇淬熄 (quenching)，在相同反應條件下，藉由調整在反應中的攪動速度可得到施加於粒子上不同大小的機械剪切力 (mechanical shear force)，將攪動速度與產物粒子粒徑做圖可得到一成反比的曲線如圖1- 50，以金屬鉍(Bi)為例，Yuliang Wang等人可做出100~600nm不同大小的均一鉍球形結構[106]。

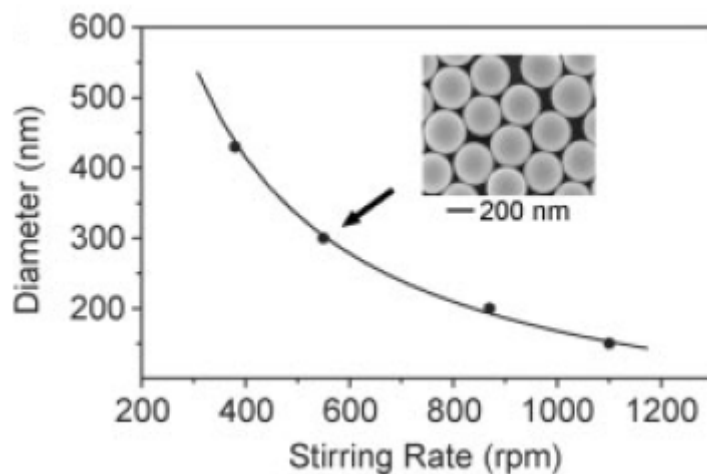


圖 1-50 鉍球形結構直徑對攪動速度關係圖 [106]

## (2)Bottom-up approach

Bottom-up approach是另一種製作球型結構的方法，與Top-down approach同樣可用Bi、Pb、In、Sn、Cd和其合金的前驅物做為原料，將其加入高沸點溶液中進行分解 (decomposition)反應，並加入PVP用以穩定膠體懸浮液 (colloidal suspension)，此時的粒子處於液態並且會聚集成球形以將表面能縮減至最小，此時倒入冷乙醇中淬熄即可做出與top-down approach相似的球形結構。以鉍(Bi)為例，將前驅物醋酸鉍(Bismuth acetate)加入乙二醇中，當溫度超過280 °C時，醋酸鉍會分解為鉍原子，在氮氣環境下持溫反應二十分鐘後，倒入冷乙醇中淬熄即可做出如圖1- 51的球形結構，Yuliang Wang等人藉由調控醋酸鉍的濃度可做出100~600nm不同大小的均一鉍球形結構[106]。

當原料為二氧化鈦的前驅物時，由於鈦的熔點較高使上述的bottom-up approach方法無法使用，有許多文獻研究了不同的bottom-up approach方法合成二氧化鈦奈米球，在節1-3-4將會更加詳細地論述這些方法的優缺點。



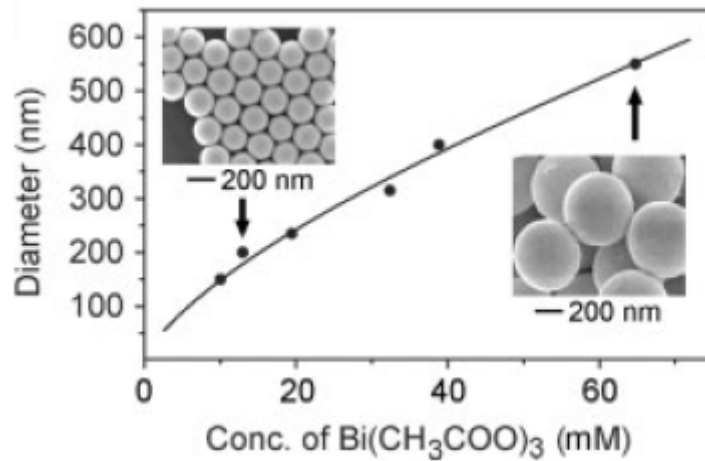


圖 1- 51 醋酸鈹濃度對粒徑的關係圖 [106]


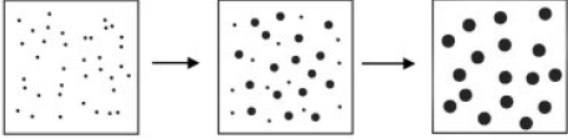
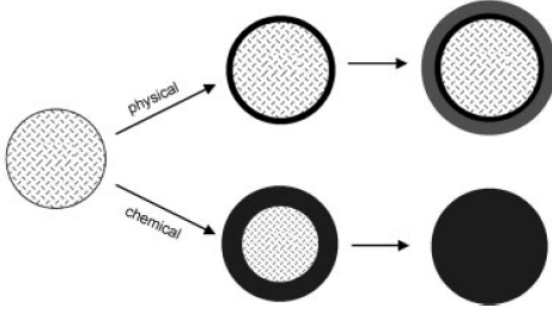
實驗條件控制為：轉速 800rpm、0.2g PVP，此時所得醋酸鈹濃度與直徑成正比

### (3) Template-directed synthesis

Template-directed synthesis 是一種簡單並可提供多種不同球型結構(例如：空心球、核殼型球)的方法，根據模板 (template)是否參與反應，可以將 template-directed synthesis 分為兩種類型，一種為 physical process，最常使用的是沉積法，此法最重要的問題是保持沉積層的完整性以及均一性，藉由選擇合適的起始物 (primer)或界面活性劑 (surfactant)以及調控模板上的表面電荷和溶液的 pH 值可使沉積層與模板間的界面相互匹配，使沉積層完整並均一；另一種方法是 chemical process，此種方法的特性是模板會和要沉積的材料反應，並牽涉到在殼與核之間沉積材料的流動速度，當沉積材料流動通量大於模板的核到殼的厚度則有可能形成核殼型的結構，而將反應時間再增長會形成沉積物的實心材料球。我們將這三種方法整理如表 1- 10：



表 1-10 三種球形結構的製作方法

方法	示意圖	所需溫度	產物結構
Top-down approach		高溫	實心球
Bottom-up approach		高溫	實心球
Template-directed synthesis		低溫	空心或核殼型

### 1-3-4 以 Bottom-up approach 合成二氧化鈦奈米球形結構的方法

一般而言，以Bottom-up approach製作奈米二氧化鈦球型結構的方法可大致分為以下數種：(1) sol-gel process，(2) modified sol-gel process，(3) emulsion-assisted synthesis，(4) electrostatic-spray-deposition，等數種，以下將逐一介紹這數種方法：

#### (1) sol-gel process：

利用sol-gel process合成均一粒徑的二氧化鈦奈米球自很早以前就已經開始有所研究，是一種最常使用的方法，而sol-gel process可以依照其使用的溶劑種類與鈦前驅物大致分為兩種，第一種是將鈦醇鹽 (titanium alkoxide)溶入醇類溶液中，有許多成功的實驗結果顯示出已有方法控制二氧化鈦奈米球的粒徑大小以及粒徑分佈[107-111]，但是也有許多研究指出此種sol-gel process對於實驗環境相當

敏感並且不易再現[108-110,112]，此外，鈦醇鹽類是一種價格較高的前驅物材料，因此較難以將此類型的sol-gel process廣泛地應用到大量生產。至於另外一種方法則是aqueous-based method，而此種方法又可大致分成forced hydrolysis method[113,114]以及homogeneous precipitation method[115,116]兩種，這兩種方法都是以較便宜的鈦鹽 (titanium salt)溶於水溶液中做為前驅物合成均一粒徑的二氧化鈦奈米球，控制奈米球粒徑的方法以調控pH值或是加入電解質較為廣泛地使用，但是，由於鈦鹽是反應性較高的前驅物，因此在合成均一粒徑的二氧化鈦奈米球時前驅物的濃度必須降低，但也因此使得反應時間會增長許多。在這之後，由department of materials science and engineering, Korea advanced institute of science and technology的Do Kyung Kim以及Chong Hee Kim等人研究了有關於利用醇類與水溶液的混合液作為溶劑，可以用較高濃度下的鈦鹽以及較短的反應時間加熱形成均一粒徑的二氧化鈦奈米球[117~119]，在他們的研究中，他們利用醇類與水的混合溶液作為溶劑，並加入鈦鹽做為前驅物，包含四氯化鈦 (TiCl<sub>4</sub>)、二硫酸鈦(Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)等，並加入高分子hydroxypropyl cellulose (HPC)做為空間安定劑 (steric stabilizer)，其結構如圖1-52，將此溶液加熱後可得沉澱物，並調整pH值以及離心和乾燥後可得二氧化鈦奈米球。Hong Kyu Park等人研究了用四氯化鈦做為前驅物並調控不同比例的正丙醇(n-propanol)與水(RH ratio)做為混合溶劑加熱後所得到的二氧化鈦奈米球粒徑大小與溶劑比例的關係，他們發現加入不同比例的正丙醇可以得到不同粒徑大小的二氧化鈦奈米球，其關係可用DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) theory解釋，膠體粒子間的能障(energy barrier)可用下式表示：

$$V_b = V_A + V_R \quad (1.5)$$

上式的意義為：膠體粒子間的能障( $V_b$ )=凡德瓦爾(van der Waals,  $V_A$ )引力+靜電斥力(electrostatic repulsion,  $V_R$ )，凡德瓦爾引力可表示為 $-\frac{Ak\alpha}{12}$ ，其中  $A$  為 effective Hamaker constant，其數值受到所使用的溶劑的影響，一般水與一級醇的混合溶

液在真空中可測得相似值約為  $10^{-20}$  J [120,121]， $\alpha$  為粒子直徑，而  $\kappa$  為 Debye-Huckel parameter， $\kappa = \left( \frac{2F^2 Z^2 N_0}{\epsilon_0 \epsilon_r k_b T} \right)^{1/2}$ ， $F$  為法拉第常數 (Faraday constant, 96500 C)， $Z$  為 ionic valence， $N_0$  為電解質濃度， $\epsilon_0$  與  $\epsilon_r$  分別為真空中的介電常數以及液體中的相對介電常數， $k_b$  為波茲曼常數 (Boltzmann constant,  $1.3806503 \times 10^{-23}$  J/K)， $T$  為絕對溫度，在配製前驅物與醇-水溶液時並未加入其它電解質，故可將  $N_0$  視為常數，故影響凡德瓦爾引力大小的參數為介電常數 ( $\epsilon_0$  與  $\epsilon_r$ ) 及粒子直徑 ( $\alpha$ )；靜電斥力則可表示為  $2\pi\epsilon_0\epsilon_r\alpha\psi^2$ ， $\psi$  為 surface potential，可視為奈米粒子的表面可帶電荷量，故影響靜電斥力大小的參數為介電常數 ( $\epsilon_0$  與  $\epsilon_r$ ) 與粒子直徑 ( $\alpha$ ) 以及 surface potential ( $\psi$ )，如下式所示：

$$V_b = -\frac{A\kappa\alpha}{12} + 2\pi\epsilon_0\epsilon_r\alpha\psi^2 \quad (1.6)$$

因此影響膠體粒子間的能障的因素可歸納為介電常數 ( $\epsilon_0$  與  $\epsilon_r$ ) 與粒子直徑 ( $\alpha$ ) 以及 surface potential ( $\psi$ ) 三者，當加入正丙醇的量不同時 RH ratio 也會不同，影響到溶劑的介電常數以及  $\xi$  電位，如表 1-11 所示，介電常數與  $\xi$  電位造成不同大小的能障值，使粒子的聚集受到影響，當能障愈大時，粒子與粒子間的斥力也愈大，使粒子不易聚集如圖 1-53；而當能障不夠大時，粒子與粒子間的斥力較小，使粒子須要聚集才能使表面能上升，抵抗粒子間的凡德瓦爾引力。利用不同溶劑混合調整介電常數的大小可得一系列不同大小的奈米粒子，但是，此種方法仍無法完全控制粒子的聚集，如圖 1-54(A)：

表 1-11 不同混合溶液的介電常數與  $\xi$  電位

RH ratio	Dielectric constant of solvent at 20 °C	Zeta potential at 20 °C
0	80	18.3
1	48	11.4
2	36	6.7
3	32	4.5

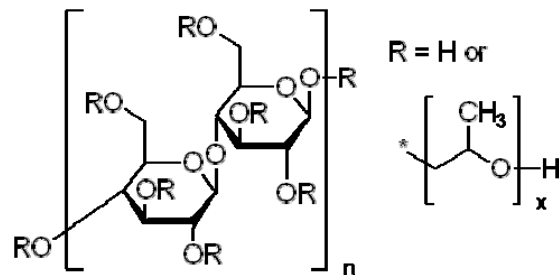


圖 1-52 hydroxypropyl cellulose (HPC)的結構式

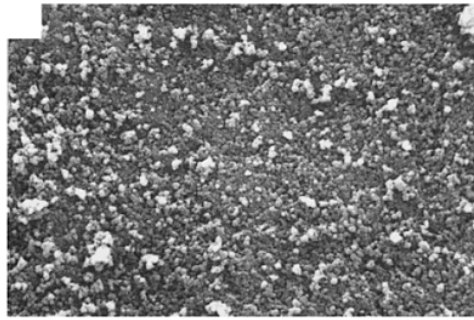


圖 1-53 高能障下的粒子聚集情形

在加入高分子聚合物 hydroxypropyl cellulose (HPC)後可使粒子間的聚集獲得控制，如圖 1-54(B)，但研究指出過量的 HPC 將會造成粒子大小分佈不均勻，原因是由於加入過量的 HPC，HPC 不只吸附在二氧化鈦奈米粒子上提供立體障礙，也有可能與另一吸附在二氧化鈦奈米粒子上的 HPC 分子藉由架橋作用產生凝聚，最大可形成超過 20  $\mu\text{m}$  的粒子。

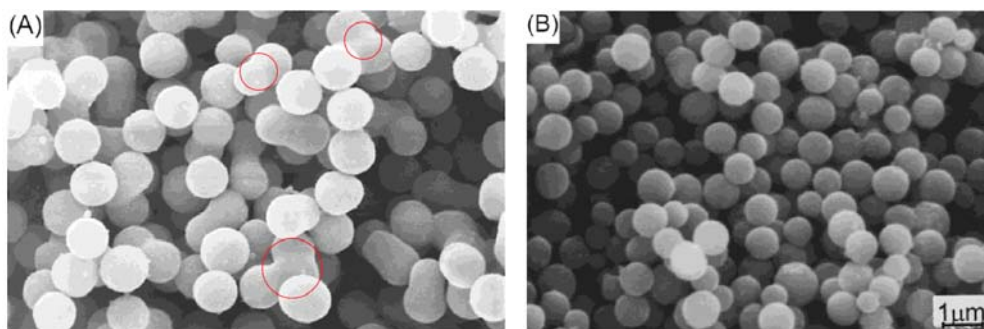


圖 1-54 加入高分子聚合物 HPC 對二氧化鈦奈米球的影響

(A)HPC 加入前，二氧化鈦奈米球形狀較不穩定，並且有明顯的兩球聚集情形(紅圈)

(B)HPC 加入後，粒徑較(A)小，並且更為均一，無兩球聚集情形

而在近年，利用更低水解速率的前驅物合成二氧化鈦奈米球的方法也被研究，例如Xuchuan Jiang等人以及Mou Pal等人先將四丁基醇鈦 (titanium tetrabutoxide)與乙二醇(ethylene glycol)反應形成乙二醇化的前驅物 (glycolated precursor) [122,123]，利用乙二醇化的鈦前驅物進行水解與縮合更為緩慢，可得到均勻粒徑的二氧化鈦奈米球。

## (2) modified sol-gel process :

在上一段中提到的sol-gel process是藉由控制水解與縮合的速度以合成不同形貌 (morphology)的二氧化鈦奈米粒子，較常利用的參數包含利用不同種類的鈦的前驅物以控制前驅物水解的反應速度、pH值、溫度以及水與前驅物的比例等方法。但是，藉由sol-gel方法所合成出的二氧化鈦奈米粒子幾乎都是非晶相 (amorphous)的粒子，通常都需要經過高於300 °C的高溫燒結以形成較合適的晶相，如銳鈦礦相 (anatase)等，但二氧化鈦奈米粒子經過高溫燒結常常會造成形貌的破壞以及比表面積的下降(主要由於孔洞的崩壞)，因此，許多研究嘗試修改水熱法以改善此缺點，常見的是將水熱法與其他種類的方法結合：第一種是liquid crystal-templating，利用液晶做為模板合成無機材料；第二種是利用surfactant的方法，例如Antonelli與Ying利用alkyl phosphate做為界面活性劑以及titanium isopropoxidebisacetylacetonate做為前驅物合成二氧化鈦奈米球[124]，但此種方法卻有產物並非是純鈦的缺點，主要原因是由於在界面活性劑中的磷原子會和鈦結合，之後，此缺點藉由改變界面活性劑而改善，Antonelli利用dodecylamine做為模板並可用萃取移除界面活性劑[125]，但仍無法解決燒結後比表面積大幅下降的問題(可從700m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>降至50m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)，在這之後有許多方法不斷地被研究，在這些方法之中以Yang等人所用的poly(ethylene oxide)最能夠承受高溫燒結時的比表面積下降，但其缺點是合成需要長時間以及結構不規則[126]；第三種被稱為surface modification，此方法是一種利用對模板表面進行改質或修飾來控制模板表面的沉積物的反應速率，進而達到均勻沉積膜。Qifeng Zhang等人利用先完成的ZnO球



型結構做模板[127]，利用原子層沉積系統 (atomic layer deposition, ALD)進行原子級薄膜沉積，沉積一次的薄膜可控制在約0.1nm左右，因此沉積厚度可藉由沉積次數直接進行精密的控制。其它還有例如利用鈦的前驅物(如四氯化鈦(titanium chloride)[128]、四異丙基醇鈦(titanium isopropoxide)[129,130]、四乙基醇鈦(titanium ethoxide)[131,132]、四甲基醇鈦(titanium methoxide)等[133])進行液相沉積，根據目前研究的結果發現沉積的二氧化鈦晶形以及晶相主要會受到沉基溫度的影響[133]。

### (3)Emulsion-assisted synthesis :

微乳法 (emulsion)是利用油相與水相不互溶的特性的方法，在水相中形成的微乳液 (microemulsion)或乳濁液 (macroemulsion)可被油相相互隔開形成小水滴，提供了受限制的結構，而當水藉由乾燥被抽乾後在水相中的二氧化鈦奈米粒會自動聚集形成球狀[134-138]，圖1- 55為由Shin-Hyun Kim等人提出的實驗流程。一般而言，微乳液是均質、低黏度和熱力學穩定的分散系，可較長時間儲存；而乳濁液的物理與化學性質和微乳液不同，乳濁液的顆例尺寸比微乳液大許多，因此乳濁液往往是不透明並且穩定時間短，較難以在實驗中操作與控制，需要選擇合適的界面活性劑或是連續攪拌防止體系的相分離。實驗製法較其他種方法簡單，只須控制微量吸量管所吸取的微乳液的量或改變懸浮液中二氧化鈦奈米粒的濃度即可控制所聚集出的產物的大小。這種方法較其他數種方法簡單，不需昂貴的設備，只需要使懸浮液的二氧化鈦奈米粒分散均勻、穩定即可製作二氧化鈦球型結構。



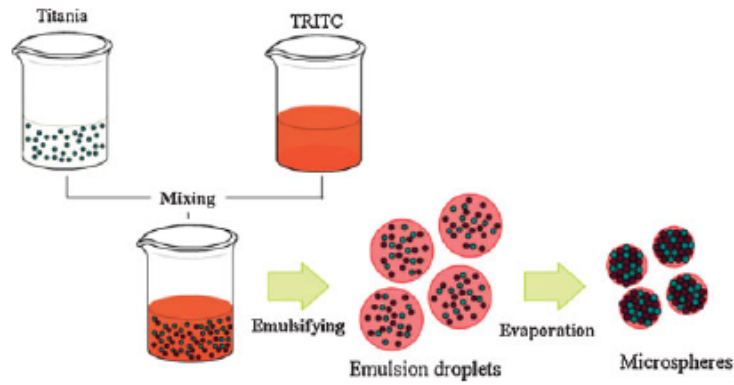


圖 1- 55 利用微乳法製做二氧化鈦奈米球流程圖

### (3) electrostatic-spray-deposition

靜電噴霧沉積法 (electrostatic-spray-deposition, ESD) 是一種將含有奈米粒、黏著劑(binder)以及溶劑的膠體溶液藉由電液動 (electrohydrodynamic, EHD) 的技術噴塗在基材上，並經過燒結去除溶劑後即形成工作電極。此種技術可將二氧化鈦奈米粒子包裹住，形成堆積的球狀奈米結構。此種技術可控制堆積的二氧化鈦奈米粒子的大小從數奈米至數百微米，是一種相當實用的方法，關於此技術在染料敏化太陽能電池上的應用可由Yong Zhao等人在CHEMPHYSICHEM上的發表得知[139]。

## 1-4 研究動機與目的

從文獻回顧中可得知有許多的研究利用 sol-gel、微乳法或水熱法合成二氧化鈦奈米球形結構，但是至目前為止仍未有在低溫下合成二氧化鈦奈米球形結構並應用於染料敏化太陽能電池的相關文獻，此外，對於染料敏化太陽能電池元件的散射層所進行的研究亦並不充分，因此，本人參考 Jae Young Choi 等人利用不同醇類混合溶液調控奈米球粒徑的研究[119]，改用鹽類六水合氯化鎂調控離子濃度以提升  $\zeta$  電位，試圖控制二氧化鈦奈米球粒徑，並進一步討論其機制。

而在本篇論文中提出另一種方法合成二氧化鈦奈米球，此方法修改了 Xuchuan Jiang 等人利用乙二醇先與四丁基醇鈦反應形成乙二醇化鈦前驅物的方法[122]，將乙二醇做為減低鈦前驅物在 sol-gel 反應中水解與縮合的速率的溶劑，調控乙二醇與鈦前驅物的比例合成出一系列均一粒徑的二氧化鈦奈米球，研究其機制並將其應用在染料敏化太陽能電池中，討論將二氧化鈦奈米球應用於散射層時光電轉換效率的表現與不同奈米球粒徑對於散射效應的影響，此外，將此結構做為主動層，與實驗室中所使用的奈米粒陽極比較，並進一步以染料吸附量測試與瞬態光電流/電壓量測以分析二氧化鈦奈米球形結構的優劣。

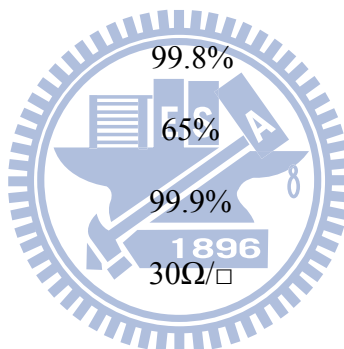
## 第二章 實驗方法

### 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

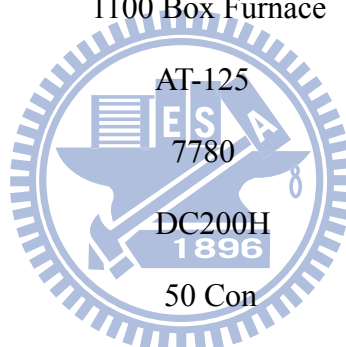
藥品名稱	純度/規格	廠牌
Titanium(IV) isopropoxide	97%	Sigma-Aldrich
Terpineol	95%	Showa
Ethyl cellulose		Fluka
Acetic acid glacial	99.8%	Scharlau
Nitric acid	65%	Scharlau
Titanium(IV) chloride	99.9%	Showa
FTO	30Ω/□	Sinonar
N719		Solarnoix
4-tert-Butylpyridine	99%	Fluka
Lithium iodide	99%	Sigma-Aldrich
Guanidinium thiocyanate	99%	Sigma-Aldrich
Iodine	99%	Sigma-Aldrich
Butylmethylimidazolium iodide	99%	Merck
Acetonitrile	99%	Sigma-Aldrich
Valeronitrile	99%	Sigma-Aldrich
P25		Degussa
Ethylene glycol, extra pure	99.5%	Scharlau
Magnesium chloride hexahydrate	98%	Showa



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	7780	KUBOTA
超音波震盪器	DC200H	DELTA
紫外線/可見光分光光度計	50 Con	Cary
X 光粉末繞射儀	XRD-6000	Shimadzu
場發射掃描式電子顯微鏡	JSM-7401F	JEOL
IPCE system		Home build
AM 1.5 光源	XEC-502S	San-Ei Electric
Photo-current/voltage Transient System		Home build
分光光譜儀	V-570	Jasco



## 2-2 二氧化鈦奈米粒與奈米球之製備

### 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[140]：

#### (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 TiO<sub>2</sub> 陽極，因此必須將水相的 TiO<sub>2</sub> 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，TiO<sub>2</sub> 網印漿料即完成。

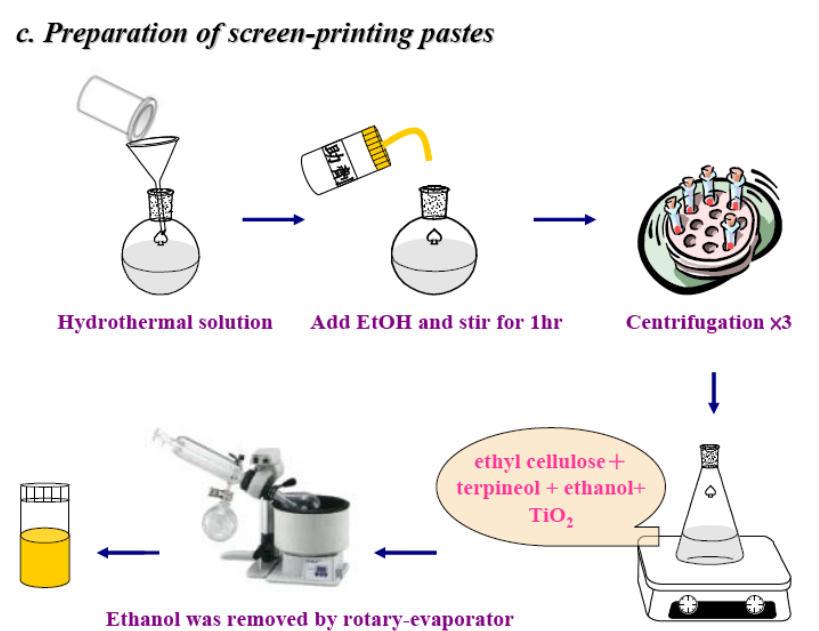
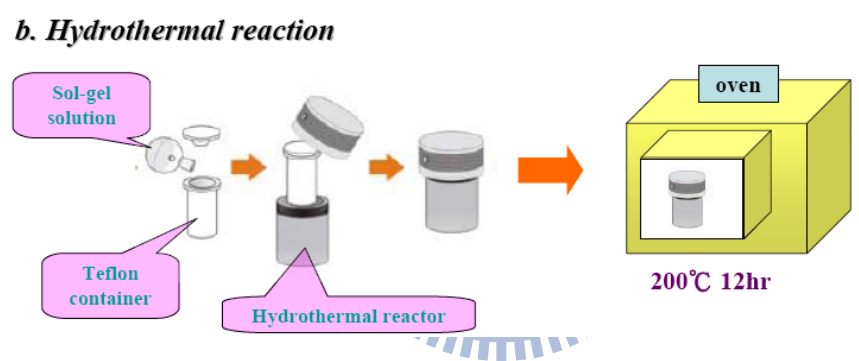
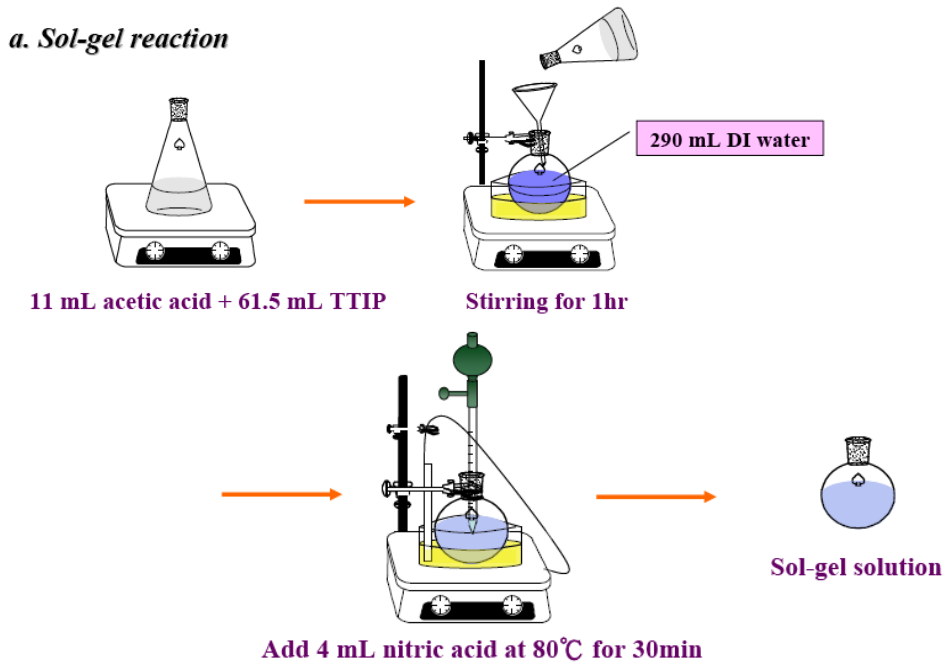


圖 2-1 二氧化鈦奈米粒之製備流程圖



## 2-2-2 散射層之製備方法

在本論文中所使用的散射層，利用數種市售二氧化鈦粉體(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[141]。

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>TiO<sub>2</sub> powder</i>	<b>P25</b>	<b>ST41</b>	<b>600nm</b>
<i>Size</i>	25 nm	154 nm	600 nm
<i>Type of crystal</i>	70 % anatase and 30 % rutile	anatase	rutile

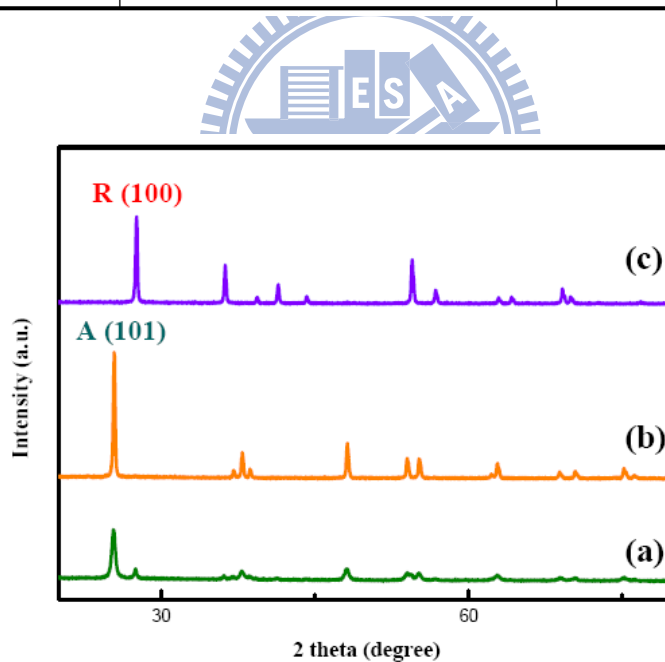


圖 2-2 三種市售二氧化鈦粉體之 XRD 繞射圖譜

(a) P25    (b) ST41    (c) 600nm

(A= anatase ; R= rutile)

## 2-2-3 二氧化鈦奈米球形結構之製備方法

### (a) 配製四氯化鈦( $\text{TiCl}_4$ )溶液

將 200 ml 的去離子水保持在溫度介於 3 至 10 °C 之間的冰浴環境下，並且選擇性地通入氮氣或氬氣。在以高速攪拌的同時，以每秒 1 至數滴的速率逐滴將四氯化鈦 ( $\text{TiCl}_4$ ) 溶液加入去離子水中，配製 0.8M 的四氯化鈦溶液。之後繼續攪拌約 1 至 5 小時；然後在介於 4 至 15 °C 的溫度下靜置 3 至 48 小時。

### (b) 反應製作二氧化鈦奈米球形結構

#### (1) 利用六水合氯化鎂製作二氧化鈦奈米球

將六水合氯化鎂加入去離子水中並攪拌得到氯化鎂水溶液。之後再將此氯化鎂水溶液加入上述的四氯化鈦溶液中，並且攪拌約 20 分鐘，不同比例的四氯化鈦與氯化鎂溶液可得不同粒徑的二氧化鈦奈米球。將混合液用攪拌約 30 分鐘並用保鮮膜及鋁箔紙封好，放入溫度設定於 70 °C 的烘箱中反應直到溶液呈混濁狀，接著利用離心收集混濁液中的粉體。將上述粉體以去離子水及乙醇清洗並離心至少三次，以去除殘留的溶劑；再以溫度分別設定於 120 °C 與 500 °C 的烘箱加以乾燥，即可得二氧化鈦奈米球粉體。

#### (2) 利用乙二醇水溶液製作二氧化鈦奈米球

將不同比例的乙二醇加入去離子水中，得到乙二醇水溶液。之後再將此乙二醇水溶液加入上述的四氯化鈦溶液中，調控四氯化鈦與乙二醇的莫耳數比，並且攪拌約 20 分鐘，不同比例的乙二醇可得不同粒徑的二氧化鈦奈米球，本論文共製出五種不同粒徑二氧化鈦奈米球：700±50 nm (EG5)、600±50 nm (EG10)、500±50 nm (EG15)、350±50 nm (EG20)、250±50 nm (EG25)。將混合溶液攪拌約 30 分鐘並用保鮮膜及鋁箔紙封好，放入溫度設定於 70 °C 的烘箱中反應 120 分鐘；接著利用離心收集粉體。將上述粉體以去離子水及乙醇清洗並離心至少三次，以去除殘留的溶劑；再以溫度分別設定於 120 °C 與 500 °C 的烘箱加以乾燥，即可得二氧化鈦奈米球粉體。

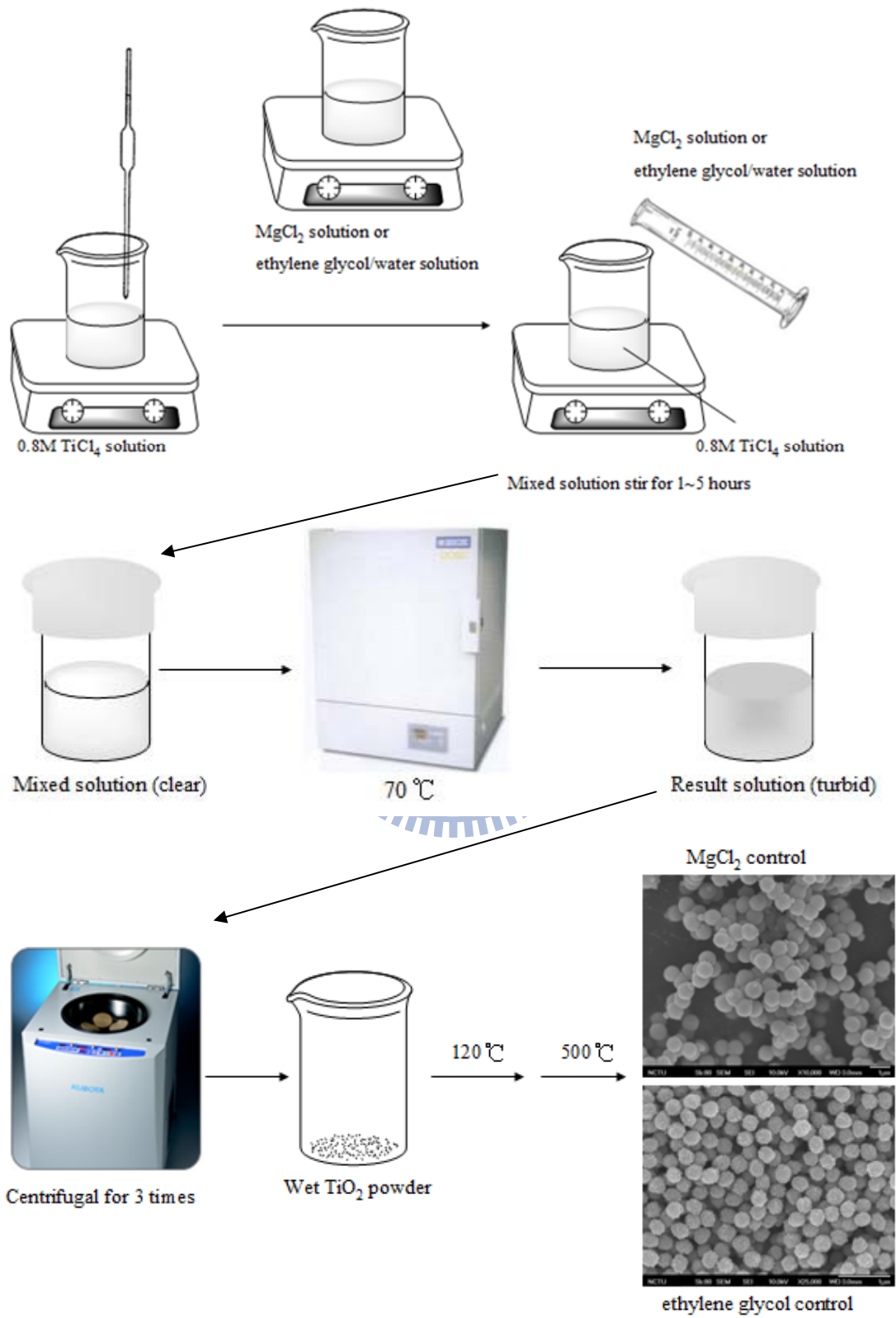


圖 2-3 二氧化鈦奈米球之製備流程圖

## 2-3 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  $400^\circ\text{C}$  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。

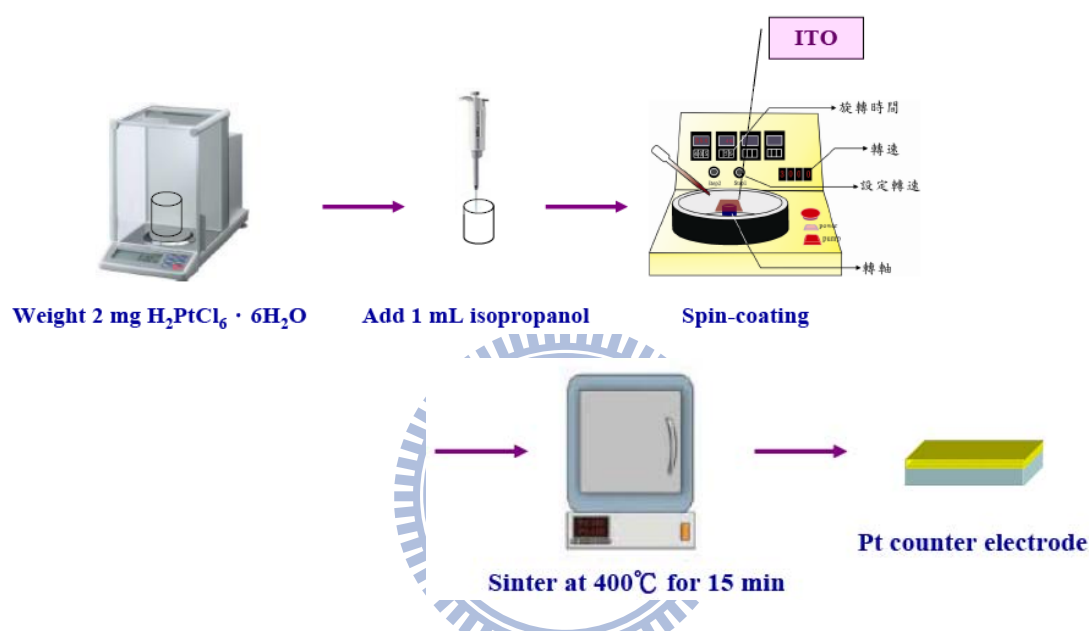


圖 2-4 DSSC 中 Pt 對電極之製備流程圖

## 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  $400^\circ\text{C}$  燒掉有機物質；(4)並利用 UV/ $\text{O}_3$  照射後，即完成玻璃的清潔動作。

### 2-4-1 $\text{TiCl}_4$ 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  $\text{TiCl}_4$  溶液中，放入高溫爐持溫  $70^\circ\text{C}$ ，30 分鐘後拿出並用去離子水清洗，再用高溫  $450^\circ\text{C}$  烤 30 分鐘(圖 2-5)，即完成前處理之步驟。

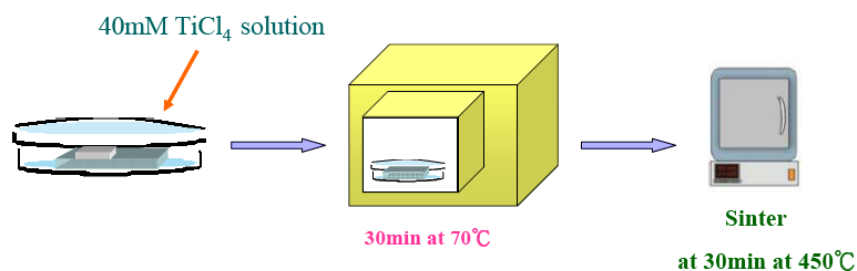


圖 2-5  $\text{TiCl}_4$  前處理流程圖

## 2-4-2 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 2-6 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  $125^\circ\text{C}$  6 分鐘，等到  $\text{TiO}_2$  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  $5^\circ\text{C}$  的升溫梯度燒結，直到升溫達  $500^\circ\text{C}$  後持溫半小時，再冷卻至  $100^\circ\text{C}$ ，即可將試片取出浸泡染料(N719 須浸泡 20 至 24 小時)，待  $\text{TiO}_2$  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。

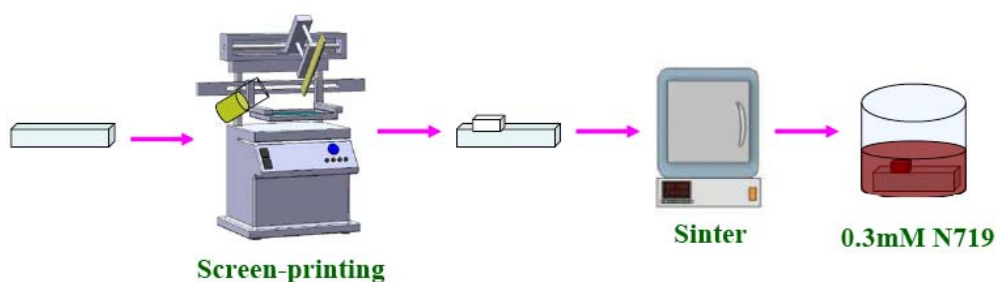


圖 2-6 陽極製備流程圖

## 2-5 電解液之製備方法

在本論文中，組裝 DSSC 元件所使用之電解液的組成配方為， $0.6\text{M PMII}$ ， $0.03\text{M I}_2$ (Iodine)， $0.1\text{M GuNCS}$ ， $0.5\text{M 4-TBP}$ ，利用 acetonitrile 與 valeronitrile 以體積比 85:15 的比例混合而成[142]。

## 2-6 染料敏化太陽能電池組裝與測試

### 2-6-1 電池之組裝

小心的將浸泡在染料中的  $\text{TiO}_2$  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 2-7)。

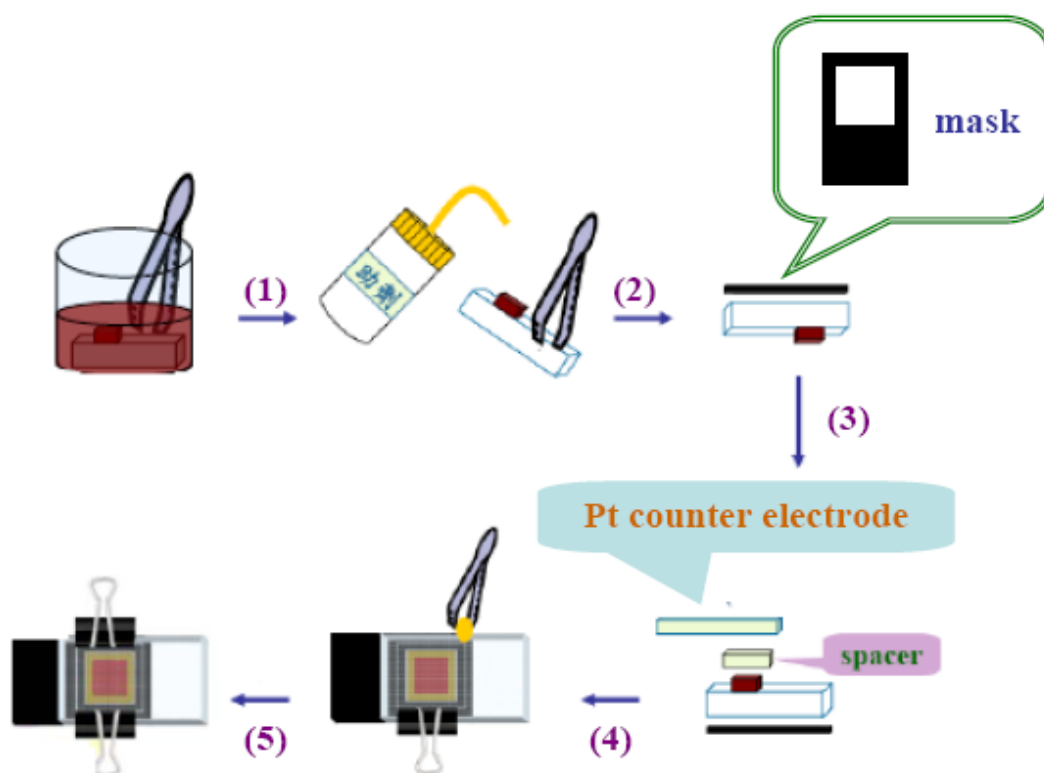


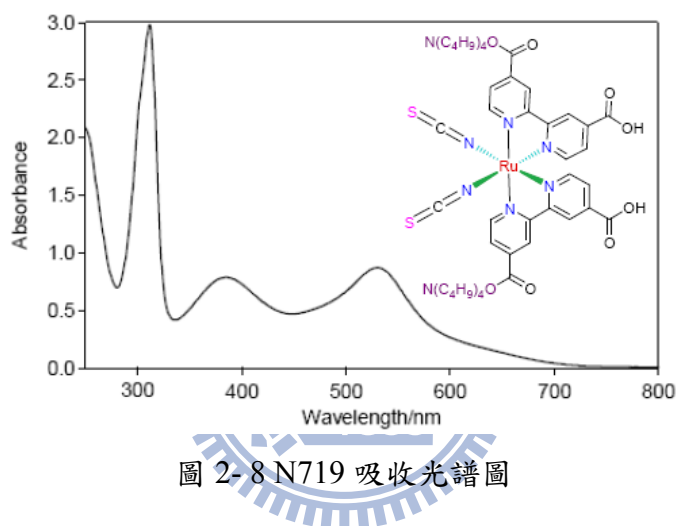
圖 2-7 電池組裝之步驟

- (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



## 2-6-2 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- 8 所示)代入  $A = \epsilon bc$  (此處  $\epsilon$  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。



## 2-6-3 電池之測試

### (A) I-V 曲線

元件I-V曲線的量測如圖2-9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2-9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。

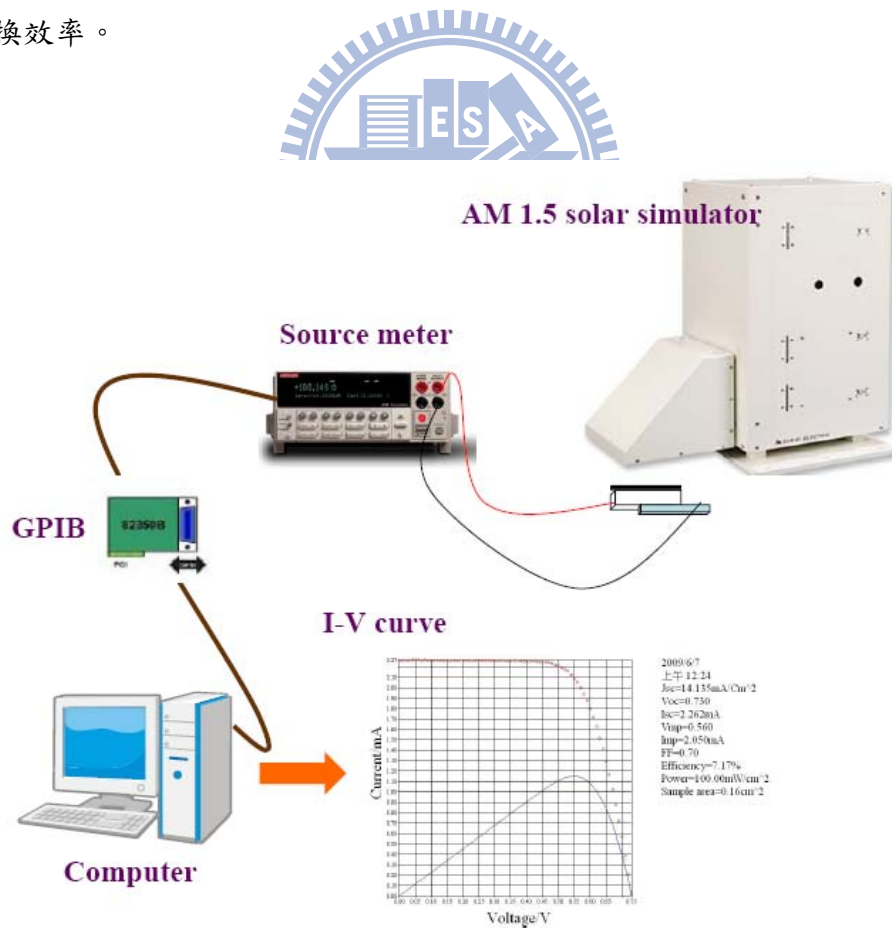


圖 2-9 量測太陽能電池光電轉換效率之各組件示意圖

## (B) IPCE光譜

本套系統的光源是使用150W氙燈(PTI, Model: LPS220), 如圖2- 10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。

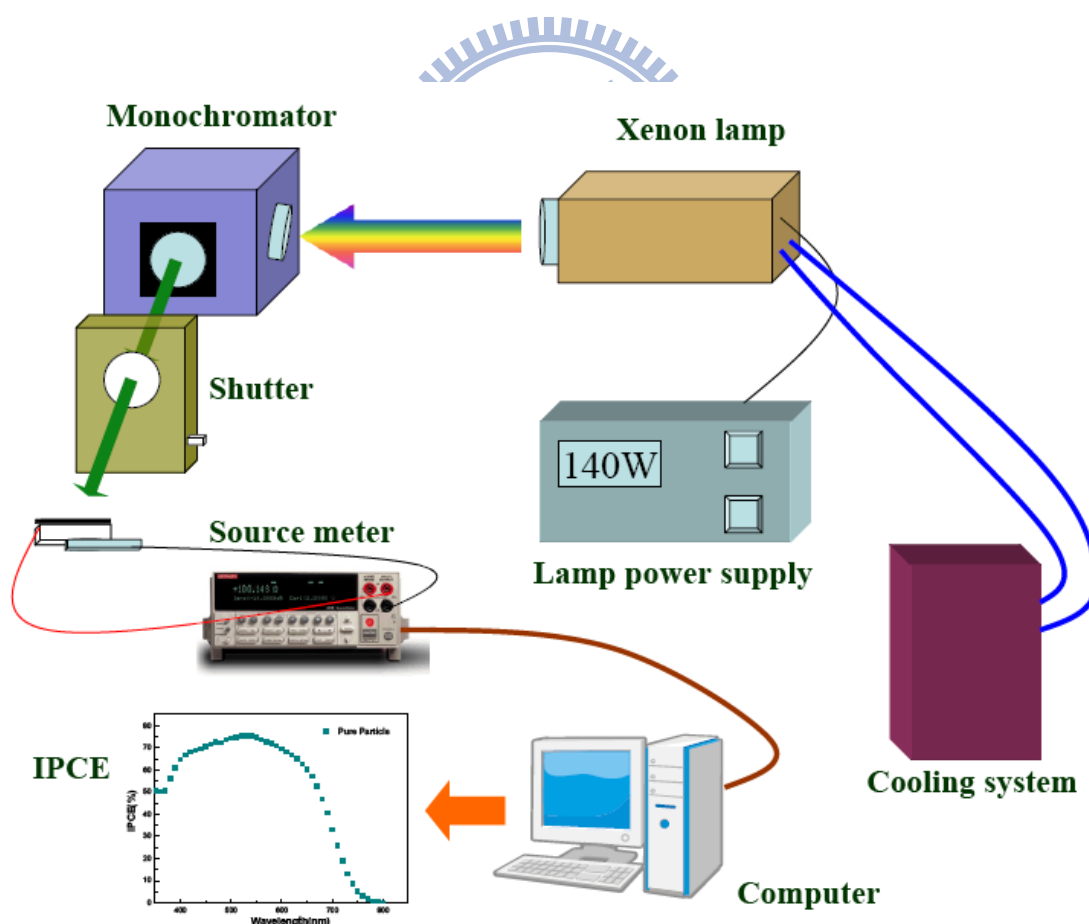


圖 2- 10 量測太陽能電池之 IPCE 示意圖

## 第三章 結果與討論

### 3-1 特性鑑定

#### 3-1-1 X 射線繞射

X 射線繞射是測定晶體結構與結晶度的基本方法，圖 3-1、圖 3-2 與圖 3-3 分別為  $400\pm 100$  nm、 $600\pm 100$  nm 與  $800\pm 100$  nm 的奈米球形結構在經過  $120^\circ\text{C}$  (黑線)、 $300^\circ\text{C}$  (紅線) 與  $500^\circ\text{C}$  (藍線) 處理後所製得樣品的 XRD 繞射圖譜，由圖譜中可看出不同粒徑的二氧化鈦奈米球在經過此三種溫度的處理之後所呈現的晶相皆為金紅石(rutile)相，由圖可看出隨燒結溫度上升其結晶度較佳，而當燒結溫度為  $600^\circ\text{C}$  時出現金紅石與銳鈦礦(anatase)相混合的晶相，如圖 3-4。而改用乙二醇混合溶液所製得的奈米球亦為金紅石相，如圖 3-5。本篇論文中將討論散射層為金紅石相與銳鈦礦相在染料敏化太陽能電池上的差異。

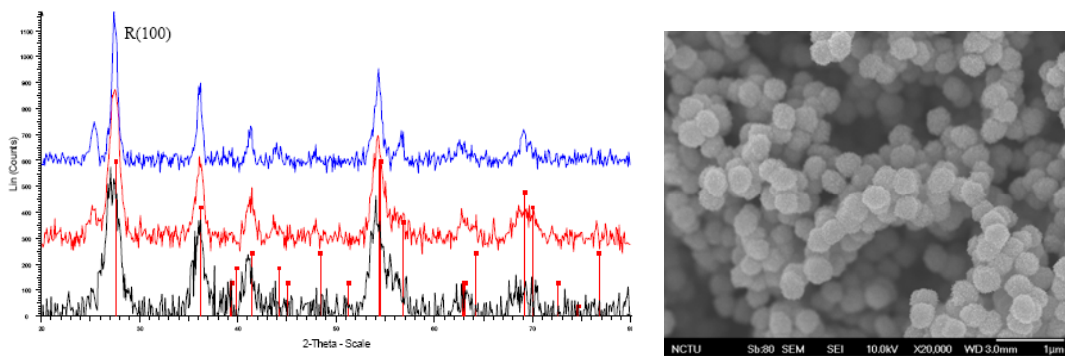


圖 3-1 以六水合氯化鎂所製粒徑  $400\pm 100$  nm 球形結構的 XRD 繞射圖譜與其掃描式電子顯微鏡照片

XRD 繞射圖譜中，黑線為  $120^\circ\text{C}$  持溫兩小時，紅線為  $300^\circ\text{C}$  持溫 30 分鐘，藍線為  $500^\circ\text{C}$  燒結 30 分鐘

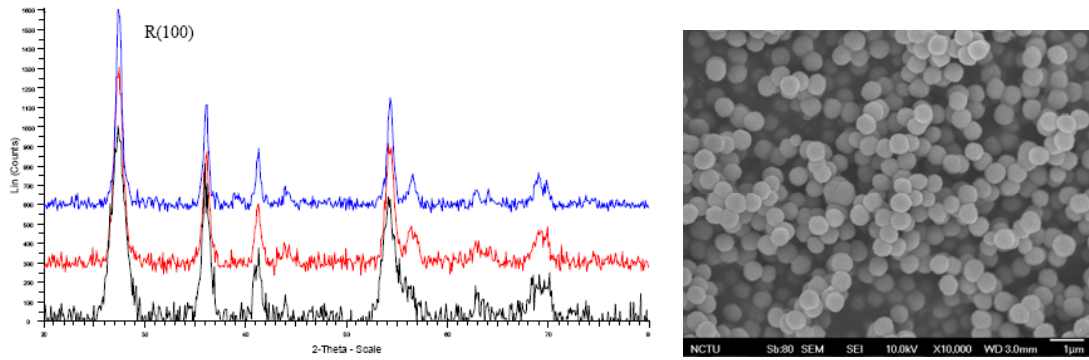


圖 3-2 以六水合氯化鎂所製粒徑  $600 \pm 100$  nm 球形結構的 XRD 繞射圖譜與其掃描式電子顯微鏡照片

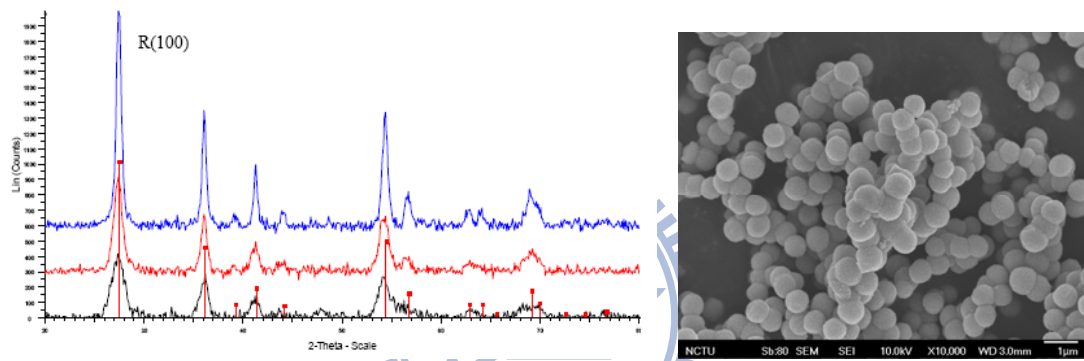


圖 3-3 以六水合氯化鎂所製粒徑  $800 \pm 100$  nm 球形結構的 XRD 繞射圖譜與其掃描式電子顯微鏡照片

以上 XRD 繞射圖譜中，黑線為  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  持溫兩小時，紅線為  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  持溫 30 分鐘，藍線為  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  燒結 30 分鐘

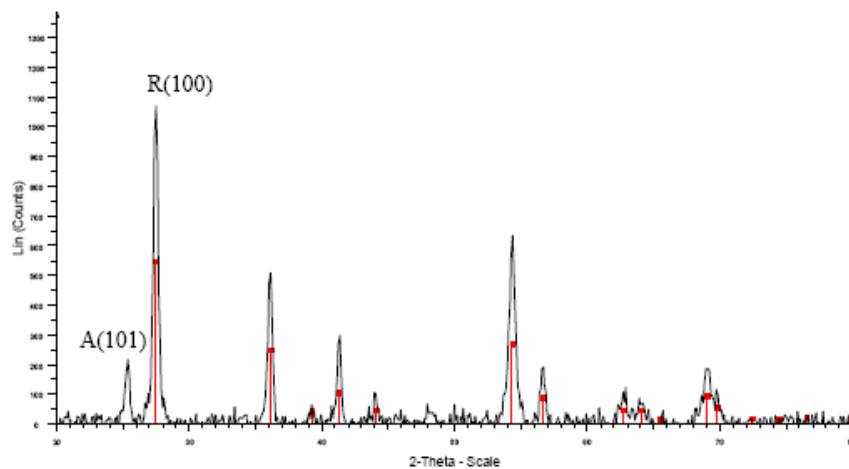


圖 3-4 以六水合氯化鎂所製球形結構經  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  燒結 30 分鐘的 XRD 繞射圖譜

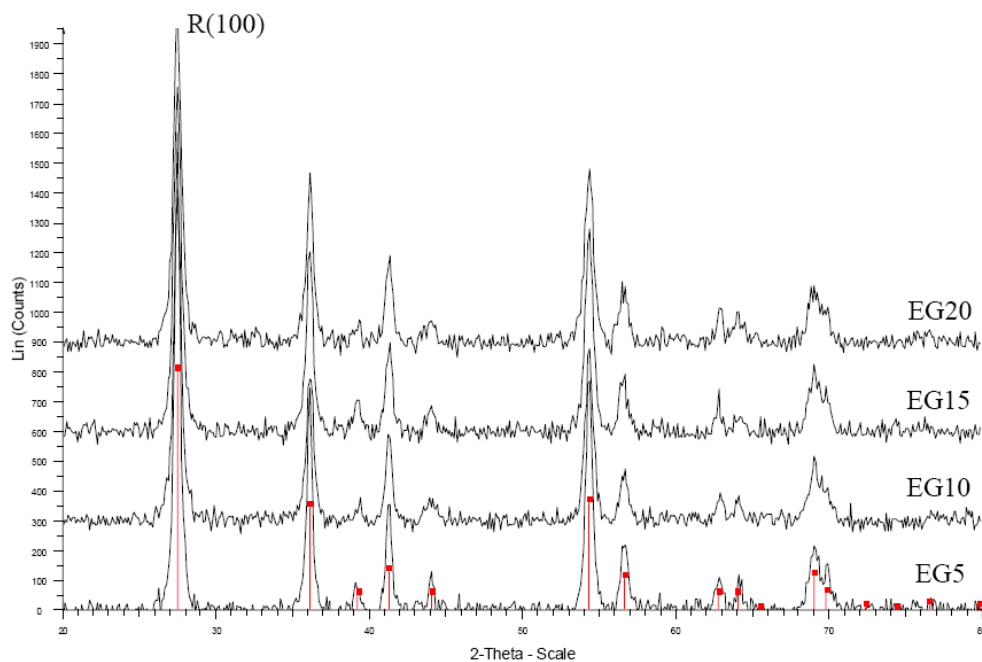


圖 3-5 以乙二醇所製球形結構經 500 °C 燒結 30 分鐘的 XRD 繞射圖譜

### 3-1-2 氮氣物理吸脫附分析 (Brunauer-Emmett-Teller, BET)

BET 理論是由 Brunauer、Emmett 和 Teller 三人於 1938 年所提出的理論[143]，適用於處理氣體的多層吸附，且每一層的吸附行為皆符合 Langmuir 單層吸附理論。這個理論是基於以下的假設推導而成：

- (1) 吸附劑的表面皆可發生吸附行為
- (2) 每個吸附活座發生吸附行為的機率是相同的
- (3) 當達平衡時，每個吸附活座最外層的吸附分子與氣相為動態平衡
- (4) 除第一層外，其餘各層之吸附能均相等

藉由以上的假設可推導出公式：

$$\frac{P}{P_0} \frac{1}{1-P} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad (3.1)$$

其中，V 為氣體在壓力為 P 時的吸附量；V<sub>m</sub> 為氣體在固體上達到單層覆蓋時的吸附量；C 為氣體吸附熱和凝聚熱有關的常數。藉由上式，將  $\frac{P}{(P_0 - P)V}$  對  $\frac{P}{P_0}$  作圖，其斜



率與截距為  $\frac{C-1}{CV_m}$  和  $\frac{1}{CV_m}$  將此二式聯立求解可得 C 與  $V_m$ ，再將  $V_m$  帶入下式即可得物質的比表面積  $S_{BET}$ 。

$$S_{BET} = N_m \sigma = \frac{V_m N \sigma}{\nu} \quad (3.2)$$

其中  $N_m$  為被吸附氣體分子數； $N$  為亞佛加厥常數； $\sigma$  為單一被吸附氣體分子之截面積； $\nu$  為被吸附氣體分子的莫耳體積。

BJH 理論是由 Barrett、Joyner 及 Halenda 於 1951 年所提出的理論[144]，結合了多孔性物質的毛細管凝結現象以及 BET 多層吸附理論，可用來估計孔洞的大小(圖 3-6)。在低分壓範圍時，吸附劑開始對物體進行物理吸附，並形成一層表面吸附層，厚度為  $t$ ， $t$  是由 BET 理論所得到的值，可表示為：

$$t = \left( \frac{W_a}{W_m} \right) \tau \quad (3.3)$$

其中  $W_a$  為任一層的吸附量， $W_m$  為 BET 理論單層吸附的吸附量， $\tau$  為單層吸附的厚度就氮氣吸附而言  $\tau$  值等於 3.54 Å。

然而當相對壓力到達一定程度時，孔洞物質的吸附行為不再是一層一層逐漸覆蓋，而是進入毛細管凝結區域，此時氣體吸附的行為必須用 Kelvin 方程式描述，其方程式如下：

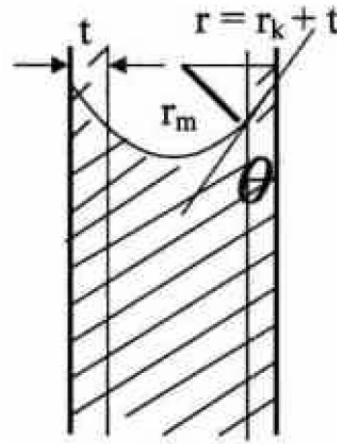
$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma\nu\cos\theta}{r_k RT}\right) \quad (3.4)$$

其中  $P/P_0$  為相對壓力， $\gamma$  為冷凝液體的表面張力， $\nu$  為吸附物冷凝在物質表面之莫耳體積， $\theta$  為冷凝表面與孔壁的接觸角， $r_k$  為冷凝表面的曲率半徑。若以氮氣為吸附劑，Kelvin 方程式可改寫為：

$$r_k = \frac{4.15}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad (3.5)$$

根據  $t$  與  $r_k$  值可得孔洞半徑  $r$ ，即  $r = t + r_k$ 。針對不同的相對分壓  $P/P_0$  可分別算出  $t$  與  $r_k$  值，根據這些數據再配合不同分壓下的吸附量做圖即可得孔徑分佈

圖，但在  $P/P_0 < 0.3$  下，吸附僅止於一至二層，並未發生冷凝現象，故在此範圍 Kelvin 方程式不適用。因此 BJH 理論所能估計的孔徑分佈僅限於 2~50nm 中孔的範圍。



**cylindrical pore**

圖 3-6 圓柱形孔洞示意圖

本論文中將利用乙二醇所製得的二氧化鈦奈米球進行物理吸附分析，其結果如下：

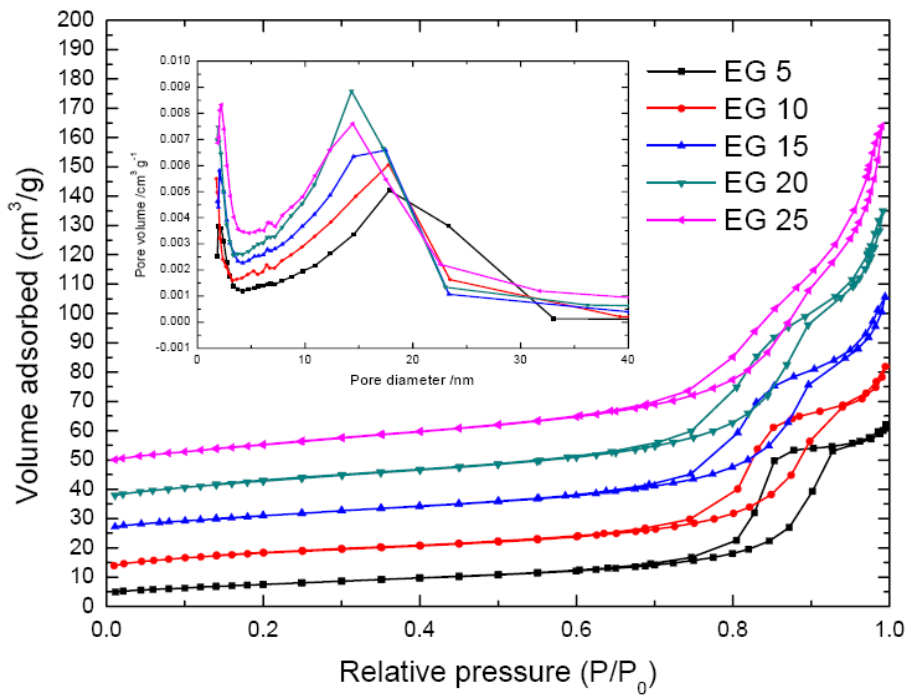


圖 3-7 氮氣等溫吸附/脫附曲線圖與 BJH 吸附曲線孔徑分佈圖

EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 分別位移 10、20、30、40、50  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

表 3-1 各球形結構的比表面積、平均孔徑、孔體積值

	BET比表面積(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	平均孔徑(nm)*	孔體積(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )**
EG5	26.9353	13.1244	0.095479
EG10	31.0169	12.9165	0.111139
EG15	39.2228	12.5209	0.132490
EG20	46.4967	12.8137	0.162384
EG25	54.1370	13.3114	0.191540
ST41***	10		

\*平均孔徑=4V/A，V、A 分別代表由 BJH 吸附程序所得知孔體積、表面積。

\*\*在 P/P<sub>0</sub> 近似於 1 時氮氣吸附總量求得總孔體積(total pore volume)

\*\*\*ST41 資料來源：ISHIHARA CORPORATION (USA)

從 BET 的結果中可知當縮小奈米球的粒徑時比表面積會增加，並且可看出各種奈米球形結構的比表面積皆大於市售二氧化鈦粉體 ST41 數倍，而球形結構的孔體積隨粒徑縮小而上升但孔徑分佈較不均，顯示燒結使各種球形結構孔徑以不同比例縮小，但是平均孔徑會維持在一定值。

### 3-2 二氧化鈦奈米球形結構合成機制探討

在本節中分別探討了兩種方法合成二氧化鈦奈米球形結構的機制，藉由在文獻回顧的討論與掃描式電子顯微鏡照片的結果，推測出六水合氯化鎂控制球形結構的方式；之後藉由文獻中的討論與熱重分析儀(TGA)證明乙二醇控制二氧化鈦球型結構的方法。

#### 3-2-1 四氯化鈦(TiCl<sub>4</sub>)濃度對球形結構的影響

本節中測試條件為在不同濃度的四氯化鈦水溶液加入與未加入六水合氯化鎂對於二氧化鈦奈米粒子結構造成的影響，藉由場發射掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope)(圖 3- 8)照片的結果可發現當四氯化鈦濃度為 0.2M 時，二氧化鈦奈米粒子呈現棒狀的結構(圖 3- 8(a))，加入等莫耳數的六水合氯化

鎂對於二氧化鈦粒子生長從掃描式電子顯微鏡中無法看出(圖 3- 8(b))。

當四氯化鈦濃度上升至 0.4M 時，可由掃描式電子顯微鏡的結果看出二氧化鈦粒子結構為由約 20~30 nm 所聚集而成約 200 nm 至 800nm 大小不等的球形結構(圖 3- 8(c))，當加入等莫耳數的六水合氯化鎂後，可形成 200~300 奈米的均一球形結構(圖 3- 8(d))，因此推測在加入六水合氯化鎂後可使球形結構形成的更加均一，而當四氯化鈦濃度上升至 0.8M 時(圖 3- 8 (e)(f))，二氧化鈦球型結構聚集較 0.4M 大，但二氧化鈦奈米粒子的球形結構較 0.4M 破碎、不規則，因此在接下來的實驗之中將會對 0.4M 四氯化鈦的狀況進行更進一步的探討。

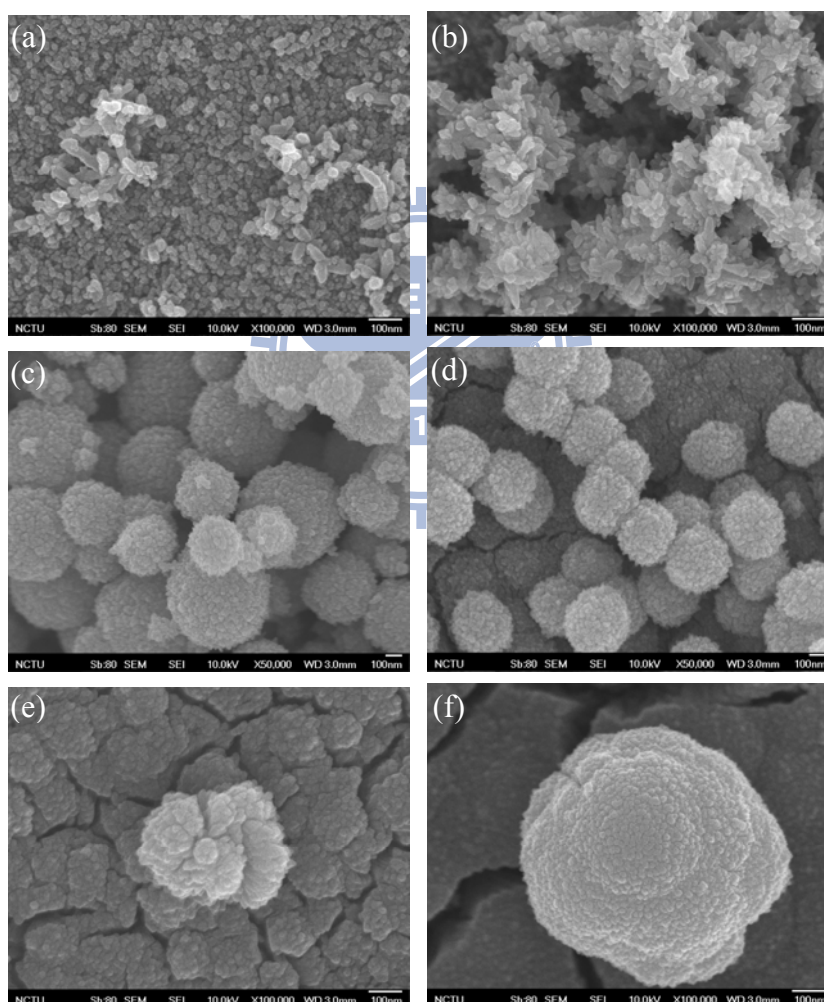


圖 3- 8 不同濃度四氯化鈦水溶液加入六水合氯化鎂對二氧化鈦奈米粒子的影響  
(a)、(c)、(e)分別為 0.2、0.4、0.8M 的四氯化鈦水溶液於 70 °C 反應 90 分鐘  
(b)、(d)、(f)分別為 0.2、0.4、0.8M 的四氯化鈦水溶液加入同濃度的六水合氯化鎂於 70 °C 反應 90 分鐘



### 3-2-2 反應時間對球形結構的影響

本節的測試條件為 0.4M 四氯化鈦水溶液並加入 0.4M 的六水合氯化鎂探討不同反應時間對於二氧化鈦奈米球形結構的影響，由掃描式電子顯微鏡的結果可看出當反應時間為 30 分鐘時(圖 3-9(a))，二氧化鈦奈米粒子呈現散亂約十奈米小粒子的聚集，當反應時間自 30 分鐘加長後可發現粒子逐漸聚集成球形結構，聚集成球形結構的原因推測是由於二氧化鈦奈米粒子的表面積極大使表面能極高，在加熱的溶液中具有高度不穩定性，因此奈米粒子會以聚集的方式降低表面積與表面能，球形是降低表面積最有效的形狀，因此會聚集成球形結構。隨著時間增加發現在 45 分鐘時球形結構開始成形(圖 3-9(b))，此時仍有許多未形成球形的二氧化鈦奈米粒子，隨時間增加可發現奈米球的粒徑也隨之增加，根據掃描式電子顯微鏡的結果，發現在 60(圖 3-9(c))、75 分鐘(圖 3-9(d))與 90 分鐘(圖 3-9(e))之間所形成的球形結構具有 400 奈米至 1 微米大小不等的球形結構，而反應時間達到 120 分鐘時，由於球形結構之間互相結合的情形更加嚴重使球形結構的均一性喪失。因此在接下來將會對於 60 與 90 分鐘之間進行更細微的測試。

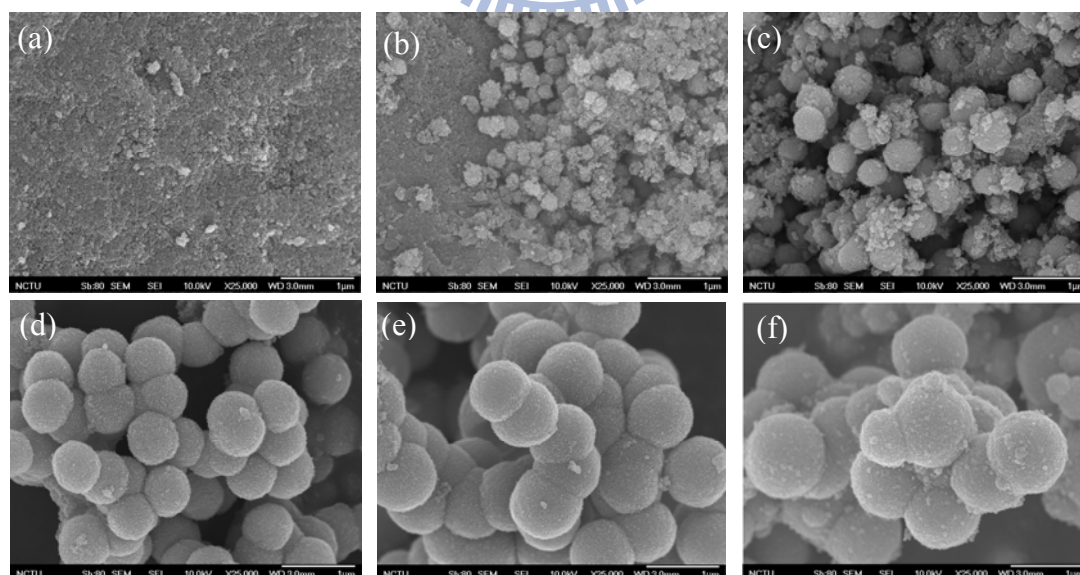


圖 3-9 不同反應時間對於二氧化鈦奈米球形結構的影響

0.4M 四氯化鈦水溶液與 0.4M 的六水合氯化鎂於 70 °C 分別反應 30 分鐘(a)、45 分鐘(b)、60 分鐘(c)、75 分鐘(d)、90 分鐘(e)、120 分鐘(f)

### 3-2-3 添加六水合氯化鎂濃度對球形結構的影響

在本節中針對反應時間在 60 以及 90 分鐘的狀況下進行不同濃度的六水合氯化鎂對於二氧化鈦奈米粒子生長情況的探討，在反應時間為 60 分鐘下，調控六水合氯化鎂的濃度自 0M(未加入六水合氯化鎂)至 1.6M，如圖 3-10 所示，藉由掃描式電子顯微鏡觀察的結果發現當六水合氯化鎂的濃度自 0M 改變至 0.4M 時，奈米球形結構的粒徑以及外觀對於濃度的變化所造成的影響較不明顯，其粒徑一直都維持在 400~550 奈米之間的大小(圖 3-10(a)~(f))；當六水合氯化鎂的濃度繼續上升至 0.6M 時(圖 3-10(g))，球形結構變得較不規則，到了 1.0(圖 3-10(h)) 與 1.2M 時(圖 3-10(i))，球形結構越來越少，產生許多小奈米粒子不規則的聚集，而當濃度上升至 1.6M 時(圖 3-10(j))，已完全無球形結構的出現只剩下散亂的小粒子聚集。由此可發現當加入六水合氯化鎂濃度越高時，二氧化鈦奈米粒的聚集更為困難，但只有在高濃度(1.0M)以上較為明顯。





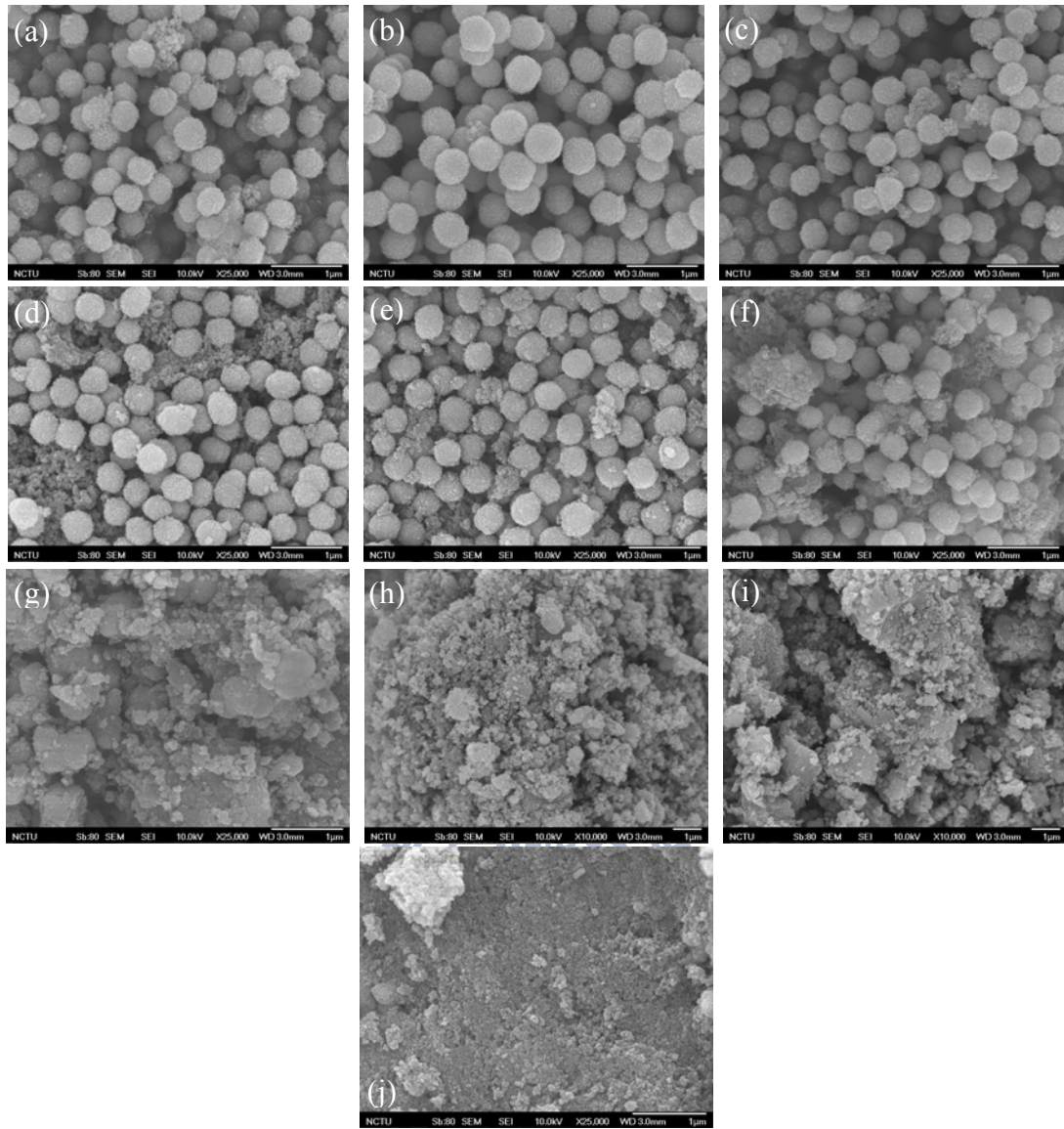


圖 3- 10 0.4M 四氯化鈦水溶液加入不同濃度的六水合氯化鎂在 70 °C 下反應 60 分鐘的結果

(a) 0M(未加入六水合氯化鎂)    (b)0.004M    (c)0.016M    (d)0.064M  
 (e)0.1M    (f)0.4M    (g) 0.6M    (h) 1.0M    (i) 1.2M    (j) 1.6M

當反應時間增長至 90 分鐘、六水合氯化鎂的濃度改變自 0M 至 0.4M 時，球形結構的粒徑上升至 800~1000 奈米，並可看出比反應時間為 60 分鐘的奈米球有更多的球與球之間的聚集(圖 3- 11(a)~(f))，而當濃度到達 1.6M 時，球形結構會像(圖 3- 10(h))，球形結構變少，並有許多小奈米粒子不規則的聚集。

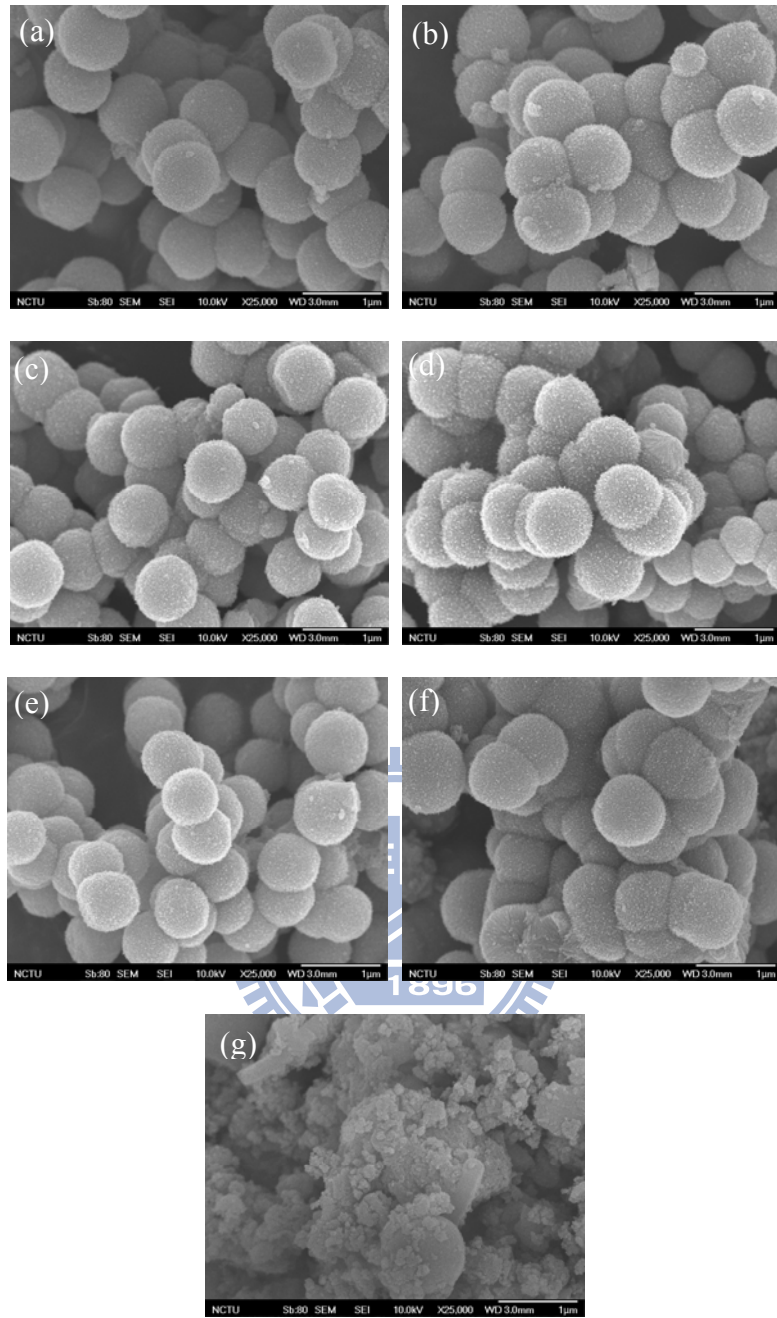


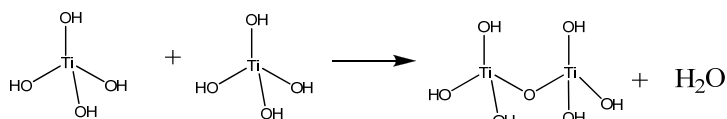
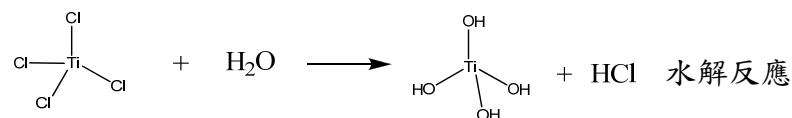
圖 3-11 0.4M 四氯化鈦水溶液加入不同濃度的六水合氯化鎂在 70 °C 下反應 90 分鐘的結果

(a) 0M(未加入六水合氯化鎂)    (b)0.004M    (c)0.016M    (d)0.064M  
 (e)0.1M    (f)0.4M    (g) 1.6M

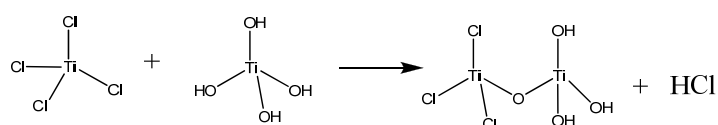
藉由以上的結果，發現利用六水合氯化鎂的濃度或四氯化鈦的濃度及反應時間可以控制二氧化鈦的聚集速率，使形成的球形結構粒徑與形貌可受到控制，為

了理解是由於何種原因而使二氧化鈦奈米球可以獲得控制，我們先從在實驗時配置溶液所產生的反應看起。

當四氯化鈦加入水中時會有以下的反應：



縮合反應



當四氯化鈦加入水中時，水解反應會生成  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  與大量鹽酸溶液，而  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  又會與  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  或  $\text{TiCl}_4$  縮合形成二氧化鈦奈米粒子( $\text{TiO}_2$ )，二氧化鈦奈米粒子由於其表面積大的緣故，因此奈米粒子的表面能相當高，一般須在低溫下保存使奈米粒子比較不容易快速縮合，當我們如實驗步驟中所述的方法配置四氯化鈦溶液並加熱後，溶液中的  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  會開始快速縮合形成  $\text{TiO}_2$ ， $\text{TiO}_2$  由於表面能過高而開始互相聚集以降低表面能，此時可藉由數種方法抑制縮合速度：例如利用膠體粒子的表面所帶電荷使二氧化鈦粒子間產生靜電排斥力而使二氧化鈦粒子不易互相接觸產生縮合反應。粒子表面電荷的來源有自身解離、晶格取代或晶格缺失以及吸附作用等三種，當表面帶淨電荷時，這些表面電荷影響溶液中電荷離子的分佈情形，亦即為了中和這些電荷，在分散介質中與表面電荷帶相反電荷的離子會被吸引至固體表面，相同電荷則被排斥形成電雙層結構。判斷電雙層結構是否能夠防止二氧化鈦奈米粒子的聚集可根據在文獻回顧中所提出 DLVO theory 做判斷，DLVO theory 是當膠體溶液中加入電解質時膠體粒子與電解質的相互作用使其產生能量變化的現象以及電解質對整體膠體溶液的穩定度的影響的理論，此理論解釋了膠體粒子的穩定性與表面電荷的關係：將膠體粒子間的總位能視為靜電斥力以及凡德瓦爾吸引力之總合，其中，以溶液的介電常數

(dielectric constant)以及 $\xi$  電位(zeta potential)兩個參數決定靜電斥力的大小，溶液的介電常數影響到表面電荷的產生量，一般來說，大部份非水溶液的介電常數較小，表面產生的電荷較少； $\xi$  電位是粒子在膠體溶液中的分散性的指標，其數值的絕對值表示粒子表面帶電量的多寡，正負號是粒子表面帶電的電性， $\xi$  電位主要會受到溶液的 pH 值以及離子強度等因素的影響，如圖 3-12 所示，當溶液的 $\xi$  電位與介電常數大時，粒子表面可帶電荷量較多，使粒子間的靜電斥力較凡德瓦爾吸引力大，因此二氧化鈦奈米粒子可以在高表面能的狀況下穩定存在而不會聚集；但是當溶液的 $\xi$  電位與介電常數小時，粒子表面可帶電荷量較少，粒子間的靜電斥力較凡德瓦爾吸引力小，二氧化鈦奈米粒子會互相聚集使表面能降低才能夠使粒子穩定。

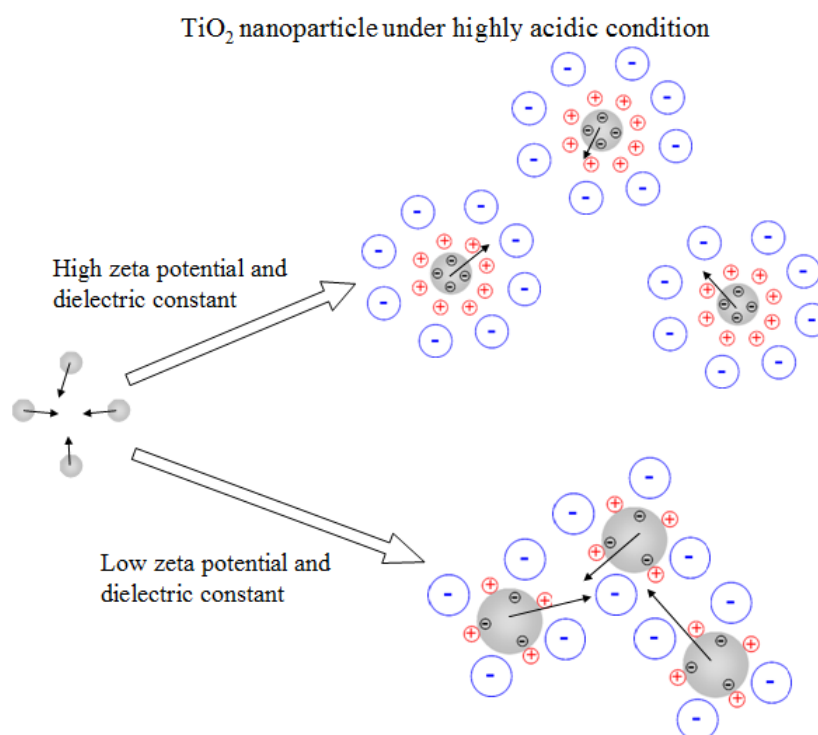


圖 3-12 由靜電排斥力控制二氧化鈦奈米粒子聚集的示意圖

藉由以上的討論與掃描式電子顯微鏡的照片，我們可以推論出本論文中利用六水合氯化鎂合成二氧化鈦奈米球的合成機制：當四氯化鈦加入水後會有快速的水解與縮合反應，所形成的二氧化鈦奈米粒子由於顆粒極小使表面積與表面能極



大，須在低溫下保存才可以減低縮合速率使奈米粒子不會互相聚集，而當反應開始加溫，二氧化鈦奈米粒子會快速朝向一特定晶面縮合，形成棒狀結構(圖 3-8(a)、(b))，而當濃度高於 0.4M 時，二氧化鈦奈米粒子已超過過飽和濃度 (supersaturation)，二氧化鈦奈米粒子在縮合的同時快速聚集以降低表面能，形成球狀結構，並隨著時間的增加二氧化鈦奈米粒子越聚越多使表面積與表面能下降，由掃描式電子顯微鏡照片的結果可看出當反應時間自 30 分鐘開始增加時，二氧化鈦奈米粒子聚集的情形越嚴重，到了 60 分鐘聚集為完整的球形結構，直到 120 分鐘聚集的球形結構不斷變大並且可看到兩顆至三顆球互相結合的情況；加入六水合氯化鎂時，氯化鎂在溶液中解離形成氯離子和鎂離子藉由吸附作用吸附在二氧化鈦粒子的表面增強靜電排斥力，當六水合氯化鎂的濃度升高至 1.6M，在 70 °C 下反應 60 分鐘時，二氧化鈦奈米粒子不會聚集成球狀而是只有形成小粒子的結果，表示靜電排斥力高過凡德瓦爾吸引力，但是當我們對六水合氯化鎂的濃度進行更進一步的測試之後發現靜電排斥力並非是一種有效的控制粒子間聚集的方法，當濃度自 4mM 改變至 1.2M 時均沒有一有趨勢性的變化，並且如同在文獻回顧之中所提到的情形，sol-gel process 是一種對於生長條件相當敏感的方法，其對於實驗環境極為敏感，造成其再現性相當不良以及無法控制奈米球與奈米球之間的結合等等。

因此，本人研究利用其他類型可以控制水解或縮和速率的方法以形成均一粒徑的二氧化鈦奈米球，在下一節討論其結果與機制。

### 3-2-4 添加乙二醇的比例對球形結構的影響

當乙二醇取代六水合氯化鎂做為限制二氧化鈦聚集的溶劑時，由掃描式電子顯微鏡的結果看出利用乙二醇可合成大小均一的二氧化鈦奈米球形結構(圖 3-13)，並且在經過 500 °C 的高溫燒結後並不會有球形結構崩壞的情形，而當乙二醇在溶液中的比例升高時，球形結構的粒徑即開始下降，其粒徑分別為 700±50 nm (EG5)、600±50 nm (EG10)、500±50 nm (EG15)、350±50 nm (EG20)、250±50 nm

(EG25)，有關其原因將在下一節討論。

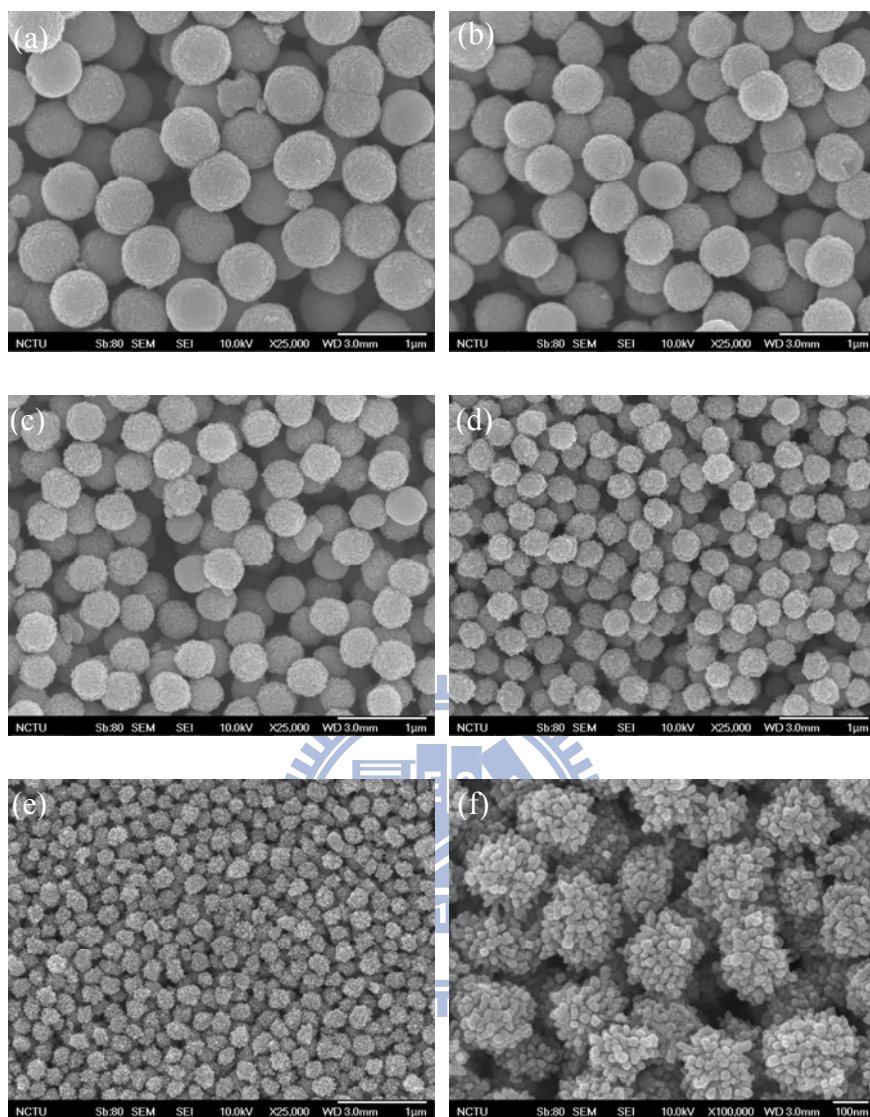


圖 3-13 溶液中不同比例的以二醇對奈米球粒徑的影響

(a)乙二醇 5%(EG5) (b)乙二醇 10%(EG10) (c)乙二醇 15%(EG15) (d)乙二醇 20%(EG20) (e)乙二醇 25%(EG25) (f)為(e)的放大圖

### 3-2-5 添加乙二醇對二氧化鈦水解與縮合速率的影響

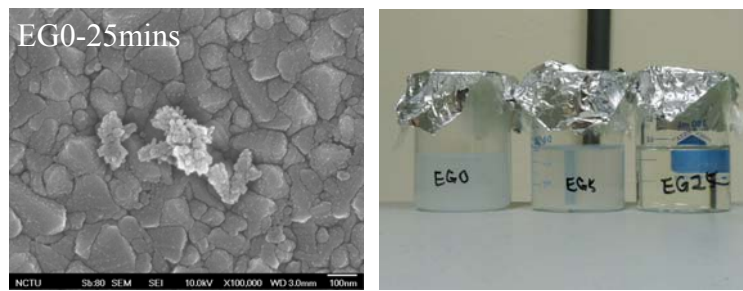
本實驗目的為是觀察乙二醇對二氧化鈦水解、縮合速度的影響，實驗方法為將未加入乙二醇(EG0)與加入乙二醇(EG5、EG25)做比較，將溶液配置完成後放置於室溫下 24 小時，發現所有溶液皆為澄清溶液，可見在常溫下不足以使二氧化鈦溶液聚集成球形結構，之後再放入 70 °C 烘箱中反應不同時間，發現 EG0 在



反應 25 分鐘已開始形成不透明的混濁溶液，如圖 3- 14(a)，當將此溶液藉由旋轉塗佈儀塗佈在 FTO 上並燒結後可從掃描式電子顯微鏡發現聚集沒有秩序如圖 3- 14(a)左圖，大顆粒與沉積在 FTO 上的小顆粒相互混雜。隨著時間上升到 30 分鐘，發現 EGO 的溶液更加不透明，並且聚集程度越來越嚴重，大顆粒與沉積在 FTO 上的小顆粒混雜並且維持大小不均的狀態，如圖 3- 14(b)左圖。到了 70 分鐘，EGO 已完全呈現混濁並產生沉澱，並可看到聚集成球狀如圖 3- 14(c)左圖；而當乙二醇加入時，發現乙二醇的加入確實會使水解與縮和的速度減緩，反應時間為 25 與 30 分鐘時，EG25 的溶液為澄清溶液，並且可由掃描式電子顯微鏡發現其二氧化鈦顆粒粒徑一致，如圖 3- 14(b)右圖，而當反應時間提升至 70 分鐘時，溶液略為混濁，可看出有聚集的情況，如圖 3- 14(c)右圖，而當反應時間再上升至 105 分鐘時，聚集更嚴重，但由圖 3- 14(b)右圖仍可發現聚集顆粒仍為相似的大小，在下一段將更進一步解釋乙二醇與二氧化鈦的在反應中的狀況。



(a)



(b)



(c)



(d)

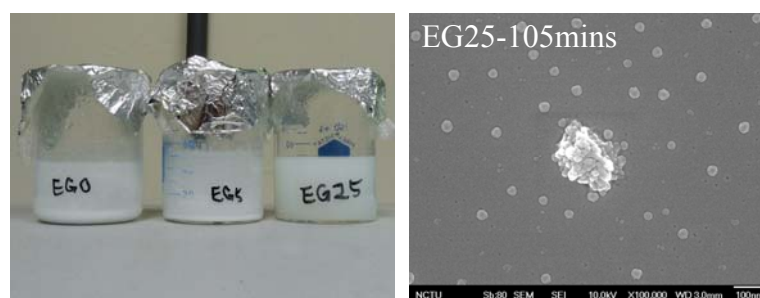


圖 3- 14 EG0、EG5、EG25 在不同反應時間的實際照片與掃描式電子顯微鏡照片

(a) 70 °C 反應 25 分鐘 左圖為 EG0 的掃描式電子顯微鏡照片

(b) 70 °C 反應 30 分鐘 左圖為 EG0、右圖為 EG25 的掃描式電子顯微鏡照片

(c) 70 °C 反應 70 分鐘 左圖為 EG0、右圖為 EG25 的掃描式電子顯微鏡照片

(d) 70 °C 反應 105 分鐘 右圖為 EG25 的掃描式電子顯微鏡照片

藉由以上的結果發現以二醇可以有效地抑制二樣化鈦水解與縮和的速率，推測其原因如下：

在文獻中描述乙二醇可以做為分散劑，而分散劑是藉由吸附在顆粒的表面改變顆粒的表面性質，使二氧化鈦粒子間產生排斥力而使二氧化鈦粒子不易互相接觸產生聚集，分散劑根據所含活性基團的性質可分為陽離子型、陰離子型、非離子型以及兩性型等種類，常見分散劑如高分子聚合物，藉由吸附在微粒表面造成粒子間產生空間排斥效應；或是自由存在於介質中，與介質混合形成溶液並存在於粒子之間以阻礙粒子接近，此種被稱為固竭穩定作用(depletion stabilization)。因此，本人推測乙二醇可以有效控制二氧化鈦奈米粒子的聚集的原因為：當在溶液中加入乙二醇時，乙二醇可於二氧化鈦表面吸附產生鍵結，如圖 3-15 所示：

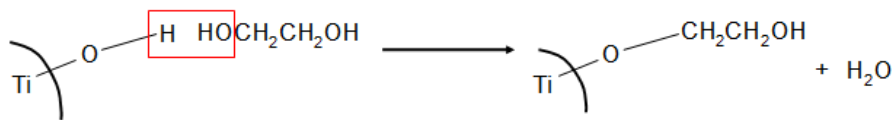


圖 3-15 乙二醇吸附於二氧化鈦表面產生鍵結的情況

當二氧化鈦與乙二醇鍵結後二氧化鈦奈米粒子的表面產生空間障礙使二氧化鈦奈米粒子難以接觸，減少二氧化鈦的縮合與水解能力，而當乙二醇對鈦前驅物的比例上升時，乙二醇可以更完全地覆蓋及鍵結於二氧化鈦奈米粒子上，故可以更有效地控制二氧化鈦奈米粒子間的水解與縮合(圖 3-16)使二氧化鈦奈米粒的聚集受到控制，奈米球的粒徑縮小，如圖 3-17 所示。

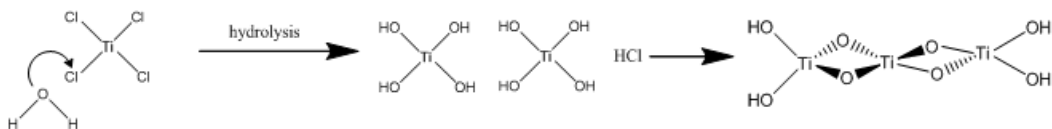


圖 3-16 四氯化鈦的水解、縮合反應圖

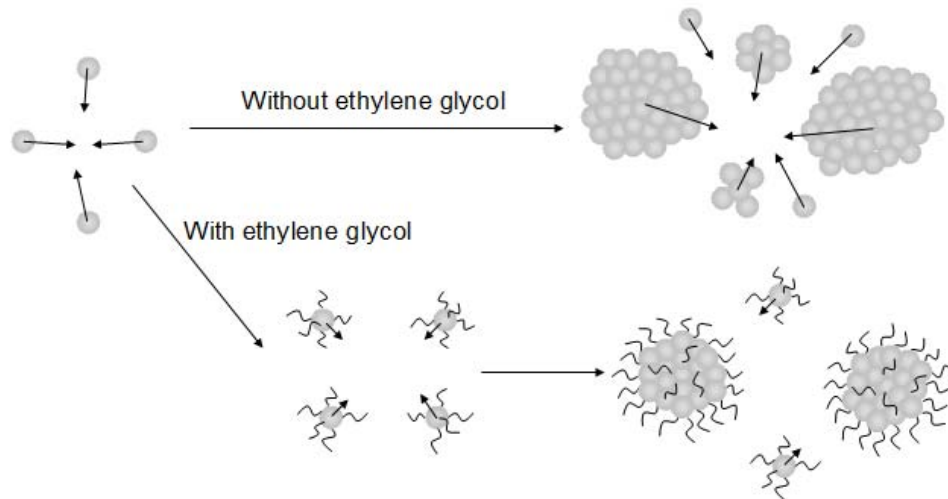


圖 3-17 加入與未加入乙二醇二氧化鈦奈米粒子聚集示意圖

為了證實此推測，將離心完的粉體分別以 40 °C 與 80 °C 烘乾後進行熱重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA)的量測，其結果如圖 3-18 所示：

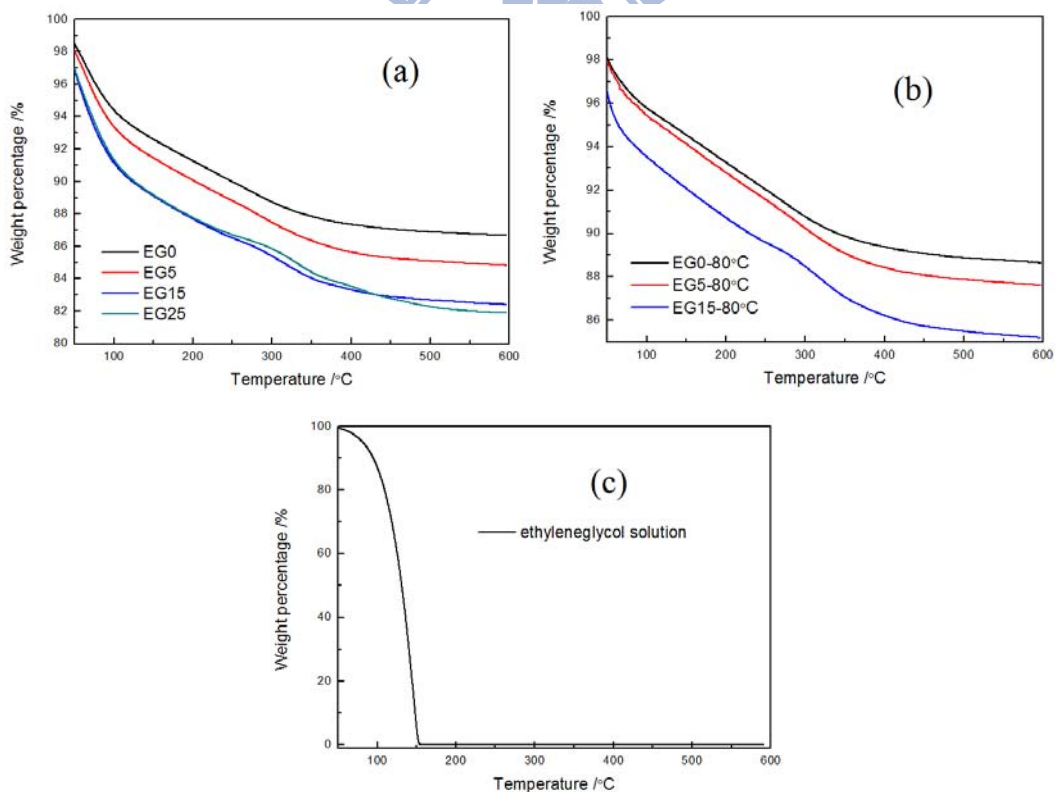


圖 3-18 數種二氧化鈦奈米球粉體的熱重分析

(a)將離心完成的粉體以 40 °C 烘乾進行熱重分析 (b) 將離心完成的粉體以 80 °C 烘乾進行熱重分析 (c)乙二醇溶液的熱重分析

由圖 3- 18(a)、(b)可見在 400 °C 前的重量減少在於燒去吸附在粒子表面的水與有機物質，EG5,EG15,EG25 由於比表面積較 EG0 大而使重量減少較多，在 400 °C 以後重量的減少可能是由於二氧化鈦粒子由於燒結而聚集將表面吸附的空氣與水氣去除所致。

### 3-3 球形結構應用於染敏電池之光電轉換效率的測試

#### 3-3-1 改變主動層與散射層厚度對效率的關係

在本節中，先測試在相同染料(N719)下，不同主動層厚度(4 $\mu$ m、8 $\mu$ m、11 $\mu$ m)對於不同散射層的影響，所測試的散射層包含市售二氧化鈦粉體 ST41、600nm 以及二氧化鈦奈米球 EG20 製成的漿料運用在元件散射層，如圖 3- 19 的掃描式電子顯微鏡的照片所示，市售二氧化鈦粉體 ST41 與 600nm 的粒徑大小分佈不均，兩者粒徑分別為 100~400 nm 與 100~500 nm 不同大小的顆粒，但由於其主要做為散射中心的顆粒皆為 300~400 nm，因此本人挑選粒徑大小同為 350 $\pm$ 50 nm 的奈米球 EG20 與 ST41、600nm 做比較，目的是觀察低染料吸附量的散射層 (ST41、600nm)與高染料吸附量的散射層(EG20)，在不同厚度主動層下效率的差異並研究其原因；之後，在最佳條件下將散射層增厚(由 4 $\mu$ m 增至 7 $\mu$ m)，觀察散射層增厚對效率的影響。

表 3-2 散射層 ST41、600nm、EG20 在厚度為 7 $\mu$ m 的染料吸附量

	ST41	600nm	EG20
Dyeloading (nmol/cm <sup>2</sup> )	12.714	13.085	26.797



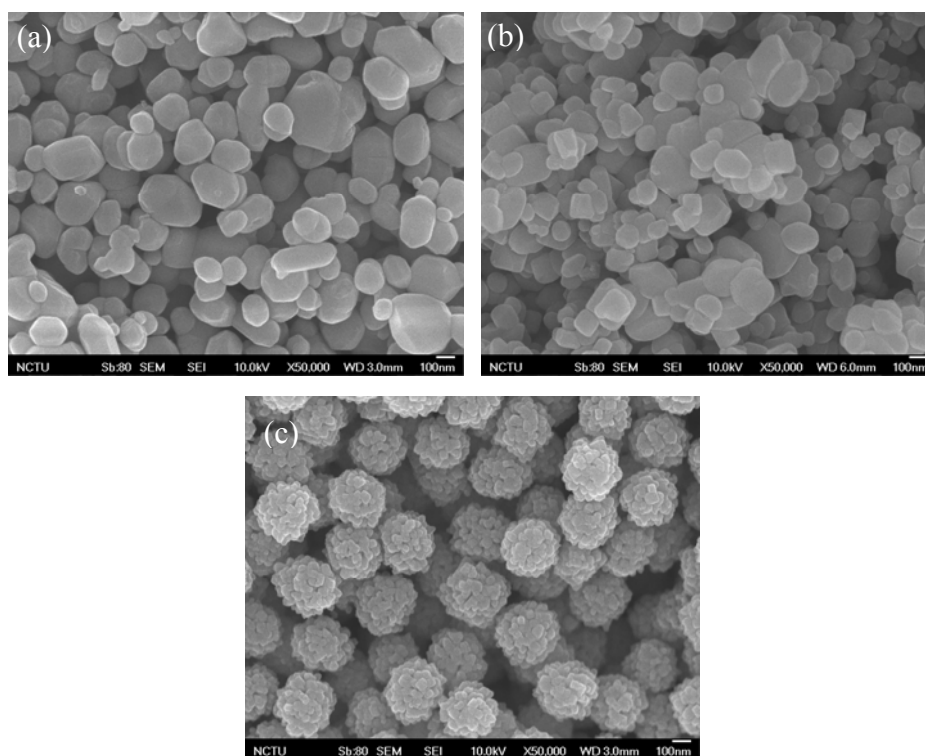


圖 3- 19 散射層 ST41、600nm、EG20 的掃描式電子顯微鏡照片

(a) ST41 粒徑 100~400 nm (b) 600nm 粒徑 100~500 nm (c) EG20 粒徑 350±50 nm

圖 3- 20(a)、(b)、(c)分別為短路電流、開路電壓與光電轉換效率對薄膜厚度(主動層+散射層厚度)的關係圖，從這三張圖中可發現當薄膜厚度提升時三者的短路電流皆上升而開路電壓皆下降，但整體效率仍上升，在本論文中只測試到主動層為 11 $\mu$ m，由於根據 Grätzel 等人的研究，二氧化鈦奈米粒電池會在 14 $\mu$ m 達到最佳效率值，而其當薄膜厚度再上升時將會由於晶界過多而使電子發生再結合的機率上升或電子重複發生 trapping/detrapping 的行為導致電流下降。由圖 3- 20(a)可發現當主動層為 4 $\mu$ m 時，散射層 EG20 有最高電流值，其次是 ST41 以及 600nm，這是由於當主動層為 4 $\mu$ m，在吸附染料後在波長 470nm 下穿透率仍有大約 25%(圖 3- 21)，由此可發現當主動層厚度為 4 $\mu$ m 仍有大量的光可以穿透主動層進入散射層，又由於 EG20 的染料吸附量較高，當有大量的光進入散射層上時，較多的染料能夠激發出較多的電子而使 EG20 的電流值較 ST41 與 600nm 高；而當主動層厚度加厚(8 $\mu$ m、11 $\mu$ m)時，整體電流值會上升，由於主動層染料吸附量



增加，而此時電流值以 ST41 最高，其原因可能為當主動層加厚時，能穿透過主動層的光也不斷減少，到主動層厚度  $11\mu\text{m}$  時，波長  $470\text{nm}$  處的穿透率已只剩下不到 5%(圖 3-21)，因此散射層染料吸附量的影響將與主動層為  $4\mu\text{m}$  時不同，不再是一影響電流值的因素，此時先考慮穿透率與反射率影響效率的可能性：利用紫外線/可見光分光光度計量測各散射層的穿透率時，未吸附染料的各散射層在可見光波長( $350$  至  $800\text{nm}$ )的穿透率只有在 EG20 的膜厚為  $4\mu\text{m}$  時，在紅外光區 ( $700\sim 800\text{nm}$ )高於 1%，其它散射層皆低於 0.3%以下，並且在膜厚為  $7\mu\text{m}$  時，所有散射層在可見光波長的穿透率都以低於 1%， $600\text{nm}$  與 ST41 相差不到 0.1%，如圖 3-22(a)，當散射層吸附染料後，可看到 EG20 的穿透率在紅外光區( $700\sim 800\text{nm}$ )下降約 1%，如圖 3-22(b)，而當我們利用配備積分球的分光光譜儀量測散射層的穿透率時，發現未吸附染料的 EG20 在膜厚為  $4\mu\text{m}$  時穿透率在  $800\text{nm}$  時最高可到約 28%(圖 3-22(c))，而當吸附染料後，所有散射層穿透率皆下降，尤其是 EG20 在 N719 吸收峰波長  $400\sim 600\text{nm}$  處，近乎下降至 0%(圖 3-22(d))。關於兩種量測方法有此差異的原因可由光路的示意圖 3-23 解釋：當利用紫外線/可見光分光光度計量測時，由於訊號接收器(detector)只有在光源的正對面接收，因此被散射層散射與反射的光都無法接收到(圖 3-23(a))，而利用積分球量測會將散射與反射的光都再次在積分球內反射再利用，因此利用積分球所量測到的透光會較多(圖 3-23(b))，但是在現實的電池中，入光的狀況會與紫外線/可見光分光光度計的狀況較為接近，此外，入射光會被主動層大幅吸收，因此，此時散射層的穿透率並非是需要考慮的因素；從各散射層的反射率來看，在吸附染料之前，ST41 不論在厚度薄或厚時皆較  $600\text{nm}$  高 3%~7%，如圖 3-24(a)，而在吸附染料後，可看到 EG20 由於染料吸附量較高而使反射率大幅下降，而 ST41 與  $600\text{nm}$  反射率較高，但與未吸附染料時維持相同的趨勢，如圖 3-24(b)，但是根據穿透率圖 3-21，染料 N719 在波長  $530\text{nm}$  下  $11\mu\text{m}$  主動層的穿透率約只剩不到 5%，再經反射與散射的光會只剩下不到 2%，因此反射率也不會是一項影響很大的因素，此時晶相可能會是一影響效率的因素，將在節 3-3-2 與 3-3-3 更進一步分析解釋。

而利用 IPCE 的圖譜(圖 3- 25)將可以更進一步解釋電流值在主動層厚度上升的情形下電流值變化的情況，當主動層厚度提升時由於染料吸附量上升而使 IPCE 的圖譜整體皆升高；而當主動層為 11 $\mu\text{m}$  時再加厚散射層至 7 $\mu\text{m}$  會看到 IPCE 圖譜在長波長區(600~750 nm)提升。而當我們從圖 3- 25(b)中可發現用 EG20 作為散射層時，主動層為 4 $\mu\text{m}$  與 8 $\mu\text{m}$  的最大 IPCE 值很相近，這再一次證明了上述利用 EG20 的散射層在主動層為 4 $\mu\text{m}$  時電流值可較 ST41、600nm 高的發現。而根據光電轉換效率對薄膜厚度的關係圖(圖 3- 20(c))，可以知道當使用染料為 N719 時，最佳薄膜厚度為主動層 11 $\mu\text{m}$  加散射層 4 $\mu\text{m}$ ，故以下的討論將以此種薄膜厚度作為標準量測。

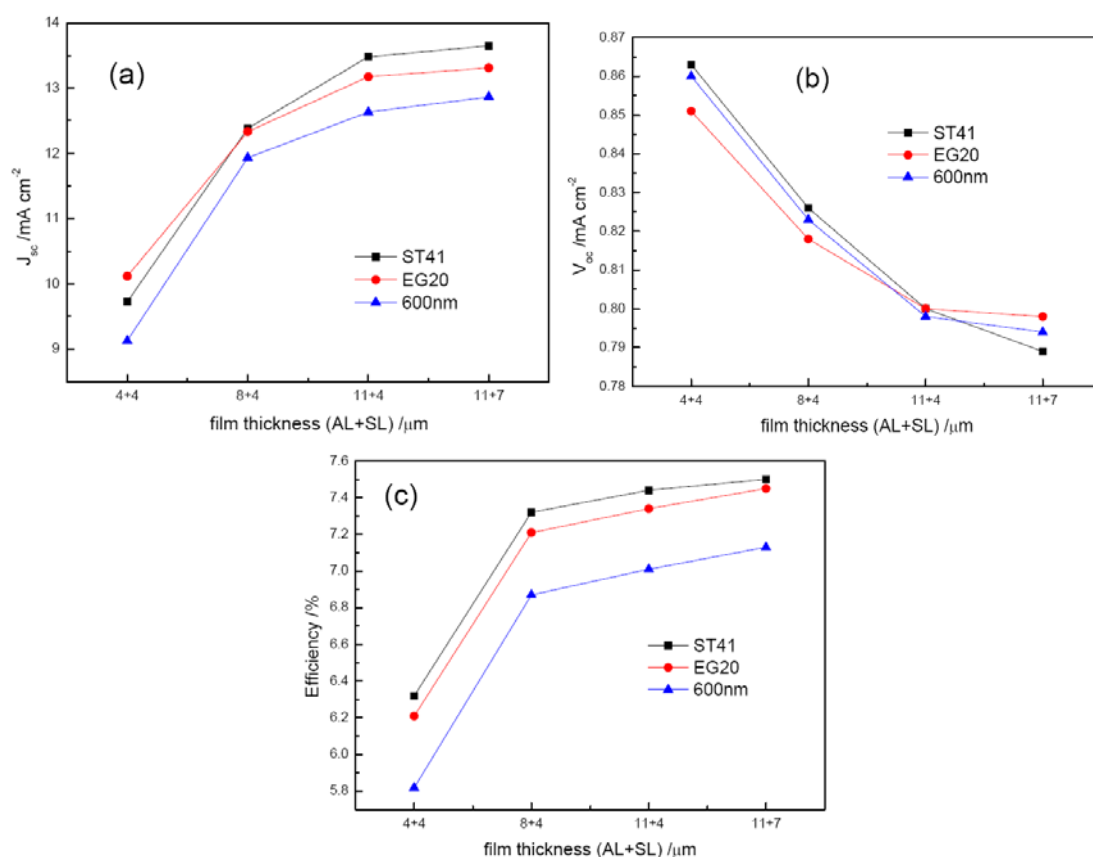


圖 3- 20 散射層為 ST41、600nm、EG20 的膜厚對各種光電特性的關係圖

(a)膜厚對電流密度之關係圖 (b)膜厚對開路電壓之關係圖 (c)膜厚對光電轉換效率之關係圖

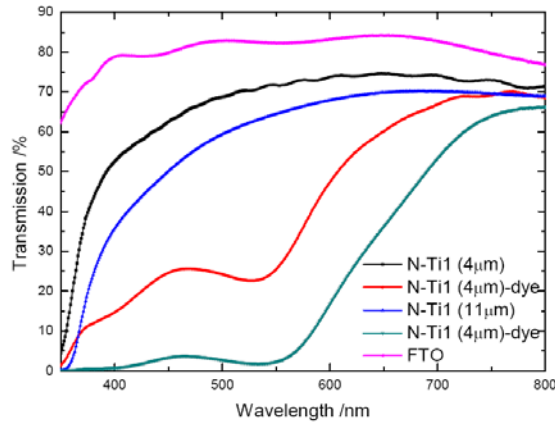


圖 3- 21 FTO 與主動層(N-Ti1)在 4  $\mu\text{m}$  與 11  $\mu\text{m}$  下未吸附染料與有吸附染料的穿  
透圖

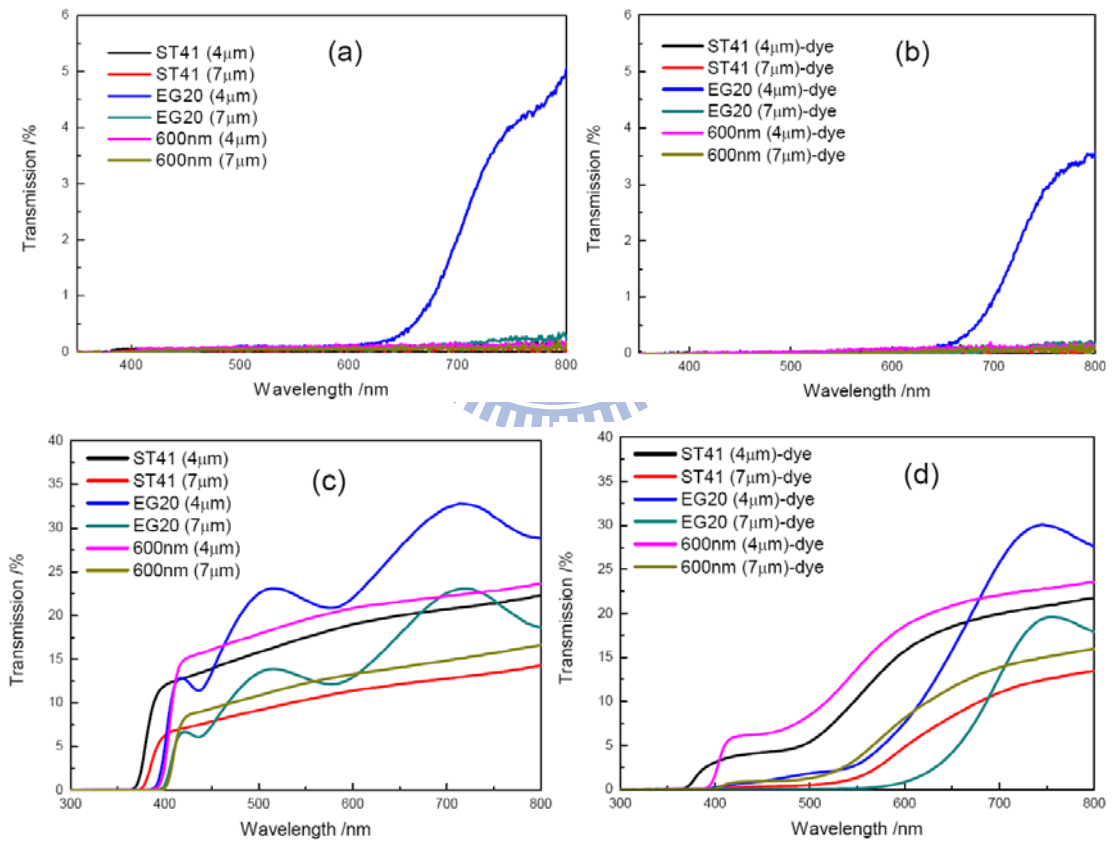


圖 3- 22 利用紫外線/可見光分光光度計與配備積分球的分光光譜儀量測的 ST41、  
EG20、600nm 的穿透圖

圖(a)、(b) 利用紫外線/可見光分光光度計量測未吸附與吸附染料的穿透率

圖(c)、(d) 配備積分球的分光光譜儀量測未吸附與吸附染料的穿透率

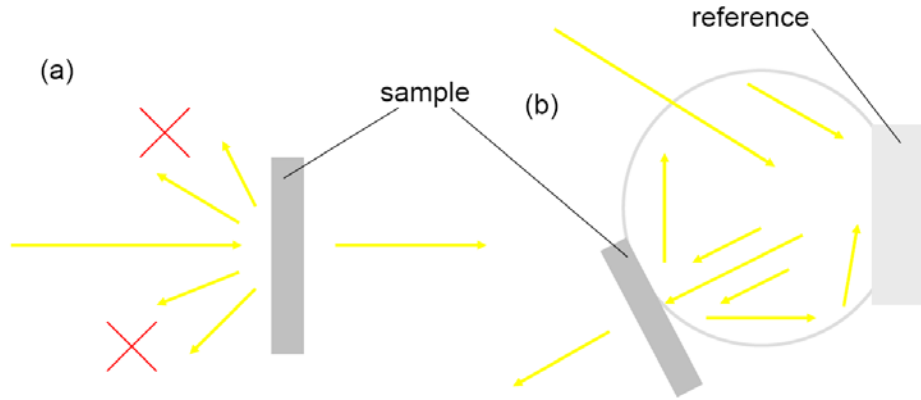


圖 3-23 紫外線/可見光分光光度計與配備積分球的分光光譜儀的光路示意圖

- (a) 紫外線/可見光分光光度計
- (b) 配備積分球的分光光譜儀

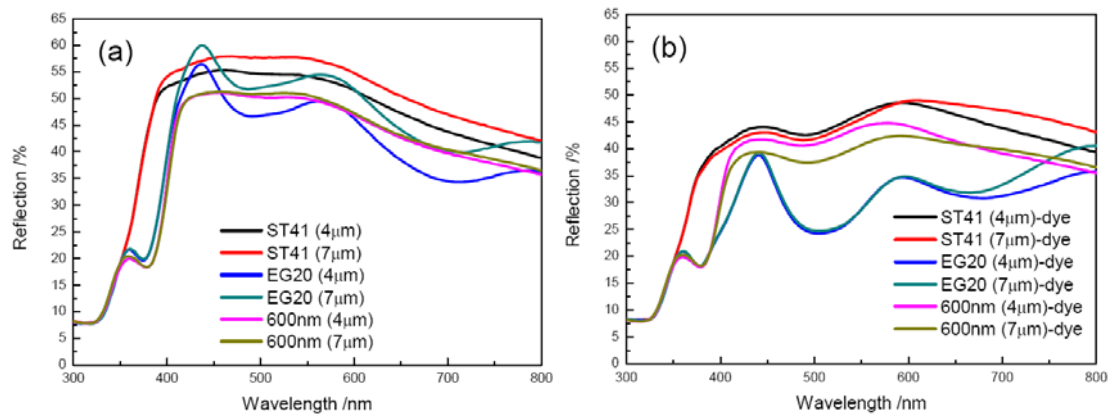


圖 3-24 不同厚度 ST41、600nm、EG20 未吸附染料與有吸附染料的反射圖譜

- (a) 未吸附染料 ST41、EG20、600nm 的反射圖譜
- (b) 有吸附染料 ST41、EG20、600nm 的反射圖譜

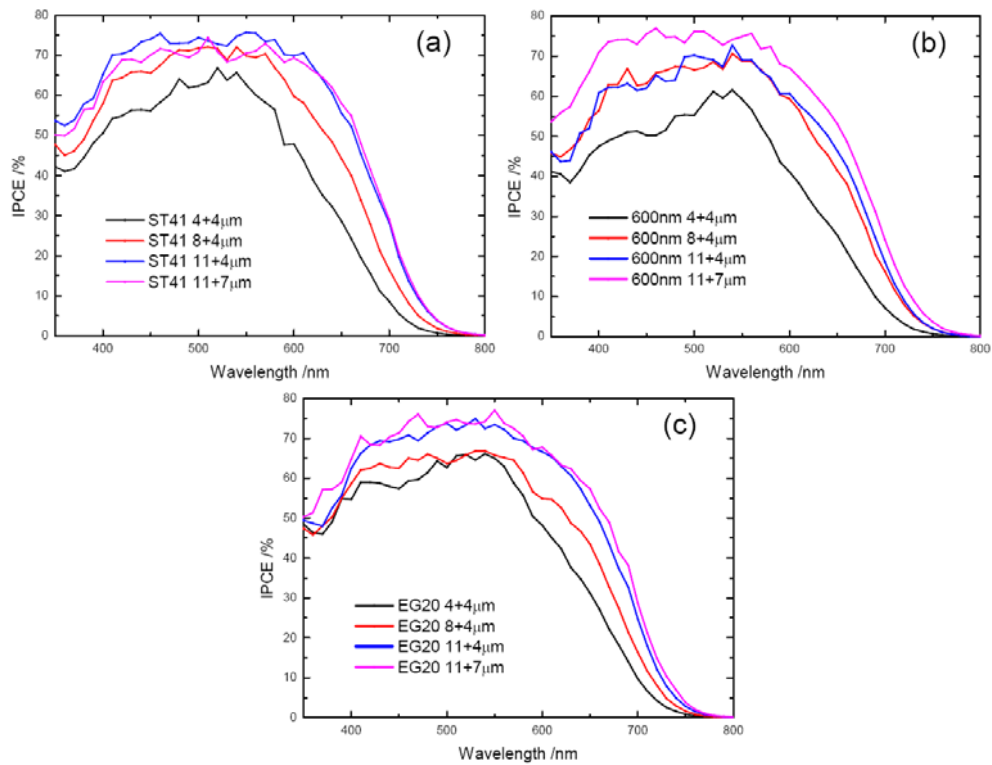


圖 3-25 不同薄膜厚度之散射層 ST41、600nm、EG20 的 IPCE 圖譜

(a) ST41 的 IPCE 圖譜

(b) 600nm 的 IPCE 圖譜

(c) EG20 的 IPCE 圖譜



### 3-3-2 不同市售二氧化鈦粉體製成散射層漿料的效率比較

本節討論利用不同市售二氧化鈦粉體所製成的散射層在奈米粒染料敏化太陽能電池的光電轉換效率上的表現：本實驗的對照組為未加散射層的主動層(NO SL)，其厚度為 11 $\mu$ m，本次討論中先將 600nm 與 ST41 兩粉體以重量比 5：1 混合製成的漿料(600nm/ST41)與單純以 600nm 以及 ST41 所製成的兩種散射層比較，目的是探討用不同粒徑分佈的二氧化鈦奈米粒子做散射層對光電轉換效率的影響。之後再將單純 ST41、ST41 與 P25 以重量比 5：1 混合(ST41/P25)以及將 600nm、ST41、P25 三者以重量比 2.5：2.5：1 (2.5/2.5/1)混合所製成的漿料比較，目的是在染料為 N719 時探討散射層是否會需要較高的染料吸附量，圖 3-26 為其掃描式電子顯微鏡的照片。

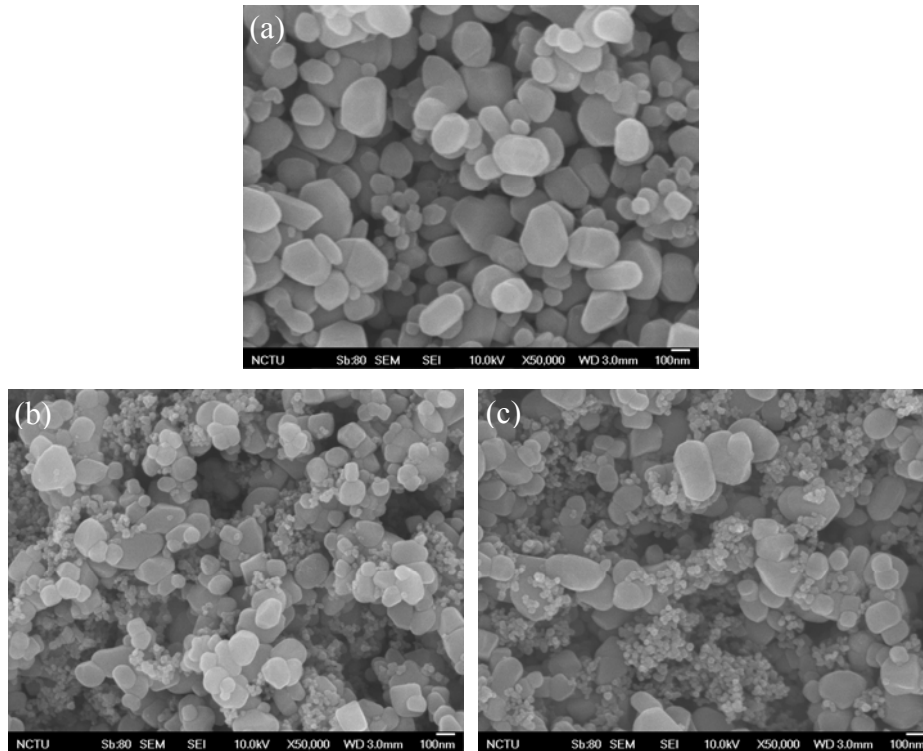


圖 3-26 數種市售二氧化鈦粉體混合所製成漿料的掃描式電子顯微鏡照片

(a) 600nm/ST41      (b) ST41/P25      (c) 2.5/2.5/1

其光電效率轉換結果如圖 3-27 所示：由表 3-3 可見當使用散射層分別為 600nm、ST41 以及 600nm 混合 ST41 時，電流密度上升 13.8%、17.4% 以及 16.1%，光電轉換效率則分別提升 7.7%、12.6% 與 10.8%，由此結果可發現當使用染料為 N719 時，奈米粒染料敏化太陽能電池加上散射層的電流密度都有所提升，其中以 ST41 提升最多而 600nm 提升最少，為了尋找其原因，首先我們先量測這些散射層薄膜的染料吸附量，但發現加上了這些散射層後薄膜的染料吸附量差異不大，應該不致於使電流密度相差 4%，之後如 3-3-1 所述的方法量測這些散射層的光穿透率與反射率，結果如圖 3-28 所示：當我們以紫外線/可見光分光光度計量測各散射層的穿透率時，未吸附染料時各散射層在可見光波長(350 至 800nm)的穿透率皆低於 0.3% 以下(圖 3-28 (b))，在吸附染料後由於 N719 吸收峰在波長 400~600 nm 處，因此波長 400~600 nm 的穿透皆更低(圖 3-28 (c))，600nm 與 ST41 的相差皆不到 0.1%，而當我們利用配備積分球的分光光譜儀量測散射層的穿透



率時，相同厚度的 600nm 比 ST41 在波長 400~800 nm 高約 3%(圖 3- 28 (d))，在吸附染料後可見到由於 N719 的影響而使波長 400~600 nm 處大幅下降，但 600nm 與 ST41 的差距維持不變(圖 3- 28 (e))。由 3-3-1 所討論的主動層 11 $\mu$ m 下穿透率極低的情形，因此穿透率仍並非是需要考慮的因素；而從各散射層的反射率來看，未吸附染料時，ST41 不論在厚度薄或厚時皆較 600nm 高 3%~7%，如圖 3-30(a)，而在吸附染料後，ST41 與 600nm 反射率下降，但與未吸附染料時維持相同的趨勢(圖 3- 30 (b))，但是同 3-3-1 所討論的理由，因此反射率也不會是一項影響很大的因素。而當光學上的因素被排除後，對於這些散射層的影響可能會在於電子傳遞的部份，由圖 3- 31 可以解釋：當電子被激發時，電子不一定會只經過主動層傳遞(藍線)，也有可能經過散射層(黑線)，此外，若是電子是被在散射層上的染料所激發，則此時散射層的電子傳遞亦為一影響光電轉換效率的一種重要因素。由 N.-G. Park 等人發表於 Journal of physical chemistry B 的文獻[69]，金紅石(rutile)相的二氧化鈦的電子傳遞較銳鈦礦(anatase)相不利，因此電子傳遞可能為以 ST41 所做的散射層比 600nm 所做的電流密度高的原因，而當我們以重量比 5 : 1 混合 600nm 與 ST41 兩粉體製成散射層時，其效率介於 600nm 與 ST41 兩者之間。

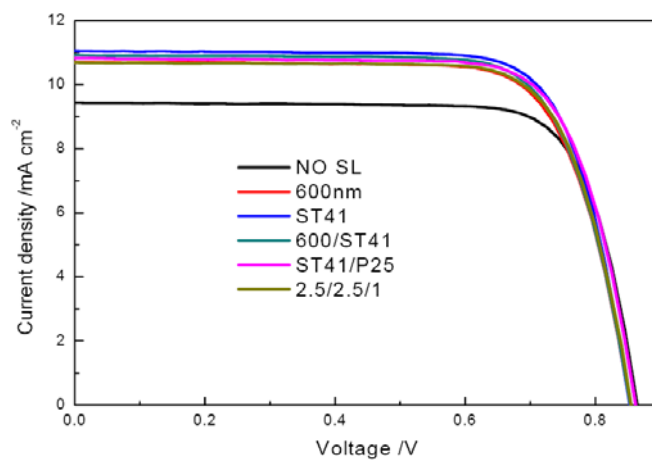


圖 3- 27 數種二氧化鈦粉體混合製成散射層的 I-V 圖

表 3-3 數種二氧化鈦粉體混合製成散射層之光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)	Dye loading (nmol/cm <sup>2</sup> )
NO SL	9.425	0.863	0.76	6.20	81.603
600nm pure	10.727	0.852	0.73	6.68	91.479
ST41 pure	11.065	0.852	0.74	6.98	98.939
600nm/ST41 5:1	10.946	0.852	0.74	6.87	98.692
ST41/P25	10.836	0.861	0.74	6.87	103.840
2.5/2.5/1	10.717	0.854	0.73	6.72	99.019

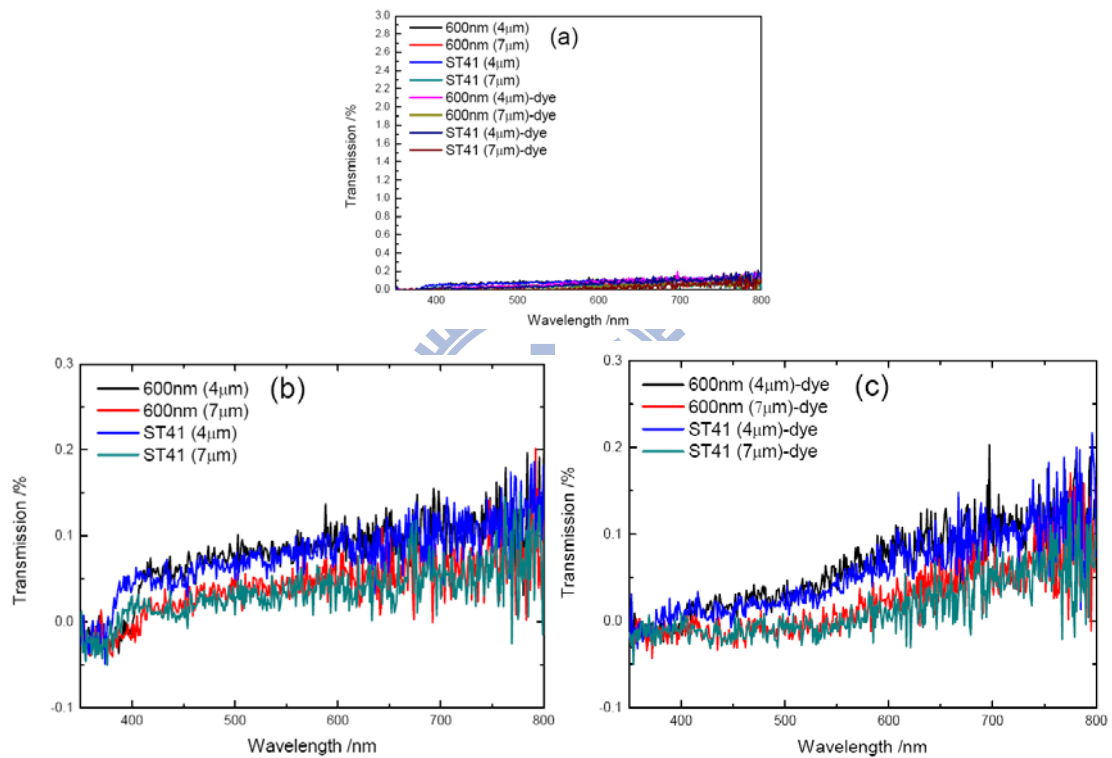


圖 3-28 利用紫外線/可見光分光光度計與量測 600nm 與 ST41 的穿透圖譜

- (a) 用紫外線/可見光分光光度計量測不同厚度散射層 600nm 與 ST41 未吸附染料與有吸附染料的穿透圖譜
- (b) 未吸附染料的不同厚度散射層 600nm 與 ST41 的穿透圖譜((a)的放大圖)
- (c) 有吸附染料的不同厚度散射層 600nm 與 ST41 的穿透圖譜((a)的放大圖)

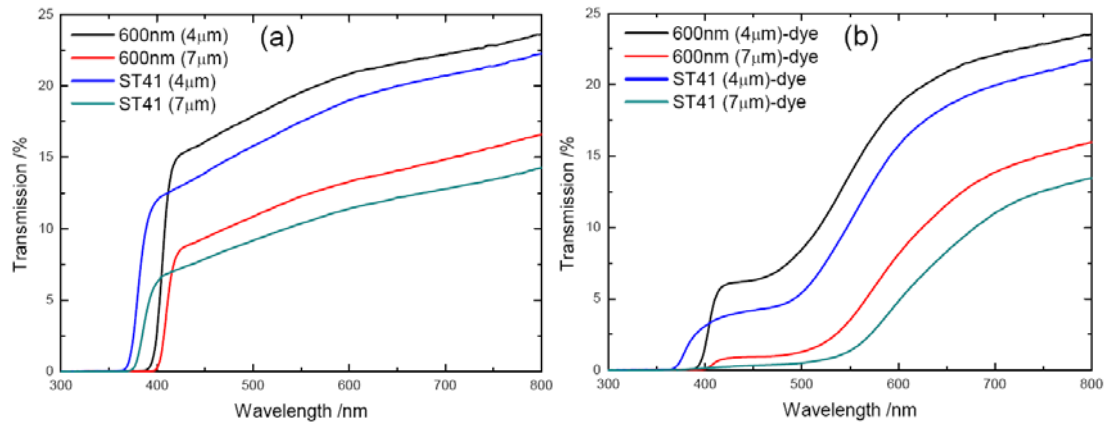


圖 3- 29 利用配備積分球的分光光譜儀量測 600nm 與 ST41 的穿透圖譜

(a) 配備積分球的分光光譜儀量測未吸附染料的不同厚度散射層 600nm 與 ST41 的穿透圖譜

(b) 配備積分球的分光光譜儀量測有吸附染料的不同厚度散射層 600nm 與 ST41 的穿透圖譜

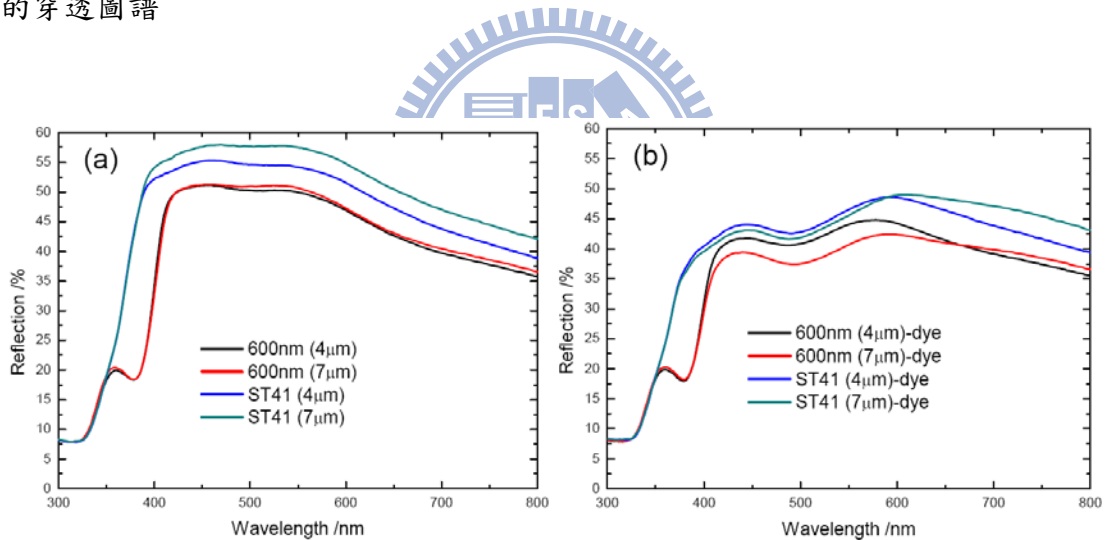


圖 3- 30 不同厚度 ST41、600nm 未吸附染料與有吸附染料的反射圖譜

(a) 未吸附染料 ST41、600nm 的反射圖譜

(b) 有吸附染料 ST41、600nm 的反射圖譜

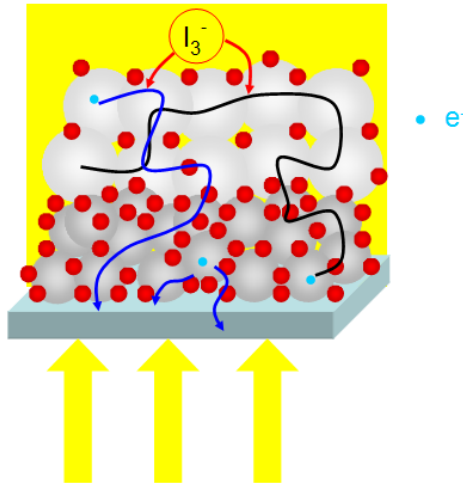


圖 3- 31 電子在散射層傳遞示意圖

圖 3- 27 為比較 ST41、ST41/P25 5:1 與 2.5/2.5/1 的光電轉換效率圖，由表 3- 3 可看出 ST41、ST41/P25 5:1 與 2.5/2.5/1 的短路電流比 NO SL 分別提升 17.4%、15.0% 以及 13.7%，而效率則分別提升 12.6%、10.8% 與 8.4%，從結果中我們可以看出即使在 ST41 中混入約 16.7% 的 P25 使染料吸附量增加約 5%，但其效果卻無法表現在短路電流與光電轉換效率上，為了分析其原因，在圖 3- 32 中計算了 ST41 的光捕獲效率(light harvesting efficiency, LHE,  $LHE=1-10^{-A}$ , A 為吸收度)，LHE 的意義為：薄膜上吸收入射光的百分率，100% 代表入射光在薄膜中被完全吸收。從 LHE 的圖中可發現 ST41 的 LHE 在可見光波長近乎皆為 100%，因此即使在全是大顆粒子的散射層中再添加一些小粒子以增加染料吸附量也無法使效率有顯著的提升。

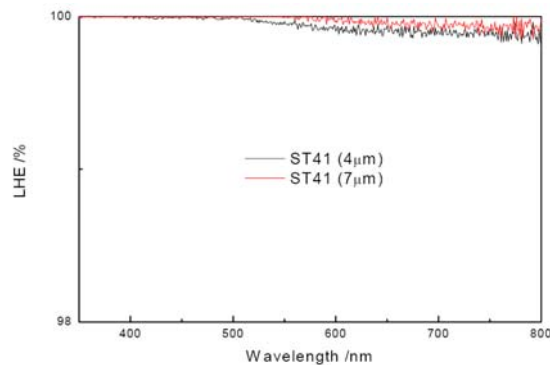


圖 3- 32 不同厚度散射層 ST41 的 LHE

### 3-3-3 不同粒徑二氧化鈦奈米球形結構之間的效率比較

在本篇論文中，本人合成了五種不同粒徑分佈的奈米球形結構，其大小分佈由掃描式電子顯微鏡的照片可看出其有相當均一的大小分佈(圖 3-33)，而其粒徑分別為  $700\pm 50$  nm (EG5)、 $600\pm 50$  nm (EG10)、 $500\pm 50$  nm (EG15)、 $350\pm 50$  nm (EG20)、 $250\pm 50$  nm (EG25)，本節討論了這五種二氧化鈦粉體製成漿料應用在染料敏化太陽能電池元件散射層上的差異，以下為其結果：由效率所得到的結果是 EG5、EG10、EG15、EG20 與 EG25 等數種不同粒徑大小的散射層在效率的表現上都很相似(圖 3-34)，為了瞭解為何以不同粒徑的球形結構製做為散射層卻只能得到相似效率的原因，首先量測了這五種球形結構在薄膜厚度為  $7\ \mu\text{m}$  下的染料吸附量(表 3-5)，但染料吸附量差異不大，其後量測了穿透率與反射率(圖 3-35、圖 3-36)，發現 EG5、EG10、EG15、EG20 的穿透率與反射率皆很相近，而 EG25 則是有最高的穿透率與最低的反射率，其原因可能是由於 EG25 的粒徑最小而使散射效應較低，因此我們改以電子傳遞的特性來設法解釋為何改變散射層的染料吸附量與粒徑卻無法在效率上有改變，由圖 3-37，利用奈米球形結構所製成的散射層由於其球與球之間的接觸面積少以及各球內是由眾多個金紅石相的小粒子所組成，使球內晶界相當多，因此電子在散射層內的傳遞相當不利，此外，由圖 3-37(a)亦可看出主動層與散射層的接觸面積亦很少，因此可能造成電子即使被散射層上的染料激發出來也很難在散射層之間傳遞，可能因此而使 EG5、EG10、EG15、EG20 與 EG25 等不同粒徑的散射層在效率的表現上都沒差別，而當散射層改為有混入 P25 的散射層 2.5/2.5/1 時，可看到 2.5/2.5/1 的大粒子之間皆有小粒子存在，使電子即使被散射層上的染料激發出來也可較容易地由散射層傳遞至主動層與外電路，如圖 3-37(c)。

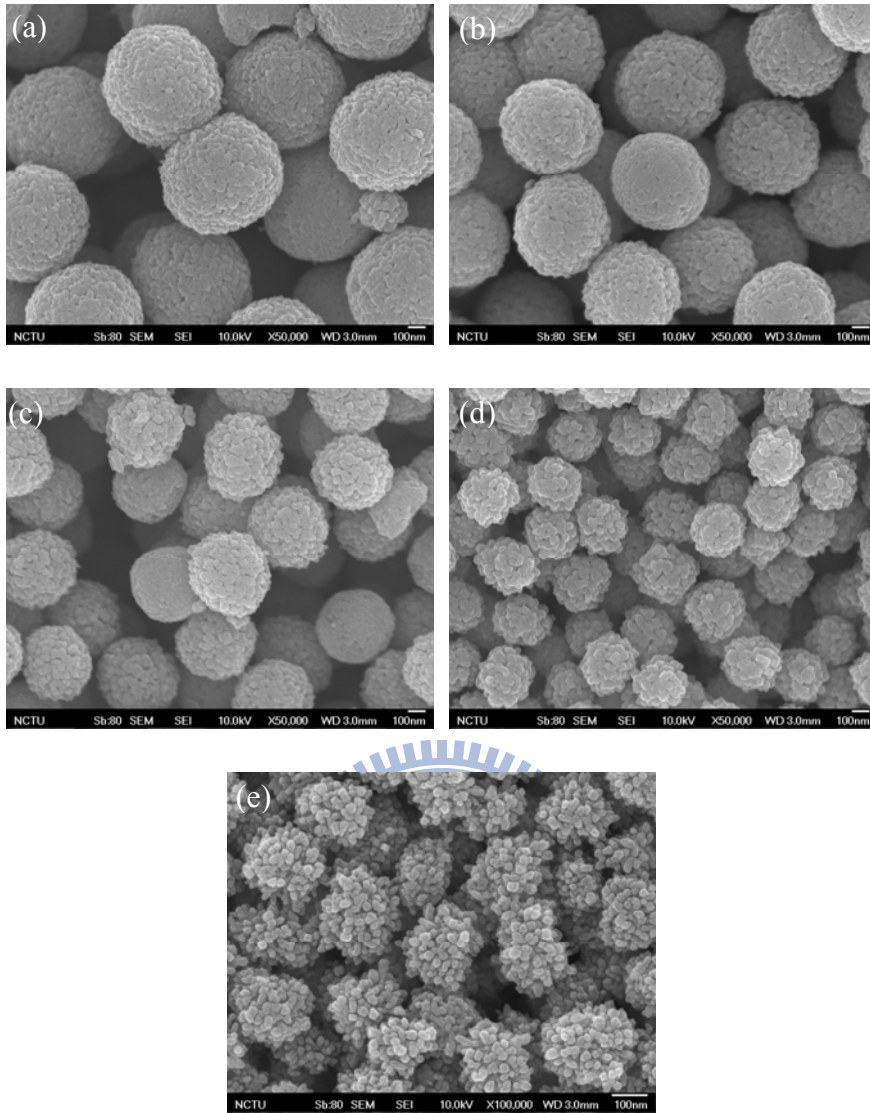


圖 3- 33 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 的掃描式電子顯微鏡圖

(a) EG5 (b) EG10 (c) EG15 (d) EG20 (e) EG25

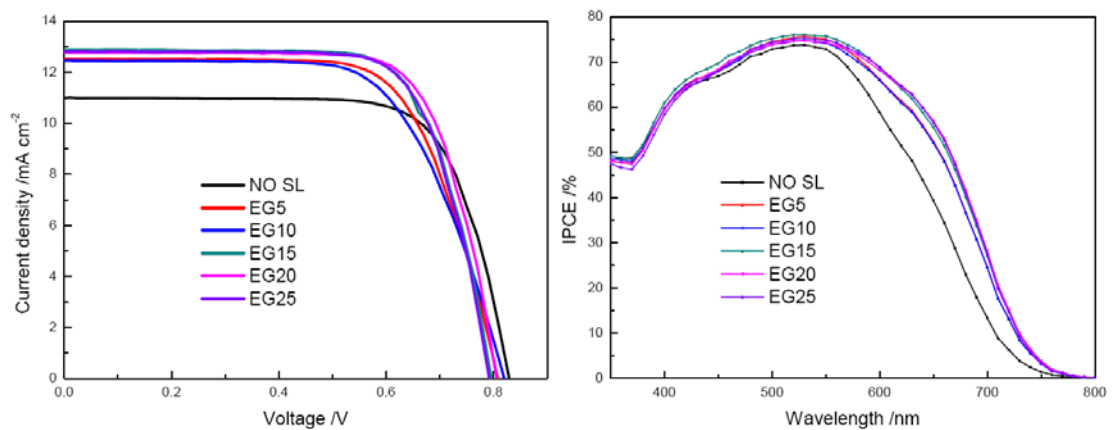


圖 3- 34 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 做為散射層的 I-V 與 IPCE 圖



表 3- 4 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 做為散射層的光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)
<b>No SL</b>	11.040	0.827	0.71	6.48
<b>EG5</b>	12.600	0.814	0.69	7.07
<b>EG10</b>	12.551	0.817	0.68	6.97
<b>EG15</b>	12.966	0.794	0.69	7.10
<b>EG20</b>	12.846	0.804	0.70	7.23
<b>EG25</b>	12.901	0.790	0.70	7.13

表 3- 5 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 的染料吸附量

	EG5	EG10	EG15	EG20	EG25
<b>Dye loading (nmol/cm<sup>2</sup>)</b>	29.589	31.355	33.831	35.349	37.511

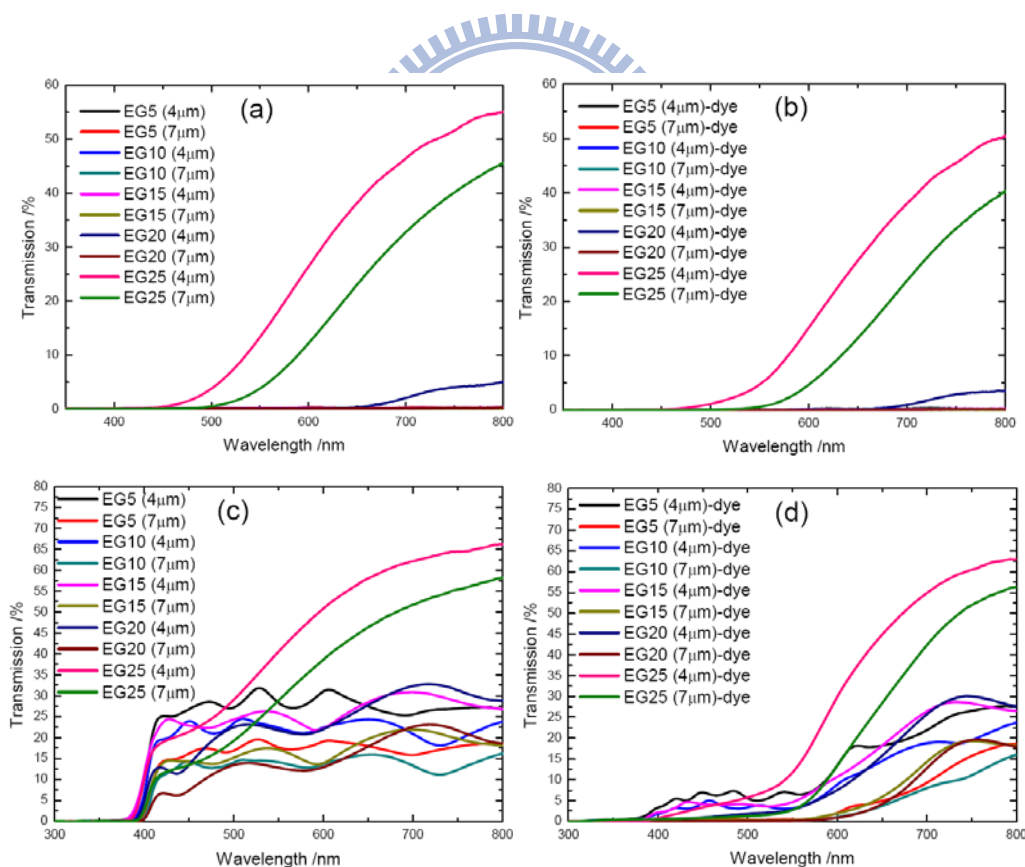


圖 3- 35 不同厚度 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 的穿透圖譜

(a)、(b) 利用紫外線/可見光光度計量測未吸附與吸附染料的穿透率

(c)、(d) 配備積分球的分光光譜儀量測未吸附與吸附染料的穿透率

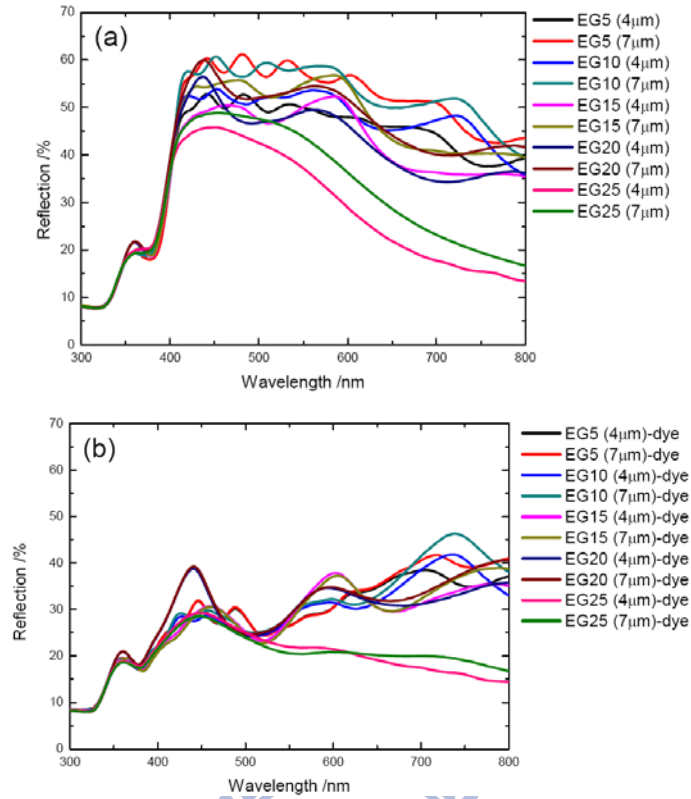


圖 3- 36 不同厚度 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 的反射圖譜

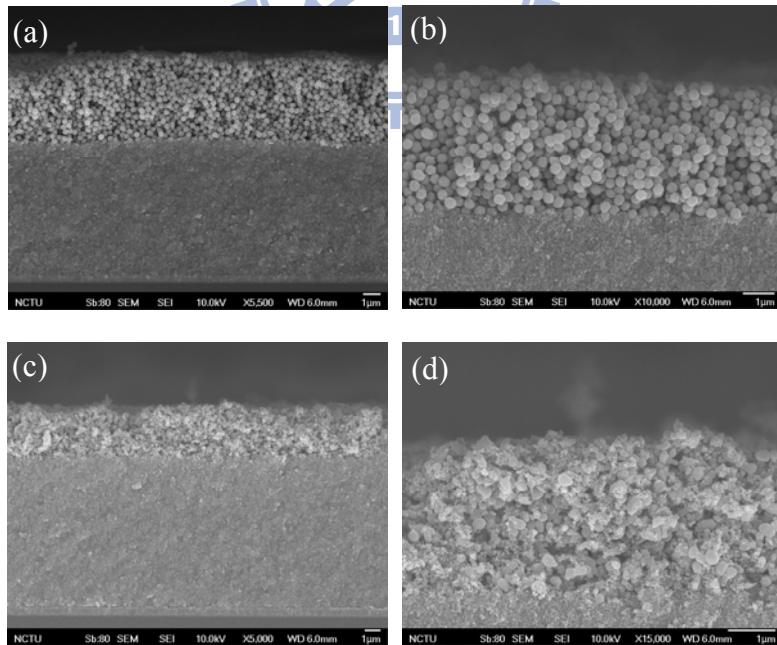


圖 3- 37 EG20 與 2.5/2.5/1 的截面掃描式電子顯微鏡截面照片

圖(a)、(b) EG20 的截面掃描式電子顯微鏡照片與放大圖

圖(c)、(d) 2.5/2.5/1 的截面掃描式電子顯微鏡照片與放大圖

由前一段的討論，發現使用單純由球形結構所組成的散射層的孔隙度相當大，並且連接性相當差，造成電子在散射層的傳遞困難，使不同粒徑的球形結構應用在元件散射層的光電特性無法被比較出，因此，本人將 EG5、EG10、EG15、EG20 與市售二氧化鈦粉體 ST21(粒徑 20~25 nm 的銳鈦礦相顆粒)以重量比 5:1 混合，希望藉由在球形結構中混摻小粒子可使球形結構之間的接觸面積增加，以減少電子在球形結構的散射層中傳遞的困難。

以下為其結果：圖 3- 38 為 EG10/ST21 以及 EG20/ST21 的掃描式電子顯微鏡截面照片，由這些照片可發現球形結構的孔隙被 ST21 所填滿，球與球之間的接點也可由於加入 ST21 小粒子而使連接點變多，圖 3- 39 為此次測試的 I-V 與 IPCE 圖，由 I-V 可看出球形結構的電流密度比未加散射層者(No SL)高出許多，由 IPCE 則可看出電流密度主要增加在波長 600~700 的波段，表 3- 6 列出其光電特性，由此表可看出 EG20/ST21 較其他球形結構有較高的效率。

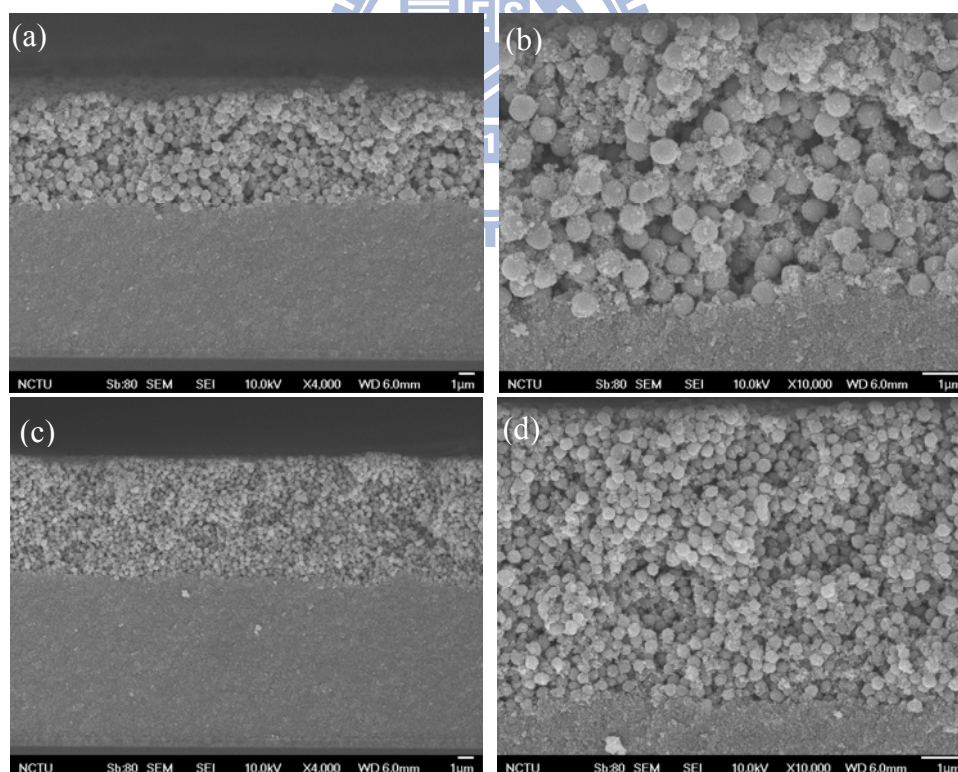


圖 3- 38 EG10/ST21 以及 EG20/ST21 的截面 SEM

圖(a)、(b) EG10/ST21 的截面掃描式電子顯微鏡照片與放大圖

圖(c)、(d) EG20/ST21 的截面掃描式電子顯微鏡照片與放大圖

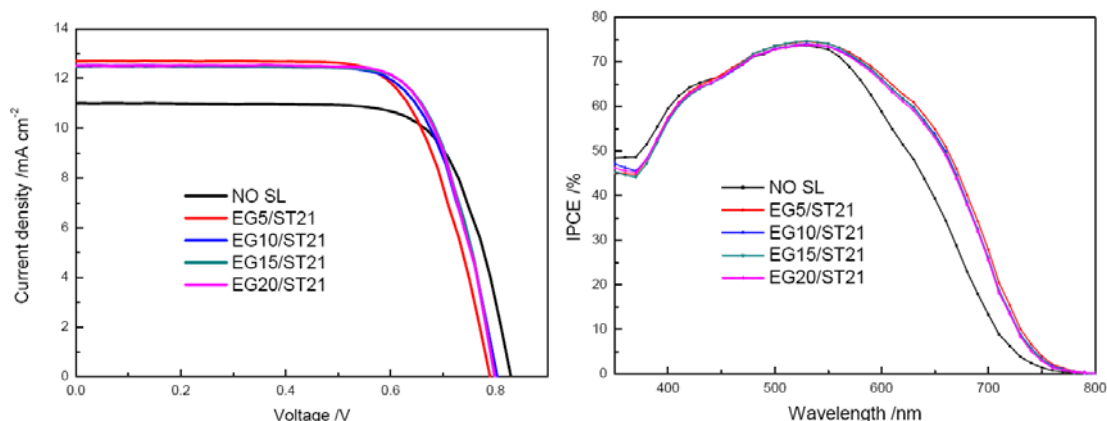


圖 3-39 未加散射層(No SL)與四種球形結構散射層的 I-V、IPCE 圖

表 3-6 未加散射層(No SL)與四種球形結構散射層的光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)
No SL	11.040	0.827	0.71	6.48
EG5/ST21	12.825	0.785	0.68	6.85
EG10/ST21	12.609	0.800	0.69	6.96
EG15/ST21	12.567	0.796	0.71	7.10
EG20/ST21	12.617	0.796	0.71	7.13

### 3-3-4 奈米球形結構與市售散射層的效率比較

在本節中，我們比較了自製散射層 EG20 與數種市售散射層的差別，市售散射層包含 Dyesol 公司生產的 WER4-O、NR18-AO 以及 SOLARONIX 公司生產的 Ti-Nanoxide R/SP，圖 3-40 為各漿料的掃描式電子顯微鏡照片：WER4-O 主要由 400nm 的大顆粒並且混摻小奈米粒組成；NR18-AO 是將 400nm 與 18nm 長的奈米棒以 1：4 混摻而成；Ti-Nanoxide R/SP 主要為 400nm 的奈米粒的散射層，所有粒子皆為銳鈦礦相，效率量測結果如圖 3-41 所示：WER4-O 有最好的效率值，而其次是 EG20 與 NR18-AO 與 Ti-Nanoxide R/SP，從這組效率結果可下結論：對於使用吸光係數較低的染料(如 N719)，散射層的染料吸附量具有其重要性，這點可由 WER4-O 與 Ti-Nanoxide R/SP 的比較看出，但是過多的染料吸附量對於

散射層卻未必有幫助：NR18-AO 的染料吸附量是最多的，但卻因摻入過多的 18nm 奈米棒而使穿透率過高，反而無法在散射層發揮功用。對於散射層而言，晶相與電子傳遞路徑的考慮亦是一項需要考慮的因素，因為自製散射層 EG20(金紅石相)比 WER4-O(銳鈦礦相)的效率稍低。

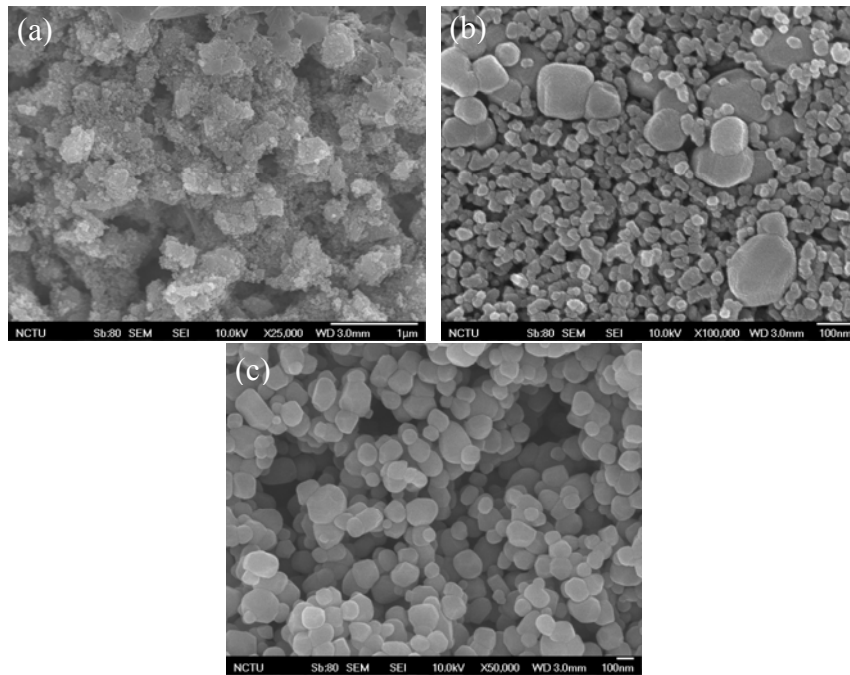


圖 3- 40 WER4-O、NR18-AO 與 SOLARONIX-R/SP 的掃描式電子顯微鏡照片

(a) WER4-O 的掃描式電子顯微鏡照片

(b) NR18-AO 的掃描式電子顯微鏡照片

(c) SOLARONIX-R/SP 的掃描式電子顯微鏡照片

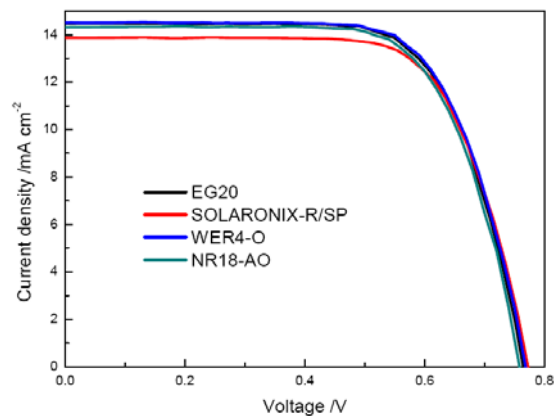


圖 3- 41 數種市售散射層漿料與 EG20 做散射層的 I-V 圖



表 3-7 數種市售散射層漿料與 EG20 做散射層的的光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)	Dye loading (nmol/cm <sup>2</sup> )
<b>EG20</b>	14.489	0.764	0.69	7.67	26.797
<b>SOLARONIX-R/SP</b>	13.916	0.776	0.70	7.58	11.139
<b>WER4-O</b>	14.505	0.769	0.70	7.76	25.233
<b>NR18-AO</b>	14.323	0.758	0.70	7.55	65.982

### 3-3-5 二氧化鈦奈米球形結構做為主動層的效率與分析

在節 1-3-2 中，根據 Yong Joo Kim 等人的研究，奈米球形結構亦是一種可用於染料敏化太陽能電池陽極主動層的材料，本次測試中將自製的奈米球形結構 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 運用在陽極主動層上，並且與實驗室自製二氧化鈦奈米粒(N-Ti1)比較，其結果如下：由圖 3-42 與表 3-8、表 3-9 可發現隨薄膜厚度上升短路電流上升、開路電壓下降，但整體效率上升，而 N-Ti1 的短路電流與光電轉換效率提升量隨薄膜厚度上升有較明顯的增加，這顯示當染料為 N719 時，奈米球形結構在薄膜厚度較薄時已經可以將入射光幾乎完全吸收或散射，不須靠提升薄膜厚度以提升入射光的吸收，再加上奈米球形結構具有較高的孔隙率，這些特性使此種材料較適用於膠態與固態電解質系統(此兩者皆需要高孔隙率陽極材料與低薄膜厚度使電解質可以滲透入二氧化鈦陽極)。而由表 3-8、表 3-9 可發現，二氧化鈦球型結構的開路電壓與 Fill Factor 皆較 N-Ti1 低，發生此種現象的可能原因有：二氧化鈦上的電子和電解質再結合、在 FTO 上的電子和電解質再結合等漏電現象，在下一段討論中，我們利用瞬態光電流/電壓量測確認此一現象，並提出可能的改善方法。



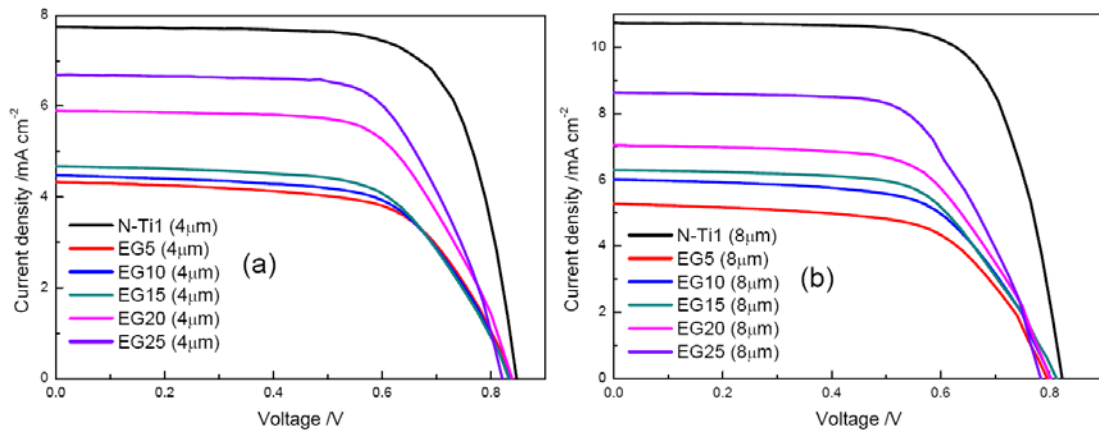


圖 3-42 不同厚度奈米粒與奈米球的 I-V 圖

表 3-8 奈米粒與奈米球的光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)
<b>N-Ti1 (4 μm)</b>	7.725	0.846	0.71	4.67
<b>EG5 (4 μm)</b>	4.279	0.835	0.62	2.23
<b>EG10 (4 μm)</b>	4.448	0.830	0.62	2.28
<b>EG15 (4 μm)</b>	4.688	0.828	0.60	2.34
<b>EG20 (4 μm)</b>	5.964	0.834	0.61	3.02
<b>EG25 (4 μm)</b>	6.749	0.818	0.63	3.47

表 3-9 奈米粒與奈米球的光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)
<b>N-Ti1 (7 μm)</b>	10.754	0.821	0.70	6.20
<b>EG5 (7 μm)</b>	5.211	0.793	0.61	2.54
<b>EG10 (7 μm)</b>	5.999	0.799	0.60	2.90
<b>EG15 (7 μm)</b>	6.368	0.806	0.58	3.00
<b>EG20 (7 μm)</b>	7.624	0.797	0.60	3.38
<b>EG25 (7 μm)</b>	8.738	0.780	0.61	4.14

在本段中討論自製的二氧化鈦奈米球形結構 EG5、EG10、EG15、EG20、EG25 與市售二氧化鈦粉體 600nm、ST41 運用在染料敏化太陽能電池陽極主動層，並且與實驗室自製二氧化鈦奈米粒(N-Ti1)比較，圖 3-43 為其效率與 IPCE

的結果：由表 3- 10 可發現，以銳鈦礦相為主的 N-Ti1 與 ST41 較金紅石相的球形結構及 600nm 有較好的電流與轉換效率，因此可見對於奈米二氧化鈦陽極而言，銳鈦礦相的快速電子傳遞是很重要的，而再看球形結構之間的比較，發現在相似的染料吸附量之下電流密度卻有很大的差異，為了確定是什麼原因造成如此大量的差異，我們利用瞬態光電流/電壓量測電子的 electron diffusion coefficients (D)，討論粒徑大小與晶相不同對於電子傳遞的影響，結果如圖 3- 44 所示。

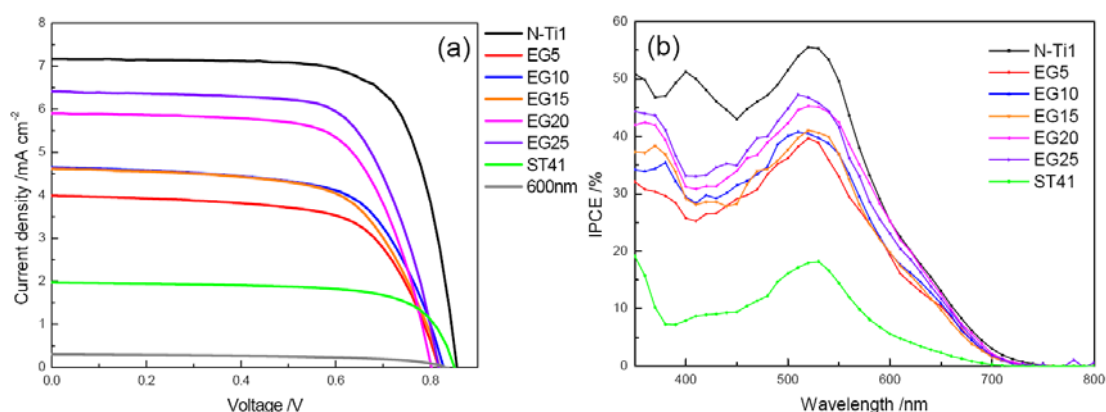


圖 3- 43 奈米粒與 600nm、ST41 及球形結構的 I-V 與 IPCE 圖譜

表 3- 10 奈米粒與 600nm、ST41 及球形結構的光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)	Dye loading (nmol/cm <sup>2</sup> )
<b>N-Ti1</b>	7.144	0.856	0.73	4.47	68.306
<b>EG5</b>	3.922	0.817	0.66	2.11	29.589
<b>EG10</b>	4.580	0.827	0.65	2.45	31.355
<b>EG15</b>	4.570	0.819	0.64	2.38	33.831
<b>EG20</b>	5.896	0.800	0.66	3.13	35.349
<b>EG25</b>	6.198	0.831	0.64	3.28	37.511
<b>ST41</b>	1.917	0.853	0.74	1.21	12.714
<b>600nm</b>	0.308	0.855	0.57	0.15	13.085

由圖 3- 44 可發現，N-Ti1 與 ST41 的 D 值高於 EG25 與 EG20 的 D 值，顯示二氧化鈦奈米粒(N-Ti1, 20-25 nm)與 ST41 的電子傳遞性質比由二氧化鈦奈米粒

聚集而形成的球形結構來的好，這是因為由奈米粒聚集而成的球形結構是由許多奈米粒聚集而成的結構，在熱處理過程中在球形結構內所產生的晶界比二氧化鈦奈米粒與 ST41 還多，此外由於球形結構的兩個球之間的接觸面積很小，因此電子傳的路徑相對較少(可由圖 3- 37(b)看出)，不利於電子的傳遞，因此電子在薄膜中可以行走的距離較短，D 值較小：由於球形結構的晶界較多，產生的 trap state 多，使得電子較易和  $I_3^-$  離子發生再結合反應，浪費其 lifetime 在 trapping/detrapping 行為上，此外電子傳遞路徑較少，使電子傳遞速度不如奈米粒，因此球形結構的電子半生期較奈米粒的半生期長(圖 3- 44)， $V_{oc}$  較低，和光電特性測試的結果相吻合(表 3- 10)

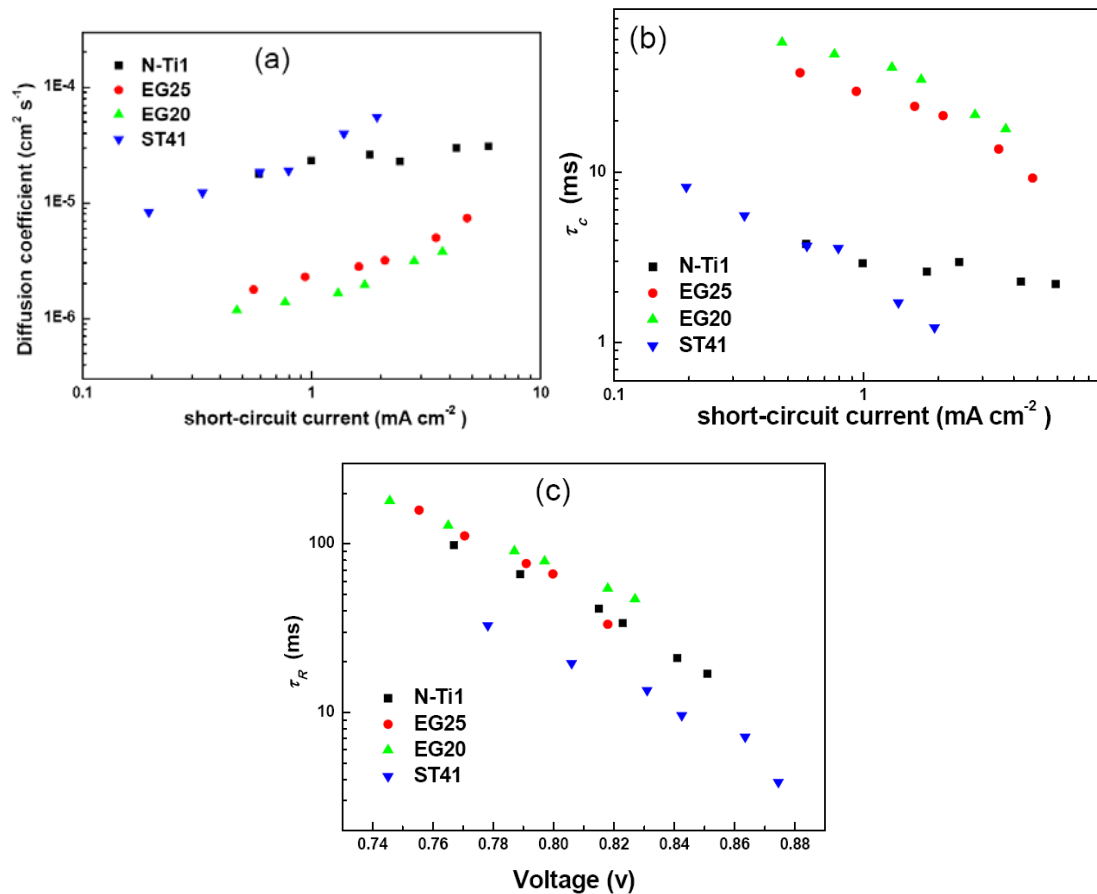


圖 3- 44 奈米粒與奈米球及 ST41 的 D 值、electron lifetime( $\tau_c$ )與 recombination time( $\tau_r$ )

圖 3- 45 為目前最佳的元件條件，分別用不同散射層 EG20、WR4-O 與

EG20/ST21 測試，發現用 WER4-O 最高可達光電轉換效率 8.90%、EG20 則可達 8.75%(表 3- 11)、EG20/ST21 達到 8.54%。

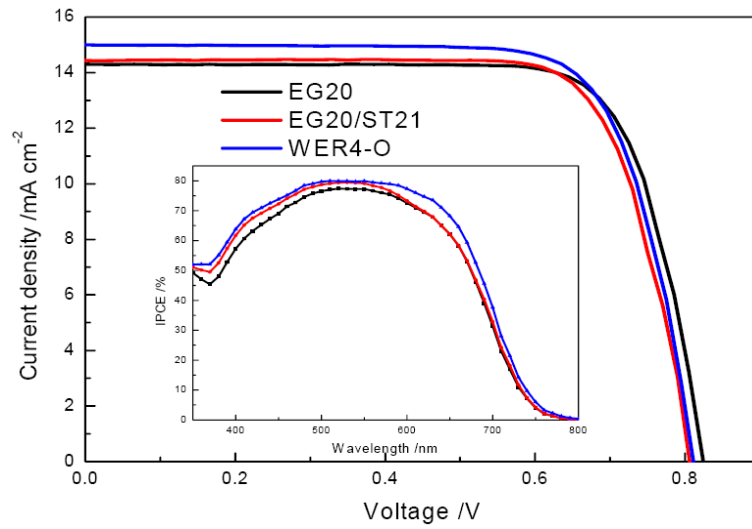


圖 3- 45 目前使用 EG20、EG20/ST21 與 WER4-O 做為散射層所得到的最佳效率

表 3- 11 目前使用 EG20、ST41 與 WER4-O 做為散射層所得到的最佳光電特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)
<b>EG20</b>	14.360	0.823	0.74	8.75
<b>EG20/ST21</b>	14.539	0.805	0.73	8.54
<b>WER4-O</b>	15.045	0.810	0.73	8.90

## 第四章 總結與未來研究方向

### 4-1 總結

本論文研究了二氧化鈦奈米球的製備與其在染料敏化太陽能電池上的應用，將實驗結果歸納如下：

1. 在本論文中，成功開發了以非水熱法合成二氧化鈦奈米球的方法，並嘗試利用兩種方法控制奈米球粒徑，結果發現利用乙二醇可較六水合氯化鎂更有效抑制二氧化鈦的水解與縮合能力，達到均一粒徑二氧化鈦奈米球。
2. 由乙二醇與六水合氯化鎂所合成的二氧化鈦奈米球藉由 XRD 圖譜得知其皆為金紅石相。
3. 研究此二種方法的生長機制發現六水合氯化鎂是藉由靜電排斥力抑制二氧化鈦的縮合能力；而乙二醇則是吸附於二氧化鈦上提供空間障礙以抑制二氧化鈦的水解縮合反應，其結果顯示乙二醇可隨著添加比例的上升更為有效地控制水解與縮合速率，使粒徑均一地縮小。
4. 由不同厚度主動層與散射層的測試發現，在染料為 N719 以及液態電解質下，隨著主動層厚度的增加光電流密度及效率上升，而  $11\ \mu\text{m}$  的主動層加  $4\ \mu\text{m}$  的散射層可具有最佳效率。
5. 將市售粉體 ST41 與 600nm 比較，發現 ST41 的光電流密度與效率皆較 600nm 高，藉由紫外線/可見光分光光度計量測穿透率以及配備積分球的分光光譜儀量測反射圖譜發現 ST41 及 600nm 的穿透率與反射率皆很相近，因此對光電流與效率的影響不是主要的因素，藉由文獻發現由於晶相的差異使此二者電子傳遞速度有差，因此晶相為銳鈦礦相的散射層 ST41 比金紅石相的 600nm 有較高的效率。
6. 對五種不同粒徑的球形結構比較發現隨著粒徑的縮小，穿透率升高、反射率降低，表示粒徑越小對可見光波長的散射效應越弱，但是粒徑越小比表面積

與染料吸附量皆較高，但卻與光電流趨勢不相符合，因此發現單純由奈米粒子組成的球形結構由於晶界極多，導致電子傳遞能力差，影響球形結構應用為散射層的元件表現，因此將球形結構與 ST21 以重量比 5:1 混合，發現 EG20/ST21 做為散射層較其它粒徑的球形結構有較高的效率。

7. 將 EG20 與數種市售散射層比較，染料為 N719，發現 EG20 與 SOLARONIX 公司 Ti-Nanoxide R/SP 效率相近，但卻稍低於 WER4-O，因此發現銳鈦礦的晶相較金紅石相佳，並且散射層需要小奈米粒子使染料吸附量提升，並藉小粒子增加大粒子之間的連結性，使電子傳遞能力提升，才能使加上散射層的效率提升至最高。
8. 將球形結構運用在主動層，發現其為一兼具散射效應與染料吸附能力的結構，但開路電壓與 Fill Factor 皆較小奈米粒子 N-Ti1 低，因此發現球形結構較易於漏電，藉由瞬態光電流/電壓量測電子的 diffusion coefficient 進一步證實球形結構電子傳遞的問題。
9. 將電池元件以 EG20 為散射層做最佳化測試的結果可得最佳光電轉換效率 8.5%。





## 4-2 未來研究方向

在本論文中所合成的二氧化鈦奈米球藉由 XRD 圖譜的結果得知皆為金紅石相，藉由瞬態光電流/電壓量測得知金紅石相的二氧化鈦奈米球對於電子傳遞較其他銳鈦礦相粒子不利，因此若能藉由改變合成方式將二氧化鈦奈米球製成銳鈦礦相粒子應可使此種奈米球在染料敏化太陽能電池上的應用有更佳的光電轉換效率。



## 参考文献

- [1] <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>
- [2] Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688.
- [3] Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [4] Yu, P.; Zhu, K.; Norman, A. G.; Ferrere, S.; Frank, A. J.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25451.
- [5] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 144.
- [6] West, W. *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, *18*, 35
- [7] Moser, J. *Monatsch. Chem.* **1887**, *8*, 373.
- [8] Namba, S.; Hishiki, Y. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 774.
- [9] Gerscher, H.; Tributsch, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 251.
- [10] Nelson, R.C. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 714.
- [11] Bourdon, J. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 705.
- [12] Gerscher, H.; Tributsch, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 437.
- [13] Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Noyamaura, Y.; Amamiya, T. *Nature* **1976**, *261*, 402.
- [14] Clark, W. D. K.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4676.
- [15] Anderson, S.; Constable, E. C.; Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Nature* **1979**, *280*, 571.
- [16] Gerischer, H. *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16*, 243.
- [17] Memming, R. *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16*, 325.
- [18] Fujishima, A.; Watanabe, T.; Tatsuoki, O.; Honda, K. *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 13.
- [19] Jayadevaiah, T. S. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 399.
- [20] Hamnett, A.; Dare-Edwards, M. P.; Wright, R. D.; Seddon, K. R.; Goodenough, J. B. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3280.
- [21] Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1980**, *70*, 285.
- [22] Gerscher, H. *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1975**, *58*, 263.
- [23] Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y.; Amamiya, T. *Nature* **1976**, *261*, 402
- [24] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [25] 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.
- [26] Nazeeruddin, M. K.; Prchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1075.

- [27] Li, B.; Wang, L. D.; Kang, B.; Wang, P.; Qiu, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 549.
- [28] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402 .
- [29] Wu, J. H.; Lan, Z.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Hao, S. C.; Sato, T.; Yin, S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4006 .
- [30] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature* **1998**, *395*, 583.
- [31] Grätzel, M. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 23.
- [32] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402.
- [33] Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808.
- [34] Luís Moreira Goncalves, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 655.
- [35] Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
- [36] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3
- [37] Grunwald, R.; Tributsch, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2564.
- [38] Nazeeruddin, M.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- [39] Nazeeruddin, M.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1705.
- [40] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145.
- [41] Renouard, T.; Fallahpour, R.; Nazeeruddin, M.; Humphry-Baker, R.; Gorelsky, S.; Lever, A.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367.
- [42] Kroon, J.; Bakker, N.; Smit, H.; Liska, P.; Thampi, K.; Wang, P.; Grätzel, M. *Photovoltaics Res. Appl.* **2007**, *15*, 1.
- [43] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402.
- [44] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
- [45] Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808.
- [46] Gao, F.; Wang, Y.; Zhang, J.; Shi, D.; Wang, M.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin S.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 2635.
- [47] Kong, F.; Dai, S.; Wang, K. *Adv. Optoelectron.* **2007**, 75384.
- [48] Kuang, D.; Walter, P.; Nüesch, F.; Kim, S.; Ko, J.; Comte, P.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 10906.
- [49] Yum, J.-H.; Jang, S.-R.; Walter, P.; Geiger, T.; Nüesch, F.; Kim, S.; Ko, J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Chem. Commun.* **2007**, 4680.

- [50] Chen, Y.; Zeng, Z.; Li, C. ; Wang, W.; Wang, X.; Zhang, B. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 773.
- [51] Guo, M.; Diao, P.; Ren, Y.-J.; Meng, F.; Tian, H. ; Cai, S.-M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 549
- [52] Nogueira, A. F.; Longo, C.; De Paoli, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455.
- [53] Li, B.; Wang, L. D.; Kang, B.; Wang, P.; Qiu, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 549.
- [54] Toivola, M.; Ahlskog, F.; Lund, P. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2881.
- [55] Wang, Z. S.; Sayama, K.; Sugihara, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22449.
- [56] Bergeron, B. V.; Marton, A.; Oskam, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 937.
- [57] Oskam, G.; Bergeron, B. V.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6867.
- [58] Sapp, S. A.; Elliott, C. M.; Contado, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215.
- [59] Nusbaumer, H.; Moser, J. E.; Zakeeruddin, S. M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10461.
- [60] Kusama, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *81*, 87.
- [61] Kusama, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *82*, 457.
- [62] Kusama, H.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 103.
- [63] Kusama, H.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 441.
- [64] Kusama, H.; Kurashige, M.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, *169*, 169.
- [65] Kusama, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 333.
- [66] Kusama, H.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *165*, 157.
- [67] Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3099.
- [68] Bai, Y.; Cao, Y.; Zhang, J.; Wang, M.; Li, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nat. Mater* **2008**, *7*, 626.
- [69] Park, N. G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8989.
- [70] Park, N. G.; Schlichthorl, G.; van de Lagemaat, J.; Cheong, H. M.; Mascarenhas, A.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3308.
- [71] Barnard, A. S.; Curtiss, L. A. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1261.
- [72] Ferber, J. ; Stangl, R.; Luther, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *53*, 29.
- [73] Yong, J. K. ; Yoon, H. L. *Langmuir* **2008**, *24*, 13225.
- [74] “Reporting Solar Cell Efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells (Editorial),” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 371.
- [75] De Angelis, F. ; Fantacci, S.; Selloni, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3189.
- [76] Jose, R.; Kumar, A.; Thavasi, V.; Fujihara, K.; Uchida, S.; Ramakrishna, S. *Appl. Phy. Lett* **2008**, *93*, 023125.

- [77] Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Garcia-Belmonte, G.; Barea, E. M.; Palomares, E. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 684.
- [78] Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688.
- [79] Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 49.
- [80] Cahen, D.; Hodes, G.; Grätzel, M.; Guillemoles, J. F.; Riess, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2053.
- [81] Ito, S.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *76*, 3.
- [82] Huang, S. Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, A. J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576.
- [83] Nissfolk, J.; Fredin, K.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17715.
- [84] Hore, S.; Vetter, C.; Kern, R.; Smit, H.; Hinsch, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1176.
- [85] Vargas, W. E. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 4079.
- [86] Wang, Z.-S.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1381.
- [87] van de Hulst, H.C. *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, **1957**.
- [88] Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, **1983**.
- [89] Usami, A. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 105.
- [90] Usami, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *64*, 73.
- [91] Thiele, E. S.; French, R. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 469.
- [92] Ferber, J.; Luther, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *54*, 265.
- [93] Usami, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *59*, 163.
- [94] Vargas, W. E.; Niklasson, G. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *69*, 147.
- [95] Koo, H.-J.; Park, J.; Yoo, B.; Yoo, K.; Kim, K.; Park, N.-G. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 677.
- [96] Hore, S.; Nitz, P.; Vetter, C.; Prahl, C.; Niggemann, M.; Kern, R. *Chem. Commun.* **2005**, 2011.
- [97] Yoon, J.-H.; Jang, S.-R.; Vittal, R.; Lee, J.; Kim, K.-J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *180*, 184.
- [98] Koo, H.-J.; Kim, Y. J.; Lee, Y. H.; Lee, W. I.; Kim, K.; Park, N.-G. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 195.
- [99] Chen, D. H.; Huang, F. Z.; Cheng, Y.-B.; Caruso, R. A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2206.
- [100] Huang, F. Z.; Chen, D. H.; Zhang, X. L.; Caruso, R. A.; Cheng, Y.-B. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1301.

- [101] Yang, W. G.; Wan, F. R.; Chen, Q. W.; Li, J. J.; Xu, D. S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2870.
- [102] Kim, Y. J.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Lim, G.; Choi, Y. S.; Park, N.-G.; Kim, K.; Lee, W. I. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3668.
- [103] Park, J. H.; Jung, S. Y.; Kim, R.; Park, N.-G.; Kim, J.; Lee, S.-S. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 574.
- [104] Zhao, Y.; Sheng, X. L.; Zhai, J.; Jiang, L.; Yang, C. H.; Sun, Z. W.; Li, Y. F.; Zhu, D. B. *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 856.
- [105] Jeong, U.; Wang, Y.; Ibisate, M.; Xia, Y. *Adv. Func. Mater.* **2005**, *15*, 1907.
- [106] Wang, Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2047.
- [107] Barringer, E.T.; Bowen, H. K. *Langmuir* 1985, *1*, 414.
- [108] Jean, J. H.; Ring, T. A. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1986**, *65*, 1574.
- [109] Jean, J. H.; Ring, T.A. *Colloids Surf.* **1988**, *29*, 273.
- [110] Edelson, L. H.; Glaeser, A. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, 215.
- [111] Look J.-L.; Zukoski, C. F. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *153*, 469.
- [112] Ogihara, T.; Mzutani, N.; Kato, M. *Ceram. Int.* **1987**, *13*, 35.
- [113] Matijevic, E. *Ceramic Powder Processing Science* (Deutsche Keramische Gesellschaft, Berchtesgaden, FRG, **1988**), p. 25.
- [114] Matijevic, E. *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 1193.
- [115] Sacks, M. D.; Tseng, T. Y.; Lee, S. Y. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1984**, *63*, 310.
- [116] Sorddet, D.; Akinc, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *122*, 47.
- [117] Park, H. K.; Moon, Y. T.; Kim, D. K.; Kim, C. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2727.
- [118] Park, H. K.; Kim, D. K.; Kim, C. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 743.
- [119] Choi, J. Y.; Kim, D. K.; *J. Sol.-Gel Sci. Technol.* **1999**, *15*, 231.
- [120] Hunter, R. J. *Foundation of Colloid Science*, Vol. 1; p. 443. Clarendon Press, Oxford, UK, **1987**.
- [121] Mizutani, N. *Seramikkusu* **1981**, *16*, 774.
- [122] Jiang, X.; Herricks, T.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1205.
- [123] Pal, M.; GarciaSerrano, J.; Santiago, P.; Pal, U. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 96.
- [124] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014.
- [125] Antonelli, D. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 315.
- [126] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Nature* **1998**, *396*, 152.
- [127] Zhang, Q. F.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X. Y.; Cao, G. Z. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087.
- [128] Kumagai, H.; Matsumoto, M.; Toyoda, K.; Obara, M.; Suzuki, M. *Thin Solid Films* **1995**, *263*, 47.



- [129] Ritala, M.; Leskela, M.; Niinisto, L.; Haussalo, P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1174.
- [130] Rahtu, A.; Ritala, M. *Chem. Vap. Deposition* **2002**, *8*, 21.
- [131] Ritala, M.; Leskela, M.; Rauhala, E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 556.
- [132] Aarik, J.; Karlis, J.; Mandar, H.; Uustare, T.; Sammelselg, V. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *181*, 339.
- [133] Pore, V.; Rahtu, A.; Leskela, M.; Ritala, M.; Sajavaara, D.; Keinonen, J. *Chem. Vap. Deposition* **2004**, *10*, 143.
- [134] Kim, S. H.; Cho, Y. S.; Jeon, S. J.; Eun, T. H.; Yi, G. R.; Yang, S. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3268.
- [135] Yi, G.-R.; Manoharan, V. N.; Michel, E.; Elsesser, M. T.; Yang, S.-M.; Pine, D. J. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1204.
- [136] Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Kim, S.-H.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5006.
- [137] Yi, G.-R.; Manoharan, V. N.; Klein, S.; Brzezinska, K. R.; Pine, D. J.; Lange, F. F.; Yang, S.-M. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1137.
- [138] Kim, S.-H.; Lee, S. Y.; Yi, G.-R.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10897.
- [139] Zhao, Y.; Sheng, X. L.; Zhai, J.; Jiang, L.; Yang, C. H.; Sun, Z. W.; Li, Y. F.; Zhu, D. B. *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 856.
- [140] Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157.
- [141] Ito, S.; Chen, P.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Grätzel, M. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2007**, *15*, 603.
- [142] Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720.
- [143] Brunaller, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 390.
- [144] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.