

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

Deposition of TiO_2 Film using a Premixed $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ Flame and
Its Preliminary Application in Dye Sensitized Solar Cell



利用乙烯/氧氣/氮氣之預混式火燄生成二氧化鈦薄膜及
其應用於染料敏化太陽能電池之初步研究

研究生：陳煌欽

指導教授：吳宗信 博士

中華民國一百年八月

利用乙烯/氧氣/氮氣之預混式火燄生成二氧化鈦薄膜及
其應用於染料敏化太陽能電池之初步研究

Deposition of TiO₂ Film using a Premixed C₂H₄/O₂/N₂ Flame and
Its Preliminary Application in Dye Sensitized Solar Cell

研究生：陳煌欽

Student : Huang-Chin Chen

指導教授：吳宗信 博士

Advisor : Dr. Jong-Shinn Wu

國立交通大學
機械工程學系

碩 士 論 文



Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the degree of

Master in

Mechanical Engineering

Aug 2011

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百年八月

利用乙烯/氧氣/氮氣之預混式火燄生成二氧化鈦薄膜及其應用於染料敏化太陽能電池之初步研究

學生：陳煌欽

指導教授：吳宗信博士

國立交通大學機械工程學系

摘要

本實驗以四異丙氧基鈦(TTIP)為前驅物，使用乙烯/氧氣/氮氣為燃料的預混式平板火燄燃燒器，對一旋轉平台上之基材在 15 分鐘內沉積厚度 $30\mu\text{m}$ 之二氧化鈦薄膜。並以 X 光繞射儀(XRD)與掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)分析產物之晶相、表面形貌以及粒徑分布。透過控制火燄當量比、前驅物濃度、火燄位置、轉盤轉速等實驗參數，生成之二氧化鈦晶相可達 97% 之 Anatase 相。並且平均粒徑為 12 奈米，最大分布範圍在 5-25 奈米之間。最後，以 ITO 做為基材沉積二氧化鈦薄膜，並經過高溫爐 450°C 之退火處理後做為染料敏化太陽能電池(DSSC)之陽極進行封裝測試其電性，目前最佳光電效率可達 2.8%。

Deposition of TiO₂ Film using a Premixed C₂H₄/O₂/N₂ Flame and Its Preliminary Application in Dye Sensitized Solar Cell

Student: Huang-Chin Chen

Advisor: Dr. Jong-Shinn Wu

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract



In this study, C₂H₄/O₂/N₂ premixed flat flame has been used to deposit TiO₂ films by using TTIP as precursor. After 15 minutes deposition, 30 μm thick TiO₂ films grow upon substrates which embedded in a rotating disk. Synthesized particles were characterized by XRD, SEM, and TEM analysis to quantify crystallinity, observe morphology, and to measure particles size and distributions. By controlling flame equivalence ratio, precursor concentration, flame height, and disk rotation frequency, the synthesized particles can reach 97 percent anatase phase. The mean particle diameters are 12 nm, with a distribution from 5 to 25 nm. Finally, using ITO glass as substrates to deposit TiO₂ films and annealing at 450 ° C for dye sensitized solar cells (DSSC) fabrication, we obtain the best cell efficiency of 2.8 percent.

目錄

摘要	I
Abstract.....	II
目錄	III
圖目錄	V
表目錄	VIII
符號說明	IX
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 奈米製程介紹	1
1.2.1 物理製備方法	1
1.2.2 化學製備方法	2
1.3 研究背景與動機	3
1.4 二氧化鈦基本性質	4
1.5 染料敏化太陽能電池(DSSC)	4
1.5.1 DSSC 之基本架構與原理	4
1.5.2 光伏參數介紹	5
1.6 文獻回顧	6
1.7 研究目的	8
第二章 實驗研究方法	9
2.1 實驗設施介紹	9
2.1.1 前驅物 TTIP	9
2.1.2 燃燒器介紹	9
2.1.3 旋轉平台介紹	10
2.1.4 其他設備	10
2.2 實驗原理	10
2.3 參數定義	11
2.4 實驗條件	11
2.5 火燄特性量測	12
2.5.1 火燄溫度量測與校正	12
2.5.2 火燄位置量測	13

2.6 樣本分析	14
2.6.1 場發射電子顯微鏡 (SEM)	14
2.6.2 X 光繞射儀 (XRD)	15
2.6.3 穿透式電子顯微鏡 (TEM)	15
2.7 DSSC 製備方法	16
第三章 結果與討論	17
3.1 平板火燄	17
3.1.1 火燄形貌	17
3.1.2 火燄溫度之變化	17
3.1.3 基材溫度之變化	18
3.1.4 火燄位置之變化	18
3.2 生成二氧化鈦薄膜	18
3.2.1 使用 SEM 分析產物表面形貌及膜厚	19
3.2.2 使用 TEM 分析粒子形貌	19
3.2.3 火燄當量比 Φ 對產物之影響	20
3.2.4 轉盤轉速 F 對產物之影響	21
3.2.5 TTIP 濃度對產物之影響	22
3.2.6 火燄位置對產物之影響	22
3.3 DSSC 效率討論	23
第四章 結論與建議	25
4.1 結論	25
4.2 建議	25
參考文獻	26
附圖	29
附表	62

圖目錄

圖 1-1 二氧化鈦晶相結構圖	29
圖 2-1 燃燒器	29
圖 2-2 自製鈦盤	30
圖 2-3 實驗設備圖	30
圖 2-4 實驗架構圖	31
圖 2-5 矽基材 XRD 訊號圖	31
圖 3-1 未通入 TTIP 火燄形貌圖	32
圖 3-2 通入 TTIP 後火燄形貌	32
圖 3-3 $\Phi = 1.0$ 之火燄溫度圖	33
圖 3-4 $\Phi = 0.8$ 之火燄溫度圖	33
圖 3-5 $\Phi = 0.6$ 之火燄溫度圖	34
圖 3-6 $\Phi = 0.45$ 之火燄溫度圖	34
圖 3-7 基材溫度之變化圖	35
圖 3-8 $\Phi = 0.45$, [TTIP]=1870 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	35
圖 3-9 $\Phi = 0.45$, [TTIP]=1406 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	36
圖 3-10 $\Phi = 0.45$, [TTIP]=919 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	36
圖 3-11 $\Phi = 0.6$, [TTIP]=1870 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	37
圖 3-12 $\Phi = 0.6$, [TTIP]=1406 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	37
圖 3-13 $\Phi = 0.6$, [TTIP]=919 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	38
圖 3-14 $\Phi = 0.8$, [TTIP]=1870 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	38
圖 3-15 $\Phi = 0.8$, [TTIP]=1406 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	39
圖 3-16 $\Phi = 0.8$, [TTIP]=919 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	39
圖 3-17 $\Phi = 1.0$, [TTIP]=1870 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	40
圖 3-18 $\Phi = 1.0$, [TTIP]=1406 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	40
圖 3-19 $\Phi = 1.0$, [TTIP]=919 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖	41

圖 3-20	$\Phi = 0.6$, $F=200\text{RPM}$ 時不同濃度下火燄位置變化	41
圖 3-21	$\Phi = 0.45$, $F=300\text{ RPM}$ 之 SEM 高倍率上視圖	42
圖 3-22	$\Phi = 0.45$, $F=50\text{ RPM}$ 之 SEM 高倍率上視圖	42
圖 3-23	$\Phi = 0.45$, $F=300\text{ RPM}$ 之 SEM 低倍率上視圖	43
圖 3-24	$\Phi = 0.45$, $F=50\text{ RPM}$ 之 SEM 低倍率上視圖	43
圖 3-25	$\Phi = 0.45$, $F=300\text{ RPM}$ 之 SEM 側視圖	44
圖 3-26	$\Phi = 0.45$, $F=200\text{ RPM}$ 之 SEM 側視圖	44
圖 3-27	$\Phi = 0.45$, $F=100\text{ RPM}$ 之 SEM 側視圖	45
圖 3-28	$\Phi = 0.45$, $F=50\text{ RPM}$ 之 SEM 側視圖	45
圖 3-29	$\Phi = 0.45$, $F=300\text{ RPM}$, 樣品退火後之 SEM 側視圖	46
圖 3-30	$\Phi = 0.45$, $F=50\text{ RPM}$, 樣品退火後之 SEM 側視圖	46
圖 3-31	$\Phi=1.0$, $F=300\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	47
圖 3-32	$\Phi=1.0$, $F=200\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	47
圖 3-33	$\Phi=1.0$, $F=100\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	48
圖 3-34	$\Phi=1.0$, $F=50\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	48
圖 3-35	$\Phi=0.45$, $F=300\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	49
圖 3-36	$\Phi=0.45$, $F=200\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	49
圖 3-37	$\Phi=0.45$, $F=100\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	50
圖 3-38	$\Phi=0.45$, $F=50\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	50
圖 3-39	Anatase 晶格圖	51
圖 3-40	$\Phi=1.0$, XRD 圖	52
圖 3-41	$\Phi=0.8$, XRD 圖	52
圖 3-42	$\Phi=0.6$, XRD 圖	53
圖 3-43	$\Phi=0.45$, XRD 圖	53
圖 3-44	$\Phi=0.45$, 改變轉盤轉速之粒徑分佈圖	54
圖 3-45	$\Phi=1.0$, 改變轉盤轉速之粒徑分佈圖	54
圖 3-46	$\Phi=0.6$, $F=200\text{ RPM}$, $[\text{TTIP}]=1870\text{ ppm}$ 之 TEM 圖	55

圖 3-47	$\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1406$ ppm 之 TEM 圖	55
圖 3-48	$\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=919$ ppm 之 TEM 圖	56
圖 3-49	$\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=442$ ppm 之 TEM 圖	56
圖 3-50	$\Phi=0.6$, 改變 TTIP 濃度, XRD 圖	57
圖 3-51	$\Phi=0.6$, 改變 TTIP 濃度之粒徑分佈圖	57
圖 3-52	$\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm, $\delta l=1$ mm 之 TEM 圖.....	58
圖 3-53	$\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm, $\delta l=4$ mm 之 TEM 圖.....	58
圖 3-54	$\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm, $\delta l=9$ mm 之 TEM 圖.....	59
圖 3-55	$\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm, $\delta l=11$ mm 之 TEM 圖.....	59
圖 3-56	$\Phi=0.6$, 改變火燄高度, XRD 圖	60
圖 3-57	$\Phi=0.6$, 改變火燄高度之粒徑分佈圖	60
圖 3-58	DSSC (sample A 到 E)之 I-V 曲線圖	61
圖 3-59	DSSC (sample F 到 J)之 I-V 曲線圖.....	61



表目錄

表 1-1 二氧化鈦物理常數	62
表 2-1 TTIP 性質表	62
表 3-1 不同當量比火燄之燃料流量表	63
表 3-2 各種條件下之 Anatase 相之含量	63
表 3-3 各種條件下之 XRD crystal size	63
表 3-4 $\Phi=0.45$, 改變轉盤轉速之粒徑與晶相變化	64
表 3-5 $\Phi=1.0$, 改變轉盤轉速之粒徑與晶相變化	64
表 3-6 不同晶相比例下粒徑的大小變化	65
表 3-7 $\Phi=0.6$, 不同 TTIP 濃度下粒徑與晶相之變化	65
表 3-8 $\Phi=0.6$, 不同火燄位置之粒徑與晶相之變化	66
表 3-9 DSSC 電池實驗條件與測試結果	66



符號說明

Φ	火燄當量比
F	轉盤轉速
δl	火燄高度
S	外環氮氣流量
τ	沉積時間
ρ	流體密度
V	氣體流速
D	燃燒器出口直徑
μ	流體黏度
ν	運動黏滯係數(kinematic viscosity)
α	熱擴散係數(thermal diffusivity)
Y_A	Anatase 相的重量百分比
I_R	Rutile 相 XRD 最強波峰強度
I_A	Anatase 相 XRD 最強波峰強度



第一章 緒論

1.1 前言

近十年來，奈米技術有了長足發展。藉由在基板(substrate)上成膜磊晶，可以使材料本身的導電度、導熱度、機械強度、表面粗糙度、親疏水性等等，有著顯著的改變。因此對於相同的奈米材料前驅物(precursor)，使用不同的加工改變其特性，就能有不同的應用。

舉例來說，我們可以在玻璃表面鍍上二氧化鈦薄膜，由於二氧化鈦具有光觸媒特性，在照射紫外線之後能有淨化有機物的能力，因此能使用在建材上面，達到空氣淨化除臭的功能[周開平, 2005]。

藉由改變奈米材料內部晶型，二氧化鈦薄膜也能因為光電效應產生電能，所以能用來製備電池。台灣地處亞熱帶，全年陽光充足，如何利用這有利條件便是很大的研究課題[Grätzel M., 2001]。

1.2 奈米製程介紹

奈米微粒生成主要區分為物理與化學兩類製造方法。

1.2.1 物理製備方法

- 氣相冷凝法:

用真空蒸發、加熱、高頻感應等方法使原料氯化或形成等粒子體，然後驟冷。其特點純度高、結晶組織好、粒度可控，但技術設備要求高。

- 物理粉碎法:

通過機械粉碎、電火花爆炸等方法得到奈米粒子。其特點操作簡單、成本低，但產品純度低，顆粒分佈不均勻。

- **機械球磨法:**

採用球磨方法，控制適當的條件得到純元素、合金或復合材料的奈米粒子。其特點操作簡單、成本低，但產品純度低，顆粒分佈不均勻。

1.2.2 化學製備方法

- **氣相沈積法:**

利用金屬化合物蒸氣的化學反應合成奈米材料。其特點產品純度高，粒度分佈窄。

- **沈澱法:**

把沈澱劑加入到鹽溶液中反應後，將沈澱熱處理得到奈米材料。其特點簡單易行，但純度低，顆粒半徑大，適合制備氧化物。

- **水熱合成法:**

高溫高壓下在水溶液或蒸汽等流體中合成，再經分離和熱處理得奈米粒子。其特點純度高，分散性好、粒度易控制。

- **溶膠-凝膠法:**

金屬化合物經溶液、溶膠、凝膠而固化，再經低溫熱處理而生成奈米粒子。其特點反應物種多，產物顆粒均一，過程易控制，適於氧化物和 II~VI 族化合物的制備。

1.3 研究背景與動機

奈米薄膜的製備方法雖然有很多，但是大多數有以下缺點。

1. 粒徑分佈不均，例如:物理粉碎法、球磨法、火燄生成法等等，這些方法所製造出來的微粒粒徑大多分佈過廣，不適合用於需要準確控制粒徑的用途。
2. 晶相不純，例如: 溶膠-凝膠法，此法生成的多為無晶相(amorphous) 與單晶相(crystalline) 粉末的混合物。
3. 非單一製程，奈米微粒的生成與鍍膜必須分為多個步驟，例如:溶膠-凝膠法、水熱合成法等等，這些方法都是先在溶液合成奈米微粒，再利用旋轉塗抹(spin coating)、刮刀塗抹(blade coating) 等等方式將奈米微粒塗抹在基材(substrate) 上，最後經由高溫燒結。
4. 高溫製程，例如:水熱合成法、噴霧法等等，這些製程方法工作溫度大多為 450°C 以上，因此不適合用於耐熱性較差的基材，限制了商業應用的可能性。
5. 高壓或真空製程，例如:濺鍍法(sputtering)、水熱合成法等等，由於需要加裝壓力控制設備，使得製程較為複雜且成本昂貴。

因此本實驗希望能建立一套設備能在常壓條件下將奈米微粒直接在基材上生成，並且將後製程序減低到最少。

本實驗採用預混式平板燄並在一旋轉圓盤上放置基材進行火燄合成二氧化鈦奈米微粒(Flame synthesis)。且因為使用平板燄所以不會有一般使用擴散燄(Diffusion flame)會有流場、前驅物濃度以及溫度分佈不均勻的緣故使得奈米微粒的合成粒徑分佈過廣的情形發生。且由於是在旋轉圓盤上直接進行微粒沉積，所以能調整圓盤轉速來控制粒子的成長時間。

1.4 二氧化鈦基本性質

二氧化鈦為自然存在之鈦的氧化物，性質穩定且無毒，廣泛應用於白色顏料與化妝品，俗稱鈦白。主要有三種晶體結構(圖 1-1)，Anatase (銳鈦礦)、Rutile (金紅石)、Brookite (板鈦礦)。其中 Anatase 與 Brookite 為低溫穩定相，兩者遇到高溫之後都會轉變為高溫穩定相 Rutile。

1.5 染料敏化太陽能電池(DSSC)

本實驗以火燄沉積法在 ITO 玻璃上生成之二氧化鈦薄膜，並以此做為電池陽極進行，DSSC 的封裝與電性量測。

1.5.1 DSSC 之基本架構與原理

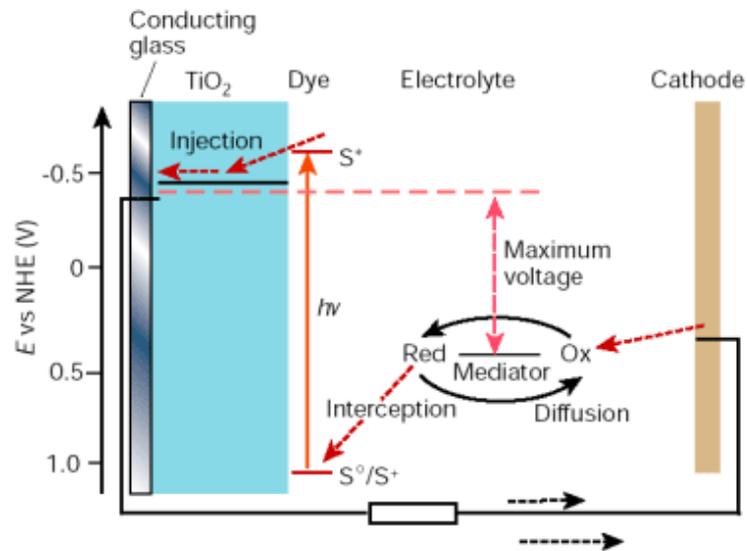
染料敏化太陽能電池為光化學電池一種，由吸附於奈米薄膜上之染料受光激發產生化學反應，因而產生光電流。電池的基本結構為半導體端的工作電極(陽極)與對應之電極(陰極)，並在兩電極間注入電解質溶液。陽極為在導電玻璃上生成膜厚約 10 μm 之多孔性二氧化鈦，粒徑一般在 10~30 nm，最後使感光性染料附著上去即可。陰極主要包含白金電極與導電玻璃，電解質一般使用含碘離子之水溶液。

電池工作原理主要分為四個部份：

1. 敏化染料分子吸收太陽光形成激發態，此激發態分子將放出電子進入二氧化鈦的傳導帶(conduction band)且可以自由移動。
2. 導入電子由二氧化鈦薄膜移至導電玻璃之導電層並流往外電路。
3. 氧化狀態下之染料分子從還原狀態下之電解質中，獲得電子並恢復為原本狀態，而電解質則變為氧化狀態。

4. 氧化狀態的電解質從陰極獲得電子並還原。

由以上四個階段電池可形成一個循環。



資料來源: [Grätzel M., 2001]

在整個迴路中，有三個路徑會降低染料敏化太陽能電池的整體效率，

1. 暗電流(Dark Current)的影響，二氧化鈦接受染料激發態的電子後，電子往反方向於電解質注入，即在電解質內發生電子電洞對的再結合，除了能量的損失外，此所產生的反方向電流會降低光電流值，也會對整體效率造成影響。
2. 注入二氧化鈦的電子與表面材料基態之電洞表面發生再結合效應，同樣會造成能量損失以及對整體電子的迴路不利。
3. 染料自身的電子電洞對的再結合，也會釋放熱能。

1.5.2 光伏參數介紹

太陽能電池電性量測，主要為使用模擬太陽光(AM1.5)照射下量測 I-V 曲線。

一個標準太陽能電池 I-V 曲線圖將包含四個重要參數如下：

1. 開路電壓 (V_{oc}): 當太陽能電池負載無限大, 即外部電路斷路時之輸出電壓 ($I=0$)。
2. 短路電流 (I_{sc}): 太陽能電池負載為零的狀態下, 也就是外部電路短路時的輸出電流($V=0$)。
3. 填充因子 (FF): 定義為 $FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\%$
4. 光電轉換效率 (efficiency, η): 定義為太陽能電池的最大輸出功率(P_{max})與入射光功率(P_{in})的比值, $\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$ 。

1.6 文獻回顧

使用火燄沉積法生成二氧化鈦早期皆是使用 $TiCl_4$ 做為前驅物[Pratsinis, S. E. and Spicers, P. T., 1998]。然而, 因此 $TiCl_4$ 經氧化分解會產生 Cl_2 , 故現今已使用 TTIP 取代 $TiCl_4$ 。

火燄燃燒器可分為預混式(premixed)與擴散式(diffusion), 兩者差異在於氣體提供方式不同, 預混式為將燃料與氧化劑混合均勻後在經同一管線輸出, 擴散式為燃料與氧化劑不同管線, 直至管線出口再藉由氣體擴散作用混合。預混式有氣體混合均勻之優點, 但易爆燃之缺點, 擴散式則相對安全, 但氣體混合較不均勻。兩種燃燒器皆有學者應用於生產二氧化鈦, 以下將分別介紹。

擴散式火燄:

在文獻[Wegner, K. et al, 2002]中, 學者使用甲烷為燃料的擴散式火燄燃燒器, 以氬氣為載流氣體導入四異丙氧基鈦(TTIP)為前驅物生成二氧化鈦, 並且設計一個 Quenching nozzle 用來控制粒子的生成時間。藉由控制燃燒器與 nozzle 的距離改變二氧化鈦的粒徑在 6 - 26 nm 之間。在文獻[Akurati, K. K. et al, 2007]中, 使用甲烷/

氧氣/氫氣的擴散式火燄燃燒器生成二氧化鈦粉末，並得到以此法製造之粉末擁有比市售之二氧化鈦粉末 Degussa P25 更高的表面積，所以在光觸媒應用中有更好的表現。

預混式火燄：

在文獻[Zhao, Bin et al, 2005]中，學者使用乙烯/氧氣/氫氣的預混式平板火燄燃燒器，控制前驅物 TTIP 濃度可生成粒徑在 3-6 nm 範圍，且 anatase 晶相比例高的二氧化鈦。文獻[Tolmachoff, E.D. et al, 2009]中，一樣使用乙烯/氧氣/氫氣的預混式平板火燄燃燒器，進而提出使用旋轉盤收集二氧化鈦的方法可使得薄膜具有 90% 以上的孔隙率(Porosity)，且使用這個方法能使得粒徑的控制更有可調性，也能縮小粒徑分佈。在文獻[Memarzadeh, Saro et al, 2011]中，使用前述 FSRs 方式(flame stabilized on a rotating surface)生成高孔隙率的二氧化鈦薄膜，並且提出火燄當量比(flame equivalence ratio)對於粒子的晶相有顯著的影響的結論，Anatase 相的二氧化鈦在 Fuel-lean flame 較容易形成，反之 Rutile 相的二氧化鈦在 Fuel-rich flame 形成較多。在文獻[Yang, Hsiung An et al, 2010]中，以甲烷為燃料的預混式火燄，生成二氧化鈦薄膜，並研究氧化劑 O₂/N₂ 的比例對薄膜結晶相的影響，得到當火燄當量比不變時，提高氧氣比例可以使薄膜 Anatase 結晶相提高至 97% 的結果。

最後，染料敏化太陽能電池(DSSC)最早由 M. Gratzel 以 Sol-gel 方式製造二氧化鈦且其電池效率 10% 具有指標性意義[Gratzel, M., 2001]。因此有學者嘗試使用火燄沉積法製造擁有更高比表面積之二氧化鈦粉末希望能提高電池效率。在文獻 [Lin, Hun chang, 2008]中，以火燄沉積法生成二氧化鈦並以茜素黃(Alizarin Yellow)與葉綠素(Chlorophyllin)做為染料制作 DSSC，得到以茜素黃為染料其光電效率 0.0695% 高於葉綠素為染料之 0.0161%。在文獻[Chen, Y.J. et al, 2010]中，使用平板式火燄生成二氧化鈦粉末且以 N3 為染料制作 DSSC，並研究退火時間由 30 分鐘至 6 小時，使 DSSC 的效率從

0.5% 提升至 4.2%。在文獻[Wang, Hai et al, 2009]中，以前述 FSRS 方式生產平均粒徑 8nm 之二氧化鈦粉末經過 30 分鐘 450 ° C 之退火後，浸泡 N719 (Solaronix) 染料再封裝成 DSSC 電池，最後得到最大電池效率為 9.2% 之結果。

1.7 研究目的

本實驗主要分為三個部份，首先為火燄部份，設置一個平板火燄燃燒器並且探討其特性，包含量測不同火燄當量比之下之火燄溫度、改變通入之氮氣如何影響火燄位置、探討添加前驅物四異丙氧基鈦 (titanium tetraisopropoxide, TTIP) 後火燄將如何改變。

其次，為二氧化鈦沉積部份，以四異丙氧基鈦 (TTIP) 為前驅物取代傳統四氯化鈦 (具毒性)，以注射幫浦注入燃燒器內氣化，經由火燄的能量將前驅物分解生成二氧化鈦奈米微粒並在旋轉圓盤上沉積形成薄膜。再改變火燄當量比、轉盤轉速、火燄位置、前驅物濃度等參數，並以 X 光繞射儀 (XRD)、場發射電子顯微鏡 (SEM)，穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析樣本的晶相與表面形貌，得知對二氧化鈦晶相比例與粒徑的變化。

最後，製作敏料染化太陽能電池 (DSSC)，以本實驗的製程在 ITO 導電玻璃上沉積二氧化鈦薄膜，以此樣本做為電池的陽極進行封裝，並量測電池的 I-V curve 且計算電池效率。

第二章 實驗研究方法

2.1 實驗設施介紹

實驗設施主要包括: 前驅物 TTIP、燃燒器本體、旋轉平台等, 以下分別介紹。

2.1.1 前驅物 TTIP

實驗所使用含有鈦的前驅物為四異丙氧基鈦(TTIP, titanium isopropoxide, $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$, 97%, Aldrich), 熔點約 18°C (表 1-2), 一般室溫下為液態。TTIP 極易與水氣反應形成二氧化鈦, 故實驗以注射針筒從藥瓶中抽取後, 立即置放於注射幫浦上進行實驗, 且實驗過程必須確保燃料、氧化劑亦為乾燥條件, 所以使用氣體鋼瓶為供應源, 而不使用空氣做為氧化劑。實驗中是直接將液態 TTIP 注入燃燒器內, 所以必須對燃燒器本身加熱保溫至 170°C 以上確保 TTIP 能完全轉化成氣態進行反應。

2.1.2 燃燒器介紹

本實驗用的燃燒器為 Mache-Hebra Burner[Mache, H. et al, 1941], 材料為黃銅(圖 2-1)。底部為燃料與 TTIP 混合室, 燃燒器中間內部放置直徑 3mm 鋼珠約七公分高用於整流。頂端有長 42mm 的漸縮管路將內徑由 21mm 縮小至 6mm, 如此設計亦可使徑向流速均勻。燃燒器出口設計 1.5mm 間隙, 並通入氮氣做為保護氣體, 用於將燃料與火燄跟周遭空氣隔絕。

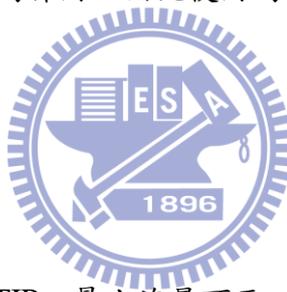
本實驗不使用本生式火燄, 而採用預混式平板火燄, 其原因為平板式火燄溫度在同一平面上較為平均, 對於二氧化鈦沉積來說, 可以得到較為平整之薄膜。

在設計平板火燄的構造上，我們不使用文獻上一般的 porous burner [Hartung, G et al, 2006], 此種燃燒器雖然在量測火燄速度上有很好的表現，但用於鍍膜上卻會有生成粉末堵塞住燃燒器出口的情形發生。

2.1.3 旋轉平台介紹

旋轉平台包含直徑 12 吋厚 5mm 的鈦盤，如圖 2-2，在距離圓心 29.5cm 處，裁切出三個 20 x 10 mm 深 4.5mm 凹槽，做為鍍膜基材的放置處。鈦盤安裝於一伺服馬達(Delta, ECMA-C30807ES)，轉速可達 600RPM。旋轉平台主要有三個功用，其一可用來放置鍍膜基材，其二為提供一停滯面使火燄穩定於鈦盤與燃燒器之間，其三為平台不斷旋轉會有冷卻鈦盤的作用，因此使用的基材種類可以不受高溫的限制。

2.1.4 其他設備



參照圖 2-3 上對應編號：

1. 微量注射幫浦: 用來注入 TTIP，最小流量可至 $\mu\text{L/h}$ 。
2. 加熱平台: 放置於燃燒器底部用以加熱至 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 使注入 TTIP 能完全氣化。
3. 加熱帶: 纏繞於燃燒器中段用來保持溫度，避免氣化的 TTIP 凝結於爐體。
4. 流量計: 實驗全部使用浮子式流量計，包含乙烯(0~1LPM)、氧氣(0~5 LPM)、氮氣(0~20LPM，0~5LPM)。

2.2 實驗原理

參照圖 2-4，實驗以乙烯/氧氣/氮氣獨立通入燃燒器底部與氣化後的 TTIP 混合，離處形成平坦火燄。氣化後的 TTIP 被燃料帶到火燄後，因為高熱使得原本的鍵結斷裂，斷鍵後的鈦原子再氧化成核為二氧化鈦。這些生成的顆粒會因為氣體本身的

流速與熱泳效應(thermophoresis)作用下沉積於距離燃燒器高度 14 mm 的旋轉平台上。不斷旋轉的平台將限制住二氧化鈦的粉末生長時間。

2.3 參數定義

實驗使用之燃料為乙烯與氧氣-氮氣(作為稀釋氣體)，主要燃燒反應式為 $C_2H_4 + 3O_2 + N_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + N_2$ 。

一般定義火燄當量比(equivalence ratio)為

$$\Phi = \frac{\text{fuel to oxidizer ratio}}{(\text{fuel to oxidizer ratio})_{st}} = \frac{n_{fuel}/n_{oz}}{(n_{fuel}/n_{oz})_{st}} \quad (\text{式 2-1})$$

，n 代表莫耳數，st 代表 stoichiometric conditions。

$\Phi > 1.0$ 為 fuel-rich condition， $\Phi < 1.0$ 為 fuel-lean condition， $\Phi = 1.0$ 為 stoichiometric condition。

由於如果燃料只使用純氧氣而不加以稀釋，會使燃燒反應過於劇烈產生爆燃，無法形成穩定火燄。

2.4 實驗條件

實驗變數為火燄當量比 Φ 、轉盤轉速 F、TTIP 濃度、火燄位置 δl 。採用條件如下所列：

火燄當量比 Φ : 1.0、0.8、0.6、0.45。

轉盤轉速 F: 50、100、200、300 RPM。

TTIP 濃度: 1870、1406、919、442 ppm。

火燄高度 δl : 1、4、9、11 mm。

其餘固定參數如下：

燃燒器加熱溫度 $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

用於屏蔽空氣而通入之環流氮氣(shroud gas)流量 $S = 2\text{ LPM}$ 。

鍍膜時間為 $\tau = 15\text{ min}$ 。

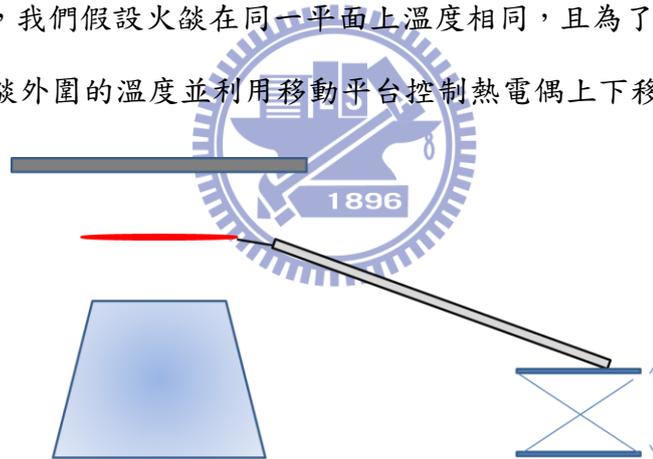
使用基材均為經丙酮清洗乾燥過後之矽晶片 ($20 \times 10\text{ mm}$)。

2.5 火燄特性量測

本實驗包含火燄溫度量測、以及建立火燄位置對應氮氣流量的資料庫。

2.5.1 火燄溫度量測與校正

為了簡化實驗，我們假設火燄在同一平面上溫度相同，且為了避免熱電偶干擾流場我們只量測火燄外圍的溫度並利用移動平台控制熱電偶上下移動。如圖所示



使用 $125\mu\text{m}$ 線寬 R-type 熱電偶並使用六甲基二矽胺(Hexamethyldisilazane, HMDSN)為前驅物塗抹於熱電偶表面，待自然風乾後將會形成 SiO_x 氧化層，以減少溫度量測時的氧化作用導致溫度量測值變高及熱電偶的損壞。使用熱電偶直接量測溫度會因熱輻射影響，使得測量值低於實際值，因此必須進行修正[Bahlawane, N. et al, 2007]。

先計算流體經過熱電偶尖端球狀部份的無因次參數，

$$Re = \frac{\rho V D}{\mu} \quad (\text{式 2-2})$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (\text{式 2-3})$$

$$Nu = 0.2 + (0.4Re^{0.5} + 0.06Re^{0.667}) Pr^{0.4}, \text{ if } Re < 76000 \quad (\text{式 2-4})$$

ρ 為流體密度， V 為流速， D 為燃燒器出口直徑， μ 為流體黏度， ν 為運動黏滯係數 (kinematic viscosity)， α 為熱擴散係數 (thermal diffusivity)。

真實火燄溫度為

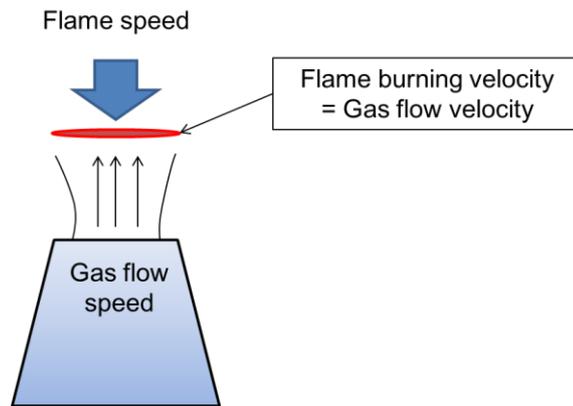
$$h = \frac{KNu}{d} \quad (\text{式 2-5})$$

$$T_{flame} = T_{thermocouple} + \frac{\varepsilon\sigma}{h} (T_{thermocouple}^4 - T_{surrounding}^4) \quad (\text{式 2-6})$$

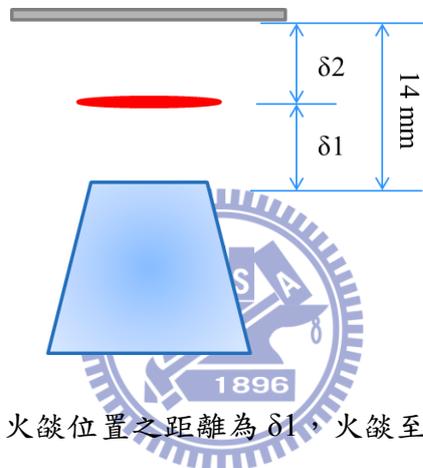
$T_{surrounding}$ 為環境溫度， $T_{thermocouple}$ 為熱電偶量之溫度， ε 為熱電偶的放射度 (emissivity)， σ 為 Stefan-Boltzman constant， h 為對流熱傳係數， K 為熱電偶熱傳導係數， d 為熱電偶直徑。

2.5.2 火燄位置量測

在實驗中我們發現火燄位置會因為燃料的流量大小而改變。原因為火燄停留位置為火燄燃燒速度等於燃料流速之處，且燃料流速從燃燒器出口為最大，離出口越遠速度會越慢。當我們提高燃料流量，即表示燃燒器出口之流速提高，因此在火燄燃燒速度不變的情況下，火燄停滯的位置會離燃燒器出口更遠。



改變火燄位置之方式為調整氮氣流量，如此做法並不會影響到火燄當量比。



我們定義從燃燒器出口至火燄位置之距離為 δ_1 ，火燄至轉盤距離為 δ_2 。燃燒器至轉盤距離固定不變為 14 mm。量測方式為拍攝火燄照片之後，經放大倍率再換算比例求得火燄距離。

2.6 樣本分析

本實驗使用 SEM 分析樣本表面形貌以及膜厚，XRD 分析樣本結晶相，TEM 檢測粒徑大小及分佈。

2.6.1 場發射電子顯微鏡 (SEM)

實驗使用 HITACHI S-4000 型冷場發射電子顯微鏡來觀察薄膜表面形貌，在進行觀測之前須將 PT 濺鍍在試片增加導電度，提升照片的清晰度。

2.6.2 X 光繞射儀 (XRD)

本實驗所進行 XRD 分析均使用 Bruker D8 Advance 型 X 光繞射儀。參數為 Cu-K α 射線， 2θ 角由 20° 掃瞄至 60° 。再對照 NIST(National Institute standard and technology) 上的 ICSD 資料庫 (Inorganic Crystal Structure Database) ，可以比照出 Anatase ($2\theta=25.1^\circ$)與 Rutile ($2\theta=27.4^\circ$)晶形。圖 2-4 為實驗所使用矽基材的 XRD 訊號圖，可做為研究比對鍍膜之後的 XRD 變化。

利用[Spurr, R. A. et al, 1957]提出之公式，於 XRD 分析的訊號中，經由 Anatase 與 Rutile 晶相主波峰值的相對強度，可算出個別晶相的重量百分比。如下所示：

$$Y_A = \frac{1}{1+1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (\text{式 2-7})$$

Y_A 為 Anatase 相的重量百分比， I_R 為 Rutile 相 XRD 最強波峰強度， I_A 為 Anatase 相 XRD 最強波峰強度。

以 Scherrer Formula 可將 XRD 的訊號圖用來判斷粒徑大小：

$$r = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{式 2-8})$$

r 為平均粒徑， λ 為 X 光(Cu- α)的波長， β 為波峰的半高寬長(FWHM) ， θ 為繞射角。

2.6.3 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

使用機台為 JEOL, JEM-2100F 場發射穿透式電子顯微鏡，試片製作方法為將實驗樣本直接塗抹於 200 mesh 的鍍碳銅網上進行分析。拍攝多張照片後，再經由統計計算機率分佈並以式 2-9 之 Log-Normal 公式所繪曲線比較 [Zhao, B. et al,2007]。

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\log\sigma} e^{-\frac{[\log(\frac{Dp}{\langle Dp \rangle})]^2}{2(\log\sigma)^2}} \quad (\text{式 2-9})$$

σ 為標準差， Dp 為粒子粒徑， $\langle Dp \rangle$ 為平均粒徑。

2.7 DSSC 製備方法

電池封裝皆由交通大學林明璋實驗室吳稚偉學長協助製備，其方法均採用文獻[Hsu, Wen chieh, 2010]中所述，簡單介紹如下：

陽極製作：取 ITO 導電玻璃並使用火燄沉積後，放進高溫爐燒結增加薄膜強度。

染料的配置與吸附：取適量的 Ruthenium 535(N3 dye) 溶於無水乙醇中，配置成濃度 1×10^{-3} M 的染料溶液，製作完成之二氧化鈦薄膜燒結後，待溫度降至 $100 \sim 110$ °C 時，快速將其浸泡在染料溶液中，浸泡 12 小時。氧化鈦電極浸泡在染料溶液中 12 小時後取出，以乙醇反覆沖洗二氧化鈦電極表面數次，於 100 °C 下烘乾即完成工作電極的製備。

電解液之配製：取若干克的 LiI、 I_2 、1-Butyl-3-methylimidazolium

Iodide、4-tert-butylpyridine (TBP) 溶於 5 毫升的碳酸丙烯中，使用超音波震盪機震盪後得到此電解液： $0.1M$ LiI + $0.05M$ I_2 + $0.5M$ TBP + $0.6M$ 1-Butyl-

3-methylimidazolium Iodide in propylene carbonate。

太陽能電池封裝：將二氧化鈦薄膜電極周圍塗佈銀漆線有利於電流傳導，之後裁剪合適大小的熱縮膜，熱縮膜的厚度為 25 微米，能夠讓碘液填充於其中；裁剪好的熱縮膜固定於二氧化鈦薄膜電極周圍，之後將電極加熱使的熱縮膜完全黏在二氧化鈦薄膜電極周圍。二氧化鈦薄膜電極完成後，在熱縮膜的位置注入適量的電解液以鉑電極覆蓋其上將之固定，則完成太陽能電池的封裝。

第三章 結果與討論

3.1 平板火燄

實驗取 $\Phi=1.0$ 、 0.8 、 0.6 、 0.45 四個條件分別做測試並量測其特性，對應之乙烯/氧氣流量如表 3-1 所示。

3.1.1 火燄形貌

圖 3-1 為 $\Phi=1.0$ 、 0.8 、 0.6 、 0.45 四種火燄與轉盤轉速 0 、 100 、 200 、 300 RPM 變化圖。可以看出當 Φ 變小，火燄逐漸變暗且不明亮，發出的光由偏綠轉而藍紫色。顏色的變化主因為氧氣比例增加，燃料中的碳微粒反應較完全，故顏色較偏藍紫色。四種火燄，都因轉速提升對流體造成擾動，會有火鋒向左稍微傾斜的現象。

圖 3-2 為通入 TTIP 後的火燄圖片，四種火燄均由原本藍色轉變為橘紅色，且當 Φ 變小可以觀察到顏色由較亮黃轉為較暗粉紅色。原因可能為 TTIP 與燃料乙烯都會消耗氧氣，因此當通入 TTIP 時氧氣被搶走，使得碳微粒無法反應成二氧化碳，因此燄色較偏黃。

3.1.2 火燄溫度之變化

我們將火燄位置 $\delta 1$ 控制在 10 mm 位置進行溫度量測，圖 3-3、3-4、3-5、3-6 分別為 $\Phi=1.0$ 、 0.8 、 0.6 、 0.45 四種火燄溫度，從圖可知溫度從 9 mm 位置附近開始上升，在 10 mm 左右達到最高溫度並維持穩定，經校正後溫度範圍約在 $1570 \sim 1985^\circ \text{K}$ 之間。火燄區間為 $1.5 \sim 2$ mm 厚，通過此區間之後火燄溫度下降 $200 \sim 300^\circ \text{K}$ ，最高溫度之比較為 $\Phi=1.0 < \Phi=0.45 < \Phi=0.6 < \Phi=0.8$ 。

3.1.3 基材溫度之變化

我們以紅外線測溫槍直接量測放置於轉盤上基材之溫度，結果如圖 3-7。F = 25 RPM 時因轉速低散熱差，基材溫度約在 410~430 ° K 之間，而 F = 400 RPM 時基材溫度約在 320~330 ° K 之間。轉盤最高速與最低速影響基材溫度約 100 度。

3.1.4 火燄位置之變化

在實驗中我們以控制加入之氮氣流量來調整火燄位置，但是在相同的氮氣流量下火燄位置會隨著不同的 TTIP 濃度、轉盤轉速 F 等改變而有不同結果，如圖 3-8 至圖 3-20。在此我們僅以其趨勢具有代表性之圖 3-10 和圖 3-20 說明改變這些參數會如何影響火燄。圖 3-10 所示，我們發現當轉盤轉速由 100 RPM 提高至 300 RPM 時，火燄位置下降 2 mm。原因為轉速提高會造成氣體擾動將火鋒推往上游方向，且這現象在火燄位置控制較低的情況會越明顯，仔細觀察可以發現當火燄位置在 11 ~ 12 mm 時，轉速變化的產生影響已經減少。

如圖 3-20 所示，可見當 TTIP 濃度由 919 ppm 提高至 1870 ppm 時火燄位置上升 2 mm，推測原因為當 TTIP 濃度上升，即燃燒反應之反應物濃度提高，所以放出熱量也多因此火燄溫度上升。我們知道流速會因加熱而變快，因此當氣體流速變快而火燄燃燒速度不變之情況下，火燄位置應該會上升。

3.2 生成二氧化鈦薄膜

在這節我們先討論儀器分析之整體結果，再分別討論不同實驗條件會對生成二氧化鈦有何影響。

3.2.1 使用 SEM 分析產物表面形貌及膜厚

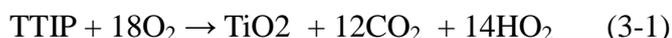
我們以火燄當量比 $\Phi = 0.45$ 、TTIP 濃度 1870 ppm、火燄位置 $\delta l = 9$ mm 之相同條件下，比較改變轉速會對產物本身形貌有何差異。圖 3-21、圖 3-22 分別為 $F=300$ RPM、 50 RPM 時之高倍率 SEM 圖，兩者相比可以發現 50 RPM 粒子聚集的較為集中，原因為轉速低時基材溫度較高，分子有較多的能量移動，所以聚合現象(agglomerations)較明顯。同理，圖 3-23 與 3-24 為 $F=300$ 、 50 RPM 之低倍率 SEM 圖，我們可以巨觀的看到分子聚合成一團團集合，且表面高低落差較大，也是因為熱效應影響的緣故。圖 3-25 至圖 3-28 為 $F=300$ 、 200 、 100 、 50 RPM 之 SEM 側視圖，可以發現 $F=300$ RPM 時膜厚較薄約在 $10\mu\text{m}$ ，但 $F=200$ 、 100 、 50 RPM 時的膜厚接近 $30\mu\text{m}$ 。在我們的多次測試橫， $F=300$ RPM 時二氧化鈦確實不太容易附著在基材上，原因可能在於轉速過快產生的風壓使得在移動中粒子損失過多。

最後，我們以圖 3-29 與 3-30 探討樣本經過高溫爐 450°C 下，三十分鐘的退火處理之後會有何變化。與圖 3-25 與 3-28 比較，發現兩者的膜厚都縮小約 $1\mu\text{m}$ ，且圖 3-30 中可以觀察出退火後會形成類似塊狀的聚合，且有的部份會出現缺陷，這些缺陷會影響到 DSSC 中電子傳遞導致效率降低，所以後續研究中退火條件將是重要的一個課題。

3.2.2 使用 TEM 分析粒子形貌

本實驗以 TEM 拍攝較少量的二氧化鈦粉末，因此相較於 SEM 拍攝大量的組織，我們可以更細微的觀察到一個 primary particle 的形貌與實際粒徑。圖 3-31 至圖 3-34 為 $\Phi=1.0$ 條件下生成粒子之圖片，清楚發現粒子的外圍包覆一層非結晶相的物質。而圖 3-35 至圖 3-38 為 $\Phi=0.45$ 條件下生成粒子，我們卻無法觀察到粒子外圍包覆物

質的現象。原因在於當粒子成長條件處於富氧狀態時($\Phi=0.45$)化學反應式為式(3-1) [Kim, S.Y. et al.,1999];反之,當處於缺氧狀態時($\Phi=1.0$)化學反應式為式(3-2) [Fictorie, C.P. et al.,1994]。



由式(3-2)我們可知在生成過程中會有碳微粒(Soot)產生,這些物質會沉積在粒子表面形成無晶相的結構。

圖 3-39 為 $\Phi=0.45$ 條件下拍攝的晶格圖片,我們量測 10 條晶格長度約為 3.518 nm,所以平均一條晶格為 0.3518 nm,相當接近 Anatase (101) d-spacing = 0.352 nm,因此斷定確實有該晶相的產生。

我們可以在以上所示之圖內觀察到粒子形狀大多接近球形,且極少數粒子才會出現燒結(sintering)的現象。



3.2.3 火燄當量比 Φ 對產物之影響

圖 3-40 至圖 3-43 為以 $\Phi = 1.0$ 、0.8、0.6、0.45 為實驗變數,固定 TTIP 濃度為 1870 ppm、火燄高度 $\delta l = 9$ mm 之 XRD 訊號圖。我們比較在同轉速低於 100 RPM 時, $\Phi = 1.0$ 、0.8 會出現 Rutile 晶相,然而 $\Phi = 0.6$ 、0.45 卻只有 Anatase 相存在。表 3-2 為利用式 2-7 計算求得 Anatase 相比列表,由表中可以看出轉速維持在 100 RPM 下,Anatase 比例從 $\Phi = 0.45$ 時的 95% 變為 $\Phi = 1.0$ 時的 17%。此實驗結果說明,燃料中氧氣的多寡會影響粒子結晶態。當處於缺氧狀態下,較容易形成 Rutile 結構,富氧的情況則反之會形成 Anatase,此實驗結果與文獻 [Memarzadeh, Saro et al, 2011] 相同。表 3-3 為利用式 2-8 計算求得 XRD crystal size 表,觀察此表我們並不能找到一個趨勢表示火燄當量比會影響粒徑。

3.2.4 轉盤轉速 F 對產物之影響

在上一節我們說明了火燄當量比如何 Φ 影響產物晶相，在此我們描述另一個影響晶相之重要因素，即基材溫度之影響。以圖 3-41 為例，轉速 $F=300$ RPM 時，產物晶相只存在 Anatase 相。然而，當轉速變小，我們可以觀察到 Rutile 相逐漸產生且比例提高。這現象可能是轉速降低使得樣品在火燄中加熱的時間變長，於是二氧化鈦晶相會轉變為 Rutile 此一穩定相[Ahmada, Md. Imteyaz et al, 2011]。

接著我們探討轉速對粒徑的影響，圖 3-44、圖 3-45、表 3-4、表 3-5 為分別為 $\Phi=0.45$ 與 $\Phi=1.0$ 的粒徑分佈圖與粒子特性表。由兩表可發現， $\Phi=0.45$ 時轉速幾乎不會影響粒徑大小與分布，然而 $\Phi=1.0$ 時平均粒徑卻會隨著轉速降低而逐漸減小且分布變廣。

我們知道粒徑大小與分布取決於粒子在火燄中的成長時間，而成長時間為火燄至基材距離除以粒子的移動速度。我們使用的鍍膜原理是採用熱泳效應，因此基材與火燄的溫度梯度差會對影響到熱泳速度 V_T 如式(3-3)，

$$V_T = \left(1 - \frac{6\Omega_{avg}^{(1,2)}}{5\Omega_{avg}^{(1,1)}} \right) \frac{\kappa}{NKT} \frac{dT}{dx} \quad (3-3)$$

V_t 越大表示粒子移動速度越快，成長時間越短。在 3.1.3 節中我們知道轉速改變造成基材的溫度變化約在 100 度之間。因此 $dT=100$ ，然而火燄溫度 T 平均為 1600~2000 °K，兩者相差一個數量級。故推測 V_t 受轉速影響不大，因此粒徑大小分布不應該會有太大差異。之所以會產生圖 3-45 之結果，應該是 Rutile 晶相在 $\Phi=1.0$ 條件下會隨著轉速降低所佔的比例逐漸提高導致，表 3-6 為文獻[Memarzadeh, Saro et al, 2011]中提供之晶相與粒徑對照表，表中所示當 Rutile 相為主要結晶相時，粒子的平均粒徑較小。且由圖 3-40 可以發現低轉速時出現的 Rutile 波峰其半高寬長度比

Anatase 較長，故由 Scherrer Formula (式 2-8) 計算後亦可得粒徑較小之結果。故我們推測 Rutile 粒子成長的速率可能會比 Anatase 來的慢，所以在 Rutile 所佔比例提高的情況下，統計出來的平均粒徑會逐漸變小是合理的結果，而且小顆粒子的所佔比例提高將會導致統計上的粒徑分布變廣。

3.2.5 TTIP 濃度對產物之影響

圖 3-46 至圖 3-49 為改變 TTIP 濃度 1870、1406、919、442 ppm，固定 $\Phi = 0.6$ 、 $F = 200$ RPM、 $\delta l = 9$ mm 拍攝之 TEM 圖，而圖 3-50 為在相同條件之下 XRD 訊號圖，圖 3-51 為以 TEM 圖片量測粒徑大小繪製而成粒徑分布圖。將圖 3-50、圖 3-51 資訊利用式 2-7、式 2-8 計算粒徑與晶相比例後整理成表 3-7。由表中可以觀察到當濃度從 1870 降至 442 ppm，TEM 量測粒徑大小由 14.9 nm 降至 10.8 nm，且標準差 1.42 減低至 1.36。因為標準差低於 self-preserving size distribution $\sigma \approx 1.45$ [Lai, F. S. et al, 1972]，所以可以知道粒子成長時的碰撞聚集現象 (Coagulation) 在濃度低時會受到限制。而在高濃度時表示成核分子多，所以分子碰撞機率高，因此在高濃度時得到的粒子較大且較為分散 [Landgrebe, James D. et al, 1990]。Anatase 所佔比例由 96% 降至 83% 變化不大，有可能是由於 XRD 訊號強度隨濃度降低而變弱，使得計算上誤差變高。

3.2.6 火燄位置對產物之影響

圖 3-52 至圖 3-55 為改變火燄高度 $\delta l = 1、4、9、11$ mm，固定 TTIP 濃度為 1870 ppm、 $\Phi = 0.6$ 、 $F = 200$ RPM 拍攝之 TEM，圖 3-56 為在相同條件之下 XRD 訊號圖，圖 3-57 為在 TEM 圖片量測粒徑繪製成粒徑分布圖。表 3-8 為此條件下生成粒子之特性，可知火燄高度並不會對二氧化鈦的晶相造成影響，Anatase 比例大致為 90%

以上。從表中可以觀察到當 δ_1 從 1 mm 提高至 11 mm 時，TEM 量測粒徑從 15.3 nm 縮小至 10.4 nm，而標準差從 1.45 減低至 1.41。火燄位置低表示 TTIP 比較早接觸火燄反應成核，成核後的粒子在高溫區移動的距離較長距離後接觸到基材才冷卻停止成長，因此火燄位置低得到的粒子粒徑較大是因為有較長時間成長[Wegner, K. et al, 2002]。然而標準差卻變化不大是因為火燄位置高低並不會影響成核分子的濃度，所以碰撞機率上不會改變，因此粒徑分布差異不大。

3.3 DSSC 效率討論

圖 3-58 與圖 3-59 為 DSSC 電池量測所得之 I-V 曲線圖，表 3-9 為以火燄沉積法製作 DSSC 的陽極封裝測試後的結果整理。A 為我們目前找到最好結果，效率為 2.8%。然而我們已知製作電池效率要高必要條件為 Anatase 相含量要多、二氧化鈦粒徑小且分佈均勻。因此我們首先嘗試降低火燄當量比 Φ ，在實驗樣本 B、C*、D*、E* 中只有 B 能在將陽極浸泡於染料的過程中存活，其餘三個條件二氧化鈦均在此過程中溶解。我們判斷可能是火燄高度 $\delta_1=9$ mm 過低，生成之粒徑大且散佈廣，分子間的吸引力不夠強所以會溶解於 Dye 中，而 B 因為轉速 $F=100$ RPM，基材溫度較高，所以有類似放置高溫爐退火的效果，因此較無損害，但效率並不高，只有 0.25%。

樣本 F、G，我們採用先前找到 Anatase 含量最高 $\Phi=0.45$ ，且為了使粒徑小且分佈均勻我們降低濃度由原本的 1870 ppm 降低至 919 ppm。比較 F、G 兩者差別於二氧化鈦沉積時間 F 沉積 30 分鐘效率為 0.08%，G 沉積 1 小時效率為 0.117%，增加薄膜厚度對效率有所提升，但理想沉積時間與厚度還有待研究。

比較樣本 G、H，兩者差異為火燄高度。G 火燄位置 δ_1 為 12mm，電池效率 0.117%，H 火燄位置 δ_1 為 10 mm 而電池效率為 0.11%。火燄位置高粒徑小，會增加染料的

吸附面積所以會提升效率，但兩者效率差異不大也可能只是實驗誤差。

比較樣本 H、I，我們延長退火時間至 2 小時，以期增加樣本泡 dye 時的存活率，結果效率從 0.11% 提升至 0.186%，歸因於熱效應使得粒子間距縮小，電子較易傳輸，文獻[Chen, Y.J. et al, 2010]中也發現退火時間延長會改善電池效率。

比較樣本 I、J，為了證實提升火燄高度會提升電池效率，我們將 J 的火燄位置降低至 8 mm，且必須將樣本退火時間延長至兩小時，才能避免樣本溶解於 dye 池中。結果證明的確，I 的效率 0.186% 會高於 J 之效率 0.136%。

由以上初步實驗結果，我們找到幾個改變參數之趨勢能增加電池效率，包含提升火燄高度與增加退火時間。然而即使如此，電池效率依然遠低於 A 之結果，從表 3-2 推測 A 雖然晶相有部份 Rutile 相存在，但是 Rutile 粒徑較小，高比表面積增加了 Dye 的吸附量，且低轉速造成的熱效應使得分子間距縮小使電子傳輸較為容易，在未來的研究中我們應朝生成粒徑小於 10 nm 的 Anatase 相二氧化鈦粒子方向前進，或許能更進一步提升電池效率。



第四章 結論與建議

4.1 結論

在本實驗中我們建立一套使用乙烯/氧氣/氮氣做為燃料的平板式火燄燃燒器，並且探討其火燄形貌、火燄溫度、火燄高度等。以 TTIP 做為前驅物通入燃燒器內，用以合成二氧化鈦粉末並使之沉積於旋轉平台上之基材。

藉由改變一些實驗條件包含火燄當量比、TTIP 濃度、火燄高度、轉盤轉速等，並利用 XRD、SEM、TEM 等分析儀器，研究沉積於矽片上二氧化鈦的晶相、表面形貌與粒徑分布等。在 XRD 的晶相分析中，我們找到最佳的條件為控制火燄當量比在 $\Phi=0.45$ ，所生成之二氧化鈦其 Anatase 相為 92% 以上且最高可達 97%。使用 SEM 分析樣本膜厚，我們得知 15 分鐘的沉積時間約可生成二氧化鈦薄膜 30 μm 。使用 TEM 觀測粒徑，得知生成粒子之平均粒徑約在 12 nm，且最大散布範圍為 5-25 nm。

最後，藉由此系統在 ITO 玻璃上沉積二氧化鈦薄膜，並做為 DSSC 電池之陽極封裝並量測其電性。探討改變火燄沉積法中的實驗參數以及退火條件等，將如何影響 DSSC 電池效率，目前我們得到最佳電池效率為 2.8%。

4.2 建議

對未來研究發展有以下幾點建議：

1. 針對退火溫度與電池之關係做詳細研究。
2. 使用比表面積分析儀(BET)量測樣品表面積。
3. 詳細研究生成之二氧化鈦粉末無晶相部份之成份。
4. 改變染料與基材種類製作電池。
5. 模擬計算二氧化鈦粉末如何在火燄中成長。

參考文獻

1. Akurati, K. K., Vital, A., Fortunato, G., Hany, R., Nueesch, F., and Graule, T., “Flame synthesis of TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity”, *Solid State Sciences* 9 (2007) 247-257.
2. Bahlawane, N., Struckmeier, U., Kasper, T. S., and Oßwald P., ” Noncatalytic thermocouple coatings produced with chemical vapor deposition for flame temperature measurements”, *Review of Scientific Instruments* 78 (2007) 013905.
3. Chen, Y.J., Lo, Y.S., Huang, C.H., Cai, Y.C., and Hsu, M.C., “Anode growth of DSSCs by flat-flame chemical vapor deposition method” , *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 181–186.
4. Fictorie, C.P., Evans, J.F., and Gladfelter, W.L., “Kinetic and mechanistic study of the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films using tetrakis-(isopropoxo)-titanium(IV)” , *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (4) (1994) 1108.
5. Gratzel, M., “Photoelectrochemical cells” , *Nature* 414 (338), 344 (2001).
6. Hartung, G., Hult , J., and Kaminski, C. F. , “ A flat flame burner for the calibration of laser thermometry techniques” , *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006) 2485–2493.
7. Hsu, Wen chieh, ” The effects of indium nitride deposition on B- and P-doped TiO₂ dye-densitized solar cells “, National Chiao-Tung University , Master thesis (2010).
8. Kim, S.Y., Yu, J.H., and Lee J.S., “The characteristics of nanosized TiO₂ powders synthesized by chemical vapor condensation ” , *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 471.
9. Lai, F. S., Friedlander, S. K., Pich, J., and Hidy, G. M., “The self-preserving particle

- size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime“, J. Colloid and Interface Sci. 32 (1972) 395-405.
10. Landgrebe, J.D., and Pratsinis, S.E., ” A discrete-sectional model for particulate production by gas-phase chemical reaction and aerosol coagulation in the free-molecular regime”, J. Colloid And Interface Sci. 139 (1990) 63-86.
 11. Lin, Hun chang, ” Experimental study on the dye-sensitized solar cells using combustion synthesis of TiO₂ nanoparticles” , National Taiwan University , Master thesis (2008).
 12. Mache, H., and A. Hebra. , Sitzungsber. Osterreich. Akad. Wiss. Ila (1941) (150):157
 13. McCormick, John, ”Chemistry of TiO₂ nanoparticles” , University of Delaware , dissertation (2006).
 14. Memarzadeh, Saro, Tolmachoff, Erik D., Phares, Denis J., and Wang, Hai , ” Properties of nanocrystalline TiO₂ synthesized in premixed flames stabilized on a rotating surface” , Proc. Combust. Inst. 33 (2011) 1917-1924.
 15. Pratsinis, Sotiris E. and Spicers, Patrick T., “Competition between gas phase and surface oxidation of TiCl₄ during synthesis of TiO₂ particles “ , Chemical Engineering Sci. 53 (1998) 1861-1868.
 16. Spurr, R. A. and Myers, H., ”Quantitative analysis of anatase- rutile mixtures with an x-ray diffractometer” , Analytical Chemistry 29 (1957) 760-762.
 17. Tolmachoff, E.D., Abid, A.D., Phares, D.J., Campbell, C.S., and Wang, H., “Synthesis of nano-phase TiO₂ crystalline films over premixed stagnation flames” , Proc. Combust. Inst. 32 (2009) 1839–1845.

18. Wang, Hai, Phares, Denis J., and Tolmachoff Erik, "Method for preparing metal oxide crystalline nanoparticle films for dye sensitized solar cell photoanodes ", Patent Application Publication U.S. (2009) No. 0220702 A1.
19. Wegner, K., Stark W.J., and Pratsinis S.E., "Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity ", Mater. Lett.55 (2002) 318–321.
20. Yang, Hsiung An, and Ma, Hsiao-Kang, " Combustion synthesis of titania nanoparticles in a premixed methane flame", J. Alloys and Compounds. 504 (2010) 115-122.
21. Zhao, B., Uchikawa, K., McCormick, J.R., Ni, C., Chen, J.G., and Wang, H., "Ultrafine anatase TiO₂ nanoparticles produced in premixed ethylene stagnation flame at 1 atm" , Proc. Combust. Inst. 30 (2005) 2569–2576.
22. Zhao, B., Uchikawa, K., and Wang, H., "A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy ", Proc. Combust. Inst. 31 (2007) 851-860.
23. 周開平, 陳郁文, "二氧化鈦光觸媒的應用", 科學發展 395 期 (2005) 67-69.

附圖

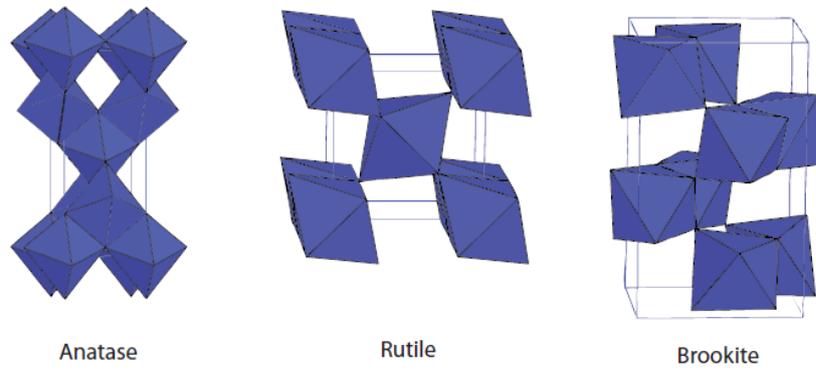


圖 1-1 二氧化鈦晶相結構圖

資料來源: [McCormick, John, 2006]

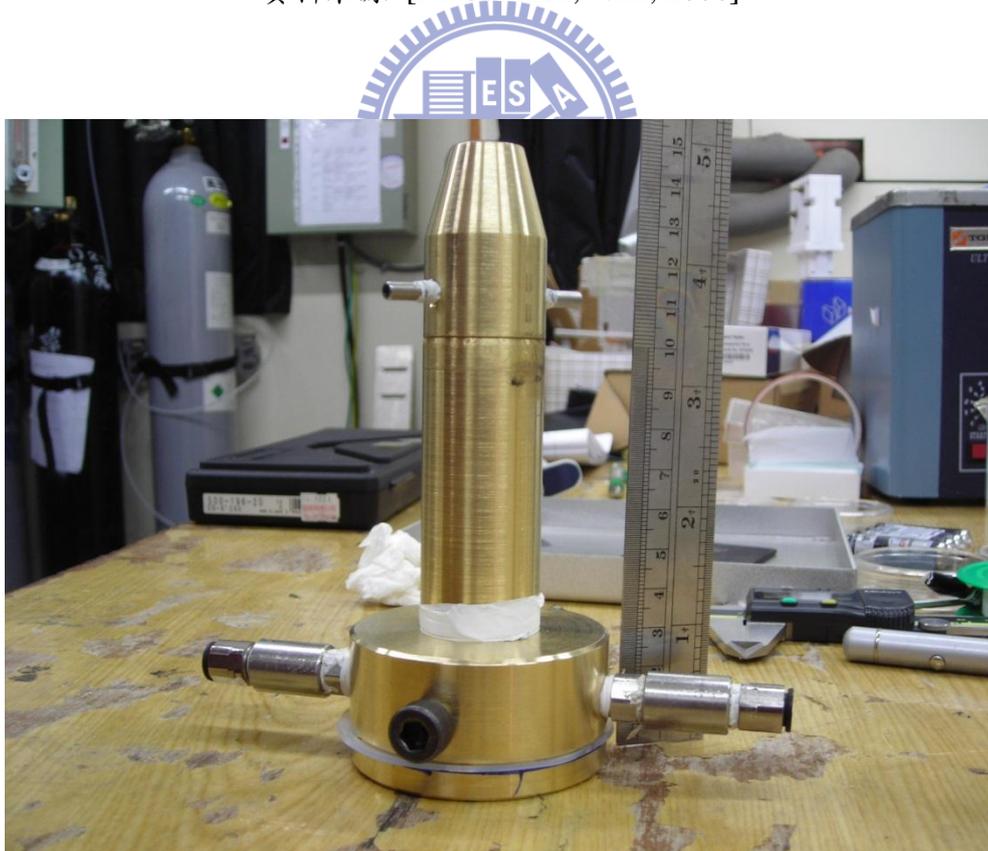


圖 2-1 燃燒器



圖 2-2 自製鈦盤



圖 2-3 實驗設備圖

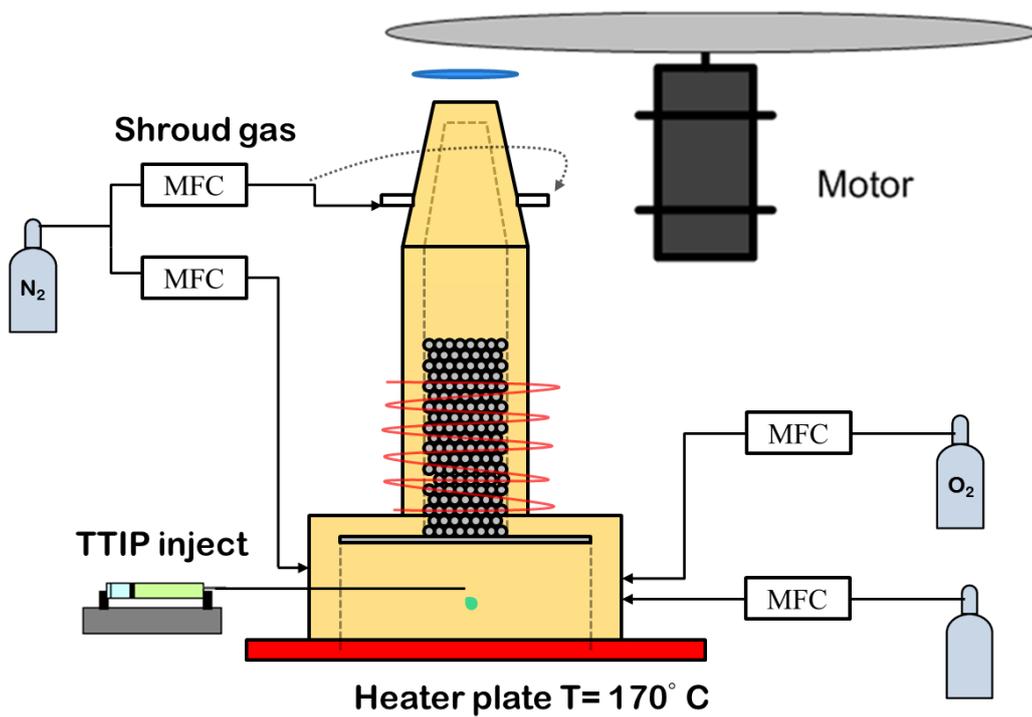


圖 2-4 實驗架構圖

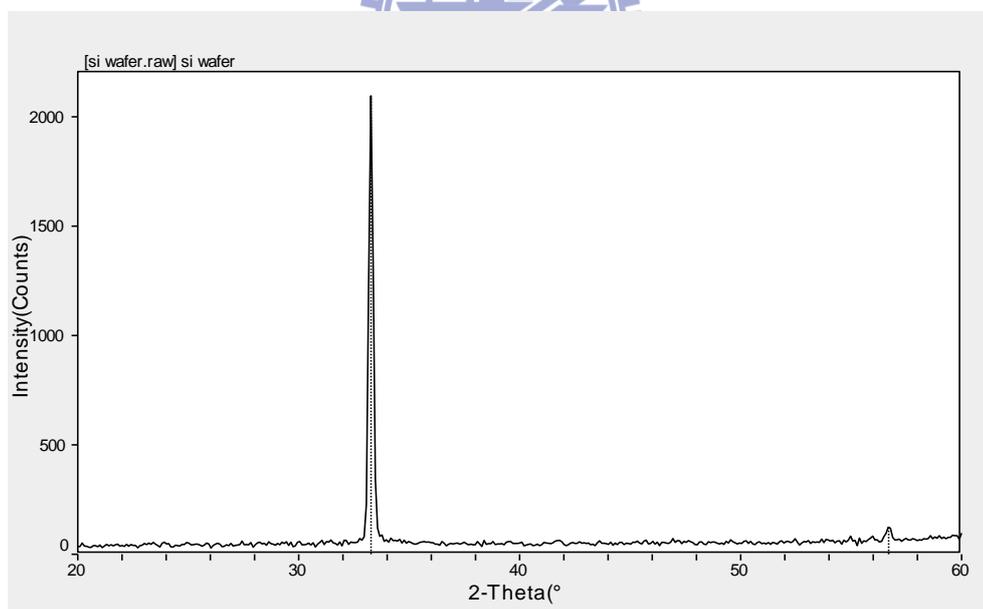


圖 2-5 矽基材 XRD 訊號圖

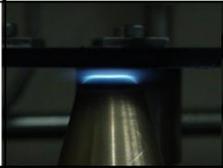
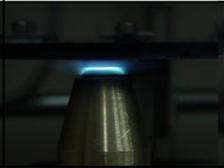
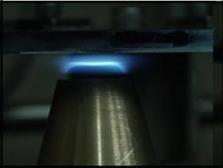
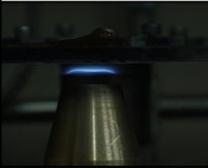
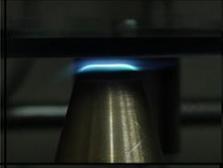
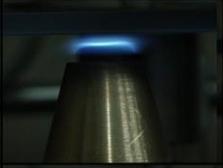
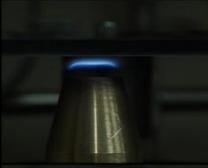
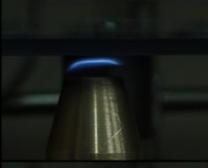
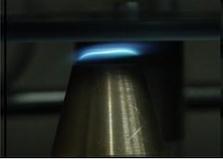
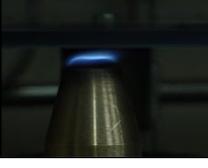
f (RPM) \ Φ	1.0	0.8	0.6	0.45
0				
100				
200				
300				

圖 3-1 未通入 TTIP 火燄形貌圖



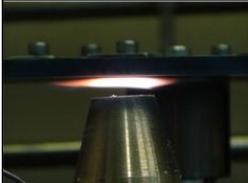
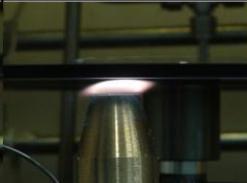
Equivalence ratio Φ			
1.0	0.8	0.6	0.45
			

圖 3-2 通入 TTIP 後火燄形貌

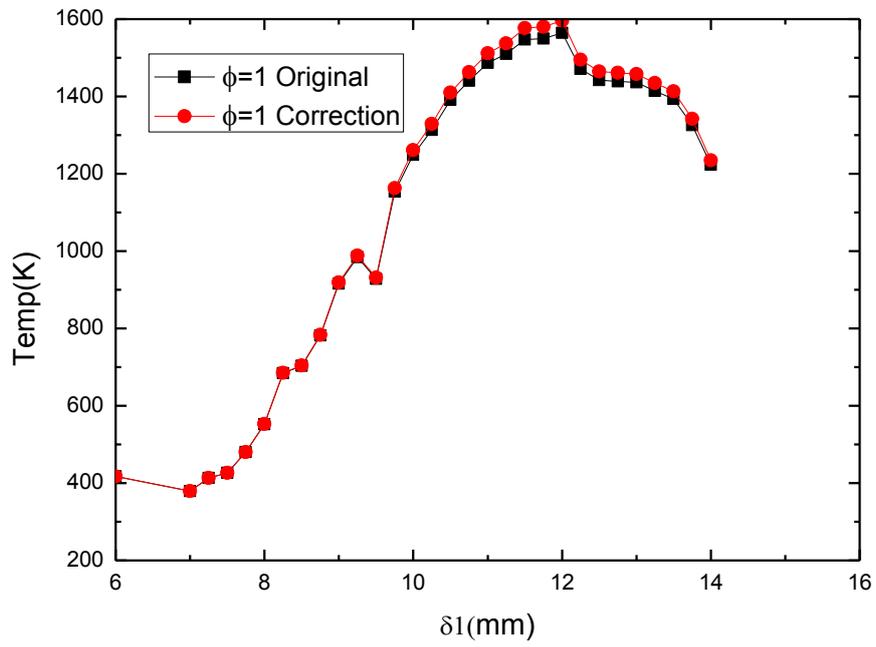


圖 3-3 $\Phi = 1.0$ 之火燄溫度圖

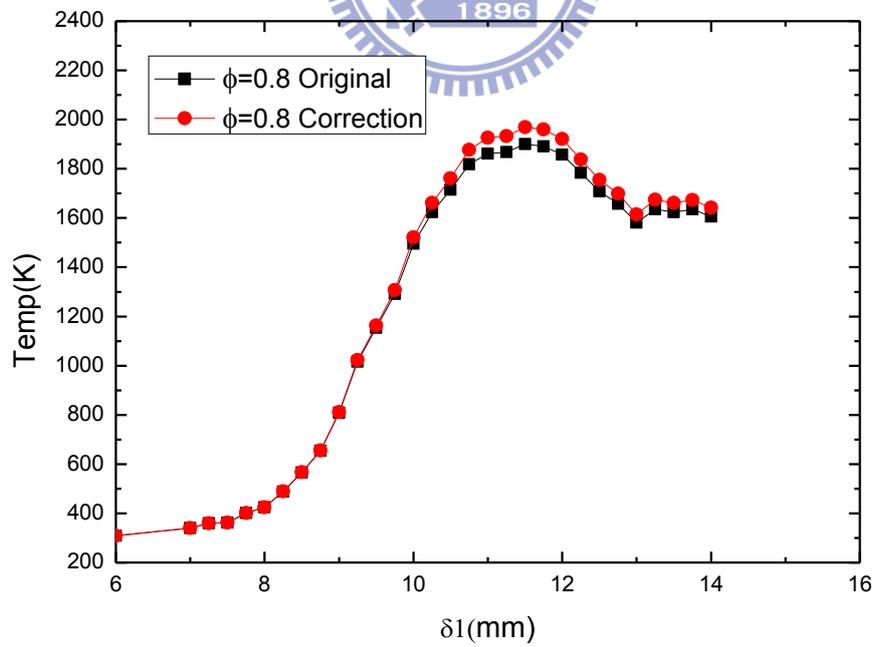


圖 3-4 $\Phi = 0.8$ 之火燄溫度圖

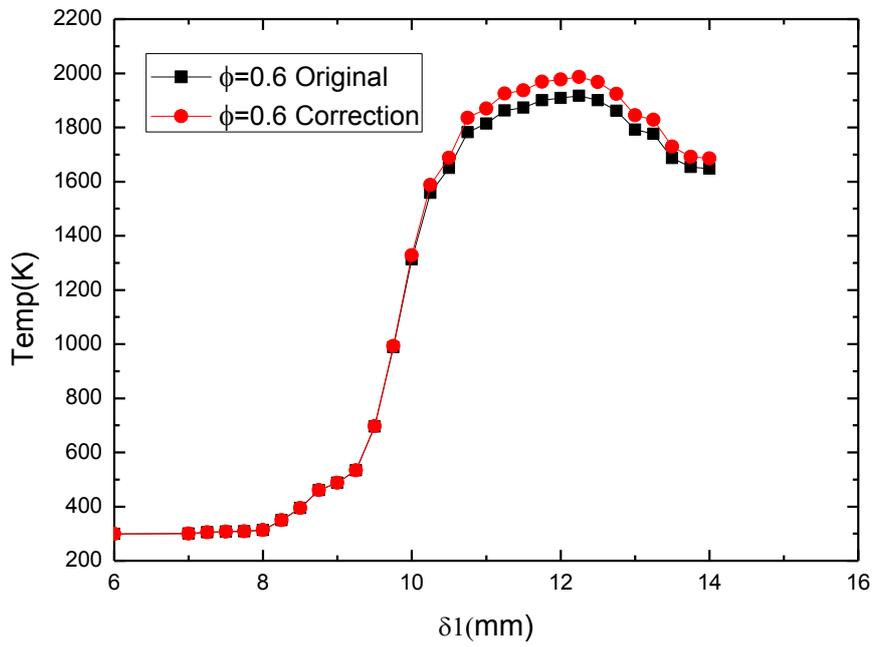


圖 3-5 $\Phi=0.6$ 之火燄溫度圖

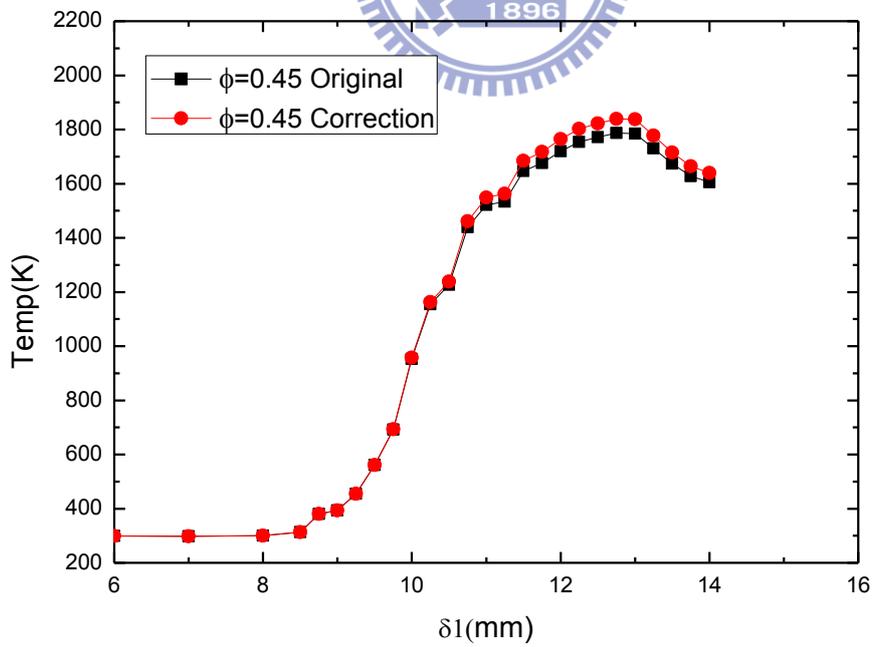


圖 3-6 $\Phi=0.45$ 之火燄溫度圖

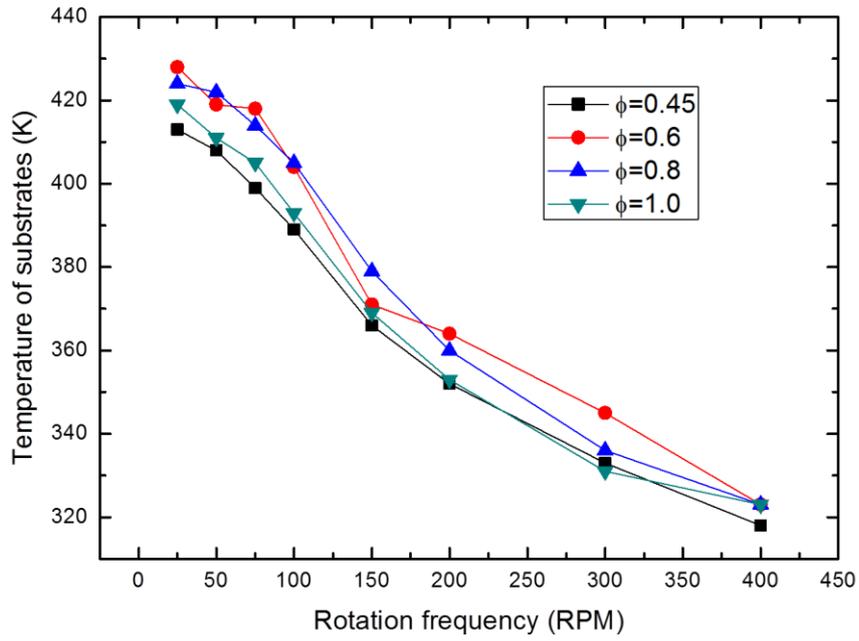


圖 3-7 基材溫度之變化圖

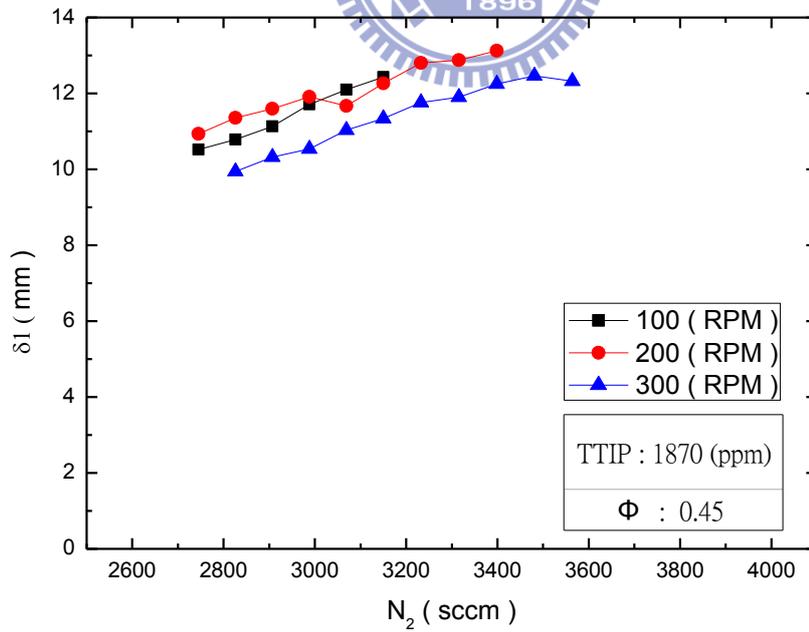


圖 3-8 $\Phi = 0.45$, $[TTIP]=1870$ ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

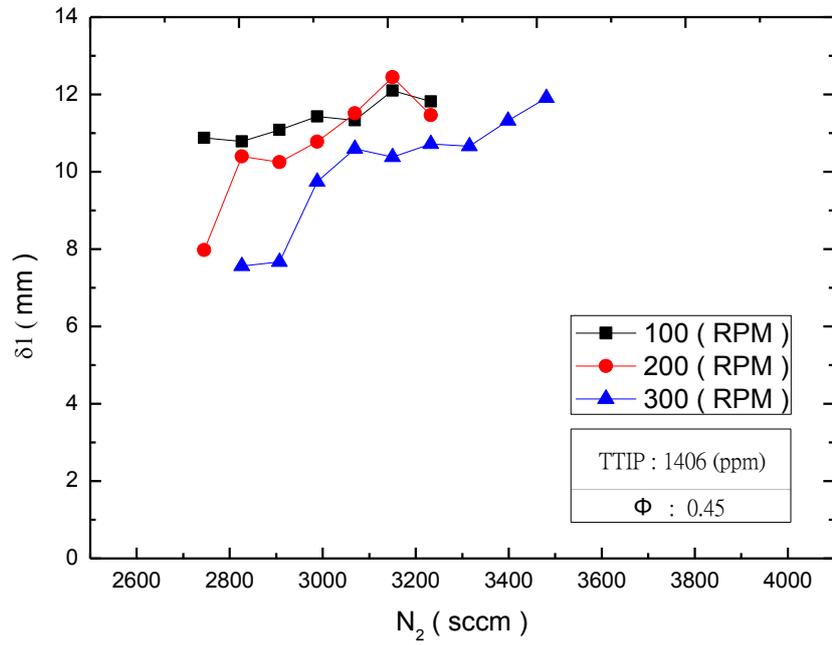


圖 3-9 $\Phi = 0.45$, [TTIP]=1406 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

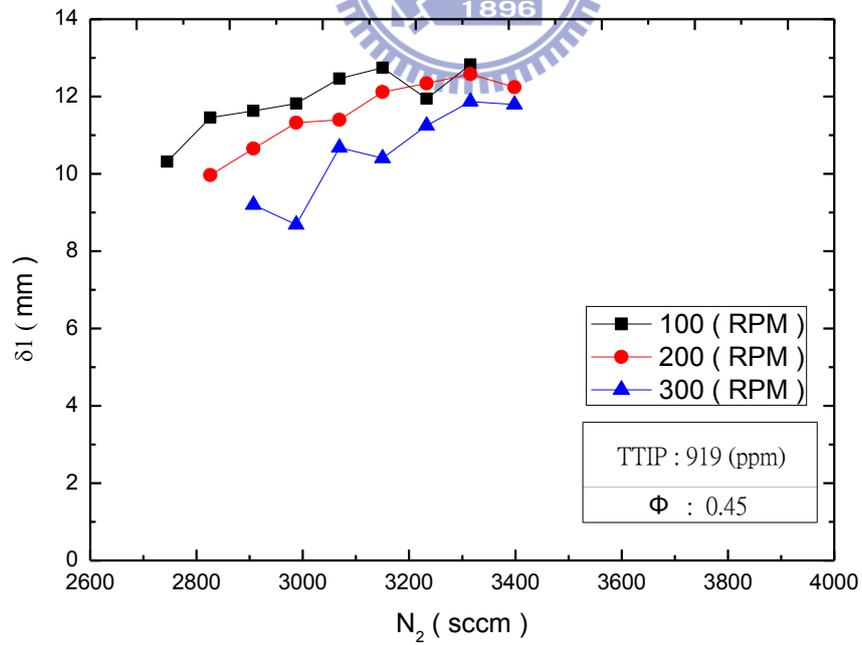


圖 3-10 $\Phi = 0.45$, [TTIP]=919 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

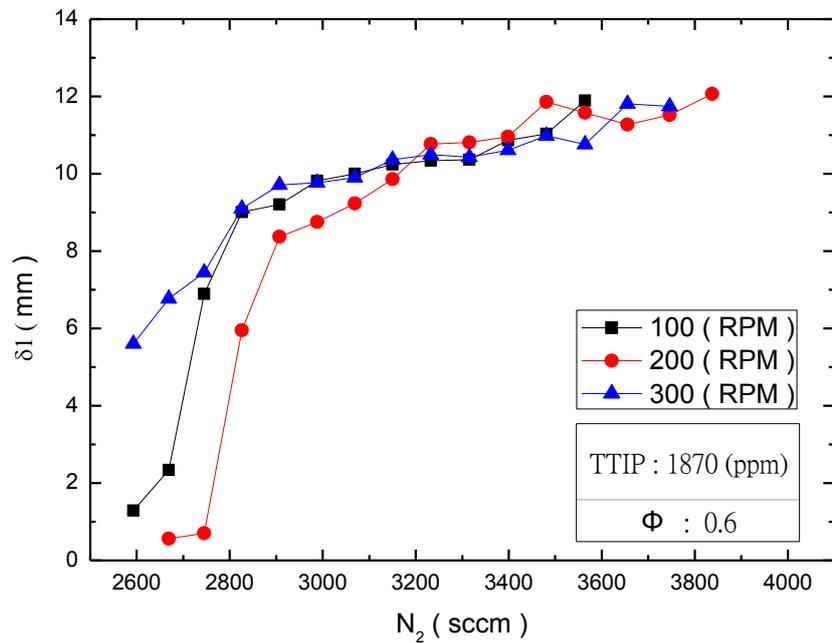


圖 3-11 $\Phi = 0.6$, [TTIP]=1870 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

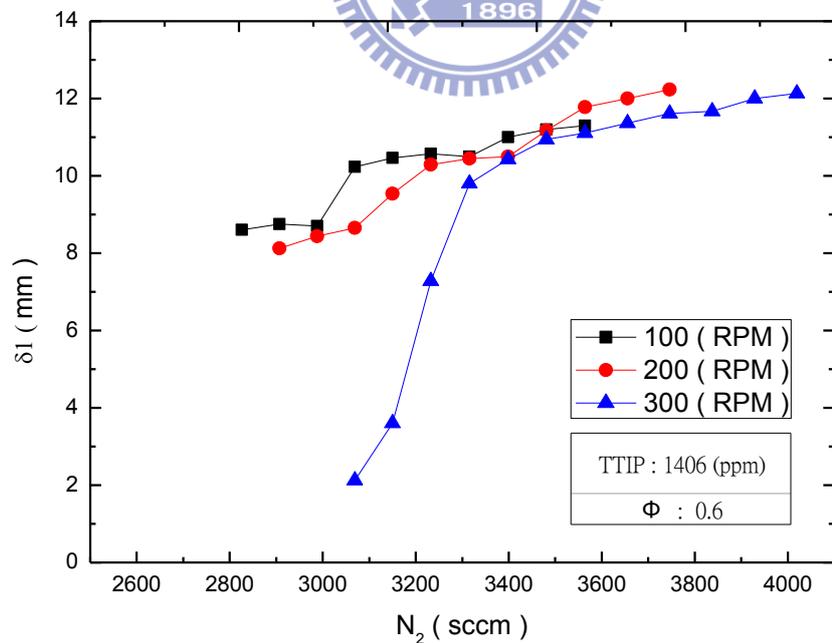


圖 3-12 $\Phi = 0.6$, [TTIP]=1406 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

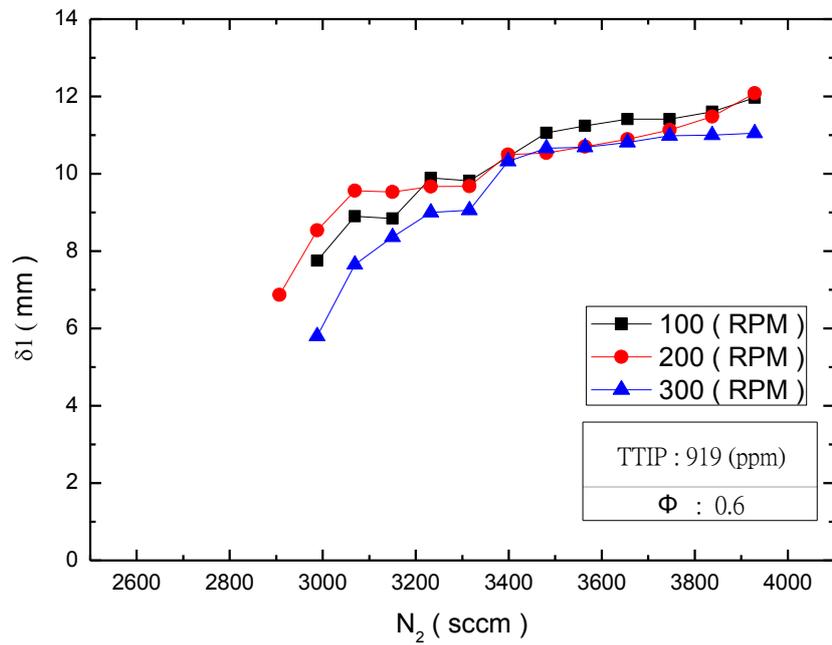


圖 3-13 $\Phi = 0.6$, $[TTIP] = 919$ ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

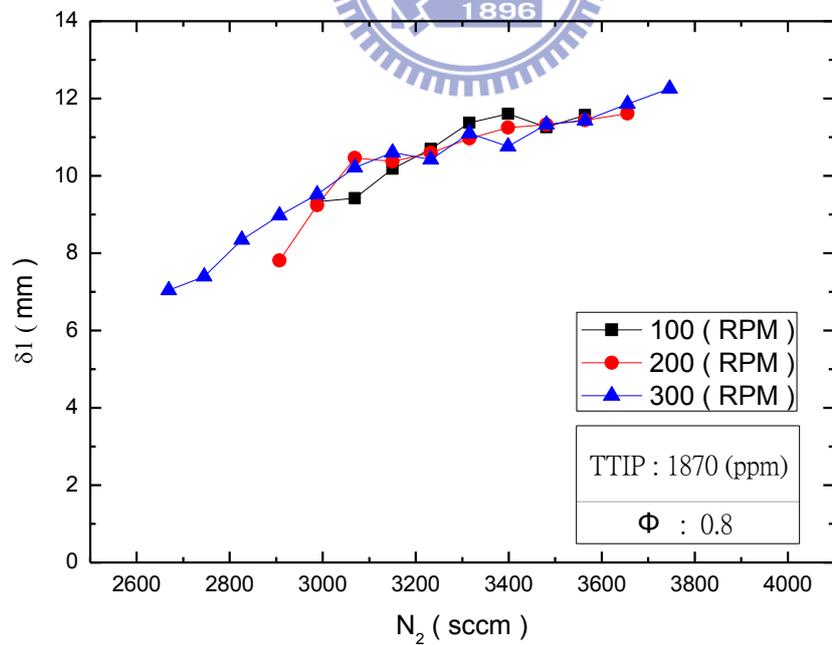


圖 3-14 $\Phi = 0.8$, $[TTIP] = 1870$ ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

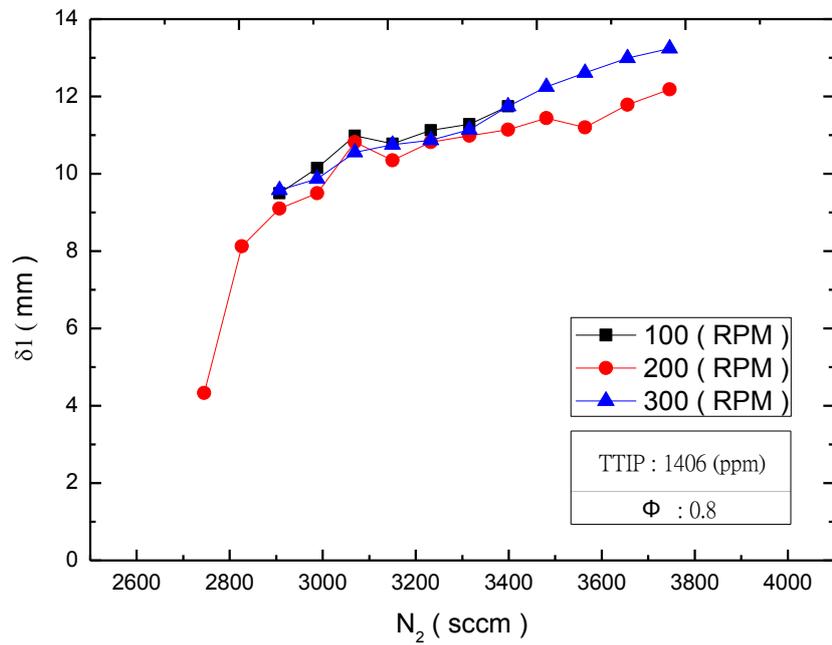


圖 3-15 $\Phi = 0.8$, [TTIP]=1406 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

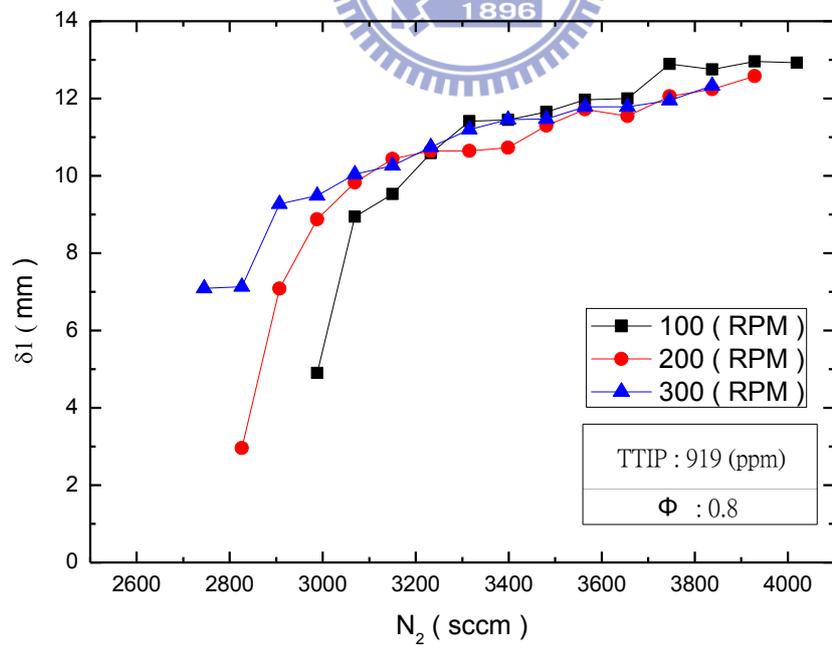


圖 3-16 $\Phi = 0.8$, [TTIP]=919 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

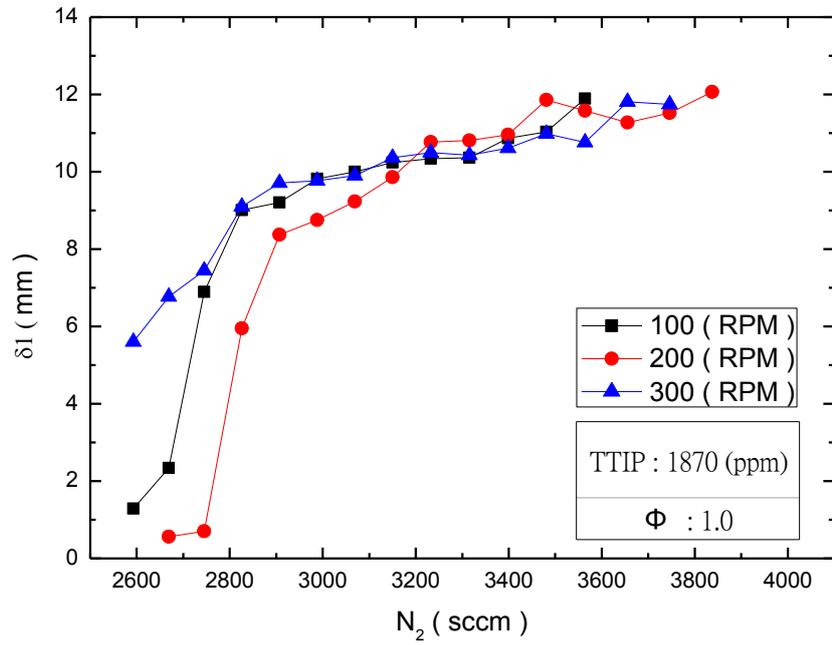


圖 3-17 $\Phi = 1.0$, [TTIP]=1870 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

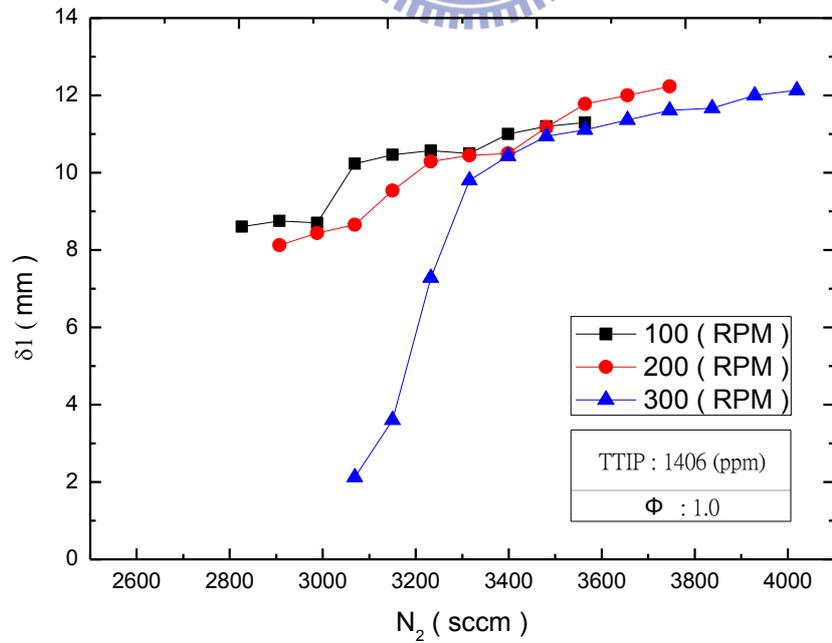


圖 3-18 $\Phi = 1.0$, [TTIP]=1406 ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

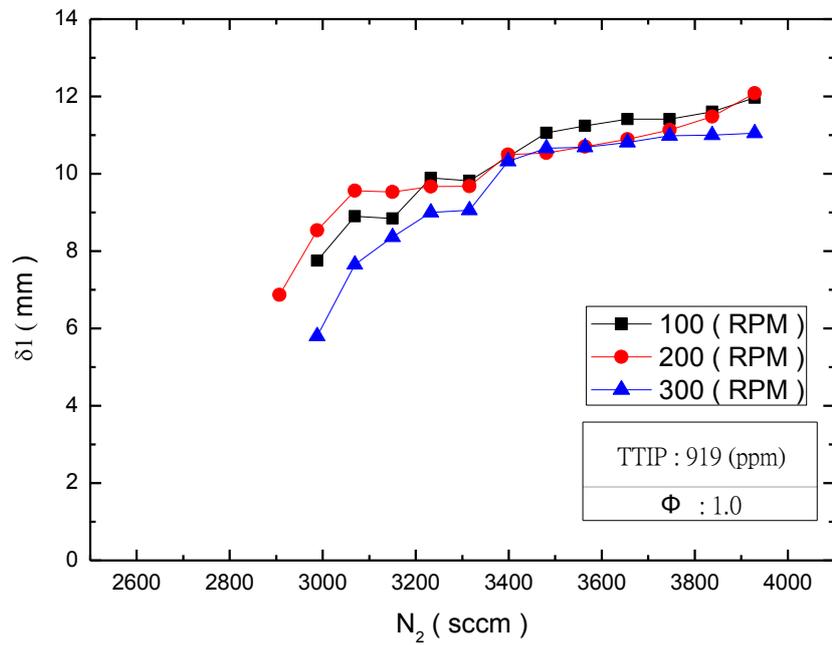


圖 3-19 $\Phi = 1.0$, $[TTIP] = 919$ ppm, 不同轉速下火燄位置變化圖

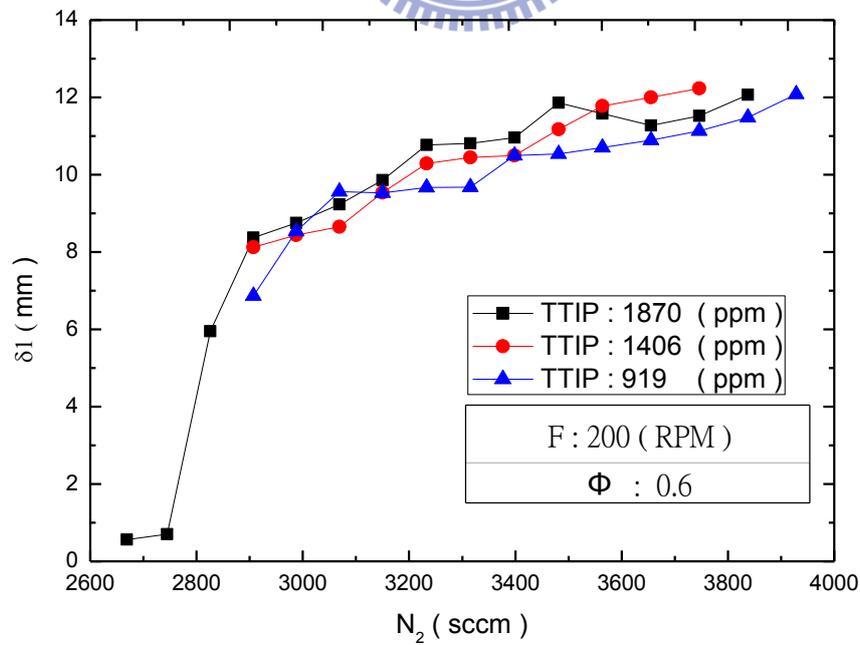


圖 3-20 $\Phi = 0.6$, $F = 200$ RPM 時不同濃度下火燄位置變化

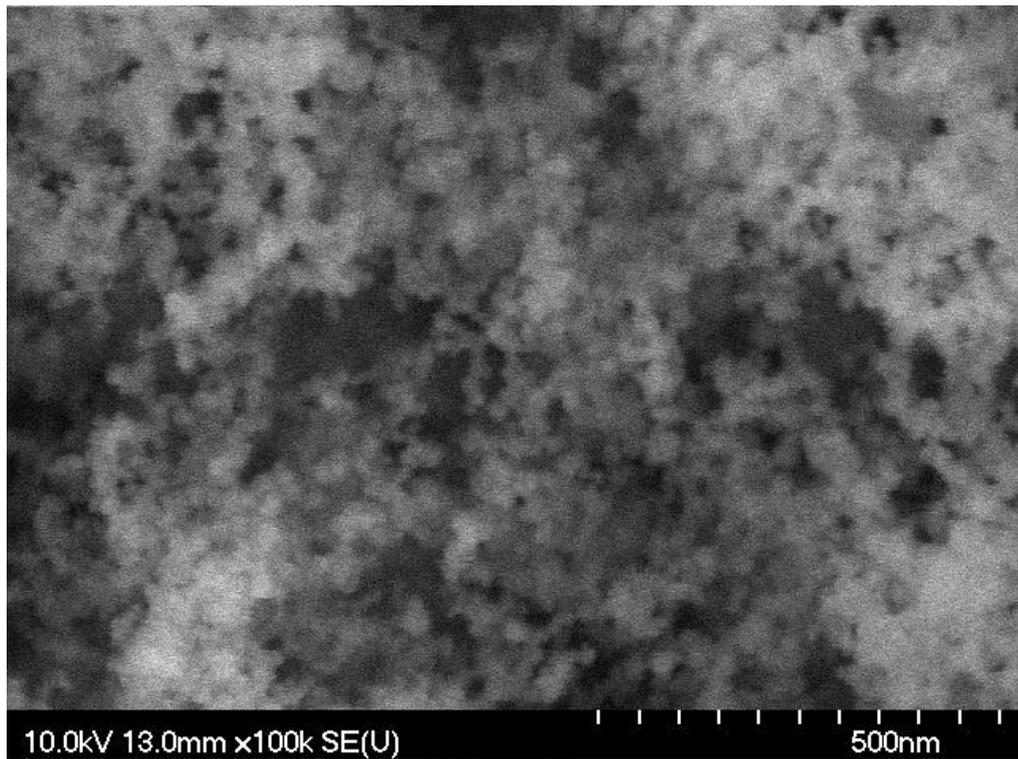


圖 3-21 $\Phi = 0.45$, $F=300$ RPM 之 SEM 高倍率上視圖

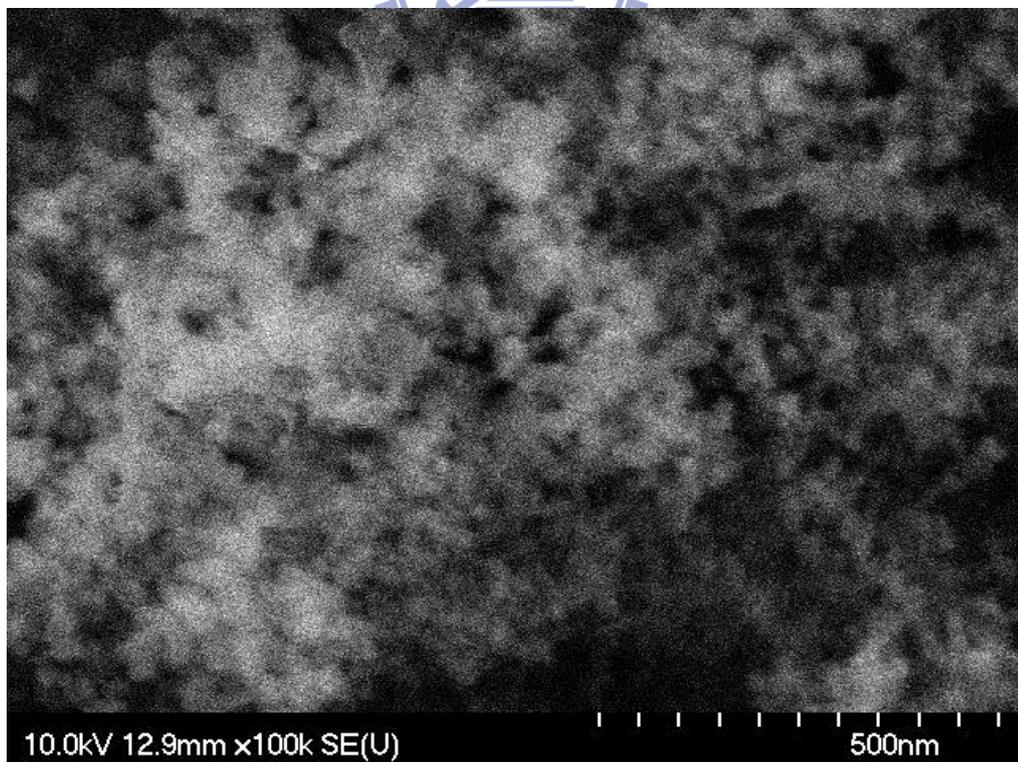


圖 3-22 $\Phi = 0.45$, $F=50$ RPM 之 SEM 高倍率上視圖

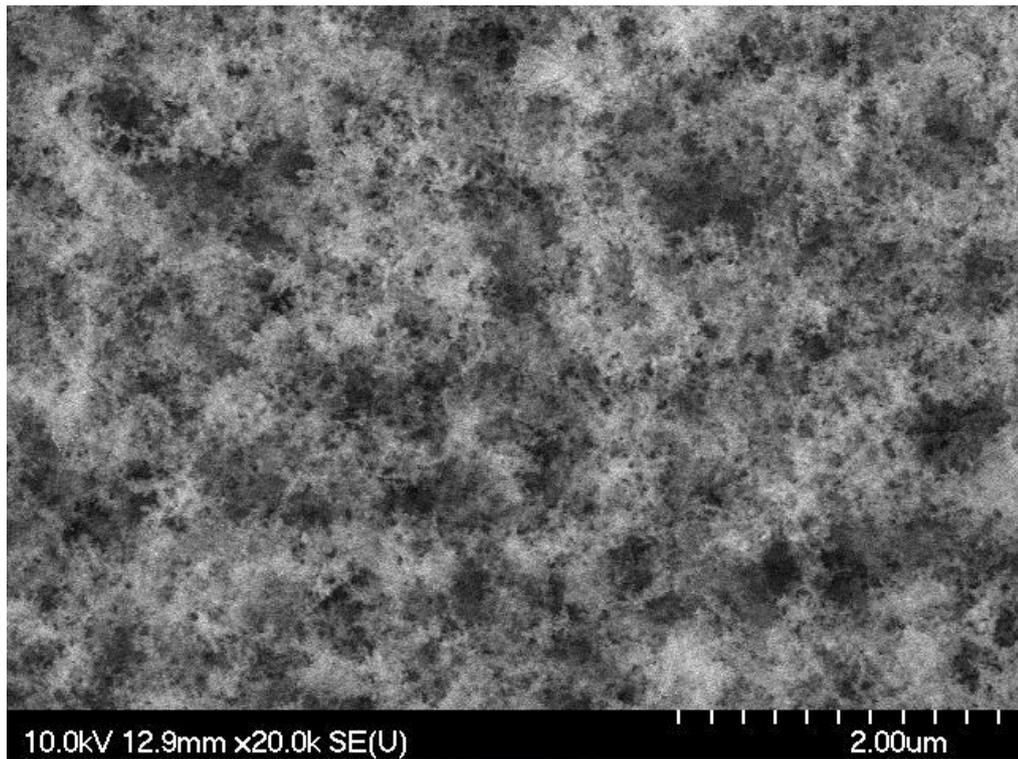


圖 3-23 $\Phi = 0.45$, $F=300$ RPM 之 SEM 低倍率上視圖

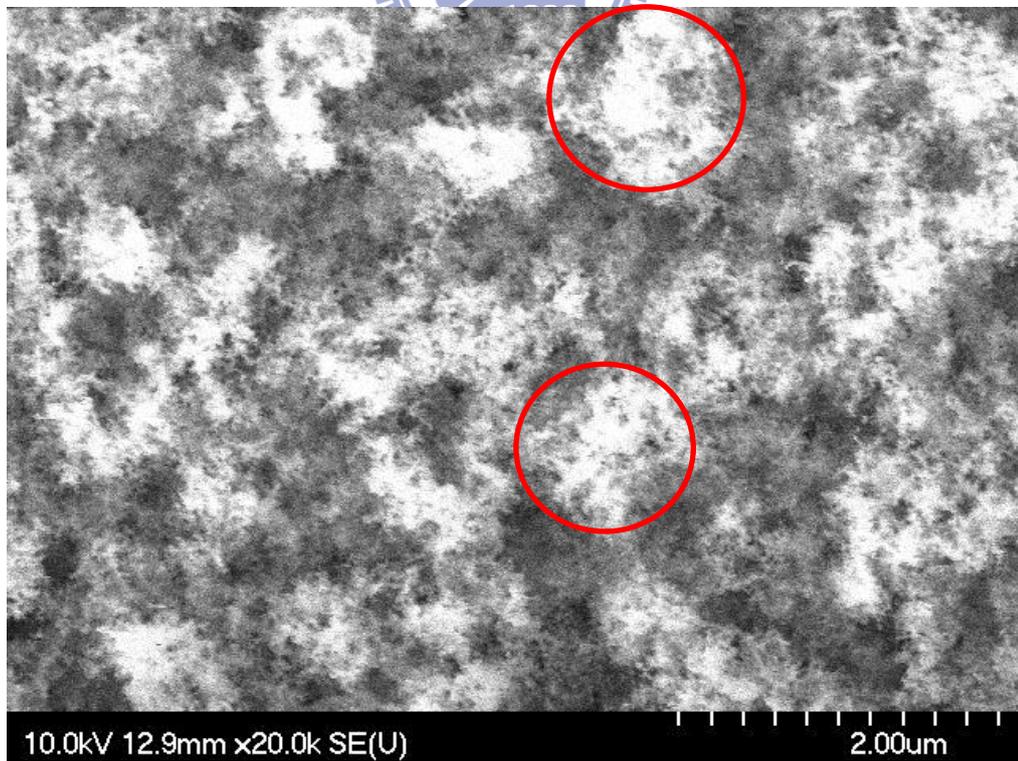


圖 3-24 $\Phi = 0.45$, $F=50$ RPM 之 SEM 低倍率上視圖

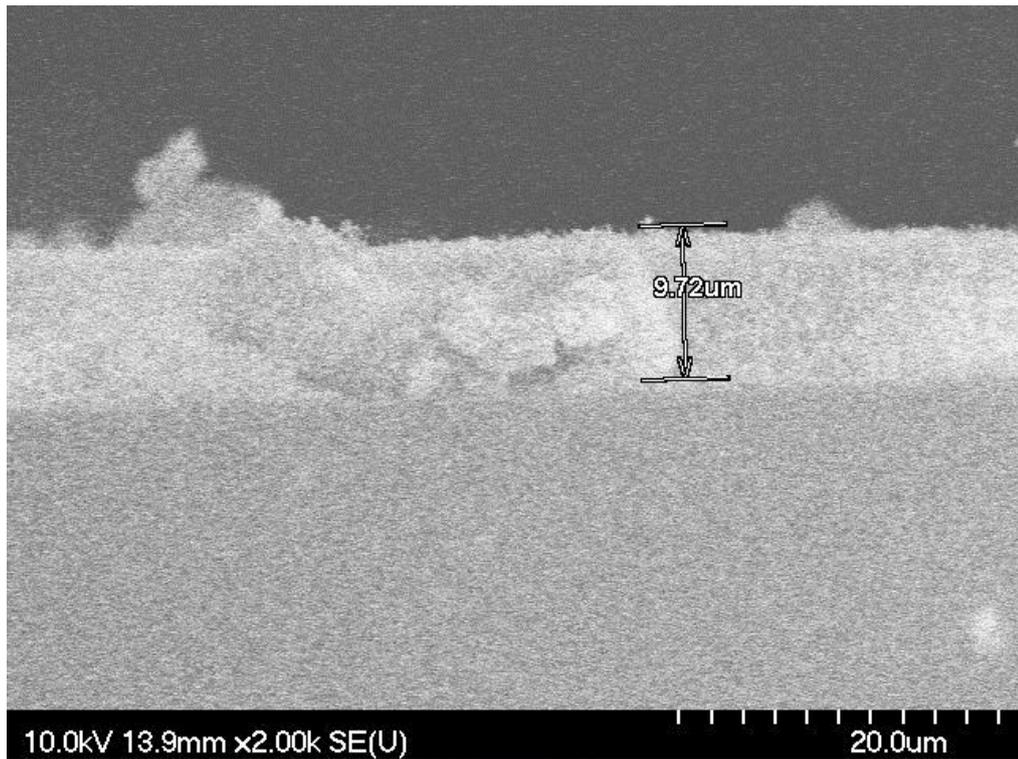


圖 3-25 $\Phi = 0.45$, $F=300$ RPM 之 SEM 側視圖

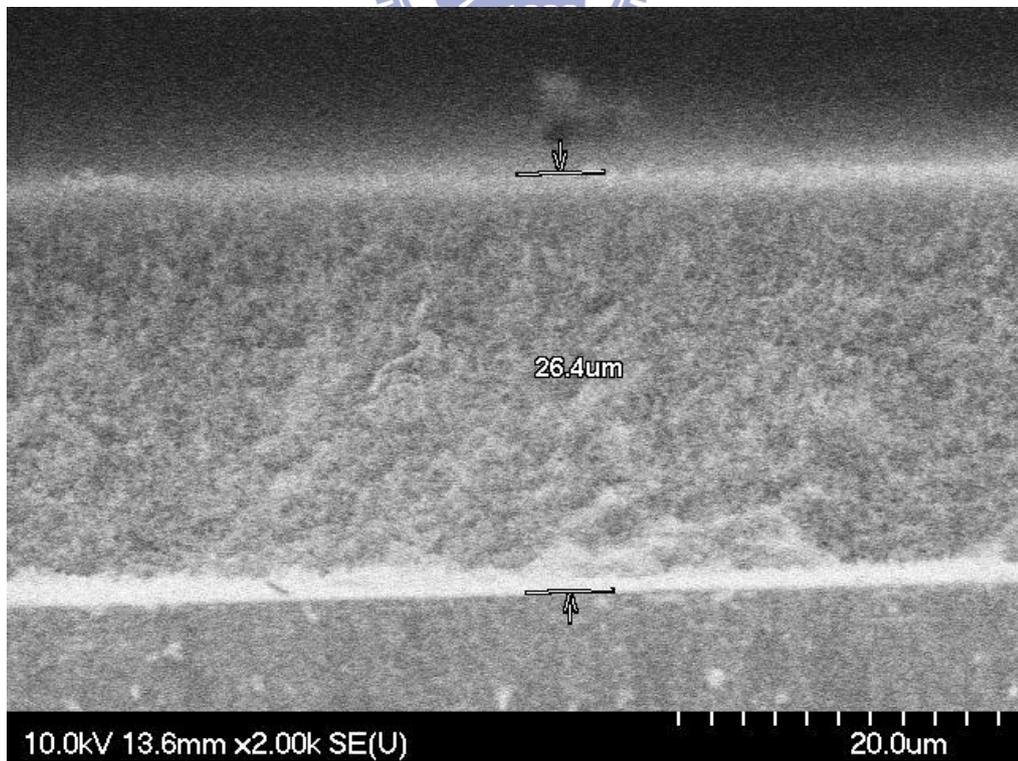


圖 3-26 $\Phi = 0.45$, $F=200$ RPM 之 SEM 側視圖

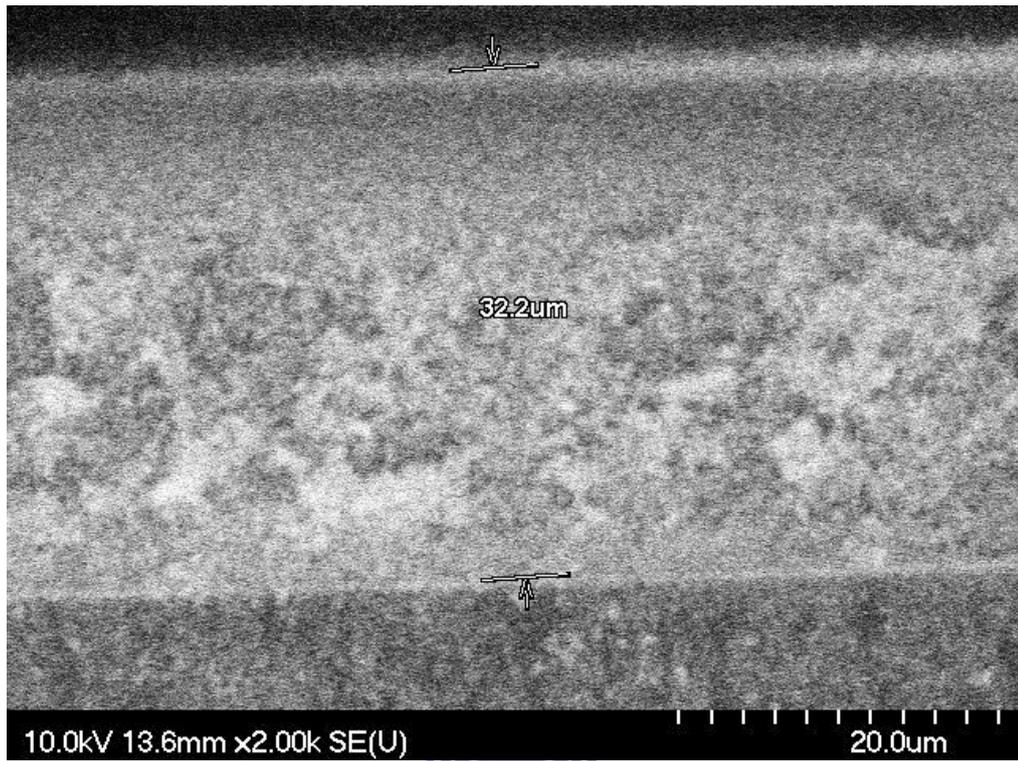


圖 3-27 $\Phi = 0.45, F=100 \text{ RPM}$ 之 SEM 側視圖

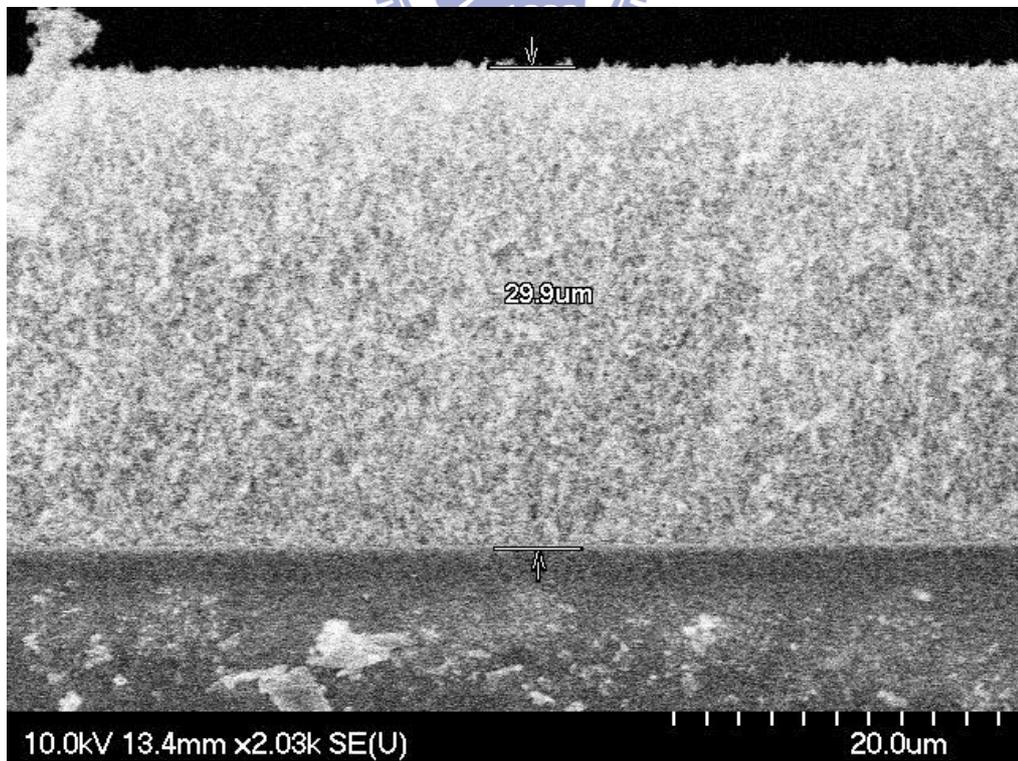


圖 3-28 $\Phi = 0.45, F=50 \text{ RPM}$ 之 SEM 側視圖

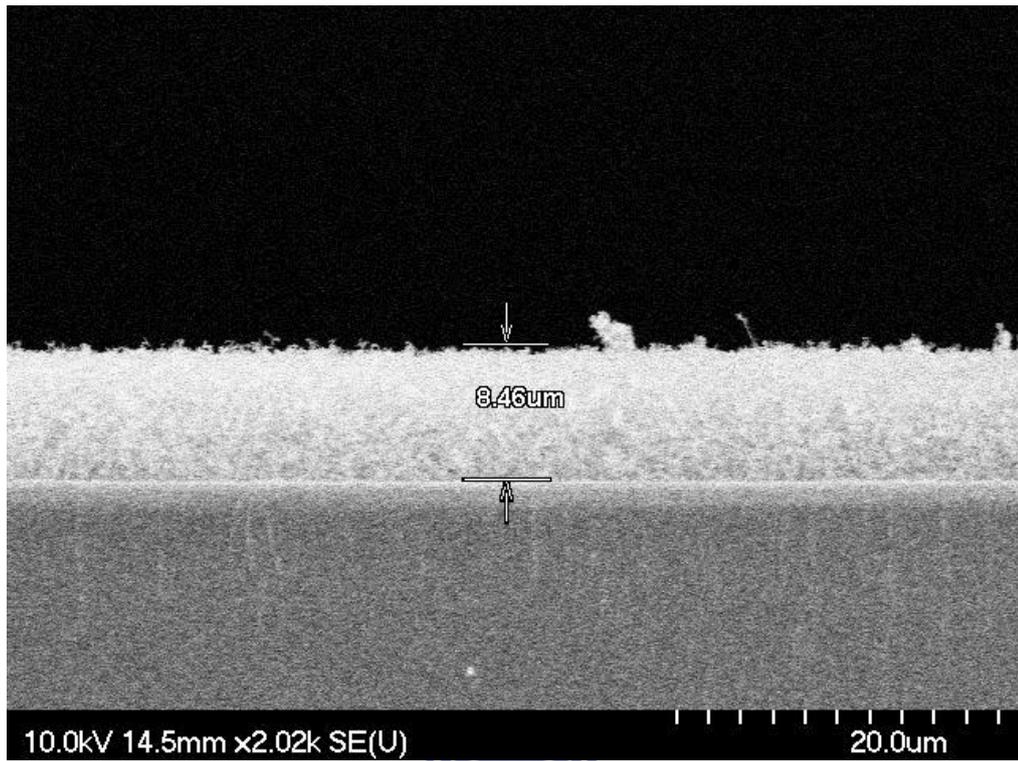


圖 3-29 $\Phi = 0.45$, $F=300$ RPM, 樣品退火後之 SEM 側視圖

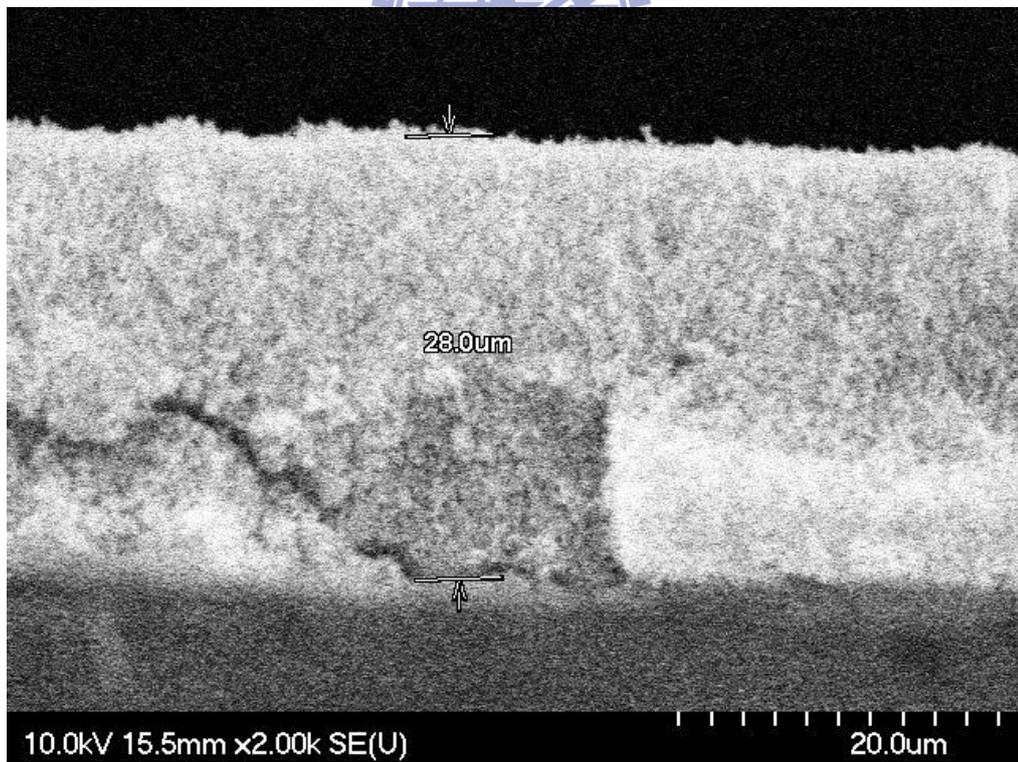


圖 3-30 $\Phi = 0.45$, $F=50$ RPM, 樣品退火後之 SEM 側視圖

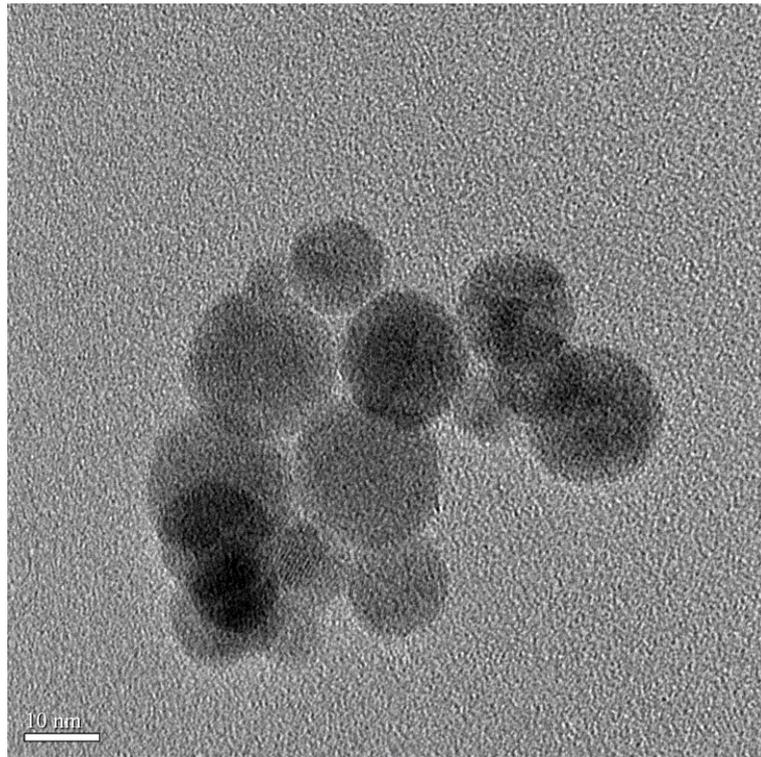


圖 3-31 $\Phi=1.0$, $F=300$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

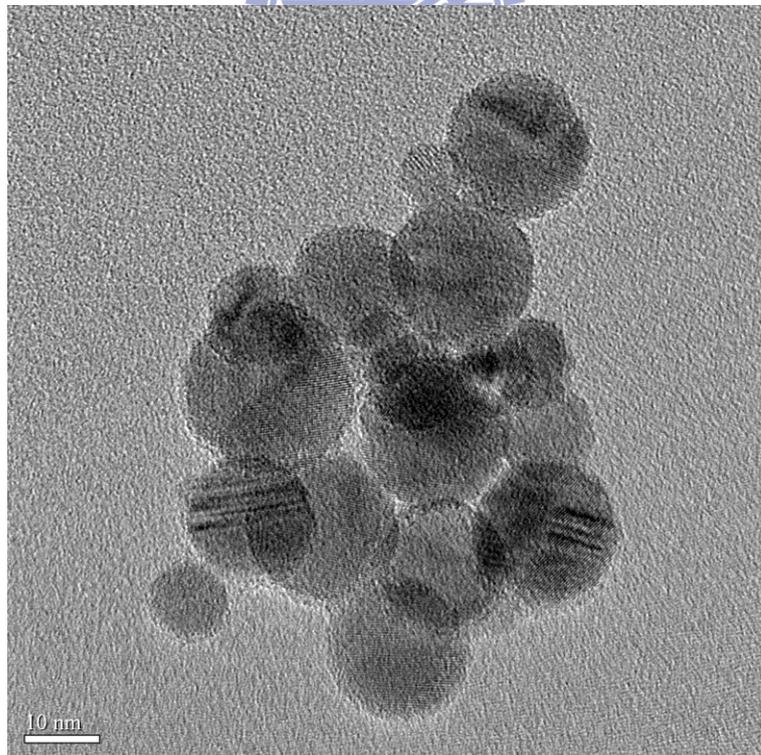


圖 3-32 $\Phi=1.0$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

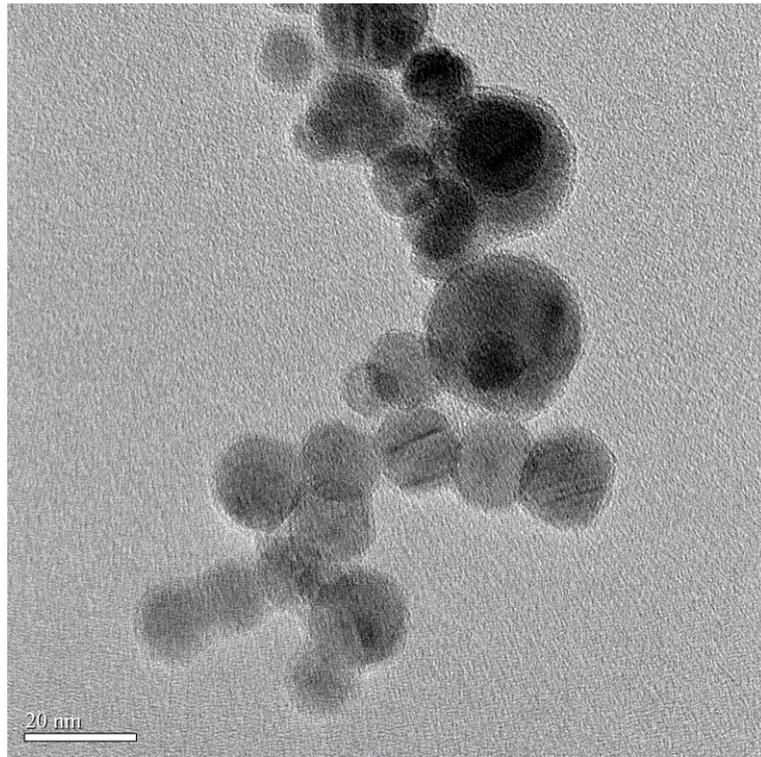


圖 3-33 $\Phi=1.0$, $F=100$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

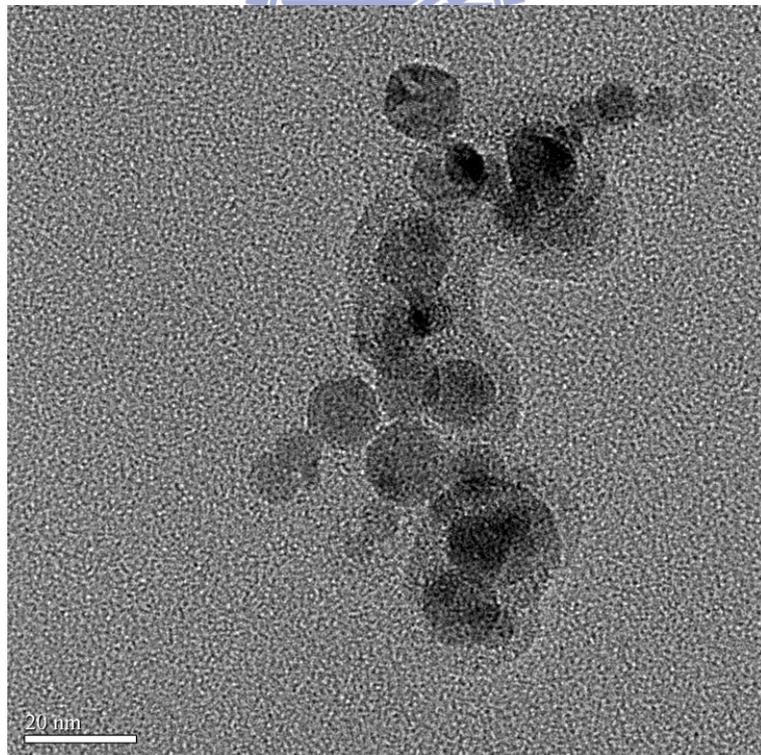


圖 3-34 $\Phi=1.0$, $F=50$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

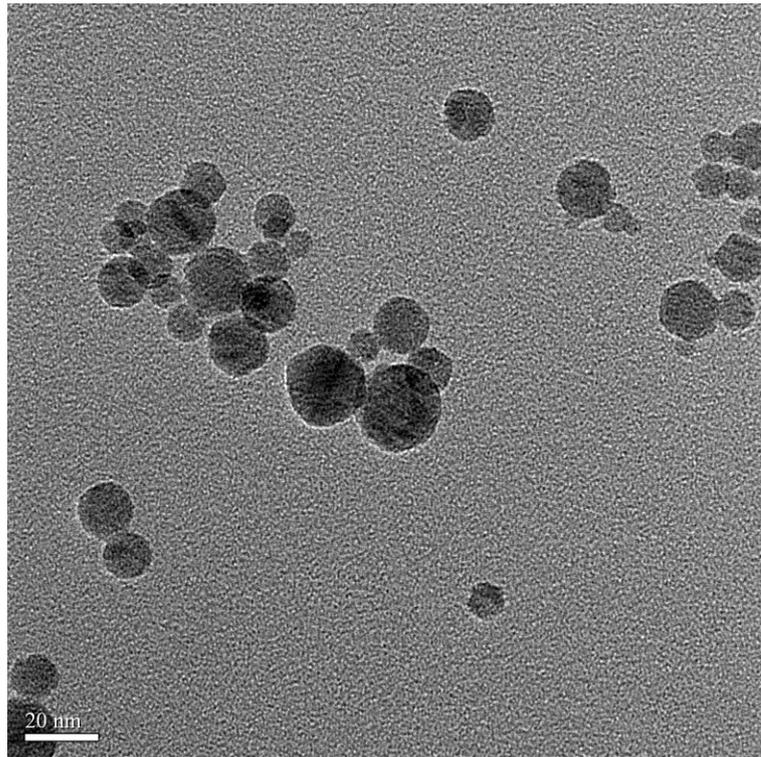


圖 3-35 $\Phi=0.45$, $F=300$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

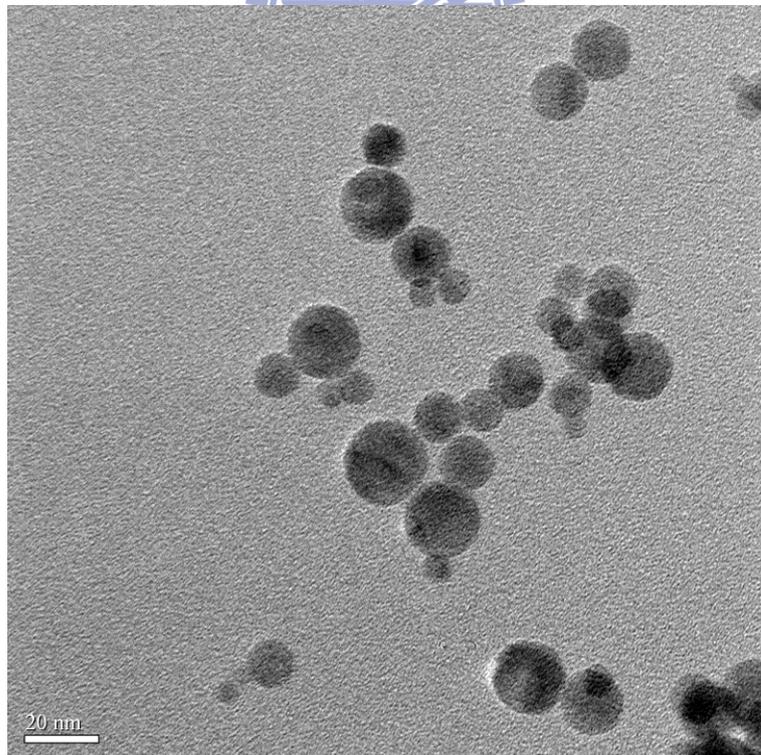


圖 3-36 $\Phi=0.45$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

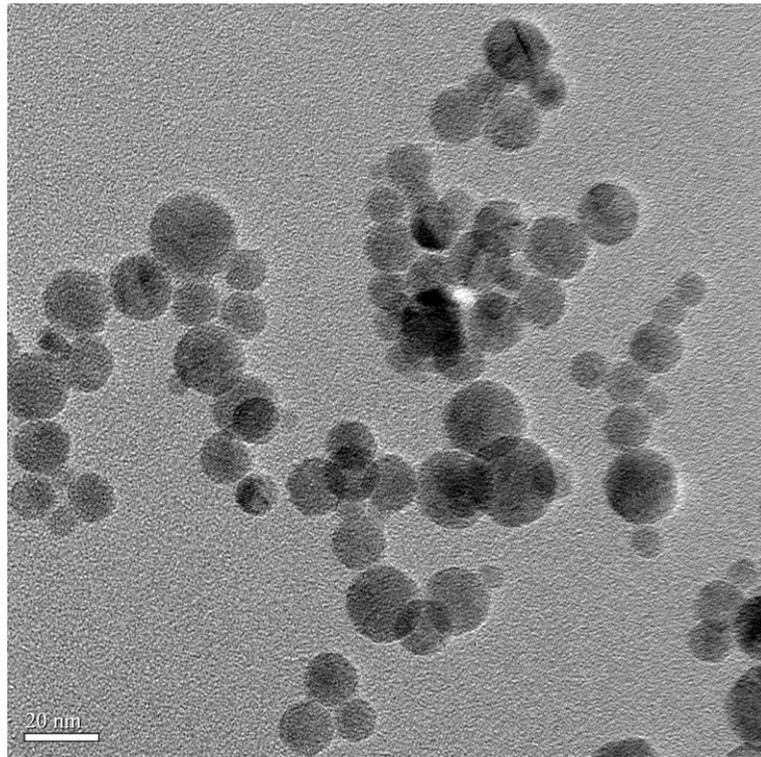


圖 3-37 $\Phi=0.45$, $F=100$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

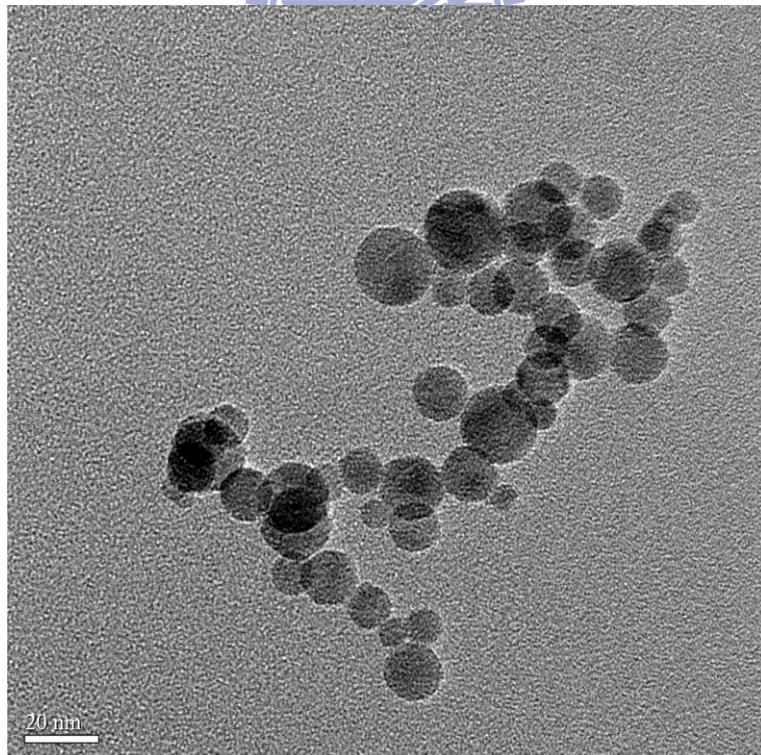


圖 3-38 $\Phi=0.45$, $F=50$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

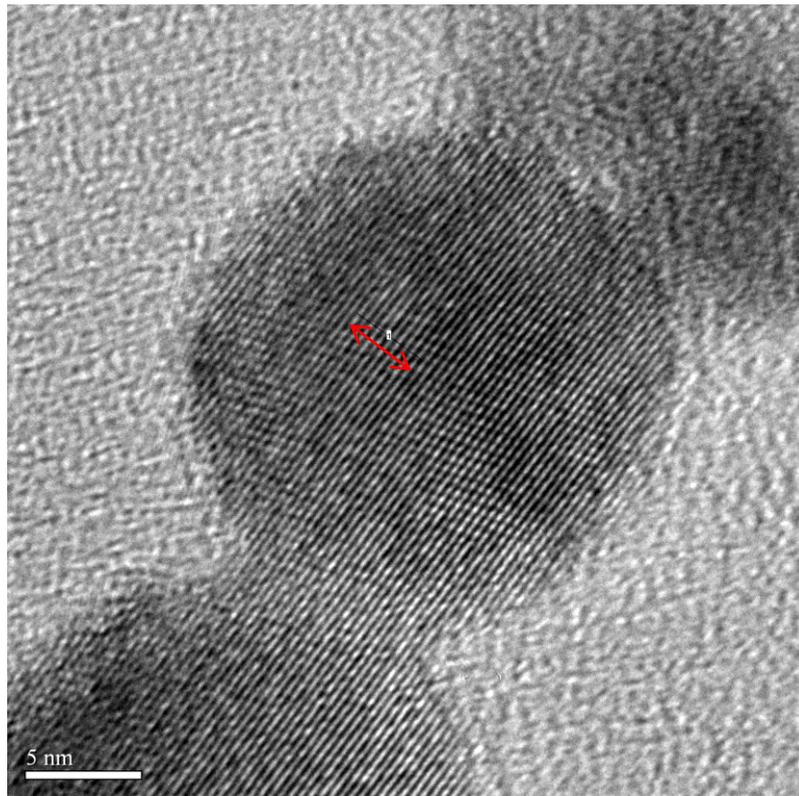


圖 3-39 Anatase 晶格圖



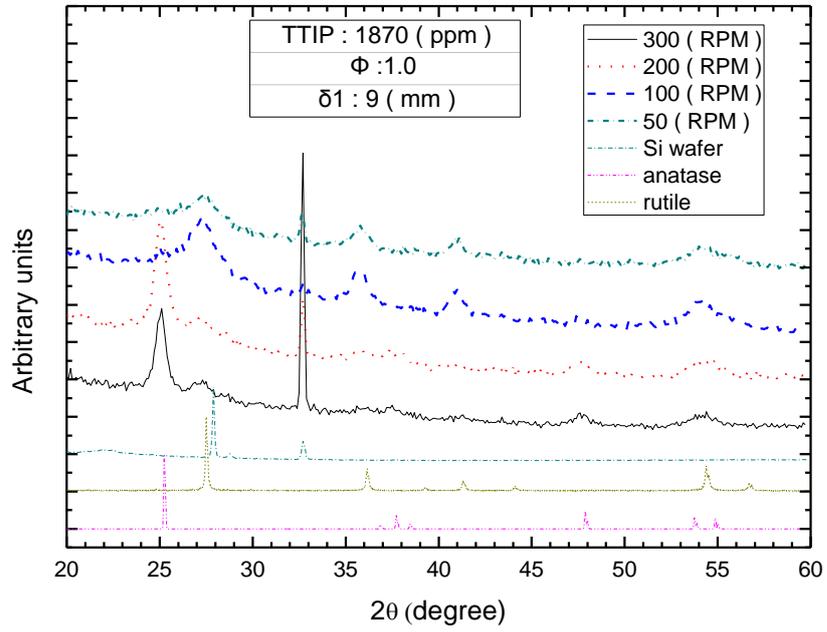


圖 3-40 $\Phi=1.0$, XRD 圖

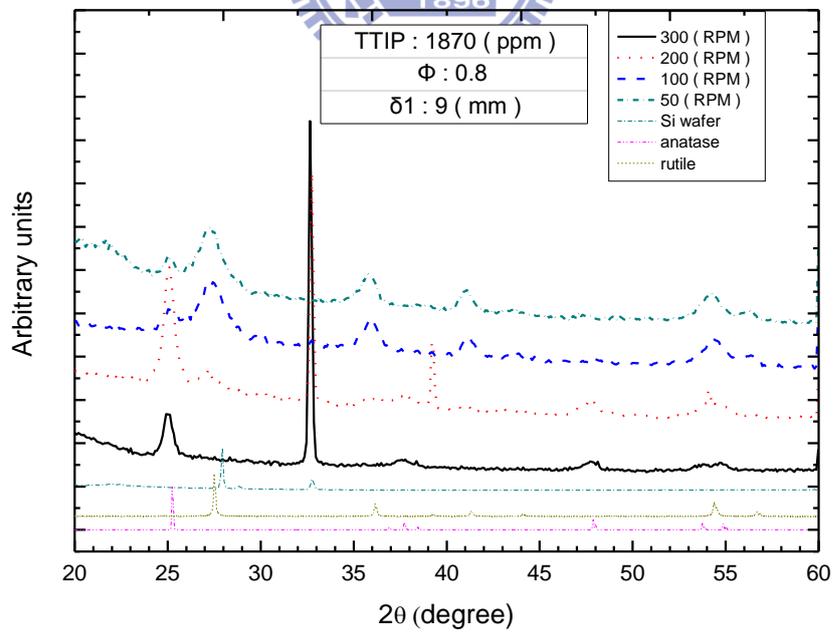


圖 3-41 $\Phi=0.8$, XRD 圖

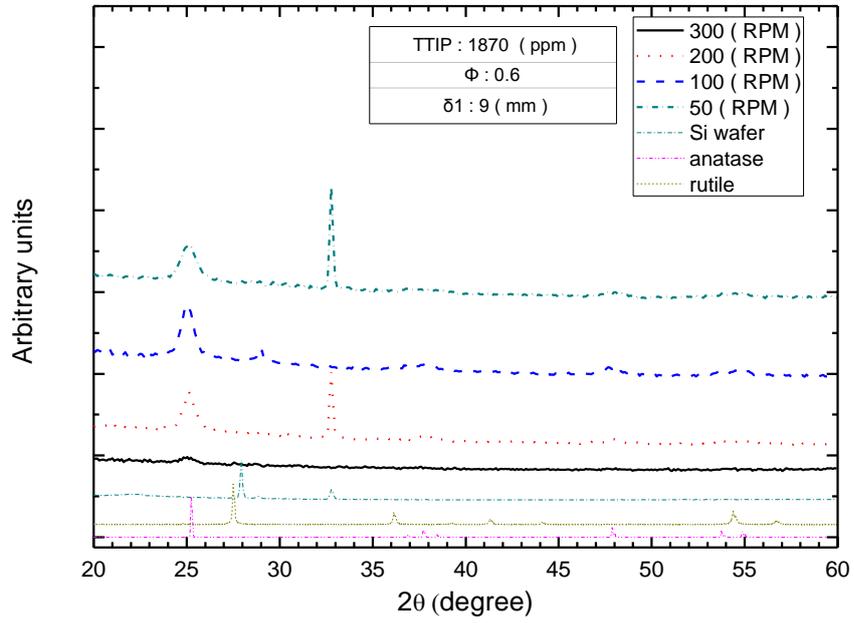


圖 3-42 $\Phi=0.6$, XRD 圖

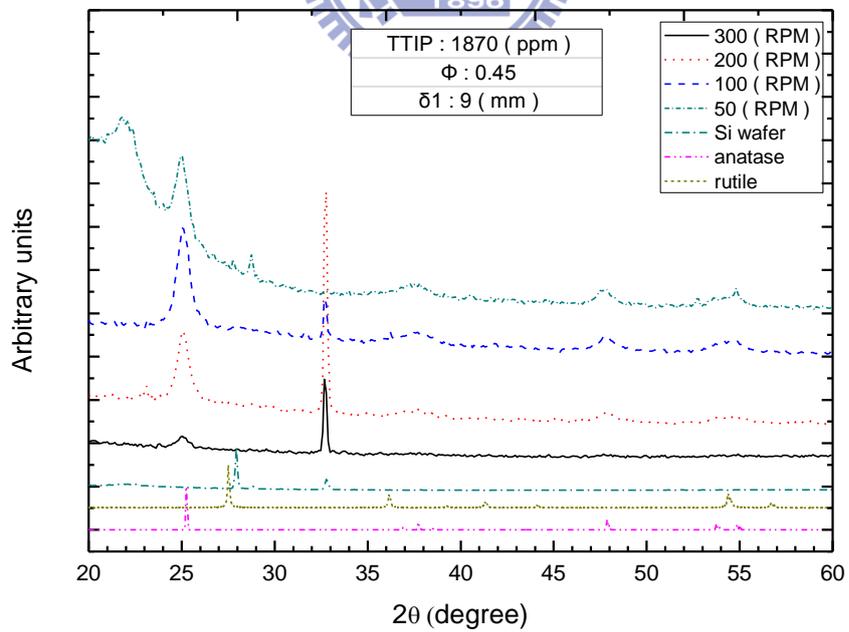


圖 3-43 $\Phi=0.45$, XRD 圖

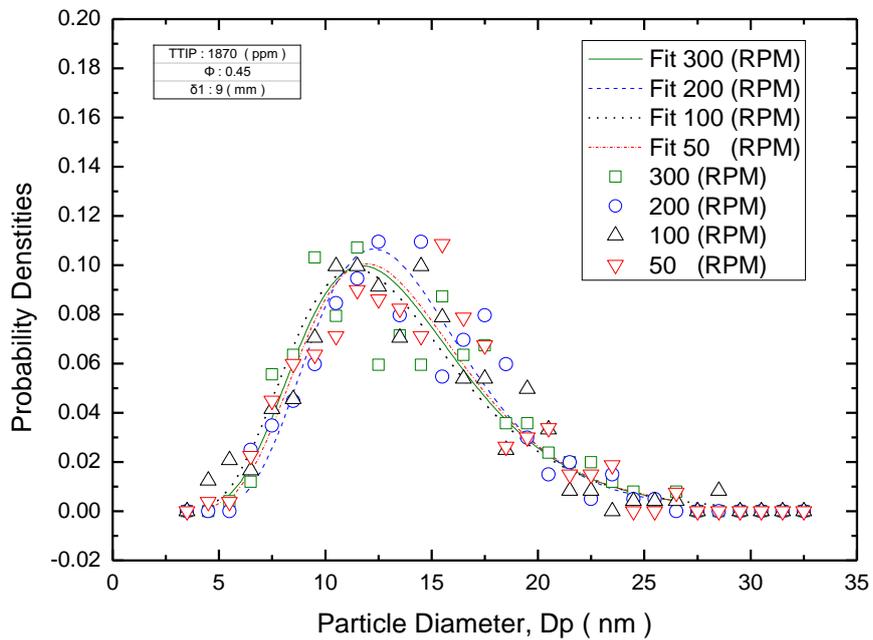


圖 3-44 $\Phi=0.45$, 改變轉盤轉速之粒徑分佈圖

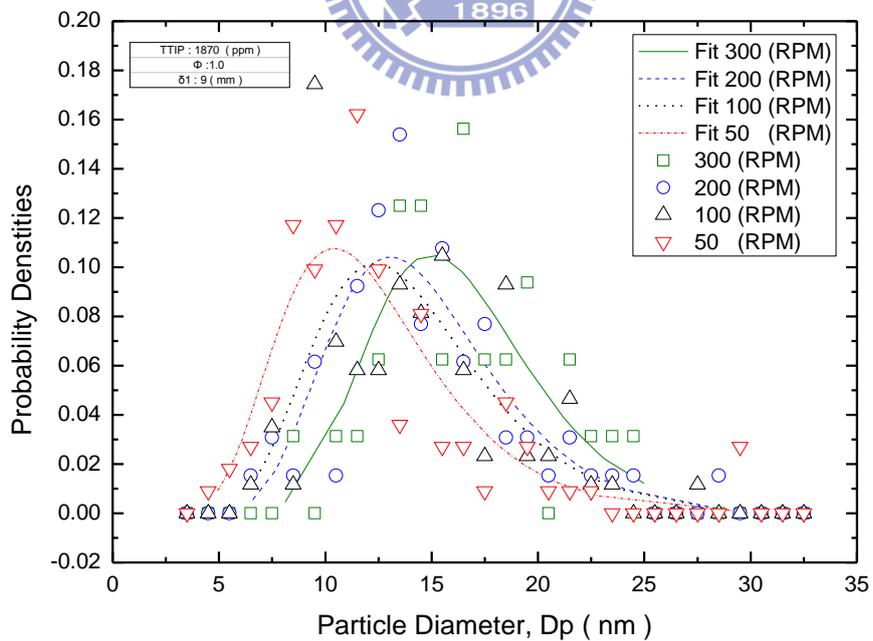


圖 3-45 $\Phi=1.0$, 改變轉盤轉速之粒徑分佈圖

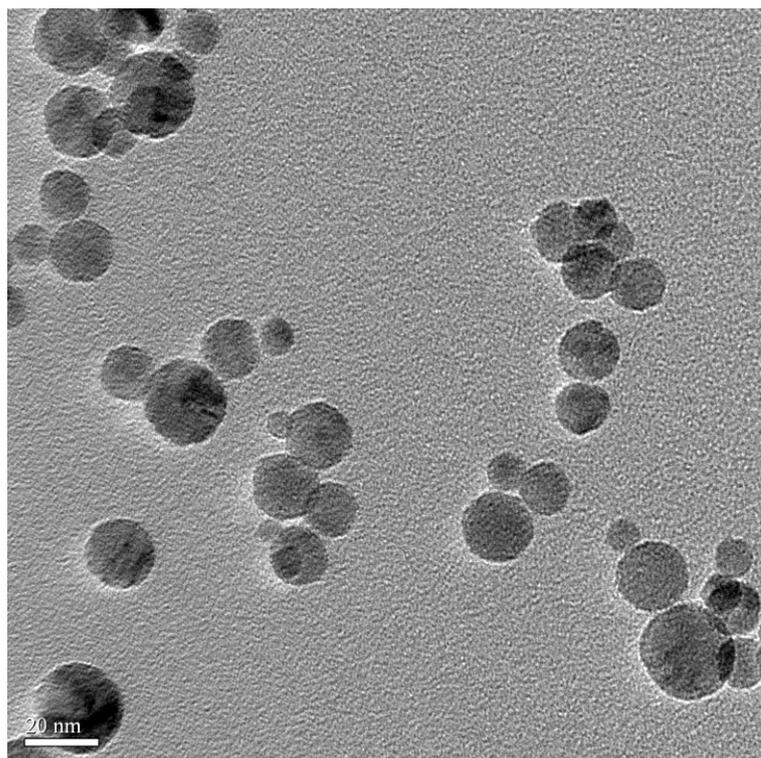


圖 3-46 $\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm 之 TEM 圖

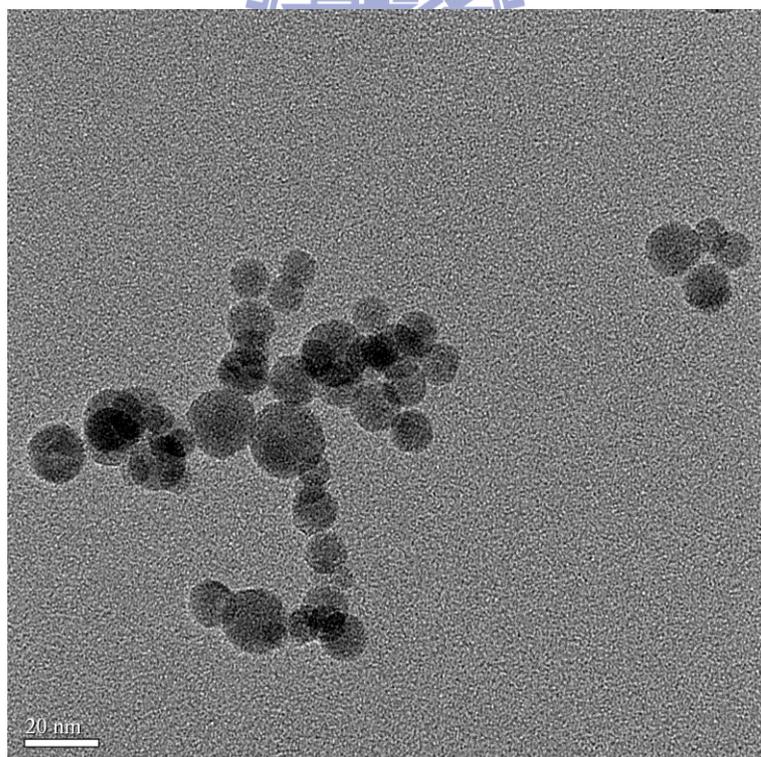


圖 3-47 $\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1406$ ppm 之 TEM 圖

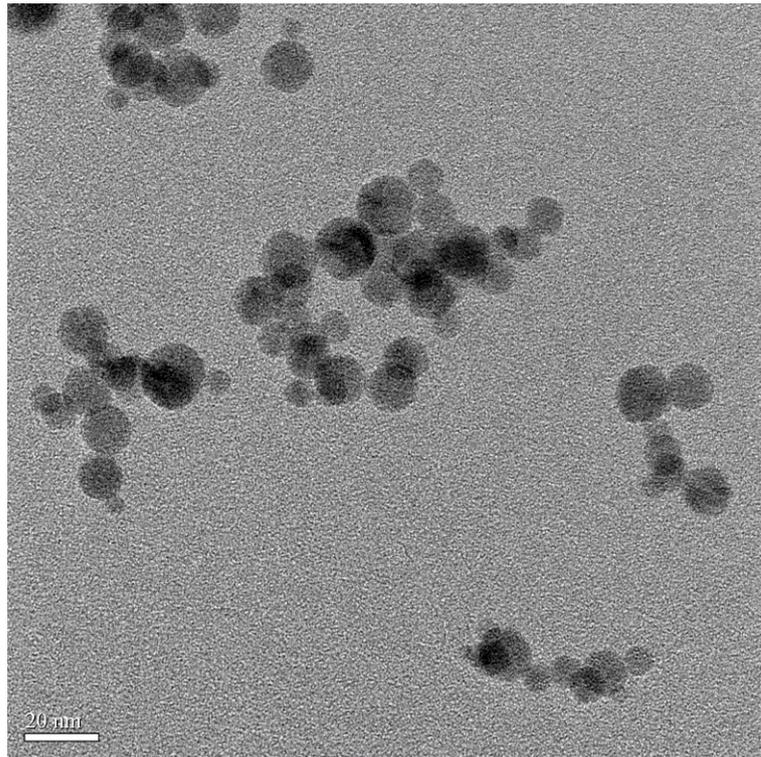


圖 3-48 $\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=919$ ppm 之 TEM 圖

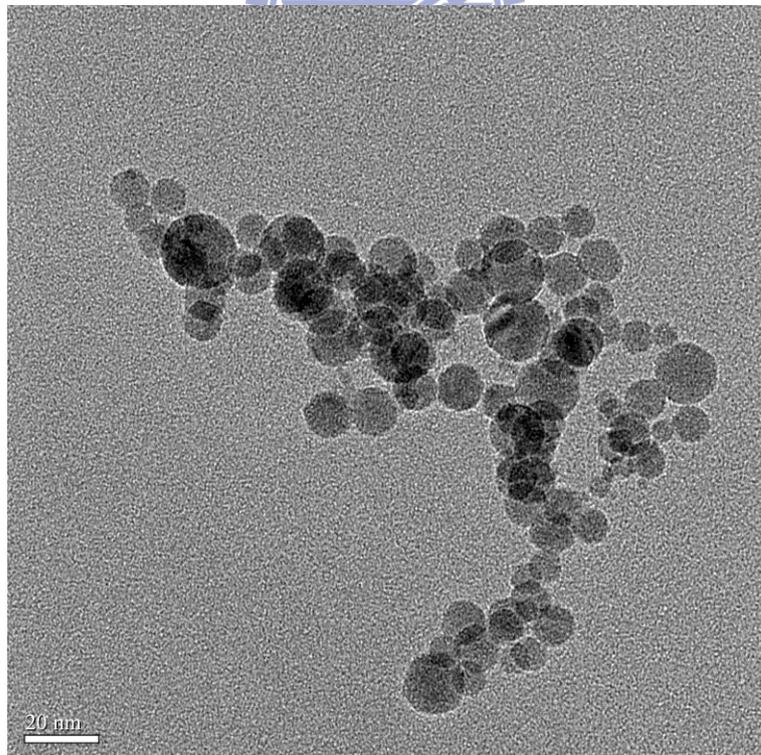


圖 3-49 $\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=442$ ppm 之 TEM 圖

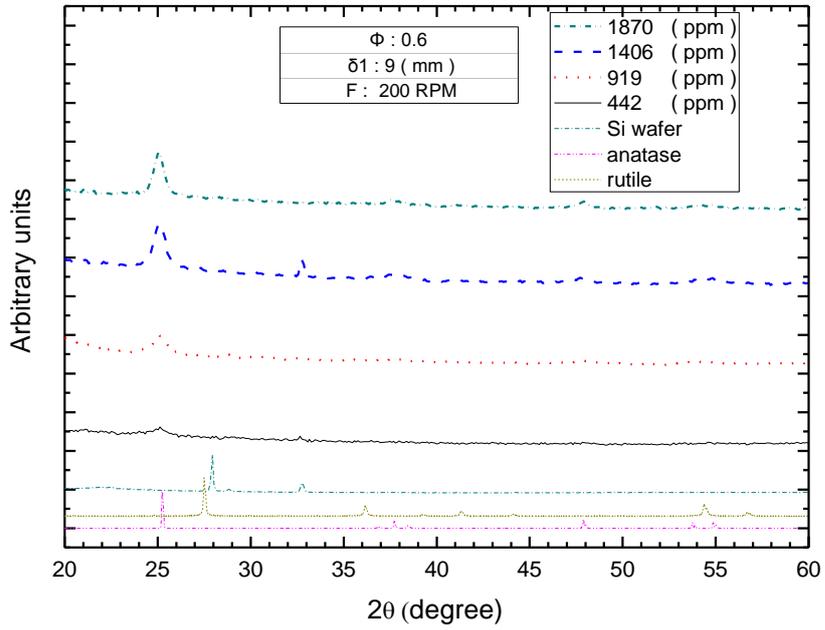


圖 3-50 $\Phi=0.6$, 改變 TTIP 濃度, XRD 圖

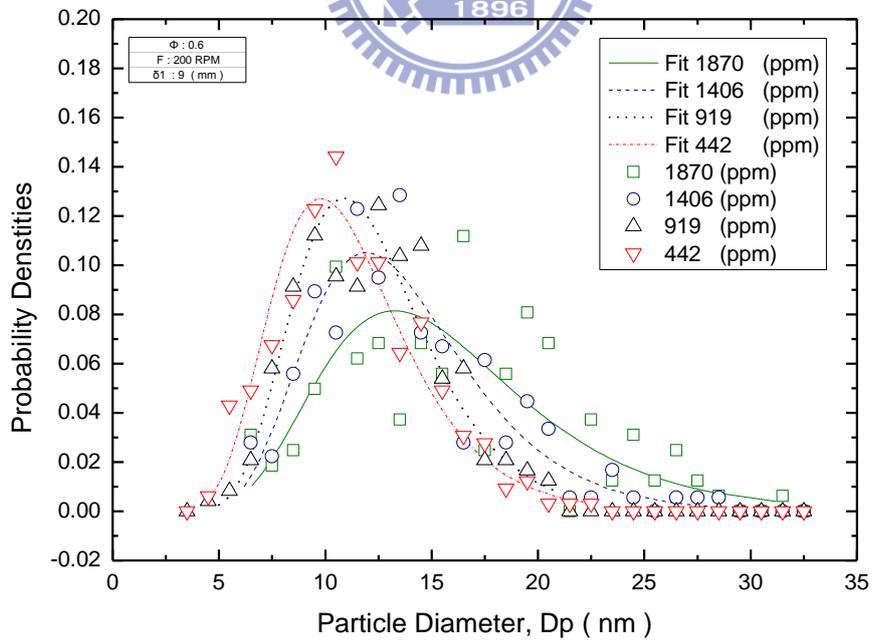


圖 3-51 $\Phi=0.6$, 改變 TTIP 濃度之粒徑分佈圖

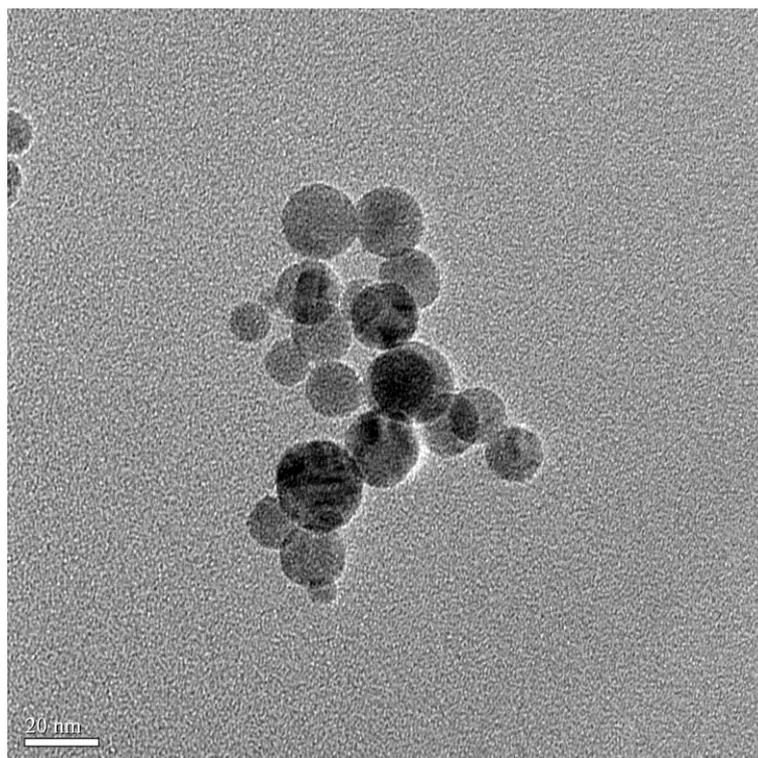


圖 3-52 $\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm, $\delta l=1$ mm 之 TEM 圖

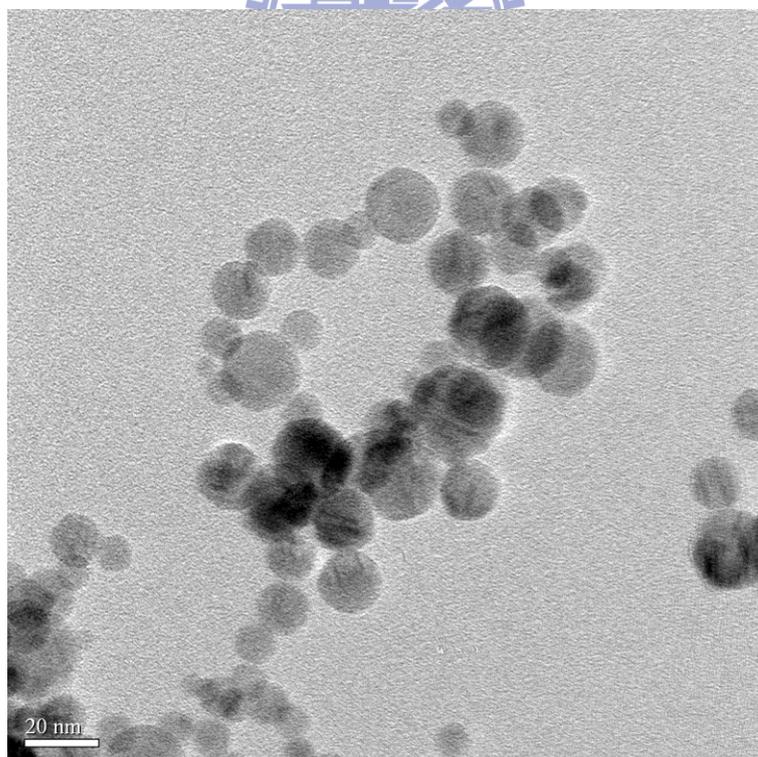


圖 3-53 $\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm, $\delta l=4$ mm 之 TEM 圖

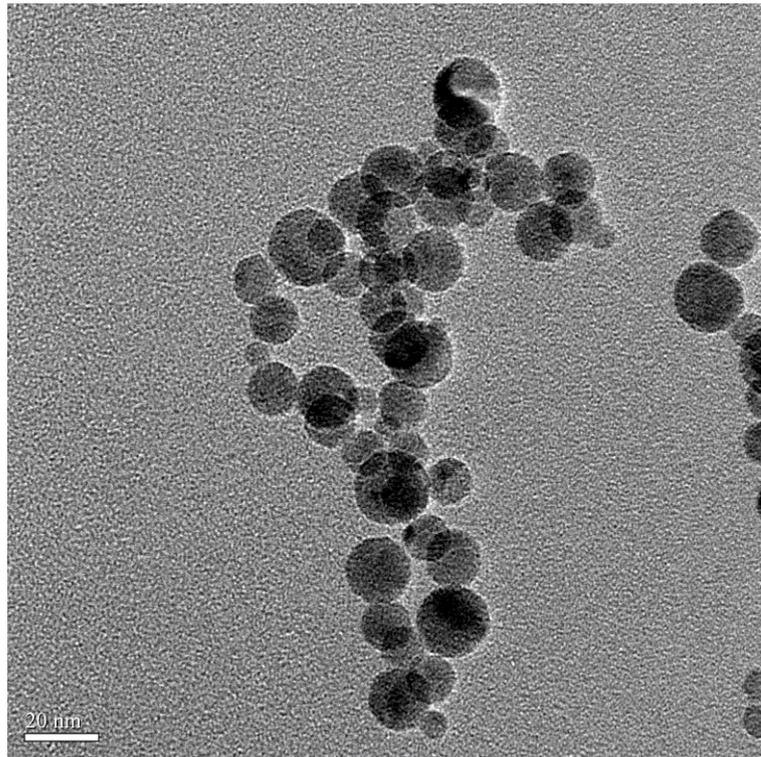


圖 3-54 $\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm, $\delta l=9$ mm 之 TEM 圖

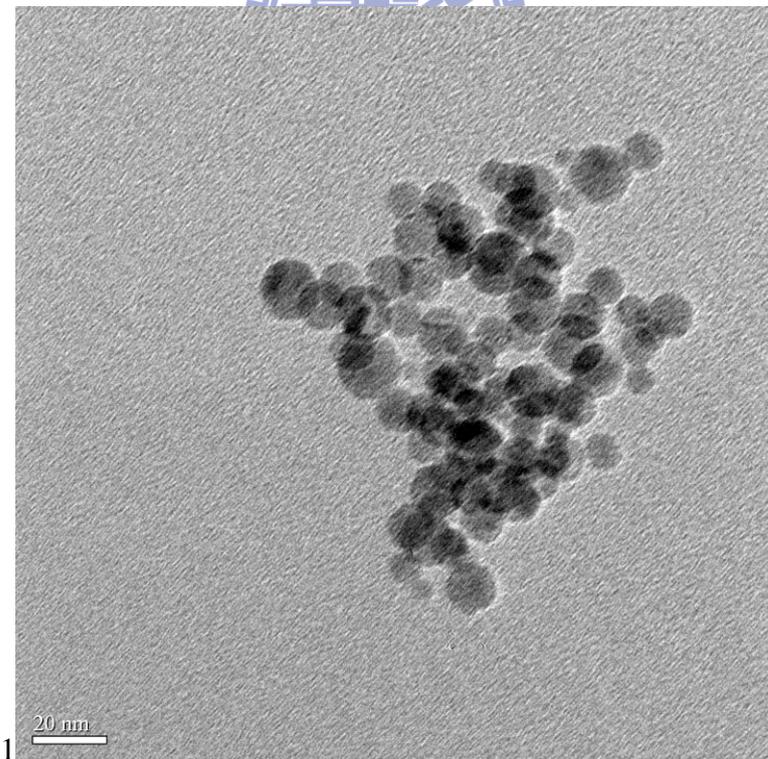


圖 3-55 $\Phi=0.6$, $F=200$ RPM, $[TTIP]=1870$ ppm, $\delta l=11$ mm 之 TEM 圖

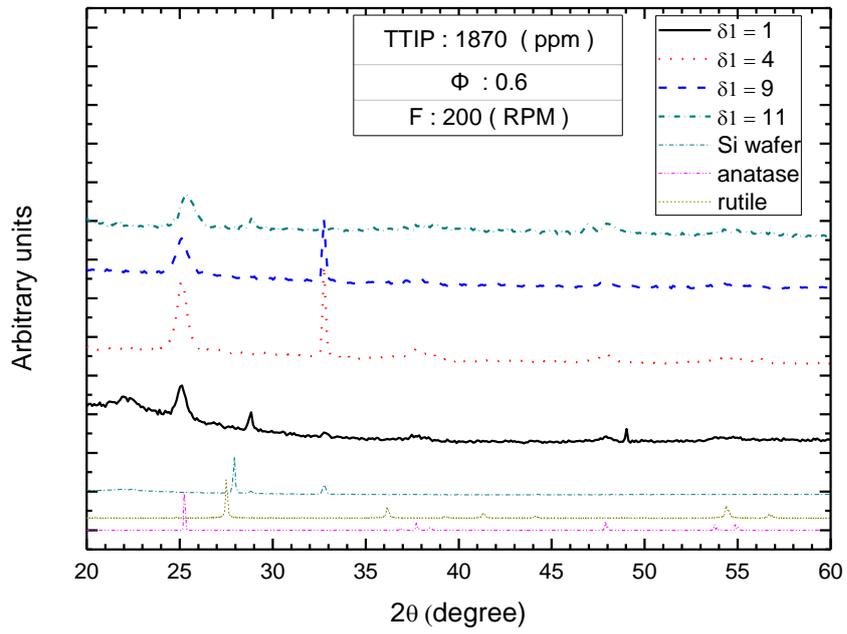


圖 3-56 $\Phi=0.6$, 改變火燄高度, XRD 圖

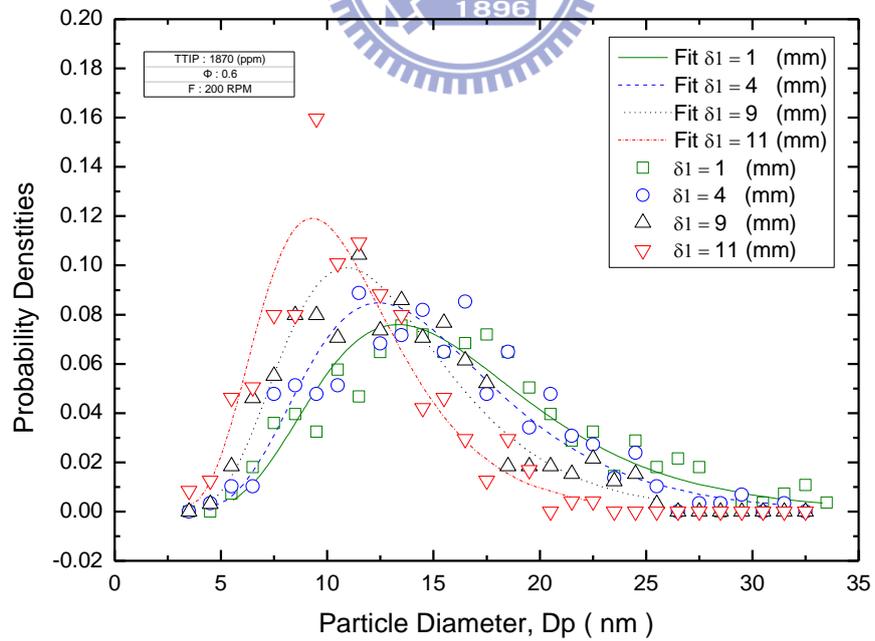


圖 3-57 $\Phi=0.6$, 改變火燄高度之粒徑分佈圖

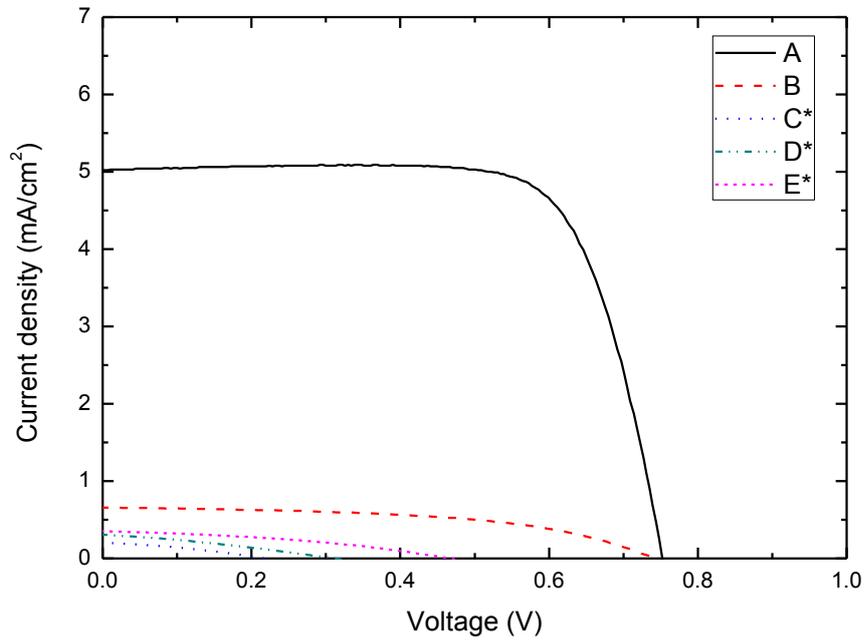


圖 3-58 DSSC (sample A 到 E) 之 I-V 曲線圖

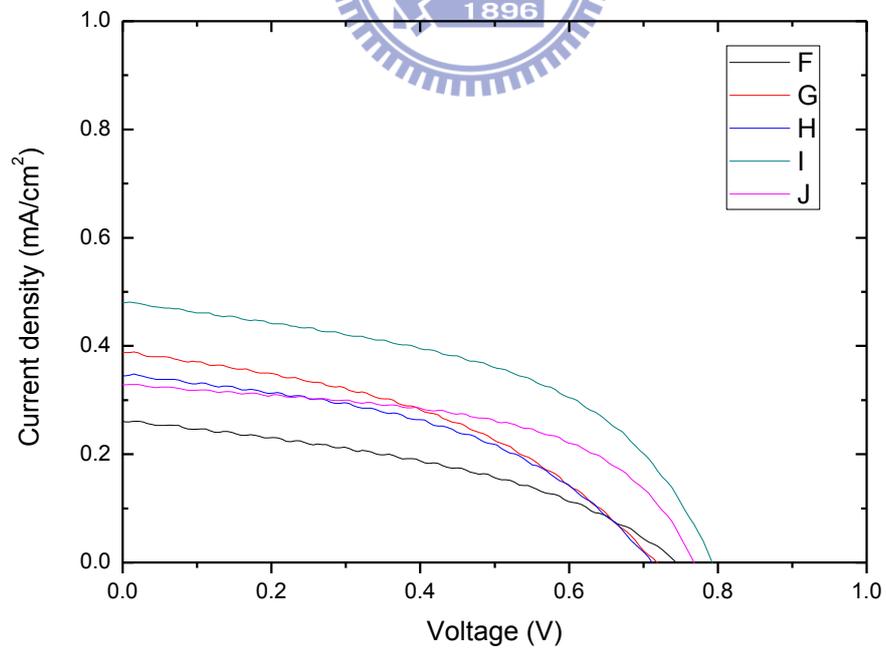


圖 3-59 DSSC (sample F 到 J) 之 I-V 曲線圖

附表

表 1-1 二氧化鈦物理常數

	Phase		
	Rutile	Anatase	Brookite
Crystal Structure	tetragonal	tetragonal	orthorhombic
Space Group	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Unit cell (Å)			
a	4.5845	3.7842	9.184
b	4.5845	3.7842	5.447
c	2.9533	9.5146	5.145
Density (gm/cm ³)	4.2743	3.895	4.123
Band gap (eV)	3.02	3.2	
Dielectric constant	>100 [23]	31 [56]	
Thermal conductivity (W/m/K)	6.69 (100°C) 3.34 (1200°C) ¹		
Melting Point (°C)	1840		
Index of refraction	2.70	2.55	

資料來源: [John McCormick, 2006]

表 2-1 TTIP 性質表

Properties	
Molecular formula	$C_{12}H_{28}O_4Ti$
Molar mass	284.26
Appearance	colorless liquid
Density	0.937 g/cm ³
Melting point	18–20 °C
Boiling point	232 °C
Solubility in water	Reacts to form TiO_2 , soluble in many organic solvents

資料來源: WIKIPEDIA

表 3-1 不同當量比火燄之燃料流量表

Flame equivalence Φ	Flow rate of fuels (LPM)		Flame speed (cm/s)
	C ₂ H ₄	O ₂	
1.0	0.2	0.6	247.6
0.8	0.24	0.9	273.5
0.6	0.2	1.0	277.0
0.45	0.15	1.0	274.1

表 3-2 各種條件下之 Anatase 相之含量

F (RPM) \ Φ	50	100	200	300
1.0	0.162	0.177	0.869	0.843
0.8	0.189	0.166	0.86	0.904
0.6	0.919	0.941	0.961	0.674
0.45	0.921	0.952	0.975	0.931

表 3-3 各種條件下之 XRD crystal size

F (RPM) \ Φ	50	100	200	300
1.0	4.5	5.4	14.8	14.4
0.8	7.4	5.6	13.8	15.3
0.6	9.1	10.5	12.0	18.1
0.45	13.8	9.3	10.8	13.2

表 3-4 $\Phi=0.45$, 改變轉盤轉速之粒徑與晶相變化

Rotation frequency F (RPM)	XRD crystal size (nm)	Anatase content Y_a	Mean <Dp> (nm)	Standard deviation σ
300	13.2	0.931	13.0	1.38
200	10.8	0.975	13.4	1.34
100	9.3	0.952	12.8	1.40
50	13.8	0.921	13.2	1.37

<Dp> determined by TEM

表 3-5 $\Phi=1.0$, 改變轉盤轉速之粒徑與晶相變化

Rotation frequency F (RPM)	XRD crystal size (nm)	Anatase content Y_a	Mean <Dp> (nm)	Standard deviation σ
300	14.4	0.843	15.9	1.28
200	14.8	0.869	14.1	1.32
100	5.4	0.177	13.5	1.35
50	4.5	0.162	11.7	1.40

<Dp> determined by TEM

表 3-6 不同晶相比例下粒徑的大小變化

Table 2
Summary of particle properties.

Flame no. ^a	$\langle D_p \rangle$ (nm) ^b	XRD crystal size (nm)	Phase content (wt%)		Band-gap, E_g (eV)
			Anatase (TiO ₂)	Rutile (TiO ₂)	
1a	7.4	11	91	9	3.52
1b	17	13	95	5	3.44
1c	17	13	71	29	3.35
2a		11	98	2	–
3a	9.9	8	20	80	3.52
4a	8.5	9	12	88	3.52

^a See Table 1 for flame conditions.

^b Determined by TEM.

資料來源: [Memarzadeh, Saro et al, 2011]

表 3-7 $\Phi=0.6$, 不同 TTIP 濃度下粒徑與晶相之變化

TTIP flow rate (Sccm)	[TTIP] (ppm)	XRD crystal size (nm)	Anatase content Y_a	Mean $\langle D_p \rangle$ (nm)	Standard deviation σ
0.1	1870	12.0	0.961	14.9	1.42
0.075	1406	11.3	0.942	13.1	1.35
0.05	919	10.0	0.883	11.8	1.32
0.025	442	6.8	0.831	10.8	1.36

$\langle D_p \rangle$ determined by TEM

表 3-8 $\Phi=0.6$, 不同火燄位置之粒徑與晶相之變化

Flame height $\delta 1$ (mm)	XRD crystal size (nm)	Anatase content Y_a	Mean $\langle D_p \rangle$ (nm)	Standard deviation σ
1	16.2	0.921	15.3	1.45
4	12.1	0.963	14.1	1.43
9	11.0	0.961	12.3	1.42
11	9.6	0.896	10.4	1.41

$\langle D_p \rangle$ determined by TEM

表 3-9 DSSC 電池實驗條件與測試結果

No.	Φ	Y_A	TIP (ppm)	$\delta 1$ (mm)	F (RPM)	τ (min)	Annealing conditions	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)
A	0.8	0.86	1870	11	200	30	450° C 30min	0.752	5.02	0.74	2.8
B	0.6	0.941	1870	9	100	30	450° C 30min	0.74	0.657	0.52	0.25
C*	0.6	0.961	1870	9	200	30	450° C 30min	0.214	0.203	0.34	0.015
D*	0.6	0.961	1870	9	200	45	450° C 30min	0.31	0.307	0.31	0.03
E*	0.45	0.975	1870	9	200	30	450° C 30min	0.461	0.51	0.39	0.062
F	0.45	X	919	12	200	30	450° C 30min	0.744	0.26	0.41	0.08
G	0.45	X	919	12	200	60	450° C 30min	0.713	0.388	0.421	0.117
H	0.45	X	919	10	200	60	450° C 30min	0.707	0.345	0.451	0.11
I	0.45	X	919	10	200	60	450° C 2hr	0.792	0.48	0.489	0.186
J	0.45	X	919	8	200	60	450° C 2hr	0.762	0.328	0.544	0.136

*表示在泡 Dye 的過程中溶解。