

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所

碩士論文

改變 TiO_2 結構對 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 敏化太陽能電池特性
影響之研究

A Study of the Impact of Modifying TiO_2 Nanostructure on the
Characteristics of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ Perovskite Sensitized Solar Cell

研究生：廖純敏

指導教授：簡昭欣 教授

中華民國 一〇二 年 十 月

改變TiO₂結構對(CH₃NH₃)PbI₃敏化太陽能電池特性影響之研究

A Study of the Impact of Modifying TiO₂ Nanostructure on the
Characteristics of (CH₃NH₃)PbI₃ Perovskite Sensitized Solar Cell

研究生：廖純敏

Student : Chun-Min Liao

指導教授：簡昭欣

Advisor : Prof. Chao-Hsin Chien

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electronics Engineering and
Institute of Electronics

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electronics Engineering

October 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇二年 十月

改變TiO₂結構對(CH₃NH₃)PbI₃敏化太陽能電池特性影響之研究

學生：廖純敏

指導教授：簡昭欣 教授

國立交通大學電子工程學系電子研究所碩士班

摘 要

本論文研究主題是探討二氧化鈦奈米結構對(CH₃NH₃)PbI₃鈣鈦礦敏化太陽能電池之影響性。

在第一部份的實驗中，將一維結構的二氧化鈦奈米管陣列應用於(CH₃NH₃)PbI₃鈣鈦礦敏化太陽能電池作為光電極，奈米管的一維陣列排序結構能克服奈米粒因不規則排列結構而受限於電子擴散長度問題，使電子傳遞速度快並提升光電流密度。實驗中我們可以得知當奈米管長度為5μm時在乙酸乙酯，0.9M 碘化鋰，0.45M 碘，0.05M 尿素電解液系統下可得到較好的(CH₃NH₃)PbI₃敏化太陽能電池電性，當電解液含足夠碘離子時，可較有效地還原氧化的敏化材料。

當二氧化鈦奈米管進行不同後處理時，(CH₃NH₃)PbI₃鈣鈦礦在奈米管上的吸附量及電解液在奈米管間孔洞的滲透性均有所改變，經過TiCl₄處理增加表面面積的二氧化鈦奈米管可吸附最多的(CH₃NH₃)PbI₃，而經過鹽酸處理後的二氧化鈦奈米管提升了電解液的滲透性而可獲得最高的光電流密度。

為了解決(CH₃NH₃)PbI₃在照光條件下會漸漸的被氧化還原電解液溶解反應而導致電池壽命期短的問題，研究應用固態的電洞傳輸層取代電解液。在全固態光電池結構下，光電極薄膜厚度過薄會使得敏化材料吸附量低，過厚則會因電子擴散長度限制，兩者皆導致電池元件特性降低；當電洞傳輸層添加LiTFSI可提升電洞遷移率及導電性增加，但也導致載子復合時間減短而使開路電壓呈明顯下降。使用65 °C下加熱合成的二氧化鈦溶膠做為光電極，再沉積30 wt%的(CH₃NH₃)PbI₃並以PTAA做為電洞傳輸層的固態電池結構可獲得較好的效率。

A Study of the Impact of Modifying TiO₂ Nanostructure on the Characteristics of (CH₃NH₃)PbI₃ Perovskite Sensitized Solar Cell

Student: Chun-Min Liao

Advisor: Prof. Chao-Hsin Chien

Department of Electronics Engineering and Institute of Electronics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this thesis, we studied the influence of titanium dioxide (TiO₂) nanostructure on organo-lead-halide (CH₃NH₃)PbI₃ perovskite sensitized solar cell. With a thin light absorbing film in perovskite sensitized solar cell, the nanostructured host material can be important for harvesting light for high efficiency.

In the first part of the thesis, one-dimensional (1D) TiO₂ nanotube-array has been applied to (CH₃NH₃)PbI₃ perovskite sensitized solar cell. One-dimensional nanotube-array provide a direct path for the photogenerated electron transport. With an appropriate nanotube length of 5μm in the redox electrolyte of 0.9M LiI, 0.45M I₂, 0.05M urea in ethyl acetate, (CH₃NH₃)PbI₃ perovskite can be more efficiently reduced in the solar cell due to high concentration of iodine.

Different post-processing of the nanotubes have been investigated to increase the amount of the (CH₃NH₃)PbI₃ perovskite absorbed on the nanotubes or improve infiltration of electrolyte into voids of the nanotubes. On TiCl₄ treated TiO₂ nanotubes, the adsorption of the (CH₃NH₃)PbI₃ have increased the most because of enlarged surface area of the nanotubes. TiO₂ nanotubes subjected to HCl treatment have the highest short-circuit photocurrent density because of improved infiltration of electrolyte in void.

Due to the fact that (CH₃NH₃)PbI₃ tends to be dissolved gradually in the redox electrolyte, we have studied using solid-state hole transport material to replace the redox electrolyte; With the TiO₂ thickness less than 200nm, the lowering in performance with decreased thickness of the TiO₂ film is likely due to the decreased amount of the adsorbed perovskite. If TiO₂ film thickness is too thick, over 1μm the performance would be restricted by electron diffusion length. Adding LiTFSI to the hole transport material PTAA not only increases hole mobility but also decreases carrier lifetime, which induces lowering in open-circuit voltage. For 65 °C synthesized TiO₂ nanoparticle photoanode, depositing 30 wt% (CH₃NH₃)PbI₃ on photoanode with PTAA as hole transport material, the full solid-state solar cell exhibited better performance.

誌 謝

回顧念研究所的這兩年，要感謝的人實在太多了！感謝爸爸媽媽願意讓我繼續念研究所並且讓我專心念書考上交大！感謝哥哥一直都很相信我的能力默默的照顧我！感謝指導教授簡昭欣老師對我的指導與教誨！以及實驗室的學長們，家豪學長、政庭學長、信淵學長、哲瑋學長、宏基學長，學長們總是很不吝嗇的給予我各方面的指導，能認識你們這些神人真的是我的榮幸啊！尤其是宇彥學長，宇彥大神對實驗的熱誠以及精闢的見解總是讓我非常的崇拜也見識了許多，真的非常感謝學長如此細心地教導，不論是實驗上我犯的錯誤或是進步，都是宇彥學長的糾正與指引才能順利完成我的碩士論文！再來就是實驗室同儕們，小龜、主元、邦聖，平常跟你們鬥嘴互嗆聊天很開心～很慶幸能跟你們同實驗室成為好兄弟好姊妹，謝謝你們的照顧跟欺負^^，快點畢業進公司一起當同事工作囉。謝謝實驗室的同學周洋以及崇浚、弘彬、晉宇、晨揚學弟們，有了你們，實驗室更加和樂嘴砲了，哈哈！

在交大研究所裡，我也認識了好多值得學習的對象，很開心能在研究所認識這麼多強人！感謝我的麻吉工作狂羅淳立常常跟我聊些沒營養的話題但是很好玩也讓我增廣見聞了一番，另外你們這些交大幫直升的同學都太強太變態了啦！

謝謝鄭晃忠老師實驗室的冠宇學長，雖然認識時間短卻發生了好多事，但是學長幫了我很多忙也給我很多指導，學長給的建議我都銘記在心，真的很謝謝你！

謝謝我的大學同學游宗新，你總是很耐心很包容地聽我訴說實驗的苦悶與挫折，真的是辛苦你了...！超級感謝你遠距離的陪伴！

最後，我要感謝在三年前拼命念書並考上了交大電子研究所的自己，哈哈！環境不一樣，所體會到的人、事、物果然是截然不同的，真的很開心可以在自己憧憬的學校完成學業甚至還認識這麼優秀的大家！耶～！



目錄

摘要	I
ABSTRACT.....	II
誌謝	III
目錄.....	V
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
一、介紹	1
1.1 太陽能電池與能源	1
1.2 動機	3
1.3 鉛鹵化物 ((CH ₃ NH ₃)PbI ₃) 鈣鈦礦敏化太陽能電池工作原理	4
二、實驗方法	9
2.1 實驗製程	9
2.2 實驗材料與儀器	14
2.3 量測與分析	15
三、應用二氧化鈦奈米管於(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池實驗結果與討論	17
3.1 實驗流程	17
3.2 實驗結果與討論	19
四、二氧化鈦奈米管薄膜陣列之不同後處理對(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 的實驗結果與討論	29
4.1 實驗流程	29
4.2 實驗結果與討論	30
五、固態(solid-state)結構之(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池	40
5.1 實驗流程	40
5.2 實驗結果與討論	43
六、結論	55
參考文獻	57

表目錄

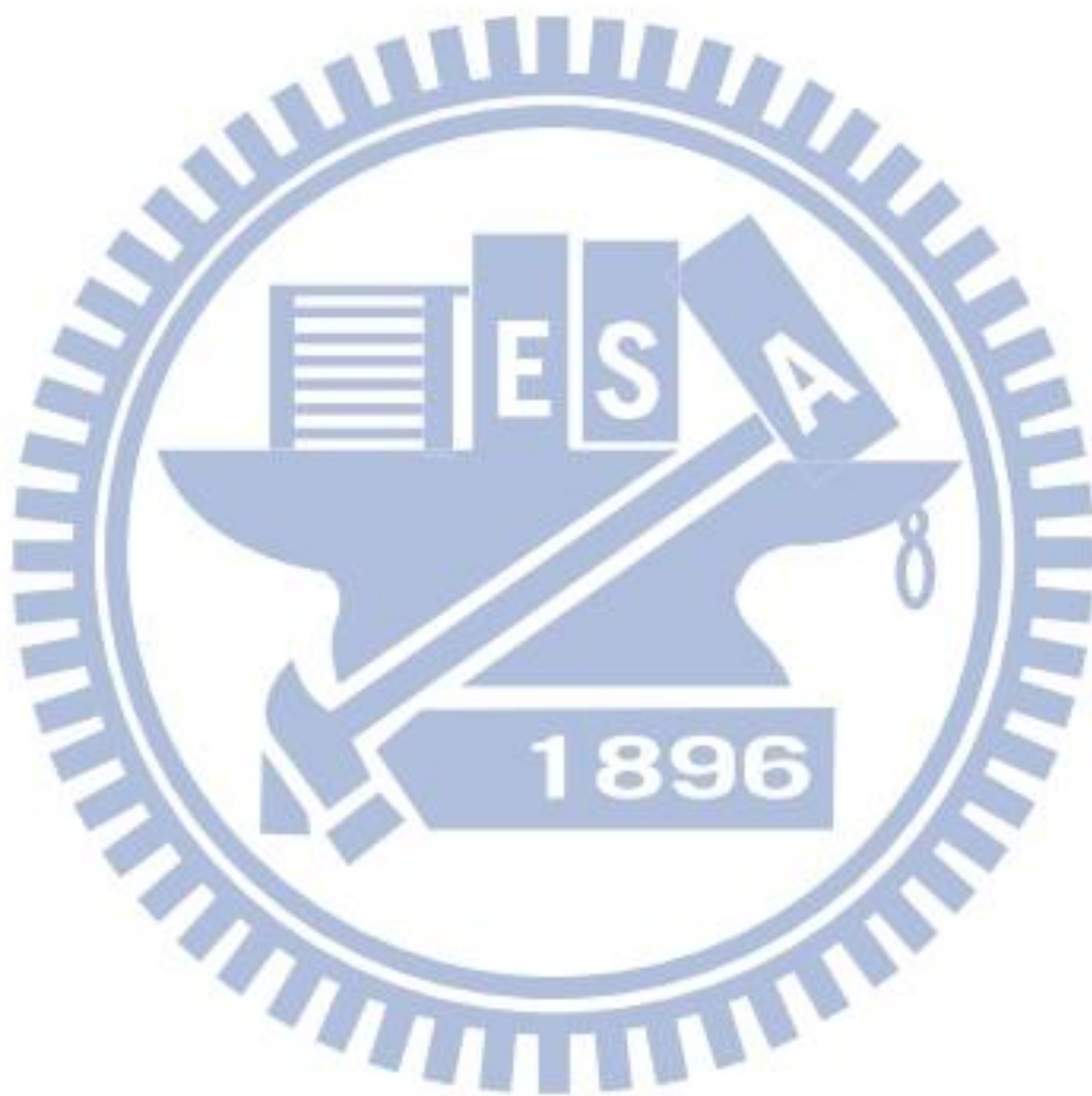
表 1 改變電解液配方之電性參數.....	22
表 2 二氧化鈦奈米管(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池之電性參數.....	23
表 3 使用 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 之電性參數.....	25
表 4 不同長度之二氧化鈦奈米管電性參數.....	28
表 5 改變二氧化鈦致密層厚度之電性參數.....	35
表 6 不同後處理之二氧化鈦奈米管電性參數.....	38
表 7 二氧化鈦光電極電性參數.....	48
表 8 65 °C 二氧化鈦溶膠光電極之 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 電性參數.....	49
表 9 80 °C 二氧化鈦溶液光電極之 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 電性參數.....	50
表 10 65 °C 二氧化鈦溶膠/PTAA(w/ LiTFSI) 之電性參數.....	52
表 11 80 °C 二氧化鈦溶液/PTAA(w/ LiTFSI) 之電性參數.....	53



圖目錄

圖 1 鈣鈦礦化合物晶體結構圖.....	3
圖 2 (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池元件結構.....	7
圖 3 (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池運作機制圖.....	7
圖 4 太陽能電池 I-V 電性圖與重要參數.....	8
圖 5 陽極氧化裝置示意圖.....	11
圖 6 陽極氧化鈦基板生製造奈米過程示意圖.....	11
圖 7 奈米管結構型的染料敏化太陽能電池.....	12
圖 8 奈米粒與奈米管光電極傳輸光電子路徑圖.....	12
圖 9 固態結構之(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池.....	13
圖 10 電化學工作站與光源供應器.....	16
圖 11 (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 之 XRD 分析圖.....	19
圖 12 改變電解液配方之 I-V 圖.....	22
圖 13 二氧化鈦奈米管(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池之 I-V 圖.....	23
圖 14 XRD 分析圖.....	24
圖 15 使用 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 之 I-V 圖.....	24
圖 16 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% 的(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 對光吸收度.....	25
圖 17(a)-(d) 吸附(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 之二氧化鈦奈米管.....	26
圖 18(a)-(h) 二氧化鈦奈米管 SEM 圖.....	27
圖 19 不同長度之二氧化鈦奈米管 I-V 圖.....	28
圖 20(a)-(d) 二氧化鈦致密層.....	34
圖 21 改變二氧化鈦致密層厚度之 I-V 圖.....	35
圖 22(a)-(d) 不同後處理之二氧化太奈米管 SEM 圖.....	37
圖 23 不同後處理之二氧化太奈米管 I-V 圖.....	37
圖 24 受鹽酸蝕刻而使間隙擴大之示意圖.....	38
圖 25 受鹽酸蝕刻之二氧化鈦奈米管底層 SEM 圖.....	39
圖 26 不同後處理條件之二氧化鈦奈米管吸附光譜.....	39
圖 27 固態(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池結構示意圖.....	42
圖 28 固態(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池之 SEM 剖面圖.....	42
圖 29 固態(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池之運作原理.....	43
圖 30 二氧化鈦奈米粒之 XRD 分析圖.....	47
圖 31 二氧化鈦光電極 I-V 圖.....	48
圖 32 65 °C 二氧化鈦溶膠光電極之 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ I-V 圖.....	49
圖 33 80 °C 二氧化鈦溶液光電極之 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ I-V 圖.....	50
圖 34 二氧化鈦奈米粒/(CH ₃ NH ₃)PbI ₃ 膜厚 SEM 圖.....	51

圖 35 65 °C 二氧化鈦溶膠/PTAA(w/ LiTFSI) 之 I-V 圖..... 52
圖 36 80 °C 二氧化鈦溶液/PTAA(w/ LiTFSI) 之 I-V 圖..... 53
圖 37 65 °C 二氧化鈦溶膠/PTAA(w/ LiTFSI) 之 IPCE 圖..... 54



一、介紹

1.1 太陽能電池與能源

在世界能源的結構中，人類目前所主要利用的能源為石油、天然氣和煤炭等化石能源。然而，發達國家在其工業化過程中會燃燒大量的化石燃料，導致CO₂等溫室氣體大量排放，造成近年來受國際社會普遍關注的的全球氣候變遷現象問題。因此，限制和減少化石燃料燃燒產生的CO₂等溫室氣體的排放，已成為國際社會減緩全球氣候變化的重要目標。而地球上的絕大部分能源來自在於太陽核融合反應所釋放的巨大能量，因此，若能有效地轉換太陽光能為可利用的能源形態，將是未來生產乾淨能源的可行方法。

從太陽輻射出來的能量非常龐大，是地球生物賴以維生的主要能源。若換算成電力的話大約為 4×10^{26} W，但是只有十二億分之一到達地球；到達地球範圍內的太陽總輻射能量大約為 6000×10^{12} W，而到達地球陸地表面的大約為 600×10^{12} W，大約占到達地球範圍內的太陽總輻射能量的10%。而人類只需要將當中的10% 做有效的能量轉換，也就是大約60 TW，即可滿足全球的用電量。在現今氣候變遷影響以及石化能源逐漸短缺的情形之下，開發太陽能是改善這些問題的方法之一。

太陽能電池是一種利用光電效應將光能轉變為電能的光電元件。使用適當波長的光照射在特定物質上時，其吸收光能後兩端產生電動勢，稱為光伏效應。

太陽能電池最早於1954年由 Chapin 等人用矽材料所製成，至今依照時間的演進及光電池型態可將太陽能電池的發展分為三代。第一代的太陽能電池，主要是以高純度的矽或是三五族材料做為基體的太陽能電池。矽晶太陽能電池包含單晶矽太陽能電池（Monocrystalline Silicon）、多晶矽太陽能電池（Polycrystalline Silicon）、非晶矽太陽能電池（Amorphous Silicon）等。其基本

運作原理為吸收一定能量的光子後，產生電子電洞（electron-hole）對，光激發的電子電洞對因半導體中的 p-n 接面的內建電場分開，而各自被太陽能電池的電極收集，最後輸出到外電路形成光電流。然而，為達到有效的光吸收，電池需要較厚的吸光層，且製備高純度半導體材料的過程需要高溫冶煉、消耗很多能量，也需在真空中處理，而造成成本較高等缺點。

第二代太陽能電池與第一代類似，皆以無機半導體材料為主，只是第二代材料利用具有更高吸光係數的多元無機半導體做改良，製成薄膜太陽能電池，種類包含有碲化鎘（Cadmium Telluride CdTe）、銅銦硒化物（Copper Indium Selenide CIS）、銅銦鎵硒化物（Copper Indium Gallium Selenide CIGS）、砷化鎵（Gallium arsenide GaAs）等多元素化合物。薄膜太陽能電池可在弱光下發電，且其厚度薄、所需材料少、可與建材整合應用、較傳統矽晶太陽能板美觀等優點，極具競爭力。第二代許多電池的效率成果已經與矽太陽能電池相當，不過其發展仍受限於對稀土元素的需求，因此產能有限且結構中經常需使用較高毒性材料做為載子收集層不利於其量產等。

第三代電池與前代電池最大的不同是製程中導入有機物和奈米科技。種類有光化學太陽能電池、染料光敏化太陽能電池、高分子太陽能電池、奈米結晶太陽能電池。這一代的最主要優點則是製造成本低廉。而本篇論文將研究利用鈣鈦礦相（perovskite）化合物微光吸收材料之太陽能電池，其電池結構及運作原理及製程技術與染料光敏化太陽能電池（Dye Sensitized Solar Cell）相似，此元件在2009年由Miyasaka等人試製時，採用了傳統的DSSC電解液，轉換效率只有 3.8% [1]；之後陸續對電解液配方、光電極厚度、吸光層濃度等改變可使效率提升至6.5% [16]；而近期則使用固體型的DSSC的HTM（Hole transport material，電洞傳輸材料）取代電解液，結果轉換效率已可突破 10% [33]，其成本低，製程過程簡易，元件特性也已經可以超過使用染料製成的染料敏化太陽能電池，成為這幾年來密集研究的太陽能電池。

鈣鈦礦是指一類陶瓷氧化物，其分子通式為 ABX_3 ；此類氧化物最早被發現者，是存在於鈣鈦礦石中的鈦酸鈣（ $CaTiO_3$ ）化合物，因此而得名。由於此類化合物結構上有許多特性，在凝態物理方面應用及研究甚廣，所以物理學家與化學家常以其分子公式中各化合物的比例（1:1:3）來簡稱之，如圖1所示，因此又名「113結構」。

鉛鹵化物（ $(CH_3NH_3)PbI_3$ ）鈣鈦礦敏化太陽能電池於近幾年來受諸多學者積極運用研究。其優點如下：

- (1) 材料來源充足，無短缺問題。
- (2) 大部分製做流程只需透過旋轉塗佈即可完成。
- (3) 元件重量輕。
- (4) 以金屬氧化物為光電極材料，成本低，物理化學性質穩定，且對環境污染低。

雖然具備這些優點，且 $(CH_3NH_3)PbI_3$ 易受水氣影響而分解，有可靠度上的疑慮等議題需要改進。

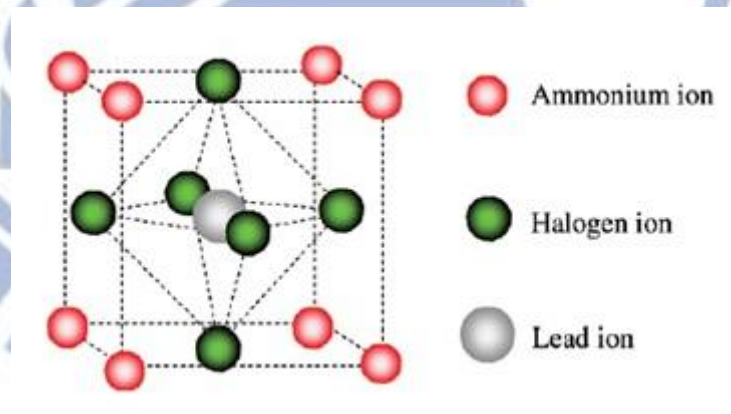


圖 1 鈣鈦礦化合物晶體結構圖

1.2 動機

從1954年開始到現在，太陽能電池已從第一代半導體太陽能電池研究發展到第三代染料敏化太陽能電池；然而由於有機染料的吸收係數低且吸光頻譜窄，

不能有效獲取太陽光能量，使得其光電轉換效率無法超越第一代的傳統矽太陽能電池。為了彌補染料對於吸收太陽光頻譜的缺陷，量子點太陽能電池特別的光電特性即可改善這樣的問題。量子點太陽能電池具有可調變顆粒大小改變材料能隙（band gap）特性增加太陽光吸收頻譜 [12]以及高消光係數（optical extinction coefficient） [13]等優點，這些優勢都可用來補足染料敏化太陽能電池的缺點並有效提升太陽能電池光電轉換效率。然而，量子點太陽能電池隨著使用量子點材料的不同，例如使用三五（III-V）族量子點太陽能電池會有接面上的電子電洞對易於復合，造成元件導電性下降；或是使用金屬硫化物材料會有化學不穩定性等議題待改善 [14]。

為了克服量子點材料的這些問題，鉛鹵化物鈣鈦礦類型的敏化材料即被提出來做為解決方針。鈣鈦礦結構 ABX_3 ，其中X為鹵素族，此結構由有機部份A及無機部份B共同組合而成，透過有機無機的組合成分可製成具有光電磁及機械性質的混合型材料 [15]。

目前 $(CH_3NH_3)PbI_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池都是使用奈米二氧化鈦奈米粒作為光電極，當二氧化鈦薄膜的厚度越薄，其電池的開路電壓、短路電流、填充因子等特性都有提升的現象 [16]。對於二氧化鈦薄膜厚度的限制是因電子在二氧化鈦奈米粒傳遞時的有效擴散長度決定，若薄膜厚度越厚，便會限制住電池的轉換效率；相較於電子雜亂無章的傳遞，一維方向性的陣列結構被提出來改善這個問題，較常見的結構有奈米管、奈米線、奈米柱等。藉由增加電子方向性來提升電子的有效擴散長度，進而提升電池的轉換效率。因此在本論文將引進二氧化鈦奈米管陣列取代傳統二氧化鈦奈米粒之結構。

1.3 鉛鹵化物（ $(CH_3NH_3)PbI_3$ ）鈣鈦礦敏化太陽能電池工作原理

鉛鹵化物（ $(CH_3NH_3)PbI_3$ ）鈣鈦礦敏化太陽能電池的結構及工作原理都極類似於染料敏化太陽能電池，也就是說，其結構上只有染料的部分被鉛鹵化物

($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$) 所取代。由於使用二氧化鈦薄膜做為光電極之染料敏化太陽能電池，其成本低，也可應用於彈性塑膠基板上做成可撓曲式太陽能電池 [2-3]，但也因為其光電極薄膜結構關係，如何有效獲取光能的光電特性材料變成為影響太陽能電池效率的一大關鍵因素，而染料分子的吸收頻譜窄，因此吸收太陽光效能受到限制，導致光電轉換效率無法更高。為了克服染料因吸光頻譜窄而使得效率無法有效提升之問題，利用量子點如 CdS, CdSe, PbS, InP, InAs 等應用於量子點太陽能電池 (quantum-dot solar cells) 上也陸續發展出來 [4-8]。然而，這樣仍然無法有效獲取太陽光能以及由於在半導體與敏化材料間界面電子電洞再結合的損失增加等原因，導致無法獲得高量子轉換效能，光電轉換效率難以突破。

因此，自 2006 年開始將在可見光-近紅外線區域具有高吸收係數的鈣鈦礦有機無機混合結晶材料 ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$) 試做為敏化材料並將其應用在太陽能電池上的研究 [9-10]。

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池元件結構如圖 2 所示。首先在透明的玻璃基板上鍍上一層摻雜氟的氧化錫 (fluorine-doped tin oxide, FTO) 以增加導電度，再塗佈一層直徑 25nm 左右的二氧化鈦奈米粒，經過一定溫度的燒結後，組成厚度約為 $10\mu\text{m}$ ，這部分稱為光電極也就是電池負極。接著將光電極去吸附一單層的鉛鹵化物 ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$)，使 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 覆蓋於二氧化鈦奈米粒上， $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 主要是吸光產生激發電子電洞的來源。電池正極則是在在透明玻璃基板上鍍上一層鉑，將電池正負極接好並且注入電解液，接著封裝完成，電解液通常主要成分為含有適當氧化還原電位的錯離子 (一般常見為 I^-/I_3^-)，作為氧化還原系統的有機溶液。

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池的運作機制示意圖如圖 3 所示 [11]。處於穩定基態的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 化合物吸收外來的太陽光激發至激發態。收到光激發的激發態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 處於不穩定，隨即將電子從激發態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 注入二

氧化鈦的傳導能帶。少許激發態(CH₃NH₃)PbI₃未將電子注射至二氧化態傳導帶而直接衰變回到基態。

激發態的(CH₃NH₃)PbI₃將電子注入二氧化態傳導帶即變成氧化態(CH₃NH₃)PbI₃化合物，接受來自電解液中碘離子(I⁻)的電荷並恢復為基態。當施體的碘離子將電子傳遞給CH₃NH₃PbI₃後，便氧化形成了碘的錯離子(I₃⁻)，這些碘的錯離子將以擴散的方式通過到達極輔助電極，即鉑電極，鍍有鉑的電極有著催化碘的錯離子還原碘離子的功用，流經外電路返回而不斷重複此過程。

除了上述運作機制外，也有其他降低太陽能電池內部載子收集效率的機制存在，包含處於激發態的染料未將電子注射出去就衰變，光電極導帶中的電子與處於基態染料的電洞在表面處發生復合，電子在光電極擴散過程中就先跟電解液中的I₃⁻復合…等等，這些機制對於提高太陽能電池效率是個阻礙，進而降低整體的效率。

太陽能電池元件在照光下的電性圖如圖 4 所示。一個太陽能電池在不同的電壓操作下，可看到如圖 4 有幾個參數短路電流 I_{sc}、開路電壓 V_{oc}、最大功率點操作電流 I_m、最大功率點操作電壓 V_m、最大功率點 P_m，由這些測量到的參數可以得到效率(efficiency)及填充因子 (fill factor, F.F.) 如(1)、(2)式。將最大功率 (P_m) 與開路電壓和短路光電流的乘積 (P) 取比值，即圖中兩矩形的比值，稱之為填充因子 (fill factor, F.F.)。光電流在量測電壓增函時會逐漸衰減，這是由於上述的電流損失機制，加上製作元件過程中所造成的瑕疵，統稱為漏電流所導致。

$$F.F. = \frac{P_m}{P} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (1)$$

$$\eta (\%) = \frac{P_m}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

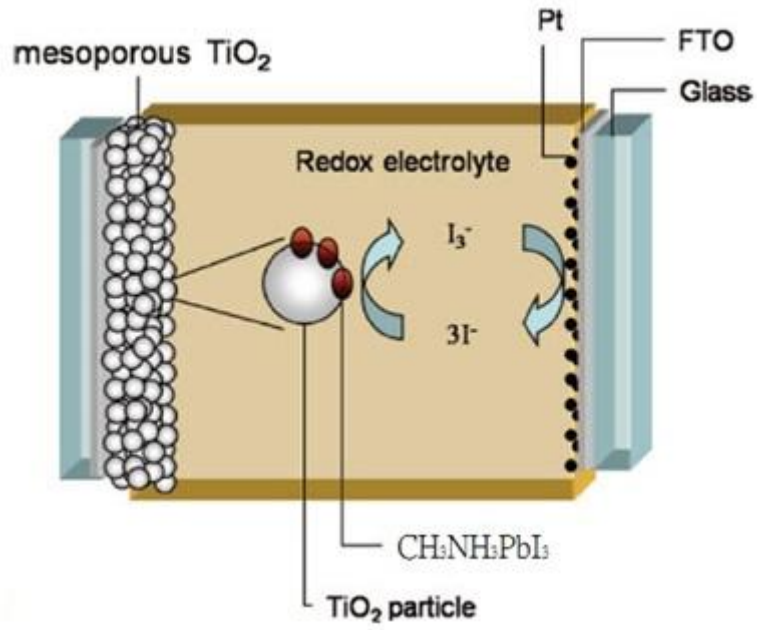


圖 2 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池元件結構

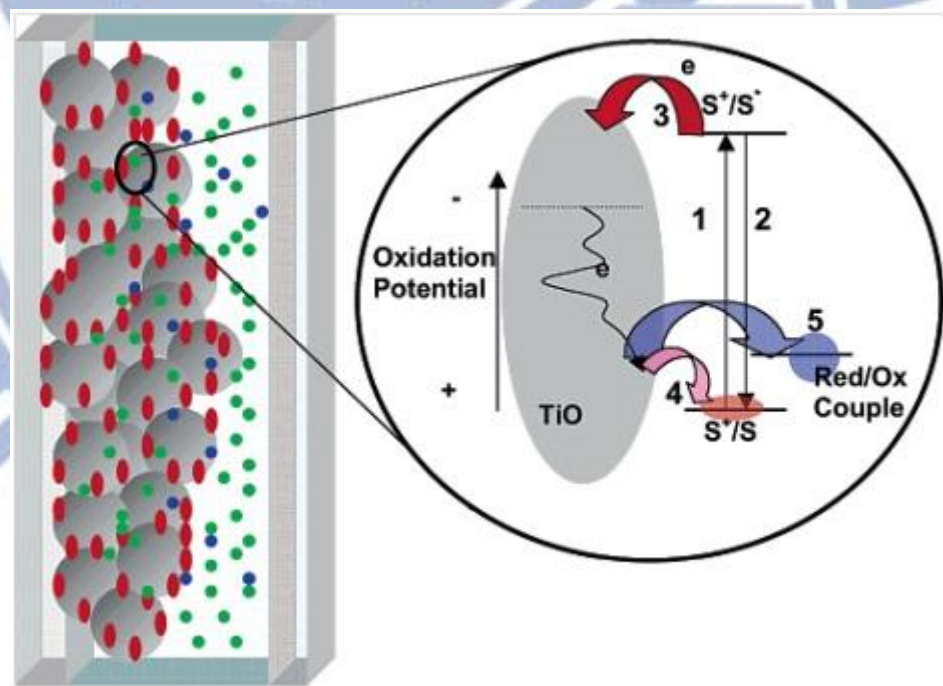


圖 3 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池運作機制圖

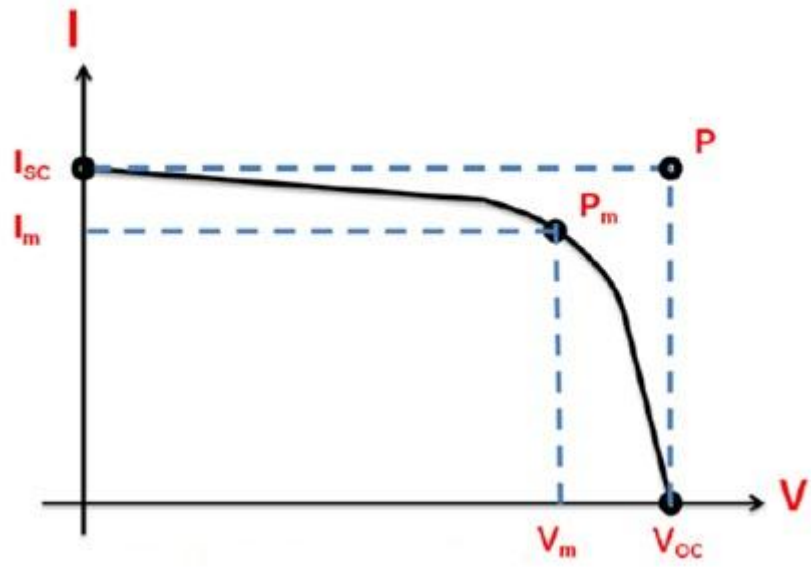


圖 4 太陽能電池 I-V 電性圖與重要參數



二、實驗方法

2.1 實驗製程

二氧化鈦奈米管的製造方式有很多種，包括在多孔鋁板上沉積 [17]、溶膠-凝膠(sol-gel)轉印 [18]、晶種成長(seeded growth) [19]以及水熱(hydrothermal processes) [20-22]過程。然而具有最佳特性的二氧化鈦奈米管是在含氟溶液中進行陽極氧化(anodization)所產生的 [23-26]。因此本論文使用陽極氧化法製作的二氧化鈦奈米管，以下首先依據 Gopal 等人對二氧化鈦奈米管的整理 [27]，簡單介紹陽極氧化法的步驟與原理。

陽極氧化法的電化學裝置以鈦金屬基板作為陽極電極，鉑金屬片作為陰極電極，兩電極以一固定距離擺放至含有氫氟酸的溶液中，並且外接直流電壓 [28]，如圖5所示。

通一穩定電壓於陽極氧化裝置時，使鈦金屬基板與電解液中的 O_2 與 OH^- 發生氧化反應 [30]，形成二氧化鈦氧化層。電解液會在氧化層表面進行化學蝕刻，產生許多小孔洞(pin)，由於浸泡於電解液中持續蝕刻使小孔洞漸漸形成較大貝殼狀的洞(pore)，同樣是貝殼狀的洞之間的空隙則形成小洞(void)，如圖6-c。在外在電壓持續作用下，貝殼狀的氧化物會形成具有電場的位障層(barrier layer)，鈦基板中的 Ti^{4+} 會順著電場方向從金屬與氧化物介面掃到氧化物與電解液介面；同時電場也會分解掉在電解液與氧化物介面處的氧化物 [30-31]。當貝殼狀的洞外層持續的被分解，內層不斷的往鈦金屬氧化，使得貝殼狀的氧化物持續朝金屬層內部移動，成為奈米管結構中的中空處，而小孔洞處的氧化層也是持續往金屬層內部移動，讓貝殼狀的洞所形成的管狀物獨立，由圖6可以了解陽極氧化的成長過程 [32]。

透過操控陽極氧化的條件參數，能夠決定二氧化鈦奈米管的特性。例如增加電壓會使管壁厚度、口徑大小皆增加；增加溫度或電解液濃度會使管長增

加。

二氧化鈦屬於寬能隙（3.2 eV）半導體，只能吸收非常窄範圍的波長（388 nm附近），為了收集地表上多數的光（300~800 nm）並轉換為光電流，則需要搭配更有效率的吸光材料，因此在本論文中，將採用 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 作為吸光材料，二氧化鈦奈米粒及二氧化鈦奈米管薄膜陣列作為光電極。元件結構類似於圖7所示。使用光電極結構的不同將會使得光電子在光電極中傳輸的方式不同，如圖8所示。

然而，實驗中發現使用電解液將吸光材料氧化還原的液態太陽能電池，其吸光材料 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 會逐漸地與電解液反應而分解，電池壽命短。為了克服液態電池生命期短的問題，將液態電解液的部分用固態電洞傳輸層替代，做成固態結構之 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池，其結構如圖9所示。先在FTO導電玻璃上形成一層二氧化鈦致密層，引入二氧化鈦致密層是為了防止導電玻璃與電洞傳輸材料接觸而造成短路，接著再將二氧化鈦奈米粒沉積在二氧化鈦致密層之上，之後將 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 吸光材料沉積於二氧化鈦奈米粒上，最後沉積電洞傳輸層材料並鍍上對電極金。

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 合成：

將30ml的甲胺（methylamine）和32.3ml的氫碘酸（hydroiodic acid）反應於250ml的圓形燒瓶裡在0 °C下攪拌2小時反應合成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液。此混合溶液用旋轉蒸發器加熱至60 °C下將溶劑移除，得到淡黃色的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 沉澱物。再將此 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 沉澱物用乙醚（diethyl ether）清洗旋轉30分鐘，此步驟重複三次。過濾之後，送進真空爐管24小時在60 °C下乾燥得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 之固體結晶。將 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 與 PbI_2 以 1:1 莫耳比溶入 γ -丁丙酯（ γ -butyrolactone）中，以60°C加熱12小時合成 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 。

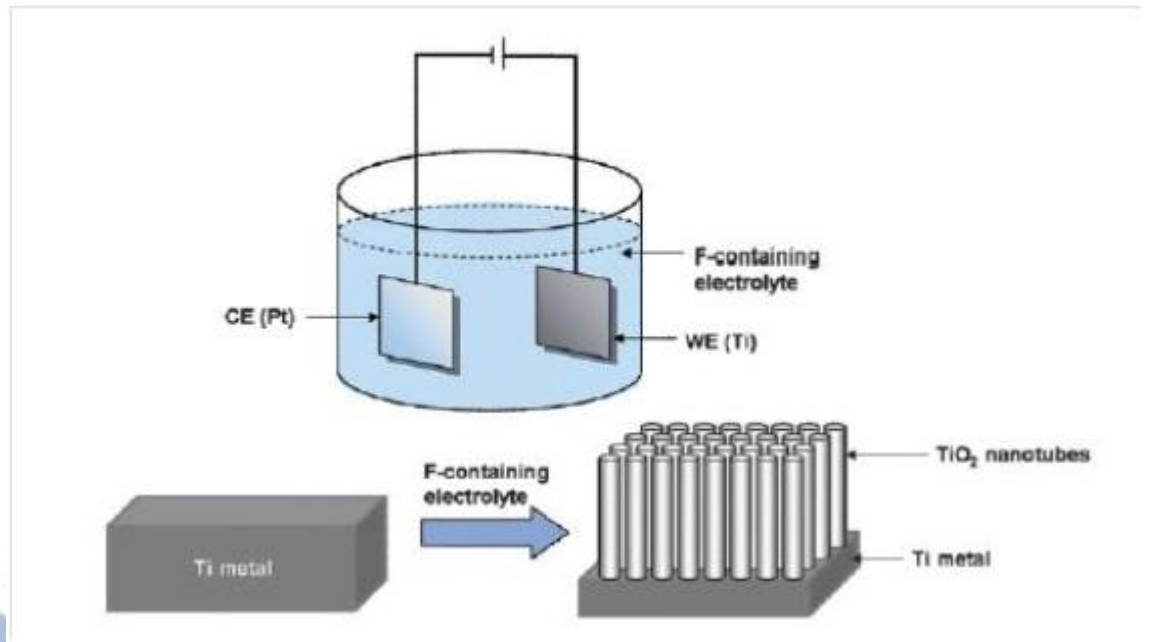


圖 5 陽極氧化裝置示意圖 [29]

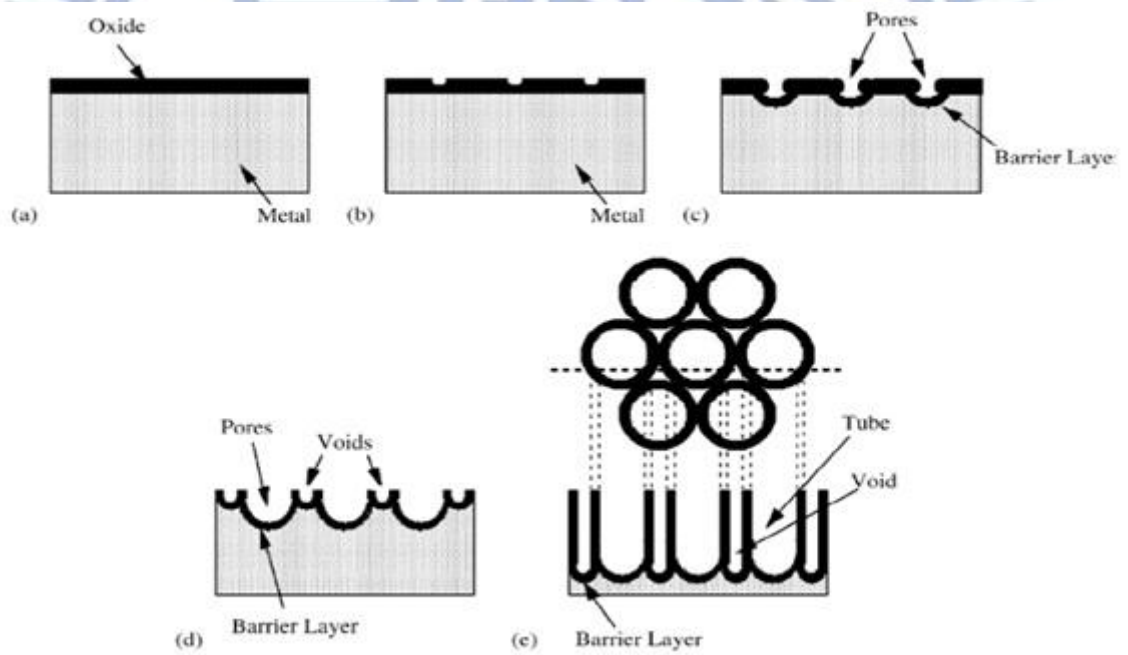


圖 6 陽極氧化鈦基板生製造奈米過程示意圖 [31]

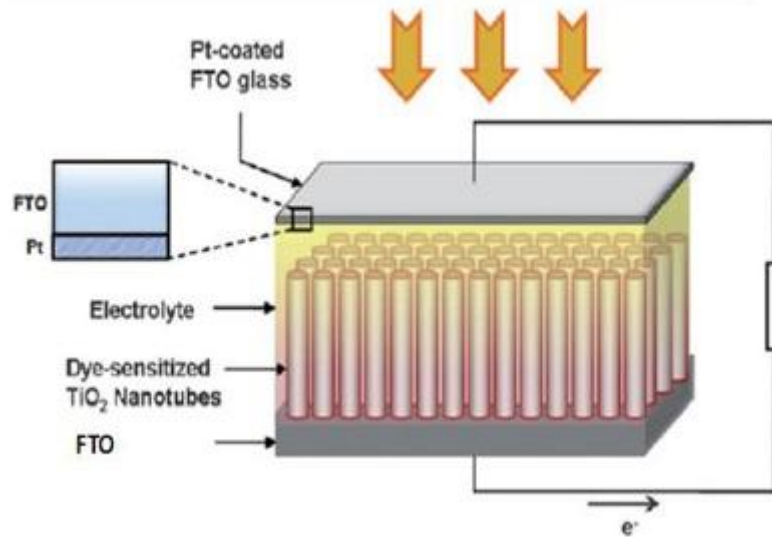


圖 7 奈米管結構型的染料敏化太陽能電池 [29]

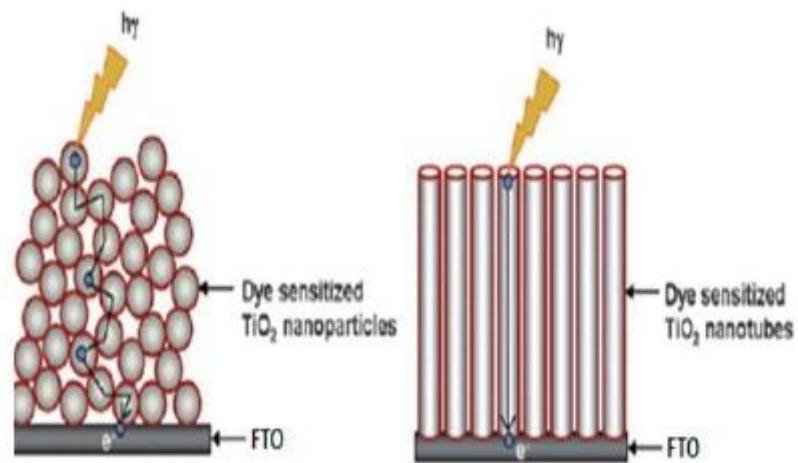


圖 8 奈米粒與奈米管光電極傳輸光電子路徑圖 [29]

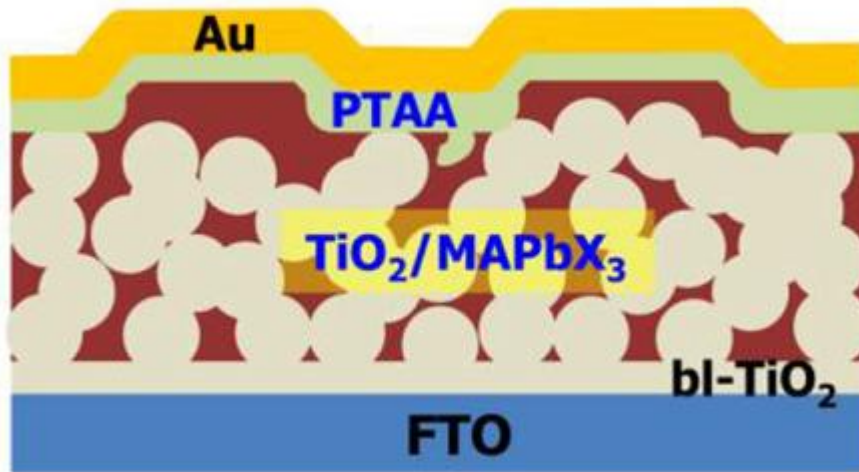


圖 9 固態結構之 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池 [33]



2.2 實驗材料與儀器

材料與藥品

陽極氧化	
Ti foil	99.5%, 0.25mm ,Alfa Aesar
Ammonium Fluoride	SHOWA
Ethylene Glycol	Scharlau
Hydrochloric Acid	SHOWA
Titanium(IV) chloride	SHOWA

電解液	
LiI	ACROS ORGANICS
I ₂	TCI
Ethyl acetate	TEDIA
Urea	SHOWA
4-tert-butylpyridine (tBP)	ACROS ORGANICS
3-methoxypropionit rile (MPN)	ACROS ORGANICS

電動傳輸層	
Polytriarylamine (PTAA)	SIGMA-ALDRICH
Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI)	TCI

CH ₃ NH ₃ PbI ₃	
Methylamine	TCI
Hydroiodic acid (HI)	ACROS
PbI ₂	ECHO
γ -butyrolactone	ECHO

太陽能電池元件	
Glass/FTO	10 ohm/square
Ag gel	Ag PRO
titanium isopropoxide(TTIP)	SHOWA

聚乙二醇(PEG)	SHOWA
Ethanol	ECHO

儀器

常壓退火爐管、高密度活性離子蝕刻系統 (HDP-RIE)、真空濺鍍系統、電子槍蒸鍍系統。

2.3 量測與分析

電性量測使用電化學工作站 (Electrochemistry Station, Potentiostat / Galvanostat Model 273A)，搭配太陽模擬器 (69920, Xe lamp with an optical filter, Oriol) 模擬AM1.5G (100 mW/cm^2) 光源，施加 $0\text{V} \sim 0.85\text{V}$ 的偏壓，紀錄獲得之光電流電性圖，量測設備如圖10所示。

使用紫外線－可見光譜儀 (UV-2450/2550) 測定吸收族譜，可測得 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 吸光材料的吸收光譜。

在奈米管形貌鑑定上，使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 用以分析表面形貌，將浸泡鹽酸水溶液分離後的二氧化鈦奈米管陣列薄膜，烤乾後黏貼到銅膠上，以FESEM (Hitachi S-4700I) 量測拍攝；相同地，以同樣手法將固態結構之 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池元件破片後貼至SEM載台銅膠上分析元件結構形態。

X光繞射 (XRD) 用以分析結晶性。將二氧化鈦奈米管陣列薄膜切割為 1×1 平方公分，並利用異丙氧基鈦溶膠將之黏著於銦錫氧化物 (ITO) 玻璃，送入後段常壓爐管 450°C 燒結3小時後，再進行量測 (PANalytical X'pert Pro (MMRD)) 薄膜結晶性。不同溫度合成的二氧化鈦奈米粒，依實驗條件看是否加入PEG均勻混合合成，將合成完成的二氧化鈦奈米粒旋轉塗佈於玻璃上後送進後段常壓爐管以 450°C 燒結2小時後，量測薄膜結晶性。

太陽能電池外部量子入射效率分析機台 (EQE, IPCE)，亦即光電轉化效

率，量測太陽能電池在不同波長光照條件下的短路電流。也就是說，入射單色光子於太陽能電池元件工作區域而電池受光子激發生成電子電洞對產生電流的轉化效率。

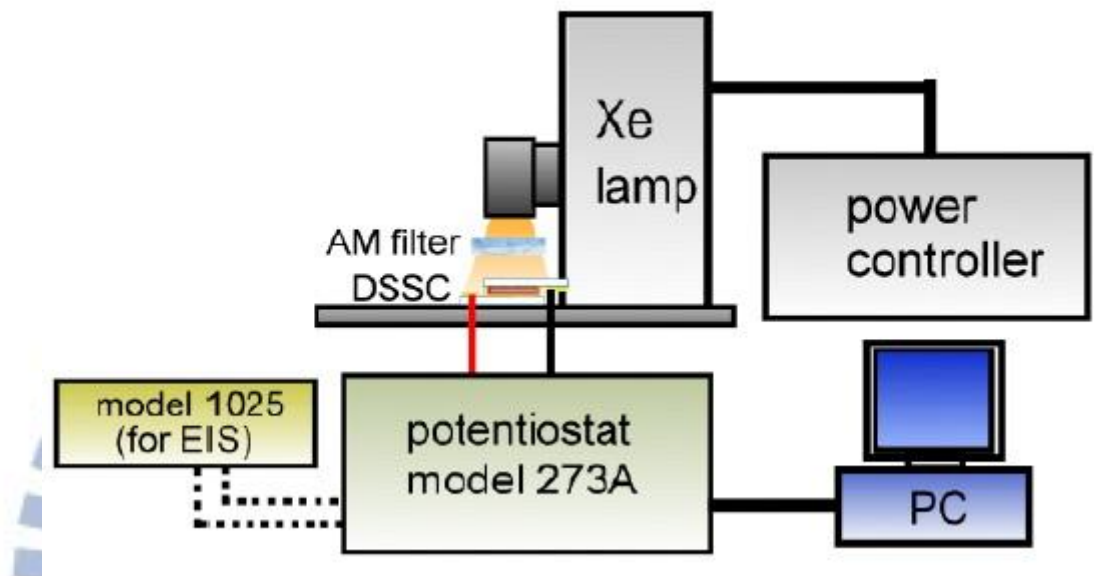


圖 10 電化學工作站與光源供應器

三、應用二氧化鈦奈米管於(CH₃NH₃)PbI₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池實驗結果與討論

3.1 實驗流程

此部份實驗先使用二氧化鈦奈米粒作為光電極，改變電解液化學成分觀察(CH₃NH₃)PbI₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池之光電特性受電解液配方之影響。

首先將 FTO 玻璃基板浸泡於加熱 70 °C 的 0.04 M TiCl₄ 溶液中 90 分鐘，用去離子水 (D.I. water) 清洗一下，烘乾，再用 500 °C 燒結在 FTO 表面形成一層二氧化鈦致密層 (compact layer)。利用較致密的二氧化鈦層防止電解液直接接觸到底層 FTO 玻璃而減低載子再復合的速率。使用刮塗法將二氧化鈦奈米粒均勻塗佈於致密層上，送入常壓退火爐管，經過 2 小時 450 °C 燒結結晶。之後利用旋轉塗佈法將(CH₃NH₃)PbI₃ 以 2000 rpm. 旋轉 40 秒均勻覆蓋二氧化鈦奈米粒之上，在加熱平板上以 100 °C、30 分鐘將溶劑去除使(CH₃NH₃)PbI₃ 沉積。將厚度 60 μm 的環狀封裝材料(surllyn®, 60 μm) 夾於吸附好(CH₃NH₃)PbI₃ 之光電極及鍍上鉑之 FTO 玻璃之間，再注入電解液使其填滿，隨後將其封住以防止電解液漏出，完成封裝。

第二部分，改變(CH₃NH₃)PbI₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池光電極結構，將二氧化鈦奈米粒光電極用二氧化鈦奈米管所取代。研究(CH₃NH₃)PbI₃ 在奈米管上的沉積行為及對鈣鈦礦敏化太陽能電池之影響。

高度有序的二氧化鈦奈米管陣列製備是使用鈦薄片作為陽極 (99.5%, 0.25 mm, Alfa Aesar)，鉑作為陰極，在含有 0.3 wt% NH₄F, 2 vol% H₂O 的乙二醇溶液中進行陽極氧化電解反應。對於第一次使用的鈦基板，先在 10 °C 進行陽極氧化 30 分鐘後，以超音波震盪器除去表面所成長的二氧化鈦薄膜，去除表面污染物，並使鈦基板微觀表面均勻平坦。經過前處理的鈦基板及鍍鉑的玻璃再次置入乙二醇電解液中，使用恆溫水槽將電解液維持在溫度 30 °C 環境下進行，

施加 50 V 的 DC 電壓，依實驗所需奈米鈦管長度來增減陽極氧化電解反應時間。反應完畢，取出鈦管薄片並用酒精將薄片上的電解液清洗掉，靜置烘箱中將鈦管薄片烤乾。接著將製備完成的奈米鈦管薄片放入常壓退火爐管經 3 小時 450 °C 燒結結晶。燒結完成後，由於二氧化鈦奈米管頂部會有不規則排列情形而可能產生 (bundle) 的聚集態，這層 bundle 會影響 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 在奈米管內部的沉積影響吸附度、阻礙光線入射、在電子傳輸時造成額外電阻與再復合的可能性，故利用 CHF_3/CF_4 電漿蝕刻消除二氧化鈦奈米管末端不規則排列部分。

接著將製備的二氧化鈦奈米管進行第二次陽極氧化，在 10 °C 環境下施加 50 V 的 DC 電壓進行 40 分鐘的反應。隨後靜置 1M 鹽酸水溶液中，待底層二次氧化層溶解後二氧化鈦奈米管陣列薄膜即脫離鈦金屬基板。

將分離後的二氧化鈦奈米管陣列薄膜切割成需求面積。調配四異丙烷氧化鈦 (TTIP)、酒精、冰醋酸、去離子水混合溶液並經過 90 分鐘 65 °C 加熱攪拌，再加入適量的 PEG 混合後形成二氧化鈦奈米粒凝膠。取適量的二氧化鈦奈米粒凝膠滴在披覆二氧化鈦致密層的 FTO 玻璃上，並將切割好的二氧化鈦奈米管陣列薄膜轉移至 FTO 上，送入常壓退火爐管 450 °C 加熱 3 小時，將溶膠中的有機溶劑去除，奈米管薄膜便與玻璃基板形成完整的連結，同時也將二氧化鈦奈米粒燒結。

冷卻後，將 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 以 2000 rpm 轉速旋轉 40 秒均勻塗佈二氧化鈦奈米管陣列薄膜之上，在加熱平板上以 100 °C、30 分鐘將溶劑移除使 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 成膜。將厚度 60 μm 的環狀封裝材料夾於吸附 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 之光電極及鍍上鉑之玻璃之間，再注入電解液 (含 LiI 、 I_2 等混合溶液) 使其填滿，隨後將其封住以防止電解液漏掉，完成封裝。

圖 11 為 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 之 XRD 分析圖。

10 wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$:0.324g 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 0.95g 的 PbI_2 混入 10ml γ -丁丙酯中。

20 wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$: 0.731g 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 2.142g 的 PbI_2 混入 10ml 丁丙酯中。
30 wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$: 1.254g 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 3.674g 的 PbI_2 混入 10ml 丁丙酯中。
40 wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$: 1.955g 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 5.728g 的 PbI_2 混入 10ml 丁丙酯中。

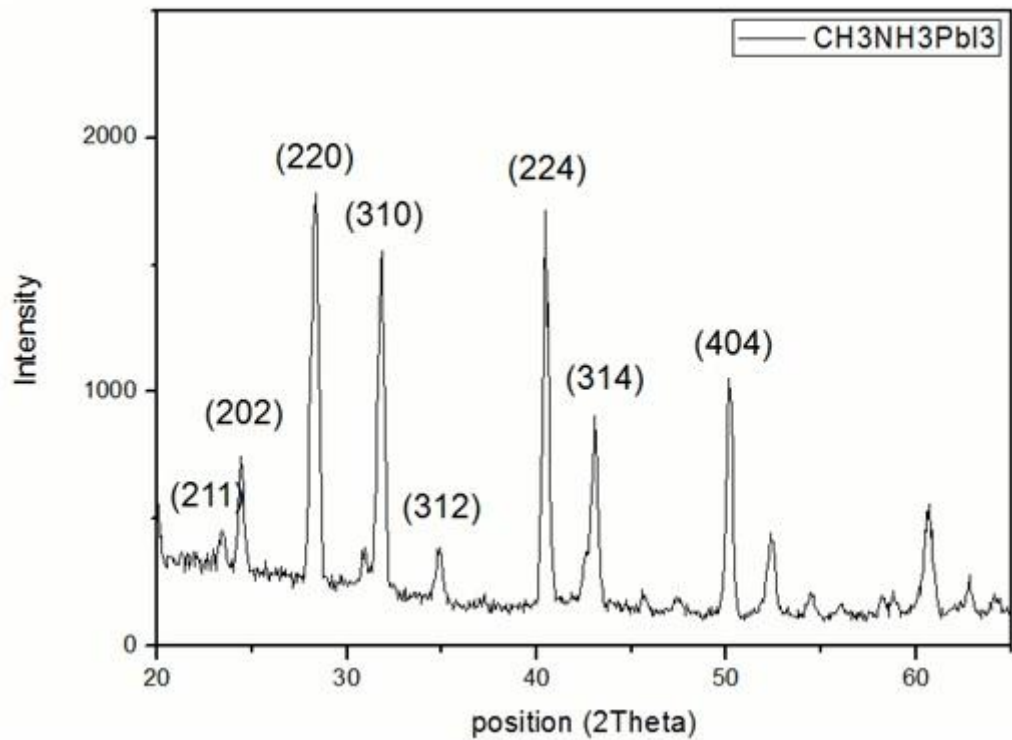


圖 11 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 之 XRD 分析圖

3.2 實驗結果與討論

改變電解液配方所得到的電性如圖12及表1所示。由實驗結果得知，在二氧化鈦奈米粒作為光電極並塗佈20 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的元件注入電解液含LiI (0.9M)、 I_2 (0.45M)、乙酸乙酯到封裝材料中，可得到光電流密度 $1.09\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓0.52V，填充因子0.4，效率0.23%；若額外添加0.05M尿素 (urea)，則可得光電流密度 $1.33\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓0.43V，填充因子0.48，效率0.28%。然而，若是電解液中加入4-tert-butylpyridine (tBP)， $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 會立刻被電解液分解掉而使得電池無法運作。

隨後將含有尿素的電解液應用於以二氧化鈦奈米管做為光電極的

(CH₃NH₃)PbI₃ 鈣鈦礦敏化太陽能電池，並改變電解液中碘離子濃度量測其I-V電性，如圖13及表2所示。以長度11μm的二氧化鈦奈米管作為光電極，並塗佈20 wt%的(CH₃NH₃)PbI₃於奈米管上作為吸光材料，注入電解液含LiI (0.9M)、I₂ (0.45M)、尿素 (0.05M)、乙酸乙酯進行量測，光電流密度2.98mA/cm²，開路電壓0.52V，填充因子0.55，效率0.86%。將電解液中的碘離子濃度降低，含LiI (0.15M)、I₂ (0.075M)、尿素 (0.01M)、乙酸乙酯之電解液注入同樣條件之二氧化鈦奈米管結構的(CH₃NH₃)PbI₃鈣鈦礦敏化太陽能電池，進行量測，得到光電流密度2.27 mA/cm²，開路電壓0.4 V，填充因子0.49，效率0.45 %。由實驗結果得知，電解液中的碘離子I⁻濃度太低，則會無法有效還原被氧化的(CH₃NH₃)PbI₃，因此注入含碘離子濃度低的電解液 (LiI(0.15M)、I₂(0.075M)、尿素(0.01M)、乙酸乙酯) 會導致光電流密度及開路電壓降低，以致於效率下降 [34]。

不過，使用二氧化鈦奈米管結構的電池元件其光電流密度、開路電壓、填充因子都比二氧化鈦奈米粒結構的電池元件佳。這是因為從XRD的結果可以知道在二氧化鈦奈米粒上(CH₃NH₃)PbI₃的沉積比較緻密造成下面nanoparticle的晶相信號較嚴重的散射，亦即意味小孔隙中的CH₃NH₃PbI₃還原率可能較低影響光電流的大小，如圖14所示；而若是使用一微結構的奈米管做為光電極，則電子傳遞速度快，與電洞的再結合率也會減少，故光電流密度、開路電壓提升，整體效率增加。因此在本論文中選定使用含LiI(0.9M)、I₂(0.45M)、尿素(0.05M)、乙酸乙酯作為CH₃NH₃PbI₃鈣鈦礦敏化太陽能電池的電解液。

接下來，比較旋轉塗佈10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%的(CH₃NH₃)PbI₃溶液於11μm之二氧化鈦奈米管光電極上，量測不同重量百分比的塗佈條件所得到電池的電性表現，其量測結果如圖15及表3所示。使用含重量百分比越多的(CH₃NH₃)PbI₃溶液，光電流有明顯增加的趨勢，這說明二氧化鈦吸附越多的(CH₃NH₃)PbI₃就能捕獲更多的太陽光能而產生越多的光電流密度，圖16為11 μm

二氧化鈦奈米管吸附了10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 吸收光譜，隨著溶液濃度越高，吸附至二氧化鈦奈米管上的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 越多，對可見光的吸收度也就相對增加。然而，若是使用到40 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 溶液旋轉塗佈於11 μm 的二氧化鈦奈米管上，其元件特性將會變的很差，這是因為在的40 wt%溶液中含太多 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 吸附到二氧化鈦奈米管中，在二氧化鈦奈米管的間隙(void)裡也填入了很多的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ，如圖17(a)-(d)所示，圖17(a)、(b)、(c)分別為吸附了10 wt%、20 wt%、30 wt%的二氧化鈦奈米管，可觀察到管壁上有一顆顆的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 顆粒，而圖17(d)是吸附了40 wt%的二氧化鈦奈米管，管壁上填補滿 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ，這將會使得後續注入的氧化還原電解液因奈米管間隙塞滿了 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 而無法滲入間隙中，導致間隙裡的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 無法提供運作機制產生光電流密度，因此特性變差。根據上述實驗結果，選定30 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 作為吸光層做後續太陽能電池研究。

改變二氧化鈦奈米管長度，比較不同長度的奈米管結構對 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池的影響。在這一部分，準備5 μm 、8 μm 、11 μm 、17 μm 的二氧化鈦奈米管作為光電極，圖18為不同長度之奈米管SEM圖，管壁厚度皆為20~25nm左右。隨著二氧化鈦奈米管薄膜厚度越薄，光電流密度越大，開路電壓及填充因子也有增加的趨勢，其量測結果如圖19及表4所示。二氧化鈦奈米管長度為5 μm 、8 μm 、11 μm 、17 μm ，其光電流密度分別為8.02 mA/cm^2 、6.43 mA/cm^2 、3.2 mA/cm^2 、2.82 mA/cm^2 ，開路電壓為0.59 V、0.62 V、0.51 V、0.52 V，填充因子為0.71、0.67、0.6、0.58，效率為3.35%、2.69%、0.97%、0.86%。雖然使用長度長的奈米管作為光電極可以吸附更多的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 顆粒於其上，但因受限於電子傳遞時的有效擴散長度以及 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的還原效率，因此當二氧化鈦奈米管長度越長，更多的電子在二氧化鈦奈米管上尚未傳導至外電路時就會被電洞給再結合(recombine)掉而造成光電流密度的損失，也因此導致光電壓的下降，而致使最後的效率降低。

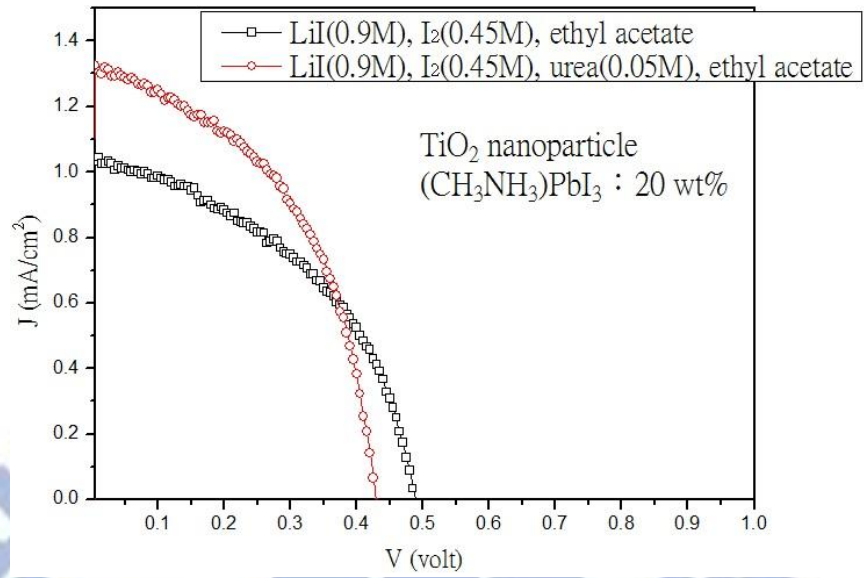


圖 12 改變電解液配方之 I-V 圖

Electrolyte (additive)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (volt)	FF	η (%)
urea w/ tBP	---	---	---	0
tBP	---	---	---	0
urea	1.33	0.43	0.48	0.28
w/o urea&tBP	1.09	0.52	0.4	0.23

表1 改變電解液配方之電性參數

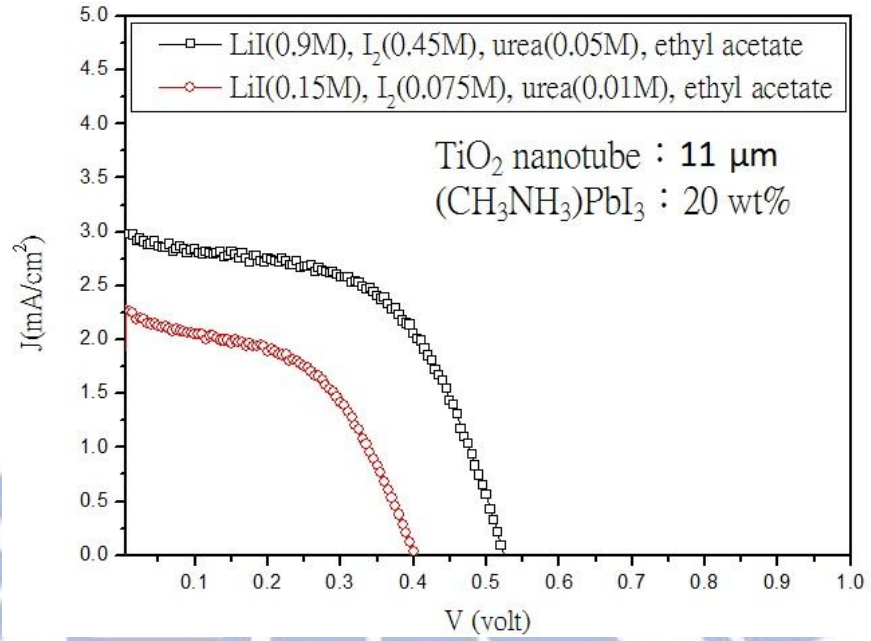


圖 13 二氧化鈦奈米管(CH₃NH₃)PbI₃鈣鈦礦敏化太陽能電池之 I-V 圖

Electrolyte	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (volt)	FF	η (%)
LiI(0.9M)、I ₂ (0.45M)、 urea(0.05M)	2.98	0.52	0.55	0.86
LiI(0.15M)、I ₂ (0.075M)、 urea(0.01M)	2.27	0.40	0.49	0.45

表2 二氧化鈦奈米管(CH₃NH₃)PbI₃鈣鈦礦敏化太陽能電池之電性參數

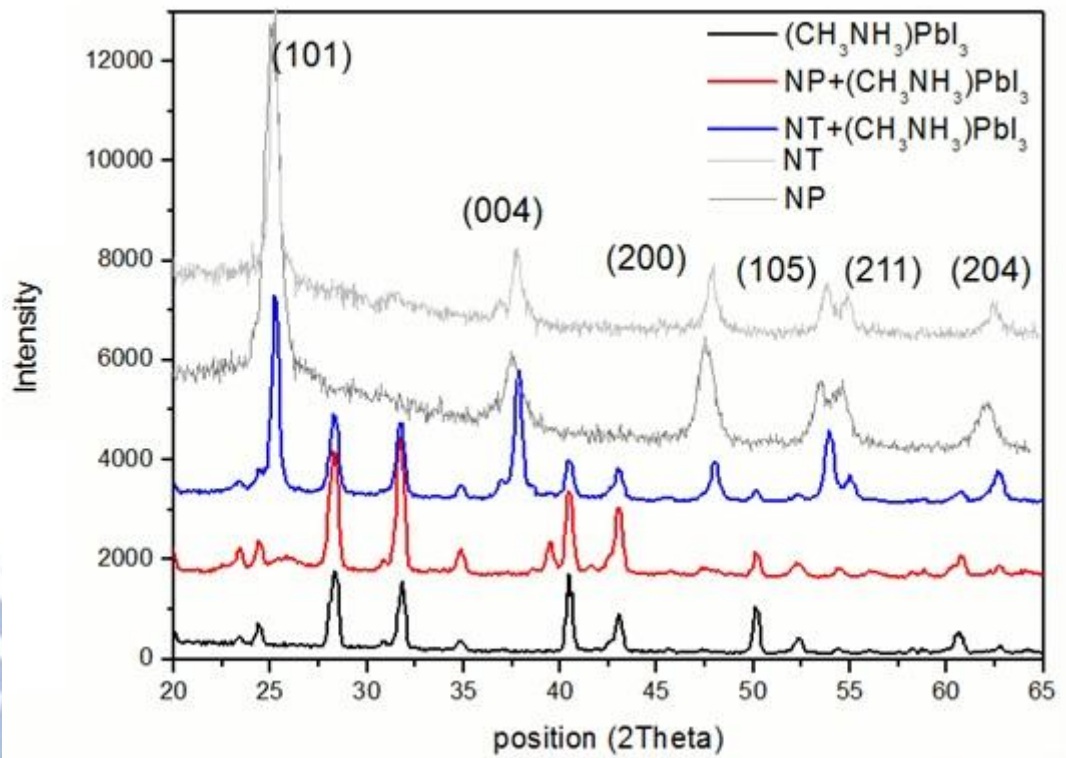


圖 14 XRD 分析圖

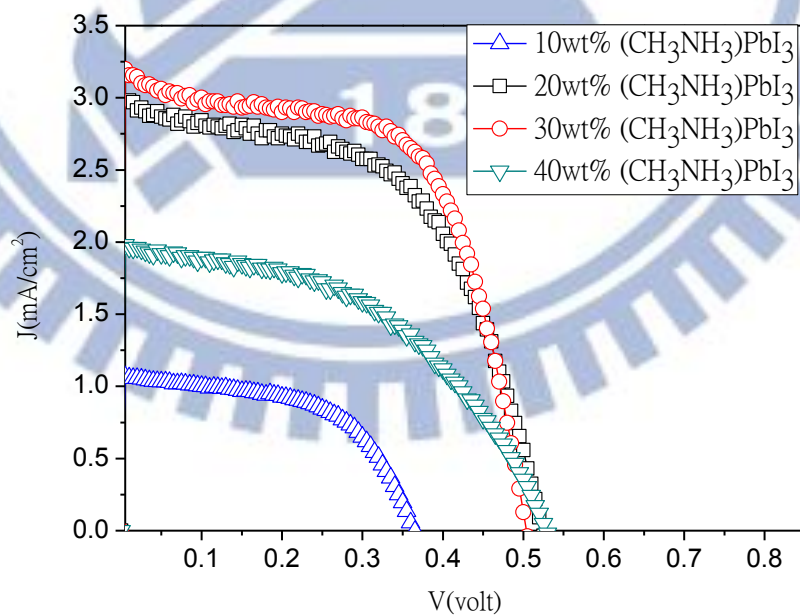


圖 15 使用 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 之 I-V 圖

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (volt)	FF	η (%)
10 wt%	1.07	0.37	0.55	0.21
20 wt%	2.98	0.52	0.55	0.86
30 wt%	3.2	0.51	0.6	0.97
40 wt%	1.98	0.53	0.47	0.49

表3 使用10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 之電性參數

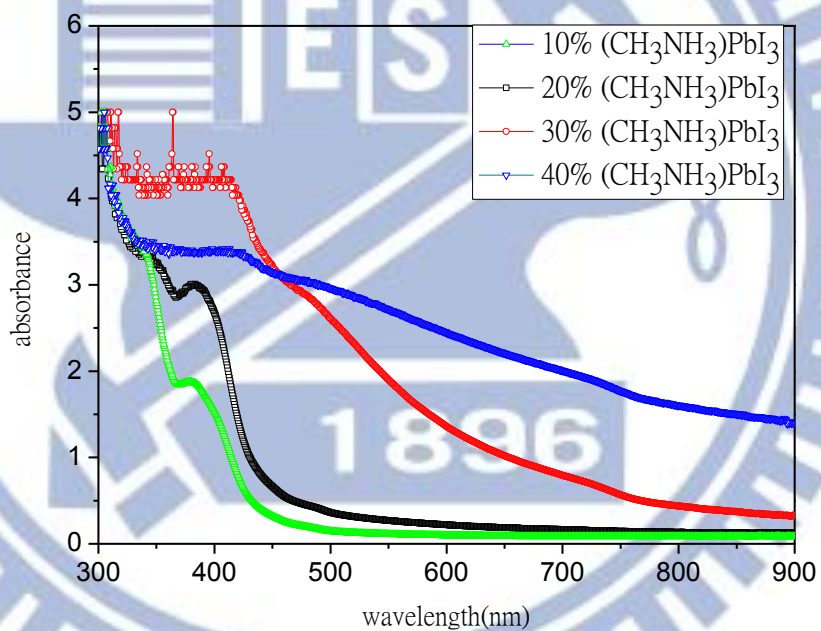
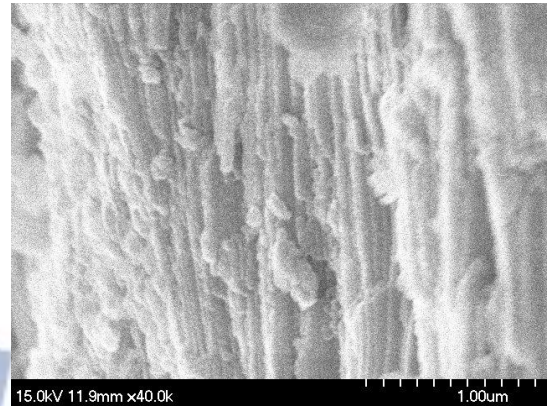
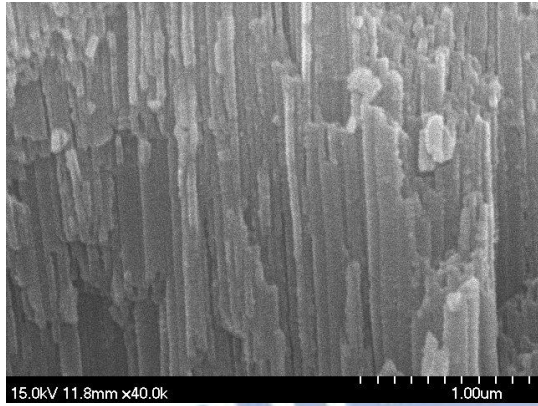
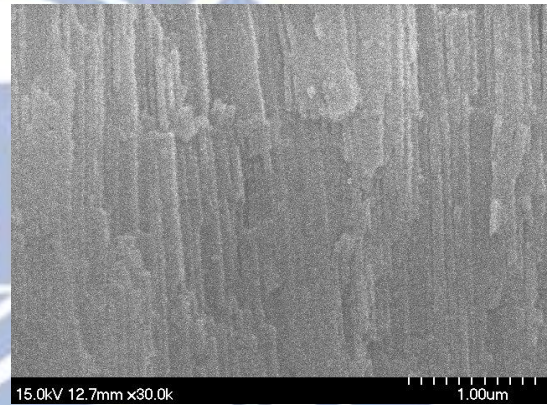
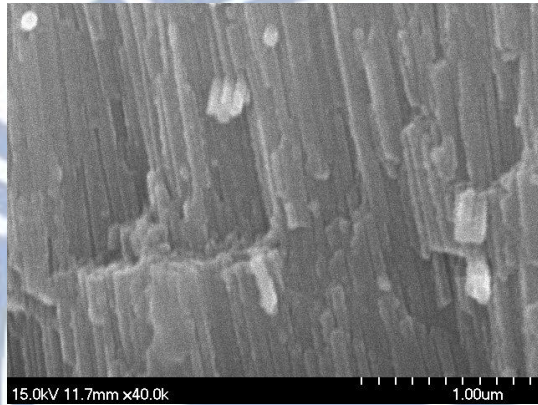


圖 16 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 對光吸收度

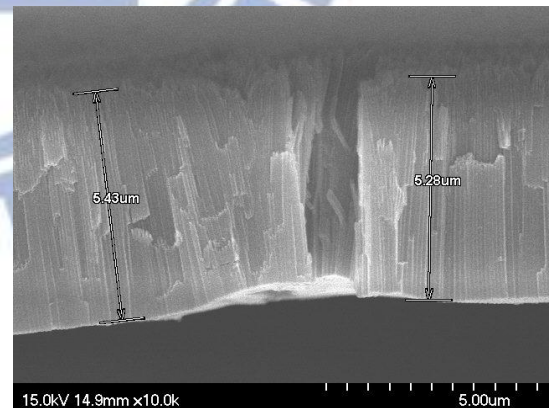
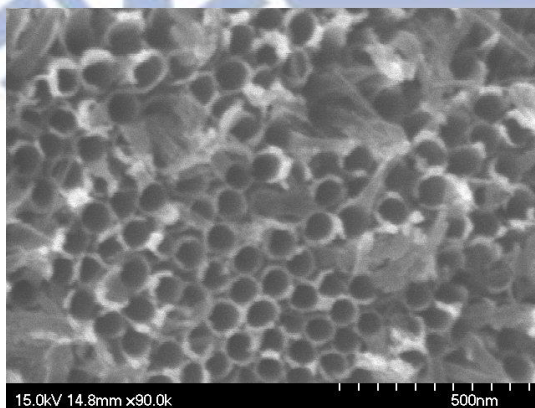


(a) 10wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 二氧化鈦奈米管 (b) 20wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 二氧化鈦奈米管



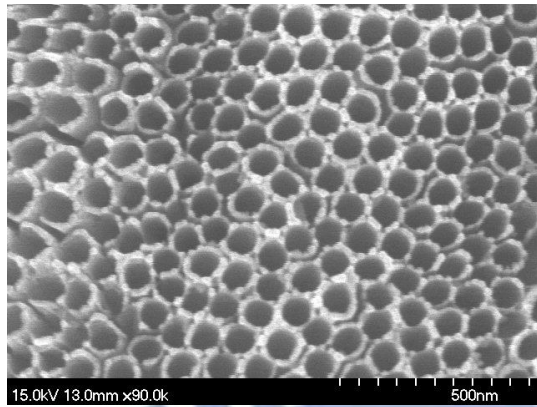
(c) 30wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 二氧化鈦奈米管 (d) 40wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 二氧化鈦奈米管

圖 17(a)-(d) 吸附 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 之二氧化鈦奈米管

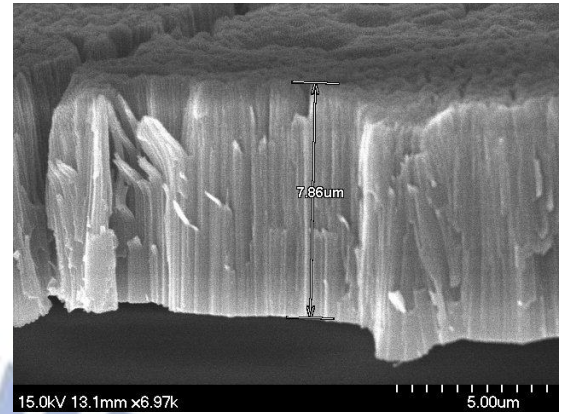


(a) 5 μm 二氧化鈦奈米管正面圖

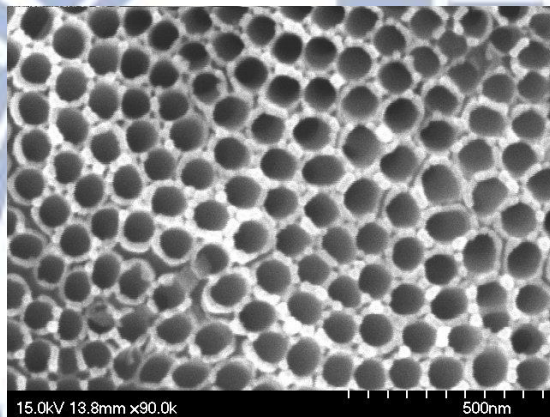
(b) 5 μm 二氧化鈦奈米管側面圖



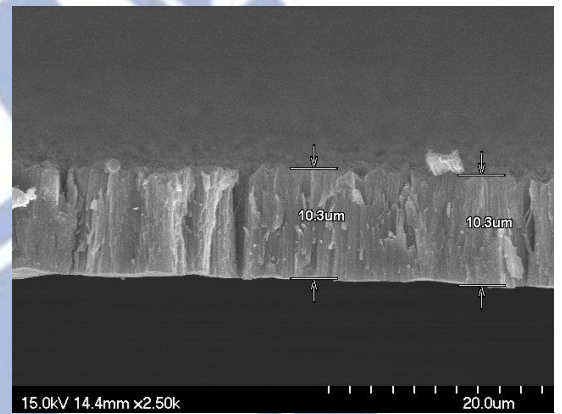
(c) 8 μm 二氧化鈦奈米管正面圖



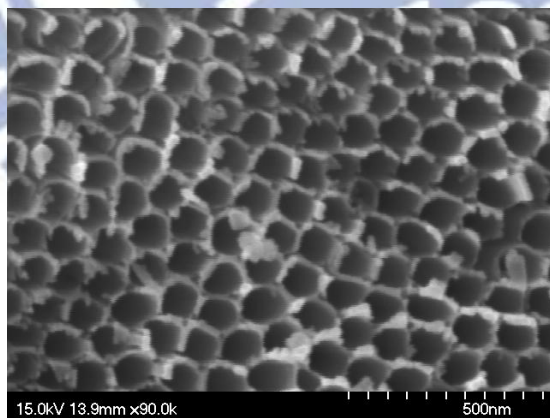
(d) 8 μm 二氧化鈦奈米管側面圖



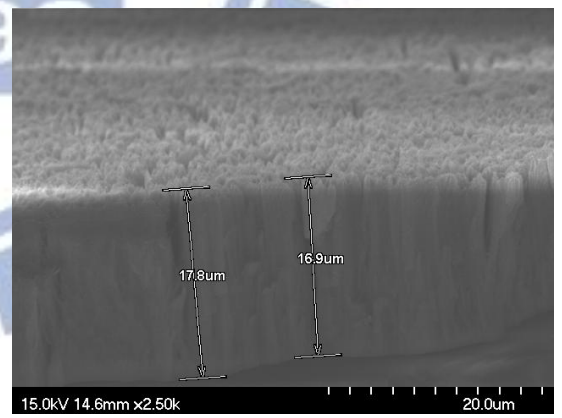
(e) 11 μm 二氧化鈦奈米管正面圖



(f) 11 μm 二氧化鈦奈米管側面圖



(g) 17 μm 二氧化鈦奈米管正面圖



(h) 17 μm 二氧化鈦奈米管側面圖

圖 18(a)-(h) 二氧化鈦奈米管 SEM 圖

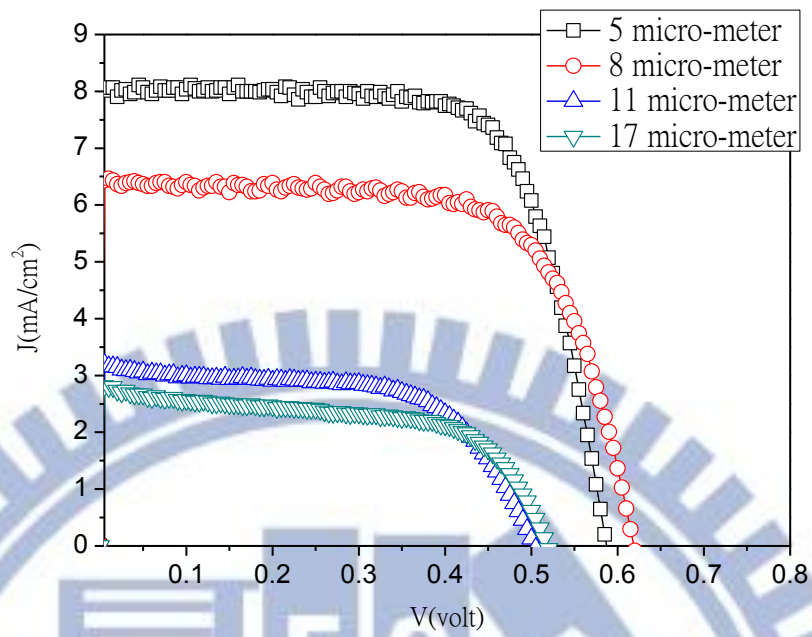


圖 19 不同長度之二氧化鈦奈米管 I-V 圖

Film thickness	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (volt)	FF	η (%)
5 μm	8.02	0.59	0.71	3.35
8 μm	6.43	0.62	0.67	2.69
11 μm	3.2	0.51	0.6	0.97
17 μm	2.82	0.52	0.58	0.86

表4 不同長度之二氧化鈦奈米管電性參數

四、二氧化鈦奈米管薄膜陣列之不同後處理對 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的實驗結果與討論

4.1 實驗流程

在上一部份的實驗研究找到了合適的電解液含 LiI (0.9M)、 I_2 (0.45M)、尿素 (0.05M)、乙酸乙酯，以及二氧化鈦奈米管長度 $5\ \mu\text{m}$ 與 30 wt% 的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 所製做成 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池的效率可達到最高 3.35%，其光電流密度為 $8.02\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.59 V。此部份實驗是接續前一部份的結果，固定電解液配方、奈米管長度、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 之重量比濃度，再將其應用於 FTO 玻璃前處理之不同厚度的二氧化鈦致密層以及之後的不同後處理條件之二氧化鈦奈米管光電極。

將 FTO 玻璃浸泡於 $70\ ^\circ\text{C}$ 的 $0.04\ \text{M}\ \text{TiCl}_4$ 溶液中，沉積出一層二氧化鈦致密層，沉積時間越久，厚度越厚。待沉積時間一到，將玻璃取出，以去離子水沖洗一遍再拿去烘乾，之後再送至常壓爐管以 $500\ ^\circ\text{C}$ 退火 1 小時形成結晶，即完成 FTO 玻璃前處理之效果。

接下來，做二氧化鈦奈米管陣列的不同後處理條件。除了不做任何後處理的二氧化鈦奈米管作為對照組，共有三種不同後處理之二氧化鈦奈米管結構作為實驗組。

使用陽極氧化法在 $30\ ^\circ\text{C}$ 環境下反應 30 分鐘所得之二氧化鈦奈米管薄膜陣列，將之放入常壓退火爐管溫度 $450\ ^\circ\text{C}$ 退火 3 小時，接著利用 CHF_3/CF_4 電漿蝕刻消除二氧化鈦奈米管末端不規則排列部分。接著進行第二次的陽極氧化 $10\ ^\circ\text{C}$ 反應 40 分鐘，之後取出浸泡於 1M 鹽酸水溶液中，靜置數小時待二氧化鈦奈米管陣列薄膜脫離鈦金屬基板，即得到未做任何後處理之二氧化鈦奈米管薄膜陣列。

第一種後處理為鹽酸削薄處理，先將進行完第一次陽極氧化後之二氧化鈦奈米管薄膜陣列基板，放入常壓退火爐管進行第一次燒結，溫度改為 370 °C 退火 3 小時，接著進行電漿乾蝕刻，取出後將基板浸泡於 0.75M 的鹽酸水溶液 10 分鐘，結束後使之烘乾，再進行第二次燒結，溫度 450 °C 退火 3 小時，完成後進行第二次陽極氧化並分離，取得固定面積組裝成太陽能電池元件。

第二種後處理為水熱結晶強化處理，進行完第一次陽極氧化反應生成二氧化鈦奈米管薄膜陣列基板，放入常壓退火爐管以 400 °C 退火 3 小時進行第一次燒結，取出後使用乾電漿蝕刻，再將基板置入總容量 23ml 的聚四氟乙烯壓力釜內，添加去離子水 14 ml 並完成密封，接著在室溫下放入烘箱，以固定速率 (3°C/min) 升溫到 240 °C 並持續加熱 4 小時，待時間一到，將烘箱自然降溫至室溫，再取出基板並烘乾，進行第二次乾電漿蝕刻將奈米管頂部因水熱法而可能造成之奈米管崩塌部份移除掉，而後第二次陽極氧化反應並分離，取固定面積組裝成太陽能電池元件。

第三種為 TiCl_4 後處理，將第一次陽極氧化並且電漿乾蝕刻完而得到的二氧化鈦奈米管薄膜基板浸泡於調製好的 0.04M TiCl_4 水溶液中 30 分鐘，溫度 70 °C，取出後以 D.I. water 清洗一下後烘乾，再度送入常壓爐管 450 °C 退火 1 小時，取固定面積組裝成太陽能電池元件。

4.2 實驗結果與討論

首先，改變 FTO 玻璃浸泡於加熱 70 °C 的 0.04 M TiCl_4 溶液的時間，分別為 30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘、120 分鐘，沉積上不同厚度的二氧化鈦致密層。二氧化鈦致密層的作用在於防止電解液直接接觸到底層 FTO 玻璃而造成短路，但是若是致密層厚度增加，則會造成串聯電阻增加。圖 20 為不同時間沉積出不同厚度的二氧化鈦致密層。將 FTO 玻璃於 70 °C 的 0.04 M TiCl_4 溶液中沉積 30 分鐘可得到約 90nm 的二氧化鈦致密層；沉積 60 分鐘可得到約 150 nm 的

二氧化鈦致密層；沉積 90 分鐘可得到約 215 nm 的二氧化鈦致密層；沉積 120 分鐘可得到約 255 nm 的二氧化鈦致密層。將這些不同厚度的二氧化鈦致密層應用於 5 μm 的二氧化鈦奈米管，30 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ，再注入電解液

($\text{LiI}(0.9\text{M})$ 、 $\text{I}_2(0.45\text{M})$ 、尿素 (0.05M) 、乙酸乙酯)，量測結果如圖 21 及表 5 所示。使用沉積於 TiCl_4 溶液中為 30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘的前處理 FTO 玻璃做成的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池，光電流密度分別為 7.15 mA/cm^2 、 7.12 mA/cm^2 、 8.02 mA/cm^2 ，開路電壓分別為 0.54 V 、 0.58 V 、 0.59 V ，填充因子分別為 0.54 、 0.6 、 0.71 ，效率分別為 2.06% 、 2.44% 、 3.35% ，皆有增加之趨勢。也就是說，若使用較致密且厚的二氧化鈦致密層，對於防止電解液直接接觸到底層 FTO 玻璃而造成短路的情況改善較好；不過，若是使用過厚的二氧化鈦致密層，因串聯電阻上昇，如 FTO 玻璃於 TiCl_4 溶液沉積 120 分鐘形成約 255 nm 厚之致密層，而導致光電流密度降低至 5.18 mA/cm^2 ，開路電壓也下降至 0.49V ，整體效率下降至 1.46% 。因此在接下來的實驗中，選取使用於 70°C 的 0.04 M TiCl_4 溶液中沉積 90 分鐘形成二氧化鈦致密層做為 FTO 玻璃前處理步驟。

接下來，根據前述的實驗結果，我們選取較佳的奈米管長度及緻密層厚度，針對將不同後處理的二氧化鈦奈米管薄膜陣列作為光電極製成 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池進行研究。使用的奈米管長度皆為 $5 \mu\text{m}$ 左右。圖 22(a)-(d)為二氧化鈦奈米管不同後處理之 SEM 圖。對照組為上述實驗所得之結果，是使用約 215 nm 的二氧化鈦致密層，光電極為未進行任何後處理之 $5 \mu\text{m}$ 二氧化鈦奈米管，再旋轉塗佈 30 wt%的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ，封裝後再注入電解液含 $\text{LiI} (0.9\text{M})$ 、 $\text{I}_2 (0.45\text{M})$ 、尿素 (0.05M)、乙酸乙酯之配方。其量測結果之光電流密度為 8.02 mA/cm^2 ，開路電壓 0.59V ，填充因子 0.71 ，效率 3.35% 。其中對照組之光電極 SEM 圖如圖 22(a)所示，管壁厚度約 23 nm 。

實驗組第一種後處理為鹽酸削薄處理，經過鹽酸處理後的奈米管管壁厚度約為 17 nm 左右，長度變化不顯著仍為 5 μm ，這是因為側向的晶相抵抗鹽酸蝕刻的能力較正向差，利用這點可以形成非等向蝕刻，如圖 22(b)所示。

實驗組第二種後處理為水熱結晶強化處理，經過水熱處理後的二氧化鈦奈米管薄膜其管壁厚度跟長度與對照組幾乎相同，由 SEM 圖 22(c)觀察不太出有何差異，不過由於水熱處理時是在密閉空間中加入適量的水，維持在高溫下讓在壓力釜中的薄膜基板受到高壓使得二氧化鈦奈米管薄膜的銳鈦礦晶相更加完整，因此經過水熱處理後的二氧化鈦奈米管薄膜，其作用在於可增強二氧化鈦在(101)銳鈦礦晶相的強度以及染料吸附量增加 [35]。

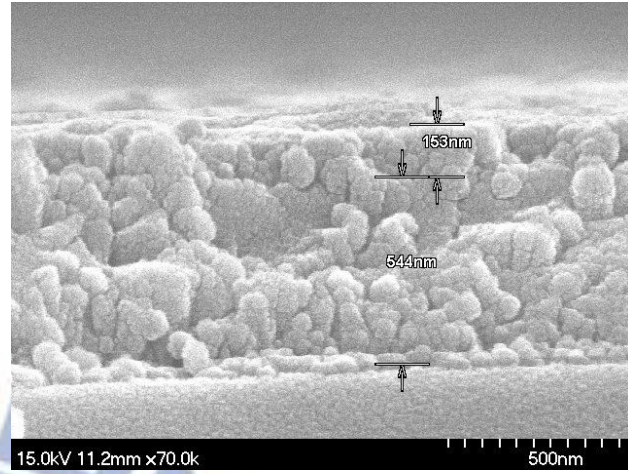
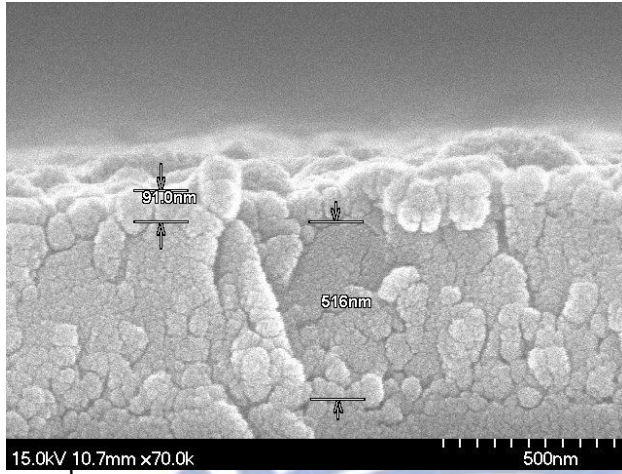
實驗組第三種為 TiCl_4 後處理，從 TiCl_4 處理後的奈米管 SEM 圖中發現在表面上會生成 1~2 nm 的二氧化鈦奈米粒，這是因為 0.04M 的 TiCl_4 水溶液會跟二氧化鈦表面反應產生奈米粒，而奈米管長度跟管壁厚度則是與對照組幾乎相同，如圖 22(d)所示。

從電性上研究多種後處理的二氧化鈦奈米管薄膜陣列，如圖 23 及表 6 所示，當光電極使用了鹽酸削薄處理過的二氧化鈦奈米管，由於奈米管管壁受鹽酸蝕刻而變薄，也造成管與管之間間隙擴大，如圖 24 示意圖所示，管壁與間隙都變寬，之後注入進去的電解液也就更容易滲透進奈米管之間而可以有效的氧化還原間隙中的吸光材料 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ，對二氧化鈦奈米管結構來說，靠近奈米管底部的吸光材料所注射的光電子會有較大的機率輸送到外部電路，因光電子傳輸路徑較少，電解液較易接觸並還原底部吸光材料的話，會提高奈米管底部吸光材料注射更多光電子的機會，因此受鹽酸蝕刻的奈米管光電極可得到比對照組還高的光電流密度 8.59 mA/cm^2 。但是薄膜受鹽酸侵蝕也會使薄膜底層 (barrier layer) 受蝕刻作用而產生一些龜裂，如圖 25，這些龜裂會導致注入進去的電解液在滲透的過程中有可能直接觸碰到底部的 FTO 玻璃而增加電子電洞再結合的機率，而開路電壓極易受電子電洞再結合

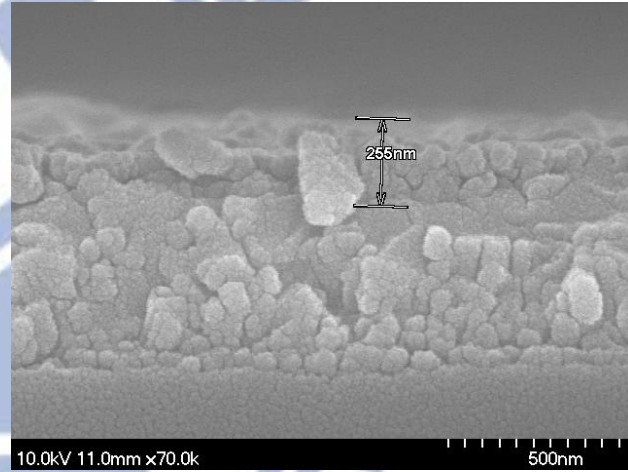
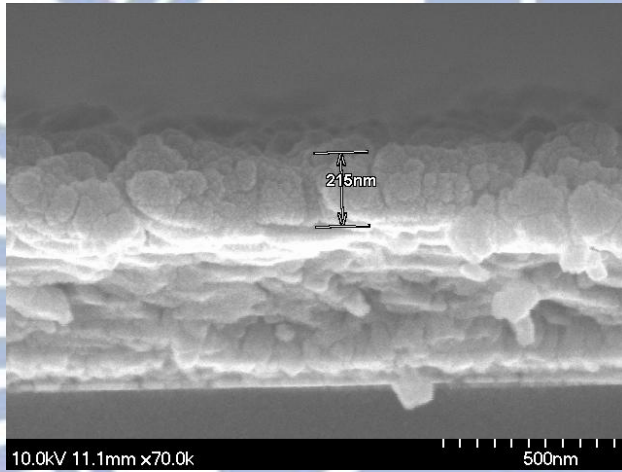
作用影響，若是有越低機率的再結合現象將可得到越高的開路電壓值 [36]，因此鹽酸後處理的太陽能電池元件開路電壓值下降為 0.5 V，效率為 2.74%。

使用水熱法後處理過的二氧化鈦奈米管，其效果在於增強二氧化鈦(101) 銳鈦礦晶相強度及染料吸附量增加，對於其外表及結構等皆與對照組極相似，然而，**圖 26** 為不同後處理條件之二氧化鈦奈米管吸附光譜，可觀察到使用水熱處理法的二氧化鈦奈米管並不會增加 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的吸附量，並且水熱後處理過的奈米管光電極應用在 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池並無電性上的改善，其電性結果與對照組相比並無太大差異，光電流密度為 $7.56\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.56 V，效率為 2.87%，因此推斷 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 應偏向於物理性吸附在二氧化鈦奈米管上而非化學性吸附。

將二氧化鈦奈米管做 TiCl_4 後處理在奈米管表面會生成 1~2 nm 的二氧化鈦奈米粒，奈米管長度與管壁厚度仍與對照組一致，這些額外生成的二氧化鈦奈米顆粒將會提供更多表面積吸附 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 而增加吸光材料的吸附量，由**圖 26** 來看，經 TiCl_4 後處理過的二氧化鈦奈米管相較於對照組及其他後處理的二氧化鈦奈米管之 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 吸附量更高一些，由此可之，增加二氧化鈦表面積能有助於增加吸光材料的吸附量。一般而言，吸光材料吸附量越多，可產生更多的光電流密度，但是在此部份的實驗量測結果卻得到最低的光電流密度 $5.31\text{mA}/\text{cm}^2$ ，而開路電壓與對照組一樣是 0.59 V。根據這樣的結果可以推斷出是因為奈米管管壁上吸附二氧化鈦奈米粒後又吸附了 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 顆粒，在奈米管中及奈米管之間間隙皆塞滿了奈米粒子，這將會使之後注入進去的氧化還原電解液無法輕易的滲透至奈米管底部而導致底部的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 不能提供電子產生電流故因而導致光電流密度呈現最低的現象，效率則為 1.95%。



(a) 浸泡 70°C 0.04M TiCl_4 溶液 30 分鐘 (b) 浸泡 70°C 0.04M TiCl_4 溶液 30 分鐘



(c) 浸泡 70°C 0.04M TiCl_4 溶液 90 分鐘 (d) 浸泡 70°C 0.04M TiCl_4 溶液 120 分鐘

圖 20(a)-(d) 二氧化鈦致密層

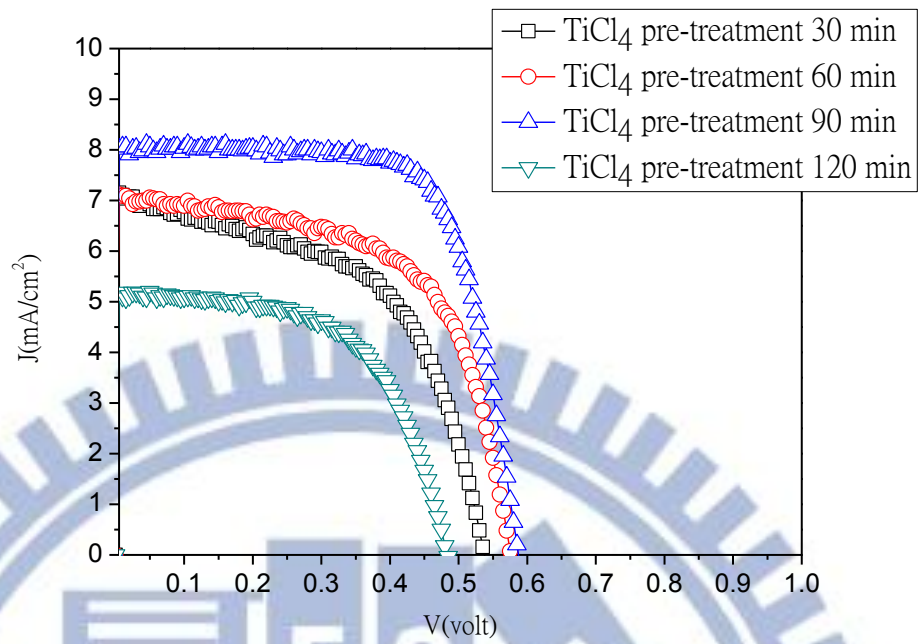
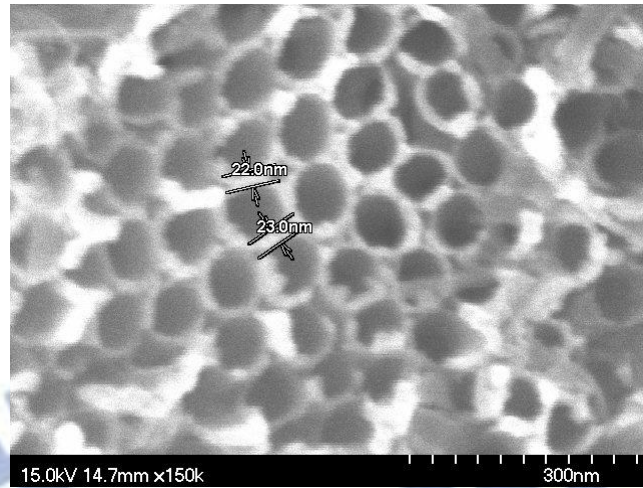


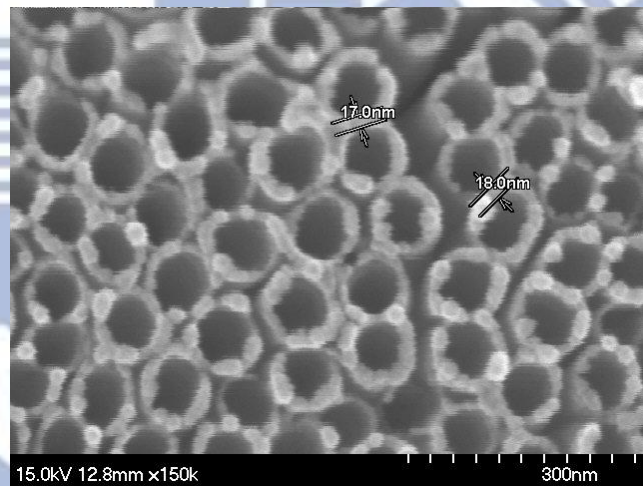
圖 21 改變二氧化鈦致密層厚度之 I-V 圖

FTO pre-treatment	Thickness	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (volt)	FF	η (%)
30 min	90 nm	7.15	0.54	0.54	2.06
60 min	150 nm	7.12	0.58	0.6	2.44
90 min	215 nm	8.02	0.59	0.71	3.35
120 min	255 nm	5.18	0.49	0.58	1.46

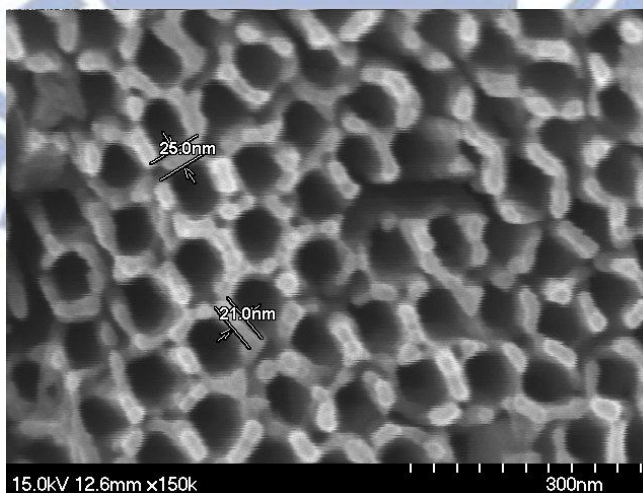
表5 改變二氧化鈦致密層厚度之電性參數



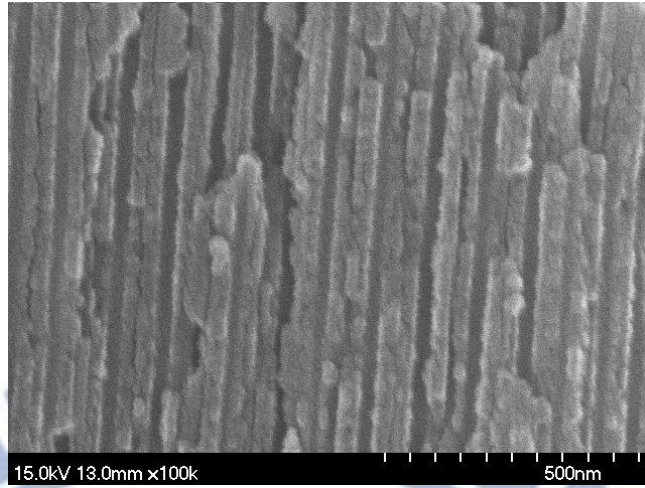
(a) 無任何後處理之二氧化鈦奈米管



(b) 鹽酸削薄處理之二氧化鈦奈米管



(c) 水熱結晶強化處理之二氧化鈦奈米管



(d) TiCl_4 後處理之二氧化鈦奈米管

圖 22(a)-(d) 不同後處理之二氧化鈦奈米管 SEM 圖

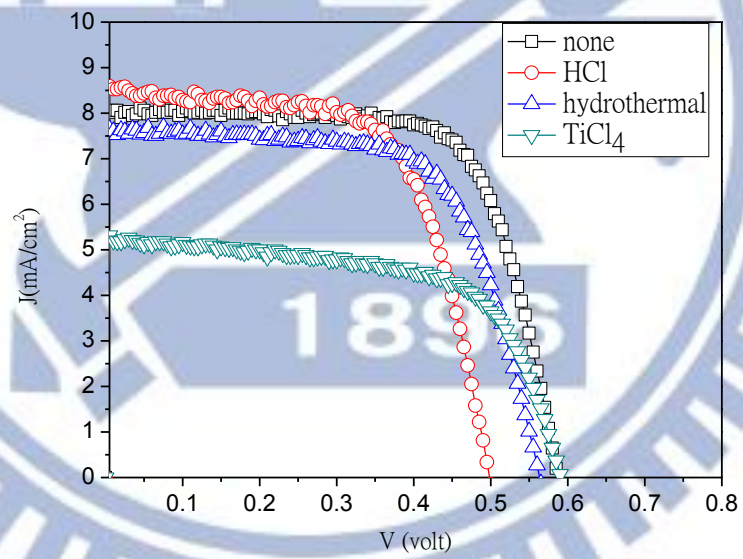


圖 23 不同後處理之二氧化鈦奈米管 I-V 圖

Film	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (volt)	FF	η (%)
None	8.02	0.59	0.71	3.35
HCl	8.59	0.5	0.64	2.74
Hydrothermal	7.65	0.56	0.67	2.87
TiCl ₄	5.31	0.59	0.62	1.95

表6 不同後處理之二氧化太奈米管電性參數

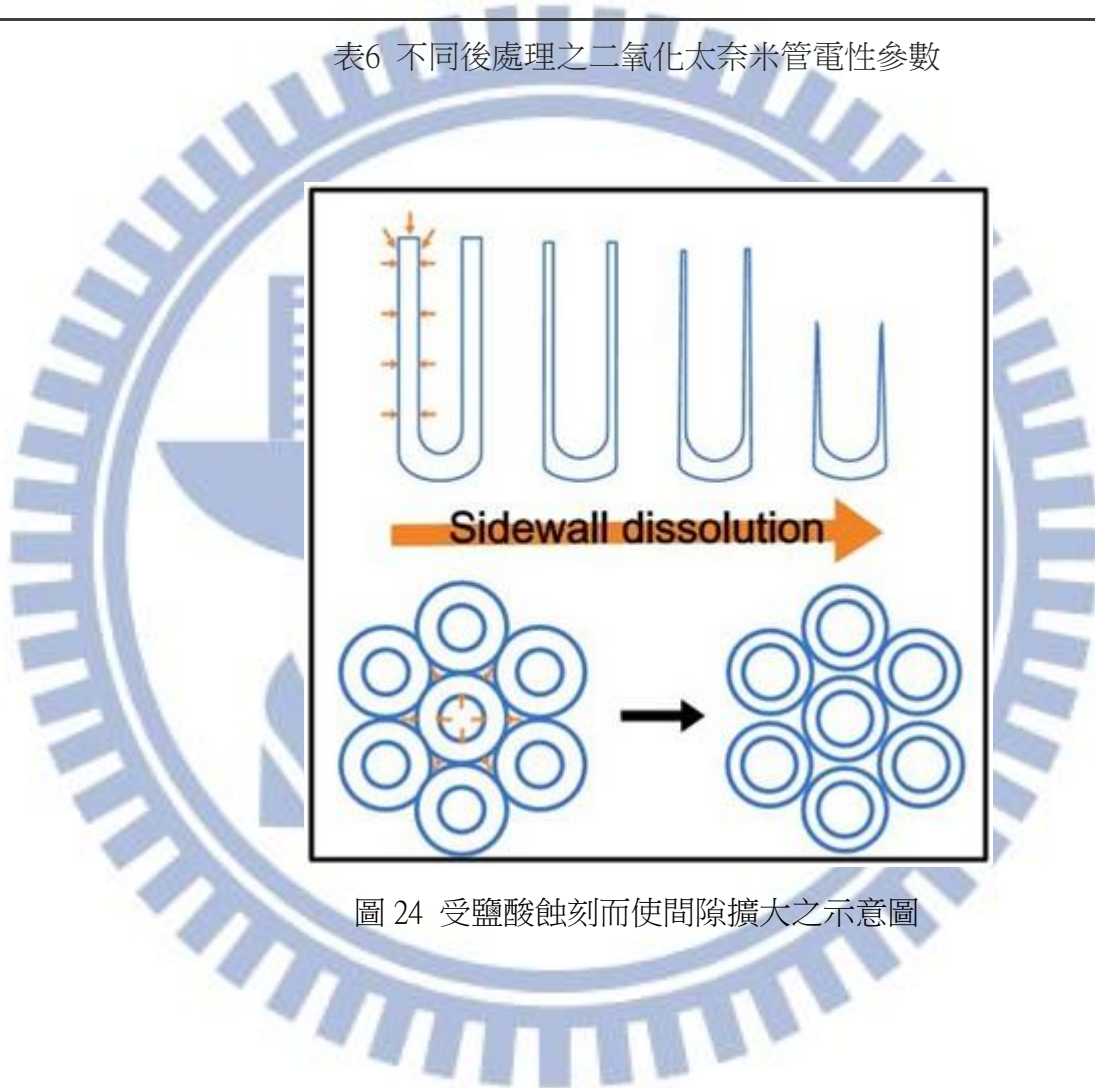


圖 24 受鹽酸蝕刻而使間隙擴大之示意圖

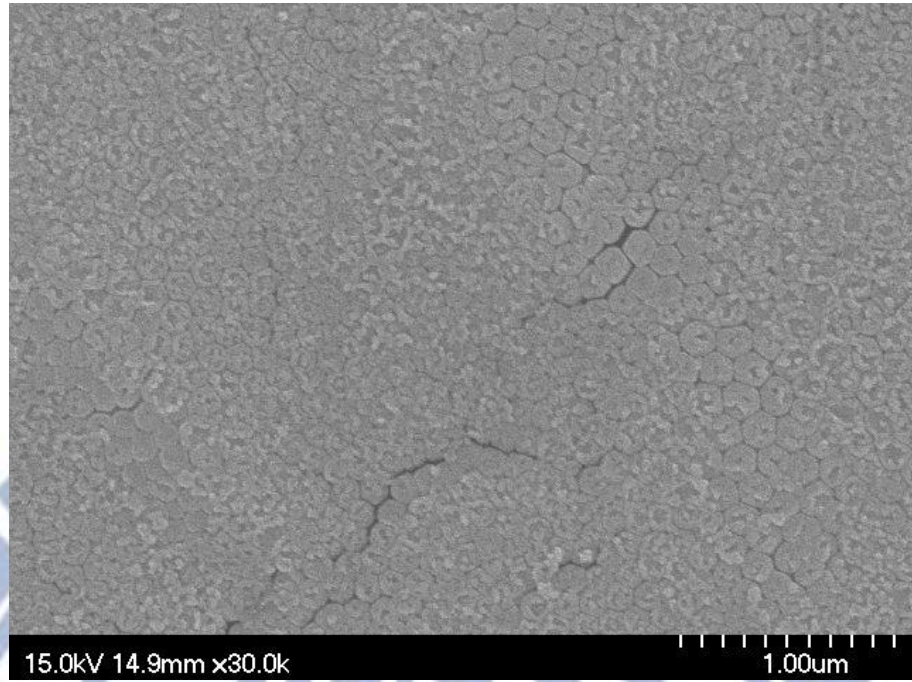


圖 25 受鹽酸蝕刻之二氧化鈦奈米管底層 SEM 圖

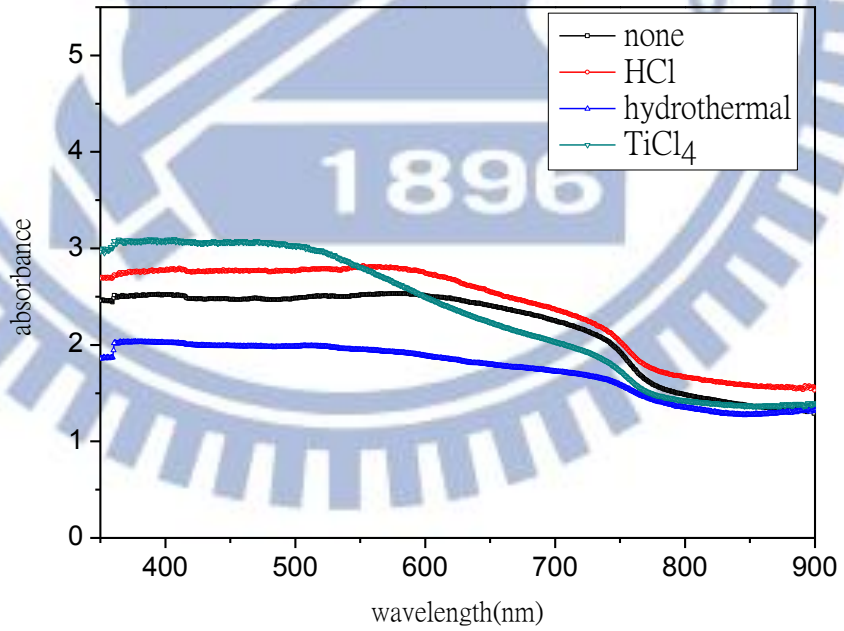


圖 26 不同後處理條件之二氧化鈦奈米管吸附光譜

五、固態(solid-state)結構之 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池

5.1 實驗流程

由於使用液態氧化還原電解液結構的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池壽命期短暫，主要原因是因為當電解液注入電池元件時經過光照 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 便會受電解液影響而開始慢慢溶解並分離，為了克服元件可靠度的問題，在本論文的最後這一章節將研究製作及改善固態結構之 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池。將液態的氧化還原電解液以固態的電洞傳輸層材料取而代之即為固態結構之敏化太陽能電池。

固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池結構如圖 27 所示。首先，先製備好以乙醇做為溶劑的 0.1M 四異丙烷氧化鈦溶液並在溶液中加入一滴醋酸幫助四異丙烷氧化鈦水解而不會使製備出來的二氧化鈦顆粒過大，再利用旋轉塗佈法將 0.1M 四異丙烷氧化鈦溶液以 3000 rpm. 旋轉 1 分鐘使均勻塗佈在 FTO 玻璃表面上，再用加熱平板將溶劑烤乾，重複此步驟 3 次後送入常壓退火爐管 450 °C 燒結 1 小時形成二氧化鈦緻密層。引入二氧化鈦緻密層是為了防止 FTO 導電玻璃與電洞傳輸材料 (hole-transport material, HTM) 直接接觸而造成短路。用括塗法將二氧化鈦奈米粒均勻括塗於致密層上，再度送入常壓退火爐管經過 2 小時 450 °C 燒結結晶，待取出降溫後，用旋轉塗佈法將 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 以 2000 rpm. 旋轉 40 秒均勻覆蓋二氧化鈦奈米粒之上，在加熱平板上以 100 °C 加熱 30 分鐘將溶劑烤乾使 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 形成薄膜，接下來以同樣方式將 PTAA (15mg/1ml, 溶劑為甲苯) 旋轉塗佈於二氧化鈦及 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 之上，並以 100 °C 加熱 30 分鐘將溶劑烤乾成膜，最後置入電子槍蒸鍍系統鍍上 100 nm 的金做為電池元件的對電極即完成固態結構 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池。圖 28 為 65 °C 合成的二氧化鈦溶膠之二氧化鈦奈米粒光電

極與 30 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 再沉積 PTAA 條件的固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池 SEM 剖面圖。

固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池的運作機制示意圖如圖 29 所示 [37-39]。 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 與二氧化態具有可互相匹配電位，將太陽光打入電池元件使 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 吸收可見光產生了電子電洞對，電子從 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 上傳遞至二氧化鈦光電極再傳送到外電路而獲得量測出來的光電流密度，而電洞則傳導到匹配電位的電洞傳輸層上再傳導到對電極及外電路。

在這一章節的實驗將分別探討改變二氧化鈦奈米結構、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的重量百分比濃度以及電洞傳輸層參雜添加物對固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池的電性影響變化。

首先，使用四種不同方法製備而成的二氧化鈦奈米粒去對光電極做改變。第一種方法是調配四異丙烷氧化鈦（TTIP）、酒精、冰醋酸、去離子水混合溶液並經過 90 分鐘 65°C 加熱攪拌形成二氧化鈦溶液。第二種是將第一種合成完成的二氧化鈦溶液取 0.5 g 添加聚乙烯乙二醇（PEG）0.15 g 後攪拌混合形成二氧化鈦溶膠。第三種方法是調配四異丙烷氧化鈦、酒精、冰醋酸、去離子水混合溶液並改成以 80°C 加熱 90 分鐘攪拌形成二氧化鈦溶液。第四種是將第三種合成完成的二氧化鈦溶液取 0.5 g 添加聚乙烯乙二醇 0.15 g 後攪拌混合形成二氧化鈦溶膠。

暨上部份實驗選取對電池特性較好的光電極，再接著做旋轉塗佈於二氧化鈦奈米粒之上的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 重量百分比 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% 四種濃度變化對太陽能電池電性的影響。

最後，透過前面的實驗選取合適的二氧化鈦奈米粒及 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 重量百分比，應用於電洞傳輸層對添加物 LiTFSI 之參雜與否來觀察電洞傳輸層對固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池的電性影響變化。

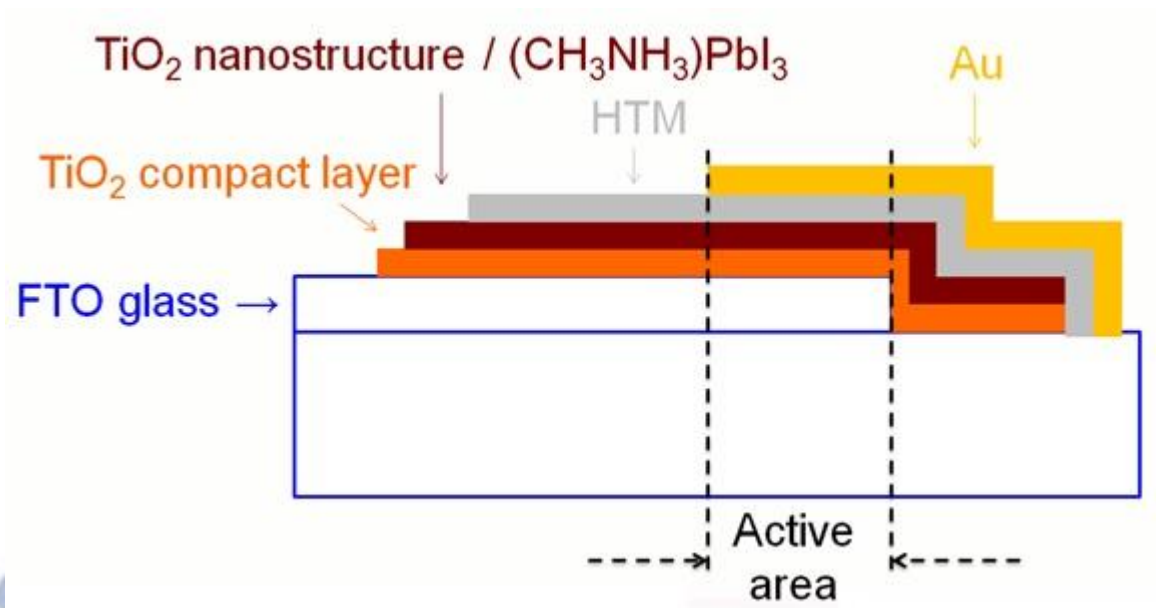


圖 27 固態(CH₃NH₃)PbI₃鈣鈦礦敏化太陽能電池結構示意圖

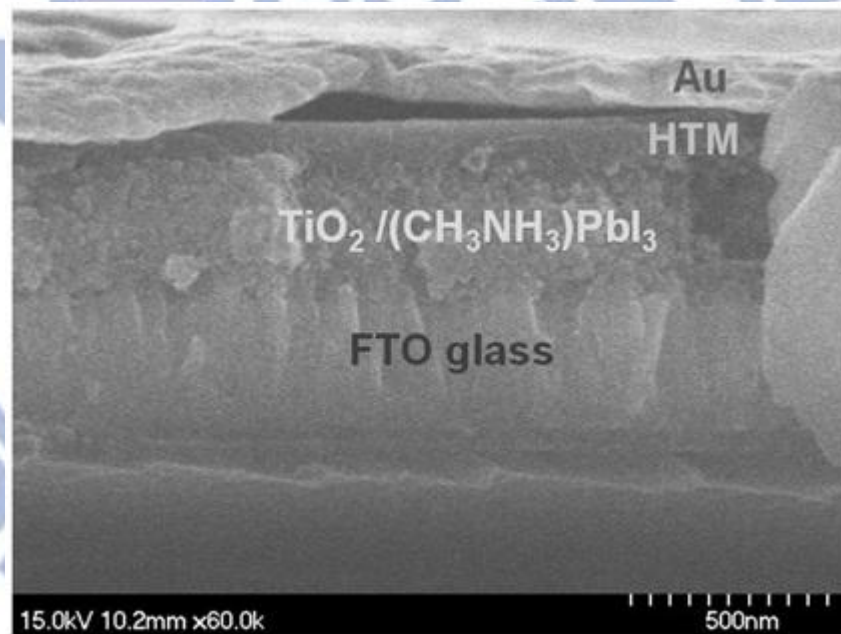


圖 28 固態(CH₃NH₃)PbI₃鈣鈦礦敏化太陽能電池之 SEM 剖面圖

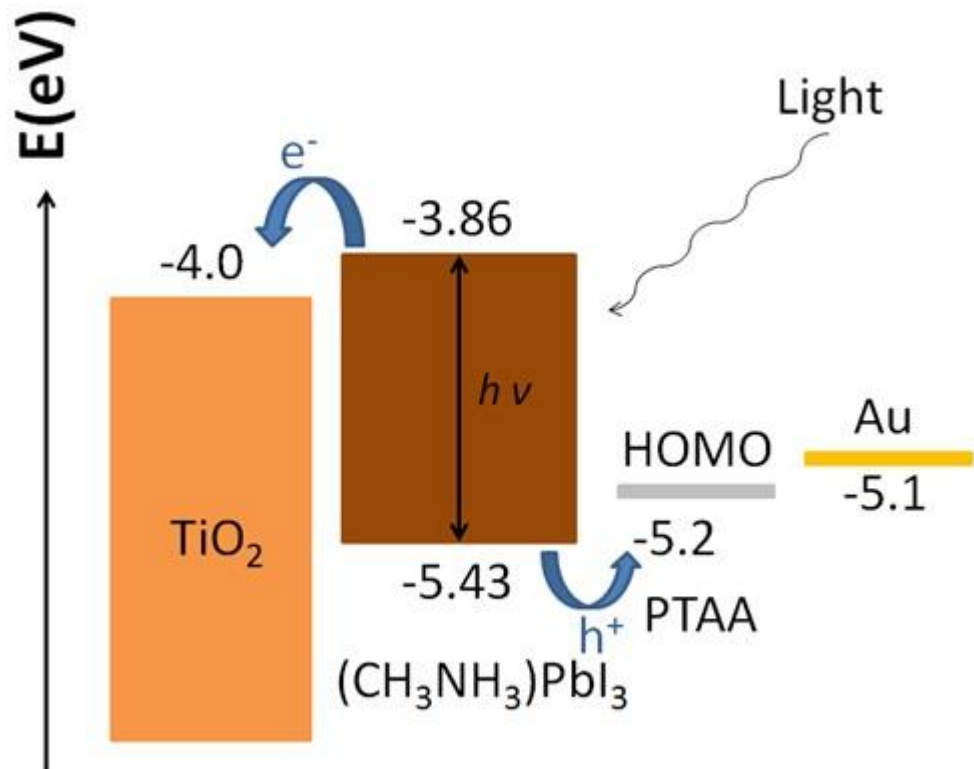


圖 29 固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池之運作原理

5.2 實驗結果與討論

首先，先探討使用不同製備方法合成的二氧化鈦奈米粒光電極對於吸附 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的太陽能電池電性影響。第一種是以 65°C 加熱攪拌四異丙烷氧化鈦、酒精、冰醋酸、去離子水混合溶液 90 分鐘合成的二氧化鈦溶液，可沉積出厚度最薄的二氧化鈦奈米粒薄膜；第二種二氧化鈦是將第一種合成溶液再添加聚乙烯乙二醇使二氧化鈦產生聚集作用增加溶液的黏滯力形成二氧化鈦凝膠，與二氧化鈦溶液相比之下對於接下來旋轉塗佈所形成的二氧化鈦奈米粒薄膜厚度更厚。而第三種以 80°C 加熱攪拌 90 分鐘的四異丙烷氧化鈦、酒精、冰醋酸、去離子水混合溶液所形成二氧化鈦溶液，可觀察到合成出來的溶液黏滯性最高，因加熱溫度較高，可增加粒子間的凝聚力；同樣的，將第三種合成溶液再添加聚乙烯乙二醇而形成二氧化鈦凝膠，其旋轉塗佈所形成的

二氧化鈦奈米粒薄膜厚度最厚。將此四種方法製備而成的二氧化鈦做 XRD 分析，如圖 30 所示，這四種二氧化鈦奈米粒結晶特性幾乎呈現一致性。

將此四種二氧化鈦分別應用於固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池之光電極所量測得到的電性參數如圖 31 及表 7 所示，在這一部份使用 40wt% 的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 溶液以及電洞傳輸層 PTAA (15mg/1ml, 溶劑為甲苯)。

由實驗結果來看，用 65 °C 二氧化鈦溶液沉積出最薄約 200 nm 光電極以及用 80 °C 二氧化鈦溶膠沉積出最厚約 1 μm 光電極，前者的開路電壓 0.36 V 最低，後者則是光電流密度 1.12 mA/cm^2 最低；前者用 65 °C 合成的二氧化鈦溶液，二氧化鈦顆粒與顆粒之間的聯結能力較為薄弱，有可能使之後旋轉塗佈上去的電洞傳輸層碰觸到底部的 FTO 玻璃使電子電洞復合機率增加，因此開路電壓最低，前者光電流密度為 2.38 mA/cm^2 ，開路電壓為 0.36 V，效率為 0.33%；而後者導致厚度最厚的光電極所量測出來的光電流密度最低之原因應是受限於電子在二氧化鈦奈米粒之擴散長度，由於奈米粒屬不規則排列，不如奈米管的垂直陣列排序如圖 8 所示，因此雖然奈米粒薄膜厚度與奈米管相比下雖然較薄但光電流密度卻更容易受厚度所影響，後者光電流密度為 1.12 mA/cm^2 ，開路電壓為 0.62 V，效率為 0.29% [40-41]。

再加入聚乙烯乙二醇混合而成的二氧化鈦溶膠可以提升粒子之間的交互作用進而增加溶液的黏滯力。與第一種溶液相比之下，使用第二種溶膠沉積出來的光電極會更為緊密且厚實，可吸附的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 也相對增加，因此使用 65 °C 加熱合成的二氧化鈦溶膠作為光電極可以得到最高的光電流密度 4.21 mA/cm^2 ，而開路電壓為 0.4 V，效率為 0.68%。

第三種光電極是使用是提高溫度以 80 °C 加熱攪拌合成的二氧化鈦溶液所沉積，溫度提高可以使粒子之間的作用力提升而沉積出較為緊密的光電極，避免電洞傳輸層滲透至底層的 FTO 導電玻璃，故此種光電極的電池元件其光

電流密度為 2.44 mA/cm^2 與第一種光電極的光電流密度相似，但是開路電壓可提升至 0.7 V ，使得效率為 0.67% 。

從上述改變故態太陽能電池光電極結構的量測結果可得到使用 65°C 加熱合成的二氧化鈦溶膠與 80°C 加熱合成的二氧化鈦溶液兩者沉積的光電極，可得到較好的效率，故選取並繼續做後續改變 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 濃度及電洞傳輸層的實驗研究。

接下來，去針對 65°C 加熱合成的二氧化鈦溶膠與 80°C 加熱合成的二氧化鈦溶液兩者沉積的光電極薄膜上再各自沉積不同重量比(含 $10 \text{ wt}\%$ 、 $20 \text{ wt}\%$ 、 $30 \text{ wt}\%$ 、 $40 \text{ wt}\%$) 的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 溶液來看電性上的變化，量測結果分別為圖 32、表 8 及圖 33、表 9 所示。此部份的量測結果與本論文第三章中改變吸光層 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 濃度時應用電解液電池結果趨勢一致，使用 $10 \text{ wt}\%$ 、 $20 \text{ wt}\%$ 、 $30 \text{ wt}\%$ $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 作為太陽能電池的吸光層條件時，兩種不同得光電極元件皆隨著使用的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 濃度越高而光電流密度以及開路電壓都隨之提高，這是因為隨著溶液濃度越高，吸附至二氧化鈦奈米粒上的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 越多，對太陽光能的捕獲也就相對增加而提升太陽能電池特性，其中又以 65°C 加熱合成的二氧化鈦溶膠的光電極再沉積 $30 \text{ wt}\%$ $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的特性最好，光電流密度為 4.31 mA/cm^2 ，開路電壓為 0.79 V ，效率為 1.4% 。

然而，若是在光電極上沉積 $40 \text{ wt}\%$ 的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ，將會使電池元件厚度增加而受限於電子有效擴散長度影響，並且也會影響電洞傳輸層沉積時的滲透情形，因此電池特性呈現下降之趨勢。圖 34(a)-(d) 為二氧化鈦奈米粒 / $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 膜厚 SEM 圖。圖 33(a) 中 $1.13 \mu\text{m}$ 的部份為 65°C 合成的二氧化鈦溶膠之二氧化鈦奈米粒光電極與 $30 \text{ wt}\%$ 的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 。圖 33(b) 中 385 nm 的部份為 80°C 合成的二氧化鈦溶液之二氧化鈦奈米粒光電極與 $30 \text{ wt}\%$ 的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 。圖 33(c) 中 $2.66 \mu\text{m}$ 的部份為 65°C 合成的二氧化鈦溶膠之二氧

化鈦奈米粒光電極與 40 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 。圖 33(d)中 767 nm 的部份為 80 °C 合成的二氧化鈦溶液之二氧化鈦奈米粒光電極與 30 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 。

根據上述實驗分析結果，選取對固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池特性最良好的 30 wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 溶液沉積作為吸光層並應用在後續的實驗研究。

在我們的實驗裡，應用於固態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池的電洞傳輸層材料為 PTAA (15mg/1ml，溶劑為甲苯)，而在本論文最後一部份的實驗研究中嘗試在 PTAA 化合物溶液中加入 13.6 μl 的 LiTFSI (28.3mg/1ml，溶劑為乙腈) 作為添加物 [33,38,40,41]。根據文獻所示，添加 LiTFSI 能提供 Li^+ 陽離子，能降低電池元件的串聯電阻、提升電洞傳輸層的導電性 (conductivity) 並增加電洞遷移率 (hole mobility)，因此光電流密度、開路電壓以及效率都有成長的趨勢 [42]。

圖 35、表 10 及圖 36、表 11 分別為 (A)使用 65 °C 合成的二氧化鈦凝膠之二氧化鈦奈米粒光電極與 30 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 吸光層再沉積上添加 LiTFSI 與否的 PTAA 以及 (B)80 °C 合成的二氧化鈦溶液之二氧化鈦奈米粒光電極與 30 wt%的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 吸光層再沉積上添加 LiTFSI 與否的 PTAA。在這兩組實驗的量測結果裡，使用參雜了 LiTFSI 的 PTAA 作為電洞傳輸層之填充因子都有明顯提升趨勢，如(A)的填充因子從 0.41 提升至 0.54，而(B)的填充因子從 0.3 提升至 0.47，可能原因是參雜 LiTFSI 而電洞遷移率及導電性增加所影響。然而，電池元件的光電流密度及開路電壓卻都因參雜了 LiTFSI 而呈降低之現象；根據文獻 [43]指出，若是電洞傳輸層添加越多的 LiTFSI 將會使電荷密度 (charge density) 越高，但載子傳輸存活期 (transport lifetime)、復合時間 (recombination time) 越短，而導致開路電壓明顯地降低如(A)元件從 0.79 V 下降成 0.32 V，(B)元件從 0.73 V 下降成 0.39 V；而光電流密度亦受影響如

(A)元件從 4.31 mA/cm^2 下降成 4.28 mA/cm^2 ，(B)元件從 2.83 mA/cm^2 下降成 1.13 mA/cm^2 ；電荷收集率 (charge collection efficiency) 則不變。

將(A)太陽能電池元件做 IPCE 量測分析，如圖 37 所示，電池吸光頻譜範圍相同，但光電轉換效率由原本最高為 18% 因參雜 LiTFSI 後下降致最高轉換效率只達 7% 左右，其 IPCE 量測結果與 I-V 量測結果一致。

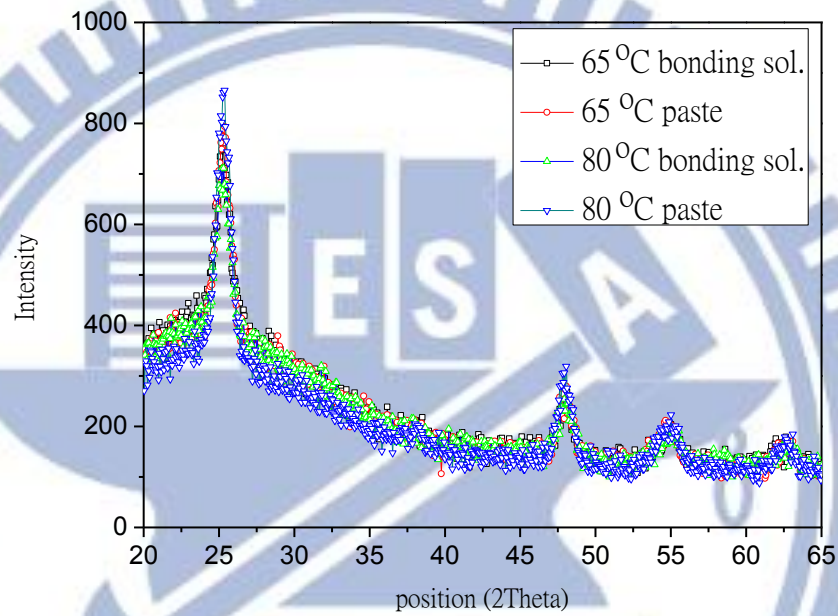


圖 30 二氧化鈦奈米粒之 XRD 分析圖

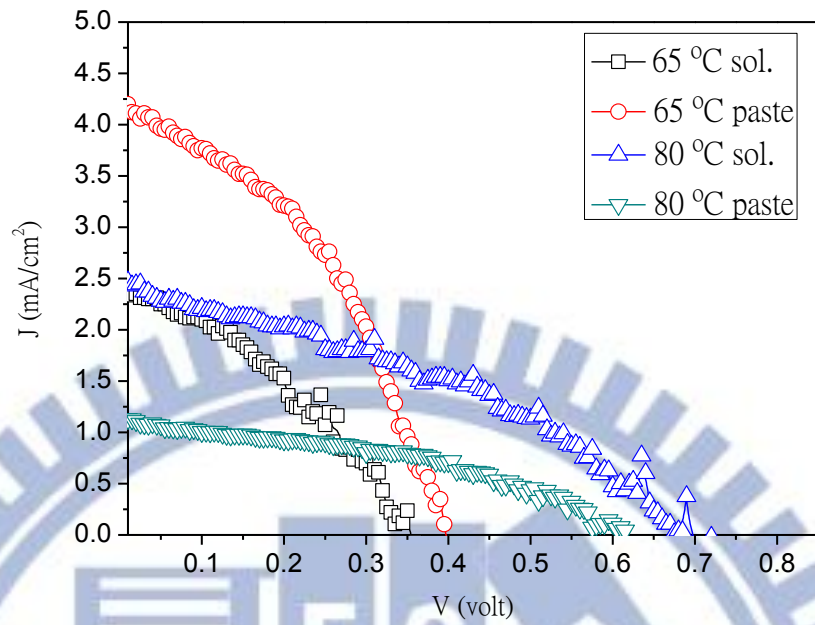


圖 31 二氧化鈦光電極 I-V 圖

TiO ₂	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (volt)	FF	η (%)
65 °C sol.	2.38	0.36	0.4	0.33
65 °C paste	4.21	0.4	0.41	0.68
80 °C sol.	2.44	0.7	0.4	0.67
80 °C paste	1.12	0.62	0.42	0.29

表7 二氧化鈦光電極電性參數

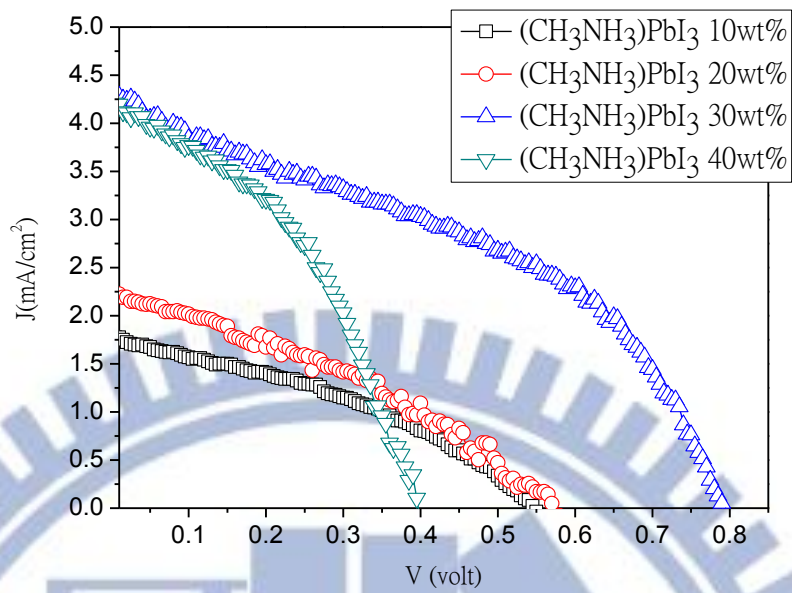


圖 32 65°C 二氧化鈦溶膠光電極之 10wt%、20wt%、30wt%、40wt% (CH₃NH₃)PbI₃ I-V 圖

65°C TiO ₂ paste	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (volt)	FF	η (%)
10 wt%	1.78	0.55	0.37	0.36
20 wt%	2.23	0.57	0.36	0.45
30 wt%	4.31	0.79	0.41	1.4
40 wt%	4.21	0.4	0.41	0.68

表8 65°C二氧化鈦溶膠光電極之10wt%、20wt%、30wt%、40wt% (CH₃NH₃)PbI₃電性參數

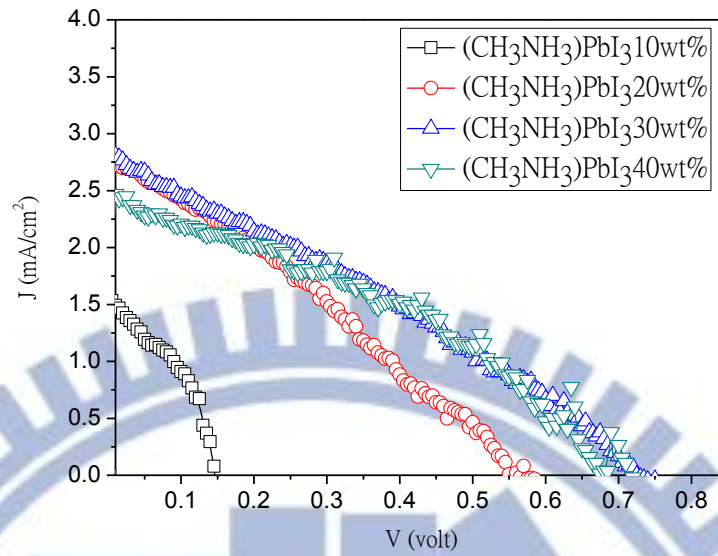
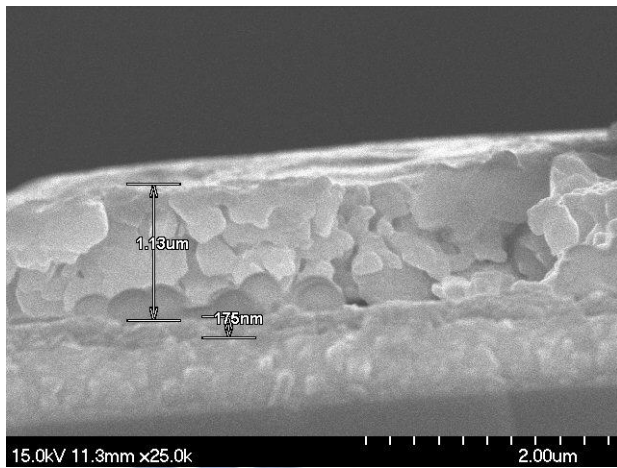


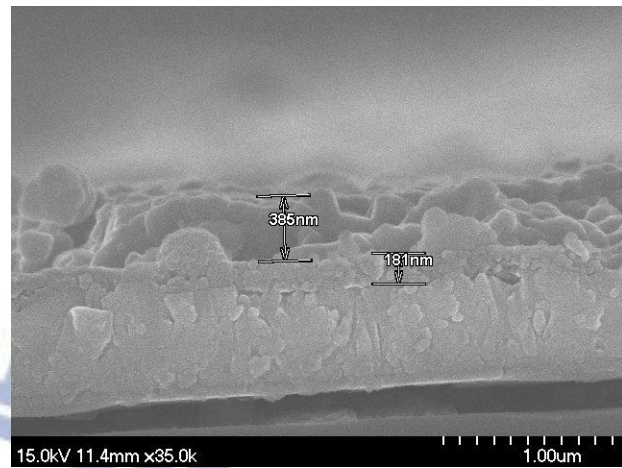
圖 33 80°C 二氧化鈦溶液光電極之 10wt%、20wt%、30wt%、40wt% (CH₃NH₃)PbI₃ I-V 圖

80°C TiO ₂ sol.	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (volt)	FF	η (%)
10 wt%	1.53	0.15	0.42	0.09
20 wt%	2.77	0.55	0.31	0.47
30 wt%	2.83	0.73	0.3	0.62
40 wt%	2.44	0.7	0.4	0.67

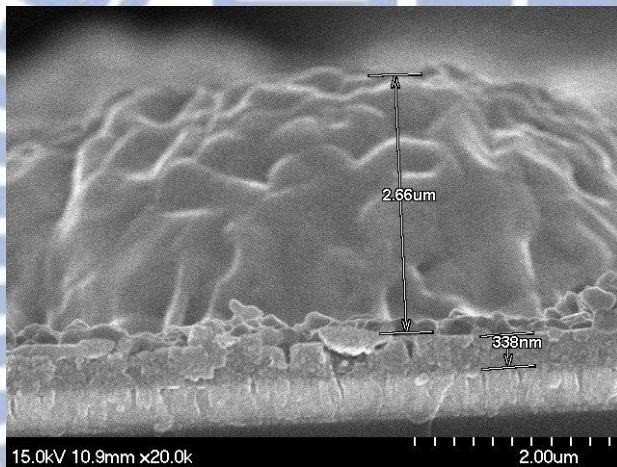
表9 80°C 二氧化鈦溶液光電極之 10wt%、20wt%、30wt%、40wt% (CH₃NH₃)PbI₃ 電性參數



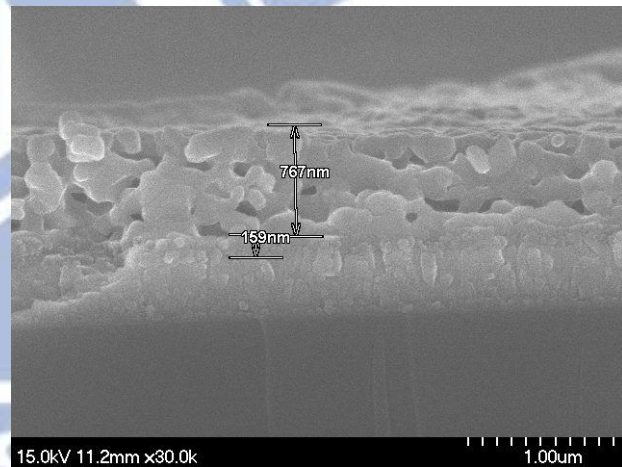
(a) 65°C 二氧化鈦溶膠/30 wt% (CH₃NH₃)PbI₃



(b) 80°C 二氧化鈦溶膠/30 wt% (CH₃NH₃)PbI₃



(c) 65°C 二氧化鈦溶膠/40 wt% (CH₃NH₃)PbI₃



(d) 80°C 二氧化鈦溶膠/40 wt% (CH₃NH₃)PbI₃

圖 34 二氧化鈦奈米粒/(CH₃NH₃)PbI₃ 膜厚 SEM 圖

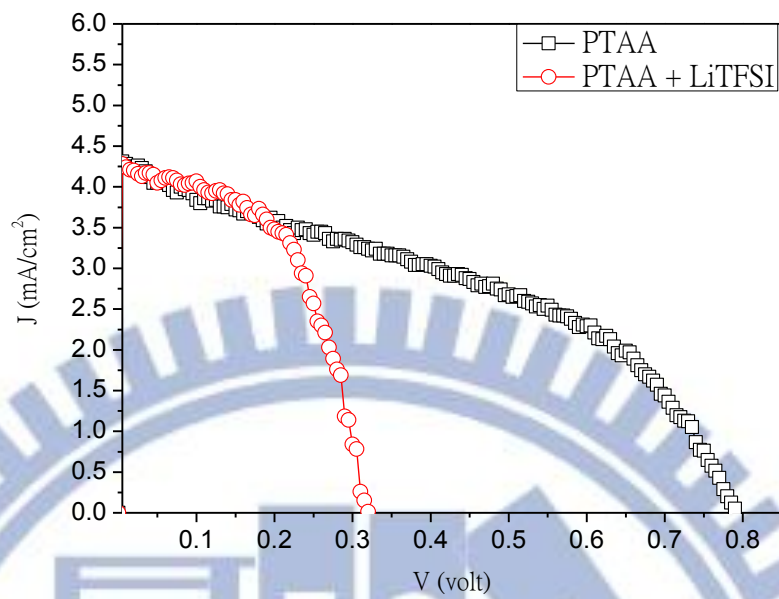


圖 35 65°C 二氧化鈦溶膠/PTAA(w/ LiTFSI) 之 I-V 圖

65 °C TiO ₂ paste	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (volt)	FF	η (%)
PTAA	4.31	0.79	0.41	1.4
PTAA+LiTFSI	4.28	0.32	0.54	0.73

表10 65°C二氧化鈦溶膠/PTAA(w/ LiTFSI) 之電性參數

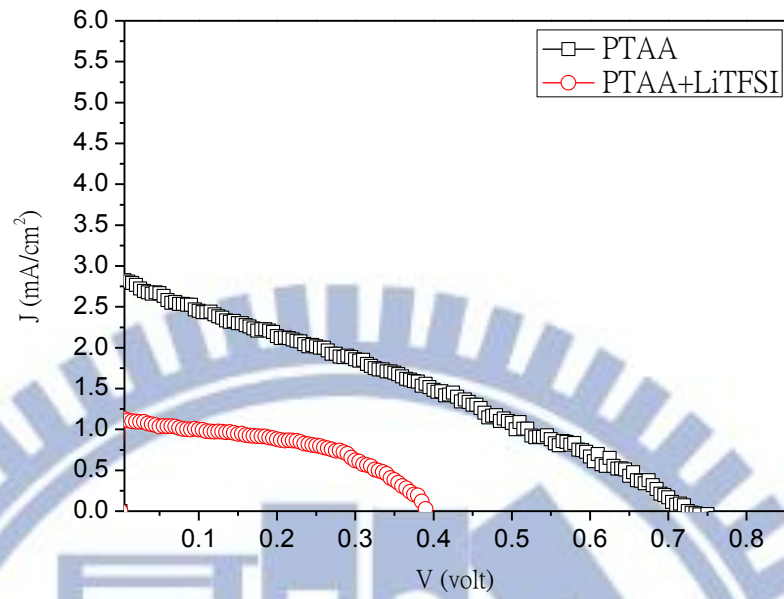


圖 36 80°C 二氧化鈦溶液/PTAA(w/ LiTFSI) 之 I-V 圖

80 °C TiO ₂ sol.	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (volt)	FF	η (%)
PTAA	2.83	0.73	0.3	0.62
PTAA+LiTFSI	1.13	0.39	0.47	0.21

表11 80°C 二氧化鈦溶液/PTAA(w/ LiTFSI) 之電性參數

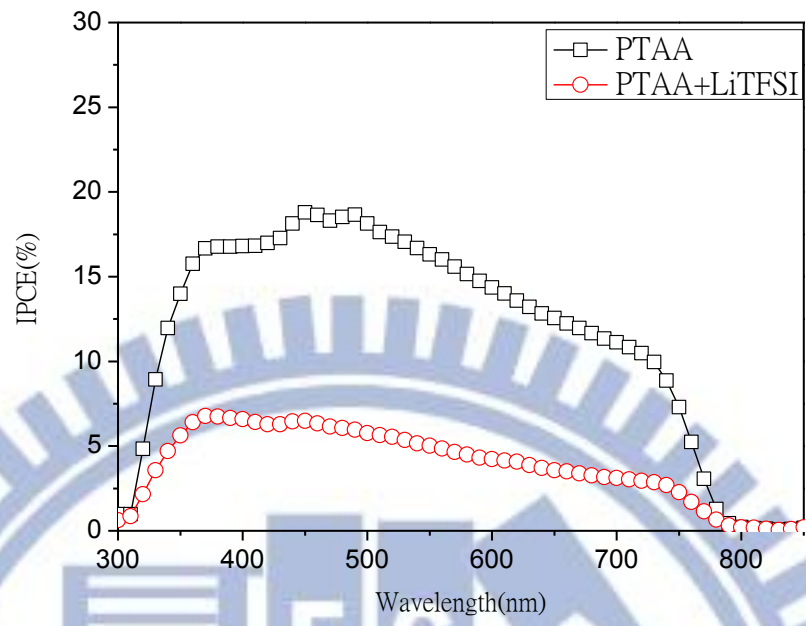


圖 37 65°C 二氧化鈦溶膠/PTAA(w/ LiTFSI) 之 IPCE 圖

六、結論

在第一部分實驗中，使用乙酸乙酯作為液態 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池電解液之溶劑，去對電解液溶質配方並調整做改變得到使用電解液含 LiI (0.9M)、 I_2 (0.45M)、尿素 (0.05M) 可以使太陽能電池有較好的特性。奈米管結構因一維陣列排序而能克服奈米粒不規則排列問題，使電子傳遞速度快，與電洞的再結合率降低，故光電流密度、開路電壓提升，整體效率增加。讓二氧化鈦奈米管光電極吸附濃度較高的 30 wt% $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 以及長度最短的 5 μm 奈米管結構之 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池可達到最高的效率 3.35%。

在 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 敏化結構中，我們研究二氧化鈦緻密層條件以減低電解液滲透至奈米管底部時與 FTO 導電玻璃間載子可能發生的再復合速率，當厚度低於 215 nm 時，隨著緻密層厚度越厚，對於防止電解液直接接觸到底層 FTO 玻璃而造成短路的情況改善越好，電性有提升之趨勢；厚度超過 215 nm 時，由於串聯電阻上昇，所以導致電性效率下降。應用不同後處理條件如鹽酸削薄處理、水熱結晶強化處理以及 TiCl_4 後處理於固定長度的氧化鈦奈米管時， $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的吸附量以 TiCl_4 後處理過的奈米管為最高，但因過多的二氧化鈦奈米粒堵塞了間隙導致注入的電解液無法滲透至奈米管底部而使得 TiCl_4 後處理元件光電流密度最低；而鹽酸削薄處理之作用可以使二氧化鈦奈米管之間隙拓寬，可以讓電解液更易滲透至奈米管底部提高 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的還原效率而得到最高的光電流密度，不過奈米管薄膜底層也因為受鹽酸侵蝕而龜裂使所得的開路電壓最低。

然而，由於液態結構 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池面臨嚴重的穩定性問題，液態的電解液會腐蝕電池材料並會使 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 溶解分離，因此利用電洞傳輸材料取代傳統電解液製作全固態結構 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦敏化太陽能電池，研究對光電極、吸光層與電洞傳輸層的改良。當氧化鈦厚度及緻密度不足時， $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的沉積受到影響顯著降低，致使開路電壓的值最低；然而若是用較高溫合成的二氧化鈦凝膠沉積過厚的二氧化鈦奈米粒光電極則是因受限於電子

的擴散長度而導致光電流密度最低。當 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 溶液濃度改變時，在 10~30 wt% 濃度下，隨著濃度的增加，沉積於二氧化鈦奈米粒上可吸附較多的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 且較不影響電洞傳輸層對 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的載子收集效率，因而造成光電流密度隨著濃度增加而增加。40 wt% 時，因電池元件厚度增加而受電子有效擴散長度限制並影響電洞傳輸層沉積時的滲透情形，因此電池特性呈現下降之趨勢。另一方面，當電洞傳輸層添加 LiTFSI 時，添加 LiTFSI 能降低電池元件的串聯電阻、增高電洞傳輸層的導電性並增加電洞遷移率而提升光電流密度及開路電壓，但若是添加過多的 LiTFSI 將會使載子傳輸存活期、復合時間越短，而導致開路電壓明顯地降低，光電流密度意受影響，透過 IPCE 量測分析其結果也與 I-V 量測結果相符合。



參 考 文 獻

1. Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, Tsutomu Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *J. AM. CHEM. SOC.*, 2009, 131, 6050-6051.
2. Claudia Longo, A. F. Nogueira, Marco-A. De Paoli, "Solid-State and Flexible Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: a Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 5925-5930.
3. Claudia Longo, Jilian Freitas, Marco-A. De Paoli, "Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte", *Chemistry* 159 (2003) 33-39.
4. Yasuhiro Tachibana, Hitomi Y. Akiyama, Yasuhide Ohtsuka, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata, "CdS Quantum Dots Sensitized TiO₂ Sandwich Type Photoelectrochemical Solar Cells", *Chem. Lett.* 2007, 36, 88-89.
5. István Robel, Vaidyanathan Subramanian, Masaru Kuno, and Prashant V. Kamat, "Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO₂ Films", *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (7), pp 2385–2393.
6. Robert Plass, Serge Pelet, Jessica Krueger, and Michael Grätzel, "Quantum Dot Sensitization of Organic–Inorganic Hybrid Solar Cells", *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106 (31), pp 7578–7580.
7. A. Zaban, O. I. Mičić, B. A. Gregg, A. J. Nozik, "Photosensitization of Nanoporous TiO₂ Electrodes with InP Quantum Dots", *Langmuir*, 1998, 14 (12), pp 3153–3156.
8. Pingrong Yu, Kai Zhu, Andrew G. Norman, Suzanne Ferrere, Arthur J. Frank, Arthur J. Nozik, "Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots", *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (50), pp 25451–25454.
9. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, " Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (2)", 210th ECS Meeting, Cancun, 2006.
10. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (5)", 212th ECS Meeting, Washington, 2007.
11. Michael Grätzel, "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells", *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6841-6851.
12. Toshihide Takagahara, Kyozauro Takeda, "Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1992, **46**, 15578–15581.
13. W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, Xiaogang Peng, "Experimental

- Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals", *Chem. Mater.*, 2003, 15 (14), pp 2854–2860.
14. Gary Hodes, "Comparison of Dye- and Semiconductor-Sensitized Porous Nanocrystalline Liquid Junction Solar Cells", *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 17778–17787.
 15. Mitzi, David B., "Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials", *Prog. Inorg. Chem.*, 1999, 48, 1–121 .
 16. Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, Nam-Gyu Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", *Nanoscale* , 2011, 3, 4088-4093.
 17. P. Hoyer, "Formation of a titanium dioxide nanotube array", *Langmuir*, 1996, 12, 1411.
 18. J.H. Jung, H. Kobayashi, K.J.C. van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, "Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template", *Chem. Mater.* 2002, 14, 1445.
 19. Z.R.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, H.F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12384.
 20. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, "Formation of titanium oxide nanotube", *Langmuir* 1998, 14 3160.
 21. Q. Chen, W.Z. Zhou, G.H. Du, L.H. Peng, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1208.
 22. B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, "Formation mechanism of TiO₂ nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 281.
 23. D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, "Synthesis of CuO and Cu [sub 2] O crystalline nanowires using Cu (OH)[sub 2] nanowire templates", *J. Mater. Res.* 2001, 16, 3331.
 24. Q. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.* 2005, 20, 230.
 25. J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2100.
 26. X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao, "Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode", *Electrode Environ. Sci. Technol.* 2005, 39,3770.
 27. Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2006, 90, 2011–2075.
 28. G. Patermarakis, K. Moussoutzanis, "Mathematical Models for the Anodization Conditions and Structural Features of Porous Anodic AlO Films on Aluminum", *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 737.
 29. Roy, P.; Kim, D.; Lee, K.; Spiecker, E.; Schmuki, P., "TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells", *Nanoscale* 2010, 2, 45– 59.

30. V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1992, 25, 1258.
31. D.D. Macdonald, "On the formation of voids in anodic oxide films on aluminum", *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, L27.
32. Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2006, 90, 2011–2075.
33. Jun Hong Noh, Sang Hyuk Im, Jin Hyuck Heo, Tarak N. Mandal, Sang Il Seok, "Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells", *Nano Lett.*, 2013, 13 (4), pp 1764–1769.
34. Mingkui Wang, Nathalie Chamberland, Livain Breau, Jacques-E. Moser, Robin Humphry-Baker, Benoît Marsan, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, "An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells", *Nature Chemistry*, 2010, 2, 385–389.
35. Yu-Yen Kuo, Tze-Huei Li, Jing-Neng Yao, Chiung-Yuan Lin, Chao-Hsin Chien, "Hydrothermal crystallization and modification of surface hydroxyl groups of anodized TiO₂ nanotube-arrays for more efficient photoenergy conversion", *Electrochimica Acta* 78 (2012) 236-243.
36. Jongmin Choi, Sung-Hae Park, Young Soo Kwon, Jongchul Lim, In Young Song, Taiho Park, "Facile fabrication of aligned doubly open-ended TiO₂ nanotubes, *via* a selective etching process, for use in front-illuminated dye sensitized solar cells", *Chem. Commun.*, 2012, 48, 8748-8750.
37. Lioz Etgar, Peng Gao, Zhaosheng Xue, Qin Peng, Aravind Kumar Chandiran, Bin Liu, Md. K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, "Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (42), pp 17396–17399.
38. Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, Nam-Gyu Park, "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%", *Sci Rep.* 2012; 2: 591.
39. Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N. Murakami, Henry J. Snaith, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites", *Science* 2 November 2012: 625-626.
40. Hui-Seon Kim, Jin-Wook Lee, Natalia Yantara, Pablo P. Boix, Sneha A. Kulkarni, Subodh Mhaisalkar, Michael Grätzel, Nam-Gyu Park, "High Efficiency Solid-State Sensitized Solar Cell-Based on Submicrometer Rutile TiO₂ Nanorod and CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Sensitizer", *Nano Lett.*, 2013, 13 (6), pp 2412–2417.

41. Jin Hyuck Heo, Sang Hyuk Im, Jun Hong Noh, Tarak N. Mandal, Choong-Sun Lim, Jeong Ah Chang, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Arpita Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, Sang Il Seok, " Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors", *Nature Photonics*, 7, 486–491 (2013).
42. Antonio Abate, Tomas Leijtens, Sandeep Pathak, Joël Teuscher, Roberto Avolio, Maria E. Errico, James Kirkpatrick, James M. Ball, Pablo Docampo, Ian McPherson, Henry J. Snaith, "Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2013, 15, 2572-2579.
43. Antonio Abate, Derek J. Hollman, Joel Teuscher, Sandeep Pathak, Roberto Avolio, Gerardo D'Errico, Giuseppe Vitiello, Simona Fantacci, Henry J. Snaith, "Protic Ionic Liquids as p-Dopant for Organic Hole Transporting Materials and Their Application in High Efficiency Hybrid Solar Cells", *J. AM. Chem. Soc.* 2013, 135, 13538-13548.



簡 歷

姓 名:廖純敏

性 別:女

出生年月日:民國 77 年 03 月 05 日

籍 貫:台灣省台中市

住 址:台中市南屯區大同里大墩七街 86 號 6 樓之 1

學 歷:

國立暨南大學應用材料及光電工程學系 (95.09~99.06)

國立交通大學電子研究所碩士班 (100.09~102.10)

碩士論文題目:

改變 TiO_2 結構對 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 敏化太陽能電池特性影響之研究

**A Study of the Impact of Modifying TiO_2 Nanostructure on the
Characteristics of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ Perovskite Sensitized Solar Cell**