

染料敏化太陽能電池材料之研究

申請人近年來利用陽極氧化法，以 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ 或有機溶劑/ NH_4F 等為電解液，合成陣列式二氧化鈦奈米管。採用商業化的金屬鈦箔置入於二極式電解槽中為陽極，白金片為陰極，改變不同參數，如電壓、陽極氧化時間、攪拌速率、pH 值和煅燒溫度等，製備出陣列式二氧化鈦奈米管。結果顯示：操作電壓和 pH 值為影響生成二氧化鈦奈米管之二最重要因素。在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅燒下具有最強的銳鈦礦結晶相 ($2\theta=25.6^\circ$ (101))，此晶相合成之陣列式二氧化鈦奈米管由 SEM 與 XRD 分析發現，奈米管長有利於染料電子的轉移。

使用實驗統計分析技術，實驗經由 Box-Behnken Design，尋找出製備陣列式二氧化鈦奈米管之最佳條件，包括探討陽極氧化反應時間、施加電壓及電解液， NH_4F 濃度等參數對陣列式二氧化鈦奈米管品質之影響。經由 Design Expert 軟體分析所得最適化條件：陽極氧化時間為 300 min、施加電壓為 15 V 及電解液 NH_4F 濃為 0.5 M，其預測內管徑為 33 nm，管長為 1.43 μm 。經確認實驗結果，其內管徑為 36 nm，管長為 1.42 μm 。另以定電壓 40 V 下於有機系電解液反應 12 小時，成功製備出陣列式二氧化鈦奈米管，其內管徑約為 85 nm，管長為 15.69 μm 。其光電轉換效率可達 3.24 %。另以背照光方式激發染料，由光電轉換效率曲線研究發現，以旋轉塗布法 (spin coating) 所

製備之對應電極，最適於背照光 DSSCs 系統之使用。

製得之陣列式二氧化鈦奈米管，再經以四丁基氧鈦(TnB)為前導物，製成複合奈米粒子或在不同時間以 O₂ 電漿做表面處理，DSSC 光電轉化效率為 3.68 %。此乃因 TnB 表面處理後，表面生長出 TiO₂ 奈米粒子，可以提高染料的吸附量，同時結合氧氣電漿技術後可以提高親水性能以增加染料的吸附量。圖 1 為陣列式 TiO₂ 奈米管的 I-V 特性曲線。結果顯示，結合製得 TiO₂ 奈米粒子和電漿處理的陣列式二氧化鈦奈米管，具最高之光電轉換效率。

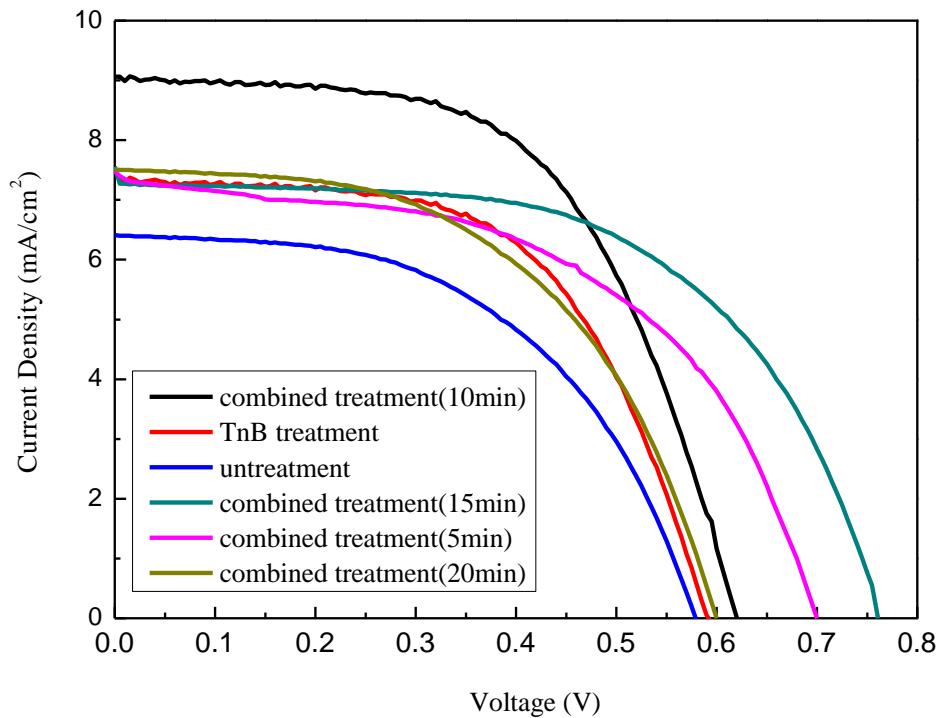


圖 1 陣列式 TiO₂ 奈米管的 I-V 特性曲線

使用乙二醇等有機電解液，以陽極氧化法合成陣列式二氧化鈦奈米管，以得到不同形態之新型陣列式二氧化鈦奈米管。將製得不同形態，不同長度等陣列式二氧化鈦奈米管作為工作電極，白金為對應電極，製作染料敏化太陽能電池。於乙二醇有機電解液中，根據反應時間，氧化電壓，含水量，F⁻濃度等製程條件下，可得到性質優異陣列式 TiO₂ 奈米管：40 V 電壓，0.3 wt% NH₄F，2 vol% H₂O 乙二醇電解液，反應 12 h，500 °C 煅燒 2 h，10 °C/min 升溫速率。製備得陣列式 TiO₂ 奈米管的 SEM 分析，如圖 2 所示。從圖得奈米管管長約 15.69 μm，管內徑為 85 nm，管壁約為 10 nm，且可看出孔洞高度均勻緊湊排列。放大的截面可知管壁是垂直而且光滑的，並非似甲醯胺體系的竹節狀，這可能與反應條件的均勻性有關。從(d)中可以看到管的底部是封閉的，且排布緊密。

在染料敏化太陽能電池中，做為光陽極的 TiO₂，因禁帶寬度較寬，故無法有效吸收大部分太陽光能量，陽光無法被充分利用，且 TiO₂ 導帶中的電子與電洞容易復合，此等缺失阻礙了陣列式 TiO₂ 奈米管於實際應用之發展。如何藉由對陣列式 TiO₂ 奈米管進行改質處理，可有效的解決上述瓶頸，為提升 DSSCs 的光電效率之重要方法。

改質處理常用之方法多為摻雜或複合等技術之應用。選擇適合的摻雜或複合等技術，為有效提升改質後 DSSCs 光電效率之關鍵技術。

申請人之研究團隊應用改質技術提升陣列式 TiO₂ 奈米管於 DSSCs 中之光電轉換效率，如以電析出法製備半導體複合材料，和以稀土氧化物修飾陣列式 TiO₂ 奈米管，以提升 DSSCs 之光電轉換效率。

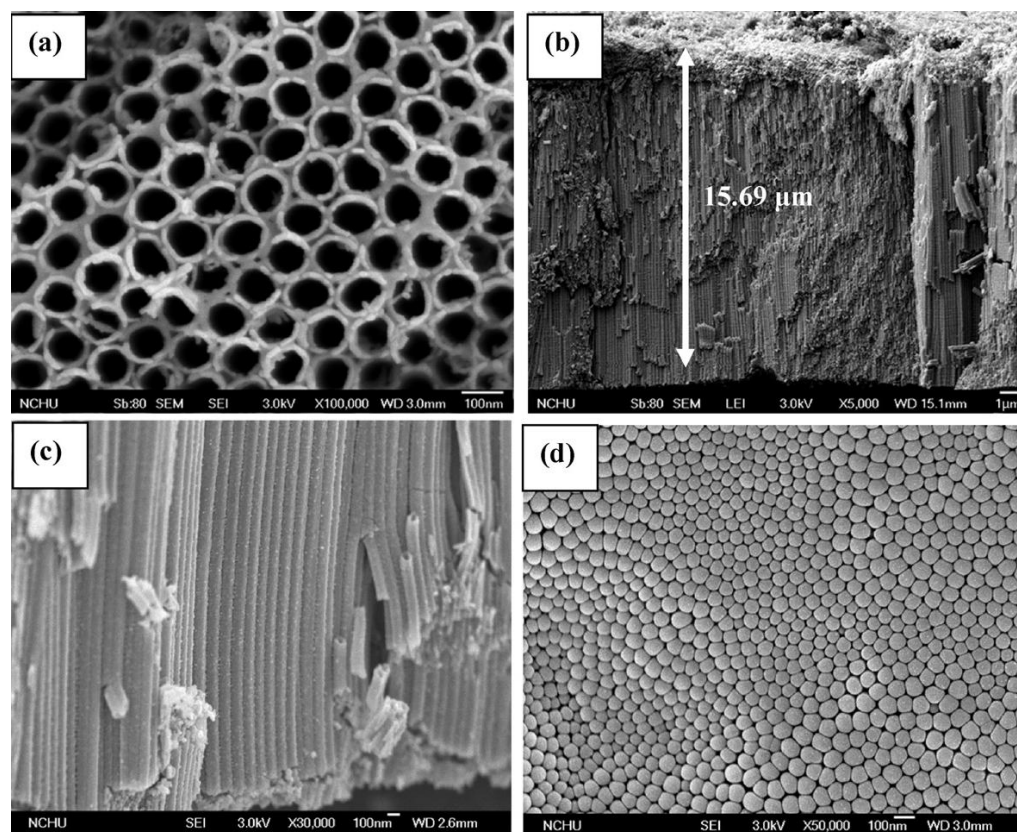


圖2 乙二醇電解液中生長TiO₂奈米管的SEM分析。(a)表面；(b)截面；
(c)放大的截面；和(d)底面。

圖 3 為 TiO_2 奈米管及水熱法製備 ZnO/TiO_2 奈米管的 XRD 分析。圖中 25.28° 和 48.04° 為 TiO_2 銳鈦礦相的(101)和(200)特徵峰，其他為 Ti 基底特徵峰。當沉積時間為 15 min 時， ZnO 的特徵峰並沒有明顯出現，這可能與 ZnO 的含量有關，但仍出現 TiO_2 奈米管的銳鈦礦相峰。根據 ZnO 的標準譜圖，當沉積時間為 30 min 後， ZnO/TiO_2 複合物不僅有 TiO_2 的銳鈦礦晶形，而且出現新的 31.9° , 34.5° , 36.3° 和 56.6° 繞射峰，這些歸屬於 ZnO 的六角形晶體結構。 ZnO 的特徵峰隨著沉積時間的增加而增強，當沉積時間達到 2 h 時，銳鈦礦相(101)峰強降低，說明 ZnO 量過多覆蓋了 TiO_2 表面，而影響了 TiO_2 銳鈦礦相的觀察。這些發現顯示了 ZnO/TiO_2 複合物具有 TiO_2 奈米管的銳鈦礦相和 ZnO 的六角形纖維鋅礦晶形。此 ZnO/TiO_2 複合光電極，可提升染料敏化太陽電池之光電轉換效率一倍以上。

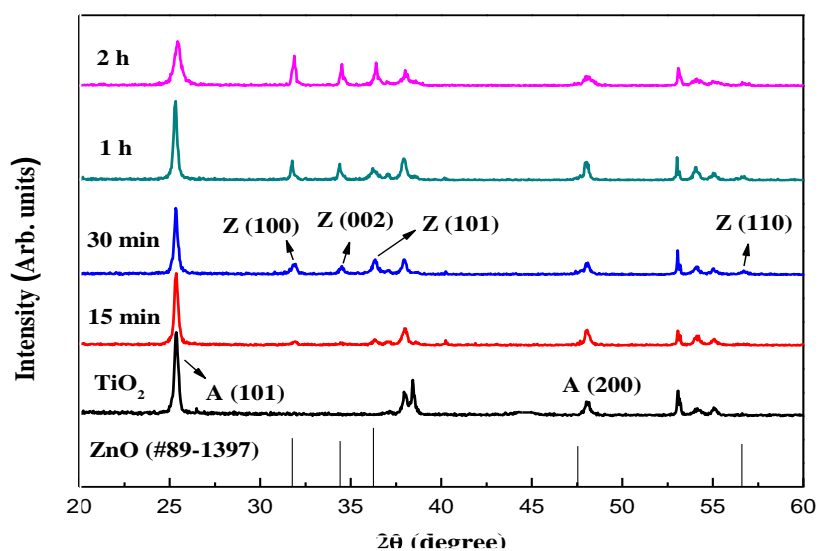


圖 3 為 TiO_2 奈米管及 ZnO/TiO_2 奈米管的 XRD 分析

研究室於向下轉換技術提升 DSSCs 之光電效率之研究已有初步之結果。應用陽極氧化技術於 Ti 基片上生長陣列式 TiO₂ 奈米管，並以水熱技術於奈米管陣列上生長氧化釷 (Sm₂O₃)。結果顯示，Sm₂O₃ 修飾之陣列式 TiO₂ 奈米管，可以增加染料敏化型太陽能電池之短路電流和光電轉換效率。

圖 4 為 0.02 M Sm₂O₃/TiO₂ 奈米管的激發光譜和發射光譜。圖 4(A) 顯示在紫外光區之 371.9 nm 光譜，與吸收光譜 (約 372.1 nm) 相當，此表示由 TiO₂ 能量轉移至 Sm³⁺。而在 421.2 nm 的較弱能帶，則歸因於 Sm³⁺ 的直接激發。在圖 4(B) 中，在 587 nm，613 nm 和 664 nm 的發射能帶為 Sm³⁺ 之 ⁴G_{5/2}-⁶H_{5/2}，⁴G_{5/2}-⁶H_{7/2} 和 ⁴G_{5/2}-⁶H_{9/2} 等電子躍遷，此等均發生於 N719 染料的光譜吸收範圍。因此，可以藉由下轉換技術，使 Sm³⁺ 吸收太陽光的紫外線，轉變為可被 N719 染料吸收之光譜，以提高染料敏化太陽能電池的能量捕獲能力。

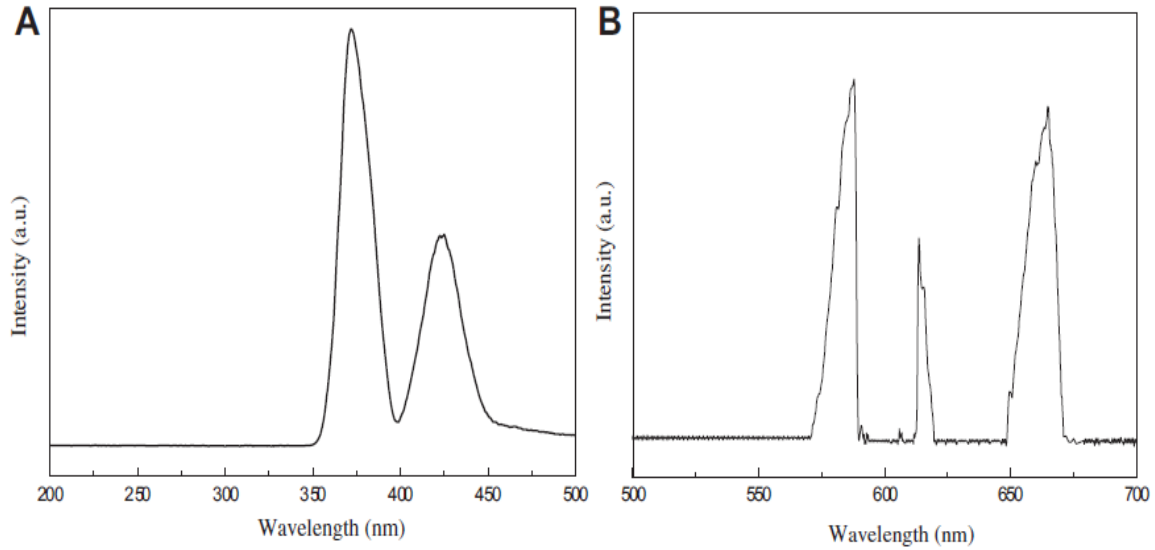


Fig. 4 (A) Excitation spectra of 0.02 M Sm₂O₃/TiO₂ nanotubes ($\lambda_{em} = 613$ nm) and (B) emission spectra of 0.02 M Sm₂O₃/TiO₂ nanotubes ($\lambda_{ex} = 370$ nm).

當添加 0.02 M 氧化釷，與裸露的 TiO₂ 奈米管相比，光電效率提高了 73.1% ($3.22/1.86=1.731$)，

Table 1 Photovoltaic performance of DSSCs under AM-1.5

Photoanode	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)	Dye loading (mol cm ⁻²)
TiO ₂ nonotubes	0.58	5.64	0.570	1.86	6.58x10 ⁻⁸
0.01 M Sm ₂ O ₃ /TiO ₂ nanotubes	0.600	7.00	0.617	2.59	7.36x10 ⁻⁸
0.02 M Sm ₂ O ₃ /TiO ₂ nanotubes	0.600	8.67	0.619	3.22	7.73x10 ⁻⁸
0.03 M Sm ₂ O ₃ /TiO ₂ nanotubes	0.605	6.90	0.615	2.57	7.70x10 ⁻⁸
0.05 M Sm ₂ O ₃ /TiO ₂ nanotubes	0.610	6.33	0.585	2.26	7.29x10 ⁻⁸

染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized solar cells, DSSCs)材料之研究，為研究室近年之學術研究重點，每年均有一名博士生和兩名碩士生進行相關之研究。相關的研究成果也陸續整理與發表。研究成果發表於 Journal of Power Sources, Thin Solid Films 和 Current Applied Physics 等 SCI 國際期刊。