

以水熱法制備奈米結構氧化鋅電極應用於染料敏化太陽能電池之研究 = Study on the nanostructural ZnO electrode prepared by ...

劉漢英、李世鴻

E-mail: 9707394@mail.dyu.edu.tw

摘要

在本研究中，氧化鋅(zinc oxide, ZnO)奈米柱是使用硝酸鋅六水合物(zinc nitrate hexahydrate)及六甲基四氮(methenamine)在矽基板上以大約85°C溫度處理一至三小時來合成的，成長次數一至五次。硝酸鋅六水合物和六甲基四氮的濃度為1:1。硝酸鋅六水合物的體積濃度分別為0.025M、0.05M、0.1M、0.2M和0.3M。由能譜儀(EDS)觀察分析得知，此奈米柱的組成成分為鋅及氧。鋅原子對氧原子的個數比約為1:1。在ZnO奈米柱的X光繞射圖像中，繞射角度位於 $2\theta = 31.77^\circ$ 、 34.42° 及 36.25° 有明顯的特徵峰出現，說明ZnO奈米柱是六角形纖鋅礦結構的(100)、(002)和(101)三個結晶面。從掃描式電子顯微鏡的影像中可以得知，奈米柱尺寸(平均直徑及長度)會隨著硝酸鋅濃度的增加而增加。平均直徑會從280nm增加到755nm，並且所成長的奈米柱的密度也隨之增加。此外，隨著硝酸鋅濃度的不同，個別奈米柱的外形與叢集的形狀也會不盡相同。本論文介紹了基於ZnO工作電極的染料敏化太陽電池的研究和應用，特別是以水熱法(hydrothermal process)來成長ZnO奈米柱的製備方法。我們以不同的成長參數條件製備ZnO工作電極，並且對其優缺點進行比較。同時，奈米結構電極對於電子傳輸的效應及光電轉換效率也一併討論。我們認為，關於ZnO太陽電池未來發展方向，不但需要研發製備ZnO奈米柱電極的新形貌和新方法，並且也需要合成新穎的複合電極，以提高ZnO太陽電池的光電轉換效率。

關鍵詞：ZnO奈米柱;硝酸鋅六水合物濃度;ZnO奈米柱尺寸

目錄

封面內頁 簽名頁 博碩士論文暨電子檔案上網授權書	iii
中文摘要	iv
ABSTRACT	vi
誌謝	viii
目錄	ix
圖目錄	xii
表目錄	xv
第一章 緒論	1
1.1. ZnO的歷史與簡介	1
1.2. 太陽能電池簡介與種類	3
1.3. ZnO的特性與應用	5
1.4. 研究動機	9
第二章 以水熱法制備ZnO相關文獻回顧	11
2.1. 以水熱法制備ZnO相關文獻	12
第三章 實驗方法與步驟	19
3.1. 染料敏化太陽能電池的工作原理與結構	19
3.2. ZnO製備方法	22
3.2.1. 化學溶液法	22
3.2.2. 鋅蒸氣氧化法	23
3.2.3. 化學氣相沉積法(CVD)	24
3.2.4. 物理氣相沉積法(PVD)	24
3.2.5. 模板法	25
3.3. 實驗流程與實驗藥品	26
3.4. 實驗儀器與原理	29
3.4.1. 掃描式電子顯微鏡系統	29
3.4.2. 能量散佈分析儀系統	30
3.4.3. X光繞射儀(XRD)	32
3.5. 染料製備與浸泡	32
3.6. 電解液製備	34
3.7. 對電極之製備	35
3.8. 元件封裝與量測	36
第四章 實驗結果與討論	40
4.1. 不同溶液濃度成長ZnO奈米柱之影響	41
4.1.1. 不同溶液濃度成長ZnO奈米柱的掃描式電子顯微鏡(SEM)影像分析	41
4.1.2. 不同溶液濃度成長ZnO奈米柱的能量散佈分析儀(EDS)分析	46
4.1.3. 不同溶液濃度成長ZnO奈米柱的X光繞射儀(XRD)的分析	48
4.1.4. 不同溶液濃度成長ZnO奈米柱的填充因子(FF)與吸光效率特性分析	51
4.2. 不同時間成長ZnO奈米柱之影響	53
4.2.1. 不同時間成長ZnO奈米柱的掃描式電子顯微鏡(SEM)影像分析	53
4.2.2. 不同時間成長ZnO奈米柱的能量散佈分析儀(EDS)分析	56
4.2.3. 不同時間成長ZnO奈米柱的X光繞射儀(XRD)分析	58
4.2.4. 不同時間成長ZnO奈米柱的填充因子(FF)與吸光效率特性分析	60
4.3. 成長多層ZnO奈米柱之影響	61
4.3.1. 成長多層ZnO奈米柱的掃描式電子顯微鏡(SEM)影像分析	62
4.3.2. 成長多層ZnO奈米柱的能量散佈分析儀(EDS)分析	66
4.3.3. 成長多層ZnO奈米柱的X光繞射儀(XRD)分析	68
4.3.4. 成長多層ZnO奈米柱的填充因子(FF)與吸光效率特性分析	

70	第五章 結論	72	參考文獻
75	圖目錄 圖2-1 SEM上視表面型態圖，為水熱法成長於不同溫度所製備完成的ZnO奈米柱		
14	圖2-2 SEM上視表面型態圖，為水熱法成長於不同混合溶液濃度所製備完成的ZnO奈米柱	17	圖2-3 在原有ZnO緩衝層基板上以水熱法成長ZnO奈米柱XRD量測結果
18	圖3-1 DSSC結構圖	21	圖3-2 鋅蒸氣氧化法製備ZnO四針狀鬚結構圖
23	圖3-3 化學氣相沉積示意圖	24	圖3-4 ZnO製備流程圖
27	圖3-5 掃描式電子顯微鏡	31	圖3-6 X光繞射儀示意圖
32	圖3-7 蒸鍍機裝置和對電極結構	36	圖3-8 不同入射光強度照射下的I-V曲線圖
38	圖3-9 封裝結構圖、以燕尾夾固定示意圖、電性量測機台示意圖	39	圖4-1 放大倍率為一千倍在不同濃度的ZnO奈米柱的SEM影像
43	圖4-2 放大倍率為三萬倍在不同濃度的ZnO奈米柱的SEM影像	44	圖4-3 不同混合溶液濃度與ZnO奈米柱柱徑之對應圖
45	圖4-4 不同混合溶液濃度與ZnO奈米柱膜厚之對應圖	46	圖4-5 不同混合溶液濃度所成長的ZnO奈米柱的表面分析對應圖
47	圖4-6 為XRD晶體結構資料庫(1997 JCPDS-ICDD:36-1451)的資料	49	圖4-7 不同混合溶液濃度下所成長的ZnO奈米柱的XRD
49	圖4-8 不同混合溶液濃度的ZnO奈米柱的SEM影像及奈米柱外觀示意圖	50	圖4-9 不同混合溶液濃度成長ZnO奈米柱所製備DSSC的I-V特性曲線
52	圖4-10 不同成長時間的ZnO奈米柱的SEM影像，放大倍率為一千倍	54	圖4-11 不同成長時間的ZnO奈米柱的SEM影像，放大倍率為三萬倍
55	圖4-12 ZnO奈米柱柱徑與不同成長時間之對應圖	55	圖4-13 ZnO奈米柱膜厚與不同成長時間之對應圖
56	圖4-14 不同成長時間的ZnO奈米柱表面成分對應圖	57	圖4-15 不同成長時間的ZnO奈米柱成長時間的XRD圖
59	圖4-16 不同成長時間的ZnO奈米柱所製備DSSC的I-V特性曲線	61	圖4-17 不同成長次數的ZnO奈米柱的SEM影像，放大倍率為一千倍
63	圖4-18 不同成長次數的ZnO奈米柱的SEM影像，放大倍率為三萬倍	64	圖4-19 不同成長次數與ZnO奈米柱柱徑之對應圖
65	圖4-20 不同成長次數與ZnO奈米柱膜厚之對應圖	65	圖4-21 不同成長次數所成長的ZnO奈米柱的表面分析對應圖
67	圖4-22 不同成長次數的ZnO奈米柱的XRD圖	69	圖4-23 不同成長次數所成長ZnO奈米柱所製備DSSC的I-V特性曲線
71	表目錄 表1-1 太陽能電池的總類與特性	5	表1-2 世界各地太陽能平均年日照量
10	表2-1 為浸泡染料之電壓電流比較表	13	表2-2 浸泡染料後之電壓電流比較表
14	表3-1 基板清洗步驟	28	表3-2 實驗所使用的藥品
28	表4-1 不同溶液濃度所成長的ZnO奈米柱的組成成分	47	表4-2 不同混合溶液濃度ZnO奈米柱各個成長方向的XRD波強比較
51	表4-3 不同混合溶液濃度成長ZnO奈米柱所製備DSSC的開路電壓、短路電流、填充因子及吸光效率	52	表4-4 不同成長時間的ZnO奈米柱表面成分分析
58	表4-5 不同成長時間ZnO奈米柱各個成長方向的XRD波強比較	59	表4-6 不同成長時間的ZnO奈米柱所製備DSSC的開路電壓、短路電流、填充因子及吸光效率
60	表4-7 不同成長次數的ZnO奈米柱的組成成分	67	表4-8 不同成長次數的ZnO奈米柱的XRD波強比較
69	表4-9 不同成長次數成長ZnO奈米柱所製備DSSC的開路電壓、短路電流、填充因子及吸光效率	70	

參考文獻

- [1] H. Gerischer, H. Tributsch & B. Bunsenger, *Phy. Chem.*, 73(1), 251-256 (1969).
- [2] M. Matudmura, Y. Nomura, H. Tsubomura, *Nature*, 261(5559), 402-403 (1978).
- [3] M. Matudmura, S. Matsudaira, H. Tsubomura. *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19(3), 415-421 (1980).
- [4] G. Redmond, D. Fitzmaurize, & M. Gratzel, *Chem. Mater.*, 6(5), 686-691 (1994).
- [5] H. Redmond, K. Keis & S. Lindstrom, et al. *J. Phys. Chem. B*, 101(14), 2598-2601 (1997).
- [6] K. Keis, E. Magnusson, A. Hagfeldt, et al. *Sol Energy Mater. Sol. Cells*, 73(1), 51-58 (2002).
- [7] K. Kakiuchi, E. Hosono, S. J. Fujihara, *Photochem. Photobio. A. Chem.*, 179, 81-86 (2006).
- [8] 曾隆月(Zeng L Y), 戴松元(Dai S Y), 王孔嘉(Wang K J)等, *物理學報(Acta Physica Sinica)*, 2005, 54 (1): 53-55 [9] A. B. Kashyout, M. Soliman, M. E. Gamal, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 90(2/3), 230-233 (2005).
- [10] M. Law, L. E. Greene, P. D. Yang, et al. *Nat. Mater.*, 4(6), 455-459 (2005).
- [11] E. Hosono, S. Fujihara, H. S. Zhou, et al. *Adv Mater.*, 17, 2091-2094 (2005).
- [12] Baxter J B, Aydil E S. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86 (05): art. no. 053114.
- [13] J. B. Baxter & E. S. Aydil. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90(5), 607-622 (2005).

- [14] M. Guo, P. Diao, X. D. Wang, et al. *J. Solid State Chem.*, 178(10), 3210-3215 (2005).
- [15] M. Guo, P. Diao, S. M. Cai, *Appl. Surf. Sci.*, 249, 71-75 (2005).
- [16] J. Cembrero, A. Elmanouni, B. Mari, et al. *Thin Solid Films*, 451/452, 198-202 (2004).
- [17] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, & A. P. Alivisatos, *Science*, 295(5564), 2425-2427 (2002).
- [18] J. M. Wang, L. Gao, *J. Cryst. Growth*, 262, 290 – 294 (2004).
- [19] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu, H. Shen, *J. Cryst. Growth*, 225, 110 (2001).
- [20] N. Golego, S. A. Studenikin, M. Cocivera, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1592 (2000).
- [21] K. Keis, L. Vayssieres, S. -E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Nanostruct. Mater.*, 12, 487 (1999).
- [22] H. Cao, J. Y. Xu, E. W. Seelig, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2997 (2000).
- [23] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* 291 (2001) 1947.
- [24] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 407 (2001).
- [25] J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, *J. Cryst. Growth*, 226, 493 (2001).
- [26] J. Y. Lee, Y.S. Choi, J.H. Kim, M. O. Park, S. Im, *Thin Solid Films*, 403, 553 (2002).
- [27] W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, and G. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4232 (2002).
- [28] C. L. Wu, Li Chang, H. G. Chen, C. W. Lin, T. F. Chang, Y. C. Chao, J. K. Yan, *Thin Solid Films*, 498, 137 (2006).
- [29] 黃信雄(1997)。因應「氣候變化綱要公約」的我國太陽能應用策略。太陽能學刊第二卷。第一期。
- [30] 黃秉鈞(1997)。我國太陽能發展的現況與展望。光訊。第六十八期。
- [31] 黃秉鈞(1996)。我國太陽光電能的過去與未來。太陽能學刊第二卷。第一期。
- [32] 唐宗寶(2001)。市電並聯型光伏系統之研製。國立清華大學碩士論文。
- [33] Pearson ' s Handbook of Crystallographic Data, 4795.
- [34] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, Z. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.*, 84, 3912 (1998).
- [35] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3270. (1998).
- [36] D. C. Reynolds, D. C. Lock and B. Jogai, *Solid State Commun.*, 99, 873 (1996).
- [37] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Tao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2230 (1997).
- [38] Sung-Hak Yi, Seung-Kyu Choi, Jae-Min Jang, Jung-A Kim, Woo-Gwang Jung, " Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition " , *Journal of Colloid and Interface Science* 313 (2007) 705 – 710.
- [39] M. Y. Gea, H. P. Wua, L. Niua, J. F. Liua, S. Y. Chenb, P. Y. Shenc, Y. W. Zenga, Y. W. Wang, G. Q. Zhanga, J. Z. Jianga, " Nanostructured ZnO: From monodisperse nanoparticles to nanorods " *Journal of Crystal Growth* 305 (2007) 162 – 166 [40] 陳盈伸，氧化鋅奈米柱應用於染料敏化太陽能電池之研究，虎尾科技大學碩士論文，2007。
- [41] 許浩承，以水熱法成長氧化鋅奈米線 “ 清華大學碩士論文，2004。
- [42] A. Hagfeldt & M. Gratzel, " Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.* 49, 95 (1995).
- [43] M. Gratzel, " Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 314, 4 (1999).
- [44] K. Kalyanasundaram & M. Gratzel, " Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices " , *Coord. Chem. Rev.* 347, 77 (1998).
- [45] Xin-Tong Zhang, Hong-Wu Liu, Taketo Taguchi, Qing-Bo Meng, Osamu Sato, Akira Fujishima, " Slow interfacial charge recombination in solid-state dye-sensitized solar cell using Al₂O₃-coated nanoporous TiO₂ films " , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 197, 81 (2004).
- [46] David Cahen, Gary Hodes & M. Gratzel, " Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells " , *J. Phys. Chem.*, 2053, B 104 (2000).
- [47] Zuowan Zhou, Weiming Peng, Shaoying Ke, Hai Deng, *Journal of Materials Processing Technology*, 89, 415 (1999).
- [48] Minoru Satoh, Norio Tanaka, Yoshikazu Ueda, Shigeo Ohshio and Hidetoshi Saitoh, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, L586 (1999).
- [49] Michael H. Hwang, *Science*, 292, 1897 (2001).
- [50] Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. Z. Wang, X. S. Peng, Z. Q. Chu, *Journal of Crystal Growth*, 234, 171 (2002).
- [51] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. -J. Choi, *Advanced Functional Materials*, 12(5), 323 (2002).
- [52] Seung Chul Lyu, Ye Zhang, Hyun Ruh, Hwack-Joo Lee, Hyun-Wook Shim, Eun-Kyung Suh, Cheol Jin Lee, *Chemical Physics Letters*, 363, 134 (2002).
- [53] Seu Yi Li, Chia Ying Lee, Tseung Yuen Tseng, *Journal of Crystal Growth*, 247, 357 (2003).
- [54] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, W. Z. Shen, *Chemical Physics Letters*, 363, 123 (2002).
- [55] Yuan-Chung Wang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5, C53 (2002).
- [56] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Chemistry of Materials*, 13, 4395 (2001).
- [57] J. Q. Hu, *Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers*, 14, 1216 (2002).
- [58] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, W. Z. Shen, *Chemical Physics Letters*, 363, 123 (2002).
- [59] Y. C. Wang, I. C. Leu, M. H. Hon, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5, 4, C53 (2002).
- [60] R. F. Service, *Science*, 895, 276 (1997).

- [61] R. A. Laudise, A. A. Ballman, *J. Phys. Chem.* 64 (5) 688 (1960).
- [62] H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano. *J. Appl. Phys.*, 89(10), pp. 5720-5725 (2001).
- [63] H. Kawazoe, M. Tasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono. *Nature (London)* pp 939-942 , 389 (1997).
- [64] Atsushi Kudo, Hiroshi Yanagi, Hideo Hosono, and Hiroshi Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* pp. 220-222, 73 (2) 1998.
- [65] Y. R. Ryu, W. J. Kim, H. W. White *J. Crystal Growth* 219 , pp 419-422, (2000).
- [66] 郭旭祥，國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文(2000)。
- [67] H. Nagayama, H. Honda and H. Kawahara, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2013 (1988).
- [68] S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi and A. Kajinami, *Chem. Lett.*, 433 (1996).
- [69] 劉茂煌，奈米光電電池，工業材料 203 期91-97。
- [70] A. Key and M. Gratzel, “ Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder ” , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 44, 99 (1996).
- [71] A. Zaban, J. Zhang, Y. Diamant, O. Melemed, and J. Bisquert, ” Internal reference electrode in dye sensitized solar cells for three-electrode electrochemical characterizations ” , *J. Phys. Chem. B*, 107, 6022 (2003).
- [72] 李世鴻著， “ 半導體工作原理 ” ，全威圖書有限公司，2002。
- [73] Z. Chen, L. Gao, *J. Cryst. Growth*, 293, 522 (2006).
- [74] S. H. Yi, S. K. Choi, J. M. Jang, J. A. Kim, W. G. Jung, *J. Colloid Interface Sci.*, 313, 705 – 710 (2007).
- [75] D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, A. C. Manikas, G. A. Voyiatzis, M. E. Pemble, E. Koudoumas, N. Katsarakis, *J. Crystal Growth*, 308, 105 – 109 (2007).