

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

金屬氧化物半導體薄膜電池元件之製程整合特性研究

Investigation on the Process Integration of
Metal-Oxide-Semiconducting Batteries

計畫編號：1052001INER003

受委託機關(構)：國立台灣大學

計畫主持人：何國川

聯絡電話：02-3366-3020

E-mail address：kcho@ntu.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 105 年 02 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 45.7 萬元

核研所聯絡人員：王敏全

報告日期：105 年 11 月 16 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、研究緣起.....	3
二、研究目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	7
一、研究方法.....	7
(一) TiO ₂ nanoparticle 結構.....	7
(二) TiO ₂ @ZnO 之 core-shell 結構.....	8
(三) TiO ₂ @SnO ₂ 之 core-shell 結構.....	8
參、主要發現與結論.....	10
一、TiO ₂ nanoparticle 的結構性質.....	10
二、TiO ₂ @ZnO core-shell nanoparticles 的結構性質.....	11
三、TiO ₂ @SnO ₂ core-shell nanoparticle 的結構性質.....	15
四、TiO ₂ @SnO ₂ core-shell 電池性能測試.....	19
五、TiO ₂ @ZnO core-shell 結構應用於染料敏化太陽能電池.....	20
肆、參考文獻.....	22

中文摘要

金屬氧化物半導體薄膜電池元件採用以絕緣膜(絕緣性樹脂或無機絕緣物)包覆的 n 型金屬氧化物半導體(如二氧化鈦(TiO_2)、二氧化錫(SnO_2)、氧化鋅(ZnO)等)之微粒子作為充電層所製成。對該充電層照射紫外線，n 型金屬氧化物半導體的帶隙內便可形成很多新的能級，進而達到充電放電的效果。二氧化鈦、氧化鋅以及二氧化錫已經被廣泛地應用在太陽能電池中，本研究中預計利用化學方法，製備出具備核-殼(core-shell)結構的金屬氧化物半導體複合物，以二氧化鈦為核層，氧化鋅或二氧化錫為殼層，並完成金屬氧化物半導體薄膜電池之電極相關製程。最後，將 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell 結構的以光陽極應用於染料敏化太陽能電池(DSSC)中，使用的染料是 N719，隨著 ZnO 包覆程度的增加，效率由 0.53% 提升至 1.35%，進而改善 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell 於 DSSC 的應用。

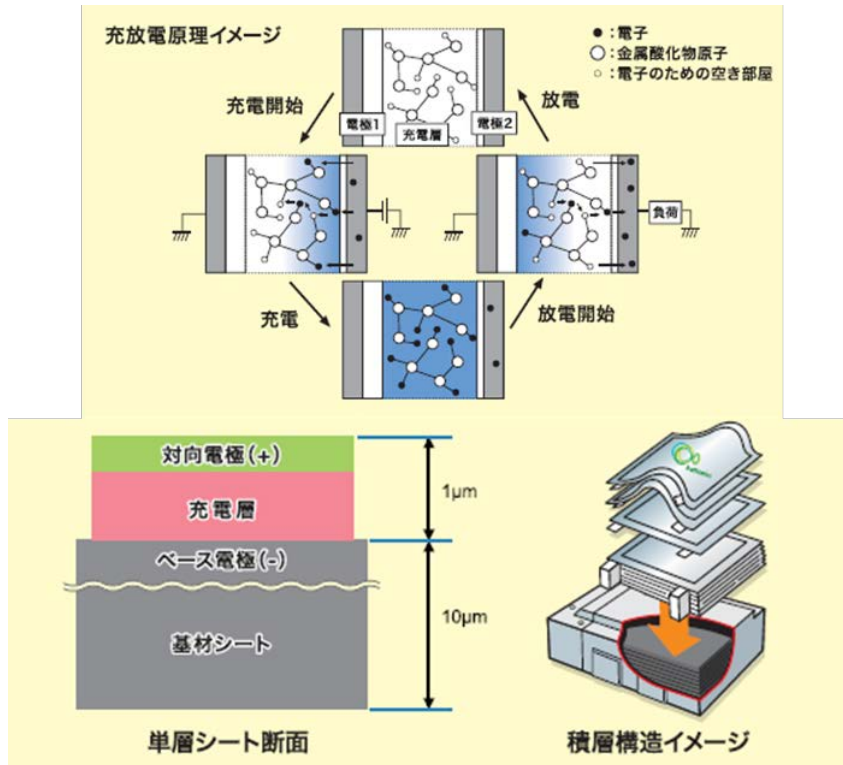
Abstract

In the metal-oxide-semiconductor thin film battery, the n-type metal-oxide-semiconductor such as TiO_2 , SnO_2 or ZnO is used as the charge layer. The chemical stability of ZnO is an important issue to improve the performance of solar cells. In this project, we plan to synthesize $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell nanoparticles and $\text{TiO}_2@SnO_2$ core-shell nanoparticles through the hydrothermal method, with the core-shell nanoparticles being precisely coated on a FTO glass for improving the chemical stabilities of ZnO and SnO_2 and further enhancing the efficiency of the solar cell. The $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell nanospheres were used as the photo-anode electrode for N719 dye-sensitized solar cells (DSSCs); they exhibited an efficiency of 0.53~1.53%, depending on the degree of encompassment by ZnO , indicating the improved performance of the DSSC with the core-shell structure.

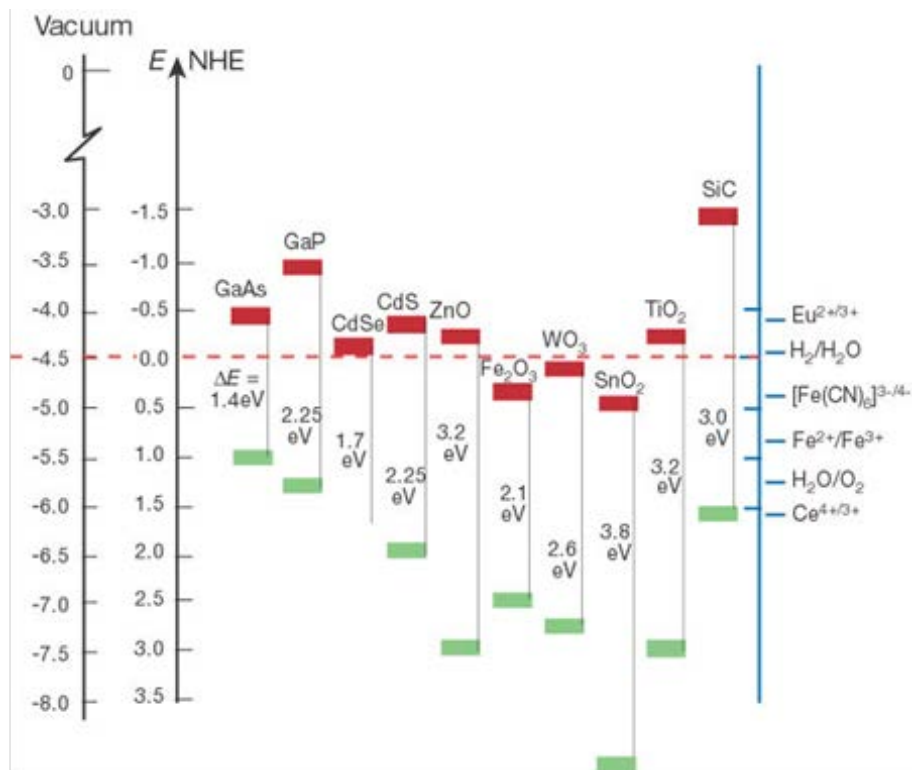
壹、計畫緣起與目的

一、研究緣起

日本 Micronics Japan 公司與 Guala Technology 公司於 2014 年共同開發出了一種新原理充電電池「battenice」的量產技術。此種電池不同於化學電池，是屬於採用量子技術的物理電池，其放電特性與化學電池類似，可以維持一定的電壓，並不像雙電層電容器之電壓會隨着放電成比例下降。此新型電池具有以下特點：(1)全固體構造，無需擔心漏液；(2)因不使用可燃性材料，無需擔心過熱起火；(3)不使用稀有金屬和稀土材料，無需擔心資源短缺；(4)不使用環境負荷高的物質，有利於環保；(5)充放電壽命長（加速試驗已證實可充放電 1 萬次以上，目前以 10 萬次為目標開發），有利於減少廢棄物；(6)輸出功率密度較低（與電容器相近），為此電池目前必須突破的問題。Micronics Japan 公司認為，battenice 將可實現 1.5V 電壓，500Wh/L 能量密度，8000W/L 的輸出功率密度，充放電壽命（維持在初期容量的 90% 以上時）為 10 萬次，工作溫度範圍 -25~+85°C。此種新型電池之構造與工作原理如圖一所示，採用以絕緣膜（絕緣性樹脂或無機絕緣物）包覆的 n 型金屬氧化物半導體（如二氧化鈦（ TiO_2 ）、二氧化錫（ SnO_2 ）、氧化鋅（ ZnO ）等）之微粒子作為充電層所製成，對該充電層照射紫外線，n 型金屬氧化物半導體的帶隙（價帶與導帶之間的寬度）內便可形成很多新的能級。充電時電子進入這些能級，而放電時這些能級中的電子便釋放出來，從而達到充電電池的效果。因此，金屬氧化物半導體在此元件中扮演非常重要的角色。



圖一 新原理充電電池「battence」之工作原理與構造^[1]



圖二 常見的金属氧化物半導體之能隙^[2]

二、研究目的

常見的金屬氧化物半導體有 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 等，各個半導體都擁有不同的能隙(band gap)(如圖 2)；不同的能隙會影響其光電性質之微觀特性。 TiO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 這些半導體是目前常被製成奈米光觸媒的材料。 TiO_2 因為本身優越的光學特性(高折射率、光散射及 UV 吸收性質)與良好的穩定性，已經被廣泛地應用在光觸媒(Photocatalyst)^[3-6]、染料敏化太陽能電池(Dye sensitized solar cell)^[7-11]、超級電容(Supercapacitor)^[12-14] 以及鋰離子電池(Lithium ion battery)^[15-17] 等研究領域。在自然界中，二氧化鈦是以銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、板鈦礦(Brookite)三種結晶態存在，其中最常見及最廣泛被應用的是銳鈦礦及金紅石兩種。二氧化鈦主要能行光催化作用，是因為二氧化鈦間的價帶與傳導帶間的能隙大小可經由紫外光光線的照射使得電子躍遷，形成電子電洞對，再與表面之 H_2O 或 O_2 反應後產生強氧化基或還原基，進而達到光催化作用，此一機制亦可應用於表面之清潔除汙。二氧化鈦中之 Anatase 晶相之催化活性優於 Rutile 晶相，是因為兩者 Band Gap 不同的關係。Anatase 之 Band Gap 為 3.2 eV；Rutile 之 Band Gap 為 3.0 eV，當經 UV 光照射後會產生電子電洞對，此時由於 Rutile 之 Band Gap 較小，電子容易掉回價帶，行再結合作(Recombination)。而 Anatase 之 Band gap 較大，電子不易掉回價帶，故其催化效果優於 Rutile。

一般製造二氧化鈦奈米管或奈米粉末的方法有：化學氣相沉積法(chemical vapor deposition)^[18-19]、溶膠凝膠法(sol-gel)^[20-21]、真空濺鍍法(sputtering)^[22-23]、水熱合成法(Hydrothermal Method)^[24-25] 以及

陽極氧化法(anodic oxidation)^[26-27]等。其中以水熱合成法及陽極氧化法因為製作效率高、容易製作、可控制厚度、適用於大面積應用以及產物具有奈米管結構的特性，是十分受到關注的一種方法。為了進一步提升二氧化鈦之光催化效率，過去有許多研究針對二氧化鈦的表面結構進行改質，最常見的即為 core-shell 結構，此種結構類似「包心粉圓」，即是在一個尺寸大約微米至奈米的核外外面披鍍上單層至數層的均質的奈米薄膜，這種結構改變了原來中心核粒子的電性、活性、功能性，隨著包覆的成份不同，賦予中心核粒子之前所沒有的光學性質、磁性質、觸媒催化等性質，中心核分子由於受到外殼的保護，結構較堅固，比較不會受到外來的各種破壞的影響，由於具有 core-shell 結構的奈米複合粒子，比其單獨同材料的粒子具有更好的物理、化學性質，使得這樣的結構的實用性及應用性大大提升，應用更為廣泛。^[28-30]

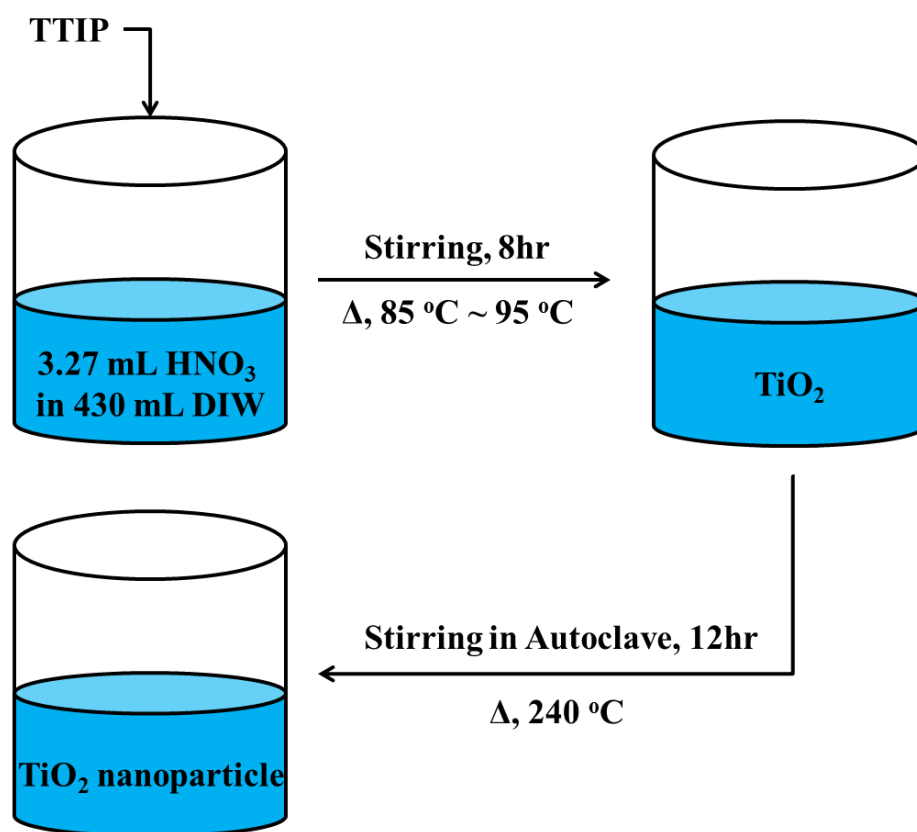
本計劃之研究內容將會以製備 core-shell 結構之金屬氧化物半導體為主，其中以二氧化鈦(Anatase 晶相)為核層，搭配氧化鋅(ZnO)或二氧化錫(SnO₂)做為殼層。除了分析材料是否具備 core-shell 結構之外，亦將對此金屬氧化物半導體材料進行基本材料分析。

貳、研究方法與過程

一、研究方法

(一) TiO₂ nanoparticle 結構

本實驗室成功以水熱法合成出具有奈米球狀結構 (nanosphere) 之 TiO₂，首先，配置 3.27 mL HNO₃ 於 430 mL DIW 中，加入 71.66 mL 的 TTIP (Titanium isopropoxide, TiO₂ 前驅物)，並加熱攪拌至 8 小時，溫度範圍設定於 85 °C ~ 95 °C。再將溶液置入 Autoclave 中加熱攪拌 12 小時，溫度設定於 240 °C。取出溶液並靜置一天後，溶液會分為上下兩層，吸取上層液部分體積，收集下層的沉澱物。最後，通過燒結 500 °C 之過程來獲得 Anatase 晶相之 TiO₂ nanoparticle。



圖三 TiO₂ nanoparticle 之水熱合成法製作圖

(二) TiO₂@ZnO 之 core-shell 結構

TiO₂@ZnO core-shell 結構以 sol-gel 法進行製備，在此之前，必須先配置 ZnO 前驅物溶液。ZnO 前驅物溶液配置方法，配置 0.6M Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 於 25 mL 之不同比例程度的共溶劑(DIW/99% ethanol = 5/20, 10/15, 15/10, 20/5, 25/0 vol./vol.)中，90 °C 加熱板攪拌 2 小時。最後，溶液中加入 1.5 mL Diethanolamine 再攪拌 2 小時，即可獲得 ZnO 前驅物溶液。

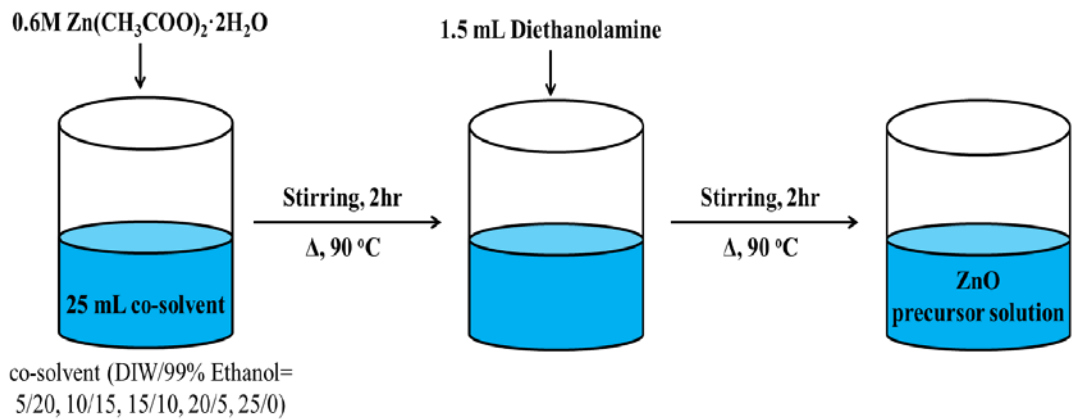
製備 TiO₂@ZnO core-shell 結構之金屬氧化物半導體過程，取 1 g TiO₂ 粉末加入 10 g ZnO 前驅物溶液於 90 °C 加熱板攪拌 6 小時。將溶液倒入離心管中，使用離心機以 7,000 rpm 離心 30 min，此動作重複 2 次，主要是將多餘的 ZnO 前驅物溶液分離出來。最後，以 99% 乙醇將粉末洗出來，並倒入 50 mL 樣品瓶中，放入高溫爐中，以 500 °C 進行燒結動作，即可獲得 TiO₂-ZnO core-shell 結構之金屬氧化物半導體。

(三) TiO₂@SnO₂ 之 core-shell 結構

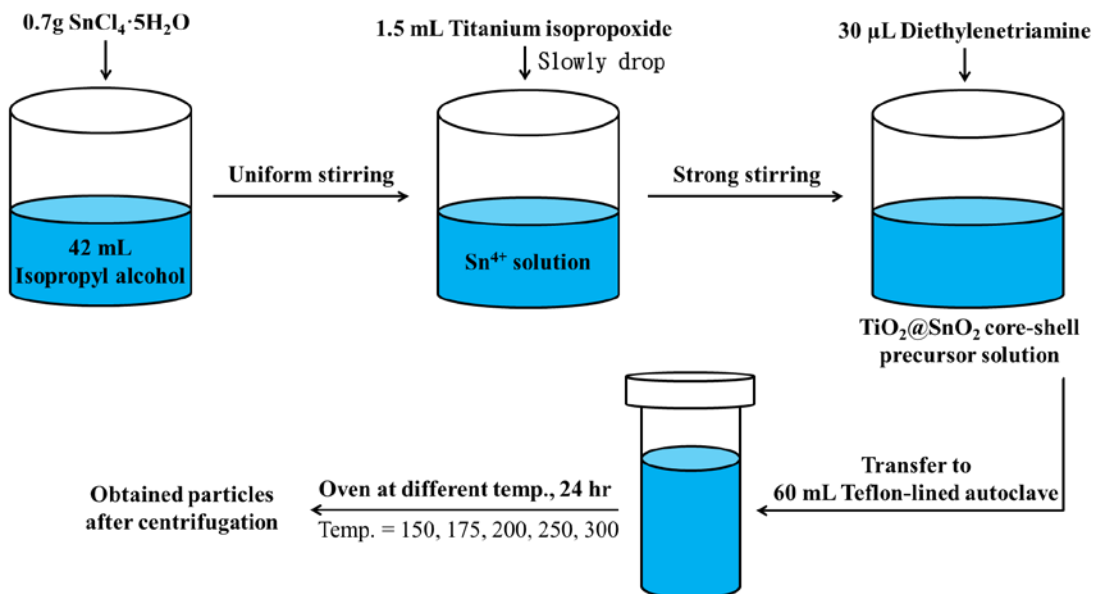
由於 TiO₂@SnO₂ core-shell 結構至今只有三篇文獻發表^[31-33]，因此，TiO₂@SnO₂ core-shell 結構將仿照文獻^[31]的步驟以水熱法進行製備。

首先，取 0.7 克之四價氯化錫加入 42mL 的 Isopropyl alcohol (IPA) 溶劑中，並攪拌均勻。再將 1.5 mL 的 Titanium isopropoxide (TTIP) 緩慢地滴入溶液中；最後，在大的攪拌強度下，加入 30 μL 的

Diethylenetriamine (DETA)。此時，獲得 $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$ core-shell 結構前驅物溶液。將此溶液轉移至 60 mL 的 Teflon-lined autoclave 中，並放置在不同溫度(150, 175, 200, 250, 300 °C)下反應 24 小時。之後，放置室溫下冷卻後取出溶液，並使用離心機以 7,000 rpm 離心 40 min 一次，再用 99% 乙醇洗滌且離心，此動作重複 2 次。最後，取出粉末放置 60 °C 之烘箱中，過夜乾燥後，即可獲得 $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$ core-shell 粉粒。



圖三 ZnO 前驅物溶液配置方法



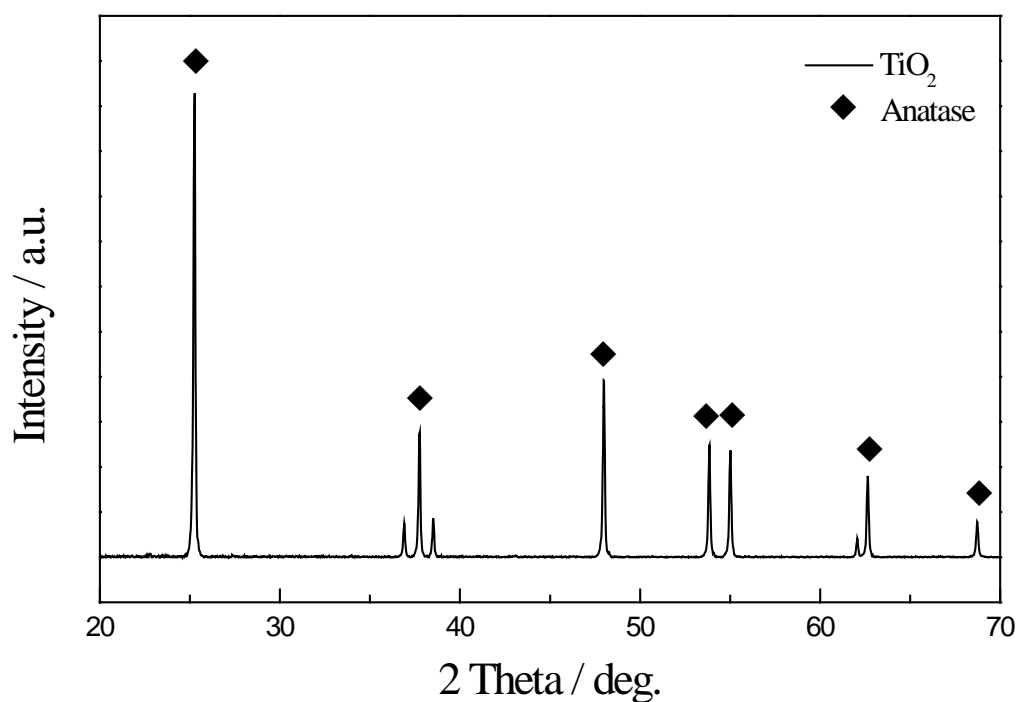
圖四 $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$ core-shell 前驅物溶液配置方法

參、主要發現與結論

一、TiO₂ nanoparticle 的結構性質

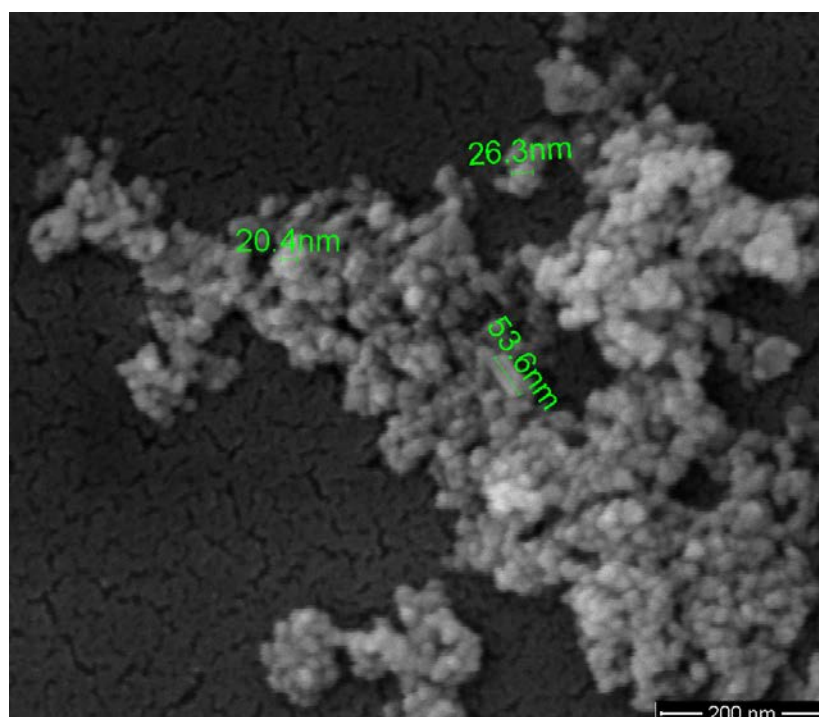
本計畫為了讓充電層有效地大面積照射到紫外線，使金屬氧化物半導體的帶隙(價帶與導帶之間的寬度)內可形成很多新的能級。因此選擇合成三維球形結構的 TiO₂ nanoparticle。

確認燒結過後的 TiO₂ nanoparticle 以 XRD 進行判斷。圖五為 TiO₂ nanoparticle 之 XRD 圖。由於 TiO₂ 中之 Anatase 晶相的催化活性較優，且 Band gap 較大，電子不易掉回價帶。在 XRD 中可以觀察到 Anatase 晶相的訊號，結果顯示，藉由本實驗合成步驟可以成功合成出 Anatase 晶相之 TiO₂ nanoparticle。



圖五 TiO₂ nanoparticle 之 XRD 圖

圖六為 TiO_2 nanoparticle 之 SEM 圖，藉由 SEM 去觀察 TiO_2 的顆粒結構大小。由 SEM 圖可以看出 TiO_2 的顆粒大小範圍介在於 20 nm ~ 50 nm 之間，這樣的顆粒大小有助於增加充電層被紫外光線照射的面積，進而充分地使 core-shell 結構之金屬氧化物半導體的帶隙內可形成很多新的能級。



圖六 TiO_2 nanoparticle 之 SEM 圖

本實驗成功以水熱法合成出 TiO_2 ，並以 SEM 觀察到顆粒大小可以到 20 nm ~ 50 nm 之間，因此，成功合成出 TiO_2 nanoparticle 以利於日後製備 core-shell 結構之金屬氧化物半導體。

二、 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell nanoparticles 的結構性質

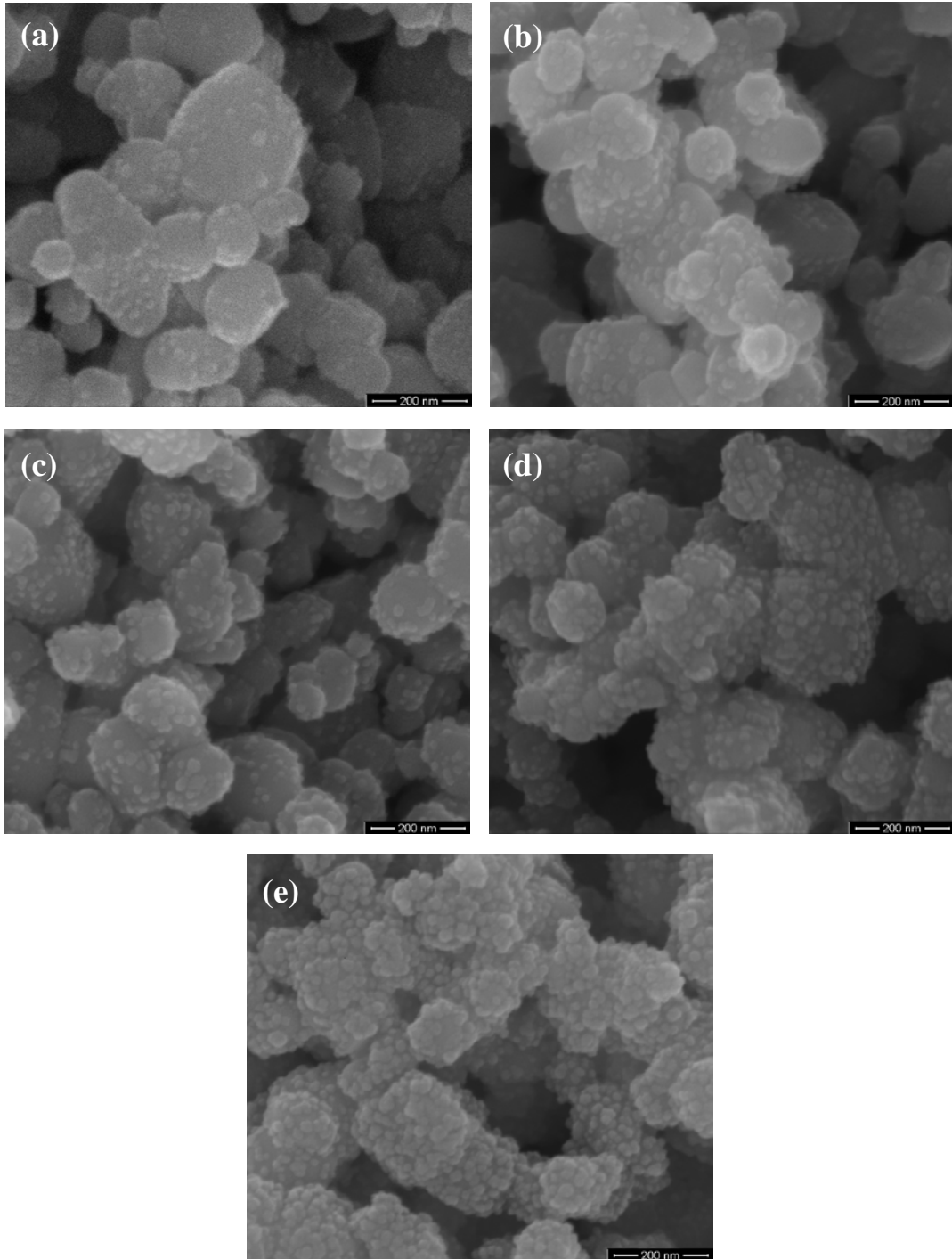
圖七(a)-(e)為 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell nanoparticles 在不同比例

共溶劑下之 SEM 圖，由 SEM 圖可以清楚地看到以本計畫所使用的製備方法可以成功地做出 core-shell 的結構出來。由 SEM 圖可以看出 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell nanoparticles 的顆粒大小範圍介在於 100 nm ~ 250 nm 之間，ZnO 的顆粒大小則介在 50 nm 以內，且可以觀察出 ZnO 並未完全包覆 TiO_2 ，這樣的成長的方式不但提升比表面積，同時，孔洞有助於增加充電層被紫外光線照射的面積，成功充分地使 core-shell 結構之金屬氧化物半導體的帶隙內可形成很多新的能級。因此，為了更證實 ZnO 的存在，將進行 EDS 分析探討。

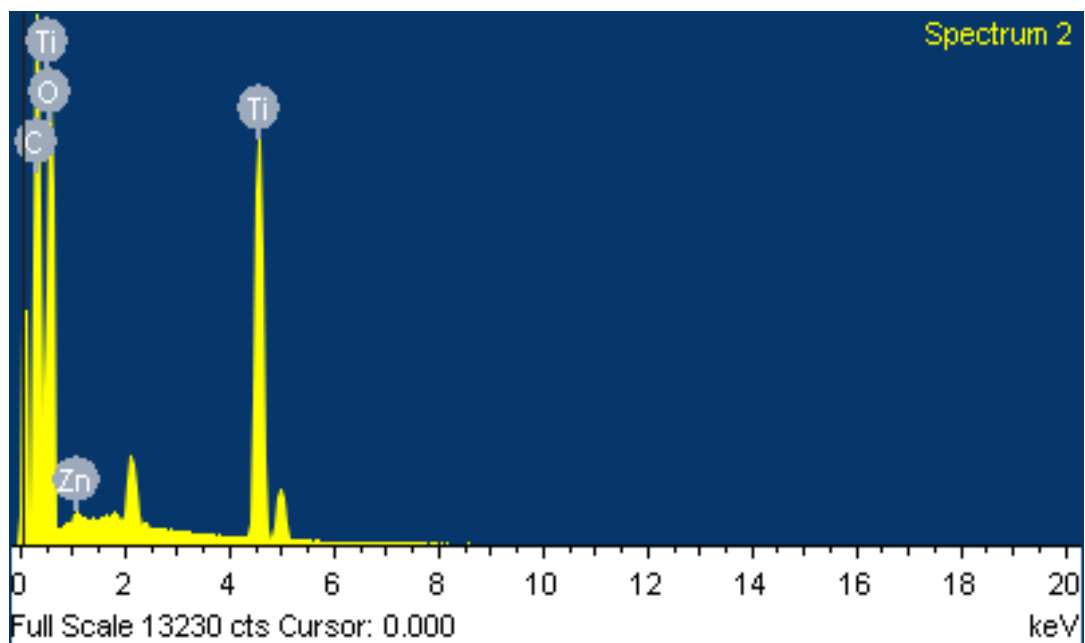
圖八為 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell 結構之 EDS 圖。由圖中可以明顯地看出此結構有 Zn 元素的存在，但含量過小於 Ti 元素，因此在 EDS 圖中只能觀察到微弱的 Zn 元素訊號。由此可以得知，ZnO 並未將 TiO_2 完全包覆，以利於 TiO_2 易受到 UV 光照射後會產生電子電洞對，再經由微量的 ZnO 傳導電子。

確認燒結過後的 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell 結構以 XRD 進行判斷。圖九為 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell 之 XRD 圖。由於 TiO_2 中之 Anatase 晶相的催化活性較優，且 Band gap 較大，電子不易掉回價帶。在 XRD 中可以觀察到 Anatase 晶相的訊號，結果顯示，藉由本實驗合成步驟可以成功合成出 Anatase 晶相之 TiO_2 。並且可以觀察到 ZnO 該有的訊號。

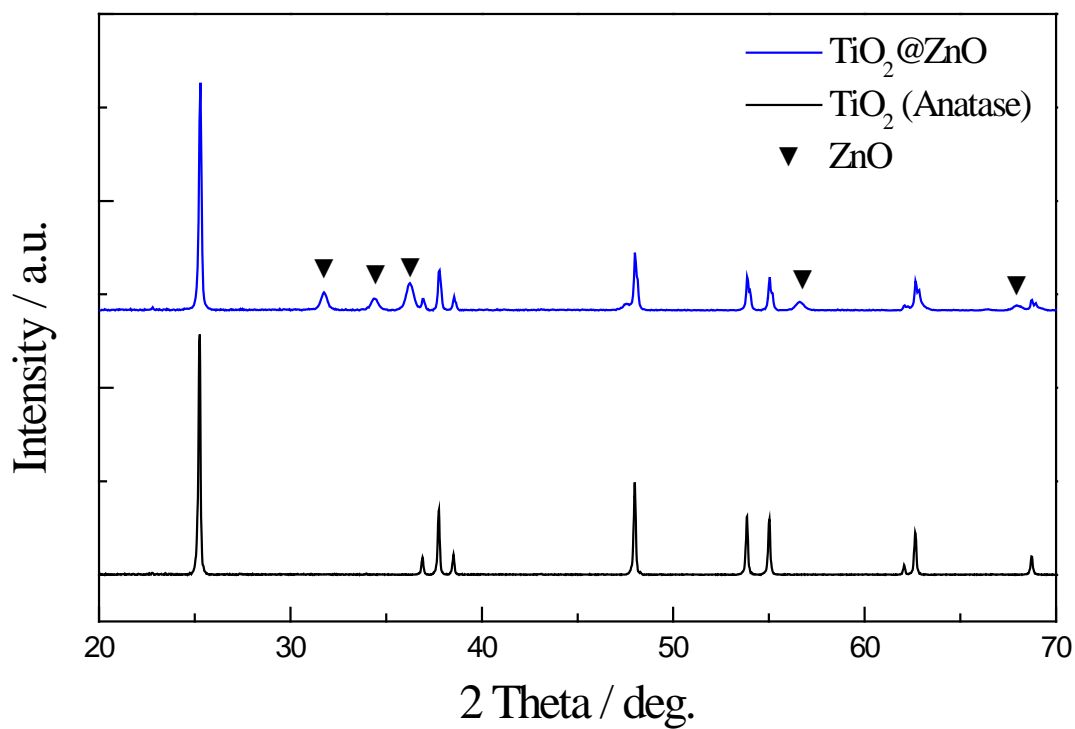
由此判斷，ZnO nanoparticle 在反應過程中，會在 TiO_2 nanoparticle 表面上成長，進而形成微小的顆粒狀將 TiO_2 nanoparticle 包覆住，使其構成球狀結構的 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell 結構。



圖七 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell nanoparticles 在不同比例共溶劑 (DIW/ethanol, vol./vol.) 下 (a) 5/20, (b) 10/15, (c) 15/10, (d) 20/5, (e) 25/0 之 SEM 圖



圖八 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell nanoparticles 之 EDS 圖



圖九 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell nanoparticles 之 XRD 圖

三、TiO₂@SnO₂ core-shell nanoparticle 的結構性質

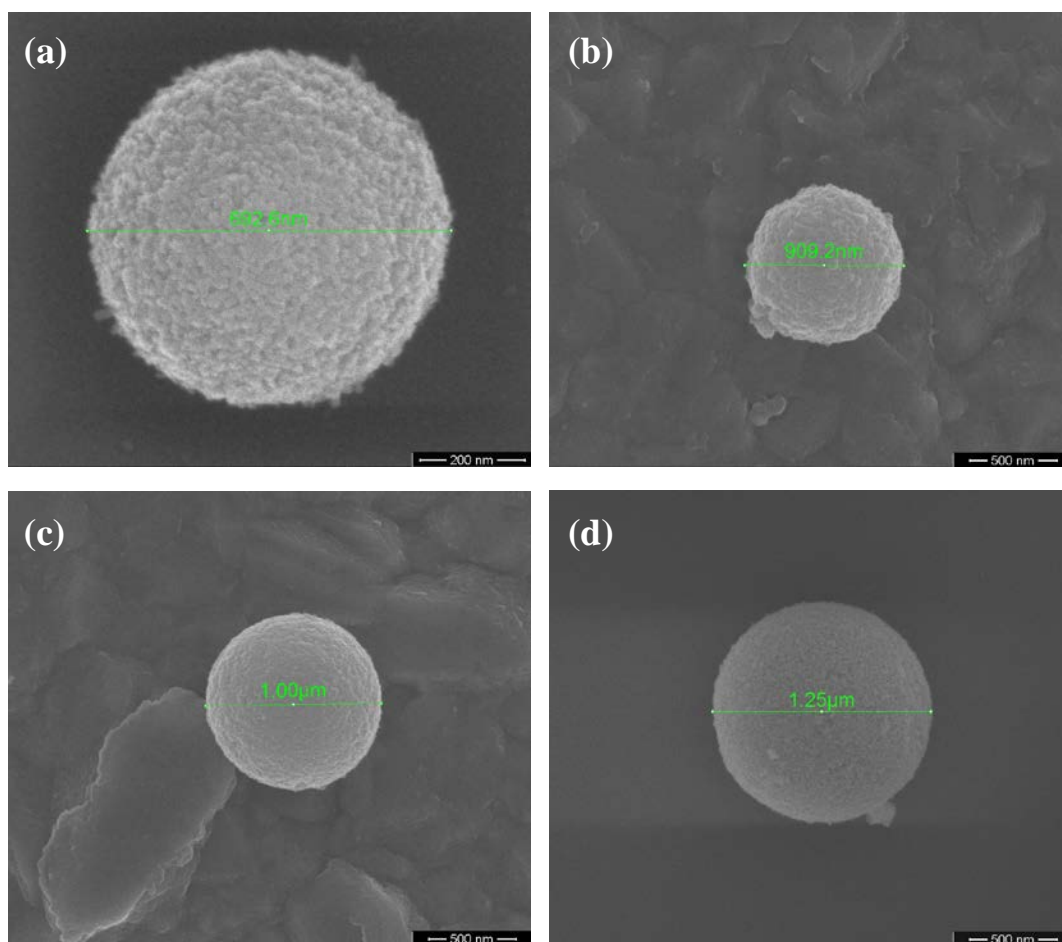
圖十(a)-(e)為 TiO₂@SnO₂ core-shell nanoparticles 在不同反應溫度下之 SEM 圖，由於，SEM 圖可以清楚地看到仿效文獻所使用的水熱法合成可以成功地做出 core-shell 的結構出來。由 SEM 圖可以看出 TiO₂@SnO₂ core-shell spherical nanoparticles 的顆粒大小隨著反應溫度的增加，TiO₂ 會因此更容易團聚在一起，形成較大的顆粒結構，範圍介在於 700 nm ~ 1500 nm 之間，但由於無法判別此 spherical nanoparticles 的核層和殼層，因此，以 HR-TEM 和 EDS 來進行判別。圖十一為 HR-TEM 圖，由圖中可以觀察到 SnO₂ 以片狀結構完全包覆著 TiO₂ spherical nanoparticle 形成 core-shell 結構，這樣的成長的方式不但提升比表面積，同時，SnO₂ 完全包覆著 TiO₂ nanoparticle 有助於電洞層的有效地傳遞電洞並儲存於 TiO₂ 中，防止電子與電洞產生 recombination 的現象，成功充分地使 core-shell 結構之金屬氧化物半導體的帶隙內可形成很多新的能級。因此，為了更證實 SnO₂ 的存在，將進行 EDS 分析探討。

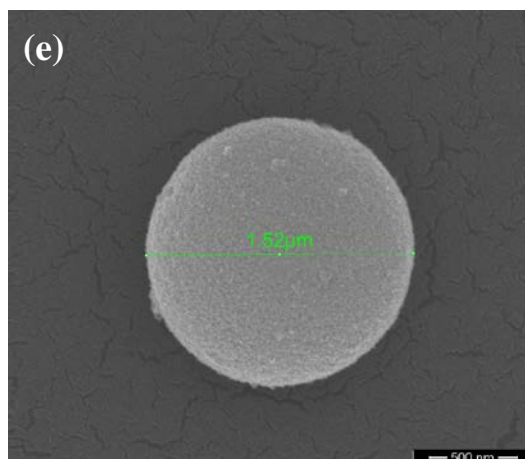
圖十二(a)和(b)為 TiO₂@SnO₂ core-shell 結構分別由 SEM 和 HR-TEM 所分析之 EDS 圖。由圖中可以明顯地看出此結構有 Sn 元素的存在，但含量過小於 Ti 元素，因此在 SEM 的 EDS 圖中只能觀察到微弱的 Sn 元素訊號。由此可以判斷，殼層為 SnO₂，核層為 TiO₂。

更進一步地確認 TiO₂@SnO₂ core-shell 結構以 XRD 進行判斷。圖十三為 TiO₂@SnO₂ core-shell 之 XRD 圖。由於 TiO₂ 中之 Anatase

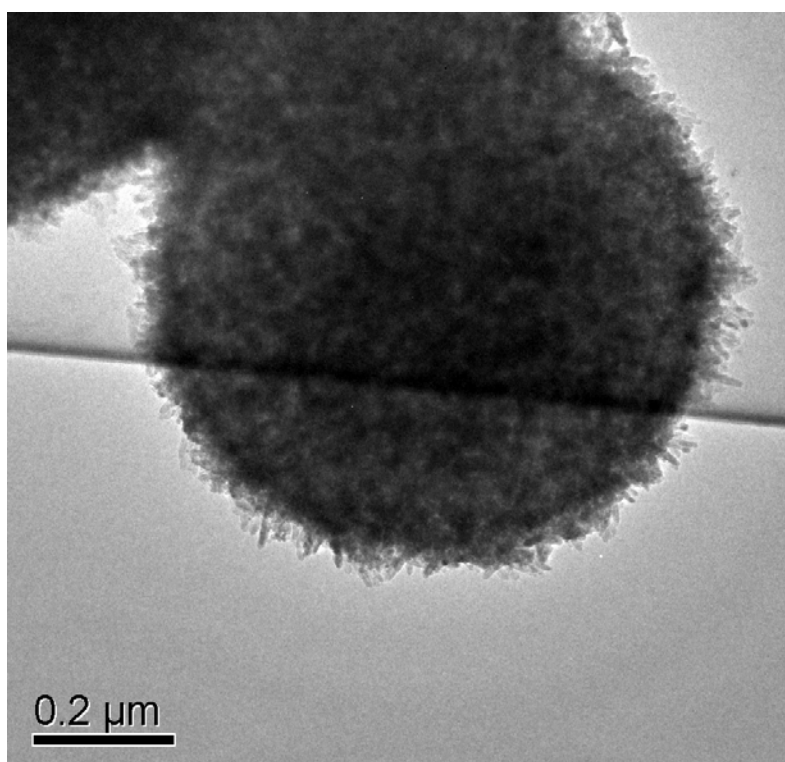
晶相的催化活性較優，且 Band gap 較大，電洞不易掉回價帶。在 XRD 中可以觀察到 Anatase 晶相的訊號，結果顯示，藉由本實驗合成步驟可以成功合成出 Anatase 晶相之 TiO_2 。並且可以觀察到 SnO_2 該有的訊號。

由此判斷， SnO_2 在反應過程中，會在 TiO_2 spherical nanoparticle 表面上成長，進而形成微小的片狀結構將 TiO_2 spherical nanoparticle 包覆住，使其構成球狀結構的 $\text{TiO}_2@ \text{SnO}_2$ core-shell 結構。



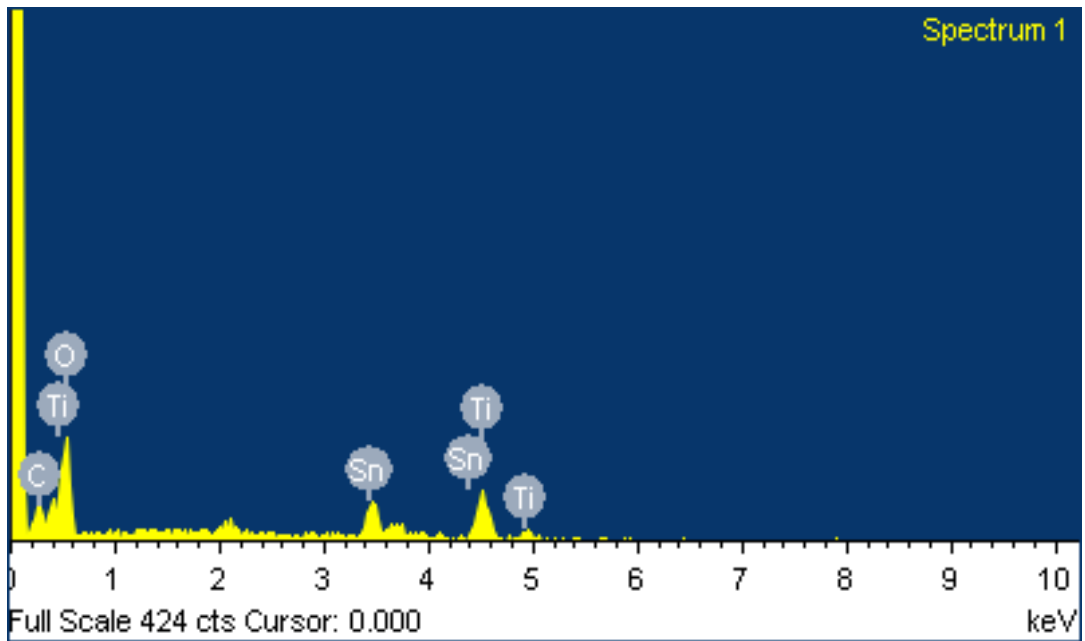


圖十 TiO₂@SnO₂ core-shell nanoparticles 在不同反應溫度(°C)下(a) 150, (b)175, (c)200, (d)250, (e)300 之 SEM 圖

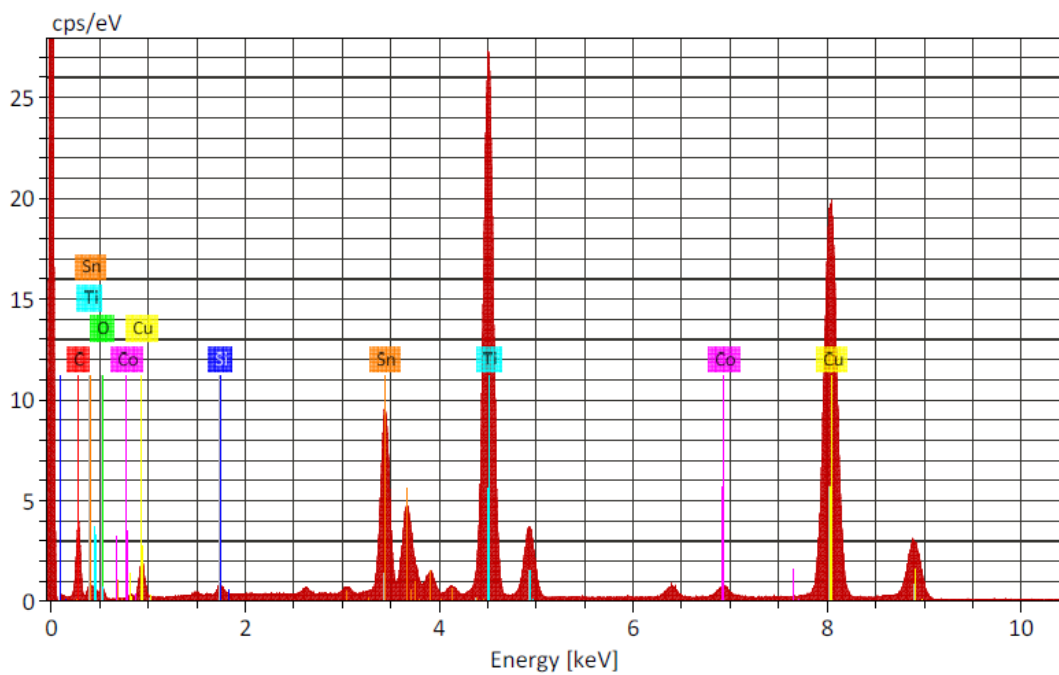


圖十一 TiO₂@SnO₂ core-shell nanoparticles 之 HR-TEM 圖

(a)

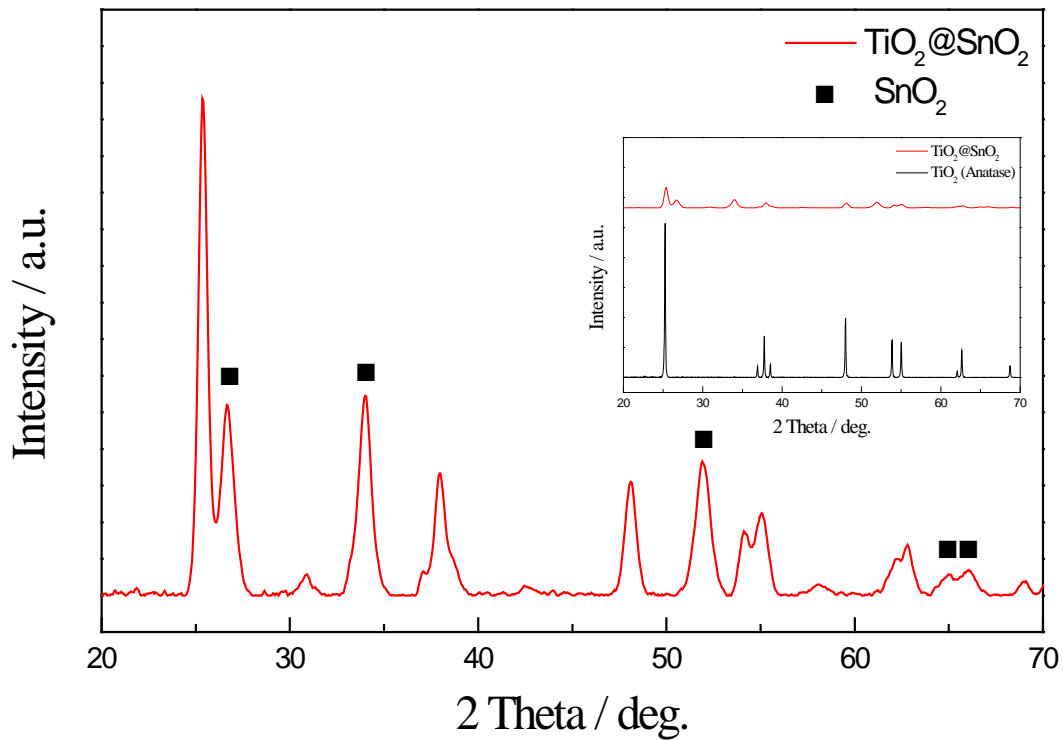


(b)



圖十二 $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$ core-shell nanoparticles 從(a) SEM 和(b)

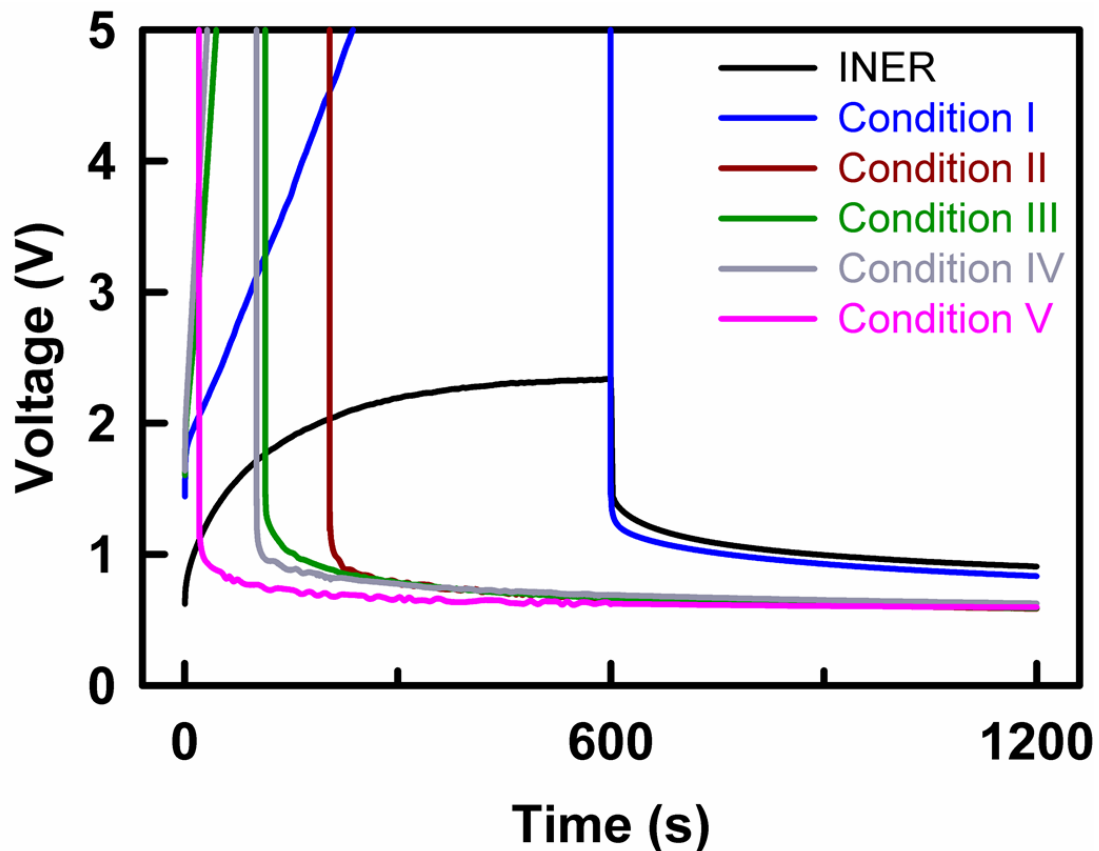
HR-TEM 之 EDS 圖



圖十三 TiO₂@SnO₂ core-shell nanoparticles 之 XRD 圖

四、TiO₂@SnO₂ core-shell 電池性能測試

首先設定充電條件為固定電流 2 μ A，時間維持 600 秒。而放電條件將開關設為 OFF 的方式 (即負載電阻 RL= 10G 以上) 進行放電，時間維持 600 秒。由圖十四可以看到，在充電期間，正常而言電池輸出電壓應隨時間而呈現指數增加(黑色曲線)，放電時提供一個穩定電壓輸出。然而目前所自製的粉末不易完全分散於溶劑中；因此，以不同條件的 TiO₂@SnO₂ core-shell nanoparticles 應用於電池時，在充電一開始不久的時間，電池元件易於短路崩潰，造成電壓急遽上升，隨著氧化物比例越高，更加速提早崩潰。



圖十四 $\text{TiO}_2@SnO_2$ core-shell nanoparticles 之 V-t 圖

由實驗得知，合成出的 core-shell 結構若需應用在量子電池上，還須克服 particle 於溶劑中的分散性，改善塗佈於基材上的均勻程度。再者，還須克服顆粒的大小，本計畫中，因為顆粒大於 500 nm，造成孔隙度過大，在應用中容易有崩潰的現象。

五、 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell 結構應用於染料敏化太陽能電池

本研究將 $\text{TiO}_2@ZnO$ core-shell spherical nanoparticles 應用於染料敏化太陽能電池(DSSC)的光陽極，期望藉有 nanospherical 的結構不但可以增加染料的吸附，亦可以藉由 core (TiO_2)-shell (ZnO)的結構所形成的能階差異，使電子由 shell (ZnO)傳入 core (TiO_2)中，防止電子回傳至電解質中而造成 recombination

的現象，進而提升元件的效率。表一為 TiO₂@ZnO core-shell 光陽極的 DSSC 特性，由表一可以看出明顯的趨勢，隨著 ZnO 包覆於 TiO₂ 表面的程度增加，效率由 0.53% 提升至 1.35%。

表一 TiO₂@ZnO core-shell 光陽極的 DSSC 特性

DIW (mL)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
5	1.323	706	0.57	0.53
10	1.561	757	0.58	0.69
15	1.745	765	0.63	0.84
20	1.964	784	0.63	0.97
25	2.825	754	0.63	1.35

表二為與各文獻之 TiO₂@ZnO core-shell 結構應用於 DSSC 光陽極的比較。各文獻皆為 TiO₂@ZnO core-shell，但唯一的差別在於結構形狀的不同，因此產生不同的結果。藉由此比較可以得知，本研究之 TiO₂@ZnO core-shell 所合成出的 nanosphere 結構可以改善 DSSC 光陽極的特性，且提升元件的效率。其中，文獻[35]的光陽極之特性和元件之效率皆比其他文獻較好，原因在於光陽極是以 layer-by-layer 的方式塗佈在 FTO 基材上，可以幾乎屏蔽 recombination 的情況發生，進而改善 DSSC 的特性。但此方式卻有降低陽光入射的面積，且阻礙染料的吸附量。雖然，本研究之效率並不高，原因在於顆粒的大小過大 (> 100 nm)，因此，本研究中 TiO₂@ZnO core-shell 結構應用於 DSSC 還有很大的進步空間。

表二 各文獻之 TiO₂@ZnO core-shell 光陽極的 DSSC (Dye: N719)特性比較

Name	Structure	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
NR-MSZnO-5-G4h ^[34]	nanorod	2.841	712	0.36	0.72
TiO ₂ -ZnO_3 h ^[35]	nanograss	1.810	640	0.51	0.62
ZnO coating ^[36] (after 10 mM H ₂ O ₂ treated)	nanotube	2.670	693	0.49	0.91
TiO ₂ -ZnO_3 min ^[37]	nanoparticle layer-by-layer	7.000	715	0.72	6.55
本研究	nanosphere	2.825	754	0.63	1.35

肆、参考文献

1. http://www.mjc.co.jp/product/pdf/battenice_P1s.pdf
2. M. Grätzel, *Nature* 414 (2001), 338.
3. A. Fujishima, X.T. Zhang, D. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008), 515.
4. F.E. Osterloh, *Chem. Mater.*, 20 (2007), 35.
5. H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, Jinhua Ye, *Adv. Mater.*, 24 (2012), 229.
6. A. Kubacka, M. Fernandez-García, G. Colon, *Chem. Rev.*, 112 (2012), 1555.
7. B. Liu, E.S. Aydil, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009), 3985.
8. W.M. Campbell, A.K. Burrell, D.L. Officer, K.W. Jolley, *Chem. Rev.*, 248 (2004), 363.
9. G. Hodes, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), 17778.
10. Z.S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 7224.
11. K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005), 246.
12. C. Zhou, Y.W. Zhang, Y.Y. Li, J.P. Liu, *Nano Lett.*, 13 (2013), 2078.
13. J.H. Kim, K. Zhu, Y.F. Yan, C.L. Perkins, A.J. Frank, *Nano Lett.*, 10 (2010), 4099.
14. Q. Wang, Z. Wen, J. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006), 2141.
15. P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008), 2930.
16. D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L.V. Saraf, J. Zhang, I.A. Aksay, J. Liu, *ACS Nano*, 3 (2009), 907.
17. J.S. Chen, Y.L. Tan, C.M. Li, Y.L. Cheah, D.Y. Luan, S. Madhavi,

- F.Y.C. Boey, L.A. Archer, X.W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010), 6124.
18. X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.*, 107 (2007), 2891.
 19. A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun. (Camb.)*, 20 (2009), 2791.
 20. M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.*, 66 (2011), 185.
 21. K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv. Mater.*, 21 (2009), 2233.
 22. T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.G. Granqvist, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 5709.
 23. S. Takeda, et al., *Thin Solid Films*, 392 (2001), 338.
 24. D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004), 3370.
 25. J.G. Yu, X.X. Yu, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008), 4902.
 26. D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.*, 16 (2001), 3331.
 27. M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 16179.
 28. K. Yan, L. Zhang, J. Qiu, Y. Qiu, Z. Zhu, J. Wang, S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013), 9531.
 29. J.H. Zhang, J.P. Tu, D. Zhou, H. Tang, L. Li, X.L. Wang, C.D. Gu, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014), 10409.
 30. J. Du, J. Qi, D. Wang, Z. Tang, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012), 6914.
 31. A. Pang, X. Sun, H.C. Ruan, Y.F. Li, S.Y. Dai, M.D. Wei, *Nano Energy*, 5 (2014), 82.
 32. F. Gu, W.J. Huang, S.F. Wang, X. Cheng, Y.J. Hu, C.Z. Li, *J. Power Sources*, 268 (2014), 922.
 33. P. Chetri, P. Basyach, A. Choudhury, *Chem. Phys.*, 434 (2014), 1.
 34. Z.M. Zhang, Y. Hu, F.Y. Qin, Y.T. Ding, *App. Surface Sci.*, 376 (2016), 10.

35. S.A.M. Samsuri, M.Y.A. Rahman, A.A. Umar, M.M. Salleh, Mater. Letters, 160 (2015), 388.
36. S.H. Kang, J.Y. Kim, Y.K. Kim, H.S. Kim, Y.E. Sung, J. Phys. Chem. C, 111 (2007), 9614.
37. S.J. Wu, H.W. Han, Q.D. Tai, J. Zhang, B.L. Chen, S. Xu, C.H. Zhou, Y. Yang, H. Hu, X.Z. Zhao, App. Phys. Letters, 92 (2008), 122106.

工作項目	年月												備註
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
文獻探討&藥品採購&合成 TiO ₂ 奈米粒子	V	V											第一次 期中進度
合成 TiO ₂ @ZnO 之 core-shell 結構			V	V	V	V	V						第二次 期中進度
合成 TiO ₂ @ SnO ₂ 之 core-shell 結構							V	V	V	V	V	V	期末進度
工作進度估計百分比 (累積數)	15%	30%	37%	44%	51%	58%	65%	72%	79%	86%	93%	100%	
預定查核點	第 1 季： 第 2 季： 第 3 季：(請按季，分項具體說明關鍵性工作要項) 第 4 季：												
說明：1. 工作項目請視計畫性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2. 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。 3. 每季之「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。													