

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

低溫量子薄膜特性分析

Investigating low-temperature characteristics of quantum
thin film

計畫編號：110A002

受委託機關(構)：國立中山大學

計畫主持人：蔡宗鳴

聯絡電話：07-5252000-4055

E-mail address：tmtsai@mail.nsysu.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 110 年 4 月至 110 年 12 月

研究經費：新臺幣 51.1 萬元

核研所聯絡人員：王敏全

報告日期：110 年 12 月 21 日

目 錄

中文摘要	1
英文摘要	2
壹、計畫緣起與目的	4
貳、研究方法與過程	6
(一)電池元件電性量測特性分析	6
(二)電池元件於不同環境下之可靠度分析	7
參、主要發現與結論	8
肆、參考文獻	26
伍、論文發表	30

中文摘要

近年來，環境永續發展的意識抬頭，電動交通工具，比如電動車和電動機車受到高度重視，並有來自全球的相關產業積極投入開發，其中，鋰電池是關鍵零組件之一，而為了開發高輸出電力密度的電池技術，鋰電池結合電容的複合型元件逐漸成為主流，而本計畫基於此，專注於**新型固態物理電池**研究。然而，電池在長時間工作下，容易受自身產生的廢熱加熱，並影響電力輸出輸入特性與造成可靠度劣化，而低溫的工作環境也會影響輸出特性，因此，如何提高電池的**低溫性能與高溫穩定性**是此領域重要的議題。

本計畫預計利用**精準半導體電性量測系統**釐清電池元件劣化的原因，首先透過**定電流**和**定電壓**量測系統，分析元件充放電的性能及隨次數劣化的情形，並根據結果調整電流電壓觀察元件不同的輸入輸出特性。然後，透過將電性量測系統結合**溫控**系統，模擬元件於**高溫**和**低溫**環境下的運作情況，觀察元件可靠度。另一方面，藉由如穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope)、薄膜特性分析儀(N&K Analyzer)和 X 光繞射儀(X-Ray Diffraction)等儀器，進一步分析元件內部結構、光學特性、材料微結構與晶相，交叉比對元件劣化前後的差異。最後統整上述分析方法建立電池元件劣化的物理模型，設計低溫性能與高溫穩定性好的電池元件。

英文摘要

In recent years, the awareness of sustainable development of the environment has risen. Electric vehicles have been highly valued, and related industries around the world have actively invested in development. Among the components of an electric vehicle, lithium batteries are one of the key components. For development the technology of high power density battery, the technology of combination of lithium batteries and capacitors have gradually become the mainstream. According to that, this project focuses on new solid-state physical batteries. However, when the battery is working for a long time, it may cause self heating, which influences output and input of power characteristics and may deteriorate its reliability. Moreover, the low temperature working environment will also affect the output characteristics. Therefore, how to improve the performance and stability of a battery at low and high temperature is an important issue in this field.

This project is to use an accurate semiconductor electrical measurement system to clarify the main cause of battery deterioration. Through the constant current and constant voltage measurement system, the performance of the charging and discharging and deterioration after

cycles of charging and discharging are analyzed. Based on the result, the applied voltage and current for their corresponding measurement will be varied for observation its influence on charging and discharging characteristics. Moreover, to observe reliability of the battery at different temperatures, the measurement system is combined with a temperature control system for simulating the battery in different operation environment. As to the material analyses, many instruments, such as transmission electron microscope (TEM), N&K analyzer (NK), and x-ray diffraction (XRD), are used for observation of its structure, its optical characteristics, and its microstructures and phases, respectively, before and after device deterioration. Finally, through the above analyses, the model is proposed for explanation of device deterioration and develop a battery with good low-temperature performance and high-temperature stability.

壹、計畫緣起與目的

近期基於鋰電池與電容結合的新式複合型電池技術受到重視，此新型電池的功率消耗和輸入輸出性能表現，和化學電池優勢互補，此種電池功率密度高，能量密度低，能滿足車用電池的需求。以製程層面來看，相較常見的鋰離子電池技術，此技術所製備的元件中不使用含有稀有金屬和稀土的材料，且能用捲對捲式的生產方式，因此能大幅降低成本及製造過程所需耗費的能源。此種電池的高安全性、長壽命、以及高輸出電力密度，與製程上的低成本、低耗能、低汙染，使其具有潛力成為市場中除了鋰離子電池外的新電力儲存解決方案[1-6]。

此**新型固態物理電池**的形成，為**球殼形**的**半導體材料**受紫外光照射後，於此材料的能隙中產生許多可以儲存電子的位階，形成電池的儲電層結構，並以此種結構的電池，搭配具二極體特性的薄膜，作為二次電池。充放電原理為，外部施加偏壓將電池充電時，電子進入**受光照射後生成的缺陷**，捕捉電子，而放電時，電子從這些能階釋放出來，形成電流被利用，而產生的缺陷越多，電池電容量越大[7-9]。其中，球殼形半導體材料，常見可以利用 n 型的金屬氧化物半導體，比如二氧化鈦(TiO_2)或二氧化錫(SnO_2)等奈米微粒子，並外部包裹絕緣膜，比如絕緣性樹脂或二氧化矽(SiO_2)等無機絕緣物，作為儲電層材料。而二極體薄膜，主要是利用二極體元件所具有的

單向導通特性，因本身內具有的能障能阻隔載子傳輸，只有 n 型半導體側可以進出電子，使電池具有充放電的特性。

本計畫預計利用精準半導體電性量測系統搭配溫控系统，模擬元件於高溫和低溫環境下，觀察元件在不同溫度下的可靠度，並根據結果調整電流電壓，觀察元件充放電的性能及隨次數劣化的情形。同時，本實驗室將搭配多種材料分析儀器，藉由如穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope)分析元件內部結構、薄膜特性分析儀(N&K Analyzer)觀測並分析光學特性和 X 光繞射儀(X-Ray Diffraction)分析材料微結構與晶相變化，並交叉比對元件劣化前後的差異。

貳、研究方法與過程

為提高電池元件特性，本計畫將針對電池元件進行電性量測分析元件的電力輸入輸出特性，且探討元件在高溫及低溫下的特性與可靠性分析，因此本計畫預期分為兩大主題進行研究：

(一)電池元件電性量測特性分析

1. 透過安捷倫 B1500A 半導體定電流和定電壓量測系統，如圖 1，量測電池元件的充放電曲線，研究電池充放電性能
2. 如上述，重複步驟以不同固定電流和電壓測試
3. 利用定電流和定電壓量測系統，觀察電池元件充放電的特性，以及電容量隨著操作次數的劣化。

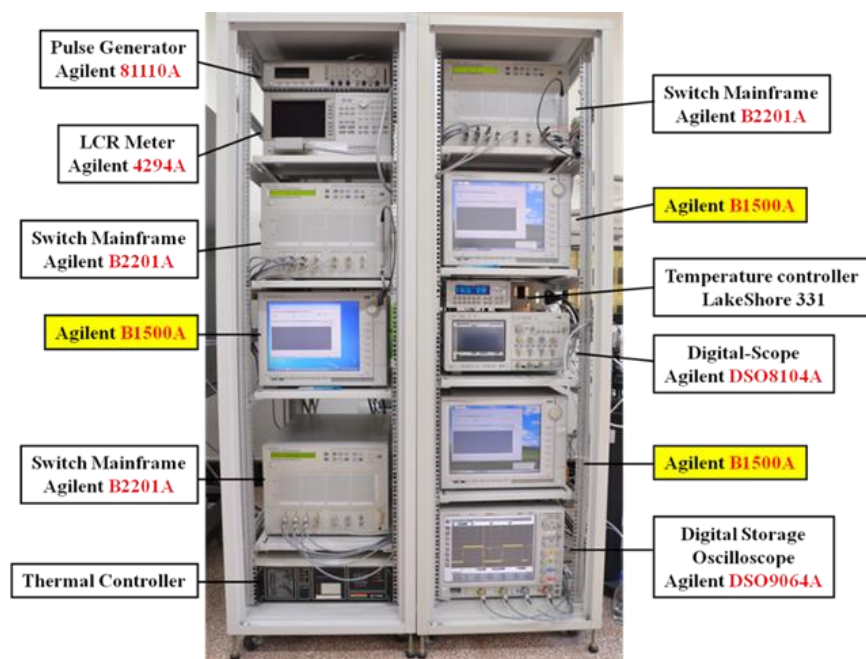


圖 1. 多功能快速電性參數分析儀(I-V、C-V)

(二)電池元件於不同環境下之可靠度分析

由於電池元件受高溫與低溫工作環境影響，充放電特性會有差異，且操作一定時間後容易會產生劣化，因此本計劃將控制環境因素分析元件劣化原因。

1. 量測元件定電壓和定電流電性分析，並搭配**不同溫度環境 (4k~473k)**下量測元件特性曲線變化，溫控系統的實驗配置平台如圖 2

2. 利用定電流和定電壓量測系統，觀察高低溫度下電池元件充放電的特性，與電容量隨著操作次數的劣化。



圖 2. (左)可控制量測環境之實驗平台(環境氣氛:大氣、真空、氧氣、水氣、氮氣。溫度:4K~400K) (右)實驗平台腔體內部。

參、主要發現與結論

近年來，隨著全球化石燃料使用量逐年上升[10]，溫室效應越加嚴重，地表溫度逐年上升[11]，如圖3所示，由於使用化石燃料會加劇二氧化碳溫室氣體的碳排放，而造成全球溫度逐年上升，危害生態環境，也造成的海平面上升，使人類的生存空間被壓縮。因此，為了減少人類對環境的迫害，使用對環境負面影響較小的能源變得越來越重要，必須開發更多能減少碳排放的能源，比如太陽能、地熱能和風力發電等綠色能源，此外，能量存儲設備也非常重要，常見的能量存儲方式如圖4所示[12]，透過電容器存儲電力，讓能源使用與產出最佳化，電容器在產能高效率期間存儲電力後，在尖峰用電時間放電，讓整體電力使用更有效率。

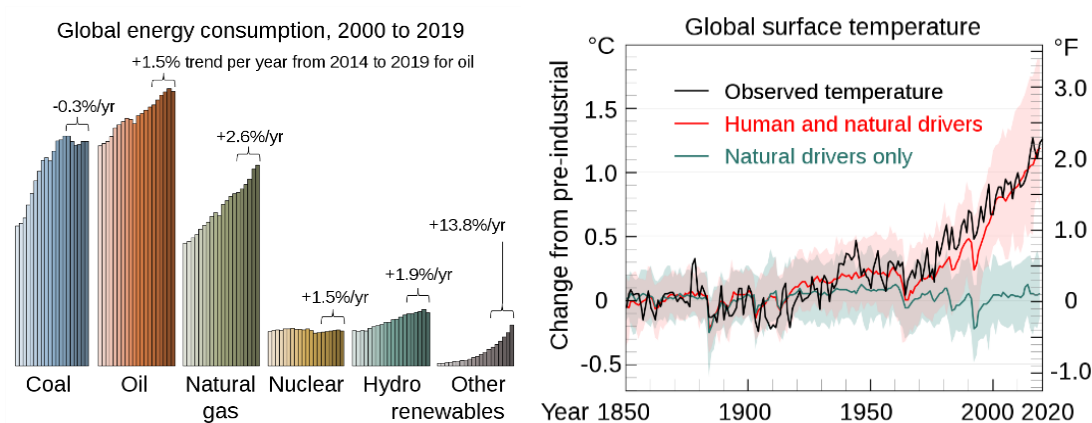


圖3. 全球化石燃料使用量和地表溫度[10, 11]

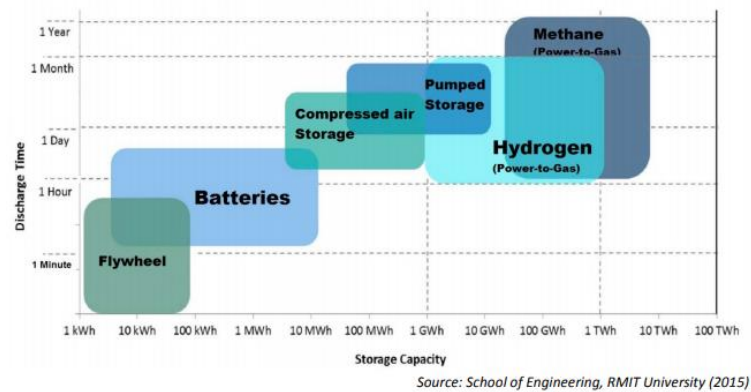


圖4. 常見的能量存儲方式比較[12]

能量存儲方式以電池最為常見，若以電池是否具有充電特性進行劃分，可將電池分為一次電池和二次電池。一次電池為使用一次就必須丟棄，無法進行充電，二次電池為可以重覆進行充電並使用，不過充電過程通常會有劣化，隨充電次數越多，充飽電的最大電容量越低，因此，不能充放電無限次，而有一定壽命。相比之下，考量二次電池實用性高等多項的優點後，二次電池等儲電技術正被許多團隊積極開發，期許電池能有更高效率的電力使用與產生，而眾多二次電池中，如圖5所示，若將常見的二次電池互相比較特性後，又以鋰電池最備受關注，被認為是能夠實現高容量二次電池的主要候選者[13]。鋰電池充放電的基本原理是依靠鋰離子進行化學反應來儲存和釋放能量，機制示意圖如圖6所示[14]，充電時，鋰鈷氧電極中的鋰離子在電解液中擴散，穿過隔離陰陽極的隔離膜後，儲存在石墨電極，並同時有電子流在外部電路中從鋰鈷氧電極流至石墨電極，相反地，放電時，石墨電極中的鋰離子在電解液中擴散，穿過

隔離陰陽極的隔離膜後，儲存在鋰鈷氧電極，並同時有電子流在外部電路中從石墨電極流至鋰鈷氧電極。然而，現今的鋰離子電池產品仍面臨許多問題，常見問題存在於電極和電解液，電極會隨著時間的推移或反覆的大功率和大容量的充放電後，發生氧化或劣化現象，而液體狀的電解液，則是有洩漏的風險，為安全性問題。

	鉛酸電池Lead Acid	鎳鎘電池NiCd	鎳氫電池NiMH	鋰離子電池Li
電壓 V	2	1.2	1.2	3.75
體積能量密度 Wh/L	100	180	300	335
重量能量密度 Wh/Kg	40	55	80	135
操作溫度區間	-20~60℃	-40~60℃	-20~60℃	-20~60℃
壽命 Cycle	500	800	800	1000
自行放電/保存月數	30	11	7	45
記憶效應	無	有	有	無
優點	• 成本低廉	• 成本較低 • 電力高充電快速 • 適用溫度範圍廣	• 充電快速 • 安全無公害 • 記憶效應不明顯	• 重量能量密度高 • 壽命最長 • 無記憶效應
缺點	• 體積大且沉重 • 鉛污染	• 記憶效應較明顯 • 鎘污染	• 高溫特性不佳 • 自放電率高	• 成本較高 • 電解質具毒性
主要用途	汽機車、各類大型工具機	電動工具機、家電、防災照明設備	NB、手持裝置、電動工具機	NB、手持裝置、電動工具機

圖5. 常見二次電池的比較[13]

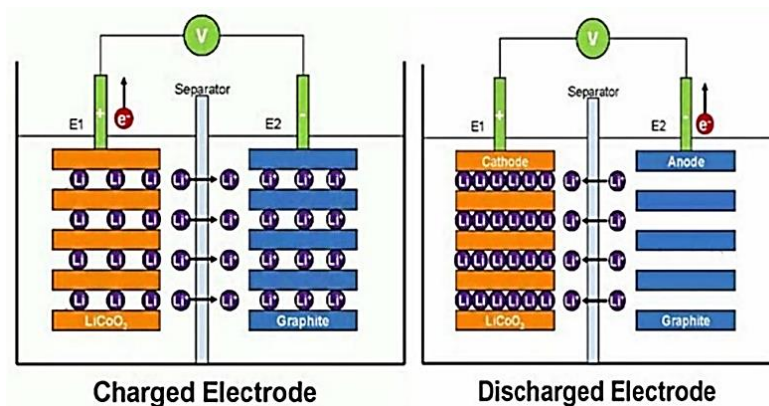


圖6. 鋰電池充放電的基本原理[14]

為了避免電解液等安全性問題，在鋰電池的技術開發藍圖中，如圖7所示[15]含有固體電解質的全固態鋰二次電池正在被積極開發中，但仍無法實現產品應用端的高容量和低製造成本。因此，未來開發方向以提供高能量密度、快充電/放電速度以及長壽命的能量存

儲電池為目標，比如突破電化學反應過程，離子運動過慢導致電池響應時間太長的問題。近年來，有不依靠離子移動來充放電的新型電池被提出，結構為氧化鈦/氮化矽/氧化鎳疊層，結構示意圖與充放電特性如圖8所示[16]，該電池僅使用電子和電洞便可進行充放電，不用靠離子傳遞，此外，此種電池元件的製作方式與當代半導體工藝完全兼容，可以輕鬆地開發應用於物聯網的電池類電源內置傳感器晶片。

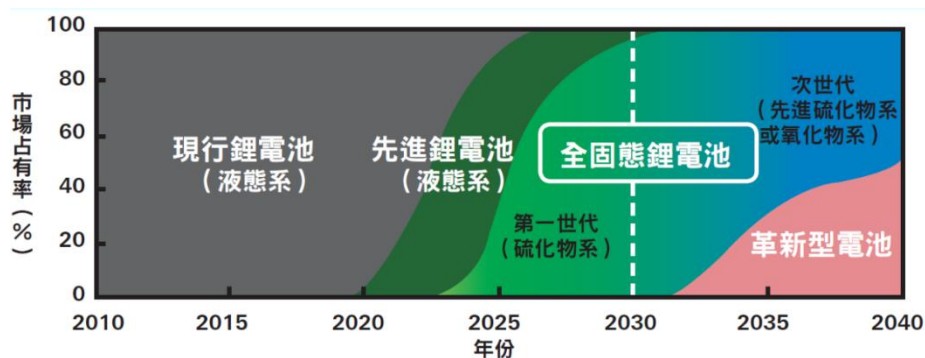


圖7. 鋰電池的技術開發藍圖[15]

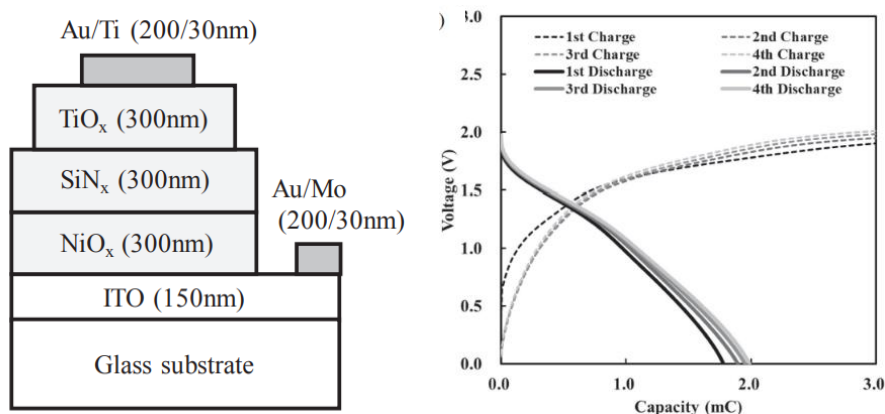


圖8. 氧化鈦/氮化矽/氧化鎳的新型電池結構示意圖與充放電特性[16]

曾有文獻指出對電致變色氧化物半導體照光後，光子會激發電子，而受激發的電子躍遷至導帶上，並同時發生顏色變化，能帶示

意圖和光致變色特性如圖9所示[17]。若延續電池利用電子和電洞進行充放電的想法，結合光致化學反應的材料，便可以將電致變色材料應用於開發儲能太陽能電池。光致化學反應以TiO₂奈米點為例，當外來入射能量超過TiO₂能隙的光子時，光子會激發電子，並在TiO₂導帶和價帶分別生成電子和電洞，其中，受激發的電子會被Ti(4+)捕捉形成Ti(3+)，而生成的電洞則會被O(2-)捕捉並形成O(1-)，甚至O(0+)，有類似氧空缺能捕捉電子的特性[18]，而生成的Ti(3+)和O(1-)因為庫倫力正負相吸的力量變弱，形成Ti(3+)-O(1-)或是Ti(3+)-O(0+)-Ti(3+)的複合物(complex)，而此複合物由於庫倫力的變化，造成晶格扭曲[19]，並生成一個缺陷能階，而此能階能充放電電子，且此缺陷能階上的電子生命週期比導帶上的電子還要長[20]，此為TiO₂的自我參雜現象，機制示意圖和反應式如圖10所示。基於這種機制，可以通過光子激發來增加缺陷能階，並實現TiO₂奈米點的電子存儲特性。

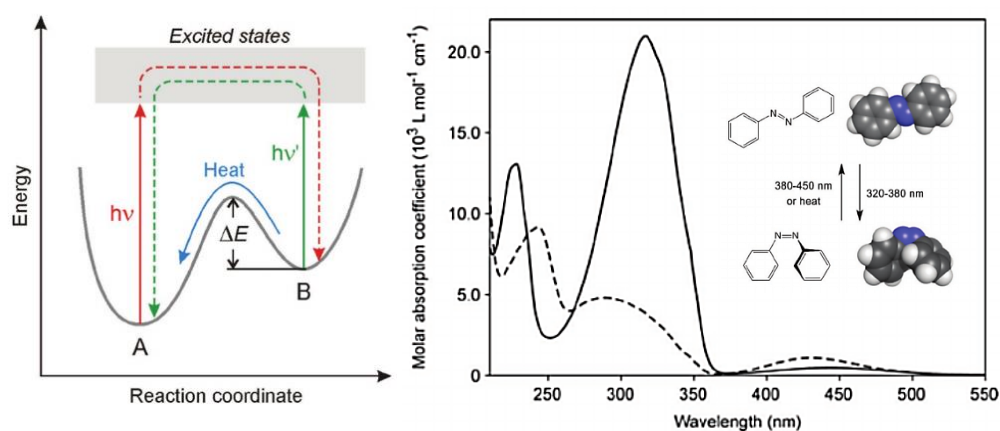


圖9. 光致變色能帶示意圖和變色特性[17]

self-doping reaction formula:

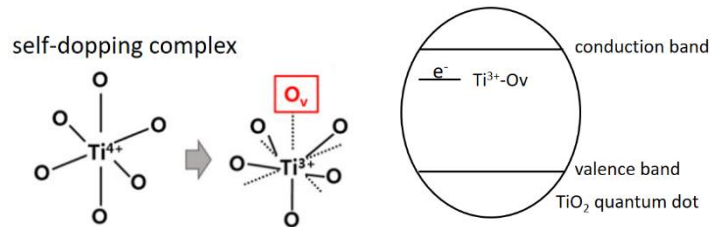
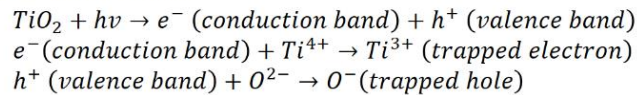


圖10. 自我參雜機制示意圖和反應式[18-20]

基於此種現象，近期一種新型固態半導體鋰離子電池被提出。該電池包括一個儲電層，該儲電層包含具有絕緣材料包裹的n型金屬氧化物半導體奈米點，而其初始化方式便是透過紫外線照射，使儲電層中奈米點的能隙中形成新的缺陷能階，並通過此能階來俘獲電子，達到儲電特性。在本計畫中，此種固態半導體電池已被成功開發，結構為n型WO₃/ n型TiO₂/SiO₂的奈米點/ p型NiO，結構示意圖如圖11所示，且具有充放電特性。其中，奈米點為SiO₂包裹TiO₂，由於SiO₂的能隙比TiO₂大，SiO₂能隙為9eV，TiO₂為3.2eV，使SiO₂能隙可以包覆住TiO₂的導帶和價帶能階，因此，本計畫使用的奈米點屬於圖12中的type-I[21]，而此種型態的奈米點，對於核層材料內的電子電洞有更好的局限能力(confinement)，相比沒有殼層的奈米點，電子與表面缺陷的反應較低，進而有更好的光和熱穩定性，且可以降低漏電流，至於圖12中type-II的奈米點則是核層材料的導帶或價帶沒有被殼層材料的能隙包覆，則只有單一種載子被侷限，而另一種載子

為非地域性的(delocalized)的分布在奈米點之間。



圖11. 開發的固態半導體電池元件結構示意圖

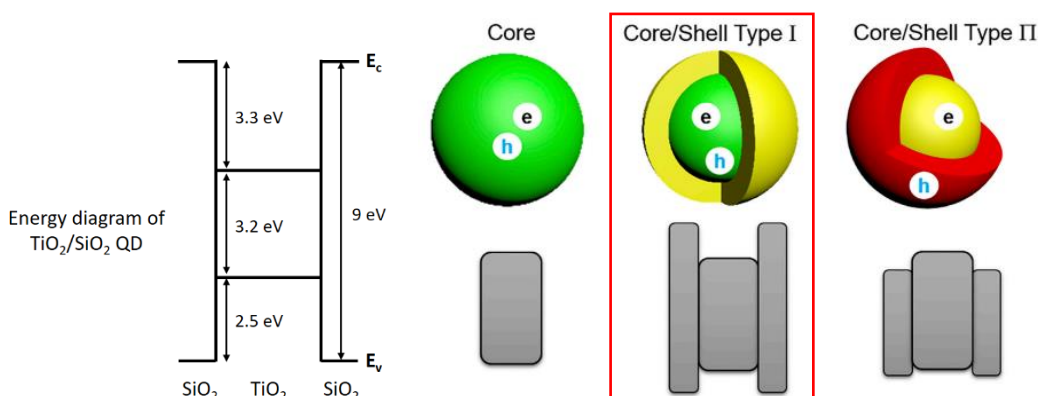


圖12. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的奈米點能帶圖和結構示意圖[21]

本計畫開發的固態半導體電池製程為，在0.1mm厚的不銹鋼 (stainless steel, SS)和玻璃基板上，通過等離子塗層技術沉積120nm厚的p型NiO半導體層，並用另一片0.1mm厚的不銹鋼和玻璃基板，在其上同樣地利用等離子鍍膜技術沉積120nm厚的n型 WO_3 半導體層。為了能了解NiO和 WO_3 層的薄膜品質與特性，薄膜能隙分別是製備NiO/玻璃結構和 WO_3 /玻璃結構的材料片後，量測光學穿透和吸收特性，量測Tauc並繪圖後進行萃取，即利用 $(\alpha E)^2$ 與入射光子能量(E)的做圖來得到材料的能隙，萃取方法示意圖如圖13所示[22]。在 $(\alpha$

$E)^2$ - E 圖中，將曲線做線性迴歸後，延伸迴歸線至y軸(αE)²等於0時，所交會的x軸點便能得到能隙，即圖的x軸截距，此方法得到的能隙為光學能隙，即電子躍遷的能階必須滿足動量守恆，否則需要經過晶格內的聲子輔助才能躍遷，如圖13中示意的In₂O₃材料直接與非直接能隙萃取方法。量測分析後，p型NiO層能隙為3.05eV，n型WO₃層的能隙為3.20eV，薄膜品質與過去文獻都非常一致。此外，本計畫也利用霍爾量測，分析p型NiO層和n型WO₃層的半導體類型、電導率、載子濃度和載子遷移率，最後，此兩層薄膜的相關特性總結在圖14中。

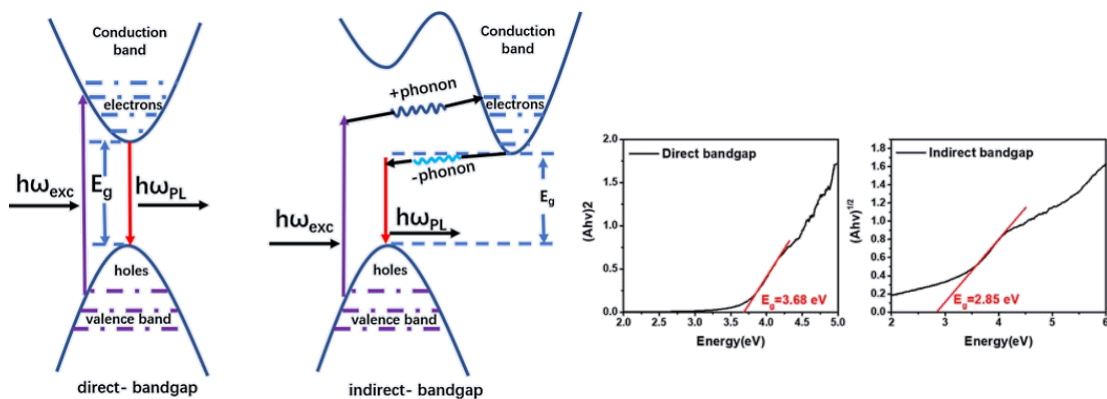


圖13. 直接與非直接能隙材料的光學能隙萃取方法示意圖(以In₂O₃為例)[22]

	120nm p-type NiO	120nm n-type WO ₃
Resistivity(ohm-cm)	2.4	11.2
E _g (eV)	3.05	3.2
Carrier Concentration (1/cm ³)	5.54x10 ²⁰	8.78x10 ¹⁹
Mobility (cm ² /V·s)	4.18x10 ⁻²	1.04x10 ⁻²

圖14. p型NiO層和n型WO₃層薄膜特性

儲電層材料的製作為，一個半導體金屬氧化物 TiO_2 奈米點被絕緣氧化物層 SiO_2 包裹，形成核/殼奈米點，並且每一顆奈米點可被視為均有儲電特性。本計畫中，奈米點儲電性的初始化，是利用波長為254nm、強度為 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 的短波紫外線照射約60分鐘，透過紫外光在奈米點能隙中產生缺陷能階，用來存儲電子，而具有充放電的電池特性。基於此種機制，若提高紫外線照射強度，則能增加缺陷數量，實現更高電子儲存容量的奈米點。完成奈米點儲電性的初始化後，將奈米點混入 130°C 的聚丙烯腈（PAN）溶液中，再以狹縫塗佈工藝在n型 WO_3 /不銹鋼基板上形成0.25mm厚的奈米點薄膜。最後，將不銹鋼/ n型 WO_3 /儲能層與不銹鋼/ p型NiO層疊壓在一起做成電池，如圖11所示。其中，奈米點儲電性的初始化所利用的紫外光波段[23]和丙烯腈化學式[24]如圖15所示。

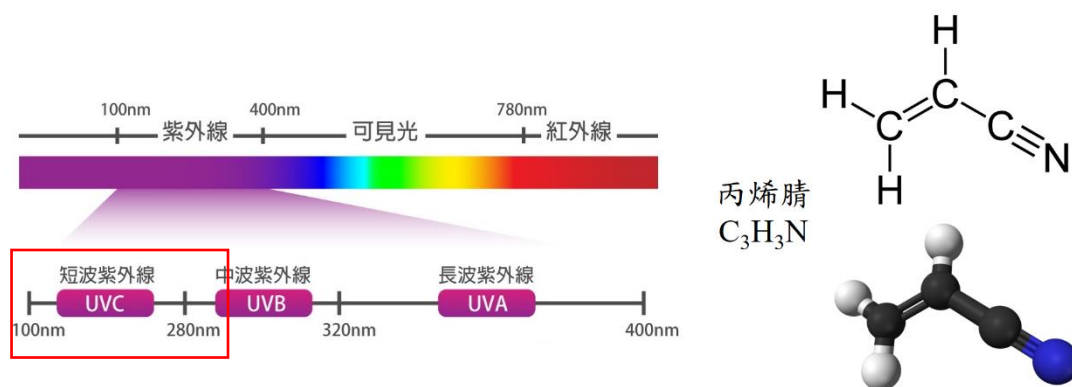


圖15. 儲電性初始化所利用的紫外光波段和丙烯腈化學式[23, 24]

為了分析奈米點的晶相，量測X射線繞射圖，原理示意圖如圖16所示[25]，對材料照射X射線後，若材料內有規則排列的平面，則會

發生X射線繞射，建設性或破壞性干涉，而有強度的強弱區別，因此，可以透過此量測分析材料特定相的特定平面。奈米點的X射線繞射圖量測結果如圖17所示，可以得知此製備的奈米點為包含銳鈦礦(anatase)、金紅石(rutile)和板鈦礦(Brookite)的TiO₂混合相。

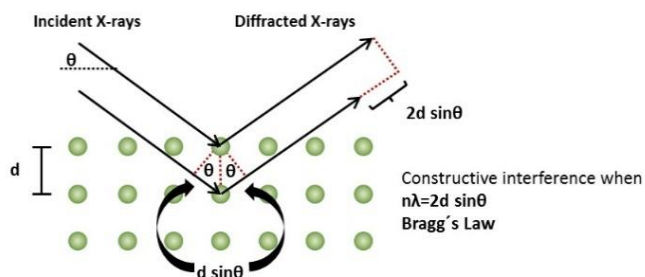


圖16. X射線繞射原理[25]

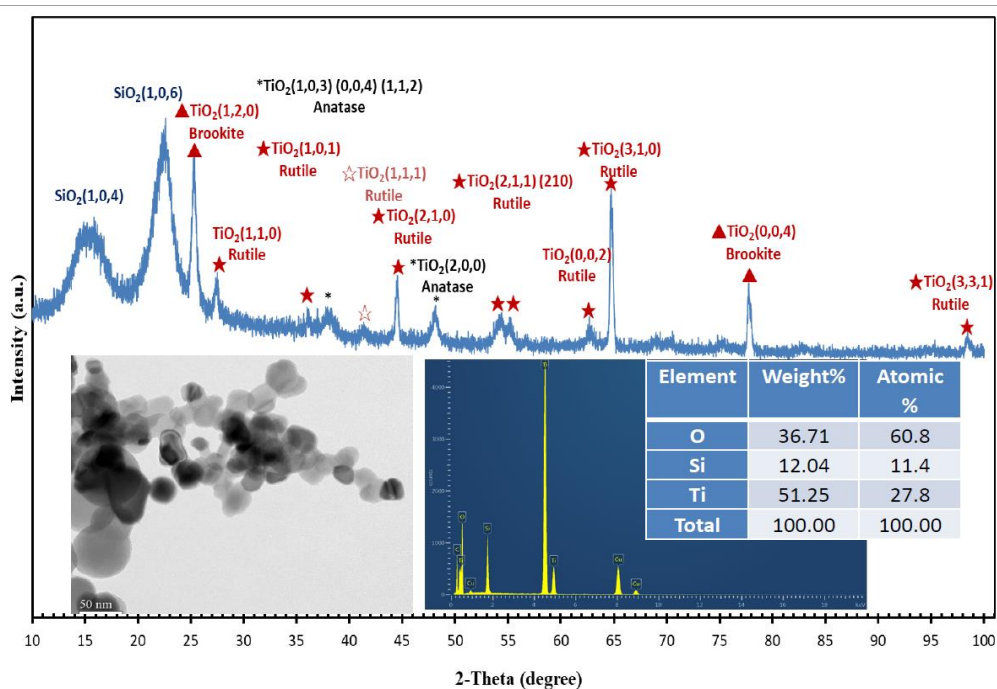


圖17. 奈米點的X射線繞射圖與TEM圖和EDS材料分析

銳鈦礦(anatase)和金紅石(rutile)為四方晶系(tetragonal)，板鈦礦(Brookite)為正交晶系(orthorhombic)，光學能隙分別為3.4eV、3eV和3.3eV，其結構如圖18所示[26]。受光電和光觸媒的應用開發影響，

銳鈦礦和金紅石的光觸媒反應活性，相較板鈦礦較好，而備受關注。雖然銳鈦礦常用於UV照光的光觸媒應用，但金紅石有較小的電子有效質量、較高的密度、更高的折射率和更高的電子遷移率，且為最穩定的相態，相比銳鈦礦，銳鈦礦更容易形成氧空位的缺陷，整體來說，金紅石是更好應用於光觸媒的材料，又由於奈米點的反應面積大且產生的載子傳輸至表面的化學反應位置短，所以光觸媒常見於奈米點產品[26]。對本計畫所開發的新型電池來說，使用較容易產生光電效應的晶相較好，因為當光電效應越明顯，則產生的光載子越多，就越容易發生自我參雜，並產生更多能充放電的缺陷能階。

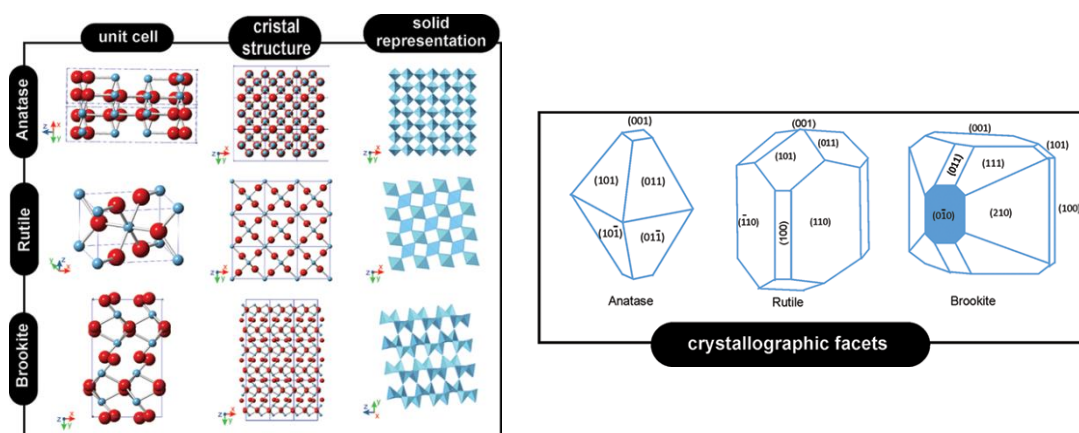


圖18. 銳鈦礦和金紅石和板鈦礦結構[26]

為了讓電池儲電性初始化更劇烈，產生更多的缺陷能階，需透過製程方式製備特定相的 TiO_2 奈米點，而常見的 TiO_2 的三種晶相中，以金紅石的能隙最小，能有最高效率的光電效應。除了從X射線繞射量測中可以觀測的到 TiO_2 的成相外，拉曼光譜量測也可以分析 TiO_2 的晶相，拉曼光譜量測原理示意圖如圖19所示[27]。 TiO_2 奈米點的拉

曼量測如圖20所示，搭配文獻參考[28]，可以看到TiO₂奈米點包含銳鈦礦和金紅石相，其中，銳鈦礦相為拉曼偏移量192、393、514和635cm⁻¹，金紅石相為拉曼偏移量445cm⁻¹，而文獻中金紅石拉曼偏移量為610cm⁻¹在實際量測中不明顯，此峰容易和635cm⁻¹的峰疊加在一起，因此，需要透過分峰才能分出610cm⁻¹的峰。透過X射線繞射量測和拉曼光譜量測分析TiO₂的成相後，也對粉末做光致發光(Photoluminescence, PL)分析，驗證TiO₂奈米點的能階。

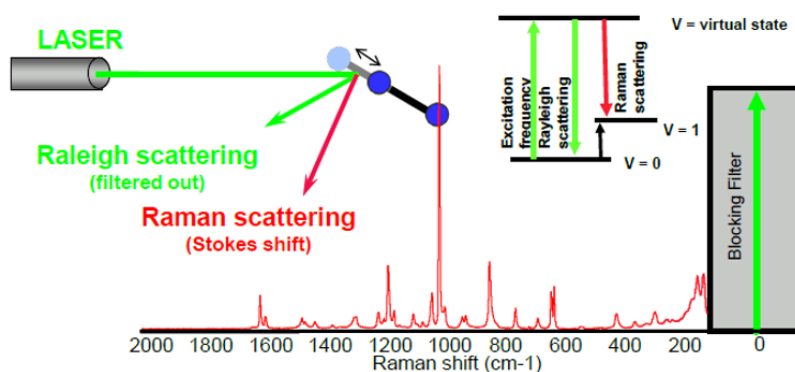


圖19. 拉曼光譜量測原理示意圖[27]

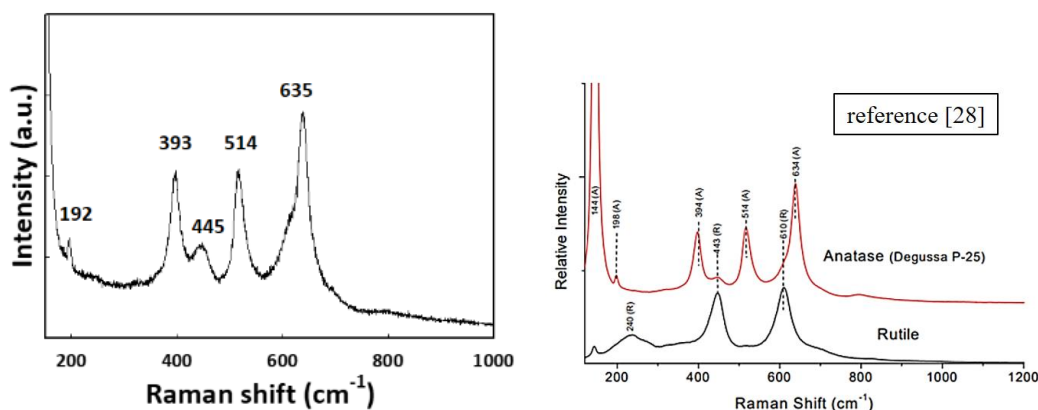


圖20. 拉曼光譜量測和對應的晶相參考文獻[28]

透過波長為325nm的He-Cd激光器作為雷射光源，對TiO₂奈米點進行光致發光分析，來驗證TiO₂奈米點能隙中存在的能階。光致發

光量測數據如圖21所示，可以觀察到電子電洞複合的峰值，約在2.34eV左右，此能量介於發射光譜範圍為2.0eV到3.0eV，此缺陷能階存在於TiO₂的能隙中，且與文獻中自我參雜造成的缺陷相近(2.36eV)，如圖22所示[29]。此外，靠近3eV的峰為能隙放光，接近金紅石的能隙大小。

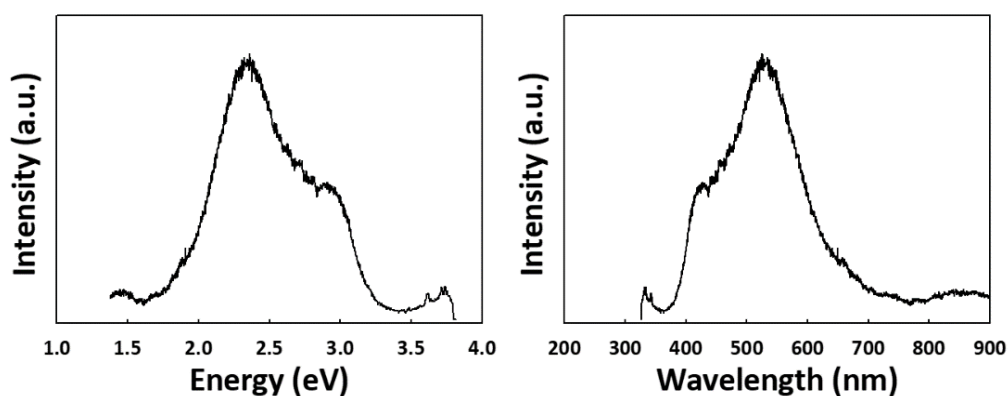


圖21. TiO₂奈米點的光致發光分析

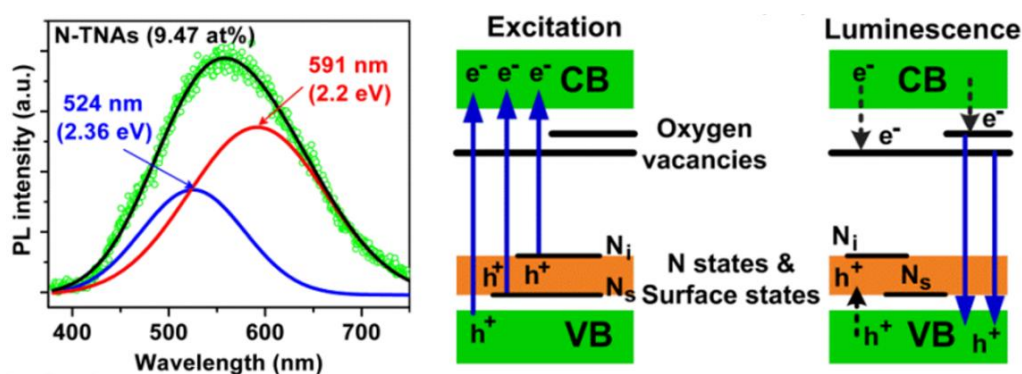


圖22. 文獻中的TiO₂光致發光分析[29]

為了分析TiO₂奈米點的大小與形貌，也對它拍攝高分辨率透射電子顯微鏡(high resolution transmission electron microscope, HR-TEM)圖像，如圖17的插圖所示，插圖為較高倍率TiO₂奈米點的HR-TEM

圖，從圖中可以推估SiO₂包覆的TiO₂奈米點的平均直徑尺寸為20nm至50nm，而非晶SiO₂層的厚度估計為5nm。若進一步通過能譜儀(energy dispersive spectroscopy, EDS)的點分析，分析TiO₂奈米點原子組成的比例，而此定性的比例如圖17插圖所示，同時也換算出各別原子的重量百分比。鈦、矽和氧的原子比例分別為28、11和61%，而重量百分比則分別為51、12和37%。其中，此TiO₂奈米點的HR-TEM圖拍攝用的樣本製備方法為，直接撒TiO₂奈米點粉末在銅網上並持續抽真空，並利用抽完真空後殘留的粉末進行拍攝，由於TiO₂奈米點尺寸足夠小，可以直接拿來拍攝TEM圖，無須經過聚焦離子束(Focused ion beam, FIB)進行樣本剖面的製作。若縮小放大的倍率來看TEM圖，可以看見成團多顆的TiO₂奈米點，大小差異不大，彼此堆疊而有深淺影像之分，若放至更大的放大的倍率來看TEM圖，甚至可以看到TiO₂奈米點中有規則排列的原子(紅圈內)，即週期排列的晶相，如圖23所示。另外，若掃描TiO₂奈米點的EDS面分析，則可以看到均勻的顏色分布，即每一顆TiO₂奈米點的成分比例大致相同，如圖24所示。

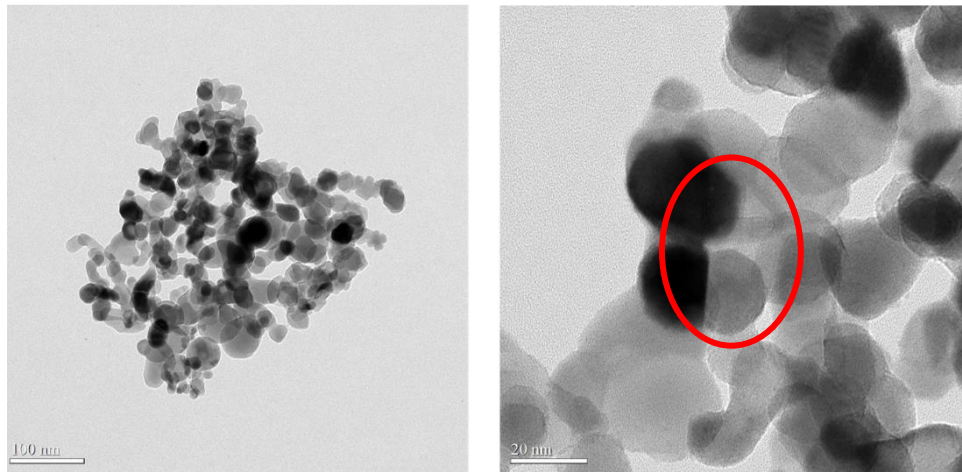


圖23. 較小和較大放大倍率的TiO₂奈米點HR-TEM圖

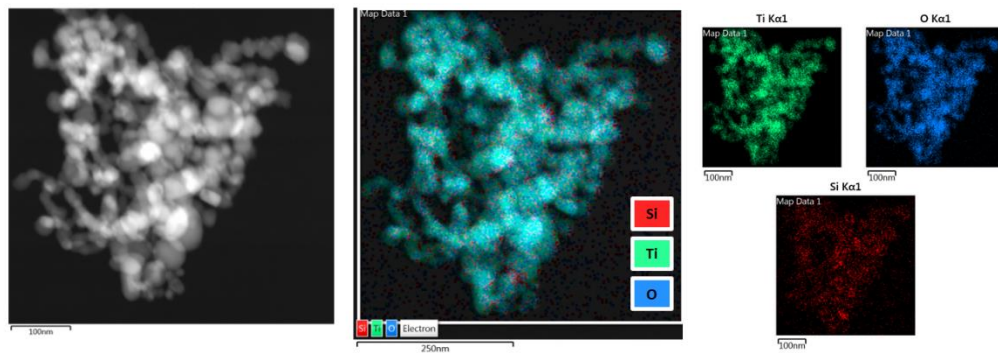


圖24. TiO₂奈米點的EDS面分析

完成固態半導體電池後，對元件做定電流充放電測量，來驗證其儲電特性。充放電的量測條件為，固定1mA定電流充電600秒，充電特性如圖25所示，橫軸為充放電時間，縱軸為充電電池電壓，隨充電時間越久，電池電壓越大。放電過程中，電容量是通過將放電期間的電流變化乘以放電時間得到，而放電時間是定義電池的電壓從充電後降至零電位所花費的時間，計算後，放電容量為0.16mAh。此充放電量測結果驗證，以核殼奈米點結構作為儲能的電池應用具有可行性。此外，電池的放電可以輕鬆為紅色發光二極管供電，如圖

25的插圖所示，固定0.1mA定電流充放電測量如圖26所示。

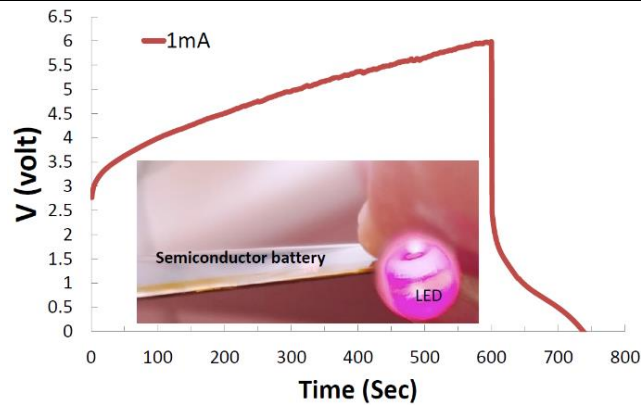


圖25. 定電流(1mA)充放電測量

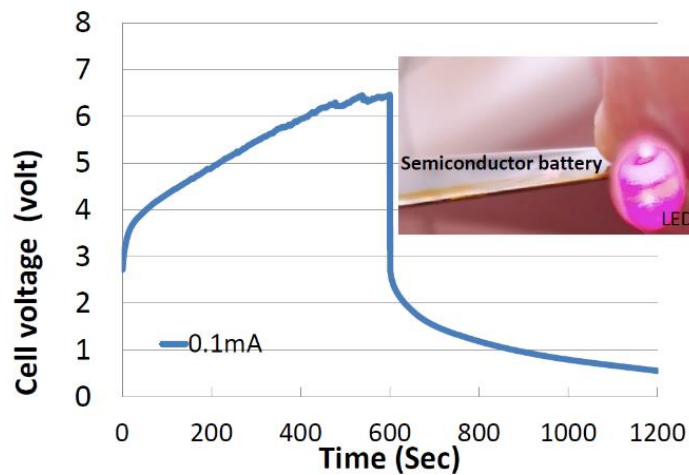


圖26. 定電流(0.1mA)充放電測量

電池的材料能隙如圖27所示[30-32]，用於觀察充放電時的電子流，來解釋物理機制。其中，n型 WO_3 半導體層和p型NiO半導體層是為了形成PN介面[33]，如圖28所示，形成二極體後，便可控制電子從單邊n型 WO_3 半導體層存入或存出電子，最後，可以畫出充電和放電狀態下的元件能帶示意圖，如圖29所示。充電時，來自n型 WO_3 半導體層的電子注入 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 奈米點中的缺陷能階。充電過程開始時的2.46V是由電池中的內建電位造成的，並隨著充電時間拉長，大量

電子累積在WO₃和奈米點儲電層介面，最後，隨著電子注入越多，電壓增加到5.98V，類似於電容器的儲電特性。放電過程為，電池先釋放了介面的電子，導致瞬間3.52V的電壓降，接著，隨著放電時間拉長，儲存在TiO₂/SiO₂奈米點缺陷能階中的電子開始從n型WO₃半導體端釋放，直到電子全部從奈米點中釋放出來後，電壓下降回到零。

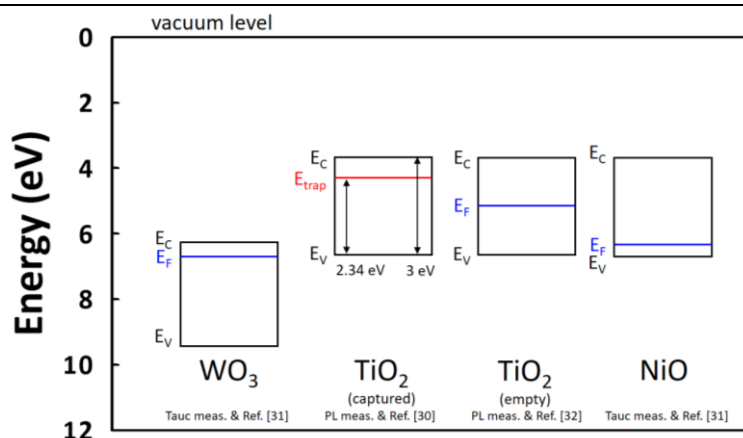


圖27. 電池材料能隙特性[30-32]

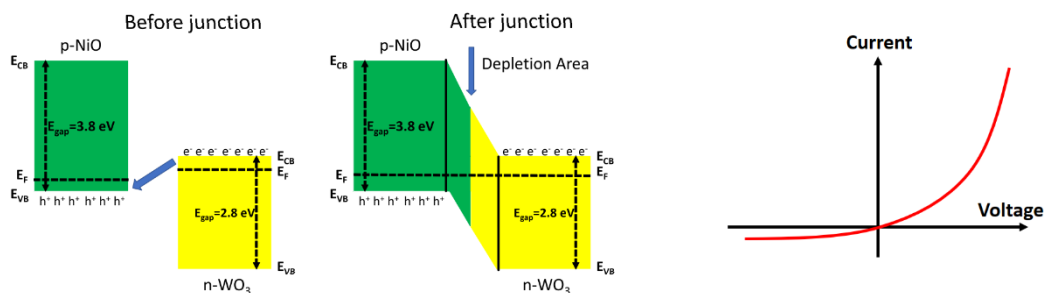


圖28. n型WO₃/p型NiO的PN介面能帶特性[24]，PN單向導通電流示意圖

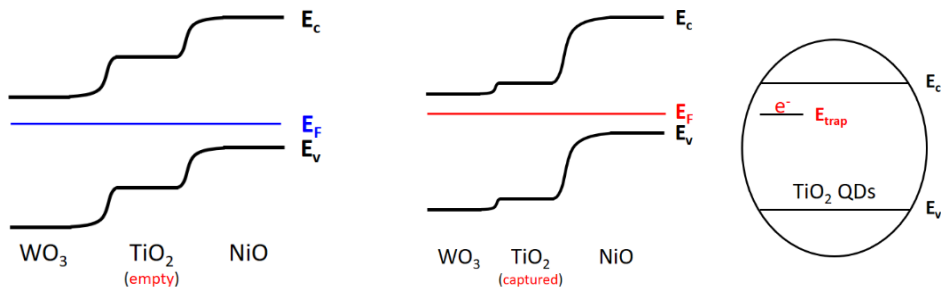


圖29. 電池元件的能帶示意圖

本計畫中開發的電池相比常見的鋰電池，雖然電壓比較小，但有許多其他優點，此元件的奈米點和 n 型/p 型半導體層均由無機且固態材料所製成，而具有優異的安全性和穩定度，且製造方式簡單，可以利用低成本工藝製造。

結論：

本計畫開發了一種可充放電 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 奈米點的固態半導體電池，通過 PL 分析驗證了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 奈米點能隙中充放電的缺陷能階，也通過 Tauc 分析材料光學能隙，並在定電流充放電量測中，量測電池具有 0.16mAh 的放電容量，並提出充放電的物理機制與能帶圖。充電時，電子從 n 型 WO_3 半導體層的注入 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 奈米點中的缺陷能階，儲存電子，並在放電時，電子再從 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 奈米點跳出。

肆、參考文獻

1. Y. Zhou, Q. Liu, F. Chen, Y. Zhao, S. Sun, J. Guo, Y. Yang, and J. Xu, "Significantly enhanced energy storage in core-shell structured poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)/BaTiO₃@polyurea nanocomposite films," *J. Mater. Sci.*, vol. 55, pp. 11296-11309, May 2020. doi: 10.1007/s10853-020-04828-8.
2. H. Wei, X. Hu, X. Zhang, Z. Yu, T. Zhou, Y. Liu, Y. Liu, Y. Wang, J. Xie, L. Sun, M. Liang, and P. Jiang, "Zn@C Core-Shell Nanocomposite for Rechargeable Aqueous Zn/MnO₂ Batteries with Long Lifetime," *Energy Technol.*, vol. 7, no. 4, p. 1800912, Nov. 2019. doi: 10.1002/ente.201800912.
3. Q. Jin, L. Zhao, B. Cui, J. Wang, H. Ma, R. Zhang, Y. Liu, and X. Zhang, "Enhanced energy storage properties in lead-free BaTiO₃@Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ nano-ceramics with nanodomains via a core-shell structural design," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 15, pp. 5248-5258, Mar. 2020. doi: 10.1039/D0TC00179A.
4. M. Rahimabady, M. S. Mirshekarloo, K. Yao, and L. Lu, "Dielectric behaviors and high energy storage density of nanocomposites with core-shell BaTiO₃@TiO₂ in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 38, pp. 16242-16248, Aug. 2013. doi: 10.1039/C3CP52267A.
5. X. Huang, and P. Jiang, "Core-shell structured high-k polymer nanocomposites for energy storage and dielectric applications," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 3, pp. 546-554, Sept. 2014. doi: 10.1002/adma.201401310.
6. A. Shkatulov, R. Joosten, H. Fischer, and H. Huinink, "Core-Shell Encapsulation of Salt Hydrates into Mesoporous Silica Shells for Thermochemical Energy Storage," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 6860-6869, June 2020. doi: 10.1021/acsaem.0c00971.
7. H.-P. Feng, L. Tang, G.-M. Zeng, Y. Zhou, Y.-C. Deng, X. Ren, B. Song, C. Liang, M.-Y. Wei, J.-F. Yu, "Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 267, pp. 26-46, Mar. 2019. doi: 10.1016/j.cis.2019.03.001.
8. A. Sasaki, A. Sasaki, H. Hirabayashi, S. Saito, K. Aoki, Y. Kataoka, K. Suzuki, H. Yabuhara, T. Ito, and S. Takagi, "Fabrication of solid-state secondary battery using semiconductors and evaluation of its charge/discharge characteristics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 4, p. 041201, Mar. 2018. doi:

- 10.7567/jjap.57.041201.
9. H. YABUHARA, A. SASAKI, Y. KATAOKA, K. SUZUKI, T. ITO, S. TAKAGI, H. HIRABAYASHI, "Spectroscopic Study of TiO_x Film for Novel n-type Semiconductor/insulator/p-type Semiconductor Rechargeable Device," *Electrochemistry*, vol. 88, no. 3, pp. 240-242, May 2020. doi: 10.5796/electrochemistry.19-00071.
 10. Friedlingstein, Pierre, et al. "Global carbon budget 2019." *Earth System Science Data* 11.4 (2019): 1783-1838.
 11. IPCC (2021). Masson-Delmotte, V.; Zhai, P.; Pirani, A.; Connors, S. L.; et al. (eds.). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis* (PDF). Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press (In Press)
 12. "COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT: Energy storage – the role of electricity" (PDF). European Commission. 1 Feb 2017. Retrieved 22 April 2018.
 13. https://www.moneydj.com/report/zd/zdc/zdcz/zdcz_BB2C0918-22EE-4E22-A21B-4FD776C871BA.djhtm
 14. <https://www.newton.com.tw/wiki/%E9%8B%B0%E9%9B%BB%E6%B1%A0>
 15. NEDO 予測電動車用鋰電池技術技術轉移藍圖 (NEDO, 2018/06)
 16. Yabuhara, Hidehiko, et al. "Spectroscopic Study of TiO_x Film for Novel n-type Semiconductor/insulator/p-type Semiconductor Rechargeable Device." *Electrochemistry* 88.3 (2020): 240-242.
 17. Baroncini, Massimo, et al. "Light-Responsive (Supra) Molecular Architectures: Recent Advances." *Advanced Optical Materials* 7.16 (2019): 1900392.
 18. Fei Huang, Aihua Yan and Hui Zhao (August 24th 2016). Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst, Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications, Wenbin Cao, IntechOpen, DOI: 10.5772/63234. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/50566>
 19. Kim, Yeonwoo, et al. "Enhancement of photo-oxidation activities depending on

- structural distortion of Fe-doped TiO₂ nanoparticles." *Nanoscale research letters* 11.1 (2016): 1-8.
20. Wen, Ping, et al. "Ti³⁺ self-doped TiO₂ as a photocatalyst for cyclohexane oxidation under visible light irradiation." *Journal of Materiomics* 5.4 (2019): 696-701.
 21. Zhao, Haiguang, and Federico Rosei. "Colloidal quantum dots for solar technologies." *Chem* 3.2 (2017): 229-258.
 22. <https://iscms.westlake.edu.cn/info/1025/1131.htm>
 23. http://www.sleipnirled.com/zh/custom_102663.html
 24. <https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile>
 25. <https://wiki.anton-paar.com/tw-zh/x-ray-diffraction-xrd/>
 26. Ana Pimentel, Daniela Nunes, Sónia Pereira, Rodrigo Martins and Elvira Fortunato (August 24th 2016). Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanostructured Arrays Prepared by Microwave-Assisted Solvothermal Method, Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications, Wenbin Cao, IntechOpen, DOI: 10.5772/63237. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/50987>
 27. https://www.rightek.com.tw/blog_detail.php?id=116
 28. Hardcastle, F. D. "Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts." *Journal of the Arkansas academy of science* 65.1 (2011): 43-48.
 29. Le, Phuoc Huu, et al. "Enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped TiO₂ nanotube arrays using a simple annealing process." *Micromachines* 9.12 (2018): 618.
 30. Fujiwara, Hiroyuki, and Shohei Fujimoto. "Transparent Conductive Oxide Materials." *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics*. Springer, Cham, 2018. 523-563.
 31. Maheu, Clément, et al. "UPS and UV spectroscopies combined to position the energy levels of TiO₂ anatase and rutile nanopowders." *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.40 (2018): 25629-25637.

32. Fumiaki Amano (July 26th 2017). Hydrogen Reduced Rutile Titanium Dioxide Photocatalyst, Titanium Dioxide, Magdalena Janus, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.68603. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/55167>
33. Wang, Yale, et al. "In Operando Impedance Spectroscopic Analysis on NiO–WO₃ Nanorod Heterojunction Random Networks for Room-Temperature H₂S Detection." ACS omega 3.12 (2018): 18685-18693.

伍、論文發表

