

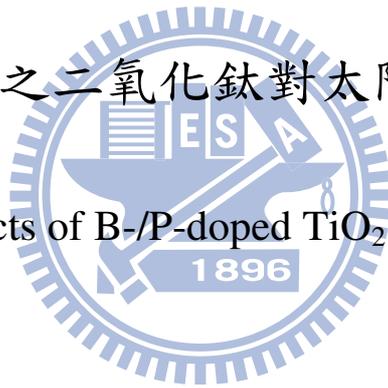
國立交通大學

應用化學系應用化學研究所

碩士論文

摻雜硼、磷之二氧化鈦對太陽能電池的影響

The Effects of B-/P-doped TiO_2 on Solar Cells



研究生：洪文彬

指導教授：林明璋 院士

中華民國九十八年八月

摻雜硼、磷之二氧化鈦對太陽能電池的影響

The Effects of B-/P-doped TiO₂ on Solar Cells

研究生：洪文彬

Student : Wen-Bin Hung

指導教授：林明璋

Advisor : M. C. Lin



A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

August 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

摻雜硼、磷之二氧化鈦對太陽能電池的影響

研究生：洪文彬

指導教授：林明璋 院士

國立交通大學應用化學研究所碩士班

摘要

本研究主要目的為探討摻雜硼、磷之二氧化鈦奈米粒子薄膜，應用在染料敏化以及量子點太陽能電池上，對其整體效率的影響。我們採用兩種不同的二氧化鈦來源：市售(P25)與水熱法合成，以及硼酸和亞磷酸，利用一簡單方法製備摻雜硼、磷之二氧化鈦奈米粒子，並藉由 XRD、XPS、SEM 和 AM1.5 逐一分析。

總的來說，二氧化鈦在經過摻雜硼、磷前後，其晶相和粒子大小均無明顯變化；但在光電轉換效率方面，無論是在染料敏化或是量子點太陽能電池上，均顯示摻雜硼的二氧化鈦會使得轉換效率有一增強的效應，尤其是在水熱法合成之二氧化鈦吸附染料(N3)，效率從 3.05 % (未摻雜) 上升至 4.65 % (摻雜 10% 硼)。而摻雜磷則會讓整體效率大幅度的下降，磷的濃度上升其效率下降的程度也越明顯。

The Effects of B-/P-doped TiO₂ on Solar Cells

Student : Wen-Bin Hung

Advisor : M. C. Lin

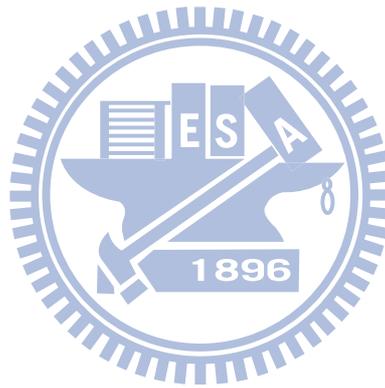
Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

ABSTRACT

This study investigates the effects of the B-/P-doped TiO₂ applied in thin film electrode on the performance of the dye-sensitized and quantum dot solar cells. The B-/P-doped TiO₂ nanoparticles were prepared by sol-gel method and by using commercial P25 with varying amounts of dopants. Boric acid and phosphorous acid were used as boron and phosphorous sources. All samples were characterized by XRD, XPS and SEM analyses, and by AM1.5 simulations.

Generally speaking, the TiO₂ after doping of boron or phosphorous, its crystalline phase and particle size do not change significantly. But the performance of B-doped TiO₂ on dye-sensitized and quantum dot solar cells shows that, addition of more boron dopants resulted in higher efficiencies. Particularly the efficiency was noted to increase from 3.1 % without doping to

4.7 % with 10 % B-doping for the N3 dye cell. On the other hand, addition of an increasing amount of phosphorous dopants results in a significant decrease in the overall efficiency.



致謝

時光飛逝，歲月如梭，碩士生涯終於告一段落。在這三年的研究所生活中，首先要感謝的就是我的指導教授林明璋院士，院士在實驗上的創新想法，訓練學生獨立思考的能力，以及對學生學問的要求以及生活上的幫助，都讓我受益匪淺，還有您熱愛台灣的那股熱情，都深深的影響了我。在此說一聲，老師，謝謝您。

打從進了這個實驗室開始，就一直受到許多人的照顧，有善良的秀琴姊、總是奴役學弟的老王、溫柔對待大家的雯妃學姊、實驗技巧很厲害的偉哥、逗趣的阿福學長，跟小哥不相上下的阿龍學長、很認真作實驗的政凱以及夢想當老師的仕燁學長，還有AD、阿布、徐偉智等同儕間的幫忙與鼓勵，以及本實驗室及王老師實驗室的學弟妹等，還有口試委員王念夏和李積琛老師給了我寶貴的建議，讓我的論文更加的完整，謝謝你們在這段日子裡給我的幫助，發自內心由衷的感謝。

最後感謝我的父母及親朋好友一路上的支持，以及女友的細心陪伴，讓我的碩士生涯充滿了美好的回憶，在此將我所有的成果與你們分享。

總目錄

頁次

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iv
總目錄	v
表目錄	ix
圖目錄	x
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 太陽能電池簡介	3
1-2-1 結晶矽太陽能電池	3
1-2-2 薄膜太陽能電池	5
1-2-3 有機太陽能電池	7
1-2-4 染料敏化太陽能電池	9
1-3 研究動機	11
第二章 文獻回顧	17
2-1 染料敏化太陽能電池的基本架構	17
2-1-1 染料敏化劑	17

2-1-2 多孔性奈米二氧化鈦薄膜	20
2-1-3 電解質溶液	21
2-2 染料敏化太陽能電池工作原理	23
2-3 二氧化鈦簡介	27
第三章 實驗方法與設備	31
3-1 實驗藥品	31
3-2 實驗方法	32
3-2-1 製備摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子	32
3-2-1-1 採用市售的二氧化鈦奈米粒子	32
3-2-1-2 採用水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子膠體溶液	32
3-2-2 製備摻雜磷之二氧化鈦奈米粒子 (對照組)	33
3-2-3 二氧化鈦奈米粒子薄膜的製作	33
3-2-3-1 採用摻雜硼與磷之二氧化鈦粉末	33
3-2-3-2 採用摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子膠體溶液	34
3-2-4 電解液的配置	34
3-2-5 染料的配置與吸附	34
3-2-6 夾層太陽能電池的製作	35
3-3 實驗儀器與設備	36
3-3-1 使用儀器與設備	36

3-3-2 分析儀器應用原理	37
3-3-2-1 X光粉末繞射儀	37
3-3-2-2 X射線光電子能譜儀	38
3-3-2-3 太陽光模擬器	39
3-3-2-4 高解析度場射掃描電子顯微鏡	39
第四章 結果與討論	41
4-1 XRD分析	41
4-1-1 市售的二氧化鈦奈米粒子	42
4-1-2 水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子	44
4-1-3 對照組：摻雜磷之市售的二氧化鈦奈米粒子	45
4-1-4 單位晶格變化(Unit-cell refinement)	46
4-2 XPS分析	49
4-2-1 市售的二氧化鈦奈米粒子	49
4-2-2 水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子	53
4-3 SEM分析	58
4-3-1 市售的二氧化鈦奈米粒子	58
4-3-2 水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子	60
4-4 AM1.5分析	63
4-4-1 摻雜硼之市售的二氧化鈦奈米粒子	63

4-4-2 摻雜硼之水熱法合成二氧化鈦奈米粒子	64
4-4-3 對照組：摻雜磷之市售的二氧化鈦奈米粒子	66
4-5 摻雜硼、磷之二氧化鈦應用在量子點太陽能電池：氮化鈦/二氧化鈦系 統	68
第五章 結論	71
第六章 參考文獻	73



表目錄

表[3-1] 實驗藥品	31
表[3-2] 儀器與設備	36
表[4-1] 摻雜不同濃度的硼之 P25 其 XRD 圖譜半高寬整理	43
表[4-2] 摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦 XRD 圖譜半高寬整理	45
表[4-3] 摻雜不同濃度的磷之市售二氧化鈦其 XRD 圖譜半高寬整理	46
表[4-4] Chen 實驗組摻雜硼之二氧化鈦晶格參數	47
表[4-5] 水熱法合成摻雜硼之二氧化鈦晶格參數	48
表[4-6] 摻雜硼之市售二氧化鈦晶格參數	48
表[4-7] P25 ESCA 尖峰束縛能	50
表[4-8] 水熱法合成之 TiO ₂ ESCA 尖峰束縛能	55
表[4-9] B-P25/N3 dye 其光伏參數列表	64
表[4-10] B-hydrothermal TiO ₂ /N3 其光伏參數列表	65
表[4-11] B/P-P25/N3 其光伏參數列表	67
表[4-12] B-P25/InN 其光伏參數列表	68
表[4-13] P-P25/InN 其光伏參數列表	70

圖目錄

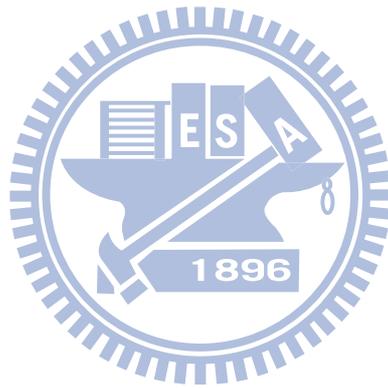
圖(1-1) 太陽能電池發電原理	5
圖(1-2) 不同硼酸濃度下之轉換效率	12
圖(1-3) 不同亞磷酸濃度下之轉換效率	12
圖(1-4) 摻雜硼之二氧化鈦其紫外可見光吸收圖	13
圖(1-5) NADH 的光再生反應	14
圖(2-1) N3 染料的化學結構式	18
圖(2-2) Black dye 染料的化學結構式	19
圖(2-3) 染料敏化太陽能電池工作原理圖	24
圖(2-4) 染料敏化太陽能電池之電子能階概要圖	25
圖(2-5) 染料敏化太陽能電池中產生電子再結合的機制	26
圖(2-6) 半導體氧化物的能階示意圖	27
圖(2-7) 摻雜氟的二氧化鈦粉末與 P25 之紫外光吸收光譜圖	29
圖(2-8) 有無摻雜氮的二氧化鈦奈米粒子其紫外-可見光區吸收光譜圖	29
圖(3-1) 太陽能電池的組裝	35
圖(4-1) 二氧化鈦晶體結構圖	41
圖(4-2) 摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦其XRD繞射圖譜	43
圖(4-3) 摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦其XRD繞射圖譜	

.....	44
圖(4-4) 摻雜不同濃度的磷之市售二氧化鈦其XRD繞射圖譜	46
圖(4-5) 市售之二氧化鈦奈米粒子低解析度XPS能譜	49
圖(4-6) 高解析度B 1s的XPS能譜	51
圖(4-7) 高解析度O 1s的XPS能譜	52
圖(4-8) 水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子低解析度XPS能譜	54
圖(4-9) 高解析度B 1s的XPS能譜	55
圖(4-10) 高解析度O 1s的XPS能譜	57
圖(4-11) 摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦斷面SEM圖	58
圖(4-12) 摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦SEM圖	59
圖(4-13) 摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦斷面SEM圖	60
圖(4-14) 摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦SEM圖	62
圖(4-15) 摻雜不同濃度的硼之製備二氧化鈦薄膜吸附N3後其I-V曲線圖	64
圖(4-16) 摻雜不同濃度的硼之水熱製備二氧化鈦薄膜吸附N3後其I-V曲線 圖	66
圖(4-17) 摻雜不同濃度的硼/磷之製備二氧化鈦薄膜吸附N3後其I-V曲線圖	67
圖(4-18) 摻雜不同濃度的硼之製備二氧化鈦薄膜覆蓋氮化鈦後其I-V曲線圖	

.....69

圖(4-19) 摻雜不同濃度的磷之製備二氧化鈦薄膜覆蓋氮化鈦後其I-V曲線圖

.....70



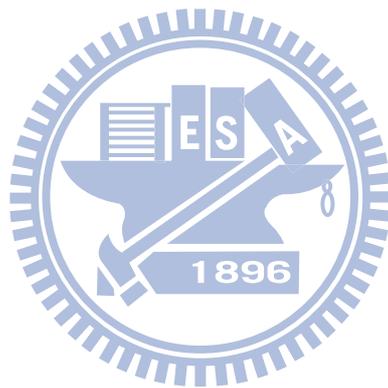
第一章 緒論

1-1 前言

根據經濟部能源委員會九十一年五月「台灣能源統計年報（九十年）」資料顯示，在技術與成本的限制下，預估目前全球的石油蘊藏量只能維持約40年、天然氣約60年，煤蘊藏量可使用不到230年，而核能發電的燃料源自鈾礦，預估尚可開採70年，然而不幸地是隨者科技日新月異，人們對能源的需求量正以前所未有的速度增加，導致解決能源危機問題具相當急迫性，因此必須正視此問題。由於太陽能是取之不盡用之不竭的再生能源，加上乾淨無污染，只要有陽光照射處，即可獲取能量，因此解決此一問題的最好途徑之一是藉由太陽能電池將光能轉化成電能。

近年，有相當多的研究關於如何降低太陽能電池的生產成本，並且利用相關經驗、數值分析和理論預測模式，研究高效率光電池之性質。科學家與工程師們積極地研究，並製備高效能與低成本的太陽能源系統，主要是為了將太陽能電池推向普及化的目標邁進。目前太陽能電池大致上可分為幾種不同的材料，單晶矽、多晶矽、非晶矽及有機太陽能電池。其中，單晶矽太陽能電池的轉換效率可高達20%以上，且操作穩定性極佳，然價格太高仍無法大量普及。為了使製作方式簡單及降低生產成本，發展出來的一種新穎的太陽能電池—染料敏化太陽能電池，此電池總成本較矽晶太

陽能電池成本低，使得其逐漸受到重視。近幾年來在此領域擁有幾項突破性的研究，使其轉換效率已達10~12%，但由於使用以液態電解質為主之染料敏化太陽能電池，在長期使用下會存在電解質洩漏的問題、染料會因UV光的照射而劣化，而造成穩定性不佳，因此，解決這些問題為目前染料敏化太陽能電池之主要之研究方向之一。



1-2 太陽能電池簡介

太陽能電池的發電原理，一般是以摻雜少量硼原子的p型半導體當做基板，然後再用高溫熱擴散的方法，把濃度略高於硼的磷摻入p型基板內，如此即可形成一p-n接面，而p-n接面是由帶正電的施體離子與帶負電的受體離子所組成。在該正、負離子所在的區域內，存在著一個內建電位，可驅趕在此區域中的可移動載子，故此區域稱之為空乏區。當太陽光照射到一p-n結構的半導體時，光子所提供的能量可能會把半導體中的電子激發出來，產生電子—電洞對，電子與電洞均會受到內建電位的影響，電洞往電場的方向移動，而電子則往相反的方向移動。如果我們用導線將此太陽能電池與一負載連接起來，形成一個迴路，就會有電流流過負載，這就是太陽能電池發電的原理，如圖(1-1)所示。1896

1-2-1 結晶矽太陽能電池^[1]

矽系太陽能電池的材料，主要可以分為單晶矽、多晶矽和非晶矽三大類。在單晶矽的材料中，矽原子具有高度的周期性排列。目前，成長單晶矽最重要的技術是利用柴氏長晶法，把高純度的多晶矽熔融在坩鍋中，再把晶種插入矽熔融液，用適當的速率旋轉並緩慢地往上拉引做成矽晶柱，然後再把晶柱加以切割，就可以得到單晶矽晶圓。

至於多晶矽是指材料由許多不同的小單晶所構成，它的製作方法是把熔融的矽鑄造固化而形成。而非晶矽則是指整個材料中，只在幾個原子或

分子的範圍內，原子的排列具有週期性，甚至在有些材料中，根本沒有週期性的原子排列結構。它的製作方法通常是用電漿式化學氣相沈積法，在基板上長成非晶矽的薄膜。由於材料的晶體結構不同，因此，用不同的材料設計出太陽能電池時，它們的光電特性也會有所不同。大致上可分為以下三類的應用方向：

(1) 單結晶矽太陽能電池

一般來說，單晶矽太陽能電池的光電轉換效率最高，使用年限也比較長，比較適合於發電廠或交通照明號誌等場所的使用。世界上，生產太陽能電池的主要大廠，例如日本的夏普公司，都以生產這類型的單晶矽太陽能電池為主。市場佔有率約五成，單晶矽電池效率從 11~24 %，蒸鍍式晶片從 16~24 %，當然效率愈高其價格也就愈貴。

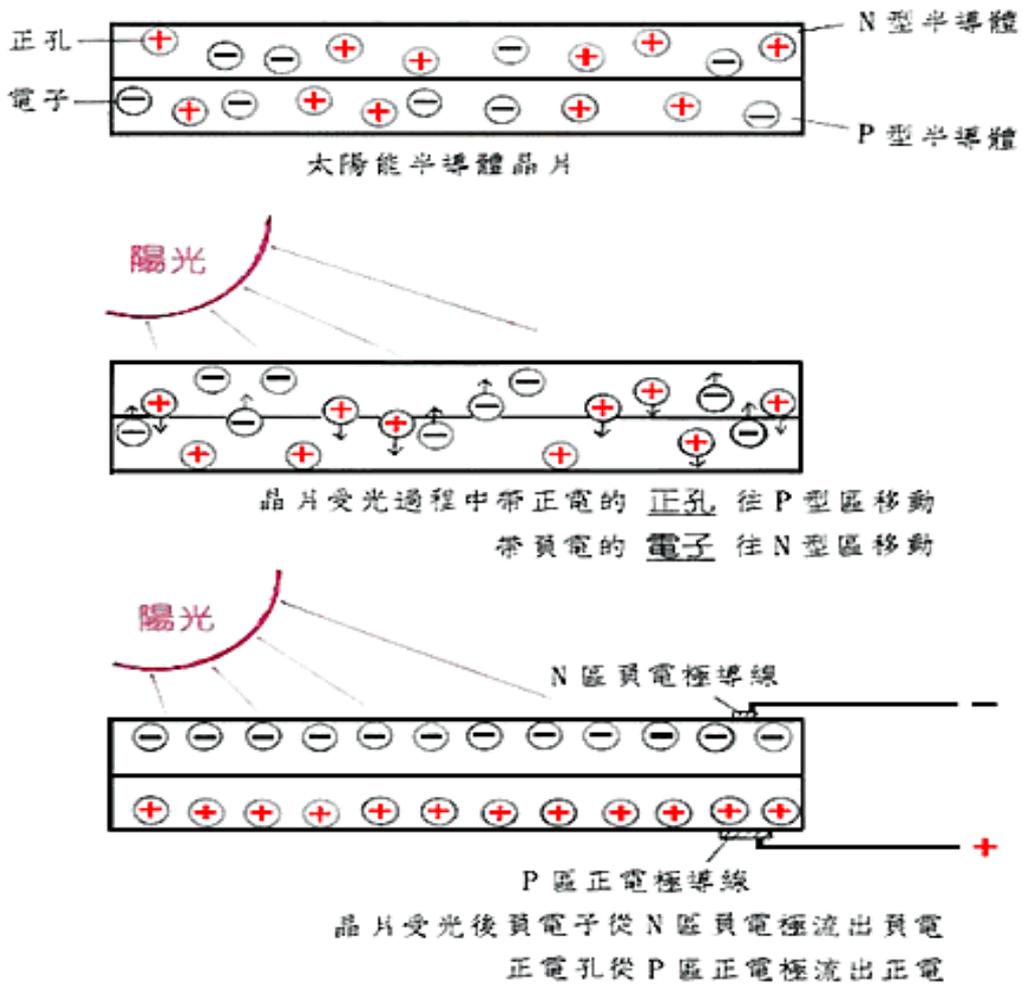
(2) 多結晶矽太陽能電池

至於多晶矽太陽能電池，因為它的多晶特性，在切割和再加工的手續上，比單晶和非晶矽更困難，效率方面也比單晶矽太陽能電池的低。不過，簡單的製程和低廉的成本是它的最重要特色且較單晶矽電池便宜 20 %。所以，在部分低功率的電力應用系統上，便採用這類型的太陽能電池。

(3) 非結晶矽太陽能電池

對於非晶矽的太陽能電池來說，由於價格最便宜，生產速度也最快，所以非晶矽太陽能電池也比較常應用在消費性電子產品上，其中以砷化鉀電

池是最高效率的電池，但成本也最高。而新的應用也在不斷地研發中。



製圖：查丁壬

圖(1-1) 太陽能電池發電原理^[2]

1-2-2 薄膜太陽能電池

薄膜太陽電池為太陽能電池產業重要的一環，雖然薄膜電池的效率較低，但相較於矽晶片製作而成的太陽能電池具有低成本之優勢。因此，其

具有一定比例上的佔有率大約是 10%。主要大致上可分為兩大類：矽薄膜太陽能電池、碲化鎘(CdTe)薄膜太陽能電池^[3]。

(1) 矽薄膜太陽能電池

在前述的主題中稍有介紹過結晶矽太陽能電池，而三者其中唯一商品化量產的是非晶矽的太陽能電池。最早開發此薄膜太陽能電池有大的突破是在於其矽結晶層的厚度僅5~50 毫米，可用次級矽材料、玻璃、陶瓷或石墨為基材。除了矽材料使用量可大幅降低外，此類型的太陽能電池由於電子與電洞傳導距離短，因此矽材料的純度要求，不如矽晶圓型太陽能電池高，在材料成本上可進一步降低。由於矽材料不像其他發展中的太陽能電池之半導體材料，具有高的吸光效率，且此型電池的矽層膜厚度不須像矽晶圓太陽能電池矽層厚度要求約達300 微米，但為提高光吸收率，設計上需導入光線流滯的概念，此點是與其他薄膜型太陽能電池不同之處。

其製備方法有：液相磊晶(Liquid Phase Epitaxy, LPE)、許多型式的化學蒸鍍(CVD)，包括低壓與常壓化學蒸鍍(LP-CVD、AP-CVD)、電漿強化化學蒸鍍(PE-CVD)、離子輔助化學蒸鍍(IA-CVD)，以及熱線化學蒸鍍(HW-CVD)。因為非晶矽薄膜具有較高能隙，所以現今大多的研究轉為非晶矽薄膜與微晶矽太陽能電池組成之堆疊電池為主。日本的三菱公司已成功製備100 cm²，光電轉換效率達16 %的元件。

(2) 碲化鎘(CdTe)薄膜太陽能電池^[3]

此類型的電池在薄膜太陽能電池中歷史最久，也是被密集探討的一種之一。在1982年時Kodak^[4]首先做出光電轉換效率超過10%的碲化鎘薄膜太陽能電池，目前實驗室最高的光電轉換效率可達16.5%。

典型的CdTe光電池結構的主體是由約2 μm層的p-type CdTe層與厚僅0.1 μm的n-type CdS形成，光子吸收層主要發生於CdTe層，其吸光效率係數大約為105 cm⁻¹，因此僅數微米厚即可吸收大於90%的光子。CdS層的上部先接合TCO，再連接基材，CdTe上部則接合背板，以形成一個光電池架構。目前已知製備高光電轉換效率CdTe薄膜太陽能電池，不論電池結構如何，均需要使用氯化鎘活化半導體層，方法上可採濕式或乾式蒸氣法。

關於CdTe薄膜太陽能電池，目前已有多種的方法可採用，其中不乏具量產可行性的方法。已知的方法有濺鍍法(Sputtering)、化學蒸鍍(CVD)、網印(Screen-Printing)、電流沉積法(Galvanic Deposition)、化學噴射法(Chemical Spraying)、密集堆積昇華法(Close-Packed Sublimation)。

1-2-3 有機太陽能電池

有機太陽能電池具有成本低廉、製程簡便、易於大面積化以及可具撓曲性。由於具備可撓曲性的特點，使其在未來可將此有機太陽能電池材料直接塗佈於可撓式基材表面，如此簡易的製程將可大幅降低製備成本。然而此系列的太陽能電池至今尚未量產之主因是在於其轉換效率太低以及穩定性的問題，因此，提高轉換效率則成為目前研究的首要目標。有機太陽

能電池大致可分為以下四大類：有機高分子太陽能電池、有機 / 無機奈米複合材料太陽能電池、有機 / C₆₀ 奈米複合材料太陽能電池、染料敏化太陽能電池。

(1) 有機高分子太陽能電池

一般無機半導體材料(Si)是利用p-n junction的形式製成太陽能電池，所以理論上若能合成出具不同電子親和力的導電高分子，且能隙(Band gap)在可見光的範圍內，即可組成類似p-n junction形式的太陽能電池。在1977年MacDiarmid與A. J. Heeger et al.^[5]利用電化學和化學法摻雜聚乙炔(Polyacetylene)而使其導電度提升109倍。因而開啟了各種不同共軛導電高分子的研究，如：Poly p-Phenylene Vinylene(PPV)、Polythiophene(PT)、Polypyrrole(PPy)、Polyaniline(PAn)等。

若單純只利用有機高分子所製得之太陽能電池，其發電效率低。主要是因為有機高分子由於到處有電子的捕捉點(Electron Trap)，導致其電子遷移率太低^[6]，無法有效貢獻光電流，而導致效率遠低於無機半導體。因此，整體的發電效率要提高需著重在電洞傳導層(Donor)與電子傳導層(Acceptor)需在可見光區能吸收光子，並能有效的將所激發出之電子 - 電洞對在其衰退至基態前快速導出，如此才能對光電流有所提升。

(2) 有機 / 無機奈米複合材料太陽能電池

奈米二氧化鈦是良好的n型半導體，具有良好的電子傳導能力，能階約

為3.2 eV，在更高能量的紫外光下會激發出電子 - 電洞對。因此，有學者以 MEH-PPV 做為吸收光子的電洞傳導層，二氧化鈦為吸收光子的電子傳導層，利用此概念提出 MEH-PPV 與二氧化鈦奈米顆粒混合製成有機 / 無機奈米複合材料太陽能電池^[7-9]。然而，此複合材料若要得到均勻的混合效果，需經改質。於是 Hide et al.^[10] 提出利用 Silation 將 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 與二氧化鈦上的 -OH 基鍵結，使得二氧化鈦與 MEH-PPV 有較佳的相容性，使其易懸浮於 MEH-PPV 溶液中，而達到改質效果。Savenije et al.^[11] 所製得之二氧化鈦 / -MEH-PPV 雙層結構太陽能電池在於 AM1.5 下僅有 0.15 % 的光電轉換效率。

(3) 有機 / C₆₀ 奈米複合材料太陽能電池

除了上述的材料外，另外有一較新且高電子傳輸效率的材料 C₆₀ 衍生物亦被應用於太陽能電池上。其主要為電子傳輸層 (Acceptor) 的角色，若與 MEH-PPV 及其衍生物或其他 p 型導電高分子混合即可製成 D-A Type 的太陽能電池。其中，在 C₆₀ 衍生物和 PPV 衍生物應用於太陽能電池上的研究以 A. J. Heeger^[12] 為主；仍可發現到 C₆₀ 衍生物和 PPV 衍生物在本質上是不相容，易有相分離的情況出現，故需先將 C₆₀ 導入可溶於一般有機溶劑的側鏈，以提高其與 PPV 衍生物的相容性^[13]，之後再與 MEH-PPV 混合組成有機 / C₆₀ 奈米複合材料太陽能電池，而其轉換效率約為 3 %。

1-2-4 染料敏化太陽能電池

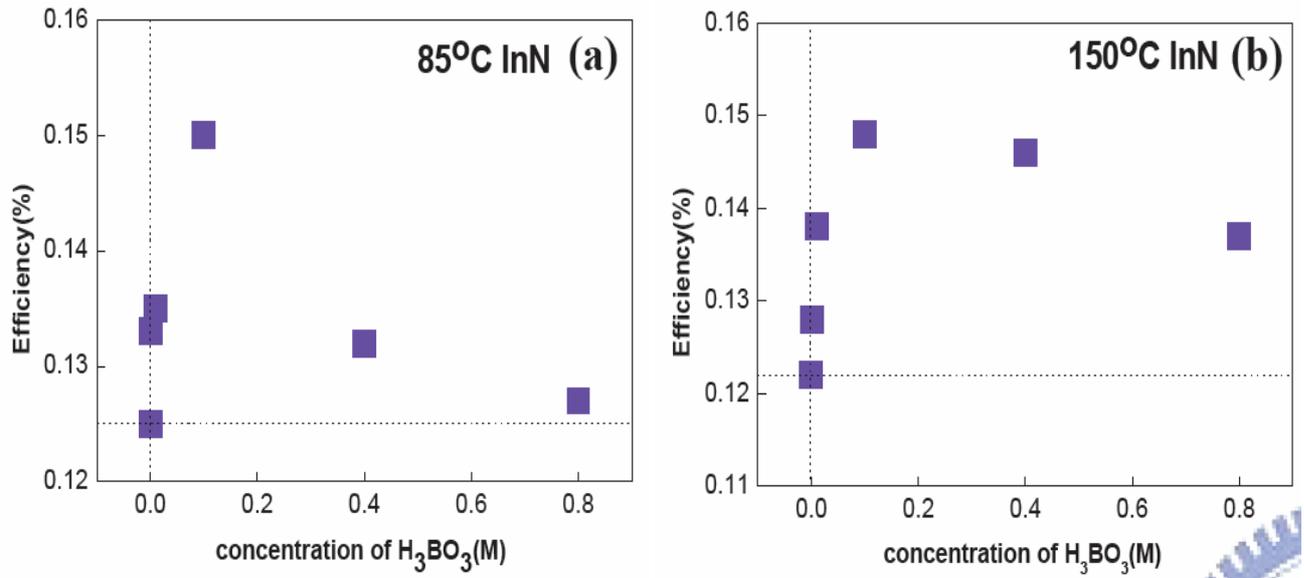
染料敏化的功能在1910年開始就有學者投入研究，但多半著重於尋找可能的光敏化氧化-還原反應^[14]。1950年後開始有較多的研究在應用於染敏聚合以及染料於催化物質表面修飾敏化後的氧化反應研究^[15-17]。1960~70年代開始有研究把染料敏化應用在光電轉換之太陽能電池上^[18]，但最初使用的是平滑電極，因而產生兩個問題：(一)平滑電極的表面積太小，對於吸收太陽光能力不足；(二)電極上所能吸附的染料僅限於表面單層，造成光電轉換效率不佳。若染料多層吸附則會造成電子轉移不易，整體效率在0.1%以下。

1976年日本 Tsubomura^[19]等人發表利用多孔性 ZnO 作為染料敏化太陽能電池的工作電極，可得 2.5% 的光電轉換效率，此後染料敏化太陽能電池成為新型太陽能電池的研究方向之一，但整體效率始終難以突破。1991年瑞士 M. Grätzel^[20]實驗室發展出一種高效率、低成本的太陽能電池，是利用奈米結晶顆粒的二氧化鈦多孔性薄膜當作工作電極，再經吸附鈦(Ru)的多吡啶錯合物之敏化處理後，再使用碘離子/碘三根離子(Iodide / Triiodide, I^- / I_3^-)的氧化還原電解液溶液作為電解質，對電極為鍍上鉑(Platinum)金屬的導電玻璃。其光電轉換效率可達 7.1~7.9%，近期的研究中光電轉換效率已可超過 10~11%^[21、22]，未來在於商業上的應用將成為可能。

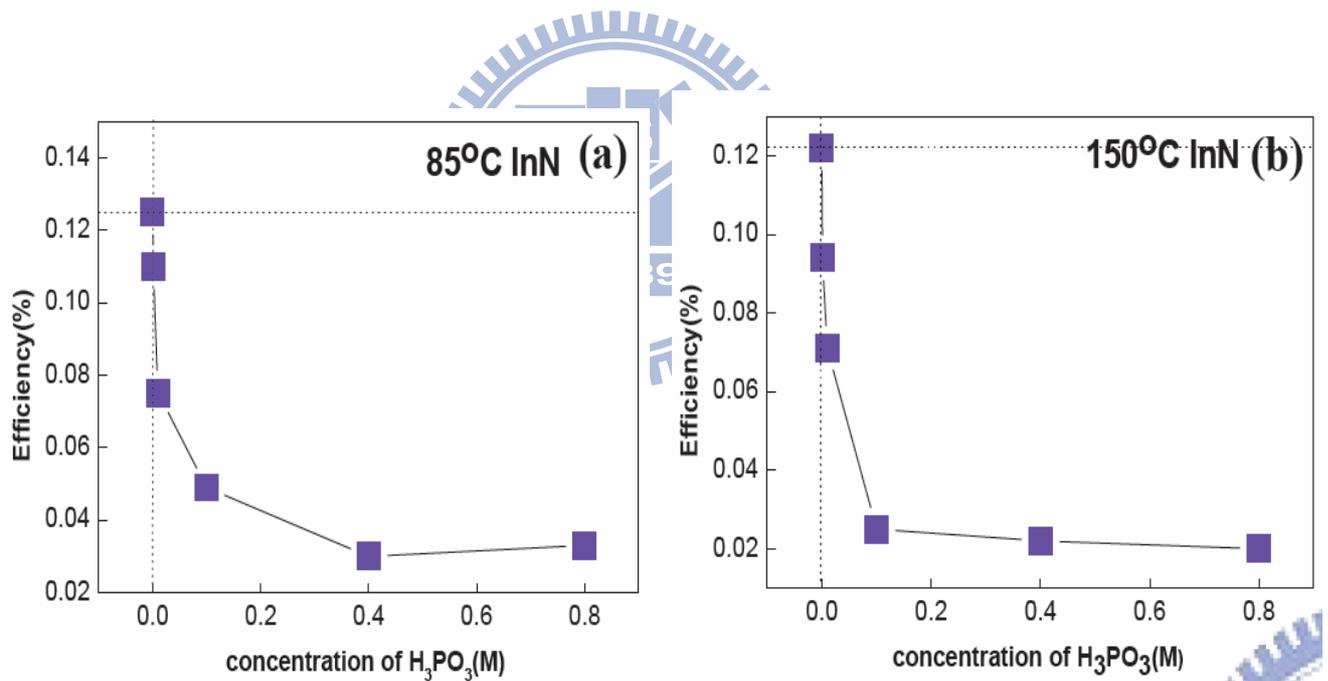
1-3 研究動機

自1991年，M. Grätzel等人發展出染料敏化太陽能電池後，由於奈米晶體TiO₂薄膜具有很高的比表面積和較高的光電轉換率而具有價格低廉、工藝簡單、穩定的性能和壽命長等優點，因而成為世界各國研究機構爭相開發的研究重點。

現今染料敏化太陽能電池多以二氧化鈦薄膜作為電極，所以對於二氧化鈦奈米材料的改質一直是提升電池轉換效率的努力方向之一。而本實驗團隊已有使用過硼酸(B(OH)₃)和亞磷酸(P(OH)₃)作為連結分子，修飾量子點太陽能電池氮化銦/二氧化鈦的介面^[23]，試圖讓氮化銦層照光後產生的光電子，能藉著連結分子順利傳遞到二氧化鈦層上，增加短路電流進而提高轉換效率。而其實驗方法簡單來說則是將二氧化鈦電極分別浸泡在不同濃度的硼酸或是亞磷酸溶液中，經過一段時間的靜置後，硼酸或是亞磷酸分子便會被吸附在二氧化鈦層上，接下來將此電極利用PECVD的方式覆蓋上氮化銦薄膜，觀察吸附上不同濃度的硼酸或是亞磷酸對整體轉換效率的影響。實驗結果如圖(1-2)、圖(1-3)所示，浸泡過硼酸的樣品其光電轉換效率相對於浸泡前，都有一增強的效應，尤其當硼酸溶液濃度為0.1M時，效率提升最為明顯；而浸泡在亞磷酸的樣品則和硼酸呈現一完全不同的趨勢，隨者亞磷酸溶液的濃度上升整體轉換效率大幅度的隨之降低。



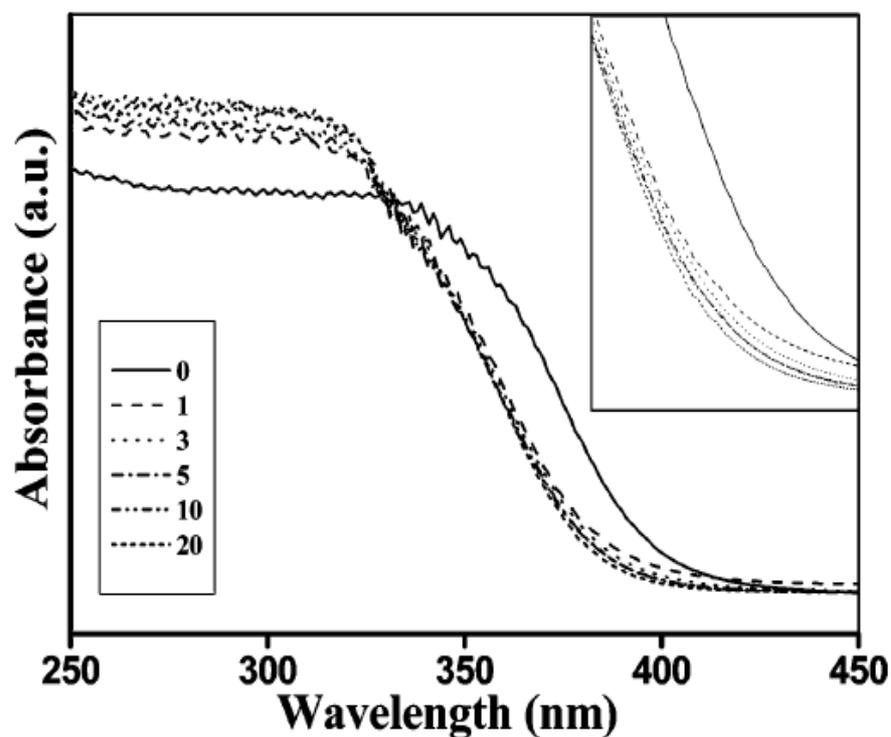
圖(1-2) 不同硼酸濃度下之轉換效率。(a)85°C氮化銦、(b)150°C氮化銦^[23]



圖(1-3) 不同亞磷酸濃度下之轉換效率。(a)85°C氮化銦、(b)150°C氮化銦^[23]

而由於二氧化鈦本身可以吸收紫外光，在光觸媒的實驗中也有許多其摻雜了硼以後增加其光催化的文獻。例如：Chen^[24]等人利用四異丁醇鈦

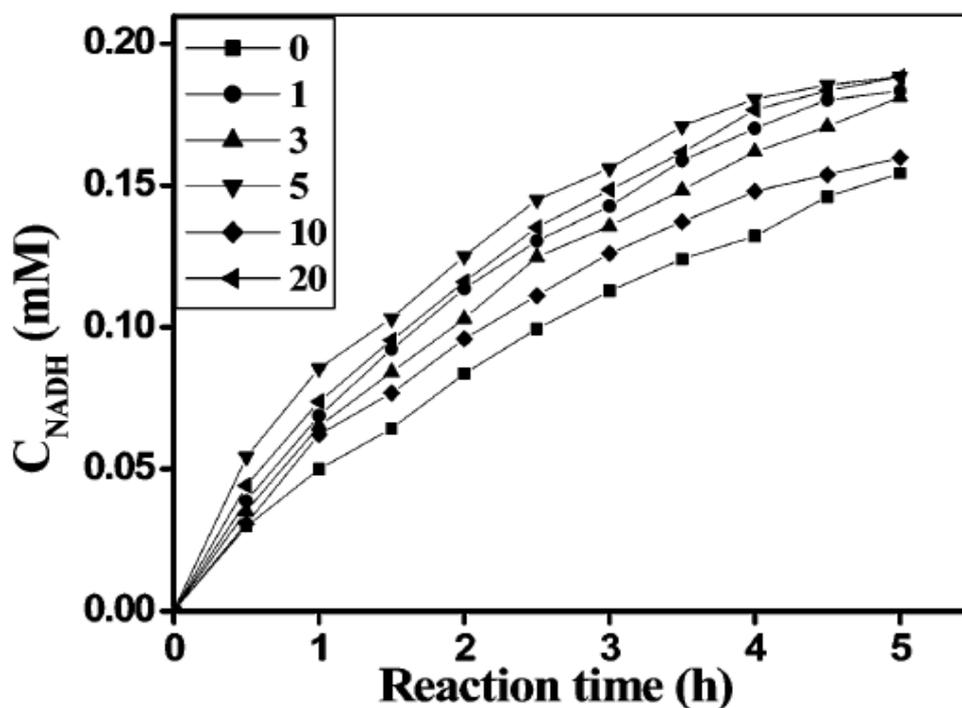
(TTB)和硼酸在溶膠法下製備摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子，並發現經過硼的摻雜後，其在紫外-可見光吸收光譜中出現一藍位移的現象，對於紫外光的吸收度提升，如圖(1-4)所示。



圖(1-4) 摻雜硼之二氧化鈦其紫外可見光吸收圖，左下角數字代表摻雜硼的濃度 $[B_{\text{atomic}}/Ti_{\text{atomoc}}](\%)$ ，右上角為360nm~410nm的放大圖^[24]

而為了測試其光催化的效果，則將上述摻雜硼之二氧化鈦作為催化劑，應用在NADH(Nicotinamide adenine dinucleotide)的光再生反應中，NADH即還原型輔酶一，是存在於所有細胞內自然產生的輔酶，而且是細胞發育和制造能量必須的物質，有傳遞質子的作用($NADH + H^+ + \text{Coenzyme} + 4H^+_{\text{in}}$

$\rightarrow \text{NAD}^+ + \text{Coenzyme-H}_2 + 4\text{H}^+_{\text{out}}$)。實驗結果如圖(1-5)所示。經過UV光的照射後，所有摻雜硼的樣品其光催化能力都比原來的二氧化鈦提升許多，尤其是在摻雜濃度為5% 硼的樣品最為明顯。作者認為造成此影響的原因有以下三點：



圖(1-5) NADH的光再生反應。 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 作為電子傳遞者， H_2O 作為電子提供者，摻雜硼之二氧化鈦作為催化劑，照射光源為UV光，左上角數字代表摻雜硼的濃度 $[\text{B}_{\text{atomic}}/\text{Ti}_{\text{atomoc}}](\%)^{[24]}$

- (1) 摻雜硼後的二氧化鈦其在UV光區的吸收變強，使得更多的光電子和電洞參與光催化的反應，造成催化效率提高。

- (2) 由於charge-compensation的關係，硼的摻雜使得 Ti^{4+} 被部分還原成 Ti^{3+} ($3Ti^{4+} \leftrightarrow 3Ti^{3+} + B^{3+}$)^[25-26]，而 Ti^{3+} 在二氧化鈦奈米粒子表面可以作為active-site協助反應物的吸附並有捕捉光電子並降低電子電洞再結合的效果。換句話說， Ti^{3+} 也是光電子和電洞的一個recombination-center，隨者 Ti^{3+} 的數量增加，再結合作用發生的機率會逐漸上升，這也說明了摻雜濃度為5% 硼的樣品，其催化效果最好，但摻雜的濃度上升到10% 硼後光催化效率則開始下降。
- (3) 由於NADH的光再生反應中，水分子為一electron donor，所以提高分解水的速度能夠增進NADH的再生速度，而當摻雜濃度從10% 硼提高到20% 硼時，會在二氧化鈦表面形成三氧化二硼層。Moon^[27]等人發現Pt-loaded Ti/B binary oxide對於分解水有很好的效果，因此推測是表面的三氧化二硼讓分解水的速度提高，進而增加了NADH的再生。

上述的一些實驗結果顯示，二氧化鈦本身在吸附了硼酸分子後，應用在量子點太陽能電池:氮化銦/二氧化鈦中，使得轉換效率有一提高的趨勢；而將摻雜硼之二氧化鈦，作為一個光催化劑應用在NADH的光再生反應中，發現摻雜後的确讓光催化的效果變好，這些例子都說明了二氧化鈦的摻雜屬於一種很有潛力的材料。

因此本研究主要是將摻雜硼的二氧化鈦奈米粒子，應用在太陽能電池上，期望能夠利用摻雜硼來降低二氧化鈦層上的電子電洞再結合機率，進

而增加光電流的傳遞使電池效率提高。將會使用兩種不同的二氧化鈦來源：市售的二氧化鈦(P25)、與水熱法合成之二氧化鈦，將其經摻雜硼的改質後，製備成薄膜應用在染料敏化太陽能電池中，以觀察硼的摻雜程度對電池光電流及光電轉換效率的影響，並用同樣方法摻雜磷以作為對照組，也將此法所製得摻雜硼、磷之二氧化鈦應用在量子點太陽能電池氮化銦/二氧化鈦上，試圖了解其中的差異性。



第二章 文獻回顧

2-1 染料敏化太陽能電池的基本架構

染料敏化太陽能電池主要是由多孔性奈米晶體二氧化鈦薄膜、染料敏化劑、電解質溶液以及白金對電極所構成，以下則針對各組成部份加以討論。

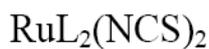
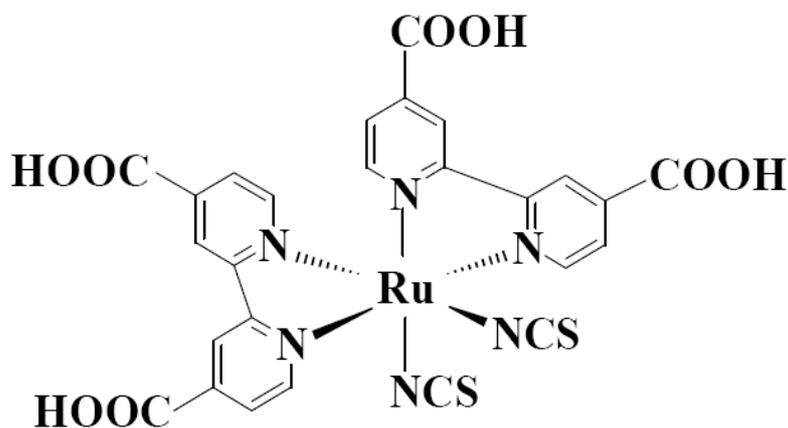
2-1-1 染料敏化劑

染料是染料敏化太陽能電池中的重要組成部分。在近20年的研究中，已嘗試合成了900多種的染料並應用於染料敏化太陽能電池上，但其中只有一小部分具有良好的光敏化性能，其中主要是鈦的多吡啶錯合物。染料性能的優劣將直接影響到染料敏化太陽能電池之光電轉換效率，因此電池對染料的要求非常嚴格，一般的染料須符合以下條件^[28]：

- (1) 緊密吸附在二氧化鈦表面。也就是說能夠快速的達到吸附平衡且不易脫落，所以染料分子母體中，一般應該要含有易與奈米半導體表面結合的基團，如-COOH、-SO₃H、-PO₃H₂。如染料上之-COOH官能基會與二氧化鈦膜上的-OH官能基形成成酯類，而增強了二氧化鈦導帶3d軌域和色素染料π軌帶電子的耦合，使電子轉移更為容易。
- (2) 對可見光具有很好的吸收特性，即是能吸收大部份的入射光。
- (3) 敏化劑其氧化態(S⁺)和激發態(S^{*})要具有較高的穩定性和活性。

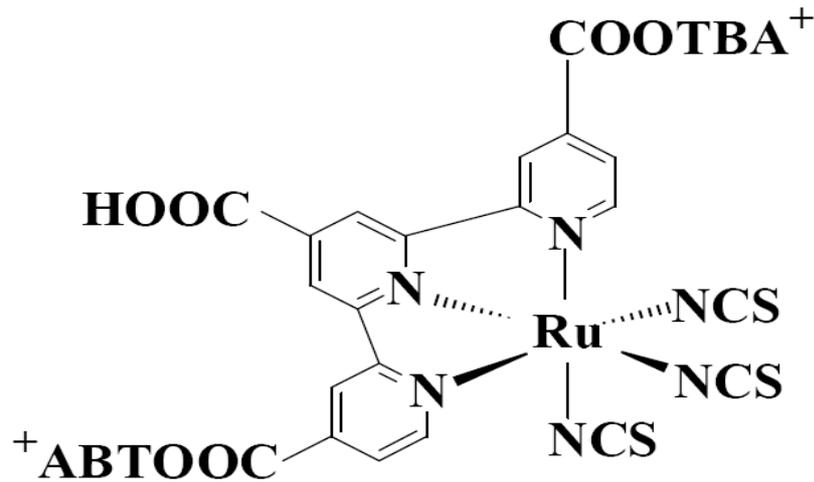
- (4) 激發態壽命足夠長，並具有很高的電荷(電子、電洞)傳輸效率。
- (5) 具有足夠的激發態氧化還原電位，以保證染料激發態電子注入二氧化鈦導帶。
- (6) 在氧化還原過程(包括基態和激發態)中要有相對低的勢位，以便在初級和次級電子轉移過程中的自由能損失最小。

目前已知效果最好的是以鈦的多吡啶錯合物為主的染料，其結構最早是由Grätzel的團隊所研發出來，此類形的染料因其具有較強的可見光吸收能力、良好的光電化學性質、激發態穩定性高及與二氧化鈦表面具有強的作用力，且可接受約 5×10^7 次的氧化還原反應，因此成為廣泛使用的染料敏化劑，如圖(2-1)~(2-2)的結構。



(N3 Dye)

圖(2-1) N3染料的化學結構式



(Black Dye)

圖(2-2) Black dye 染料的化學結構式

【cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)dithiocyanatoruthenium(II)】

($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ Complex)的染料又稱為N3 dye(或red dye)，其吸收光的範圍可達可見光區，從400nm~800 nm，全質子化的N3 dye在538 nm、398 nm有最大的吸收峰^[29]，其激發態的生命週期為60 ns，而且經由紅外光光譜的檢測也已證實此染料分子是以羧基和二氧化鈦形成配位鍵結^[30]。

【thithiocyanato4,4'4''-tricarboxy31-2,2':6'2''-terpyridine ruthenium(II)】

($\text{RuL}'(\text{NCS})_3$ Complex)稱為black dye，其吸收光的範圍含蓋了可見光且可達近紅外光區(900 nm)，單一質子化的Black Dye在 610 nm、413 nm有最大的吸收峰，在拉曼振動光譜的研究中也指出，單一質子化的Black Dye與二氧化鈦的表面鍵結與N3 Dye相同是由Bidentate Chelate或Bridging的型式與二

氧化鈦配位鍵結，其差別在於Black Dye是以一個 COO^- 與 TBA^+ 和二氧化鈦產生配位鍵結^[31]。然而，以上這些染料可在可見光及近紅外光區有吸收主要可歸因於Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT)的性質，由金屬(Ru)的電子傳遞到位於外圍的羧基化吡啶配位鍵的 π 反鍵結軌域，之後在少於 100 fs 的時間內將電子傳入二氧化鈦的導帶^[32-36]。因此，理論上光子轉換為電子的比例可達到 100 %。

2-1-2 多孔性奈米二氧化鈦薄膜

奈米二氧化鈦薄膜電極是太陽能電池的關鍵，其性能直接影響到太陽能電池的光電轉換率^[37]。首先，太陽能電池所產生的電流與二氧化鈦電極所吸附的染料分子數有直接的相關性。一般來說，表面積越大所吸附的染料分子越多，因而光生的電流也就越強。另一方面，二氧化鈦粒徑越小，它的比表面積越大，此時電極的孔徑隨之變小。在低光強度的照射下，質傳動力學速度能夠滿足染料分子的再生，在此條件下孔徑大小對光電性質的影響不大；而在強光照射下，質傳動力學速度一般不能夠再滿足染料分子的再生，此時孔徑大小對光電性質的影響較大。造成這些結構的主要原因是：小孔徑吸附染料分子後，剩餘的空間很小，電解質在其中擴散的速度將大大降低，因此電流產生的效率也將下降^[38-40]。

制約染料敏化太陽能電池光電轉換效率的一個因素就是光電壓(Photo

Voltage)過低。這主要是由電極表面存在的電荷複合所造成的。因為奈米晶體的半導體中缺少空間電荷層，同時存在大量的表面態，導帶中的電子很容易被表面陷阱俘獲，大大增加了與氧化態電解質複合的機率。因此，如何降低電荷複合就成為改善光電轉換效率的關鍵。在目前研究中，使用某些有機物質對電極表面修飾後，光電壓明顯提高，但有機物在使用過程中存在著穩定性的問題。而無機物具有有機物所沒有的一些優點，如穩定性高、操作便利及成本低。

多孔性的二氧化鈦薄膜塗佈在導電玻璃表面時，膜的厚度通常是數微米到數十微米，而將來商業化的應用要求是期望二氧化鈦薄膜能夠達到五個需求，分別為：(1)高比表面積；(2)多孔性；(3)高導電性；(4)透明化；(5)高穩定性等。而目前常用的製備二氧化鈦多孔膜方法有：溶膠凝膠法、水熱反應法、熱分解噴鍍法、網印法、濕式化學沉積法等。

2-1-3 電解質溶液

染料敏化太陽能電池的電解質(Electrolyte)目前一般採用液態電解質，而其中最為廣泛採用的是 I_3^-/I^- 體系，其作用是還原被氧化的染料分子。電解質在電池內，碘三根離子(I_3^-)會與由二氧化鈦傳導帶上傳出的電子在對電極發生還原反應，而染料會被碘離子(I^-)氧化，故好的電解質能增加元件之氧化還原性。

液態電解質的高離子導電度，是其擁有高效率的原因，但其還是有元件密封不易，而使得電解質揮發或乾涸之缺點，因此有了固態電解質的發展和研究^[31]，例如：改用P型半導體(CuSCN、CuI)^[41-44]或電洞傳輸材料(triphenyl-diamide OMeTDA(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-anime)-9,9'-spirobifluorene)^[45,46]等，以取代液態電解質，但高的製備成本或低光電轉換效率都是其缺點；而另一型的膠態高分子電解質，其目的是希望能夠達到在常溫狀態下提供較高的導電度，故能兼顧耐用性和效率。因此，近期研究中，為了有效改善液態電解質漏液及穩定性的問題，於是將含有碘離子的離子性液體(Ionic Liquid)添加入液態電解質中，例如：1-ethyl-3-methylimidazolium iodide(EMImI)、1-methyl-3-propylimidazolium iodide(MPII)、1,2-dimethyl-3-propyl imidazolium iodide(DMPII)^[47~49]。離子性液體具備無毒、低熔點、揮發性很低、不易燃、熱穩定性佳、寬廣的液態工作範圍、高介電常數，因此必然成為未來的使用趨勢。

2-2 染料敏化太陽能電池工作原理

染料敏化太陽能電池的基本原理如圖(2-3)所示。其機制主要為：染料吸收光子後產生電子-電洞對的分離，由於只有單層染料分子吸附在半導體電極材料表面，幾乎所有染料分子激發態上的電子可以有效地注入到半導體導帶中，而空穴則留在染料分子中。電子隨後擴散至導電基底，經外電路轉移至對電極。氧化態的染料分子被還原態的電解質進行還原，氧化態的電解質則接受對電極的電子被還原，進而完成了整個電子傳輸過程。在染料敏化太陽電池內部將光能轉換成電能的每一個步驟屬於單一反應，因此電池元件不僅穩定且電流能持續產生。染料敏化太陽能電池產生的最大電壓(V_{oc})是根據二氧化鈦的費米能階(Fermi Energy Level)和電解質氧化還原電位之間的差值所產生，如圖(2-4)所示；電流則是依據染料本身對光能的應答速度及氧化還原性質來決定。除此之外，電子注入的效率和半導體本身的結構特性也是影響染料敏化太陽能電池的關鍵因素之一。

電池的化學反應機制簡述如下^[50~52]：

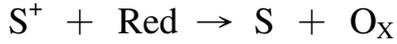
(1) 照光後，染料分子吸收光子能量，由基態(S^0)轉變為激發態(S^*)。



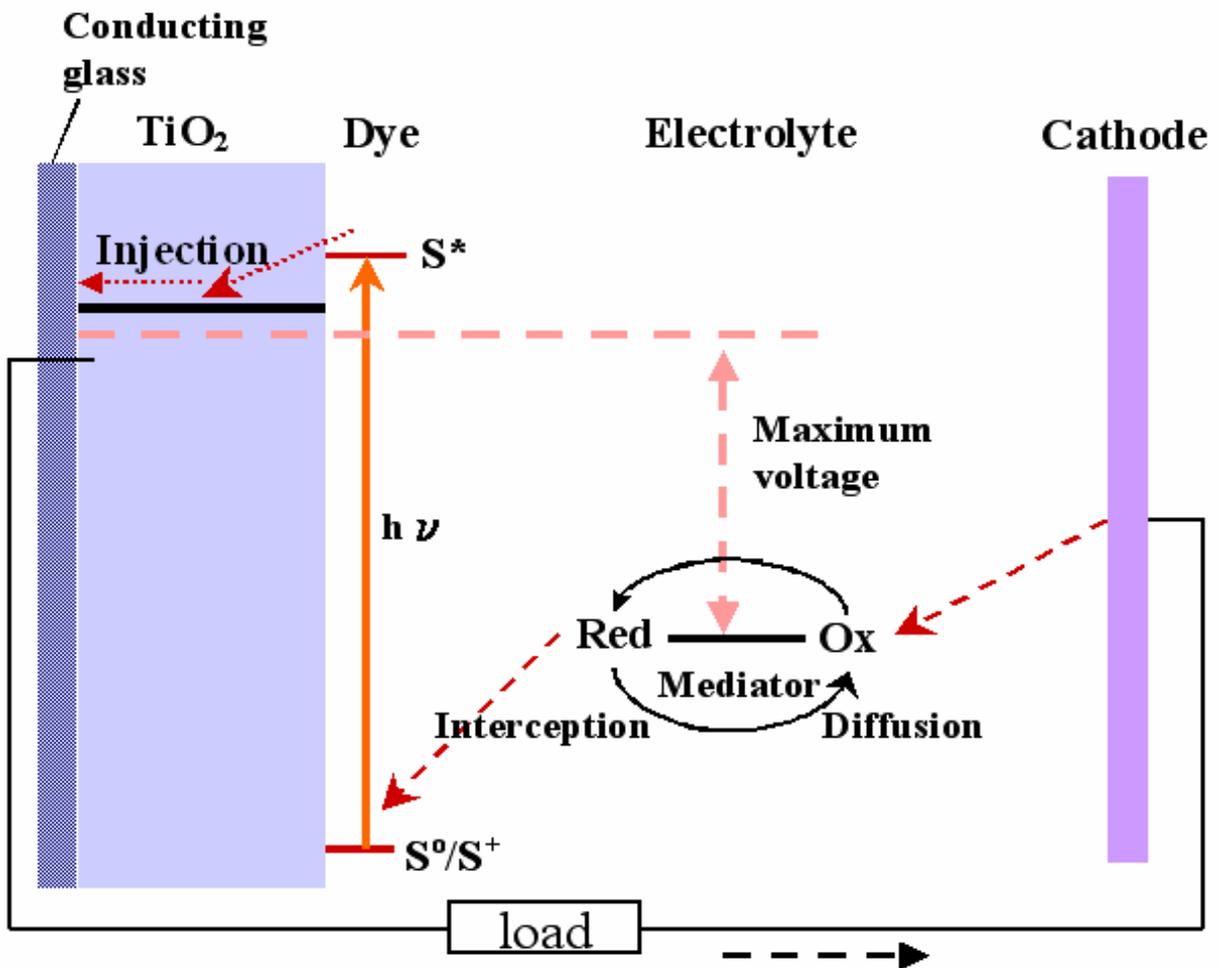
(2) 激發態的染料注入半導體顆粒中，而染料分子自身被氧化。



(3) 氧化態 S^+ 與還原劑(Red)反應，變回基態，還原劑則被氧化(O_X)。



(4) 被氧化的還原劑(O_x)又被對電極上的電子再次還原(Red)。



圖(2-3) 染料敏化太陽能電池工作原理圖^[53]

在整個迴路中，其中有四個路徑會降低染料敏化太陽能電池的整體效率，即為圖(2-4)中的四個路徑^[54-58]：

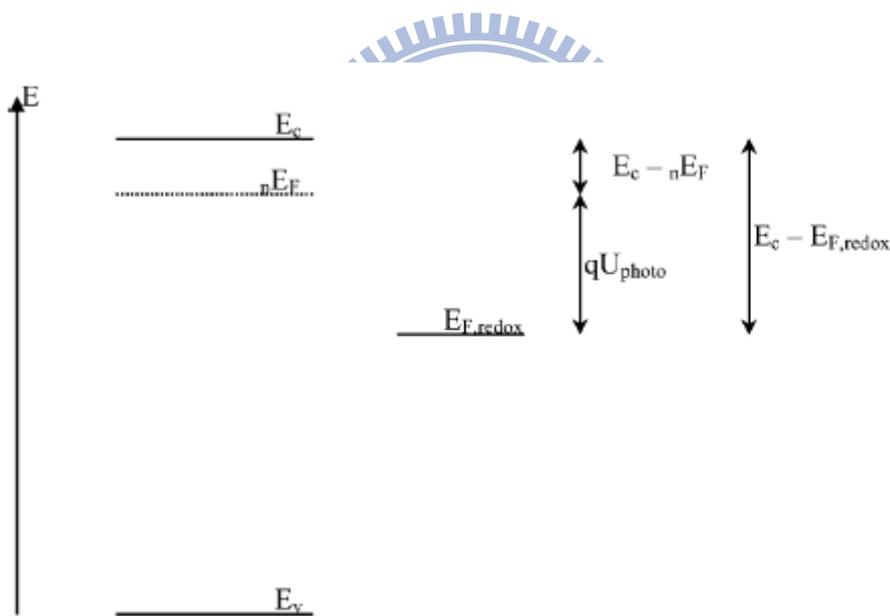
(1) 為暗電流(Dark Current)， TiO_2 接受染料激發態的電子後，電子往反方向

於電解質注入，即在電解質上發生電子 - 電洞對的再結合，除了能量的損失外，此所產生的反方向電流會降低光電流值，也會對整體效率造成影響。

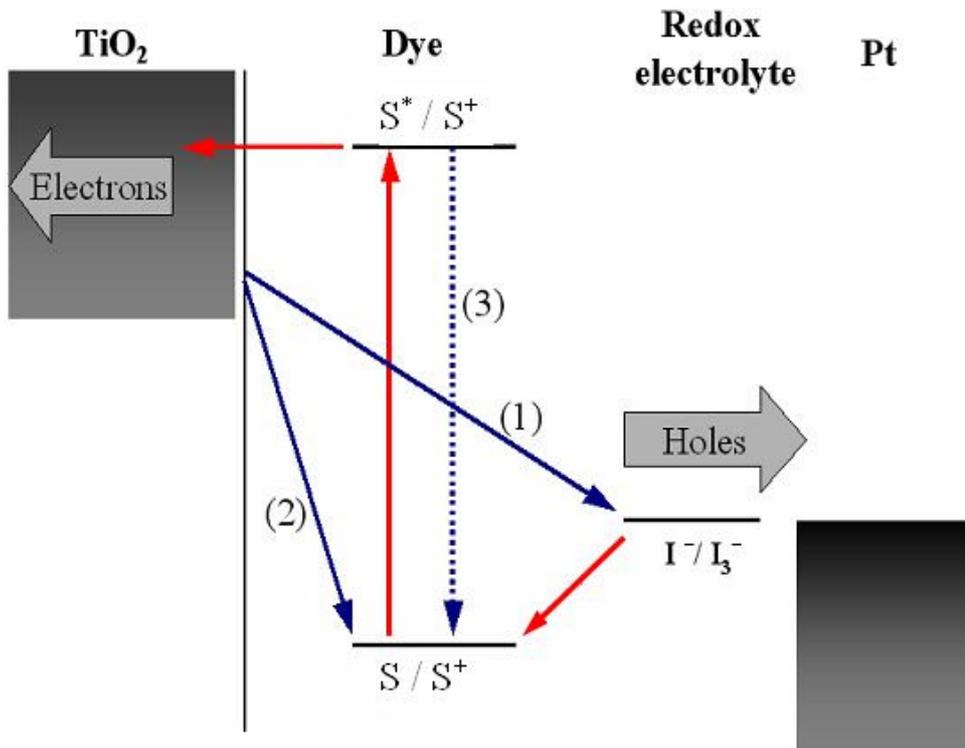
(2) 為注入TiO₂ 的電子與表面染料基態之電洞表面發生再結合效應，同樣會造成能量損失以及對整體電子的迴路不利。

(3) 為染料自身的電子 - 電洞對再結合，會釋放出熱能。

(4) 為電解質中的離子擴散(Ionic Diffusion)，造成逆方向的電流產生。



圖(2-4) 染料敏化太陽能電池之電子能階概要圖^[59]。其中 qU_{photo} 即為太陽能電池的開路電壓。

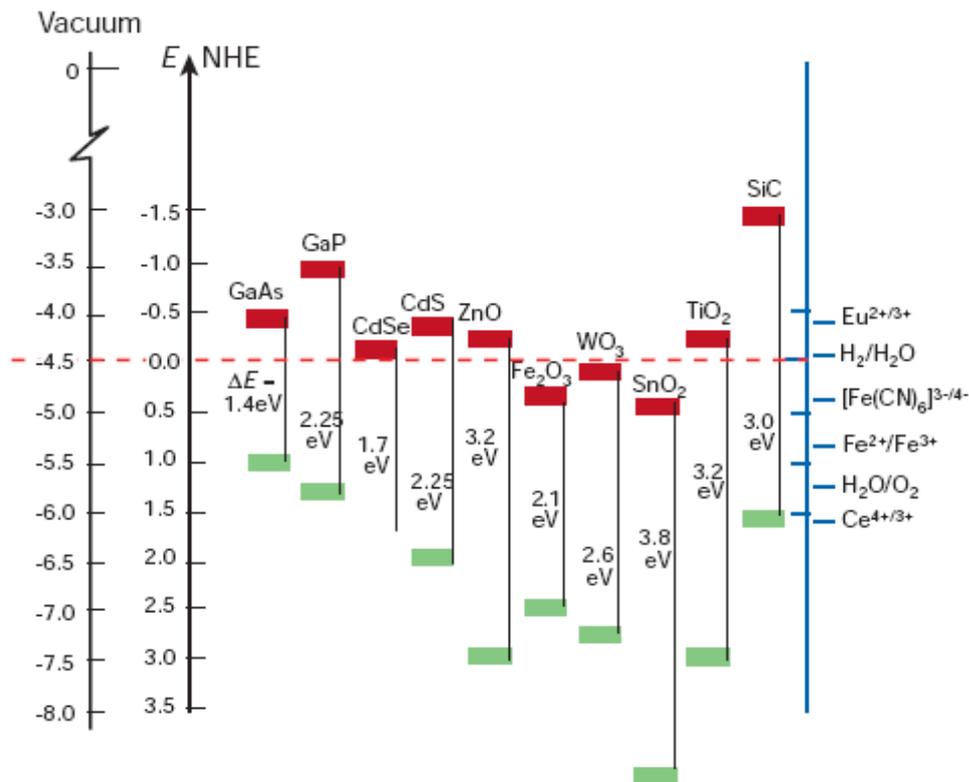


圖(2-5) 染料敏化太陽能電池中產生電子再結合的機制^[58-60]



2-3 二氧化鈦簡介

二氧化鈦由於具有好的化學穩定性、不溶於酸鹼與溶劑、耐高熱性且不具毒性、價格低廉等特性，所以為目前光催化研究的主要對象。而其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量差較大，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，產生強的氧化基或還原基與污染物反應，行光催化作用。

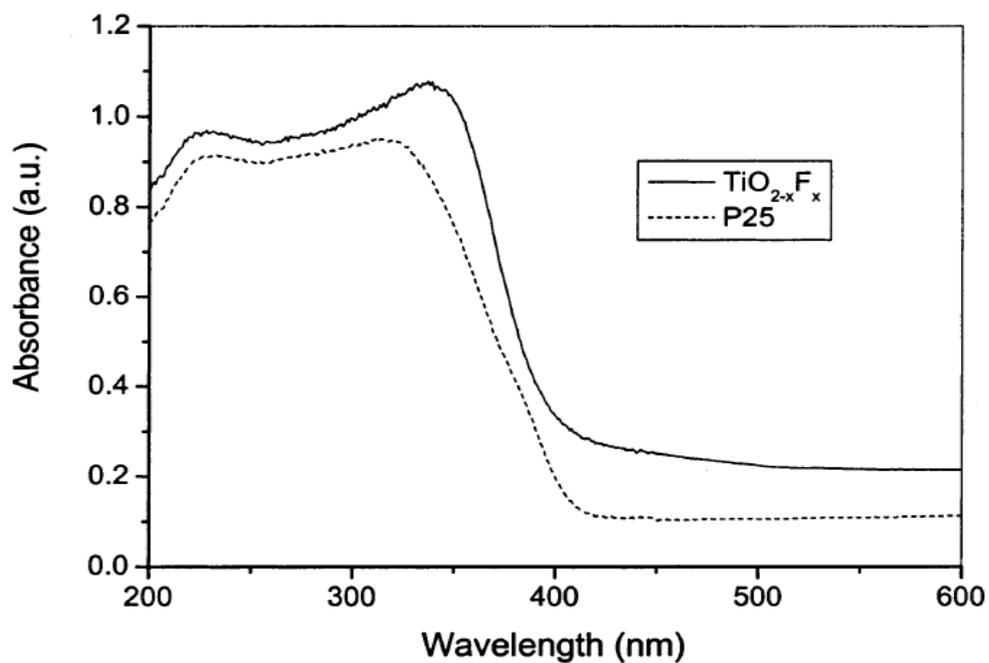


圖(2-6) 半導體氧化物的能階示意圖^[49]

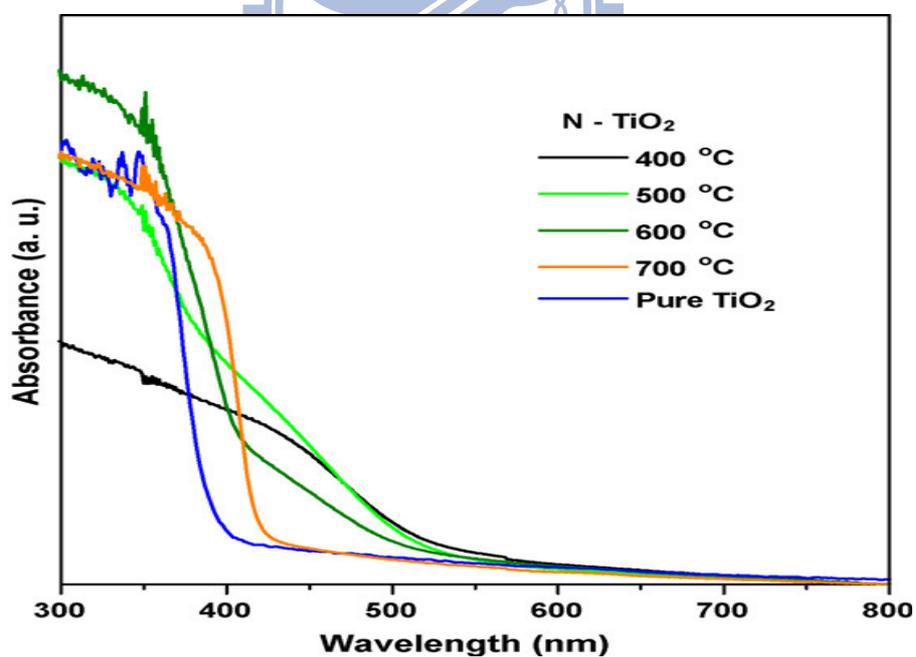
二氧化鈦中之Anatase晶相之催化活性優於Rutile晶相，是因為兩者band

gap^[61,62]以及比表面積不同的關係。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，行再結合作用(Recombination)。而Anatase之band gap和比表面積較大，電子不易掉回價帶且其反應面積較廣，故其催化效果優於Rutile。但也由於二氧化鈦本身band gap的關係，造成其只能吸收太陽光中的紫外光區段，限制了二氧化鈦光催化的效能。所以，近十幾年來有許多研究團隊試圖將二氧化鈦與其他元素作摻雜，希望能將其光催化效果提升並將其吸收波段往可見光區移動。

典型的摻雜主要分成兩大類，金屬與非金屬元素。例如將二氧化鈦與鉻、鐵或是鎳等過渡金屬作摻雜^[63-71]，取代其晶格中原本鈦原子的位置，然而此類過渡金屬的摻雜反而降低了其本身熱穩定性，連帶使再結合作用提高，造成光催化效果降低。於是，開始有人嘗試非金屬元素的摻雜，如：氟^[72-74]、碘^[75]、或是氯和溴的共摻雜^[76]，此類摻雜提高了二氧化鈦在紫外光區的吸收，使其光催化效果變好。接者，開始有其他的實驗團隊將氮^[77-79]、碳^[80-81]、或硫^[82-84]等元素與二氧化鈦作摻雜，並且有效的縮小其band gap，使得吸收波段往可見光區移動，提高了光催化的效率。



圖(2-7) 摻雜氟的二氧化鈦粉末與P25之紫外光吸收光譜圖^[84]



圖(2-8) 有無摻雜氮的二氧化鈦奈米粒子其紫外-可見光區吸收光譜圖^[78]。

最近幾年來，二氧化鈦摻雜硼的效應也開始備受關注。例如Zhao^[85]等人將二氧化鈦摻雜硼與三氧化二鎳，有效的提升可見光和紫外光的吸收，使其光催化特性上升。而Jung^[86]小組則是發現在二氧化鈦-二氧化矽-三氧化二硼此三種氧化物混合情況下，當硼原子的濃度為鈦原子的5%時，其光催化效果為0%的7倍。而Grey^[87]等人的研究則指出硼原子在Rutile晶相的二氧化鈦中，容易造成一種charge-compensating substitution的效應，使得原本不穩定的Ti³⁺離子變的穩定，且Ti³⁺離子本身有trap光電子的特性，有利於降低再結合作用(Recombination)，增加光電流的傳遞。

charge-compensating substitution: $3\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Ti}^{3+} + \text{B}^{3+}(\text{interstitial})$

由於本實驗團隊先前已採用硼酸和亞磷酸作為連接分子，修飾量子點太陽能電池氮化銦/二氧化鈦介面，並發現隨者硼酸濃度增加，整體轉換效率有逐漸上升的趨勢；但隨者亞磷酸濃度增加，整體效率卻明顯且快速的下降。因此本研究主要使用硼酸並將其摻雜入二氧化鈦奈米粒子，利用XRD、XPS、SEM、AM1.5等儀器分析，希望可以利用硼的摻雜，降低再結合作用，並觀察硼的濃度對染料敏化電池整體效能的影響，此外再以同樣方式使用亞磷酸摻雜磷作為對照組，期望能找出兩者之差異性。

第三章 實驗方法與設備

3-1 實驗藥品

表[3-1]：實驗藥品

藥品名稱	英文藥名	純度/濃度	廠商
異丙醇鈦	Titanium isopropoxide/TTIP	97.00%	Aldrich
異丙醇	Isopropanol/IPL	99.90%	Aldrich
乙醇	Ethanol/EtOH	99.80%	Aldrich
碘化鋰	Lithium iodide/LiI	99.00%	Acros
碘	Iodine/I ₂	99.80%	Acros
4-特-丁基吡啶	4-tert-butylpyridine/TBP	99.00%	Aldrich
碳酸丙烯	Propylene carbonate/PC	99.70%	Aldrich
3-丁基-3-甲基咪唑鎓 碘	1-Butyl-3-methylimidazolium iodide	98.0%	Aldrich
硼酸	Boric acid		J.T.Baker
Ruthenium 535	N3	> 99%, Mw=741.7	Riedel-de Haen
TX-100	Octyl Phenol Ethoxylate	99.00%	J.T.Baker
FTO	Fluoride tin oxide		Acros

3-2 實驗方法

3-2-1 製備摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子

3-2-1-1 採用市售商業化的二氧化鈦奈米粒子(Commercial TiO₂ powder, P25)

將 2 克的市售二氧化鈦粉末與 15 毫升的去離子水放入 100 毫升的燒杯中均勻混和，再加入若干量的硼酸固體，之後將此溶液以超音波震盪機震盪 10 分鐘，接者加入攪拌子以 800rpm 的速度劇烈攪拌 1 小時，將此燒杯密封靜置 20 小時。

靜置結束後，將此杯溶液置於加熱板上以 100 °C 持續加熱 24 小時，把所有的水分蒸發後得到一聚集的白色固體，之後用瑪瑙研鉢研磨成白色粉末，再將此白色粉末置於坩鍋中放入高溫爐，以每分鐘 7.5 °C 升溫至 450 °C 後持溫 2 小時燒結即得摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子粉末(B-P25)。

3-2-1-2 採用水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子膠體溶液

取若干克的硼酸固體和 50 毫升的去離子水混和放入 500 毫升的圓底瓶中攪拌，接者將 30 毫升的異丙醇鈦和 9 毫升的異丙醇混和後裝入等壓分液漏斗並在 30 分鐘內將其滴入硼酸水溶液中，之後將圓底瓶加熱至 80 °C 維持 8 小時；再將此溶液放入水熱罐以每分鐘 3.8 °C 升溫至 230 °C 後持溫 12 小時，反應後將其取出即為摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子膠體溶液(Sol-gel B-TiO₂ Nps)。

3-2-2 製備摻雜磷之二氧化鈦奈米粒子(對照組)

摻雜磷之二氧化鈦奈米粒子主要作為對照組，因此選擇市售的 P25 作為二氧化鈦的來源：將 2 克的市售二氧化鈦粉末與 15 毫升的去離子水放入 100 毫升的燒杯中均勻混和，再加入若干量的亞磷酸固體，之後將此溶液以超音波震盪機震盪 10 分鐘，接著加入攪拌子以 800 rpm 的速度劇烈攪拌 1 小時，將此燒杯密封靜置 20 小時。

靜置結束後，將此杯溶液置於加熱板上以 100 °C 持續加熱 24 小時，把所有的水分蒸發後得到一聚集的白色固體，之後用瑪瑙研鉢研磨成白色粉末，再將此白色粉末置於坩鍋中放入高溫爐，以每分鐘 7.5 °C 升溫至 450 °C 後持溫 2 小時燒結即得摻雜磷之二氧化鈦奈米粒子粉末(P-P25)。

3-2-3 二氧化鈦奈米粒子薄膜的製作

3-2-3-1 採用摻雜硼與磷之二氧化鈦粉末(B-P25 and P-P25)

取 1 克的摻雜硼或磷之二氧化鈦粉末和 4 毫升的無水乙醇混和置入樣品瓶中，再加入 0.32 毫升的異丙醇鈦以及 0.4 毫升的 TX-100，之後使用 THINKY 攪拌機攪拌 12 分鐘後，置入超音波震盪機震盪 10 分鐘，最後再用 THINKY 攪拌機攪拌 4 分鐘，如此即得二氧化鈦溶液。以 3M 膠帶作為塗膜的間隙將二氧化鈦以玻璃棒緩緩塗佈於導電玻璃 FTO 上，再將其放至通風處風乾後，置入高溫爐以每分鐘 14 °C 升溫至 450 °C 後持溫 30 分鐘，即為二氧化鈦薄膜電極。

3-2-3-2 採用摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子膠體溶液

將水熱合成後的二氧化鈦奈米粒子膠體溶液(Sol-gel B-TiO₂ Nps)以超音波震盪機震盪10分鐘後，使用減壓迴旋濃縮機將體積濃縮為原來的13%。取此濃縮後的溶液0.5克和0.5毫升的無水乙醇混和置入樣品瓶中，再加入0.1克的PEG 35000，之後使用THINKY攪拌機攪拌12分鐘後，置入超音波震盪機震盪10分鐘，再用THINKY攪拌機攪拌4分鐘，如此即得二氧化鈦溶液。以3M膠帶作為塗膜的間隙將二氧化鈦以玻璃棒緩緩塗佈於導電玻璃FTO上，再將其放至通風處風乾後，置入高溫爐以每分鐘14 °C升溫至450 °C後持溫30分鐘，即完成二氧化鈦薄膜電極。

3-2-4 電解液的配置

取若干克的LiI、I₂、3-丁基-3-甲基咪唑啶碘、4-特-丁基吡啶(TBP)溶於5毫升的碳酸丙烯中，使用超音波震盪機震盪後得到此電解液：

0.1M LiI + 0.05M I₂ + 0.5M TBP + 0.6M 3-丁基-3-甲基咪唑啶碘
in propylene carbonate

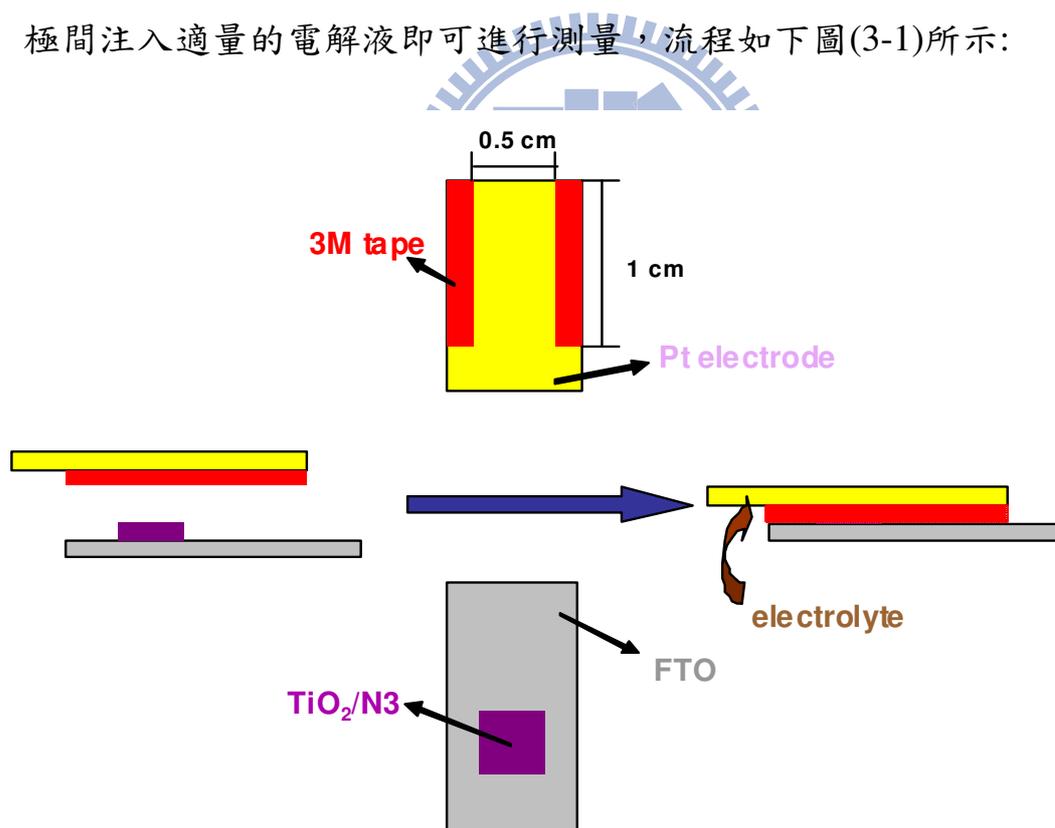
3-2-5 染料的配置與吸附

取適量的Ruthenium 535(N3 dye)溶於無水乙醇中，配置成濃度 1×10^{-3} M的染料溶液。製作完成之摻雜硼的二氧化鈦薄膜燒結後，待溫度降至80~90 °C時，快速將其浸泡在染料溶液中，浸泡12小時。如不立即浸泡在染料

溶液中，則下次使用前先以150 °C烘烤30分鐘，確保其表面吸附之水分完全烘乾，待溫度降至80~90 °C時，亦快速將其浸泡在染料溶液中，以進行染料之吸附。二氧化鈦電極浸泡在染料溶液中12小時後取出，以乙醇反覆沖洗二氧化鈦電極表面數次，於100 °C下烘乾即完成工作電極的製備。

3-2-6 夾層太陽能電池的製作

將上述製作完成的工作電極貼在鉑電極上，間隙部分須空出不接觸鉑電極上，並且利用兩側紅色的3M膠帶作為間隔，再用長尾夾固定後於兩電極間注入適量的電解液即可進行測量，流程如下圖(3-1)所示：



圖(3-1) 太陽能電池的組裝

3-3 實驗儀器與設備

3-3-1 使用儀器與設備

表[3-2]: 儀器與設備

儀器與設備	型號/出廠公司
高溫爐	BLUEM/LINDBERG
攪拌機(Thinky Mixer)	ARE250/THINKY
超音波震盪器	DC400/DELTA
X 光繞射儀(X-ray Diffraction)	
掃描式電子顯微鏡(SEM)	JSM-7401F/JEOL
太陽光模擬器(AM 1.5)	YSS50/山下電裝株式會社
電源供應器	KEITHLEY 2440
1000 瓦高能氬燈系統	SCIENCETECH
化學分析電子能譜儀(ESCA)	Ulvac-PHI PHI 1600
旋轉塗佈機	詠欣有限公司/TA-01

3-3-2 分析儀器應用原理

3-3-2-1 X 光粉末繞射儀(X-ray powder diffraction, XRD)

粉末繞射儀型號為(Bruker AXS D8 Advance, Leipzig Germany), 其繞射光源是以銅靶 $K\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)作為繞射光源的粉末繞射儀, 操作電壓為40 KV, 電流為40 mA, 得到的繞射圖譜以brucker·EVA軟體處理在比對Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)資料庫來鑑定產物。

其原理乃利用X射線是一種波長很短的電磁輻射, 範圍介於 $0.1\sim 100\text{\AA}$ 之間。當X射線被晶體內有規則的環境散射時, 散射的光線間會發生干涉現象(同時發生建設干涉與破壞性干涉), 因此產生了繞射。我們可以利用布拉格方程式(Bragg's law), 計算其晶格間的距離, 同時也可以由繞射峰的半高寬計算出結晶區塊的大小。

布拉格方程式(Bragg's law) : $2d\sin\theta = n\lambda$

其中, n : 為整數值

θ : 繞射波峰的布拉格角(Bragg Angle)

λ : X 光的波長(1.5405\AA)

d : 結晶面間的距離

此外, XRD亦可用來量測樣品結晶顆粒的大小, 依據Debye-Scherrer's

Equation求出平均之二氧化鈦的結晶粒子大小, 其計算公式如下:

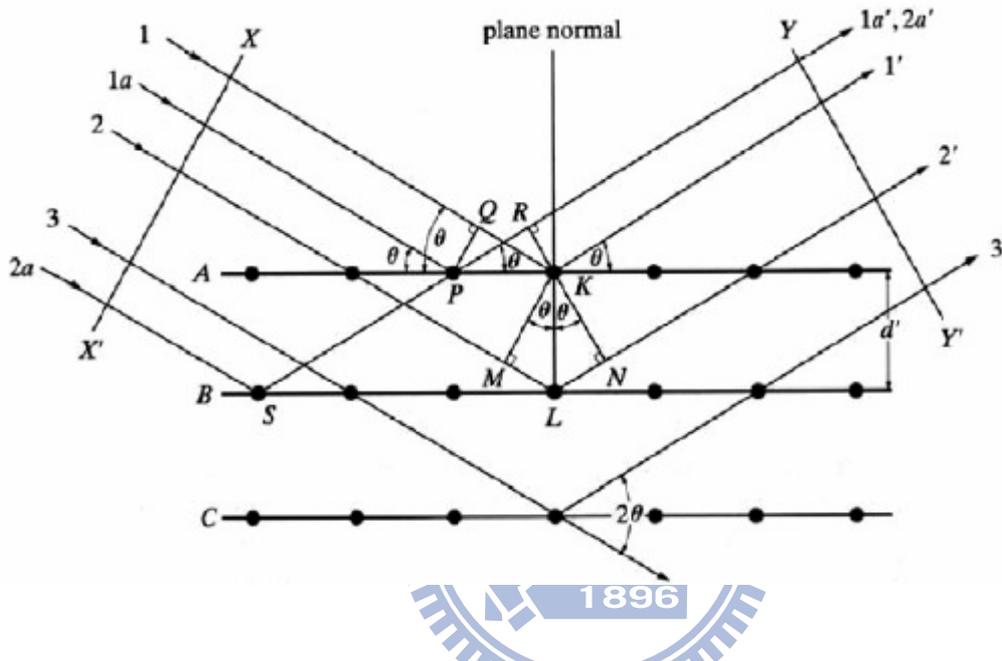
$$D = 0.9\lambda/B \cos\theta$$

其中, D : 晶粒大小

λ : X 光的波長(1.5405 Å)

B : 繞射峰的半高寬

θ : 繞射波峰的布拉格角(Bragg angle)



3-3-2-2 X射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

其原理為一束X光射線打到樣品上，藉由光電效應將某一能階的電子激發出來成為光電子，然後再分析這些光電子的能量，可以獲得關於表面元素組成以及元素的化學環境。當數個原子鍵結成一化合物時，其在化合物中的結合能明顯與純原子時不同，其內核層電子的束縛能也會有不同的變化，即一般的化學位移(Chemical Shift)，分析束縛能的變化，便可獲得材料中的電子結構與化學鍵結的訊息。其所造成的能譜位移可用來區分不同氧化態之元素。偵測深度約為5 nm(除氫元素外皆可偵測)。

3-3-2-3 太陽光模擬器(Solar Simulator AM 1.5)

利用氙燈(Xenon lamp)為燈源，光經凹面鏡聚焦後，透過一連串的透鏡組以模擬出和真實太陽光頻譜相仿的光源，且其入射光的日照強度為 100 mW/cm^2 。在進行太陽能電池之I-V量測時，先以矽太陽能電池作為每次測量校正，而光源是置於電池上方約12公分處，將待測之電池元件置於模擬光源下且將兩電極利用外部線路外接至電位電流控制儀(Keithley 2440)，經由儀器自動化量測後再經電腦軟體讀取(Lab VieW)，即可得到電池元件之操作表現，包含開環電壓、短路電流、填充因子(Fill Factor)、光電轉換效率等數值。

3-3-2-4 高解析度場射掃描電子顯微鏡 (High Resolution Scanning Electron Microscope)

日本 JEOL 製造，型號 JSM-7401F，電子槍為冷陰極電子槍，可放大倍率為萬倍，並附有能量散射分析光譜儀可提供全能譜定性分析原子序 5-92 的元素。

主要利用加熱燈絲所射出的電子束經過電磁透鏡的聚焦後，匯聚成一直徑約 $5\sim 10 \text{ nm}$ 的細小電子射束，而聚集在樣品表面，當高能電子束與物質之間產生相互作用（即電子彈性碰撞與非彈性碰撞之效果）。就產生了各種訊號，這些訊號經由適當的偵測器接收後，經放大器放大，然後送到顯像管上成像，樣品的表面型態會一一的與螢光屏上對應點的亮度對應，

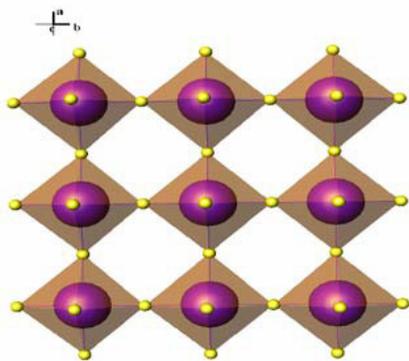
所以可藉由SEM的照片而得知樣品的表面型態。



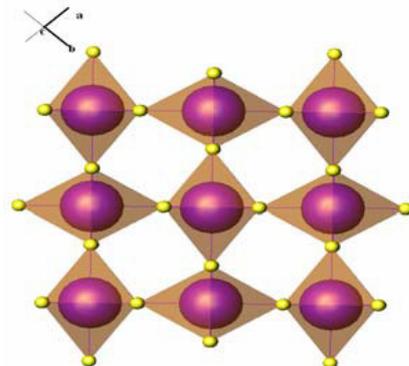
第四章 結果與討論

4-1 XRD 分析

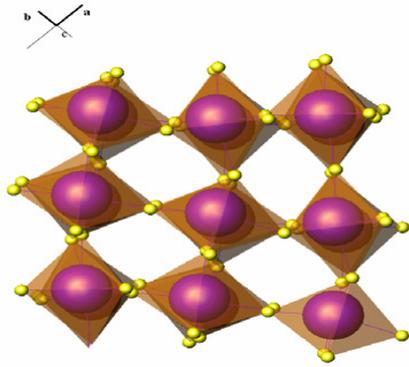
在自然界中，二氧化鈦以銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、及板鈦礦(Brookite)三種結晶礦組態存在。其中以 Anatase、Rutile 兩種組態最常見及廣泛使用。當處於高溫時，Anatase 晶相與 Brookite 晶相會進行相變化轉變為 Rutile 晶相，而以 Rutile 晶相最為穩定，因為在其晶格內有較密的原子堆積。Anatase 晶相的產生較有利於高效能太陽能電池效能製備，因為相較於 Rutile 晶相，Anatase 晶相的二氧化鈦薄膜擁有較大的比表面積，因而有助於較多染料分子的吸附，所以有利於在製造多孔性薄膜時，表現出高光電轉換效率的特性。Anatase 為低溫相具有吸收太陽光的優點，用於光觸媒及太陽能電池；Rutile 晶相金紅石則為高溫穩定相，具有阻絕紫外光之功用。



(a) Anatase
 $a=3.7867$, $b=3.7867$, $c=9.5149$,
space group= $I4_1$



(b) Rutile
 $a=4.6021(4)$, $b=4.6021(4)$, $c=2.9563(4)$
space group= $P4_2/mnm$



(c)Brookite
 $a=9.172(2)$, $b=5.449(2)$, $c=5.138(2)$
 space group=**Pbca**

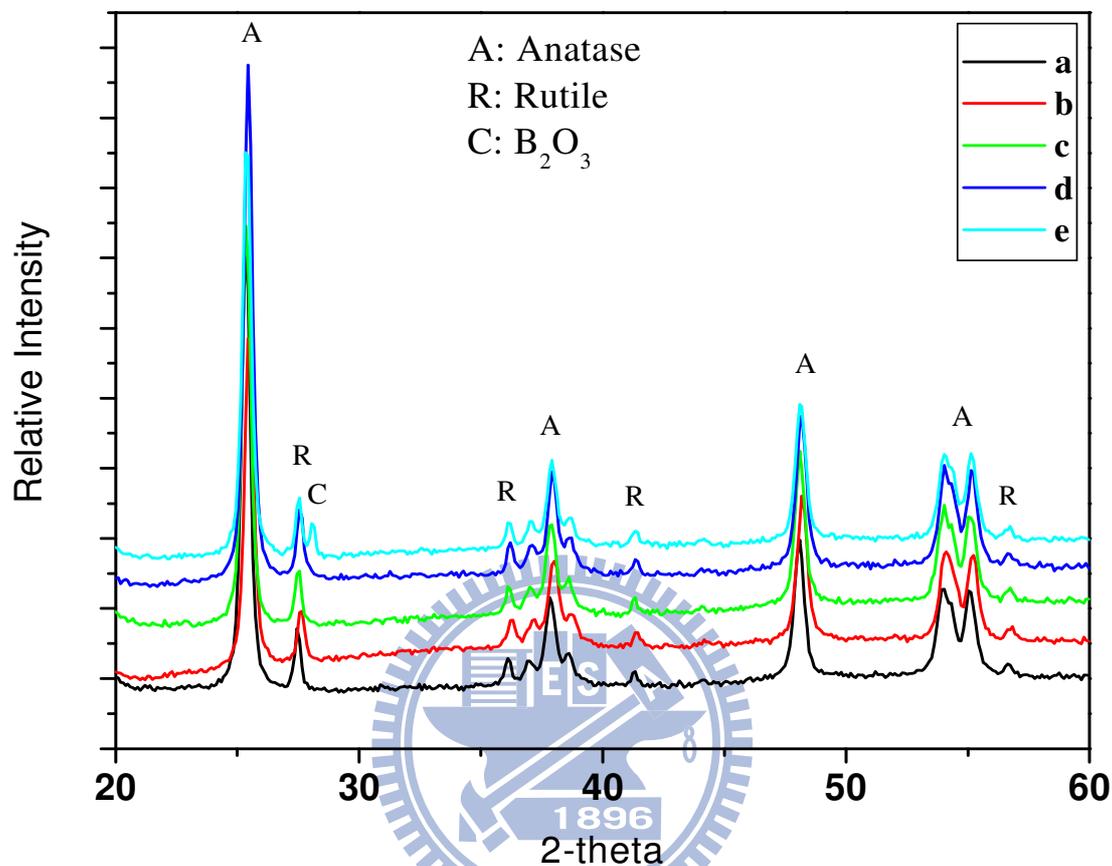
圖(4-1) 二氧化鈦晶體結構圖(a)Anatase (b)Rutile (c)Brookite

4-1-1 市售商業化的二氧化鈦奈米粒子(P25)

圖(4-2)為摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦粉末，其 XRD 粉末繞射圖譜。對照 JCPDS 資料庫，我們可以發現商業化的二氧化鈦奈米粒子(P25)屬於 Anatase 與 Rutile 為 70 %比 30 %之混相的結構。而經過添加硼酸處理後，隨者摻雜硼的比例升高，其晶相仍舊維持不變。但當摻雜的硼原子莫耳濃度達到鈦原子的 15 %時，可以明顯的發現在 $2\Theta=27.8^\circ$ 多了一根繞射峰，對照文獻我們推測它是三氧化二硼的訊號。其生成的原因可能是所摻雜的大量硼離子從二氧化鈦的晶格孔隙中被擠壓出，因此在二氧化鈦奈米粒子結構表面上形成了一層三氧化二硼。

另外再觀察 $2\Theta=25.3^\circ$ 時的半高寬，根據 Scherrer equation 的計算，如表[4-1]所示。我們可以發現隨者摻雜硼的比例上升，半高寬並無明顯的變化，也間接說明了市售二氧化鈦奈米粒子的大小並無受到硼的摻雜程度

所影響。



圖(4-2) 摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦其 XRD 繞射圖譜。

$B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)1、(c)3、(d)10、(e)15。

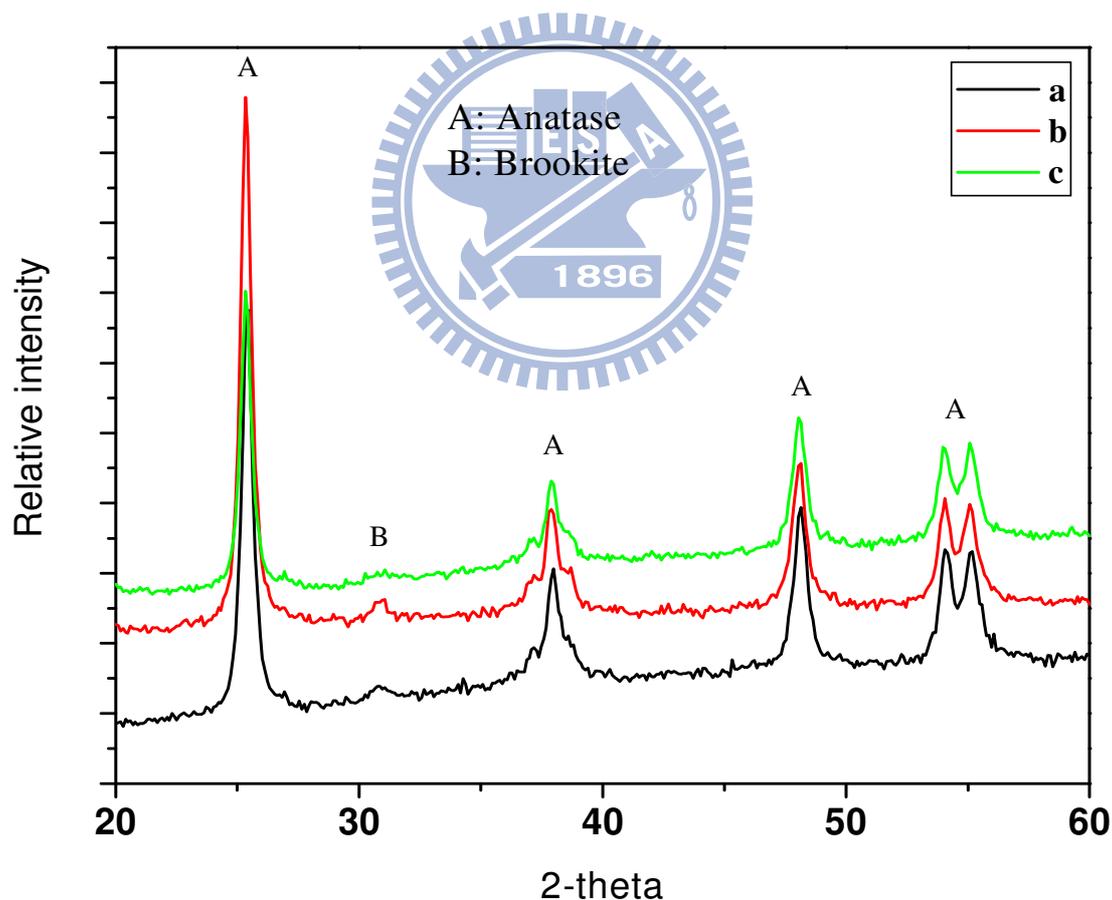
表[4-1]: 摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦(B-P25)其 XRD 圖譜半

高寬整理

$B_{\text{mol}}/Ti_{\text{mol}} (\%)$	0	1	3	10	15
FWHM	0.417	0.439	0.427	0.410	0.423
Crystallite size(nm)	19.5	18.5	19.1	19.9	19.3

4-1-2 採用水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子

下圖(4-3)為摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦，其 XRD 粉末繞射圖譜。對照 JCPDS 資料庫後，發現本實驗水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子主要的晶相為 Anatase 和少部分的 Brookite 相。而隨者摻雜硼的濃度上升，其晶相仍舊維持不變且 Brookite 相的強度並無明顯的變化，表示硼離子並不像氟離子那樣^[80]，可以抑制 Brookite 相的生成或是加速 Brookite 相轉變成 Anatase 相。



圖(4-3) 摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦其 XRD 繞射圖譜。

$B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)5、(c)10。

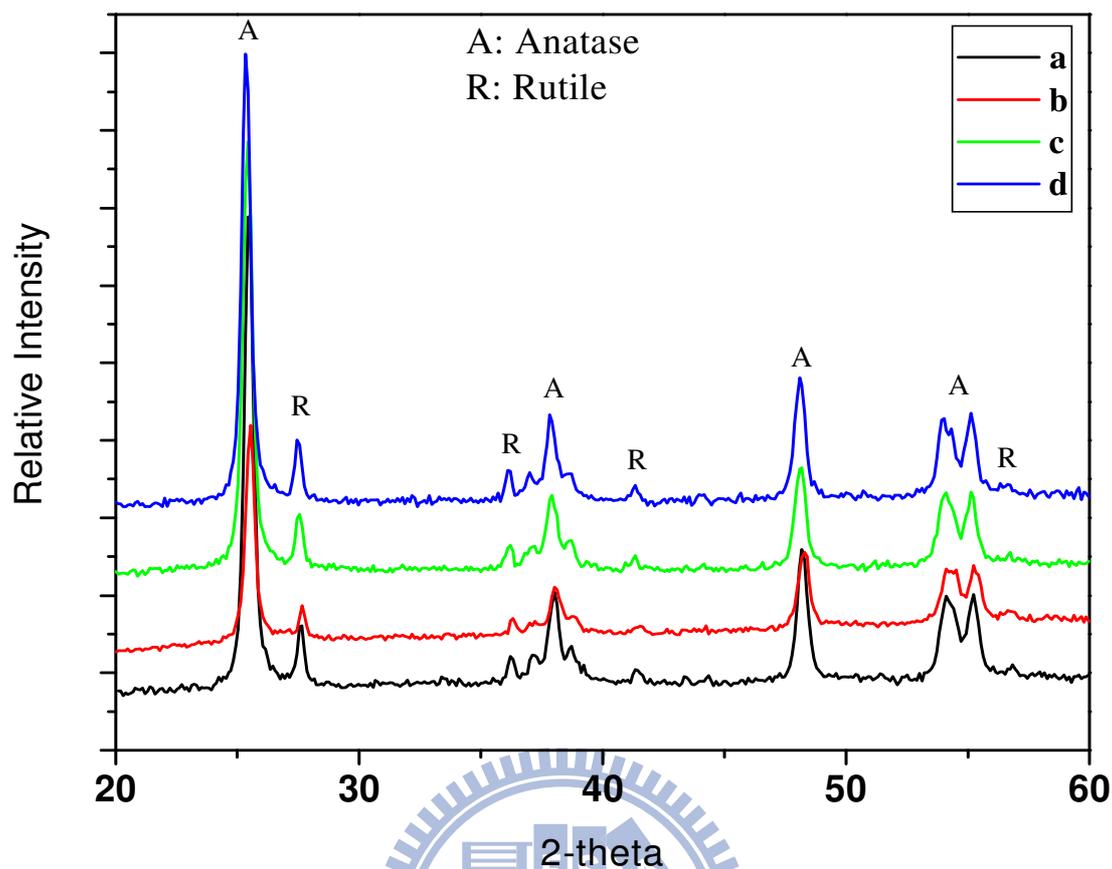
另外再觀察 $2\Theta=25.3^\circ$ 時的半高寬，同樣根據 Scherrer equation 的計算，如表[4-2]所示。我們可以發現隨者摻雜硼的比例上升，半高寬並無明顯的變化，也間接說明了水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子的大小並無受到硼的摻雜程度所影響。

表[4-2]: 摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦 XRD 圖譜半高寬整理

$B_{\text{mol}}/Ti_{\text{mol}}$ (%)	0	5	10
FWHM	0.514	0.513	0.512
Crystallite size(nm)	15.9	15.9	15.9

4-1-3 對照組: 摻雜磷之二氧化鈦奈米粒子(P-P25)

將硼酸替換成亞磷酸，採用市售 P25 所作的摻雜磷之二氧化鈦，其 XRD 繞射圖譜如圖(4-4)所示。隨者磷酸的添加，市售二氧化鈦晶相仍然維持不變，屬於 Anatase 與 Rutile 的混相且其強度也沒有明顯變化，說明了磷離子在此實驗中並無驅使二氧化鈦轉變成 Anatase 或 Rutile 相的能力。另外在比較 $2\Theta=25.3^\circ$ 時的半高寬，根據 Scherrer equation 的計算，結果如表[4-3]所示。隨者摻雜磷的程度上升，推算出的粒子大小都十分接近，因此在選用市售二氧化鈦粉末摻雜硼或磷時，對其粒子大小是無明顯影響的。



圖(4-4) 摻雜不同濃度的磷之市售二氧化鈦其 XRD 繞射圖譜。

$P_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)1、(c)3、(d)10。

表[4-3]: 摻雜不同濃度的磷之市售二氧化鈦(P-P25)其 XRD 圖譜半

高寬整理

$P_{\text{mol}}/Ti_{\text{mol}}(\%)$	0	1	3	10
FWHM	0.417	0.433	0.466	0.427
Crystallite size(nm)	19.5	18.8	17.5	19.1

4-1-4 單位晶格變化(Unit-cell refinement)

此節為一補充之章節，為了能夠更深入研究摻雜硼後對二氧化鈦晶體

結構的影響，我們利用 XRD 圖譜的結果來計算其晶格參數，期望能夠從單位晶格的變化而對硼摻雜有更深入的了解。

下表[4-4]為 Chen^[24]等人利用四異丁醇鈦和硼酸所製備之摻雜硼二氧化鈦的單位晶格參數。可以發現隨者摻雜硼的濃度增加，a-axis 的參數幾乎沒有變化，但 c-axis 的參數則逐漸上升，代表二氧化鈦單位晶格在摻雜硼後有變大的趨勢，且 B³⁺離子(0.023nm)比 Ti⁴⁺離子(0.064nm)小很多，一般來說 B³⁺離子不太可能置換 Ti⁴⁺離子的位置，因此作者推測摻雜到二氧化鈦中的硼離子大多是位在二氧化鈦晶格空隙中，造成單位晶格體積變大；而當摻雜濃度到達 20% 硼時，單位晶格中 c-axis 的參數卻大幅度下降，作者推斷主要是由於一部分的硼離子被擠到表面形成三氧化二硼層，抑制了二氧化鈦晶體的成長所造成。



表[4-4] Chen 實驗組摻雜硼之二氧化鈦晶格參數，R_B 為摻雜濃度

$$[B_{\text{atomic}}/Ti_{\text{atomoc}}](\%)^{[24]}$$

R _B	0	1	3	5	10	20
a	3.7995	3.7918	3.7934	3.7904	3.7910	3.7951
c	9.5958	9.6082	9.6263	9.6946	9.7220	9.4958

而表[4-5]則為本實驗組利用水熱法自行合成摻雜硼之二氧化鈦的單位晶格參數。可以看到隨者摻雜硼的程度上升，a-axis 的參數幾乎不變，但

c-axis 的參數則有一上升趨勢，表示單位晶格體積逐漸變大，此結果與 Chen 實驗組十分類似，因此推斷在水熱法下合成摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子，摻雜的硼離子進入二氧化鈦晶隔空隙中，造成單位晶格體積變大。

表[4-5] 水熱法合成摻雜硼之二氧化鈦晶格參數

$B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$	0	5	10
a	3.775(7)	3.779(7)	3.778(4)
c	9.466(2)	9.474(3)	9.482(2)

表[4-6]則為本實驗中摻雜硼之市售二氧化鈦(P25)anatase 相單位晶格參數。當硼的濃度增加，a-axis 的參數維持一定，但 c-axis 的參數卻有一下降趨勢，代表單位晶格體積逐漸變小。推測可能是由於市售的二氧化鈦本身已經是奈米粒子，而摻雜的硼離子大多是吸附在二氧化鈦晶格表面，只有少部分可以進入其晶格孔隙中，因此樣品在經過研磨煅燒後，使得原本的二氧化鈦晶格受到擠壓而變小，當摻雜濃度為 15% 硼時，在二氧化鈦表面形成三氧化二硼層，對其晶格擠壓尤其明顯。

表[4-6] 摻雜硼之市售二氧化鈦晶格參數

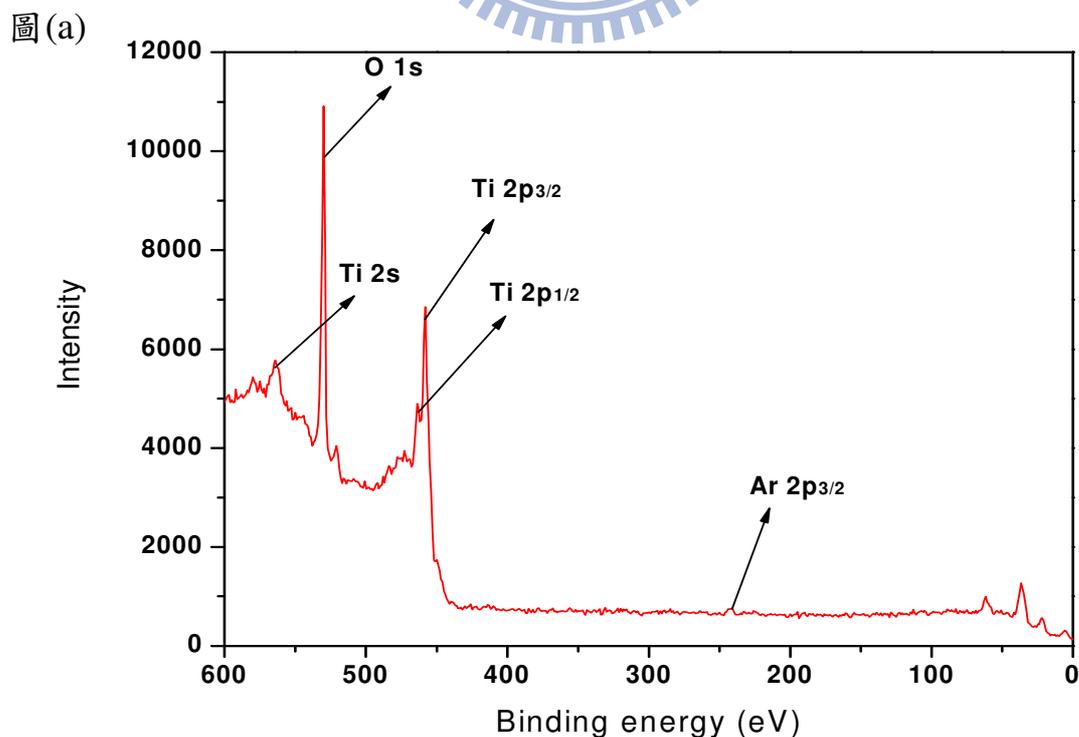
$B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$	0	5	10	15
a	3.779(6)	3.774(3)	3.773(9)	3.773(4)
c	9.492(1)	9.481(1)	9.473(2)	9.423(1)

4-2 XPS 分析

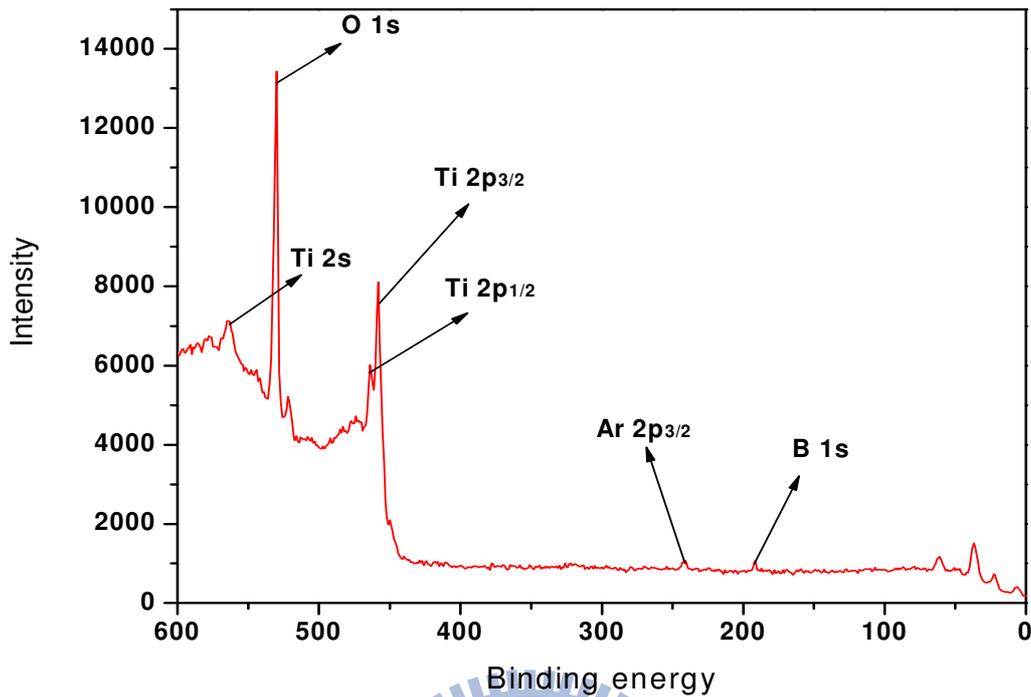
利用XPS可判定材料表面元素成分之外，亦能夠由表面的束縛能所造成的化學位移來判定化合物中是否有官能基或是其他的鍵結情況產生。以下我們將分成二氧化鈦的來源及低解析度和高解析度的XPS能譜來分開討論。

4-2-1 市售的二氧化鈦奈米粒子(P25)

在圖(4-5)中，我們比較商業化二氧化鈦奈米粒子(P25)及其摻雜了 10 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)硼的情況下，低解析度 XPS 能譜的差異。由圖(4-5a)顯示的 Ti 2s、Ti 2p_{3/2}、Ti 2p_{1/2}、O 1s 尖峰；對比圖(4-5b)中顯示的 Ti 2s、Ti 2p_{3/2}、Ti 2p_{1/2}、O 1s、B 1s 尖峰，其各尖峰束縛能位置如表[4-7]所示。有添加硼酸的樣品明顯多了 B 1s 的訊號。



圖(b)



圖(4-5) 市售之二氧化鈦奈米粒子低解析度 XPS 能譜。

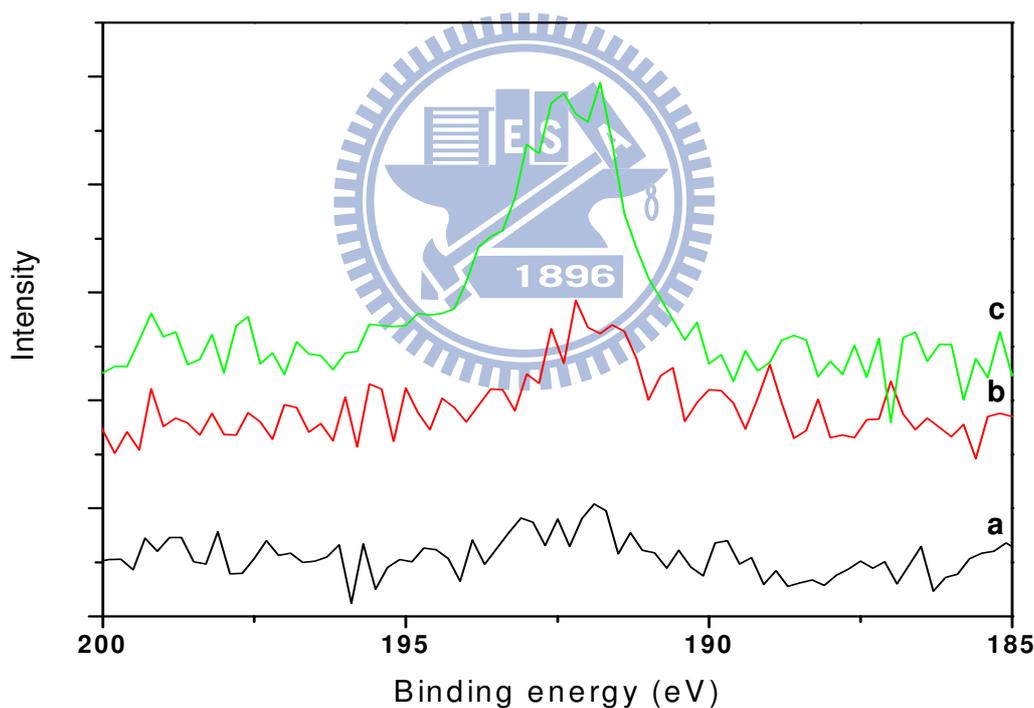
$B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)10。

表[4-7]:P25 ESCA 尖峰束縛能 (eV)

樣品	Ti 2s	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	O 1s	B 1s
P25	564.0	458.6	464.3	530.1	none
P25/10%B	564.0	458.6	464.3	530.4	192.0

而圖(4-6)則是比較二氧化鈦奈米粒子(P25)摻雜不同濃度的硼之高解析度 XPS 能譜中 B 1s 的尖峰變化。可明顯發現有添加硼酸的樣品，均有 B 1s 的訊號出現。而濃度為 3 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)的樣品其 B 1s 的尖峰束縛能為 191.8 eV，10 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)的樣品則出現在 192.2 eV 且其尖峰面積與訊號更大，

至於沒有摻雜硼的二氧化鈦樣品則無上述的尖峰出現。對比參考文獻中，B 1s 的尖峰束縛能在三氧化二硼(B_2O_3)或是硼酸(H_3BO_3)中均為 193.0 eV(B-O 鍵結)；而在二硼化鈦(TiB_2)中的 B 1s 尖峰束縛能出現在 187.5 eV(B-Ti 鍵結)。可推測我們觀察到的這個 B 1s 的訊號是來自於 B-O-Ti 的鍵結，當中的硼離子與二氧化鈦有一定程度的交互作用且摻雜的硼離子周圍之化學環境應該是類似於三氧化二硼。當摻雜更多的硼時，其 B 1s 尖峰束縛能的位置可能會往高能處偏移。

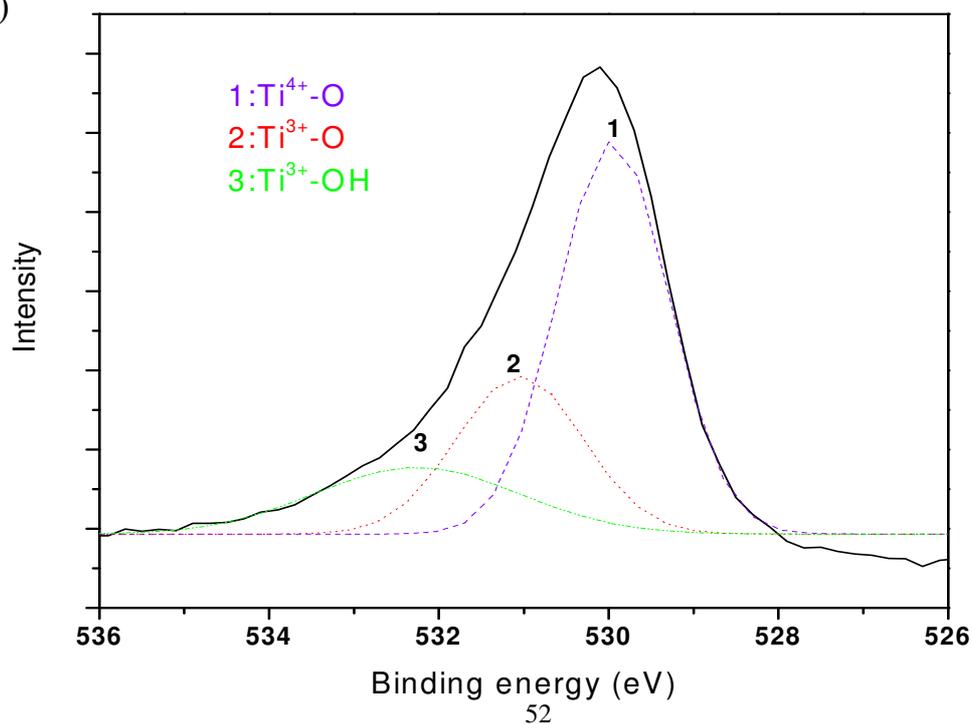


圖(4-6) 高解析度 B 1s 的 XPS 能譜。 $B_{mole}/Ti_{mole}(\%)$ 分別為(a)0、(b)3、(c)10。

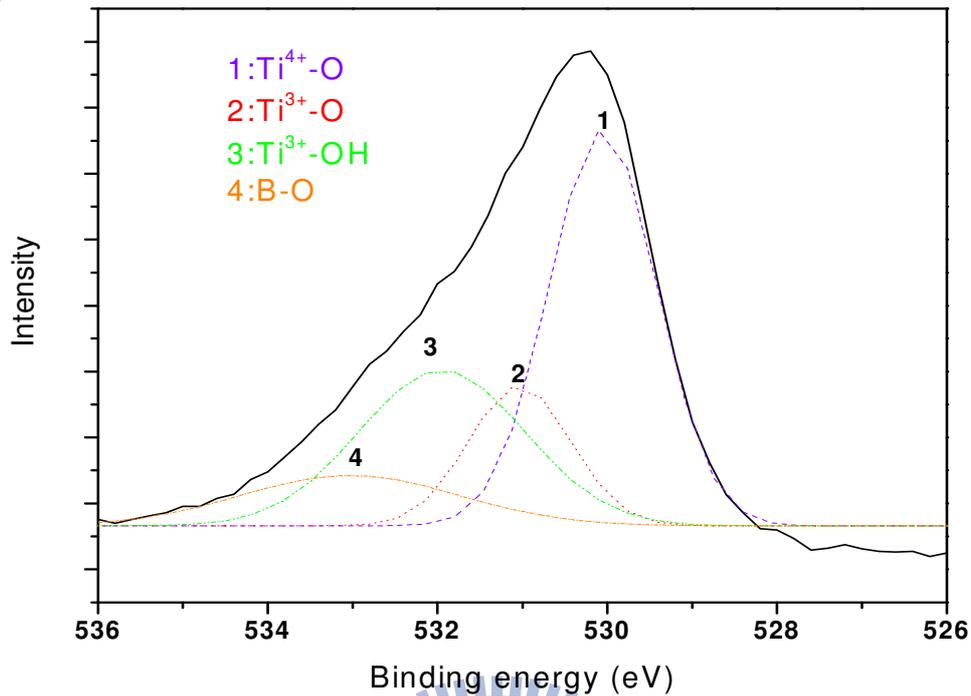
圖(4-7)則是二氧化鈦奈米粒子及其摻雜了10% (B_{mole}/Ti_{mole})硼之高解析度XPS能譜中O 1s的尖峰變化。根據Sastry^[88]與Guangming^[89]研究指出，當

二氧化鈦表面的鈦原子與氧鍵結時，若所形成的鍵結為 $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ ，其位於O 1s 區域的束縛能為530.1 eV； $\text{Ti}^{3+}\text{-O}$ 其位於O 1s 區域的束縛能為531.1eV。此外，OH官能基也會發生化學吸附於配位不完全的鈦原子上的情況，如： Ti^{3+} ；因而在二氧化鈦表面形成 $\text{Ti}^{3+}\text{-OH}$ ，其在於O1s 區域有更高的束縛能為532.3eV。在圖(4-7a)中可以發現沒有摻雜硼的二氧化鈦奈米粒子，其O 1s 區域僅出現一較為明顯的尖峰，但其中包含了三種不同的鍵結情況，分別為 $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ 、 $\text{Ti}^{3+}\text{-O}$ 、 $\text{Ti}^{3+}\text{-OH}$ 。而圖(4-7b)則為摻雜硼後的二氧化鈦奈米粒子，其O 1s區域也僅出現了一較為明顯尖峰，然而卻包含了四種不同的鍵結情況，分別為 $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ 、 $\text{Ti}^{3+}\text{-O}$ 、 $\text{Ti}^{3+}\text{-OH}$ 、B-O。在進一步分析比較可以發現，在未摻雜硼的二氧化鈦樣品中， Ti^{4+} 與 Ti^{3+} 的含量比大約是1比0.78；而在摻雜了10%($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)硼的樣品中， Ti^{4+} 與 Ti^{3+} 的含量比大約是1比0.94。

圖(a)



圖(b)



圖(4-7) 高解析度 O 1s 的 XPS 能譜。 $B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)10。

4-2-2 水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子

接者我們改變二氧化鈦的來源，改用水熱法合成摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子，以下為其 XPS 的研究分析。圖(4-8)為水熱法自行合成之二氧化鈦奈米粒子及其摻雜了 10 % ($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$) 硼的情況下，低解析度 XPS 能譜的變化。在圖(4-8a)中顯示了 Ti 2s、Ti 2p_{3/2}、Ti 2p_{1/2}、O 1s 尖峰；而在圖(4-8b)中則出現了 Ti 2s、Ti 2p_{3/2}、Ti 2p_{1/2}、O 1s 與 B 1s 尖峰，其各尖峰束縛能位置如表[4-8]所示，與市售商業化的二氧化鈦樣品相比較，兩者的低解析度 XPS 能譜十分一致。

圖 (a)

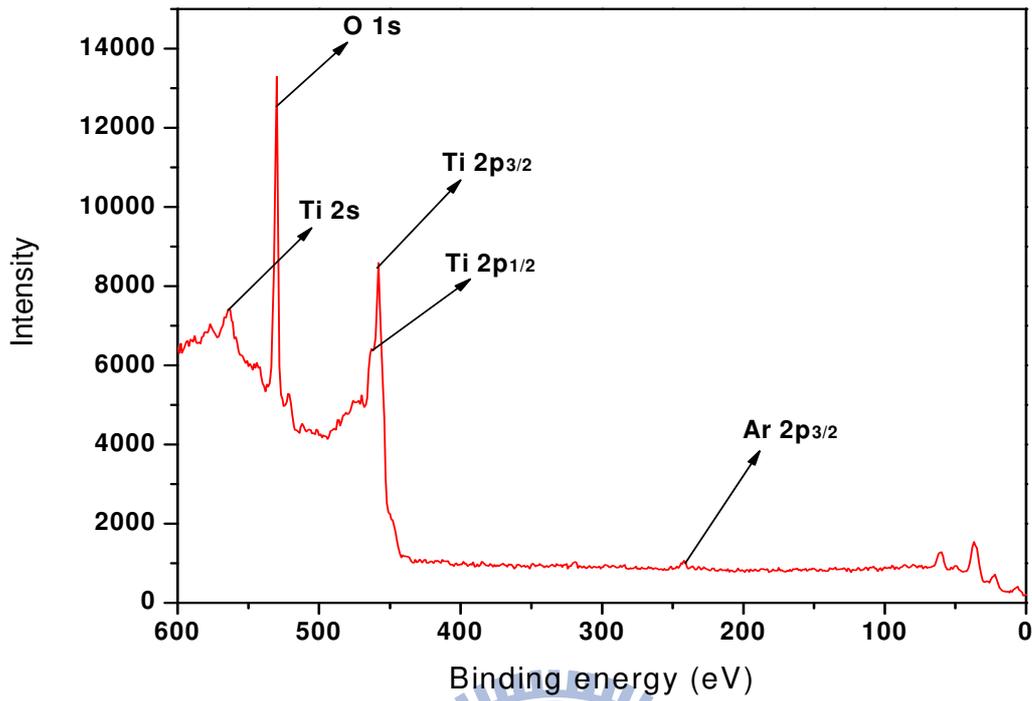
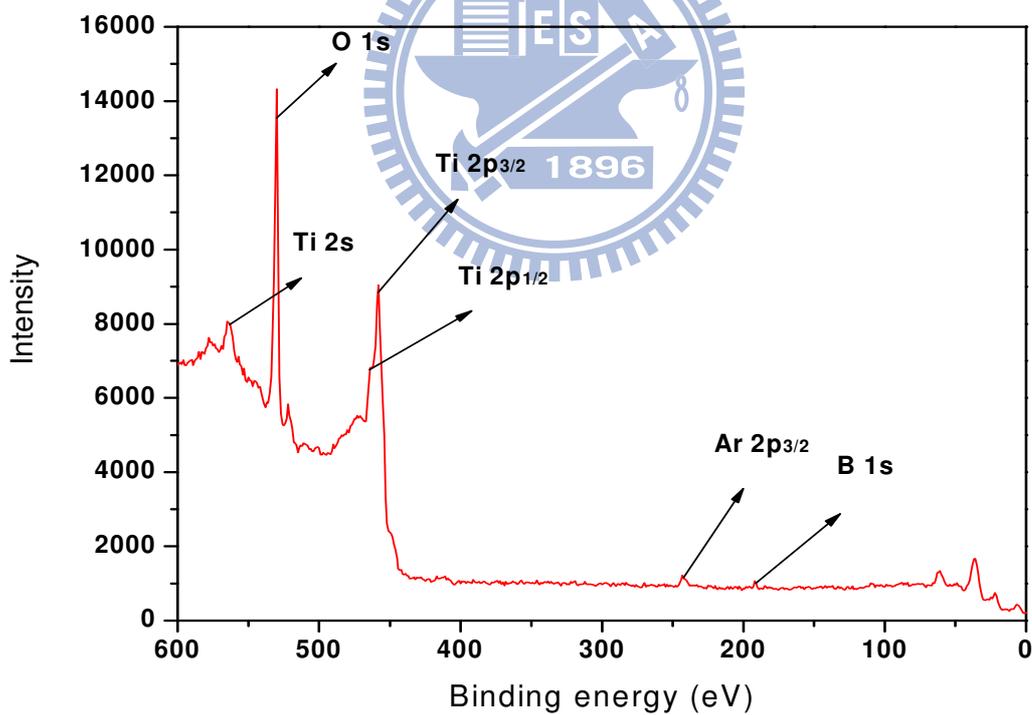


圖 (b)

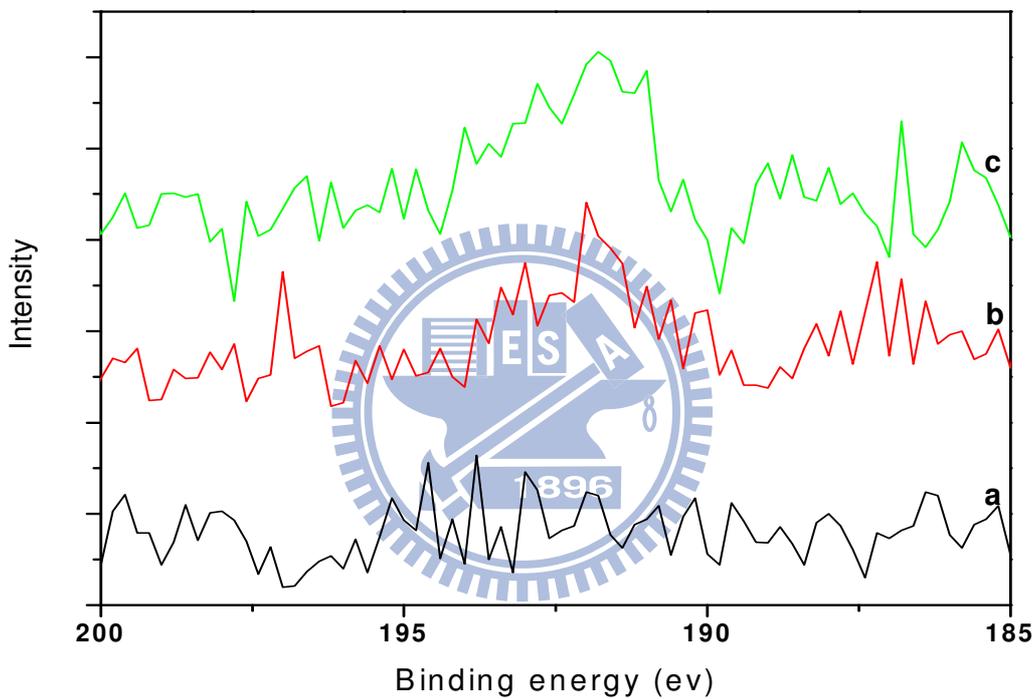


圖(4-8) 水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子低解析度 XPS 能譜。

$B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)10。

表[4-8]:水熱法合成之 TiO₂ ESCA 尖峰束縛能 (eV)

樣品	Ti 2s	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	O 1s	B 1s
TiO ₂	563.5	458.6	464.2	530.3	none
TiO ₂ /10%B	564.0	458.6	464.1	530.5	192.0



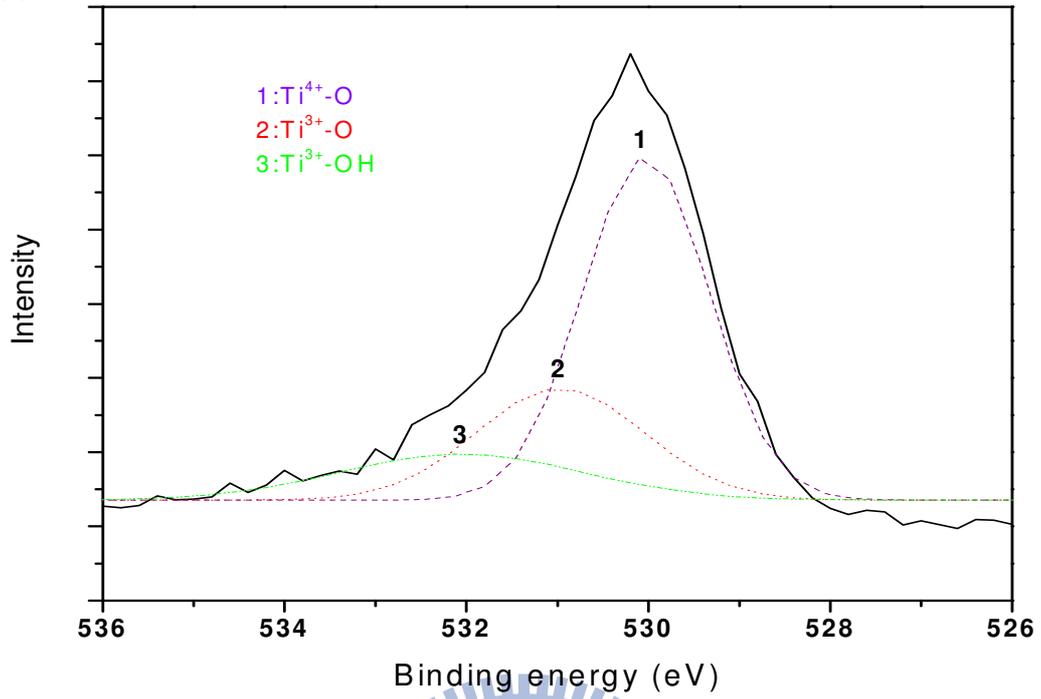
圖(4-9) 高解析度 B 1s 的 XPS 能譜。B_{mole}/Ti_{mole}(%)分別為(a)0、(b)5、(c)10。

而圖(4-9)則是比較水熱法合成二氧化鈦奈米粒子摻雜不同濃度的硼之高解析度 XPS 能譜中 B 1s 的尖峰變化。可明顯發現有添加硼酸的樣品，均有 B 1s 的訊號出現。而濃度為 5%(B_{mole}/Ti_{mole})的樣品其 B 1s 的尖峰束縛能為 191.9 eV，10%(B_{mole}/Ti_{mole})的樣品則出現在 192.1 eV 且其尖峰面積與訊號更大，至於沒有摻雜硼的二氧化鈦樣品則無上述的尖峰出現。參考文獻

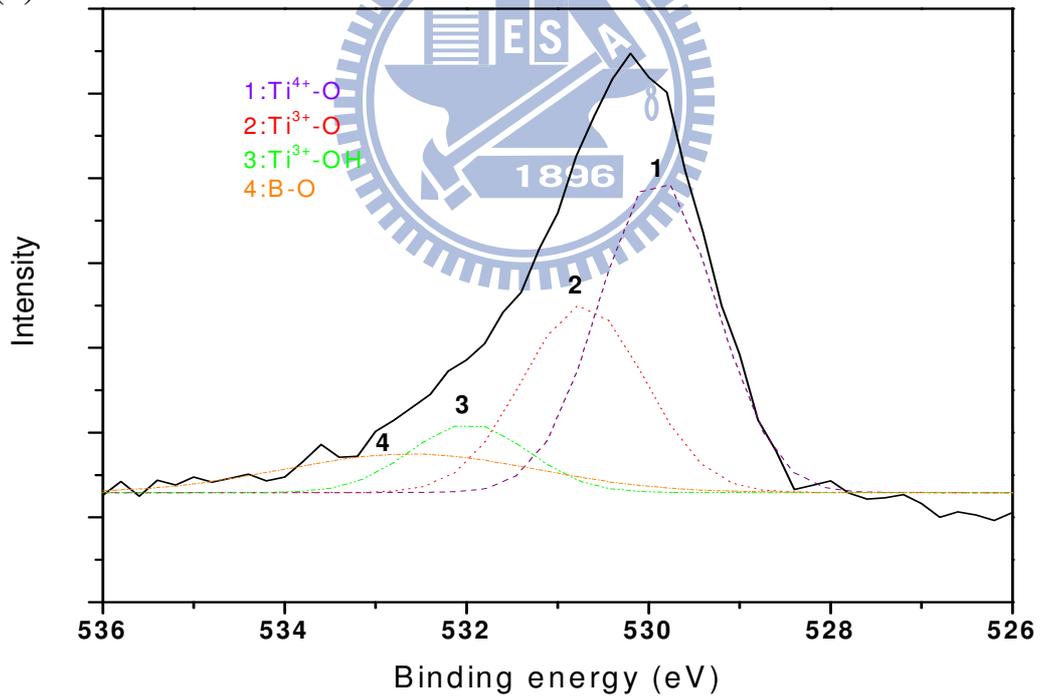
並與市售商業化的二氧化鈦樣品 XPS 能譜相比較，可推測我們觀察到的這個 B 1s 的訊號是來自於 B-O-Ti 的鍵結，但在同樣的解析度下其訊號強度明顯比市售二氧化鈦的樣品弱，推測是由於水熱法讓硼離子與二氧化鈦粒子間維持在一同相的環境下，而有較佳的均勻混合，造成硼離子摻雜進二氧化鈦晶格內的機會提高，造成表面上硼離子濃度較為稀少，因此其訊號強度不佳。但與硼酸的 B 1s(193.0 eV, B-O 鍵結)訊號相比仍然可看出有一 binding energy 的偏移，表示摻雜的硼離子與二氧化鈦有一定程度的交互作用且其周圍之化學環境應該是類似於三氧化二硼。當摻雜更多的硼時，其 B 1s 尖峰束縛能的位置可能會往高能處偏移。

圖(4-10)則是水熱法合成二氧化鈦奈米粒子及其摻10%($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)硼之高解析度XPS能譜中O 1s的尖峰變化。一樣對其在O 1s區域的明顯尖峰作分峰後，在圖(4-10a)中可以發現沒有摻雜硼的二氧化鈦奈米粒子，其O 1s尖峰其中包含了三種不同的鍵結情況，分別為 $Ti^{4+}-O$ 、 $Ti^{3+}-O$ 、 $Ti^{3+}-OH$ 。而圖(4-10b)則為摻雜硼後的二氧化鈦奈米粒子，其O 1s尖峰卻包含了四種不同的鍵結情況，分別為 $Ti^{4+}-O$ 、 $Ti^{3+}-O$ 、 $Ti^{3+}-OH$ 、B-O。在進一步分析比較可以發現，在未摻雜硼的二氧化鈦樣品中， Ti^{4+} 與 Ti^{3+} 的含量比大約是1比0.68；而在摻雜了10%($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)硼的樣品中， Ti^{4+} 與 Ti^{3+} 的含量比大約是1比0.84。

圖(a)



圖(b)



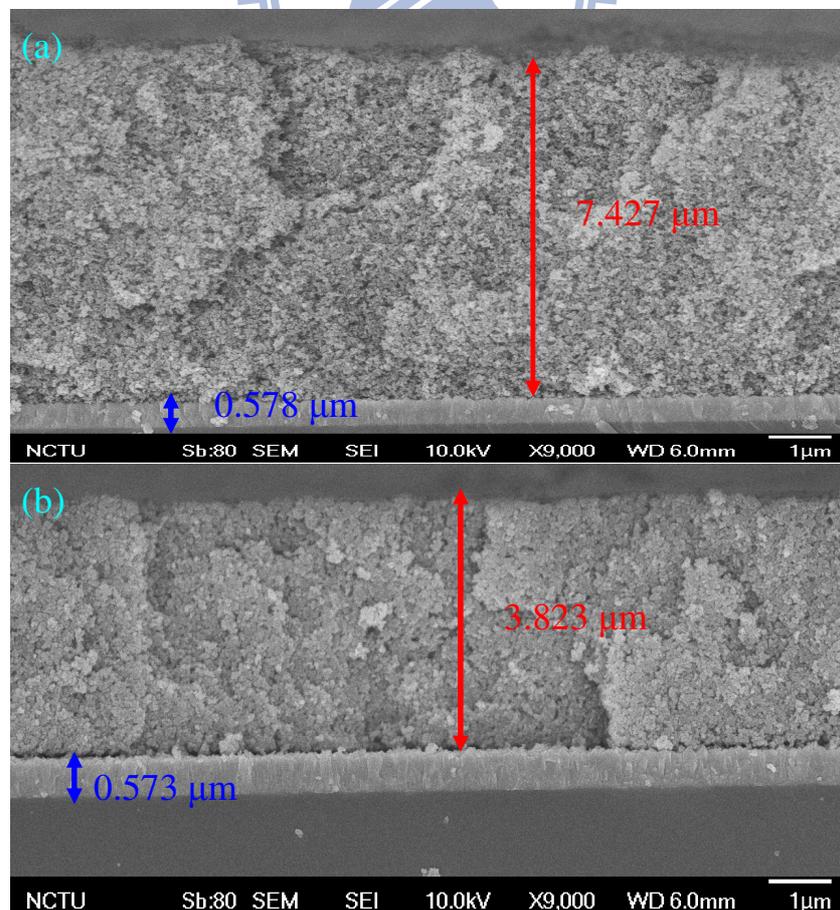
圖(4-10) 高解析度 O 1s 的 XPS 能譜。B_{mole}/Ti_{mole}(%)分別為(a)0、(b)10。

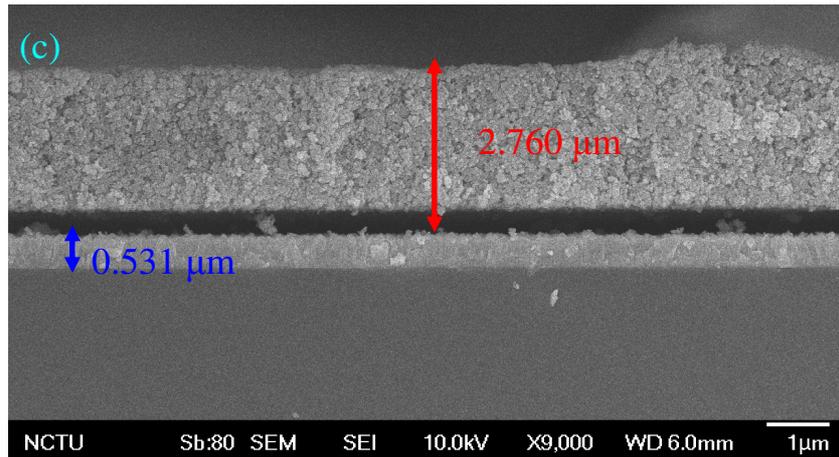
4-3 SEM 分析

4-3-1 市售商業化的二氧化鈦奈米粒子(P25)

使用摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦粉末，將其塗佈在 FTO 上所形成的二氧化鈦薄膜，利用鑽石刀取其新斷面並用掃描式電子顯微鏡觀察膜厚和粒子大小。

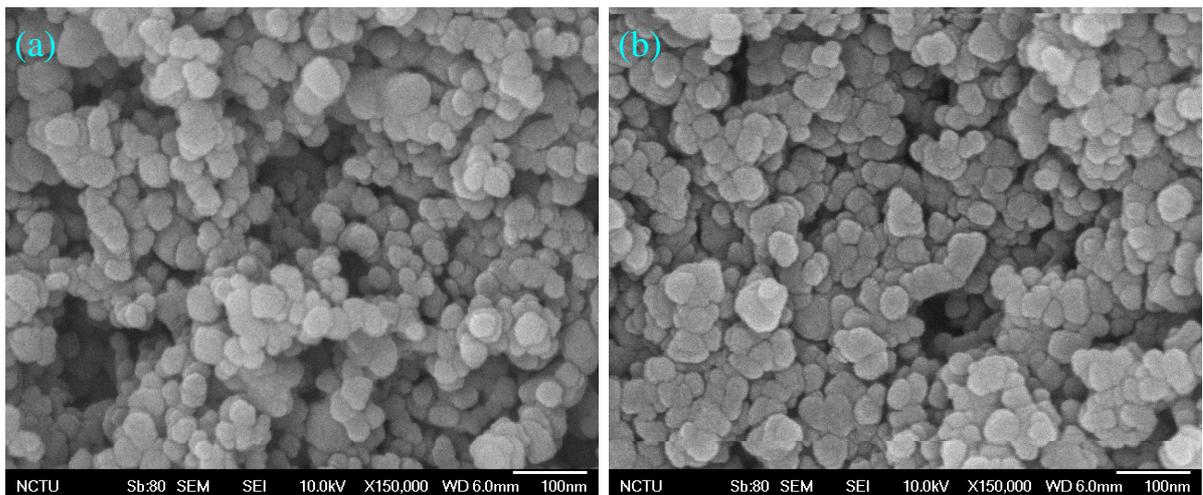
下圖(4-11)為摻雜不同程度的硼之二氧化鈦電極截面 SEM 圖。薄膜厚度主要受到二氧化鈦凝膠的濃稠度和所添加的聚合物種類所影響。在同樣的凝膠配置條件下，僅改變硼的摻雜程度，發現隨者硼的濃度上升，凝膠的濃稠度卻有漸漸下降的趨勢，進而造成薄膜厚度逐漸變小。

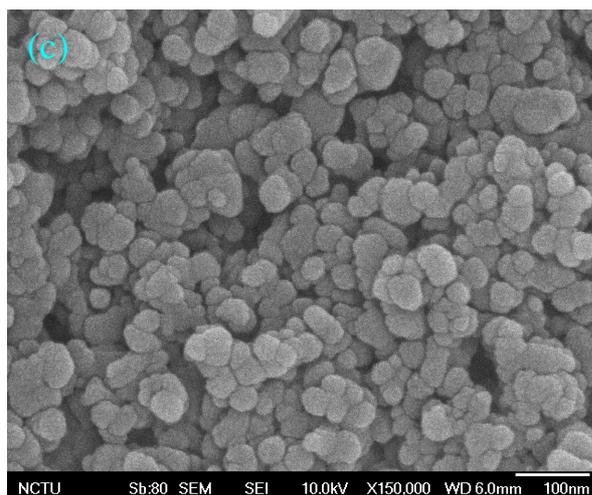




圖(4-11) 摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦斷面 SEM 圖。 $B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)3、(c)10，放大倍率 x9000。

但二氧化鈦粒子大小均保持在 30-35 nm 間，隨者硼摻雜程度的上升，並無明顯改變。此趨勢和 XRD 的半高寬預測結果一致，但與市售所標榜的 20 nm 或是 Scherrer equation 計算的結果有些出入，推測是二氧化鈦粉末會微溶於溶劑中，且其本身顆粒有聚集的現象所造成，如圖(4-12)所示。

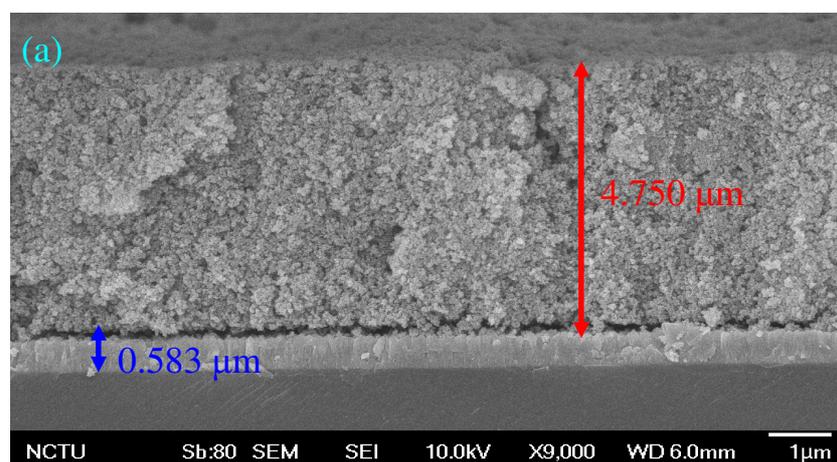


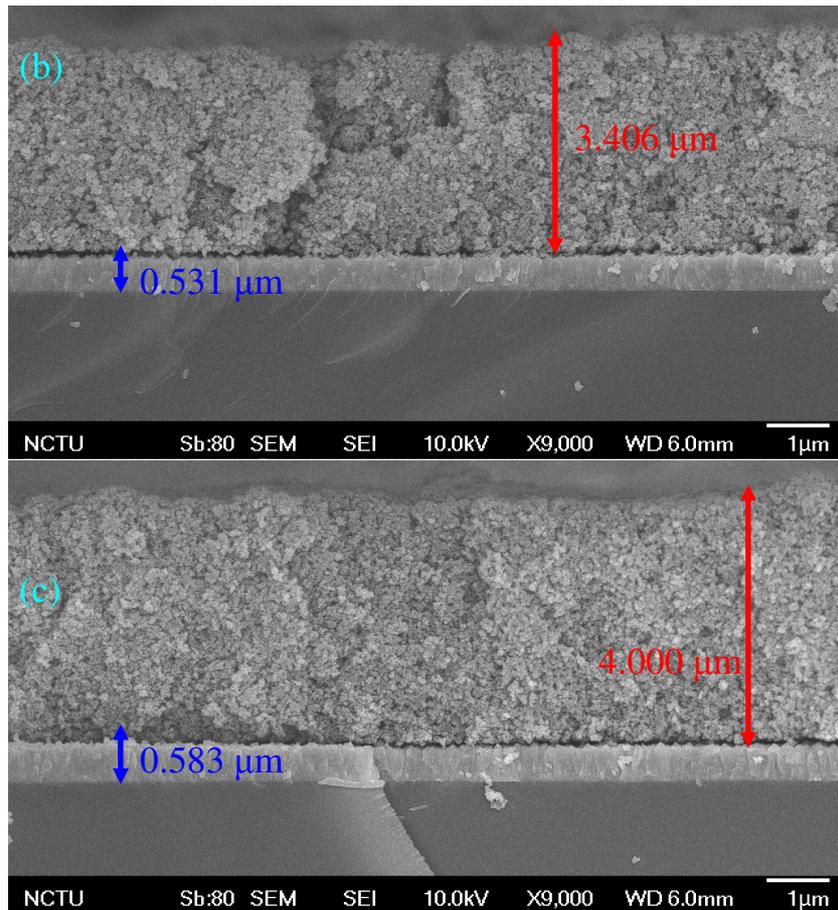


圖(4-12) 摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦 SEM 圖。 $B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)3、(c)10，放大倍率 x150K。

4-3-2 水熱法合成之二氧化鈦奈米粒子

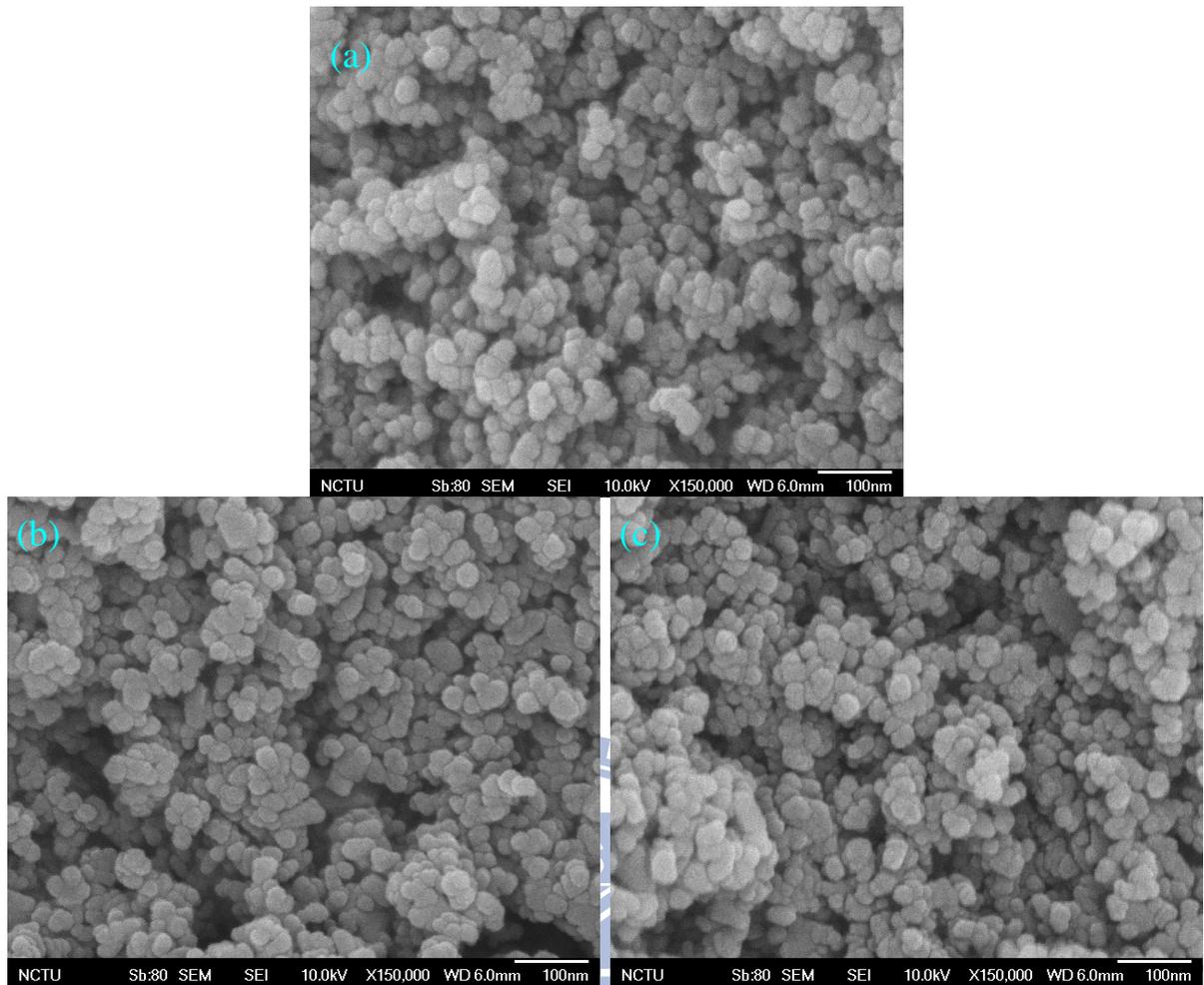
接者採用水熱法合成摻雜硼之二氧化鈦奈米粒子，一樣將其塗佈在 FTO 玻璃上，用鑽石刀取其新斷面並用 SEM 觀察之。圖(4-13)為二氧化鈦電極截面 SEM 圖。發現隨者摻雜硼的濃度增加，膜厚並無明顯改變，平均都在 3.5~4.5 μm 間，推斷是由於水熱法合成之二氧化鈦凝膠在相同的濃縮比例下，僅改變硼的濃度對其濃稠度並無造成變化，使得膜厚十分接近。





圖(4-13) 摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦斷面 SEM 圖。 $B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$ (%)分別為(a)0、(b)3、(c)10，放大倍率 x9000。

而從圖(4-14)可以發現水熱法合成二氧化鈦粒子大小平均在 25-30 nm 間，並無隨者摻雜硼的濃度上升而改變。且與市售二氧化鈦樣品相比下，其表面顆粒顆粒分明。總的來說水熱法合成之粒子大小變化趨勢和 XRD 半高寬推算結果一致，但與 Scherrer equation 估算出的大小有些出入，推測也是由於本身粒子有少部分聚集的現象所造成。



圖(4-14) 摻雜不同濃度的硼之水熱法合成二氧化鈦 SEM 圖。 $B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$

分別為(a)0、(b)3、(c)10，放大倍率 x150K。

4-4 AM1.5 分析

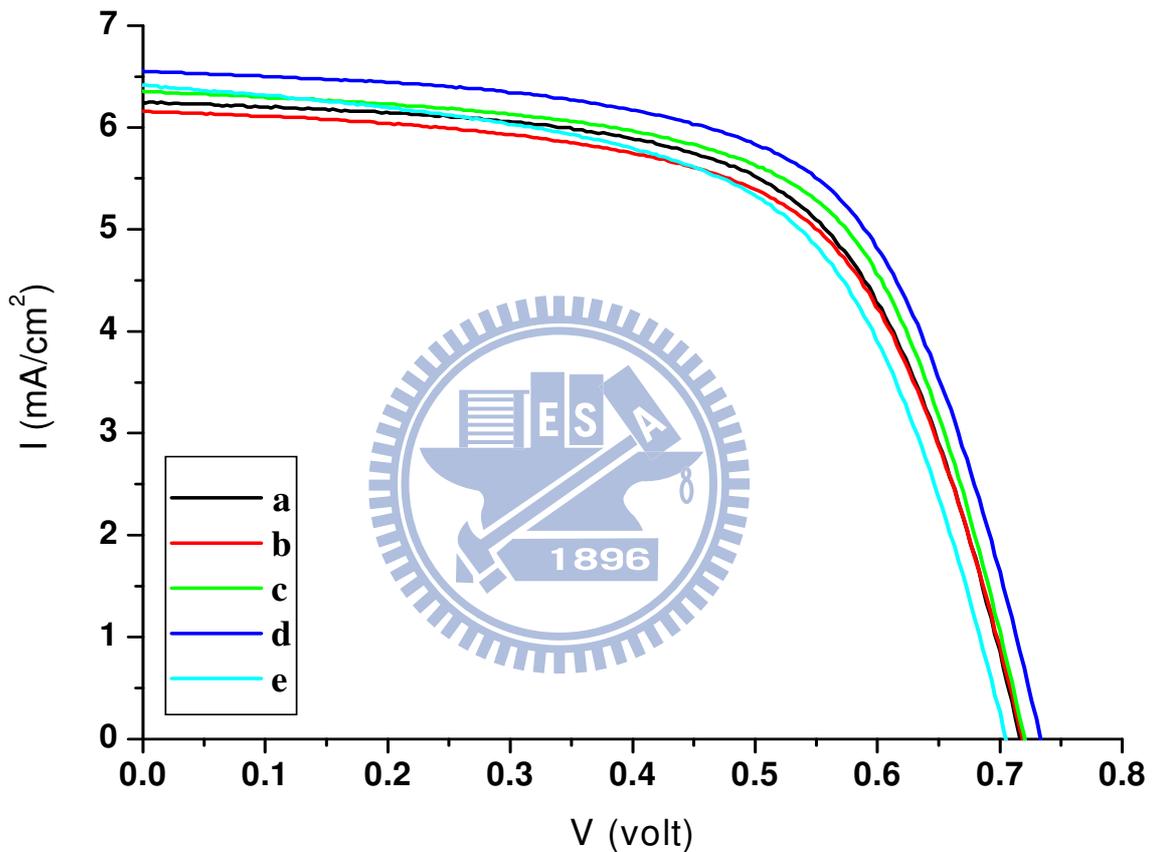
根據前述兩種二氧化鈦的來源，分別摻雜不同程度的硼，以及選用市售二氧化鈦(P25)摻雜磷作為對照組，所製備的二氧化鈦薄膜電極材料。對於它們和染料(N3)吸附後的光電轉換效率測量，觀察其對於染料敏化太陽能電池的影響，發現摻雜硼和磷兩者在轉換效率上完全展現出不同的趨勢。

4-4-1 摻雜硼之市售商業化的二氧化鈦奈米粒子(B-P25)

圖(4-15)為摻雜不同濃度的硼之市售二氧化鈦粉末，所製備組裝成的電池元件，吸附染料後其 I-V 特性曲線。可以發現隨者摻雜硼的濃度增加，其短路電流呈現一緩慢上升，但開路電壓則是在摻雜濃度為 10 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)時才有一較為明顯上升；但由於二氧化鈦層的粒子大小與其結晶相在摻雜前後並無明顯改變且膜厚是漸漸變薄，導致吸附的染料分子變少，因此推斷使光電轉換效率提升的主要原因是硼離子的存在造成一 charge-compensating substitution 效應，使得原本不穩定的 Ti^{3+} 離子變的安定，進而抑制了電子在二氧化鈦層的再結合作用，這個推測也與 XPS 的結果互相驗證。但隨者硼離子的濃度增加到 15 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)後，在表面形成了一層三氧化二硼，阻隔了電子的傳遞，使得轉換效率比未摻雜前更低。而當摻雜硼濃度為 10 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)時，轉換效率有一最高值，其詳細光伏參數如表 [4-9] 所示。

表[4-9]:B-P25/N3 dye 其光伏參數列表

$B_{\text{mol}}/Ti_{\text{mol}}$ (%)	0	1	3	10	15
J_{sc} (mA/cm ²)	6.24	6.16	6.35	6.58	6.25
V_{oc} (volt)	0.716	0.716	0.720	0.733	0.706
η (%)	2.81	2.76	2.91	3.05	2.63



圖(4-15) 摻雜不同濃度的硼之製備二氧化鈦薄膜吸附 N3 後其 I-V 曲線圖。

$B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$ (%)分別為(a)0、(b)1、(c)3、(d)10、(e)15。

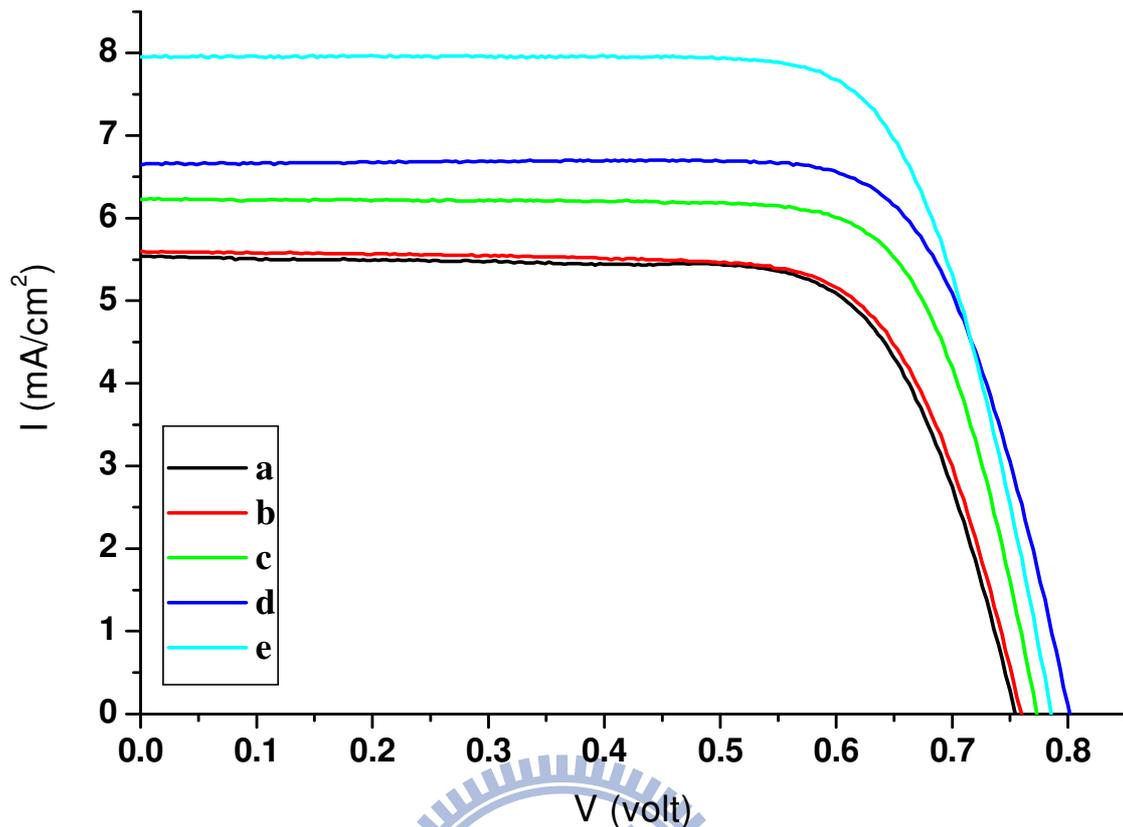
4-4-2 摻雜硼之水熱法合成二氧化鈦奈米粒子

接者將水熱法合成之摻雜硼的二氧化鈦電極薄膜，所組裝成的電池元件，一樣吸附染料後測量其 I-V 特性曲線，如圖(4-16)所示。隨者摻雜硼的

程度增加，其短路電流也隨之明顯上升，且開路電壓也逐漸增強，整體而言光電轉換效率有提高的趨勢；當摻雜硼濃度為 10 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)時，其效率相較於無摻雜硼之水熱法合成二氧化鈦而言，約提高了 1.5 倍。而從市售 P25 的實驗結果來看，只要摻雜硼的濃度增加到 15 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)以上，便會在表面生成三氧化二硼層，因此本實驗組在水熱法合成摻雜硼之二氧化鈦上，摻雜濃度最高只到 10 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)。由於此法合成之二氧化鈦層的粒子大小與膜厚甚至是其結晶相並無隨者摻雜硼的多寡而有明顯變化，因此推測使光電轉換效率上升的原因同樣為摻雜在二氧化鈦中的硼離子，引發一 charge-compensating substitution 的效應，進而安定原本不穩定的 Ti^{3+} 離子，而 Ti^{3+} 離子本身有 trap 光電子的特性，降低了二氧化鈦層的再結合作用(Recombination)，增加光電流的傳遞。詳細的光伏參數在下表[4-10]。

表[4-10]: B-hydrothermal TiO_2/N_3 其光伏參數列表

$B_{\text{mol}}/Ti_{\text{mol}}$ (%)	0	1	3	5	10
J_{sc} (mA/cm ²)	5.54	5.60	6.23	6.65	7.95
V_{oc} (volt)	0.753	0.756	0.773	0.800	0.783
η (%)	3.05	3.10	3.65	4.01	4.65



圖(4-16) 摻雜不同濃度的硼之水熱製備二氧化鈦薄膜吸附 N3 後其 I-V 曲線圖。 $B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為(a)0、(b)1、(c)3、(d)5、(e)10。

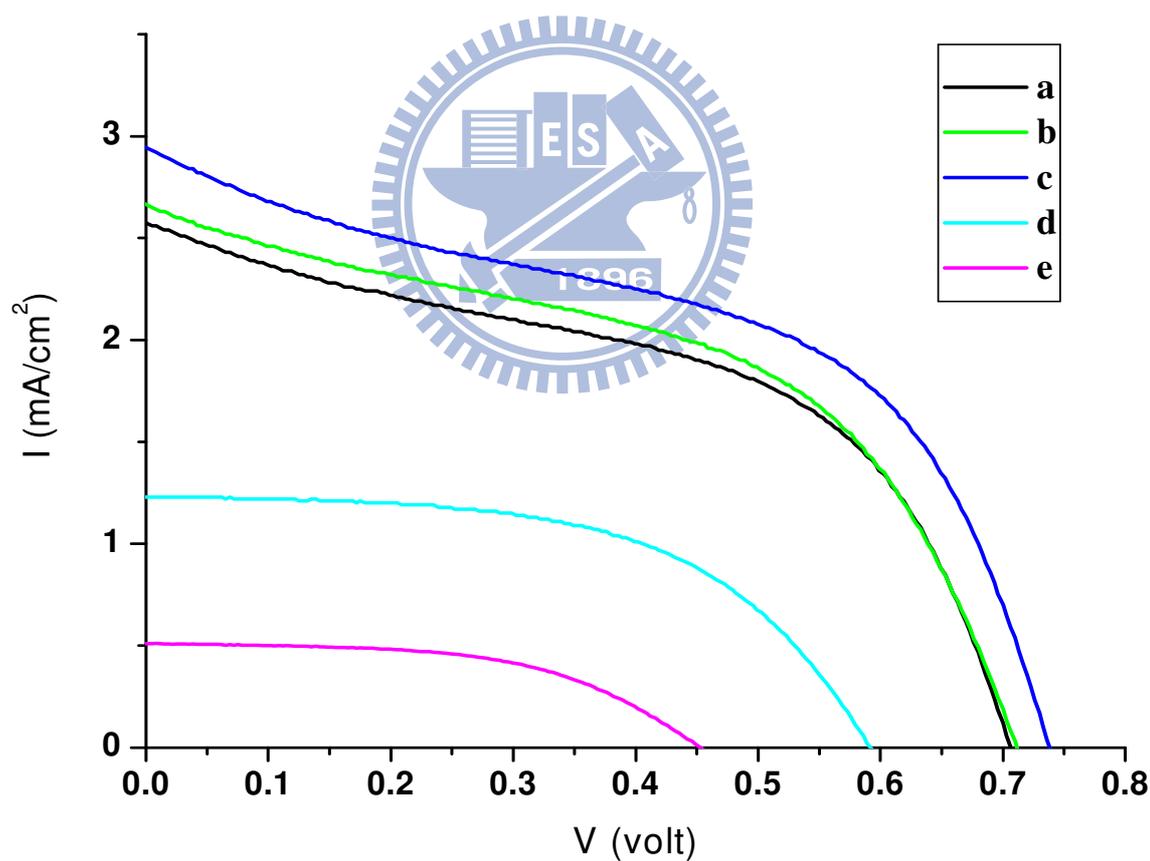
4-4-3 對照組: 摻雜磷之市售商業化的二氧化鈦奈米粒子(P-P25)

參考製備摻雜硼的方法，選用市售二氧化鈦粉末作為起始物並將硼酸換成磷酸。圖(4-17)為 P25 摻雜硼和磷的二氧化鈦薄膜其經過 N3 吸附後的 I-V 特性取線，這裡使用的電解液是 $0.1M LiI + 0.01M I_2$ ，屬於早期最簡單配置的電解液，因此整體效率會比圖(4-15)以及(4-16)低。但仍然可以發現，摻雜硼後的二氧化鈦薄膜，其光電轉換效率相比於單純的 P25，有一隨者硼的摻雜程度增加而明顯上升的趨勢；相反的，摻雜磷的二氧化鈦薄膜其光電轉換效率則隨者磷的增加而呈現大幅度下降。詳細的光伏參數如表[4-11]

所示。

表[4-11]:B/P-P25/N3 其光伏參數列表

(B/P) _{mol} /Ti _{mol} (%)	P25	3%B	10%B	3%P	10%P
J _{sc} (mA/cm ²)	2.57	2.66	2.94	1.23	0.511
V _{oc} (volt)	0.706	0.710	0.736	0.589	0.452
η (%)	0.904	0.934	1.07	0.407	0.125



圖(4-17) 摻雜不同濃度的硼/磷之製備二氧化鈦薄膜吸附 N3 後其 I-V 曲線

圖。(a)P25、(b)3% B、(c)10% B、(d)3% P、(e)10% P。

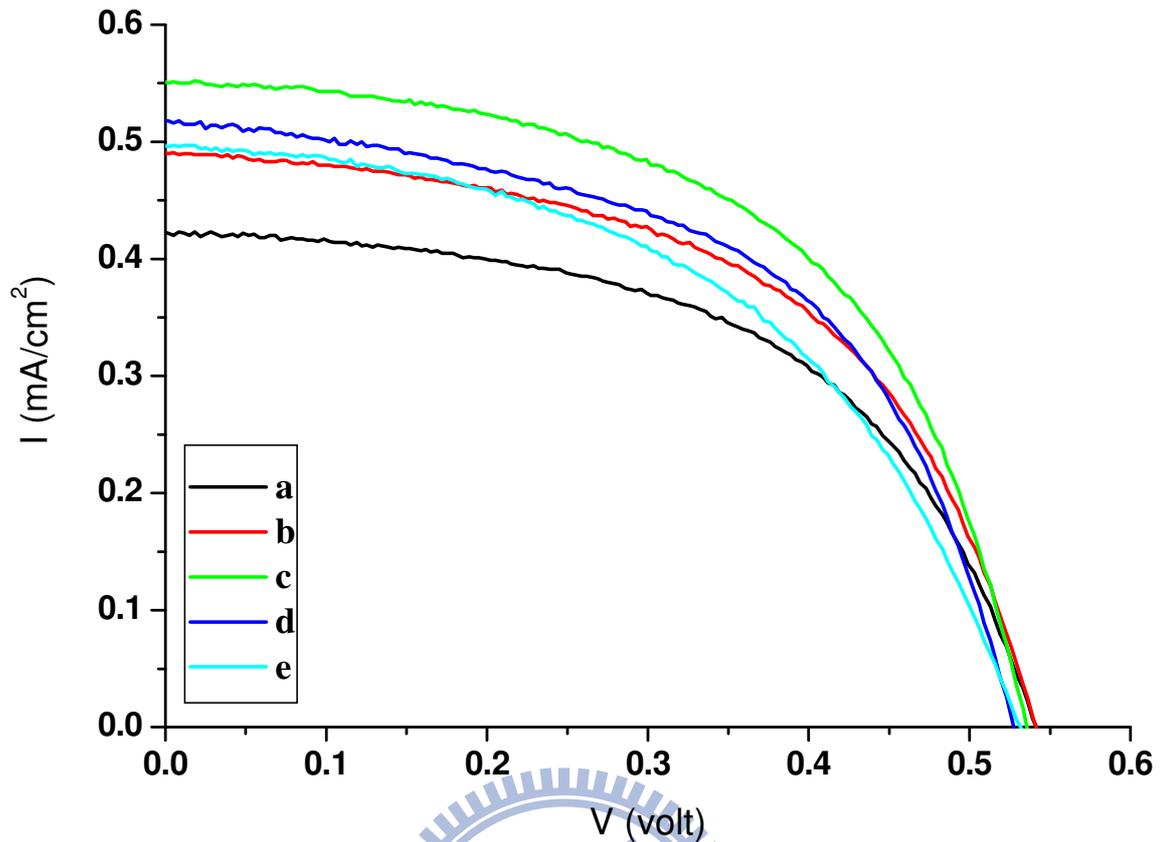
4-5 摻雜硼、磷之二氧化鈦應用在量子點太陽能電池:氮化銦/二氧化鈦

此節為一補充實驗之結果，主要乃將上述摻雜硼、磷之市售二氧化鈦粉末(B-P25、P-P25)應用在氮化銦/二氧化鈦系統中，觀察硼、磷摻雜程度對量子點太陽能電池轉換效率之影響。這裡採用 PECVD 的方式在二氧化鈦上生成一層氮化銦的薄膜，而其生長溫度控制在 80 °C，測量光電轉換效率時使用的電解液為：0.1M LiI + 0.01M I₂。

圖(4-18)即為摻雜不同濃度的硼之 P25 粉末所製成二氧化鈦/氮化銦電池元件，其 I-V 特性取線圖。可以看出隨者摻雜硼的濃度提高，短路電流有隨之增強的效果，而在硼離子濃度達到 3 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)時，電流有一最高值，而當硼離子濃度超過 3 %($B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$)後，其增強幅度有一逐漸下降的趨勢；但開路電壓則沒有明顯變化，幾乎都維持在 0.53 V，詳細的光伏參數如表[4-12]所示。所以摻雜硼之二氧化鈦對於量子點太陽能電池:氮化銦/二氧化鈦系統，在光電轉換效率上呈現增強的效應。

表[4-12]:B-P25/InN 其光伏參數列表

$B_{\text{mol}}/Ti_{\text{mol}}$ (%)	0	1	3	10	15
Jsc (mA/cm ²)	0.422	0.49	0.55	0.518	0.496
Voc (volt)	0.539	0.539	0.53	0.526	0.529
η (%)	0.124	0.143	0.161	0.147	0.131



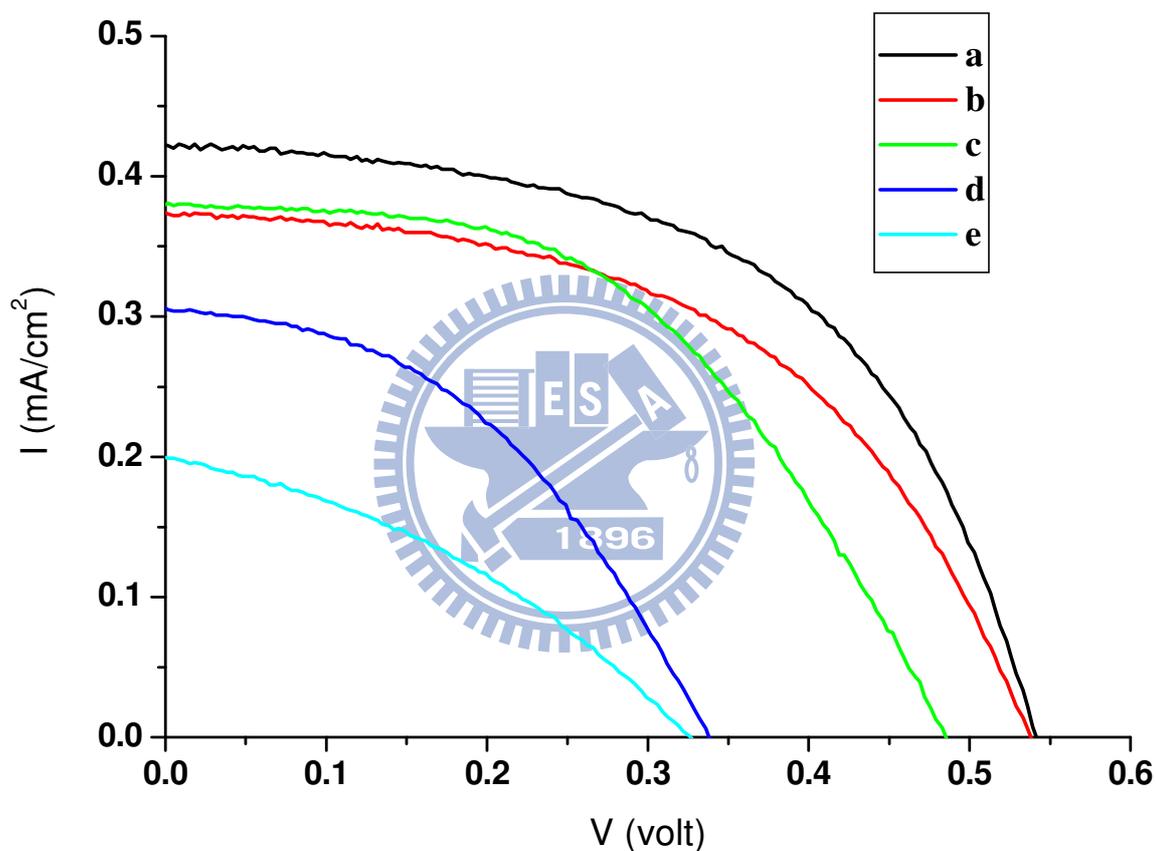
圖(4-18) 摻雜不同濃度的硼之製備二氧化鈦薄膜覆蓋氮化銦後其 I-V 曲線

圖。 $B_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}(\%)$ 分別為 (a)0、(b)1、(c)3、(d)10、(e)15。

接著將摻雜硼的二氧化鈦薄膜置換成摻雜磷的二氧化鈦薄膜，其餘實驗條件皆保持不變，將製作好的電池元件封裝好後，測量其 I-V 特性曲線，如圖(4-19)所示。當摻雜磷的濃度逐漸上升時，短路電流和開路電壓都有一明顯下降的趨勢，詳細的光伏參數如表[4-13]所示。所以摻雜磷之二氧化鈦對於量子點太陽能電池：氮化銦/二氧化鈦系統，在光電轉換效率上有逐步下降的效果。

表[4-13]:P-P25/InN 其光伏參數列表

$P_{\text{mol}}/Ti_{\text{mol}}$ (%)	0	1	3	10	15
J_{sc} (mA/cm ²)	0.422	0.373	0.381	0.305	0.199
V_{oc} (volt)	0.539	0.536	0.48	0.336	0.326
η (%)	0.124	0.104	0.091	0.045	0.023



圖(4-19) 摻雜不同濃度的磷之製備二氧化鈦薄膜覆蓋氮化銦後其 I-V 曲線

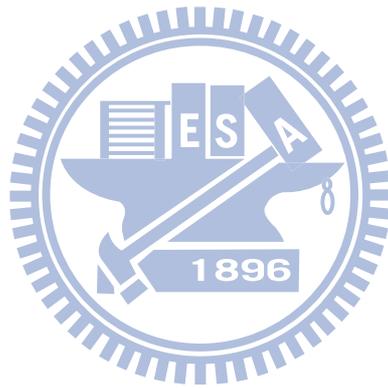
圖。 $P_{\text{mole}}/Ti_{\text{mole}}$ (%)分別為(a)0、(b)1、(c)3、(d)10、(e)15。

第五章 結論

本實驗利用兩種不同的二氧化鈦來源，採用簡單的實驗方法製作摻雜硼的二氧化鈦電極薄膜，並以同樣方式摻雜磷作為對照組，之後浸泡在染料或是覆蓋一層氮化鈦。藉由 XRD、XPS、SEM 和太陽光模擬器，分析表面元素型態及其形貌；結晶相和光電轉換效率，做出了以下幾點結論：

- (1) XPS 的結果顯示，B 1s 的訊號強度隨者硼酸(dopant)添加的量而變強，且其束縛能尖峰位置明顯與 H_3BO_3 或是 B_2O_3 不同，有一 binding energy shift，證明此方法可成功將硼摻雜到二氧化鈦結構中，形成 Ti-O-B 鍵結。
- (2) 摻雜硼/磷對於二氧化鈦本身的粒子大小或是結晶相並無明顯影響。
- (3) 將摻雜硼的二氧化鈦電極薄膜應用在染料敏化太陽能電池中，由於硼離子使得 Ti^{3+} 離子變的穩定，進而降低了二氧化鈦層上的再結合作用，使得光電轉換效率從 2.81% 上升到 3.05%(P25)；3.05% 上升到 4.65%(H.T TiO₂)。
- (4) 當摻雜的硼濃度到達 15% ($\text{B}_{\text{mole}}/\text{Ti}_{\text{mole}}$) 時，會在二氧化鈦表面生成三氧化二硼，阻隔了電子的傳遞，使得光電轉換效率明顯下降。
- (5) 將摻雜磷的二氧化鈦電極薄膜應用在染料敏化或是量子點太陽能電池中，均會降低電池的轉換效率，且摻雜磷的程度越高效率會越低。
- (6) III 價的硼和 V 價的磷摻雜到二氧化鈦中，應用在染料敏化或量子點

太陽能電池上，造成其轉換效率呈現兩種截然不同的趨勢，這個結果和利用硼酸/亞磷酸作為修飾氮化銦/二氧化鈦界面的結果十分類似，因此本實驗團隊準備投入理論計算以做進一步的探討。



第六章 參考文獻

- [1] 黃建昇，結晶矽太陽電池發展近況，工業材料雜誌，2003，203期，150。
- [2] <http://www.solar-i.com/know.html#12>
- [3] S. Guha et al, Appl. Phys. Lett, 1999, 74, 1860.
- [4] Antonio Luque and Steven Hegedus, Handbook of photovoltaic Science and Engineering, 2004
- [5] H. Shirakawa, et al. Phys. Rev. Lett. 1977, 39, 1098.
- [6] L Bozano; S. A. Carter; J. C. Scott; G. G. Malliaras; P.J.Brock, Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 1132.
- [7] D. Braun; A. J. Heeger and H. Koremer, J. Electronic Materials 1991, 20, 945.
- [8] D. Braun; A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 1991, 58, 1982.
- [9] K. S. Narayan and Th. B. Singh, Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 3456.
- [10] F. Hide; B. J. Schwartz; M. A. Diaz-Gracia and A. J. Heeger, Chem.Phys. Lett. 1996, 256, 424.
- [11] T. J. Savenije; J. M. Warman and A. Goossens, Chem. Phys. 137, Lett. 1998, 287, 148.
- [12] G. Yu; J. Gao; J. C. Hummelen; F. Wudl and A. J. Heeger,

Science 1995, 270, 1789.

- [13] T. Fromherz; F. Padinger; D. Gebeyehu; C. Brabec; J. C. Hummelen; N. S. Sariciftci, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2000, 63, 61.
- [14] Frank Hurd and Robert Livingston, J. Phys. Chem. 1940, 44, 865.
- [15] S. Chaberek, A. Shepp and R. J. Allen, J. Phys. Chem. 1965, 69, 641.
- [16] S. Chaberek, A. Shepp and R. J. Allen, J. Phys. Chem. 1965, 69, 647.
- [17] S. Chaberek, A. Shepp and R. J. Allen, J. Phys. Chem. 1965, 69, 2834.
- [18] Kearns et al., J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 5456.
- [19] H. Tsubomura; M. Matsumura; Y. Nomura and T. Amamiya, Nature 1976, 261, 402.
- [20] B. O'Regan and M. Grätzel, Nature 1991, 353, 737.
- [21] M. Grätzel, Inorg. Chem. 2005, 44, 6841.138
- [22] Zhong-Sheng Wang; Masatoshi Yanagida; Kazuhiro Sayama and Hideki Sugihara, Chem. Mater. 2006, 18, 2912-2916
- [23] 王政凱, 「氮化銦/二氧化鈦太陽能電池: 利用硼酸和亞磷酸修飾二氧化鈦表面之效應」, 國立交通大學, 碩士論文, 2007。
- [24] Daimei Chen, et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 4110-4116.
- [25] Grey, I. E.; Li, C.; Macrae, C. J. Solid State Chem. 1996, 127, 240.

- [26] Kyeong Youl Jung, et al. Applied Catalysis B:Environment, 2004, 51, 239.
- [27] Moon, S. C, et al, Catal. Today.1998, 45, 79.
- [28] 劉茂煌，奈米光電池，工業材料雜誌，2003，203期，93。
- [29] Md.K, Nazeeruddin, et al. Inorg. Chem. 1999, 38, 6298–6305.
- [30] Kim. S. Finnie, John R. Bartlett, James L. Woolfrey, Langmuir. 1998, 14, 2744–2749.
- [31] C. Bauer, et al. J. Phys. Chem. B. 2002, 106, 12693–12704.
- [32] Argazzi R, et al. Inorg. Chem. 1994, 33, 5741–5749.
- [33] Finnie K, Bartlett J, Woolfrey J, Langmuir 1998, 14, 2744–2749.
- [34] Nazeeruddin Md. et al. Langmuir. 2000, 16, 8525–8528.
- [35] Murakoshi K, et al. J.Electroanal. Chem. 1995, 396, 27–34.
- [36] Sayama K, Sugihara H, Arakawa H, Chem. Mater. 1998, 10, 3825–3832.
- [37] Ana F. Nogueira, Marco-A. De Paoli, Solar Energy Materials. & Solar Cells. 2000, 61, 135-141.
- [38] Takurou N, Murakami Y.K, Norimichi K, Tsutomu M, J. Photochem. and Photobio. A:Chem. 2003,164, 187–191.
- [39] Hongwei Han, Xingzhong Zhao, Jian Liu, J. Electrochem. Soc. 2005, 152, 164–166.
- [40] M. Zukalova, et al. Nano Letters. 2005, 5, 1789–1792.
- [41] U. Bach, et al. Nature 1998, 395, 583.

- [42] B. O'Regan and D. T. Schwartz, *Chem. Mater.* 1998, 10, 143, 1501-1509.
- [43] B. O'Regan and D. T. Schwartz, *J. Appl. Phys.* 1996, 80, 4749-4754.
- [44] B. O'Regan, et al. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1263-1267.
- [45] M. Grätzel, *Nature*. 2001, 414, 338.
- [46] U. Bach, D. Lupo, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Grätzel, *Nature* 1998, 395, 583-584.
- [47] Hiroki Usui, Hiroshi Matsui, Nobuo Tanabe, Shozo Yanagida, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2004, 164, 97-101.
- [48] Dong-Won Kim, et al. *Chem. Commun.* 2002, 2972.
- [49] Ryoichi Komiya, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2004, 164, 123-127.
- [50] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737-740.
- [51] M. Grätzel, *Nature*. 2001, 414, 338-344.
- [52] M. Grätzel, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 2004, 164, 3-14.
- [53] P. D. Cozzoli, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3868-3879.
- [54] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* 1995, 95, 49-68.
- [55] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 177, 347-414.
- [56] M. Grätzel, *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* 1999, 4, 314-321.
- [57] Cahen et al. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 2053-2059.
- [58] A. Fujishima et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2004, 81, 197-203.

- [59] Laurence M. Peter, Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 2630–2642.
- [60] Shogo Nakade; Yohei Makimoto; Wataru Kubo; Takayuki Kitamura; Yuji Wada; and Shozo Yanagida, J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 3480–3487.
- [61] K. M. Reddy; S. V. Manorama; A. R. Reddy, Mater. Chem. and Phys. 2002, 78, 239–245.
- [62] K. Nagaveni; M. S. Hegde; N. Ravishankar; G. N. Subbanna; G. Madras, Langmuir 2004, 20, 2900–2907.
- [63] Li, D.; Haneda, H.; Ohashi, N.; Hishita, S.; Yoshikawa, Y. Catal. Today 2004, 93, 895.
- [64] Kwon, Y. T.; Song, K. Y.; Lee, W. I.; Choi, G. J.; Do, Y. R. J. Catal. 2000, 191, 192.
- [65] Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. J. Phys. Chem. 1994, 98, 13669.
- [66] Yamashita, H.; Honda, M.; Harada, M.; Harada, M.; Ichihashi, Y.; Anpo, M.; Hirao, T.; Itoh, N.; Itoh, N.; Iwamoto, N. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 10707.
- [67] Anpo, M.; Takeuchi, M. J. Catal. 2003, 216, 505.
- [68] Chen, C, et al. J. Phys. Chem. B. 2002, 106, 318.
- [69] Einaga, H.; Harada, M.; Futamura, S.; Ibusuki, T. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 9290.
- [70] Xie, Y, Yuan, C. Appl. Catal., B: Environ. 2003, 46, 251.
- [71] Thaminimulla, C. T. K.; Takata, T.; Hara, M.; Kondo, J. N.;

- Domen, K. J. Catal. 2000, 196, 362.
- [72] Yu, J. C.; Yu, J.; Ho, W.; Jiang, Z.; Zhang, L. Chem. Mater. 2002, 14, 3808.
- [73] Hattori, A.; Tada, H. J. Sol-Gel Sci. Technol.2001, 22, 47.
- [74] Hattori, A.; Schimoda, K.; Tada, H.; Ito, S. Langmuir1999, 15, 5422.
- [75] Hong, X. T.; Wang, Z. P.; Cai, W. M.; Lu, F.; Zhang, J.; Yang, Y. Z.; Ma, N.; Liu, Y. J. Chem. Mater.2005, 17, 1548.
- [76] Luo, H.; Takata, T.; Lee, Y.; Zhao, J.; Domen, K.; Yan, Y. Chem. Mater.2004, 16, 846.
- [77] Asashi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Science2001, 293, 269.
- [78] M. Sathish, B.; Viswanathan, R.P. Viswanath . Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 307–312.
- [79] Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. J. Phys. Chem. B2003, 107, 5483.
- [80] Lettmann, C.; Hildenbrand, K.; Kisch, H.; Macyk, W.; Maier, W. F. Appl. Catal., B: Environ.2001, 32, 215.
- [81] Sakthivel, S.; Kisch, H. Angew. Chem., Int. Ed.2003, 42, 4908.
- [82] Ohno, T.; Akiyoshi, M.; Umebayashi, T.; Asai, K.; Mitsui, T.; Matsumura, M. Appl. Catal., A: Gen.2004, 265, 115.
- [83] Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. Appl. Phys. Lett.2002, 81, 454.
- [84] Yu, J. C.; Ho, W. K.; Yu, J. G.; Yip, H. Y.; Wong, P. K.; Zhao, J. C. Environ. Sci. Technol.2005, 39, 1175.
- [85] Zhao, W.; Ma, W.; Chen, C.; Zhao, J.; Shuai, Z. J. Am. Chem. Soc.2004,

126, 4782.

[86] Jung, K. Y.; Park, S. B.; Ihm, S.-K. Appl. Catal., B: Environ.2004, 51, 239.

[87] Grey, I. E.; Li, C.; Macrae, C. J. Solid State Chem.1996, 127, 240.

[88] P. Madhu Kumar; S. Badrinarayanan; Murali Sastry, Thin
Solid Films 2000, 358 122.

[89] Guangming Liu; A.Klein, A.Thissen and W. Jaegermann
Surface Science 2003, 539, 37.

