

國立交通大學

理學院應用科技學程

碩士論文

利用陽極處理法製備氧化鋁奈米管應用於染料敏化
太陽能電池

Fabrication of Anodic Aluminum Oxide (AAO) for Dye-Sensitized Solar Cell
(DSSC)

研究生：陳進興

指導教授：刁維光 教授

中華民國九十七年八月

利用陽極處理法製備氧化鋁奈米管應用於染料敏化
太陽能電池

Fabrication of Anodic Aluminum Oxide (AAO) for
Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)

研究生：陳進興
指導教授：刁維光

Student : Chin-Hsing Chen
Advisor : Eric Wei-Guang Diao

國立交通大學
理學院應用科技學程
碩士論文



A Thesis
Submitted to Degree Program of Applied Science and Technology
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Degree Program of Applied Science and Technology

August, 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年八月

利用陽極處理法製備氧化鋁奈米管應用於染料敏化 太陽能電池

學生：陳進興

指導教授：刁維光博士

國立交通大學
理學院應用科技學程

碩士論文

摘 要

本研究利用商用之 1070 鋁板(99.7% Aluminum)，經由陽極處理後，可製得一高品質、孔洞均一、高孔隙率、及規則分佈之陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide；AAO) 模板，同時利用化學沉積法，將氟化鈦(TiF_4)水解沉積於模板內，製作染料敏化太陽能電池的電子傳輸層(二氧化鈦， TiO_2)，並形成一規則氧化鋁及氧化鈦共存之雙奈米管結構；搭配染料敏化劑(N3)之浸泡，即可完成奈米管染料敏化太陽能電池(Nanotube Dye-Sensitized Solar Cell；NT -DSSC)元件之陽極部份。NT-DSSCs 的基本架構，是由鍍鉑之透明導電玻璃為陰極、多管式二氧化鈦奈米管為陽極並吸附染料光敏化劑及電解液(I^-/I_3^-)，組成三明治結構 NT-DSSCs 之元件。其 AAO 之製作，隨陽極處理所使用電解液：硫酸、草酸、或磷酸之不同，可分別製得 18、60 及 200 nm 之規則奈米管，AAO 經由擴孔處理，可製作成 25~500 nm 各種不同尺寸、均一且規則之陽極氧化鋁奈米管。

Fabrication of Anodic Aluminum Oxide (AAO) for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)

Student : Chin-Hsing Chen

Advisors : Dr. Eric Wei-Guang Diau

ABSTRACT

In this study, we used commercial aluminum 1070 sheet (99.7% Aluminum) as the substrate. After anodization process, a high quality, uniform pore size, and regular anodic aluminum oxide template was produced. Moreover, the chemical deposition method was employed to hydrolyze and deposit titanium fluoride (TiF_4) into the AAO template, to make titanium dioxide (TiO_2) of dye sensitized solar cells was electron transfer layer, then the coaxial nanotube structure consisting of aluminum oxide and titanium oxide was obtained. On the other hand, immersing the nanotube in dye-sensitizer solution was the first process to obtain the anode of dye sensitized solar cell (DSSC). The fundamental sandwich structure of NT-DSSCs device composes of a cathode with sputter of transparent platinum catalyst, the anode with multiaxial type titanium dioxide/N3 dye and electrolyte (I^-/I_3^-). The fabrication of AAO was formed by anodic oxidation of aluminum in different acid-based electrolytes, such as sulfuric acid, oxalic acid and phosphoric acid, which could synthesize the nanotube diameters of 18nm, 60nm and 200nm, respectively. By widening AAO pores, the template with uniform and regular pores, which were varied from 25nm to 500nm could be produced.

誌 謝

論文終於完成了。在論文完成的背後，總是要有許多辛勞及努力的過程，尤其是在職進修期間，工作不曾稍減，還要兼顧學業及論文研究，且經常犧牲與家人相處的時間；在有效的時間管理下，更為嚴謹規劃工作與學校進修的時間。

首先我要感謝指導教授 刁維光博士的期許與學理上耐心教導；國立聯合大學陳建仲教授在實驗上指導與協助論文之完成；一路走來，陪伴我的實驗室同仁，學長姐：黃文奎博士、駱立揚博士、張智煒博士、德茹、清輝、士勛、學沛、啟銘；同學：嘉益、凡軒、小頭、筱媛及學弟妹：偉智、喬盈、俐靜、鎮遠、佳蓉、尚恩、子榮、順茹、奕如、珮琪、慧屏、曉眉、育佳、逸晨；還有研究助理：鐘賢文及陳思帆等，以及在工研院時期教導我如何做實驗及一起奮戰的工研院先進：顧問：黃朝榮博士、洪成輔博士；經理：薛康林博士、端姐、賴秋助博士、吳茂松博士、高志勇大哥、楊長榮博士及實驗室同仁：小江、富其、秋萍、文億、敦元、美齡、小貓、阿正、建安、仙舟、復銘……及敬重的詹兄、亦師亦友的耿陽兄。

更感謝老婆大人慧欣，從入學考試到求學過程，都默默的協助，更感謝老媽及家人的支持，讓我得以專心進修，非常感謝身邊陪我的夥伴及師長所給予的支持，使我可以順利的完成碩士學位。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
表目錄	VII
圖目錄	VIII
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 陽極氧化鋁	3
2.2 染料敏化太陽能電池	8
2.3 奈米管染料敏化太陽能電池	11
第三章 陽極氧化鋁之製備與特性表現	19
3.1 陽極氧化鋁	19
3.1.1 電解反應操作條件	20
3.2 AAO 之製備流程	25
3.2.1 基材的準備	25
3.2.2 鋁基材的電解拋光	25
3.2.3 第一次陽極處理製作圖案化	27
3.2.4 去除氧化層製作圖案化	29
3.2.5 第二次陽極處理製作氧化鋁奈米管	30
3.2.6 移除鋁基材	31
3.2.7 移除阻障層	32
3.2.8 擴孔	32

3.3 鋁的陽極處理	34
3.3.1 硫酸的陽極處理	34
3.3.2 草酸的陽極處理	35
3.3.3 磷酸的陽極處理	37
3.3.4 鉻酸的陽極處理	38
3.4 陽極氧化鋁之特性量測	40
3.4.1 耐電壓試驗	40
3.4.2 耐鹼滴定試驗	41
3.4.3 封孔度試驗	43
3.4.4 皮膜完整性試驗	45
3.3.5 皮膜硬度試驗	46
3.3.6 氧化皮膜量測	48
第四章 結果與討論	49
4.1 陽極處理模具設計	49
4.1.1 燒杯式電化學反應槽	49
4.1.2 夾置式之電化學反應槽	50
4.1.3 電極外掛式電化學反應槽	51
4.1.4 圓形定面積置入式模具	52
4.1.5 方形定面積置入式模具	53
4.1.6 串聯式電解模具	54
4.2 陽極氧化鋁奈米管製作製程與結果	56
4.2.1 各種電解液製作	56
4.2.1.1 硫酸系統	58
4.2.1.2 草酸系統	66
4.2.1.3 磷酸系統	74



4.2.1.4 鉻酸系統	78
4.2.1.5 硼酸系統	80
4.3 不同孔徑的氧化鋁奈米管及微孔數目概估	82
4.3.1 孔徑 15~25nm	82
4.3.2 孔徑 60~90nm	82
4.3.3 孔徑 200~300nm	83
4.3.4 孔徑大於 400nm	84
4.3.5 陽極氧化鋁微孔數目概估	86
4.4 陽極氧化鋁管中沉積二氧化鈦，形成雙奈米管結構	87
4.4.1 以陽極氧化鋁當作模板沉積一連續性二氧化鈦奈米粒	87
4.4.2 陽極氧化鋁製作染料敏化太陽能電池	93
4.4.2.1 染料敏化電池陽極製作	93
4.4.2.2 染料敏化電池陰極製作	94
4.4.2.3 染料敏化電池電解液製備	96
4.4.2.4 元件組裝與量測	97
第五章 結論	99
參考資料	100

表目錄

表 3-1 耐蝕性厚度等級	43
表 3-2 封孔度計算表格	45
表 3-3 硬度比較表	47
表 4-1 陽極處理製程類型	57



圖目錄

圖 2-1 在各種不同環境之下鋁之氧化層厚度	4
圖 2-2 AAO 成長示意圖	5
圖 2-3 為圖 2-2 之電化學沈積鍍所需之脈衝圖形	5
圖 2-4 AAO 當作模板沈積鍍微結構圖	6
圖 2-5 鋁陽極過程示意圖	6
圖 2-6 奈米碳管TEM微結構圖	7
圖 2-7 利用 ALD 沈積氧化鋅薄膜於商用 AAO 之 SEM	7
圖 2-8 染料敏化太陽能電池之最佳效率	9
圖 2-9 各種光伏電池元件效率	10
圖 2-10 鋁材隨酸鹼度-電位變化圖	13
圖 2-11 在不同電解液裡鋁氧化膜特性	13
圖 2-12 利用 ALD 沈積 7nm 氧化鋅薄膜於商用 AAO 之 DSSC 元件效率	14
圖 2-13 染料 N3 及 Black 效率比較	14
圖 2-14 染料吸收與波長之關係 6hr	15
圖 2-15 金屬之比電阻及當作電極之暗電流	15
圖 2-16 染料敏化太陽能電池，染料吸附非理想化下，電子轉移之過程	16
圖 2-17 二氧化鈦奈米管陣列，背面式照光示意圖	16
圖 2-18 陽極氧化鈦成長示意圖	17
圖 2-19 染料敏化之工作原理	17
圖 2-20 太陽電能電池示意圖	18
圖 3-1 氧化鋁生成過程	19
圖 3-2 陽極處理裝置圖	20
圖 3-3 鋁於定電流下電解反應，電壓、電流與膜厚關係	21
圖 3-4 鋁於定電壓下電解反應，電流、電壓與膜厚關係	22

圖 3-5 AAO製備流程一覽表	25
圖 3-6 各種拋光之顯微結構	26
圖 3-7 鋁電解拋光電流密度與電壓之關係	26
圖 3-8 陽極處理正極治具	28
圖 3-9 移除氧化層固定試片製具	30
圖 3-10 陽極氧化鋁之阻障層	32
圖 3-11 耐鹼滴定試驗設備示意圖	41
圖 3-12 耐鹼滴定試驗判定圖	43
圖 3-13 封孔度測試示意圖	44
圖 4-1 燒杯式電化學反應槽	49
圖 4-2 夾置式之電化學反應槽	50
圖 4-3 電極外掛式電化學反應槽	51
圖 4-8 AAO製備流程圖	58
圖 4-9 99.7%A1之晶粒大小，經由SEM觀察	59
圖 4-10 99.7%A1之晶粒大小，經過顯微鏡觀察	59
圖 4-11 電解拋光後呈鏡面之鋁基材	61
圖 4-12 硫酸法一次陽極處理後SEM	62
圖 4-13 二次陽極處理所需之圖案化	63
圖 4-14 硫酸法之二次陽極處理 SEM	63
圖 4-15 移除鋁基材之 AAO 直通管	64
圖 4-16 移除阻障層後，於不同時間下擴孔之硫酸法 AAO 孔洞大小	65
圖 4-17 草酸法一次陽極後，未熱處理之 AAO	66
圖 4-18 草酸法一次陽極後，經 500°C 熱處理之 AAO	67
圖 4-19 草酸法二次陽極後，經 500°C 熱處理之 AAO	67
圖 4-20 草酸法二次陽極後，經 500°C 熱處理之 AAO，並使用超音波震盪方	

式移除表面之氧化層	68
圖 4-21 二次陽極處理所需之圖案化	69
圖 4-22 草酸法之二次陽極處理	70
圖 4-23 透明草酸法 AAO 之穿透率	71
圖 4-24 透明草酸法 AAO 之照片	72
圖 4-25 草酸法 AAO 單面擴孔於不同擴孔時間下之孔洞大小	74
圖 4-26 磷酸法 AAO 底部	75
圖 4-27 移除鋁基材後經由擴孔處理，可移除留在底部的阻障層，由時間之控制，可完全將 Barrier layer 完全移除	75
圖 4-28 移除鋁基材後經由擴孔處理可擴孔至 505 μm	76
圖 4-29 高解析磷酸法 AAO 直通管 SEM	76
圖 4-30 磷酸法成長 0.5mm AAO	77
圖 4-31 不同之電解液，於同一鋁基材上成長不同管長之 AAO 奈米管	78
圖 4-32 一次陽極(One step alumia)鉻酸法奈米管製備	79
圖 4-33 鉻酸法製備陽極氧化鋁奈米管之 SEM 剖面圖	79
圖 4-34 硼酸法製作陽極氧化鋁奈米管 SEM 之結構圖	81
圖 4-35 使用低濃度高電壓之硼酸電解鋁基材，可得一高比表面積之氧化鋁孔洞	81
圖 4-36 硫酸法製備陽極氧化鋁奈米管	82
圖 4-37 為草酸法製備之 AAO 奈米管	83
圖 4-38 磷酸法陽極氧化鋁奈米管，180~400 孔徑之奈米管	84
圖 4-39 磷酸法陽極氧化鋁奈米管，400~500nm 孔徑之奈米管	84
圖 4-40 磷酸法陽極氧化鋁奈米管，擴孔時間過長，AAO 變成絲狀奈米線	85

圖 4-41 500nm 孔徑 AAO 微孔數目概估	86
圖 4-42 磷酸法 AAO 沉積 TiO_2 奈米粒，製備 TiO_2 in AAO 雙奈米管結構	88
圖 4-43 草酸法 AAO 沉積 TiO_2 奈米粒，製備雙奈米管結構	91
圖 4-44 硫酸法陽極氧化鋁沉積 TiO_2 奈米粒，製備 TiO_2 in AAO 雙奈米管結構	92
圖 4-45 陽極氧化鋁當做模板製備 NT-DSSC 示意圖	94
圖 4-46 濺鍍白金觸媒層，沉積量與透光率之關係	95
圖 4-47 TiO_2 於 AAO 中吸附染料之吸收及其所使用之電解液穿透度	97
圖 4-48 奈米管染料敏化太陽能電池簡易封裝流程圖	98
圖 4-49 以銅當導電電極之 AAO 模板 NT-DSSC 效率	99
圖 4-50 二氧化鈦沈積於 AAO 吸附染料之吸收光譜	99



第一章 前言

能源是國家發展及人民生活水平的重要指標之一，目前能源供應主要依賴煤炭、石油、天然氣等石化能源。全球能源危機下，美國能源部預估，全球能源需求再 2050 年將達到目前的兩倍，2100 年將達到目前的三倍，而目前僅存的石油量約為 40 年、天然氣存量約為 60 年、煤炭存量約為 200 年。可再生能源資源豐富、分佈廣泛、環境影響小、可永續利用，故加快可再生能源的開發利用，是解決能源與環境問題的重要途徑和措施。

太陽能是資源最為豐富的可再生能源，其具有獨特的優勢和巨大的開發利用潛力，目前也尚未被人們充分的利用。人類對太陽能早期的應用是光和熱，光伏發電技術的出現未太陽能利用開闢了廣闊的領域，從 1990 年代廣泛用於航天、通訊、交通以及偏遠地區居民的供電等領域，近年來使用於太陽能路燈、草坪燈和屋頂太陽能電池等新的應用領域。進到 21 世紀以來，全球太陽能發電產業快速發展，市場應用規模迅速擴大，太陽能電池在不遠的將來，從根本上改變，能源的生產、供應和消費方式，將能源發展帶來革命性的變化。

太陽能電池種類繁多，如第一代矽基材太陽能電池：單晶矽(15~24%)、多晶矽(12~18%)、非晶矽(7~13%)；第二代太陽能電池：GaAs(19~32%)、CdTe(10~15%)、CuInSe₂(12~19%)；第三代有機太陽能電池：有機半導體(3~5%)、染料敏化(7~11)。由於第一代與第二代太陽能電池，其製程需於無塵室及真空設備操作條件下完成，故設備成本大，所以利用光電化學反應所製造出來的染料敏化太陽能電池，因而受到廣大的研究。

染料敏化太陽電池 (Dye Sensitized Solar Cells ; DSSCs)或稱 Grätzel 電池，該電池的結構包含陽極、陰極、與電解液等三部分，陽極是染料敏化的多孔性半導體薄膜電極，陰極為白金薄膜電極，在陰極與陽極之間充填

的是具有氧化與還原能力的電解質；濕式電池的主要核心部分為陽極的多孔性半導體薄膜電極，如 ZnO、SnO₂、TiO₂、WO₃、CdSe 等氧化物，其中二氧化鈦(TiO₂)具有製備方便、高效能之光催化特性、化學穩定性高、價格便宜等特性，已被廣泛地應用於液態染料敏化電池之薄膜電極。

奈米管-染料敏化太陽能電池(NT-DSSCs)，有別於奈米粒，其結構是一規則排列之奈米管陣列，此一維結構之二氧化鈦奈米管，有助於染料敏化太陽能電池電子之傳遞過程；本研究藉由傳統的陽極處理法，將由 AAO(Anodic Aluminum Oxide)之規則奈米管陣列，使用氟化鈦(Titanium (IV)fluoride)以化學沈積方式，將二氧化鈦沉積於 AAO 奈米管中，並期許此一新結構，能夠有振奮人心的結果。



第二章 文獻回顧

2.1 陽極氧化鋁 (Anodic Aluminum Oxide, AAO)

陽極氧化鋁[41][47][51][54]最早必須回顧到 1932 年 Setoh 和 Miyata 兩人提出的假設;他們認為有一阻障層(Barrier layer)生成，允許在皮膜細孔中的水因電極效應，而釋放的初生態氧(Nascent oxygen)通過，藉此不斷的與鋁結合而生成新的障壁層，而細孔的生成主要是溶液中陰離子的腐蝕，而氧就被關入細孔中，使得金屬素材免與溶液接觸而達到障壁層的保護。

在 1934 年 S.Wernick 相繼提出理論，他認為一種帶有負電荷的膠體，經水解後，於陽極生成氫氧化鋁(Aluminum hydroxide)這種膠體如海綿網散佈在金屬表面上，當通過直流電時，由於催化泳動現象(Caraphoresis)而將電解質(陰離子)排斥於外，若通過交流電的話，隨著極性(正或負)變化交互的吸附和驅除電解質；他並研究了，電解時間於皮膜生長(如圖 2-1 在各種不同環境之下鋁之氧化層厚度)和尺寸大小的影響隨著時間及膜厚有一最大值。而電流斷斷續續通過時，膜厚隨時間變薄，特別於硫酸當作電解液時，此一現象更為明顯。1936 年 Rummel 提出他的構想，認為障壁層可藉由細孔的生成而為電流所通過，在細孔的底部就有新的一層開始生長，如此一直重覆生長，直到太深的細孔使現有的電壓不足維持皮膜繼續生長。

1936 年 Baumann 提出假設在細孔底部的活化層(Active layer)上有一氣層薄膜(Vapor film)的存在；熱量的釋放仍然由於電流和化學反應的關係而在氣體-電解質介面上散佈，因為他假設氧離子是在此一介面上生成的，只要有足夠的電壓迫使氧進入鋁材晶格，氧化皮膜的生成反應便發生，並釋放一熱量；太高的熱量釋放，使陰離子無法進入細孔,電流藉由氧離子傳送，當與鋁結合放電(Discharge)時，造成氧化膜溶解，並使得細孔大小加寬。

於 19 世紀末期，奈米材料如：奈米線[18][22][44][45][52][53](如圖 2-3 為圖 2-2 之電化學沈積鎳所需之脈衝圖形)、奈米柱[43](如圖 2-4 AAO 當作模

板[47][48]沈積鎳微結構圖)、奈米粒、奈米球及奈米管、奈米碳管[39][49][50](如圖2-5鋁陽極過程示意圖；圖2-6奈米碳管TEM微結構圖)等奈米材料之研究，掀起一波奈米熱，那時很多研究人員，使用了陽極氧化鋁奈米管當作模板，化學或電化學沈積一些金屬材料，然後使用氫氧化鉀或氫氧化鈉等之強鹼將模板移除，經過清潔，即可取得奈米線[37][38]、奈米管、奈米球甚至是雙奈米管之結構(如圖2-7利用ALD沈積7nm氧化鋅薄膜於商用AAO之SEM截面圖)。

Thickness of oxide coatings on aluminium

Natural oxide film on pure Al or Al-Mg alloy (formed at below 300°C)	1-3 nm
Natural oxide film on pure Al (formed at temperatures above 300°C)	up to 30 nm
Natural oxide film on Al-Mg alloy (formed at temperatures above 300°C)	up to 3,000 nm (3 μm) (depending on temp. and bulk Mg content)
Normal chemical oxide coating (e.g. M.V.V., Alrok, etc.)	2.5-5 μm (2,500-5,000 nm)
Normal barrier layer anodizing	0.25-0.75 μm (250-750 nm)
Normal protective anodic coating (e.g. sulphuric acid anodizing)	5-30 μm (5,000-30,000 nm)
Hard anodic coatings (e.g. for engineering purposes)	25-150 μm (25,000-150,000 nm)

圖 2-1 在各種不同環境之下鋁之氧化層厚度

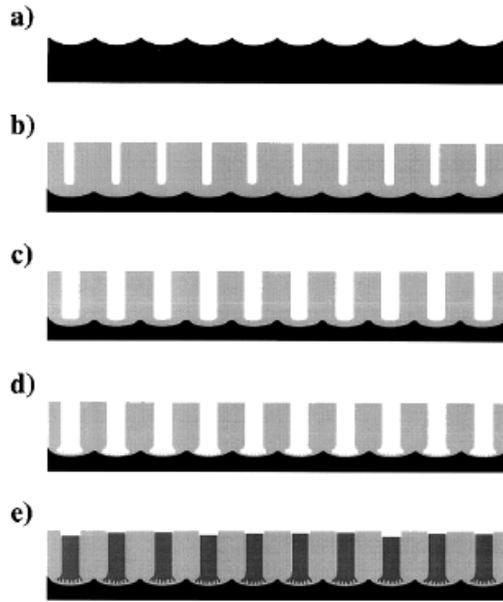


圖 2-2 AAO 成長示意圖；a.圖案化之鋁基材；b.二次陽極之規則 AAO 奈米管；c.擴孔後之 AAO；d.等向性蝕刻後，去除阻障層；e.電化學沈積鎳

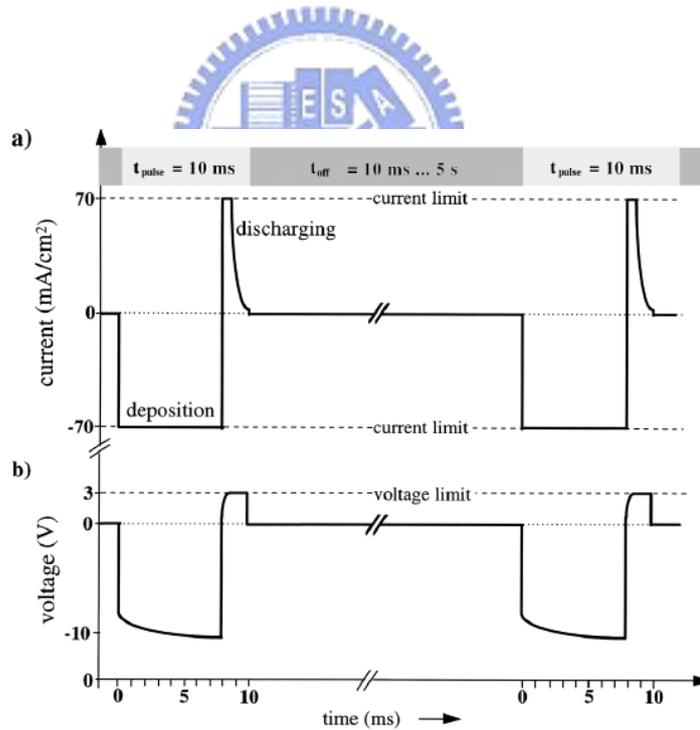


圖 2-3 為圖 2-2 之電化學沈積鎳所需之脈衝圖形；圖形控制得當，於阻障層處開始沈積鎳奈米線

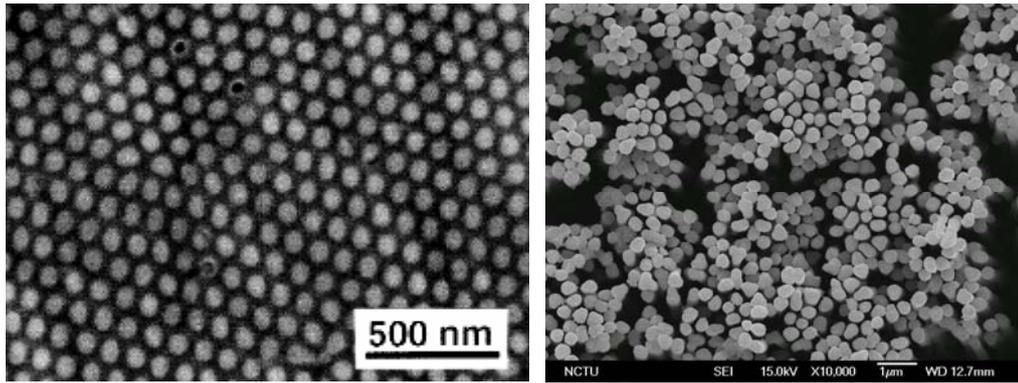


圖 2-4 AAO 當作模板沈積鎳微結構圖；左圖為未去除 AAO 模板時；右圖為使用 KOH 移除 AAO 模板並留下規則奈米級鎳線之微結構

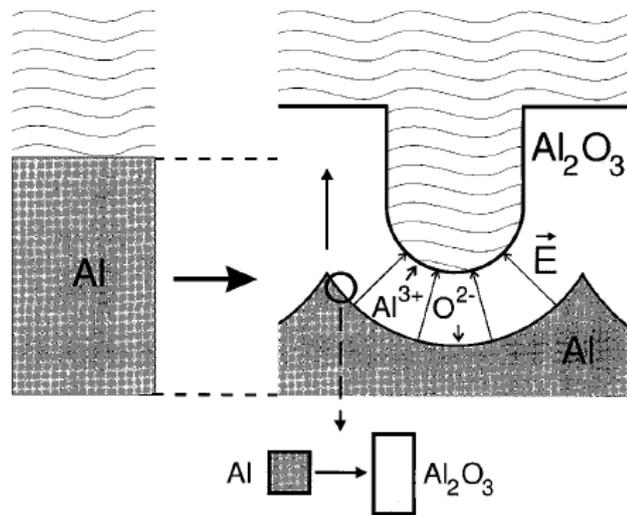


圖2-5 鋁陽極過程示意圖；左圖為陽極時的鋁基材，經過陽極後氧化鋁生成，其與原本鋁基材厚度要來的厚

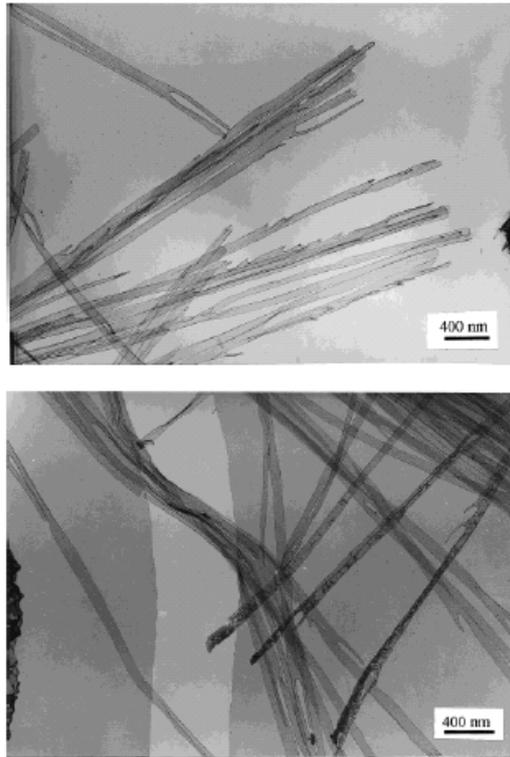


圖2-6 奈米碳管TEM微結構圖；a.鈷沉積奈米碳管；b.無鈷沉積奈米碳管

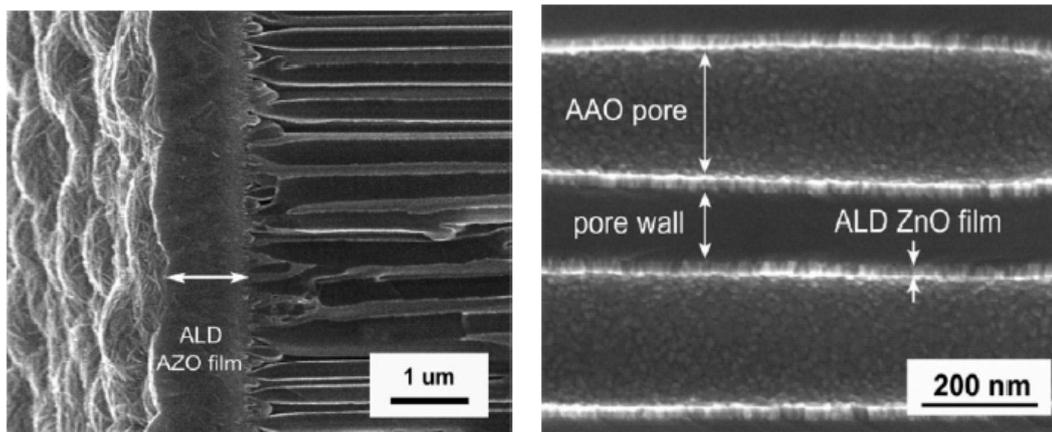


圖 2-7 利用 ALD 沈積 7nm 氧化鋅薄膜於商用 AAO 之 SEM 截面圖

2.2 染料敏化太陽能電池 (Dye sensitized Solar cell, DSSC)

DSSC染料敏化太陽能電池，又稱為Grazel電池，是由瑞士洛桑高等工業學校Grazel教授所發展第三代太陽能電池，其多孔性二氧化鈦奈米粒薄膜，以鈦當做有機金屬配位中心作為染料(N3)，適當的氧化-還原對當作電解質。於1990年初期光電轉換效率達7.1%。1993年M. K. Nazeeruddin²等人用Ru(H₂-dcbpy)₂(NCS)₂染料敏化奈米多孔性TiO₂，選用了I⁻/I₃⁻電解質，太陽能光電轉換效率達到了10%(如圖2-8染料敏化太陽能電池之最佳率、圖2-9各種光伏電池元件效率)。1998年並發展出全固態染料敏化太陽能電池。其使用固體有機電洞傳輸材料代替原本液體電解質，其單色光光電轉換效率達33%；所以固態敏化太陽能之開發，最有商品化之潛力。

目前常用的製備奈米粒二氧化鈦膜的方法有三種：

1. 以市售的奈米二氧化鈦(P25)作為原料：

加入分散劑、界面活性劑等成份，經分散後，滴於導電玻璃上，使用膠帶的厚度當作一個塗佈高度，用玻璃棒括出所需膜厚，蔭乾後以450°C緩升式熱處理，即可製得奈米級、多孔性二氧化鈦薄膜。此方法具製作簡單、膜厚易控制，而所製備薄膜具有高孔隙率及表面積。但由於採用的P25粉末中的TiO₂晶型不完全是銳鈦礦(Anatase)，所以導電率不如純銳鈦礦高，所以對於DSSC效率的提高有很大的影響。此外由於P25粉末中的雜質含量較多，易使二氧化鈦薄膜產生缺陷，造成電子傳輸時與電洞復合，降低DSSC的電子產率。

2. 利用溶膠-凝膠法製備奈米二氧化鈦膜：

以四氯化鈦或四異丙基鈦酸鹽等易水解的鈦鹽作為前驅物。通過水解沉澱反應製得溶膠，再進一步膠溶得到凝膠，然後再將凝膠經過濃縮後加入分散劑及界面活性劑，便可塗佈在導電玻璃上，經乾燥和燒結成膜。其反應如下：

沉澱(Precipitation)： $\text{Ti}(\text{OR})_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_{(4-n)}(\text{OH})_n + n\text{ROH}$

膠溶(Peptizing)： $2\text{Ti}(\text{OR})_{(4-n)}(\text{OH})_n \rightarrow \left[\text{Ti}(\text{OR})_{(4-n)}(\text{OH})_{(n-1)} \right]_2 \text{O} + \text{H}_2\text{O}$

此方法原料純度高，過程中雜質污染率低，透過嚴格的實驗控制，即可製備，粒徑小、分散很好、粒徑分佈小之奈米級二氧化鈦奈米粒。

3.水熱法製備奈米 TiO_2 膜：

以四氯化碳、四異丙基鈦酸鹽等易水解的鈦鹽作為原料[56]，採用控制水解速率的方式製得二氧化鈦溶膠，再將其加熱至 80°C 使其經歷膠溶過程。而在進入水熱前，加入酸或鹼得到不同的 pH 值，可以控制奈米粒子的粒徑。經水熱法可使二氧化鈦晶格轉為銳鈦礦，然後再將二氧化鈦凝膠濃縮後加入分散劑、界面活性劑，便可塗佈[6]在導電玻璃上，經乾燥和燒結成膜。此法可製得最佳的光電轉換效率的二氧化鈦薄膜，但其過程繁雜不易控制。

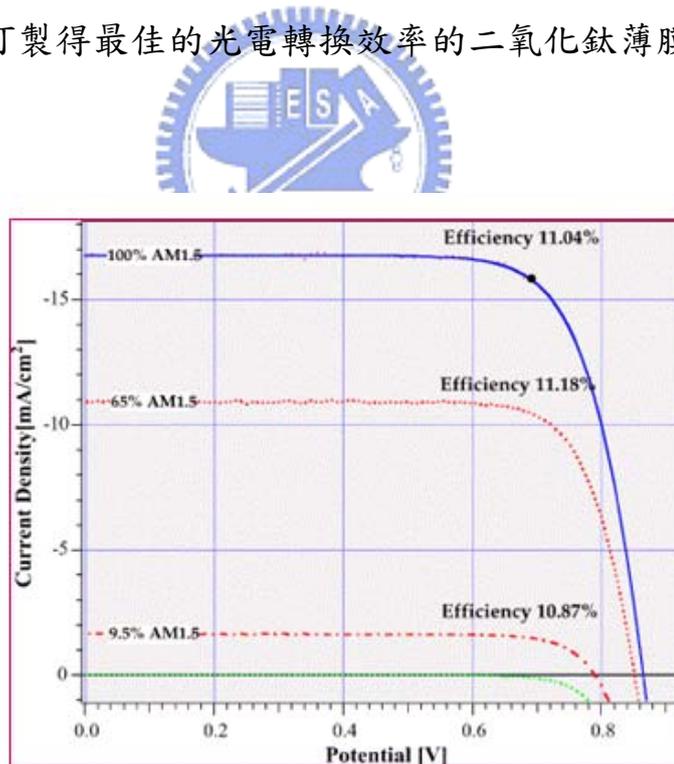


圖 2-8 染料敏化太陽能電池之最佳效率

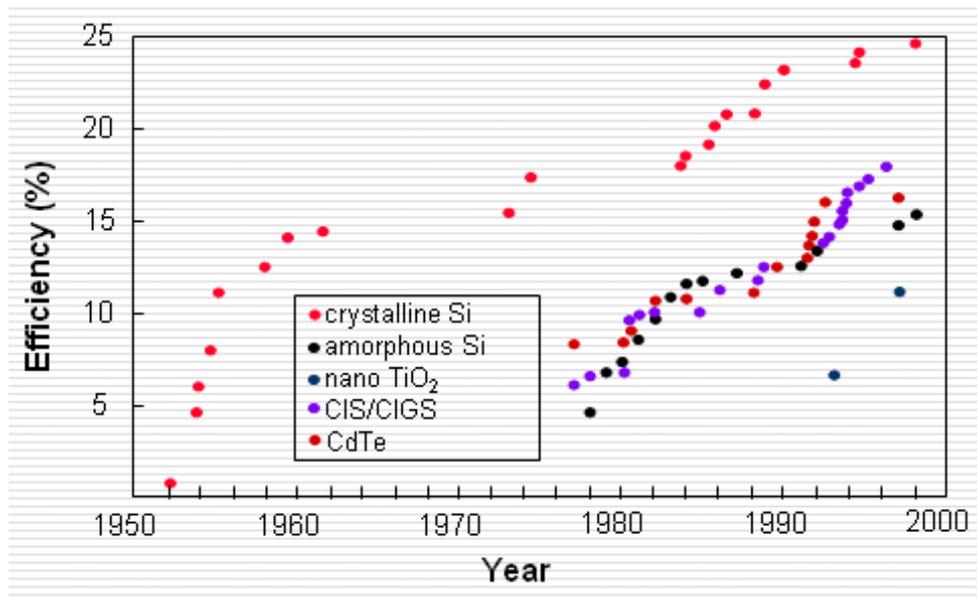


圖2-9 各種光伏打電池元件效率



2.3 奈米管染料敏化太陽能電池 (Nano tube-Dye sensitized Solar cell, NT-DSSC)

1. 製作：

首先利用陽極處理法成長 DSSC[9][10]所需之陽極模板(anodic aluminum oxide ; AAO)，該模板是由三氧化二鋁奈米管所排列組成(如圖 2-10 鋁材隨酸鹼度-電位變化圖)，其管長與管徑大小[40]可經由陽極處理時間、溫度、電解液種類(如圖 2-11 在不同電解液裡鋁氧化膜特性)、和外加電場所控制，而用來當做電子傳輸層的二氧化鈦奈米管，則用 AAO 當作模板(Template)，以化學沈積法利用氟化鈦(TiF_4)之水解反應，所析出的二氧化鈦奈米粒(TiO_2)，沈積於 AAO 管內形成一連續性 TiO_2 奈米管，並形成雙奈米管結構(Double nano tube structure) (如圖 2-12 利用 ALD 沈積 7nm 氧化鋅薄膜於商用 AAO 之 DSSC 元件效率)[4]，待二氧化鈦奈米粒附著於 AAO 表面後再進行燒結，使二氧化鈦形成銳鈦相(Anatase)，經過燒結後並能增加二氧化鈦奈米管與 AAO 之附著性；再將此樣品浸漬於光敏染料溶液中使用染料 0.3m[M]之有機金屬配位中心敏化染料劑(Ruthenium complex)N3 *cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-aqua* (如圖2-13染料N3及Black效率比較)吸附染料數小時(如圖2-14染料吸收與波長之關係)，並於樣品背面蒸鍍一層二氧化鈦鍍膜當做電子傳遞的保護層，最後鍍上一層金屬Ag、Cu、Pt...(如圖2-15金屬之比電阻及當作電極之暗電流)當做導電電極，即製程NT-DSSC之陽極部分。陰極部份，利用濺鍍法於透明TCO(Transparent Conduction Oxide)導電層上鍍上一鉑金觸媒層(Platinum catalyst layer)，再充填一電解液[5][19]於該陽極與陰極以及一絕緣材料所包圍之空間中，以組裝成該奈米管染料敏化太陽能電池。

二氧化鈦奈米管附著於三氧化二鋁奈米管內[15]，此結合兩奈米管之特性(Al_2O_3 奈米管具有較佳的機械強度與可撓性， TiO_2 奈米管具有傳導電子的能力)可使 DSSC 陽極吸附染料的表面積增加且強化陽極膜的結構性強

度，另外，由於 TiO_2 奈米管所形成的連續性管狀堆積，而不會形成交錯之網狀堆積，形成一維之結構，因此可縮短電子由光敏染料傳遞至導電層的路徑，且降低電子與電洞再結合的機率(如圖 2-16 染料敏化太陽能電池，染料吸附非理想化下，電子轉移之過程)。

2.構造：

染料敏化太陽能電池主要包括鍍有透明導電電極膜的玻璃基材、染料敏化半導體材料、對向的陰極電極及電解質等幾個部份(如圖 2-17 二氧化鈦奈米管陣列，背面式照光示意圖；圖 2-18 陽極氧化鈦成長示意圖)[17][55]。DSSC 之製作亦可於導電玻璃上濺鍍沉積鈦[11]或於鈦板上[12][13][16]，然後進行電解沈積所需之陽極。

3.原理：

(1)電子傳遞過程

染料分子吸收一能量($h\nu$)，染料受激發而躍遷至激發態(圖2-19染料敏化之工作原理)，而從HOMO(染料分子的最高填電子能階)態激發到LUMO(染料分子最低不填電子能階)，並由LUMO態的電子很快就注入 TiO_2 的導帶中，而染料分子也因失去電子變成氧化態。注入到 TiO_2 導帶中的電子在 TiO_2 層中會被捕獲住，然後再將電子傳輸到導電玻璃上，經由外部電路流向對向電極。而處於氧化態的染料分子，由電解質(I^-/I_3^-)溶液中的 I^- 離子提供電子而回到激發態，使染料得以再生。而 I^- 離子被氧化後形成 I_3^- 離子，並且藉由在液體擴散的方式到達對向電極得到電子而還原。進而完成整個光電化學轉換過程之循環，也使得電池各個部分都回到初始狀態(如圖2-20太陽電能電池示意圖)。

其傳遞過程如下：

- 經入射光照射後，附著於陽極之光敏染料的電子從 HOMO 躍遷至 LUMO。
- 電子由染料分子轉移至二氧化鈦半導體材，電洞由染料分子轉移至電解

中，同時，電解液中之碘液氧化($3 I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$)，並使染料還原。

c. 半導體上之電子再經由氟-錫氧化物(FTO)透明導電膜傳至外電路。

d. 電子經由外電路回至電解液中，並還原碘液($I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$)，完成整個光電化學轉換過程之循環。

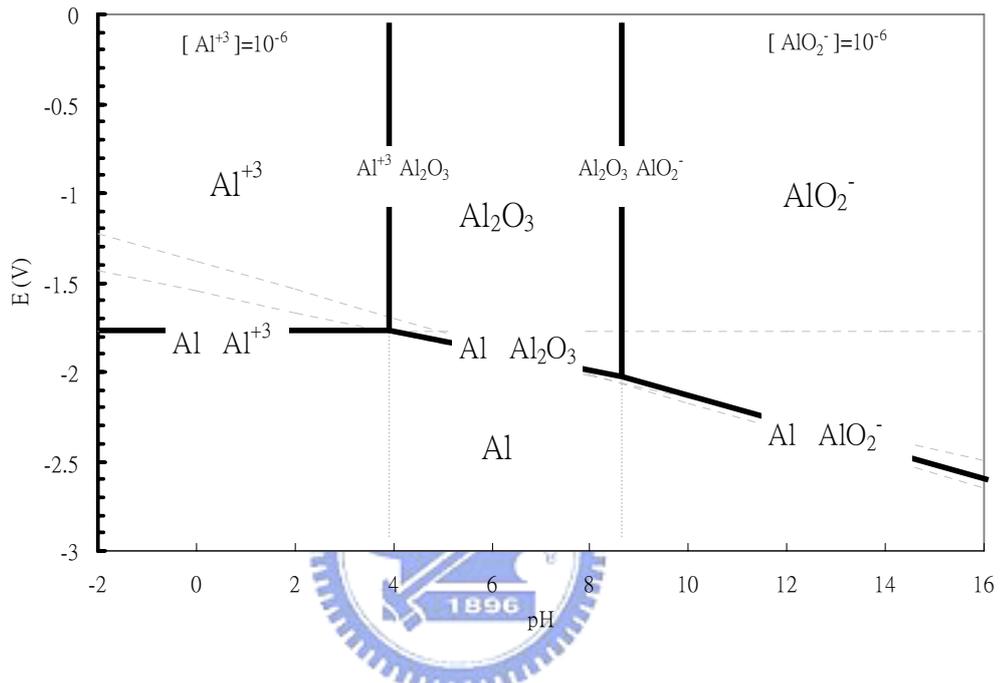


圖 2-10 鋁材隨酸鹼度-電位變化圖

Electrolyte	Conc. (%)	Temp. (°C) (°F)	Unit barrier thickness (Å/volt)	Pore thickness (Å/volt)	Wall diameter (Å)*
Phosphoric acid	4	25 75	11.9	11.0	330
Oxalic acid	2	25 75	11.8	9.7	170
Chromic acid	3	40 100	12.5	10.9	240
Sulphuric acid	15	10 50	10.0	8.0	120

* 1Å = $1 \times 10^{-4} \mu m$

圖 2-11 在不同電解液裡鋁氧化膜特性

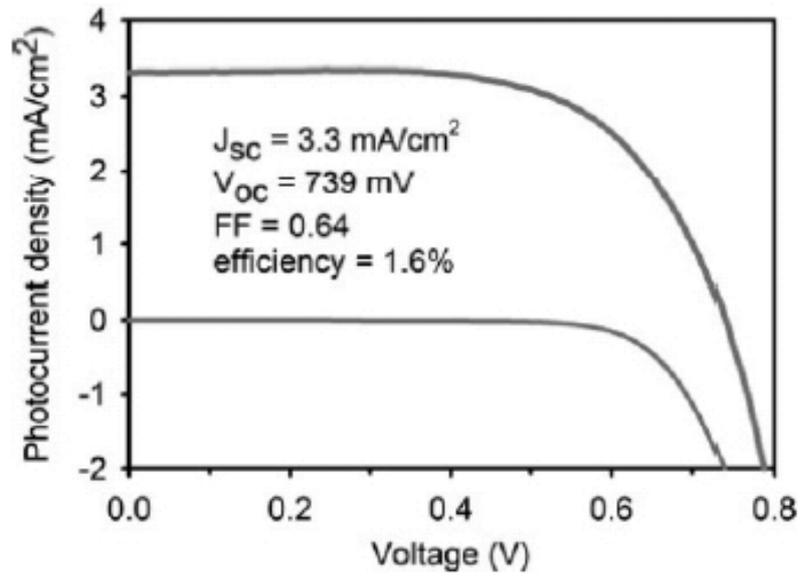


圖 2-12 利用 ALD 沈積 7nm 氧化鋅薄膜於商用 AAO 之 DSSC 元件效率

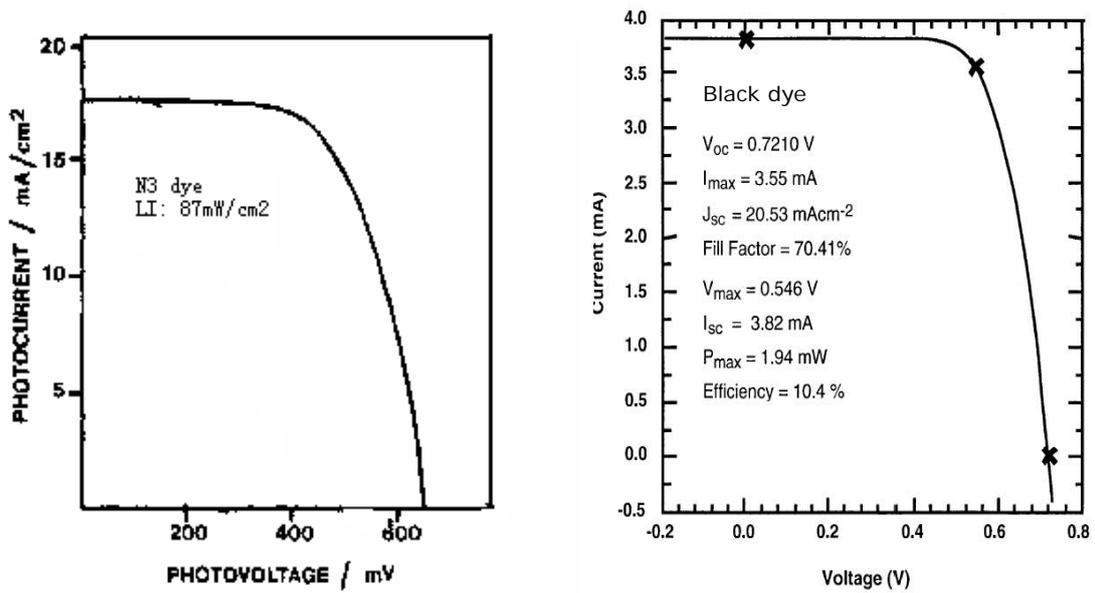


圖 2-13 染料 N3 及 Black 效率比較

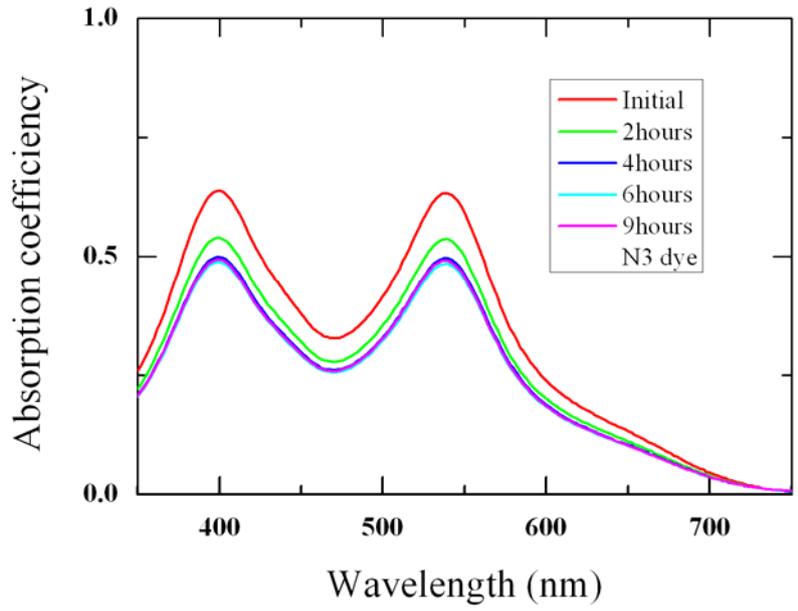


圖 2-14 染料吸收與波長之關係；其結果為 TiO_2 NT 吸附 $3 \times 10^{-4} [\text{M}]$ N3 染料最佳時間為 6hr

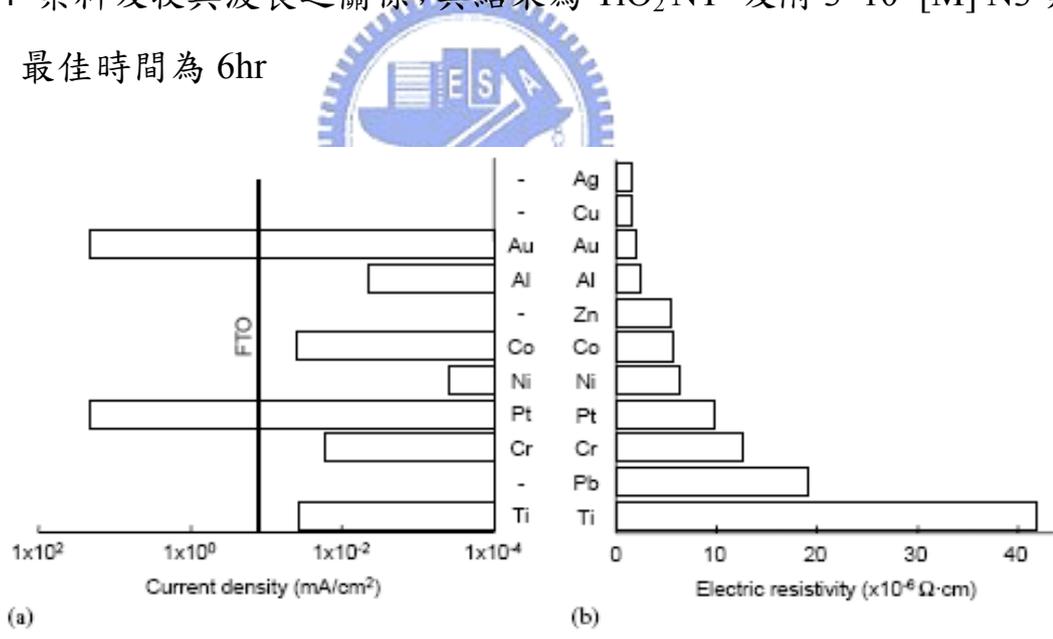


圖2-15 金屬之比電阻及當作電極之暗電流；a.給一500mV偏壓下，每一金屬之暗電流；b.每一金屬之比電阻；-：表示未量測暗電流。

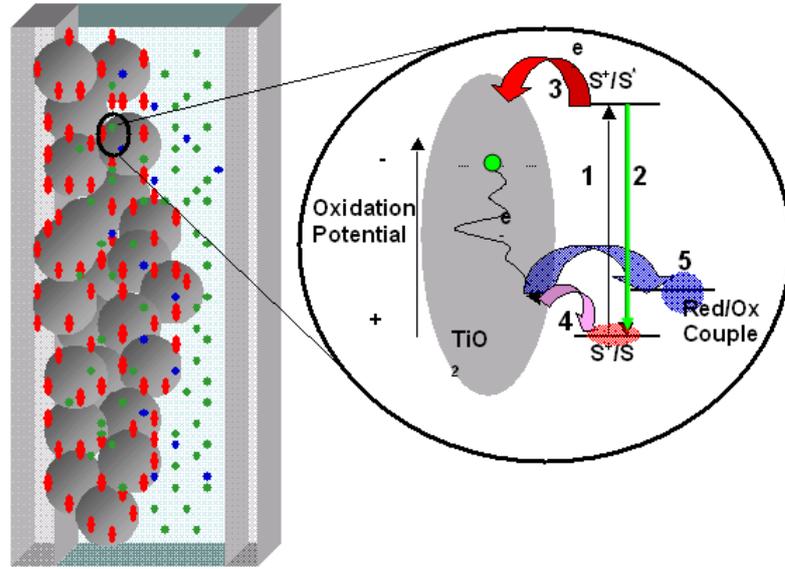


圖 2-16 染料敏化太陽能電池，染料吸附非理想化下，電子傳移之過程

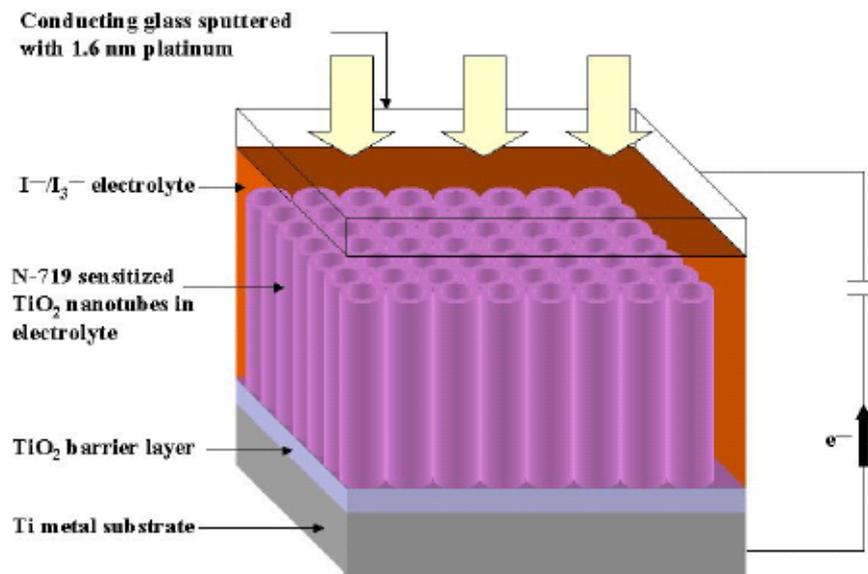


圖 2-17 二氧化鈦奈米管陣列，背面式照光示意圖

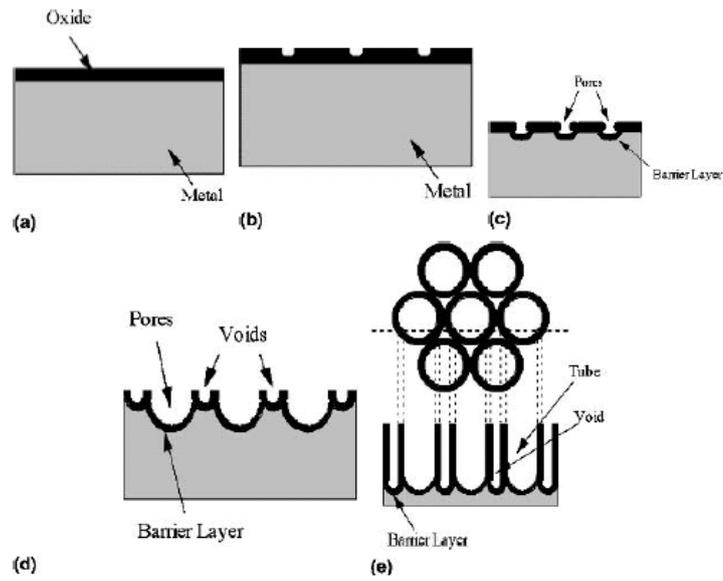


圖 2-18 陽極氧化鈦成長示意圖；a.氧化層生成；b. 氟離子點蝕刻氧化層；c.於點蝕刻處成長形成貝殼狀孔洞；d.於電場助長下，孔洞間金屬受到化學溶解形成空洞；e.氧化鈦奈米管成長示意圖

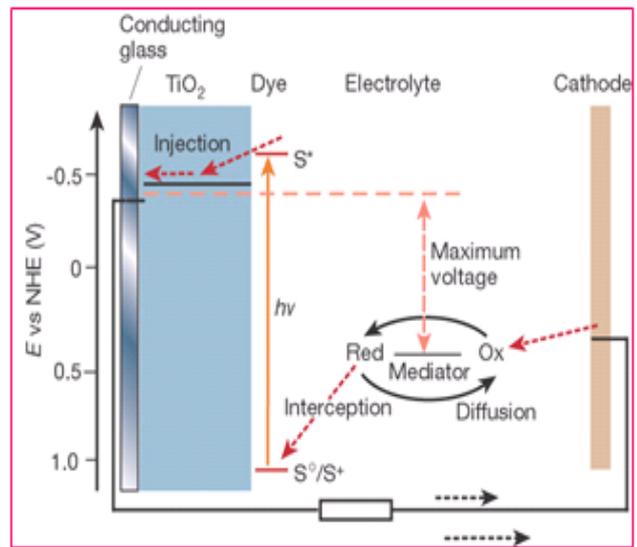
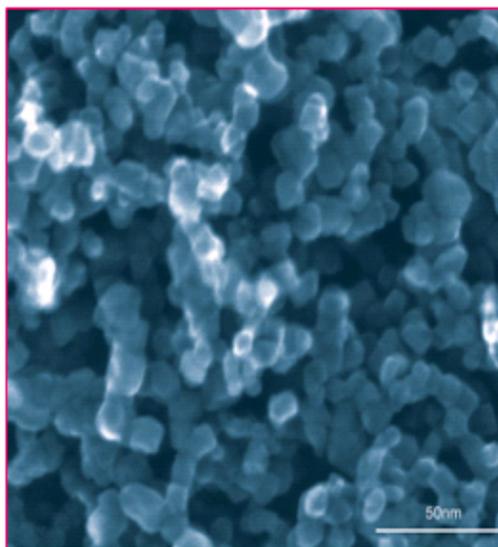


圖2-19 染料敏化之工作原理

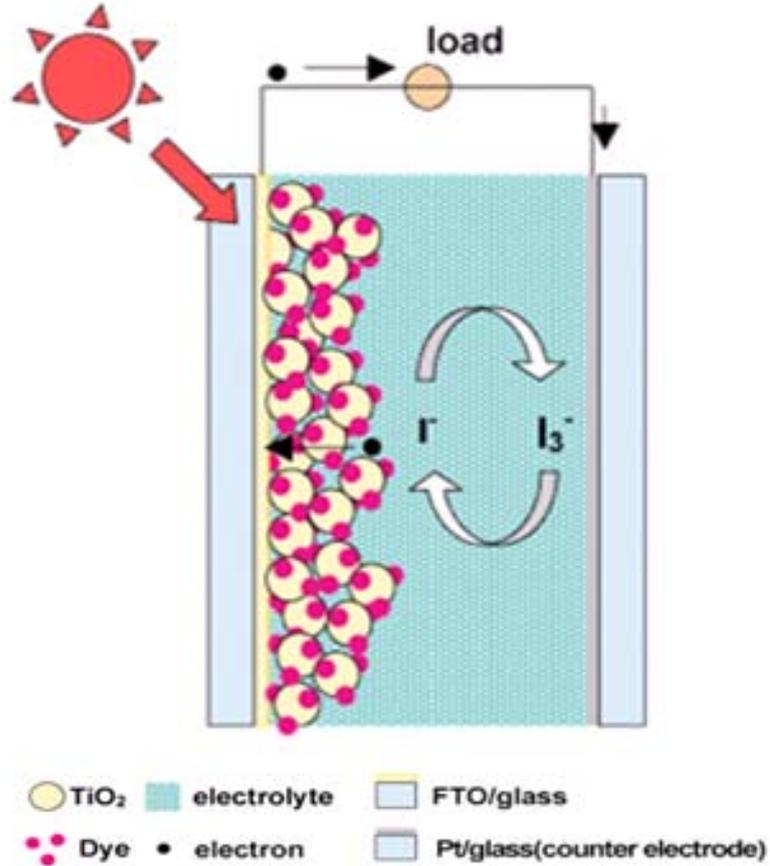


圖 2-20 太陽電能電池示意圖

第三章 AAO 的製備與特性表現

3.1 陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide ; AAO)

陽極氧化鋁是一種電解氧化過程(如圖 3-1 氧化鋁生成過程) , 鋁或鋁合金表面會形成一層 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化層, 故鋁在電解槽液中作為陽極, 並連接到外電源的正極, 電解槽的陰極連接到外電源的負極, 在外加電壓下, 通過直流電流以維持電化學反應, (如圖 3-2 陽極反應槽裝置圖), 此電解反應最終結果取決於許多因素, 特別是電解質的本質、最終反應物的性質及電解反應操作條件。

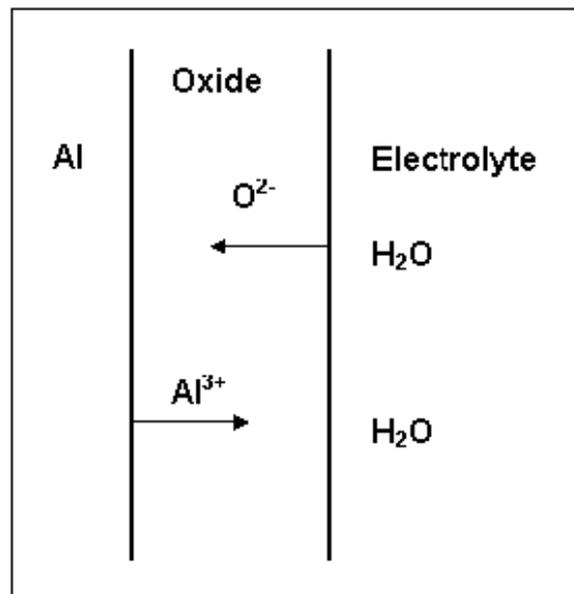


圖3-1 氧化鋁生成過程

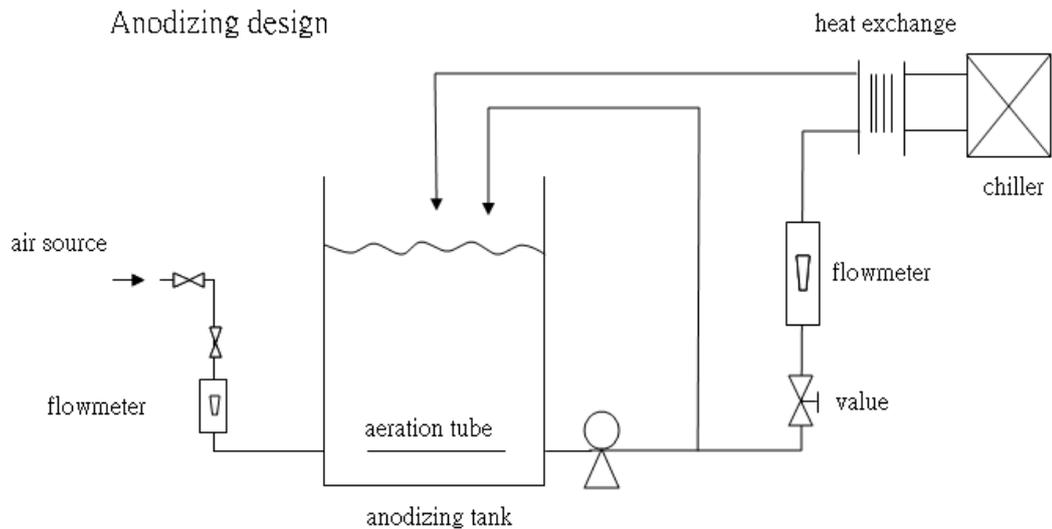


圖3-2 陽極處理裝置圖

3.1.1 電解反應操作條件：

1. 電流：

一般而言，鋁電解反應於定電流密度下，電壓會隨氧化膜的增加而逐漸增加，故所形成的氧化膜，會有一恆定的成長速率，由歐姆定律得知：當 x 軸為電壓，y 軸為電流；於定電流密度下，電壓會因定電流的關係隨時間而逐漸增加，電解所形成的氧化膜也會定速率成長；已知： $R=V/I$ ；故 $R=$ 氧化膜厚度 $=\text{slope}=V/I$ ；定電流下，電壓會隨氧化膜增加而遞增。如圖 3-3 鋁於定電流下電解反應，電流、電壓與膜厚關係。

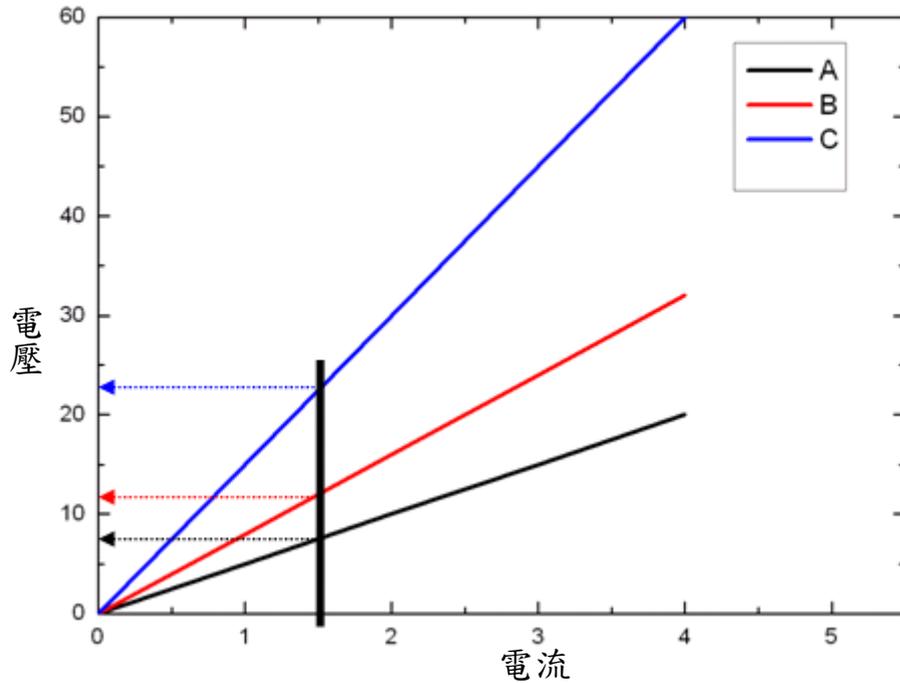


圖3-3 鋁於定電流下電解反應，電壓、電流與膜厚關係； $R=V/I=$ 氧化膜；
膜厚=slope；膜厚： $C>B>A$ ；於定電流下電解鋁，隨膜厚增加，電壓
漸增

2. 電壓：

鋁於一固定電壓下，行電解反應，其反應電流會隨時間而遞減；由歐姆定律得知：當 x 軸為電壓，y 軸為電流；於定電壓下電解鋁，所產生的電流，會隨時間的增加而遞減；故 $R=$ 氧化膜厚度=slope= V/I ；定電壓下，電流會隨氧化膜增加而遞減，電解所形成的氧化膜也會定速率成長。如圖 3-4 鋁於定電壓下電解反應，電壓、電流與膜厚關係。

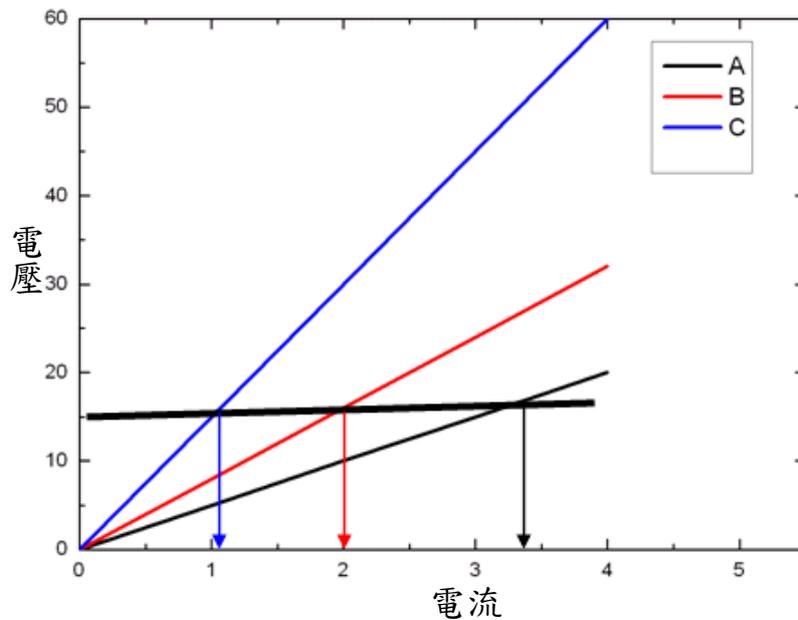


圖3-4 鋁於定電壓下電解反應，電流、電壓與膜厚關係； $R=V/I$ =氧化膜膜厚= slope ；膜厚： $C>B>A$ ；於定電壓下電解鋁隨膜厚增加，電流漸減

3. 工作溫度：

工作溫度會影響鋁的溶解速度，及氧化膜的性質，隨著溫度的升高，氧化膜所呈現的機械強會增強，耐電壓會下降，故溫度低時所製作的 AAO 有硬度沒強度，於常溫時所製作的 AAO 有強度沒硬度。

4. 電解反應時間：

- (1) 定電流條件下進行電解反應：氧化膜會隨著時間增加而恆定速率成長。
- (2) 定電壓條件下進行電解反應：氧化膜會隨著時間的增加，成長速率會遞減。

無論定電壓或定電流，其反應需在氧化膜成長速率大於溶解速率，亦即在一一定的電流密度下才成立。

5. AAO 的反應機制：

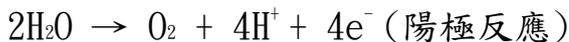
用化學反應來表示陽極氧化鋁(AAO)模板反應過程會有以下的反應：

1. 水解反應：

水於電解反應下，於陰極解離成氫氣。



水於電解反應下，於陽極解離成氧氣。



在沒有過電壓的情況下，亦即排除歐姆阻抗、濃度差阻抗及活化能阻抗，水在 1.23V 下，會解離成氫氣及氧氣。

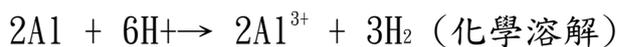


2. 鋁溶解反應：

金屬鋁於陽極反應，失去電子而形成 Al^{3+} 。



金屬鋁於酸性溶液下溶解成游離態 Al^{3+} 並同時產生氫氣。



3. 氧化膜生成反應：

於電解反應下，水裂解使得氧離子藉由電場移動，經由氧化層和電解液的介面，移動至金屬和氧化物的介面，進而與鋁離子產生反應，並形成 Al_2O_3 。



$$\text{Q} = \text{生成熱} + \text{焦耳熱}$$

4. 氧化膜溶解反應：

氫質子會與陽極產生的氧化層反應，使氧化層被溶解，在不同的電解液

中，其對鋁的溶解速度不同。



5. 水合反應：

此反應發生在封孔處理，於生成頂端的氧化層與熱水反應下，形成水氧化鋁($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



6. 酸根之解離：

孔洞底部，除了水分解反應以外，還包含酸根的一次解離及二次解離，其中所形成的陰離子，會摻雜在氧化層的孔洞內。



所以陽極氧化鋁(AAO)模板的生長機制：



3.2 AAO(Anodic Aluminum Oxide)的製備流程

主要分為 8 個部份：

- a. 基材的準備；
 - b. 鋁基材的電解拋光；
 - c. 第一次陽極處理製作圖案化；
 - d. 去除氧化層；
 - e. 第二次陽極處理製作氧化鋁奈米管；
 - f. 移除鋁基材；
 - g. 移除阻障層；
 - h. 擴孔；
- 如圖 3-5 AAO 製備流程一覽表。

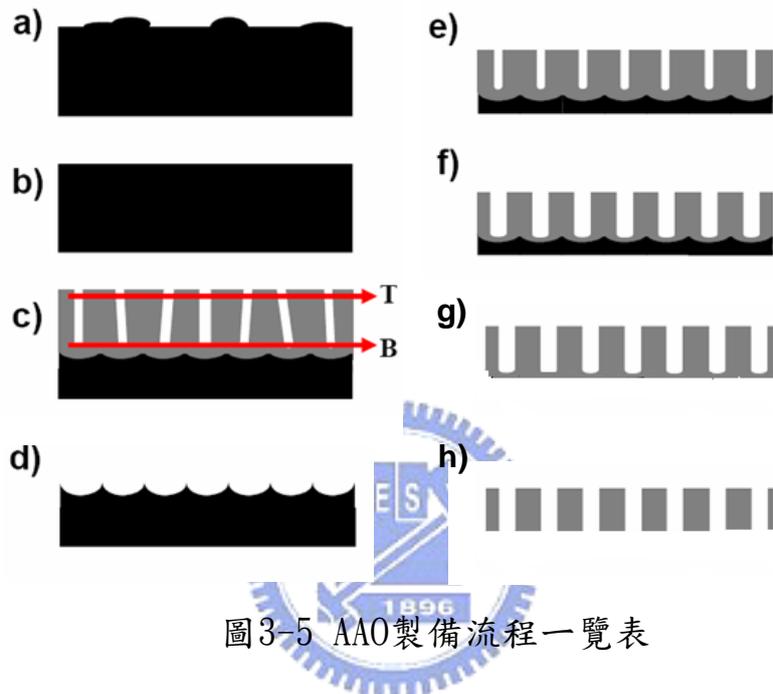


圖3-5 AAO製備流程一覽表

3.2.1 基材的準備

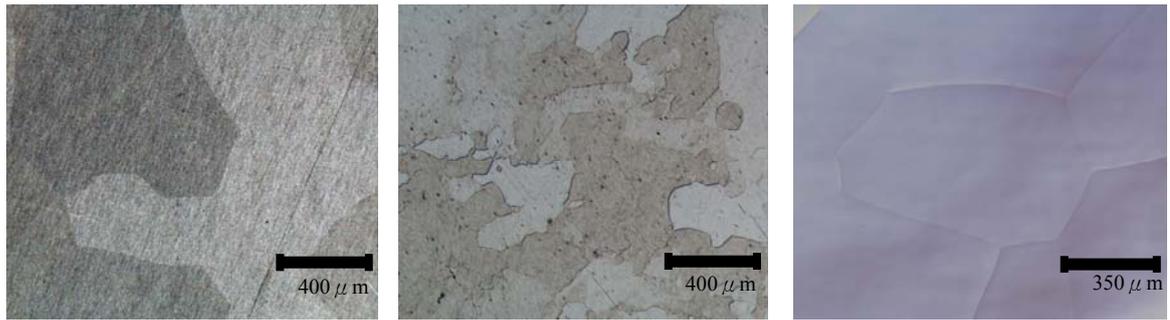
選用 99.99%高純度 3mm 厚鋁當作試片：

1. 於烘箱中熱處理 500°C 3hr，然後於烘箱中爐冷回火；目的是讓退火熱處理後的孔洞會排列更整齊，使表面均質化。
2. 使用丙酮清洗鋁基材表面，用以去除表面之油漬。

3.2.2 鋁基材的電解拋光

1. 鋁基材之化學拋光：

使用 96vol. %H₃PO₄+4vol. %HNO₃；於 90°C 的工作溫度下，處理 1 分鐘如圖 3-6 各種拋光之顯微結構。



機械拋光之顯微結構 化學拋光之顯微結構 電解拋光之顯微結構

圖 3-6 各種拋光之顯微結構

2. 鋁基材之電化學拋光：

使用電化學方法對試片表面作電解拋光，可以去除表面雜質和得到較好、均質的表面，一般而言電解拋光過程可分為三個區域：蝕刻區、緩衝區及過蝕區(如圖 3-7 鋁電解拋光電流密度與電壓之關係)，其過程如下：

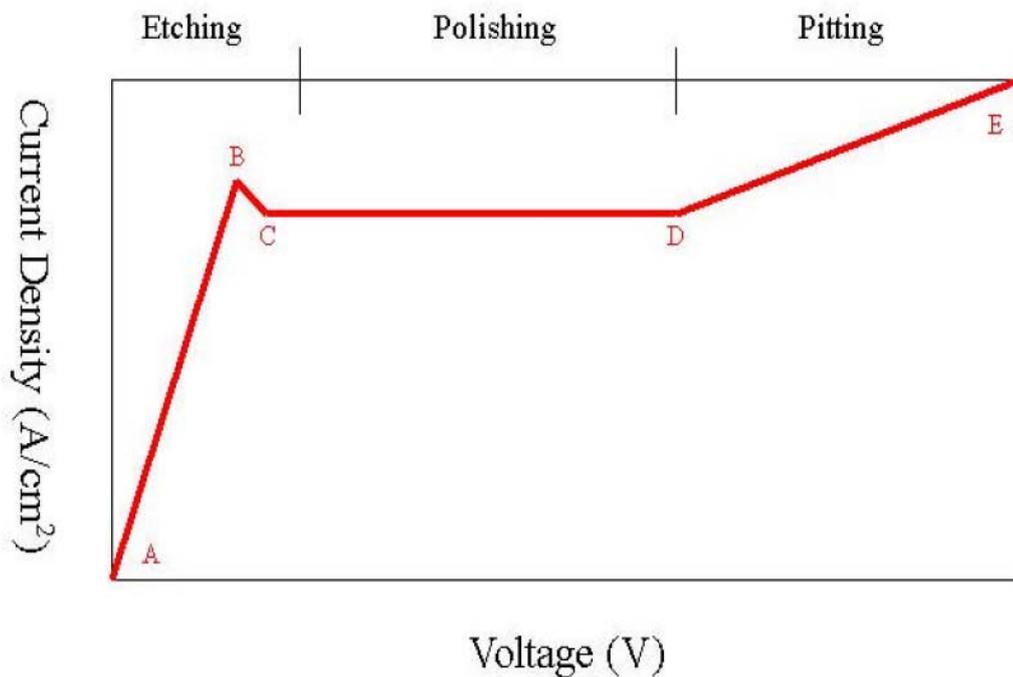


圖3-7 鋁電解拋光電流密度與電壓之關係；A-B：蝕刻區；C-D：拋光區；D-E：過蝕區

- (1)於拋光前依序使用1000、1200及1500號砂紙，以垂直方向均勻研磨鋁基材表面。
- (2)使用電化學方法，對鋁基材表面進行電解拋光，用以去除雜質，進而得到一平整的表面。所使用的電解液組成為 15vol.%過氯酸、15vol.%單丁醚乙二酯及 70vol.%工業用酒精，於 40V 的定電位下維持 1hr;於移開電場時，需盡速以水清洗移除表面黏滯的電解液，因電解液中所含的氯，其離子半徑很小，容易對電解拋光後的鋁進行局部的點蝕刻，造成表面缺陷。

3. 以反應之機理解釋電解拋光：

- (1)電流分佈學說解釋電解拋光:凸的地方阻抗小，電流會集中然後溶解速度也會比較快，凹的地方，液體比較到不了且電阻較大，故溶解較慢。
- (2)擴散速度調整說:在金屬表面有一群離子接受體與金屬離子，稱為擴散層，表面之凹凸的離子接受體擴散層的濃度差，而發生溶解。
- (3)濃淡電池說:金屬離子的濃度差，形成濃淡電池,使局部陽極凸的部份溶解(凸部份濃度小)。
- (4)局部鈍化:由於不溶解物質沉積在凹槽形成鈍化物，而抑制溶解。
- (5)局部皮膜破壞說:由於氣體極化及表面張力效果而產生溶解。
- (6)結晶學的溶解說:凸的部份為活性的金屬結晶面，所以優先溶解。
- (7)多孔性皮膜說:金屬離子之透過形成多分子層，不均的空孔，而阻止溶解。
- (8)均一皮膜溶解說:金屬表面形成氧化層薄膜，因反覆生成與溶解而使表面均一化。

3.2.3 第一次陽極處理製作試片之圖樣化

將電解拋光的鋁基材，用去離子水及酒精清洗吹乾後，直接進行陽極處理。陽極處理電場迴路:於直流電之電源供應器所連接出來的正極連接於治具，(如圖 3-8 陽極處理陽極治具)並使用白金當作陰極；電場所經的迴

路；電源供應器→正極→正極治具→鋁試片→電解液→陰極的白金電極→陰極→再回到電源供應器，並形成一個迴路。

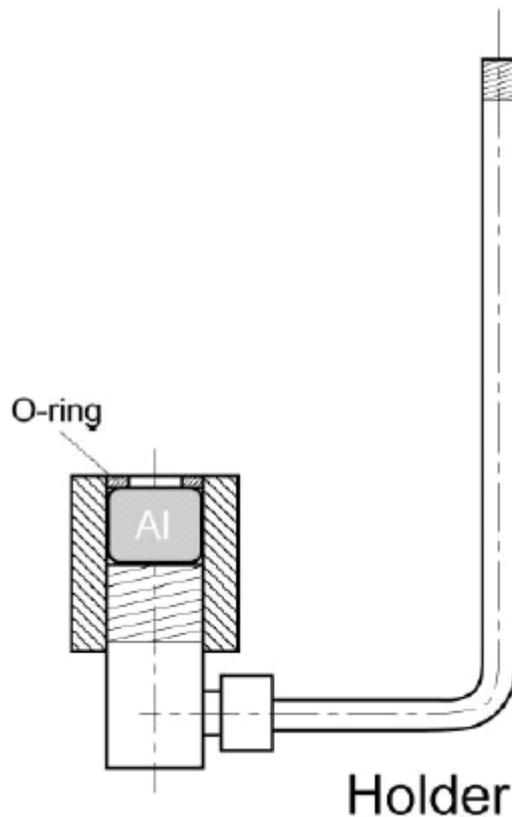


圖3-8 陽極處理正極治具

1. 陽極處理電解液及處理條件分別為：

- (a) 1.95M (10vol.%) H_2SO_4 (96%) 水溶液；工作溫度： 25°C ；以定電壓的模式下，緩慢升至 18V；陽極處理時間：10 分鐘。
- (b) 0.238M (3wt.%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液；工作溫度 25°C ；以定電壓的模式，緩慢升至 40V；陽極處理時間 10 分鐘。
- (c) 0.088M (1wt.%) H_3PO_4 水溶液；工作溫度： -3°C ；以定電壓下模式下，緩慢升至 195V；陽極處理時間：15 分鐘；電解後使用去離子水及酒精清洗，並吹乾後即可分別製得第一次陽極處理之圖案化。

3.2.4 去除氧化層製作圖案化

將一次陽極處理所得到之氧化膜移除：

使用氧化膜去除液：1.8wt.%鉻酸及5vol.%磷酸除去第一次陽極所得到的氧化層，其工作溫度為60°C，移除時間隨氧化層的厚度越厚，所需時間就越長，一般而言，一次陽極處理之膜厚約5 μ m即可得到整齊的圖案化。

確認氧化層移除與否，可用渦電流膜厚機確認之，或利用觀察移除氧化層的試片，其表面會趨於光亮，看不到任何晶界。其晶界會特別明顯是因為氧化層於其上面，所以當試片在經過除氧化層製程後，其表面會回復到拋光的感覺，但是經過SEM的拍攝，其表面會留下第一次生成被除去的痕跡，亦即所要的圖案化，而其後的第二次生成會沿著此表面生成AAO，此AAO表面會趨於平整，有別於一次成長法所得到的AAO結構。

1. 移除步驟：

配置氧化膜去除液：1.8wt%鉻酸及5vol.%磷酸，置於恆溫水槽並將其升溫至60°C。利用治具（如圖3-9移除氧化層固定試片治具），將試片浸泡於溶液中。利用渦電流膜厚機，確認氧化膜是否移除。確認氧化層移除後，取出試片後使用純水清洗，並置於超音波震盪槽震盪之，以去除殘留的化學藥液。在經過鉻酸液的作用後，表面的AAO會被清除，而留下基底，基底中會有淺層的奈米孔洞，而其中的孔洞中還是會殘留鉻酸液在其內，其會造成第二次AAO生成較不平整。

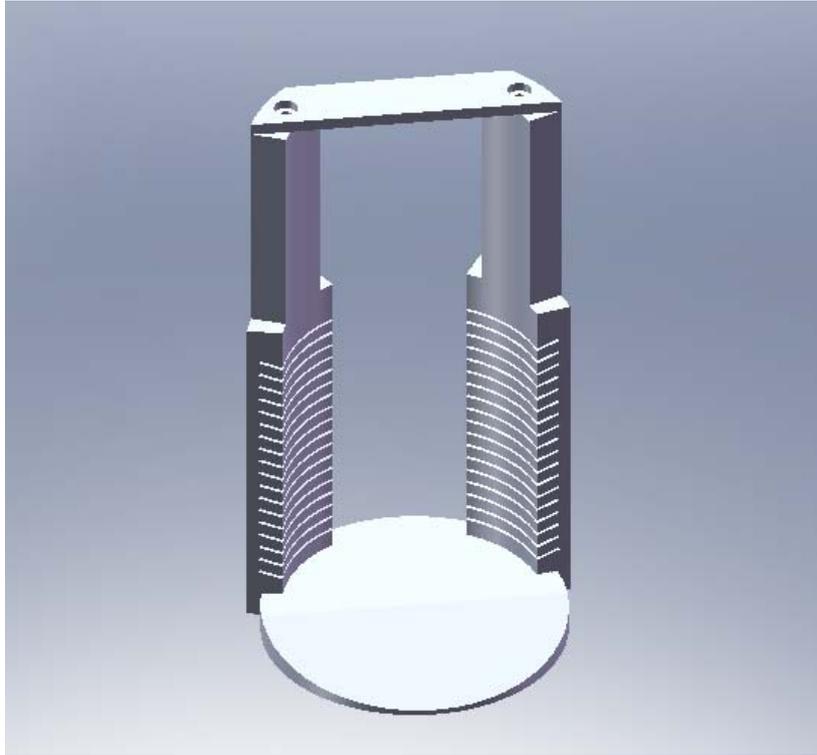


圖3-9 移除氧化層固定試片製具

1. 流程：

加熱氧化膜移除液至 60°C → 將試片正面朝上，置於製具 → 取出後使用純水清洗 → 置於酒精溶液中並使用超音波震盪之

3.2.5 第二次陽極處理製作氧化鋁奈米管

將去除氧化層並留有圖案化的試片，直接進行二次陽極處理。

二次陽極處理之製作如同一次陽極處理(除了時間參數以外)，電解液及處理條件分別為：

1. $1.95\text{M H}_2\text{SO}_4$ (相當於 $184\text{gH}_2\text{SO}_4/1\text{L}$)水溶液；工作溫度： 25°C ；以定電壓的模式下，緩慢升至 18V ；陽極處理時間： $1、2、3、4$ 及 5hr ；
2. $0.238\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (相當於 $3\text{wt. \% H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)水溶液；工作溫度 25°C ；以定電壓的模式，緩慢升至 40V ；陽極處理時間： $1、2、3、4$ 及 5hr ；

3. 0.088M H_3PO_4 (相當於 1.0vol.% H_3PO_4)水溶液；工作溫度： $-3^{\circ}C$ ；以定電壓下模式下，緩慢升至 195V；陽極處理時間：12hr、18hr、24hr 及 50hr。電解液中 5V 小馬達轉動塑膠葉片以每分鐘 60 轉的頻率下攪拌之，將電源供應器的正極連接置於治具的鋁試片，負極連接於白金片，使電流於定電壓下通過電解液，並成一迴路。

3.2.6 移除鋁基材

於二次陽極處理後，若要取得透明氧化鋁薄膜，則需將鋁基材蝕刻掉；利用治具(如圖 3-8 陽極處理正極治具)讓生成氧化鋁的背面外露，並將夾具浸泡在 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 鹽酸水溶液中。

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 鹽酸水溶液製備：取 75 克的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (分子量 170.5) 粉末，加水至 1000ml，使用鹽酸將溶液 pH 值調整至 1。

因銅的氧化電位比鋁小：



背面外露的鋁，會與溶液中的銅離子進行氧化還原，產生置換反應，進而移除鋁基材。反應時間隨基材的厚度而不同。

移除步驟：

(a)配置移除鋁基材水溶液 1000ml：取 75 克的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 加水至 1000ml，並調整 pH 值至 1。

(b)用治具將氧化鋁的背面外露。

(c)將(2)置於(1)溶液中進行鋁、銅置換反應，直到氧化鋁薄膜完全露出為止。

(d)小心取出試片，用純水清洗並乾燥之。

3.2.7 移除阻障層

移除鋁基材之後，氧化鋁薄膜原來與金屬的接合面，會留下一層氧化鋁的阻障層(Barrier layer)，(如圖 3-10 陽極氧化鋁之阻障層)故欲製作直通的氧化鋁奈米孔洞，需將試片上這一阻障層(氧化鋁和金屬之介面)，利用磷酸水溶液，將其移除掉。

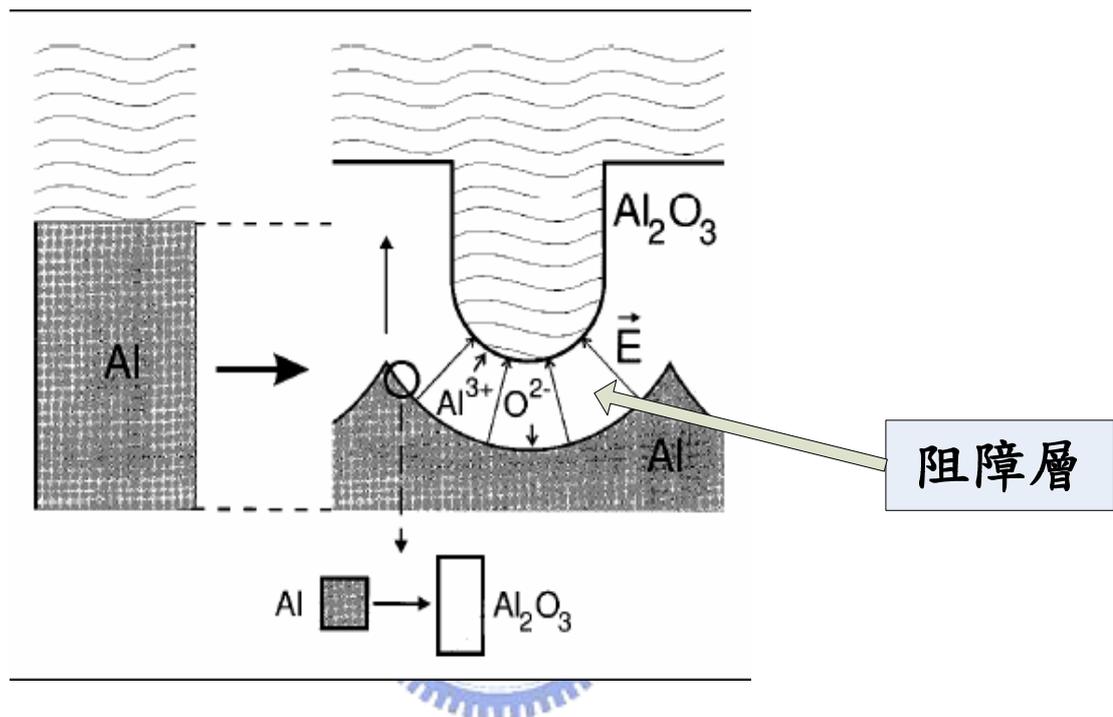


圖3-10陽極氧化鋁之阻障層

移除步驟：

- (1)配置 5vol. % H_3PO_4 水溶液，並置於恆溫水槽，控制溫度於 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。
- (2)利用治具將氧化鋁的背面(亦即阻障層面)外露。
- (3)將(2)置入於(1)溶液中，直到阻障層移除。
- (4)小心取出試片，用純水清洗並乾燥之。

3.2.8 擴孔

移除阻障層厚，會得到一直通的氧化鋁奈米管，利用磷酸水溶液，在孔壁可以維持孔洞結構的容許範圍下，可將孔洞擴大並較均勻。

擴孔步驟：

(1)配置 5vol.%H₃PO₄ 水溶液，並置於恆溫水槽，控制溫度於 25±0.5°C。

(2)將試片直立浸泡於(1)水溶液中。

(3)於單位時間下，小心取出試片，用純水清洗並乾燥之。



3.3 鋁的陽極處理

3.3.1 硫酸的陽極處理：

以鋁為陽極置於電解液中，利用電解作用，使鋁表面形成陽極氧化膜的過程，稱為鋁硫酸陽極氧化；其氧化膜特點：生產成本低、膜透明度高、耐蝕性及耐磨性好、電解著色和化學吸附染色容易。

1. 硫酸濃度：一般為 10~20%；硫酸濃度若小於 1%時，就不能生成多孔質氧化皮膜，而生成黑色的斑點，主要是因為硫酸離子解離狀況不同。



HSO_4^- 離子進入阻障層而生成多孔性皮膜，在硫酸濃度 20%以上時，電解液溶解力過強，較不能生成厚的皮膜，且電解電壓低時，孔數多、孔壁薄，所以皮膜會比較軟，機械強度比較強。

2. 鋁離子濃度：一般而言電解槽控制濃度控制在 5~10g/L，鋁含量對氧化厚度、耐蝕性、耐磨性的影響，理論上無鋁存在時，氧化皮膜溶解速度較快，導致皮膜不良。鋁過多時，在氧化皮膜與溶液介面有氧化鋁膠質形成，附著於氧化膜表面，形成電著皮膜，使浴電壓上升，降低皮膜透明性及耐磨耗性。

3. 浴溫：一般為 18~20°C，於 5~10°C 時，皮膜透明度差，成現皮膜灰色，染色性差，但會有較高的耐磨耗性；若於 0~-5°C 時，皮膜會呈現深黑灰色，此時皮膜的硬度及耐磨耗性最佳。

4. 攪拌：適當攪拌強度，使電解液溫度均勻，溫度均勻下，電流通下電場也會比較均勻，所形成皮膜會較一致性。

5. 電流密度及膜厚：

一般而言, 電解時成長速率大於溶解速率下, 在定電流 2~2.5 A/cm² 的條件下, 所形成的膜厚是可控制的。

$$T \text{ 膜厚}(\mu\text{m}) = K \times D \times t$$

式中：

T: 電解所形成的氧化膜; μm

K: 常數 0.26~0.33

D: 電解時的平均電流密度; A / dm²

t: 電解所使用的時間; min

電流密度低時, 電解時間變長, 耐蝕性及耐磨耗性差。

電流密度高時, 會生成較不均勻膜厚現象, 障壁層會產生大量的焦耳熱, 所以需要較大的攪拌速度, 將此一焦耳熱移除於皮膜的表面, 使皮膜均一。

6. 硫酸陽極槽濃度及鋁離子濃度測試方法：

(1) 取適量水加入 5ml 的硫酸；

(2) 加水至 100ml 水；

(3) 以 1M NaOH 開始滴定至 pH 3.6, 所消耗的體積, 記錄為 V1

(4) 再滴定至 pH9, 所消耗的體積, 記錄為 V2

(5) 計算硫酸濃度(g/L)=V1 * 9.8

(6) 計算鋁離子濃度(g/L)=(V1-V2) * 1.8

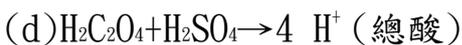
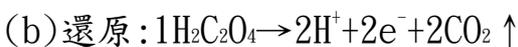
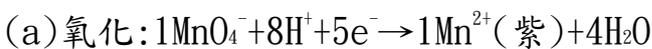
3.3.2 草酸的陽極處理：

草酸陽極早在 1939 年以前就由日本和德國廣泛採用。因草酸電解液對鋁及氧化膜溶解性小, 所以氧化膜孔隙率較硫酸浴來的低, 膜層的耐蝕性、耐磨耗性和電絕緣性比硫酸皮膜好。但草酸成本高, 電解過程中, 於陰極被還原成羥機乙酸, 於陽極被氧化成二氧化碳, 使穩定較差; 其皮膜色澤隨操作條件變化而變化, 產品會有色差, 故較不廣泛被使用; 較被為應用於:

電器絕緣保護層及日用品保護層等。

1. 濃度：在 2wt.% 以下時，水中氯離子易混入皮膜，發生電解腐蝕，且草酸離子對氧化皮膜溶解力低，所以易產生凹洞，在 5wt.% 以上時，浴電壓變小，草酸根易混入皮膜造成耐蝕性及耐磨耗性差，所以一般濃度控制在 2~5wt.% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
2. 溫度：由於草酸的溶解力比硫酸弱，所以一般溫度控制在 28°C 下，則與 20°C 硫酸溶解力相同(草酸電解液溫度高 10°C，溶解速度多一倍)。
3. 電流密度：草酸溶解力較弱(所以草酸的浴電壓及電流密度都較大)，故草酸浴的皮膜成長較慢，所以要用高電流密度，浴電壓也相對較大。
4. 鋁離子含量：鋁離子含量對電解液導電度影響與硫酸陽極相似，隨著鋁離子含量增加，電解液的電導率線性下降，在相同的電解電位下，電流密度變小，同時氧化膜的顏色變淺。鋁離子的含量對氧化膜耐蝕性影響較小，鋁含量 2g/L 時，耐蝕性稍微下降，鋁含量隨後再上升時，耐蝕性又稍有增加；但對耐磨耗性，隨鋁含量增加，耐磨耗性隨之降低。
5. 草酸陽極槽濃度及鋁離子濃度測試方法：

(1) 滴定原理：



(g) 草酸水溶液以 1Amp 的電流通電一小時重量損失 132 克；132g/Ah

(h) 總酸： $N_{\text{總酸}} = N(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) / V_{\text{草酸陽極}}$

(2)草酸濃度量測：由過猛酸鉀滴定草酸電解液得到草酸濃度。

(a)取 0.5ml 的草酸陽極液

(b)加純水 100ml 稀釋

(c)加 2ml 的濃硫酸

(d)加入 PP 酚酞指示劑 3 滴

(e)將燒杯置於加熱攪拌器上, 加熱至 70°C

(f)以 0.1N 的 K_2MnO_4 滴定之(無色→紫色^{加熱}→無色)

(g)計算 unknow $N_{H_2C_2O_4}$ 當量濃度

(3)鋁離子含量量測：由氫氧化鈉滴定草酸電解液得到總酸濃度，進而得知鋁含量。

(a)取 0.5ml 的草酸陽極液

(b)加純水 100ml 稀釋

(c)加入 PP 酚酞指示劑 3 滴

(d)以 0.1N 的 NaOH 滴定之(無色→粉色)

(e) $N_{總酸} = 0.1N_{NaOH} \times V_{NaOH} / 0.5ml$ 的草酸陽極液, $N_{總酸}$ 已知

(f) $N_{Al} = N_{總酸} - N_{草酸}$

(g) $W_{Al} = (N_{Al} / 3) \times 27 =$ 得知鋁含量 g/L

(h)計算 unknow 總酸及鋁含量



3.3.3 磷酸的陽極處理：

磷酸陽極處理是最早用於鋁材電鍍的一種預處理工藝，Bunce 原始條件為：345g 磷酸/L、24°C、1.3A/dm²、10mins；Spooner 和 Seraphim 改良後，[採用：250g 磷酸/L、25°C、1.1~1.6A/dm²、10mins]可得到 3 μm 氧化膜。其主要用作印刷金屬板的表面處理和鋁工件膠接的預處理：

(1)印刷電路板的表面處理：早期所用的陽極氧化鋁印刷板是先用交流電解

刻蝕，再進行硫酸陽極處理，而現今都被單一次的磷酸陽極處理所替代處理[10~30wt.%、15~30°C、0.5~2.0A/dm²、2~20mins、2~5 μm]。其特點：氧化膜化學穩定性好，便於長久儲存；因磷酸氧化膜孔徑大，使膜與感光塗料之間的黏著力提高，所以能延長印刷運轉時間。用於印刷金屬板表面處理的其他方法還有：交流磷酸陽極處理；先用硫酸陽極氧化後再利用磷酸陽極氧化；採用 25~150g 硫酸/L 和 10~50g 磷酸/L 混合酸陽極處理等方式。

(2)用於鋁工件交接的預處理：在過去 30 多年，人們對磷酸陽極氧化的研究，比較注重於把磷酸陽極處理用作鋁工件膠接的預處理，目前特別在航太工業方面已得到廣泛的應用；波音公司在這一領域最早進行了研究，先採用 F.P.L 蝕洗工藝[33g 重鉻酸鈉/L 和 330g 硫酸/L、68°C、15~30mins]，水洗後再進行磷酸陽極處理[10~12wt.%磷酸、21~24°C、12~15V、20~25mins]。因磷酸陽極氧化皮膜具大孔徑之特性，故所得到的磷酸皮膜與膠黏劑的結合力比其它預處理氧化皮膜與膠黏劑的接合力都高。

3.3.4 鉻酸的陽極處理：

鉻酸陽極處理，最早由 Bengough 和 Stuart 在 1923 年所研發的(簡稱 B-S 法)。當時鉻酸氧化膜比硫酸皮膜要薄得多，一般厚度只有 2~5 μm，能保有物件的精度和表面粗糙度。因為皮膜孔徑較硫酸與草酸為電解液系統來的大，故膜層質軟，耐磨性不如硫酸陽極膜，但彈性好，早期應用在航空部件表面處理工業上，因其皮膜特性，可於低溫下仍能保持原狀。氧化皮膜由灰白色到深灰色，膜層不透明，孔隙率較低。

1. 陽極處理：

(a)B-S 法：各酸濃度 3~5wt.%；電解液溫度 40±2°C，分階段升高電壓進行陽極處理，於十分鐘內將電壓緩慢升至 40V，恆壓 20 分鐘，然後使用 5 分

鐘從 40V 升至 50V，再恆壓五分鐘。若為鑄造件，特別是高銅鑄造鋁合金，需將電解液溫度降至 25~30°C；電流密度 0.5~0.7A/dm²。

(b)1937 年 Buzzard 開發的恆壓法:將鉻酸濃度提高至:5~10wt.%,採用定電壓 40V 恆壓陽極處理，處理時間為 30 分鐘；若控制 pH 值在 0.15~0.6 範圍內，電壓只需恆定 30V，如 pH 值在 0.6~0.8 應將電壓提高至 40V。

2. 槽液離子濃度控制：

(a)氯離子：主要來自所用的水及鉻酸原料，在槽液中氯離子過高會侵蝕處理物件，使氧化膜較為粗糙，一般而言濃度不超過 0.2g/L。

(b)硫酸根離子:也是來自鉻酸原料，其會加快 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 於陰極上的反應，進而消耗鉻酸濃度，一般硫酸根離子濃度控制在小於 0.4g/L；可添加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 或 BaCO_3 將硫酸根離子反應成 $\text{Ba}(\text{SO}_4)$ 沉澱。

3. 鋁離子及三價鉻離子：

由於陽極處理過程中，鋁不斷溶出，使槽液中鉻酸鋁($\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3$)及鹼性鉻酸鋁($\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$)的含量不斷增多，三價鉻含量也不斷增多；一般控制總鉻含量方法控制槽液內鋁離子含量，當槽液三價鉻含量增加時，氧化膜變暗無光，抗蝕能力降低。

3.4 AAO 的特性量測

鋁合金陽極處理具有優良的物理、化學、力學、加工性能和特徵，使很多民生用品至半導體的硬體主架構及面板廠的內襯板(Chamber wall)，皆使用此一產品，故為使產品品質更為穩定，完善的品質檢測的是必要的，從事鋁及鋁合金生產及研究的工作者經過長期的努力，制定了許多試驗方法用以評價產品是否滿足各種環境的使用的需要。一般而言，鋁合金陽極處理後的氧化膜檢測種類有：1. 耐電壓試驗；2. 耐鹼滴定試驗；3. 封孔度試驗；4. 皮模完整性試驗；5. 氧化皮膜硬度試驗；6. 氧化皮膜量測。

3.4.1 耐電壓試驗：

陽極氧化膜的檢測主要是針對絕緣性能為目的之產品而制定，一般情況下，擊穿電位法僅適用於對封孔及乾燥後的氧化膜進行的檢驗，排除亮光漆或其他表面。擊穿電位法：是基於氧化膜的介電性能及絕緣性能而擬定的，所測電壓是指電流瞬間流過氧化膜的電壓值；擊穿電壓的大小取決於：氧化膜的厚度、表面粗糙度、基材金屬合金成份、乾燥度、封孔效果及環境因素導致老化程度。

1. 依據規範 ISO2376：依據破壞電壓測量方法測試鋁合金電鍍絕緣體。
2. 使用設備：設備應該要能提供持續可變的交流電壓並可判讀 10V 的敏感度；提供的電頻介於 50~60Hz。

使用電極應符合：

- (1) 電極一端直徑 3~8mm 金屬球應接觸在薄膜表面，另一電極接觸於素材金屬之一點。
- (2) 兩電極距離：相同直徑的兩金屬球應相距 25mm。
金屬球應該被清潔及受力介於 0.5~1 N。
交流電壓增加率為 25V/Second。

3. 檢測程序：

通常平滑或金屬表面兩極應該相距 25mm，超過半徑 5mm 的圓弧表面應相距邊緣最少 5mm。

量測細長產品時，測試機也許實行於長的軸線，此時兩極至少距離邊緣 1mm。紀錄電壓如同薄膜的電壓分析。重複測試於素材的 10 個不同位置並計算數學意義。

4. 結果呈現：

如果只使用一金屬球(另一電極與素材接觸，亦即氧化膜垂直面量側)數據呈現薄膜的破壞電壓。如果使用兩個金屬球(氧化膜的面量測，於電極相距 25mm 下)，數據呈現近乎兩倍的破壞電壓。

3.4.2 耐鹼滴定試驗(依據規範：日本 JIS H 8601)：

鋁材陽極氧化皮膜之耐蝕性測試有 CASS TEST 及耐鹼滴定兩種。但前者因試驗機器為注入醋酸銅之鹽霧試驗機，在設備成本及衛生污染方面不及耐鹼滴定來得簡便。故採用後者實施試驗。耐鹼滴定係在強鹼的作用下陽極氧化皮膜會產生嚴重的腐蝕，借此加速性試驗評估其耐蝕性。利用一密閉之壓克力容器充做恆溫箱，使試料在一定溫度下與強鹼反應，進而評估其耐蝕性，(如圖 3-11 耐鹼滴定試驗設備示意圖)

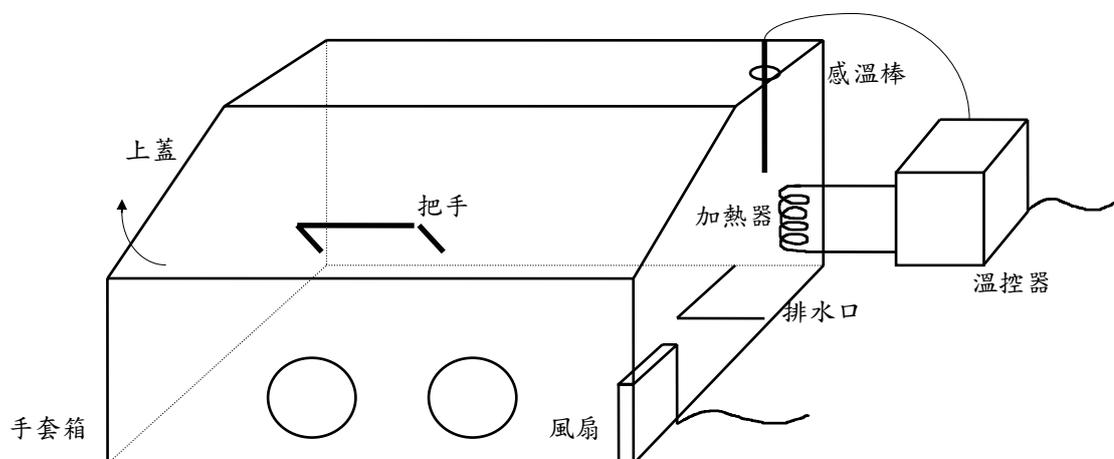


圖 3-11 耐鹼滴定試驗設備示意圖

1. 操作器材：

- (1) 測試溶液：10w/v%NaOH(aq)。
- (2) 試片要求：標準尺寸為 50x40mm。
- (3) 試驗前處理：試片以浸有適當溶液之柔軟清潔布來洗淨。
- (4) 貼上耐酸鹼膠帶製成具 10 個內徑約 6mm 之圓圈空格。

2. 操作步驟：

- (1) 試片置於 35°C 之裝置內，約 30 分鐘，使試片之溫度保持一定。
- (2) 在試片之各圓圈內依序由上面滴下每隔 5 秒滴下 35°C 試驗液約 10mg。
- (3) 測定皮膜溶解所需時間(秒)。
- (4) 達所要時間後，將試片浸於洗淨水中用海綿，以同方向擦拭測定面 3~4 次，水洗清淨後，通風乾燥。

3. 判定方法：

- (1) 固定測試時間後，觀察試驗液與試片反應情形若接觸面呈起泡狀，則表示皮膜將溶解穿透。
- (2) 使用附有探針之三用電錶，以探針在各標記圓圈內測試三次，如其電阻為 5000 歐姆以下，表示皮膜已溶解。

4. 計算方法：

試片上有 10 個圓圈，依序每 5 秒滴下試驗液於 1 個圓圈內，至 10 個圓圈滴完，停留 15 秒後，將試片洗淨用探針測試。假設 1~5 個圓圈皮膜均已溶解，則計算方法為：

- (1) $5 \text{ 秒} \times 9 (\text{滴下時間}) + 15 \text{ 秒} (\text{停留時間}) - 5 \text{ 秒} \times 4 (\text{溶解時間}) = 40 \text{ 秒} (\text{耐蝕時間})$ ；或，
- (2) $15 \text{ 秒} (\text{停留時間}) + 5 \text{ 秒} \times 5 (\text{未溶解時間}) = 40 \text{ 秒} (\text{耐蝕時間})$ ，(如圖 3-12 耐鹼滴定試驗判定圖)。

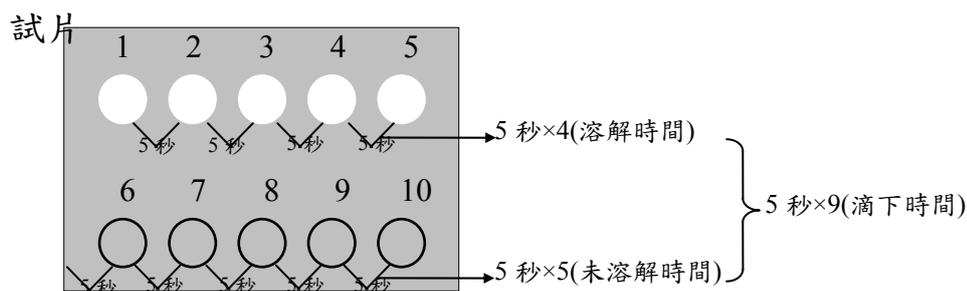


圖 3-12 耐鹼滴定試驗判定圖

5. 耐蝕性厚度等級：

- (1) K1 表示以草酸為電解液皮膜之試驗標準。
- (2) K2 表示以硫酸為電解液皮膜之試驗標準。

如表 3-1 耐蝕性厚度等級

厚度等級(μm)		6	9	14	20	25	30
氫氧化鈉 滴定試驗	K1	90 以上	140 以上	230 以上			
	K2	30 以上	50 以上	75 以上	-	-	-
皮膜厚度(μm)		6 以上	9 以上	14 以上	20 以上	25 以上	30 以上

3.4.3 封孔度試驗(依據規範：JIS 8683 及 ISO 2931)：

封孔之孔洞，由電導度之量測，進而判斷氧化皮膜於陽極處理封孔製程後之氧化皮膜之微孔(Mircro-porous)封閉情形。

1. 使用溶液：

- (1) 35g $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{L}$ 水溶液。
- (2) 所使用的去離子水 D. I. Water 水質 $>5\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2 檢測方法：測試時以橡膠墊圈黏貼於試樣表面，注入電解液(K_2SO_4)做為氧化皮膜與相對電極間的導體，通過 1000Hz 的週波源，以 LCR-meter 檢出阻抗，測試之組合(如圖 3-13 封孔度測試示意圖)。

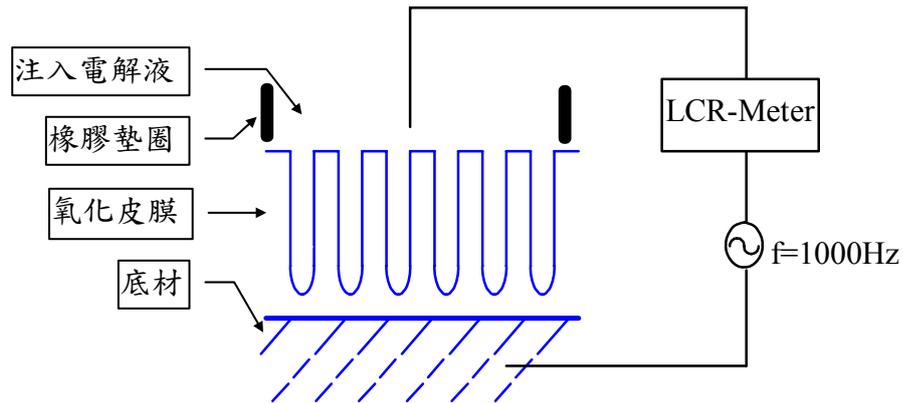


圖 3-13 封孔度測試示意圖

- (1) 將欲試驗樣品以無水酒精或丙酮進行脫脂處理。
- (2) 定義一測試面積：取一耐酸鹼膠帶，黏貼至 5mm 厚，利用打孔機打洞，作為試驗面積，並貼於欲試驗處。
- (3) 將試驗液 35g K_2SO_4/L 水溶液滴入欲試驗處，時間為 30 分鐘。
- (4) 利用 1KHz 的週波源，以 LCR-meter 檢出試驗液至鋁合金基材之阻抗。
- (5) 將量測之電導度數值(Y_m)，帶入公式：

$$Y = Y_m \times 133/A \times 1/f \times t/20$$

式中，

Y ：封孔度； μS

Y_m ：電導度量測值； μS

A ：試驗面積； mm^2

$1/f(=1.5-0.02T^\circ C)$ ：溫度校正係數；

於 $25^\circ C$ 時=1

t ：試驗處平均膜厚； μm

計算方式如：

表 3-2 封孔度計算表格

封孔度測試報告 公式： $Y=Y_m \times 133/A \times 1/f \times t/20$							
Sample	膜厚 (μm)	平均膜厚 t (μm)	測試面積 $A(\text{mm}^2)$	室內溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	$1/f=1.5-0.02T(^{\circ}\text{C})$ $1/f$: 溫度校正係數	導電度 Y_m (μS)	封孔度 Y (μS)
A	4.1	4.16	286.82	20.5	1.09	49.8	5.24
	4.3						
	4.5						
	4.0						
	3.9						

3.4.4 皮膜完整性試驗：

陽極層較薄或陽極過程產生缺陷的氧化皮膜，其氧化膜連續性差的現象，一般被用於對陽極氧化膜表面可見瑕疵進行判斷，例如：當對陽極氧化膜表面的可見瑕疵存有疑問時，可用此一方法來判斷，該瑕疵是否為局部裸露出基材金屬的缺陷；其測試方法有兩種：

1. Spot Test 1：（依據規範：美國 ASTM B 449-67a）

(1)使用溶液：

Reagent A： 硝酸鐵 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$2g

鹽酸 HCl 36%.....20mL

去離子水 D. I. Water.....473mL

Reagent B： 赤血鹽 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$2g

去離子水 D. I. Water.....473mL

(2) 檢測方法：

(a) 分開保存於棕色瓶中，使用前等體積混合。

(b) 混合液滴於試片上顯示藍點處為披覆層不足。

(3) 檢測結果之判定：

(a) 無氧化膜時：試劑之顏色變化為黃色變藍色。

(b) 有氧化層時：試劑顏色變化為黃色不變。

2. Spot Test 2 (依據規範：CNS8409-(3)-(c))

(1) 使用溶液：

硫酸銅 CuSO_420g

備註：如使用含結晶水硫酸銅時，加水時注意劇烈放熱反應。

鹽酸 HCl 36%.....20mL

去離子水 D. I. Water.....1000mL

(2) 檢測方法：

試驗溫度 20°C ，浸漬時間 5 分鐘。

(3) 檢測結果之判定：

若氧極氧化皮膜龜裂時，試劑之顏色變化為，顯現紅銅色(因試劑的銅及與裸露的鋁金屬置換的結果)。

3.4.5 皮膜硬度試驗：

依據規範 ISO 4516，試驗採用顯微硬度計進行量測，將具有一定形狀的金剛石，以適當且垂直速度壓入待測覆蓋層，維持規定的時間後卸除試驗力，然後測量壓痕對角線長度，並將長度帶入公式進行計算，從而獲得維氏及洛氏硬度，其硬度對照如表：

本試驗有諸多影響硬度準確度因素，比如採用試驗力、壓投的速度、試驗力保持時間、振動、樣品表面粗糙度和表面曲率、試樣的方位、顯微鏡分辨率及壓痕位置等。根據覆蓋層不同，應選擇不同的試驗力，對於鋁

合金宜採用 0.49N 的試驗力，在正常情況下，試驗力需保持 10~15s，當保持時間小於 10s，則硬度值會偏高；為獲得準確的結果，試樣的厚度應符合規定之要求，並選擇適當顯微鏡和放大倍數。

如表 3-3 硬度比較表

勃氏硬度	洛氏硬度				維氏硬度	蕭氏硬度	抗拉強度
	A 刻度	B 刻度球	C 刻度	D 刻度			
3000kg	60kg 壓子	100kg1/16"	150kg 壓子	100kg 壓子	50kg		(kg/m ²)
555.0	78.4	---	54.7	66.7	591.0	73.0	210.0
534.0	77.8	---	53.5	65.8	569.0	71.0	202.0
514.0	76.9	---	52.1	64.7	547.0	70.0	193.0
495.0	76.3	---	51.0	63.8	528.0	68.0	186.0
477.0	75.6	---	49.6	62.7	508.0	66.0	177.0
461.0	74.9	---	48.5	61.7	491.0	65.0	170.0
444.0	74.2	---	47.1	60.8	472.0	63.0	162.0
429.0	73.4	---	45.7	59.7	455.0	61.0	154.0
415.0	72.8	---	44.5	58.8	440.0	59.0	149.0
401.0	72.0	---	43.1	57.8	425.0	58.0	142.0
388.0	71.4	---	41.8	56.8	410.0	56.0	136.0
375.0	70.6	---	40.4	55.7	396.0	54.0	129.0
363.0	70.0	---	39.1	54.6	383.0	52.0	124.0
352.0	69.3	-110.0	37.9	53.8	372.0	51.0	120.0
341.0	68.7	-109.0	36.6	52.8	360.0	50.0	115.0
331.0	68.1	-108.5	35.5	51.9	350.0	48.0	112.0
321.0	67.5	-108.0	34.3	51.0	339.0	47.0	108.0
311.0	66.9	-107.5	33.1	50.0	328.0	46.0	105.0
302.0	66.3	-107.0	32.1	51.0	319.0	45.0	103.0
293.0	65.7	-106.0	30.9	50.0	309.0	43.0	99.0
285.0	65.3	-105.5	29.9	49.3	301.0	---	97.0
277.0	64.6	-104.5	28.8	48.3	292.0	41.0	94.0
269.0	64.1	-104.0	27.6	47.6	284.0	40.0	91.0
262.0	63.6	-103.0	26.6	46.7	276.0	39.0	89.0
255.0	63.0	-102.0	25.4	45.9	269.0	38.0	86.0
248.0	62.5	-101.0	24.2	45.0	261.0	37.0	84.0
241.0	61.8	100.0	22.8	44.2	253.0	36.0	82.0

3.4.6 氧化皮膜量測：

依據規範 CNS-8406 鋁及鋁合金之陽極氧化皮膜厚度試驗法皮膜厚度之測量係表面處理最基本需求；採用「渦電流」測厚法，其原理係利用週波源誘導被測物基材產生感應渦電流，依感應渦電流之強弱換算皮膜厚度。在實務上則是使用「渦電流式膜厚機」來進行測量工作。

1. 使用膜厚機：LZ-300C。
2. 利用校正片做素材，做零點校正。



第四章 結果與討論

4.1 陽極處理模具設計

4.1.1 燒杯式電化學反應槽

早期教科書對於電化學反應皆使用此一方式：

如圖 4-1 燒杯式電化學反應槽。

1. 優點：裝置簡單、低成本。
2. 缺點：與陰極反面之工作物件電場不均、工作物件與電解液液面處，反應電流大，易造成電流集中，容易燒毀、槽底到液面會有溫度分佈，造成膜厚不均。

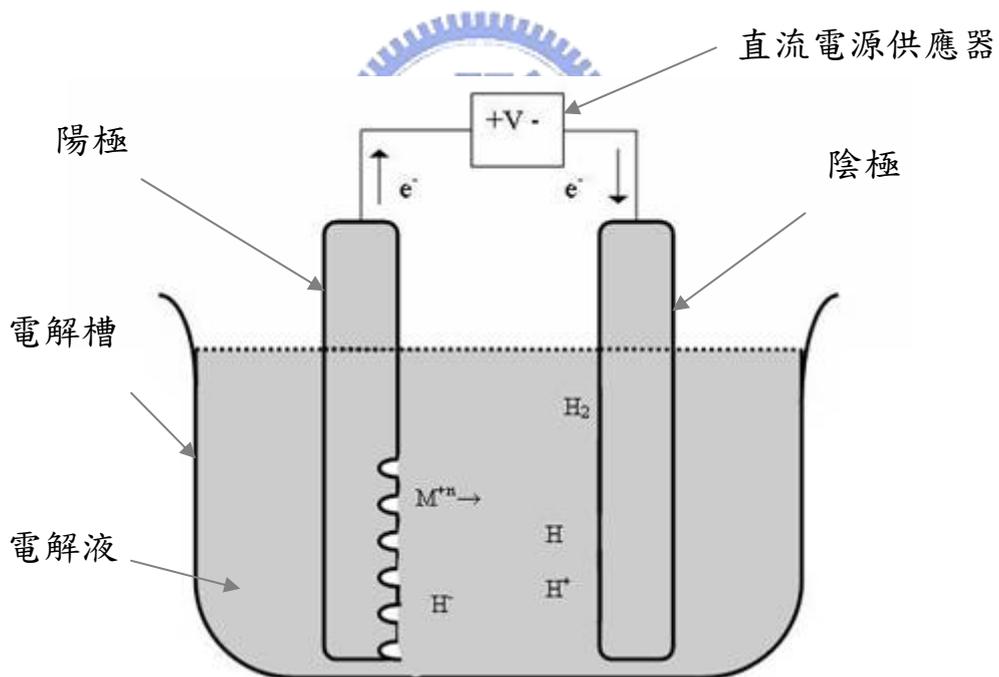


圖 4-1 燒杯式電化學反應槽

4.1.2 夾置式之電化學反應槽

1. 優點：低成本、小面積使用方便、使用之電解液較少。
2. 缺點：電解液易漏、溫控不容易、處理面積較小且不彈性。

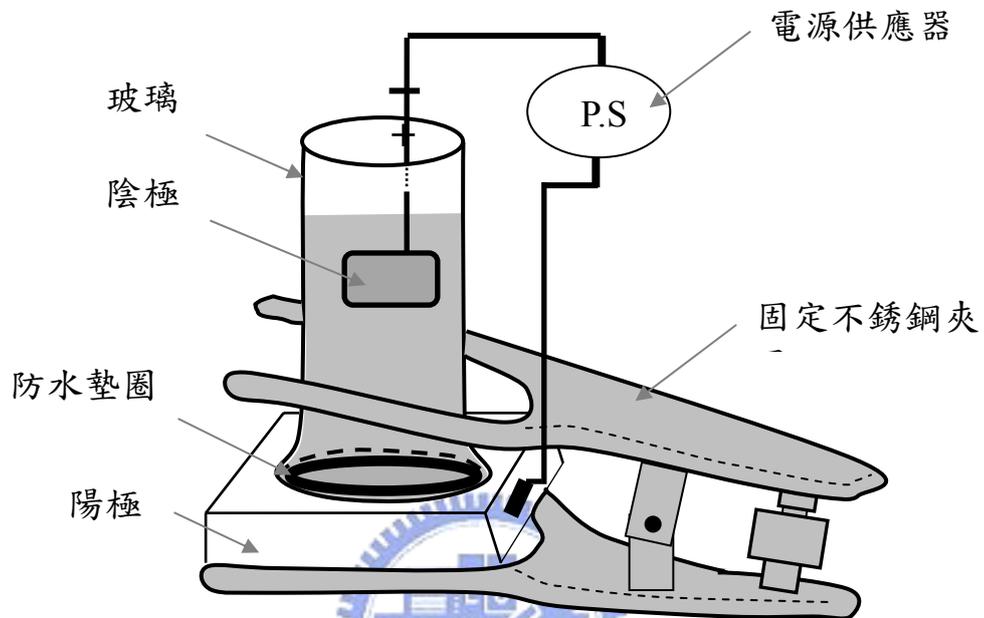


圖 4-2 夾置式之電化學反應槽

4.1.3 電極外掛式電化學反應槽

1. 優點:可解決電解液濃度不穩定的問題
2. 缺點:於裝卸工作電極時易造成電解液洩漏，或需將電解液事先由反應槽內取出。

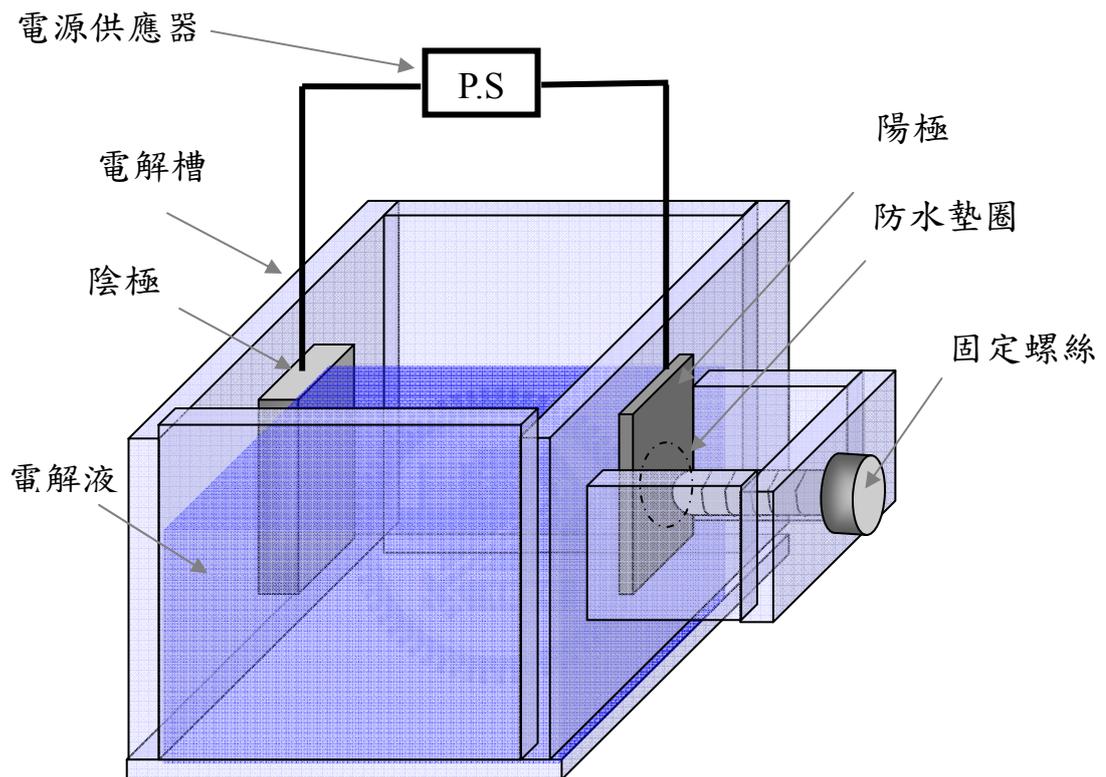


圖 4-3 電極外掛式電化學反應槽

4.1.4 圓形定面積置入式模具

1. 優點：面積易定義(2inch、4inch、6inch)、加工容易，為本實驗最常使用之模具。
2. 缺點：固定圓形面積，有效使用率較低、治具密合問題，治具內黃銅易析出，造成電解液及物件污染。

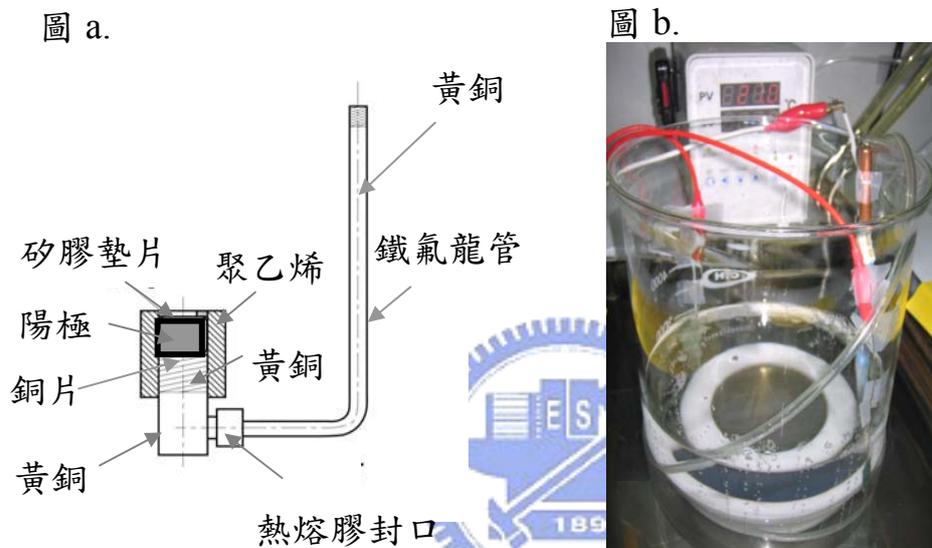


圖 4-4 圓形定面積置入式模具；圖 a. 為模具示意圖；圖 b. 實際鋁電解反應工作圖

4.1.5 方形定面積置入式模具

優點：加工簡單，方便拆卸，方型面積有效利用率高

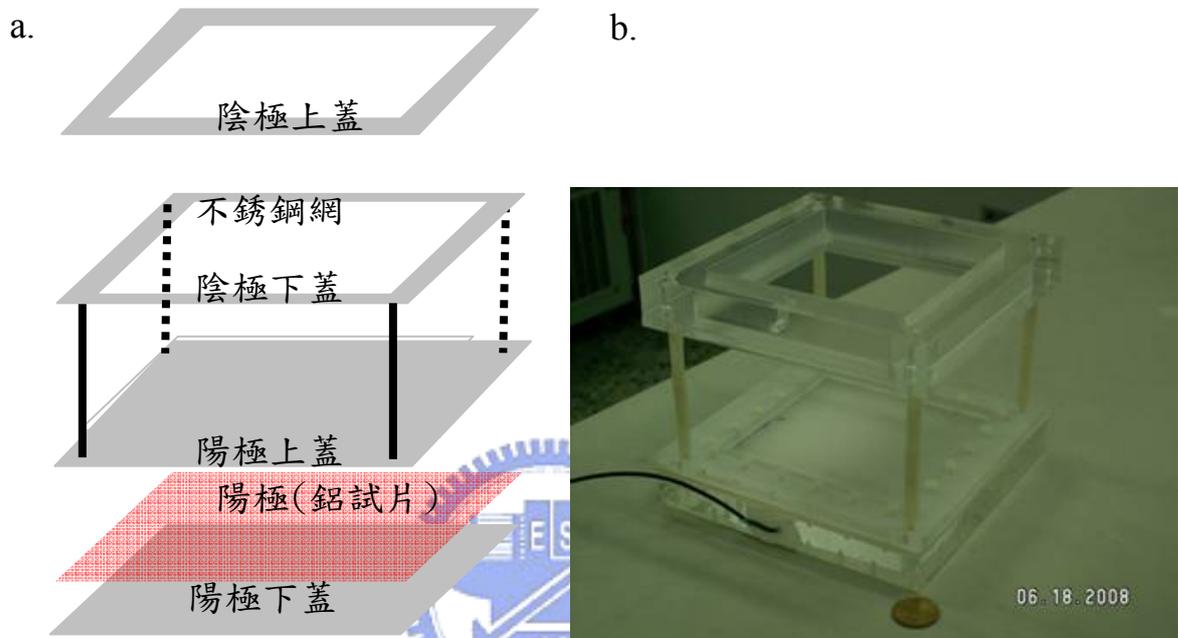


圖 4-5 方形定面積置入式模具；圖 a. 為模具示意圖；圖 b. 模具實體圖

4.1.6 串聯式電解模具

將欲陽極處理之鋁片之一邊當作陰極，另一邊當作陽極(需求面)
以串聯的方式將電源供應器之正負極接於兩側，欲陽極之試片將兩邊電解液隔開，即可形成一電場均勻分佈串聯式陽極處理槽。

1. 優點：工作物件電場均勻,工作物件同時當作陰極及陽極。
2. 缺點：要將工作物件兩邊電解液隔開較麻煩。

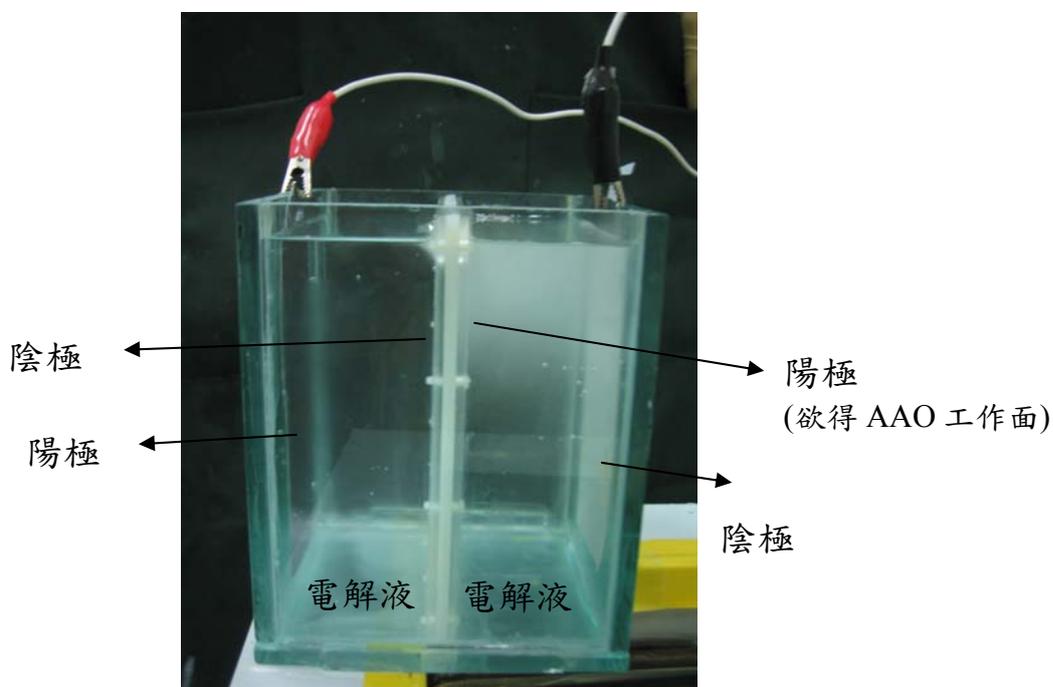


圖 4-6 串聯式陽極處理模具實體圖

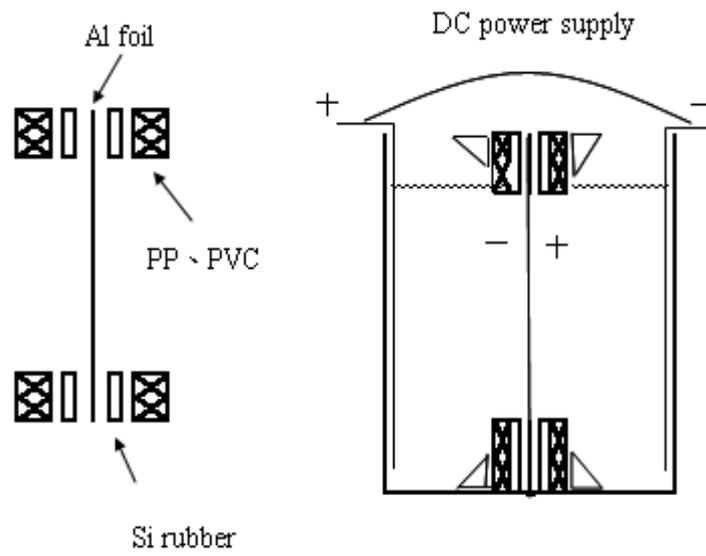


圖 4-7 串聯式陽極處理模具圖；左圖為上視圖、右圖為剖面圖



4.2 陽極氧化鋁奈米管製作製程與結果

一般而言，欲製作 AAO 奈米模板需經過 8 個基本步驟：

1. 基材的準備；
2. 鋁基材的電解拋光；
3. 第一次陽極處理製作圖案化；
4. 氧化層去除，完成圖案化；
5. 第二次陽極處理製作氧化鋁奈米管；
6. 移除鋁基材；
7. 移除阻障層；
8. 擴孔。

經由各種不同的電解液，進而使用電解反應之方式製得 AAO 奈米模板。

4.2.1 各種電解液製作

AAO 的製備所用之鋁基材，因其為兩性物質，故其可溶解於鹼，亦可溶解於酸，電解反應過程中，一般而言除單質子酸(如 HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 ...) 以外，其餘的酸皆可作為電解反應所使用之電解液，故可分為：硫酸系統、草酸系統、磷酸系統、鉻酸系統及硼酸系統等常用之電解液。



表 4-1 陽極處理製程類型

陽極處理 製程類型		電解液	電流密度	電壓	處理溫度	處理時間	膜厚	外觀	應用
			A/dm ²	V	°C	min	µm		
硫酸	一般	H ₂ SO ₄ 10-30%	1~3	15~25	18~25	20~40	10~30	無、灰	一般用途、 著色、塗裝
		H ₂ SO ₄ 10-15%	2~5	20~60	- 5~10	30~80	25-60	黑、灰	硬質皮膜
	AAO	H ₂ SO ₄ 10%	-	18	25	-	5-150	無、灰	奈米模板
草酸	一般	H ₂ C ₂ O ₄ 5-10%	1~2	50~60	30	30	10~20	無、黃	1.一般性用途 2.大多硫酸 法取代
		H ₂ C ₂ O ₄ 3-5%+ H ₂ SO ₄ 10-15%	1~2	20~60	10~15	30~80	25-60	藍	硬質皮膜
	AAO	H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O 3%	-	40	15~25	-	5-150	白、黃	奈米模板
磷酸	一般	H ₃ PO ₄ 10%	-	10~12	25	20~30	1~2	無	1.吸附性良 好之薄膜 2.電鍍前打 底用
	AAO	H ₃ PO ₄ 1%	-	120~210	-5	3hr~30hr	5-600	灰	奈米模板
鉻酸	一般	CrO ₃ 2.5-3%	0.1~0.5	0~40	40	40	2~15	灰	1.防蝕保護 2.皮膜柔軟 3.廣用於航 太器材
	AAO	CrO ₃ 3%	-	40	40	60	11	灰	奈米模板
硼酸	一般	H ₃ BO ₃	-	0~500	80	-	3~5	無	鋁質電解電 容用

AAO 製備過程，從一開始的基材準備、鋁基材的電解拋光、第一次陽極處理製作圖樣化、去除氧化層圖樣化完成、第二次陽極處理製作氧化鋁奈米管、移除鋁基材、移除阻障層及最後的擴孔處理，製備所需過程，如圖 4-8 AAO 製備流程圖。

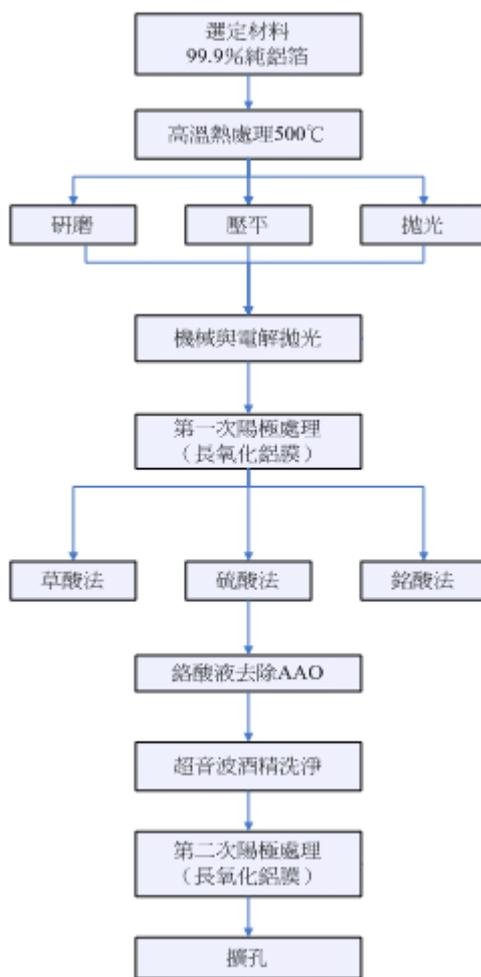


圖 4-8 AAO 製備流程圖

4.2.1.1 硫酸系統

硫酸法製備 AAO，使用鋁 99.7%A1 基材，其晶界大小如圖 4-9 及圖 4-10 鋁基材純度越純，拋光後鋁晶粒越大，反射率愈越高如圖 4-11(鏡面；幾乎接近 100%全反射)。

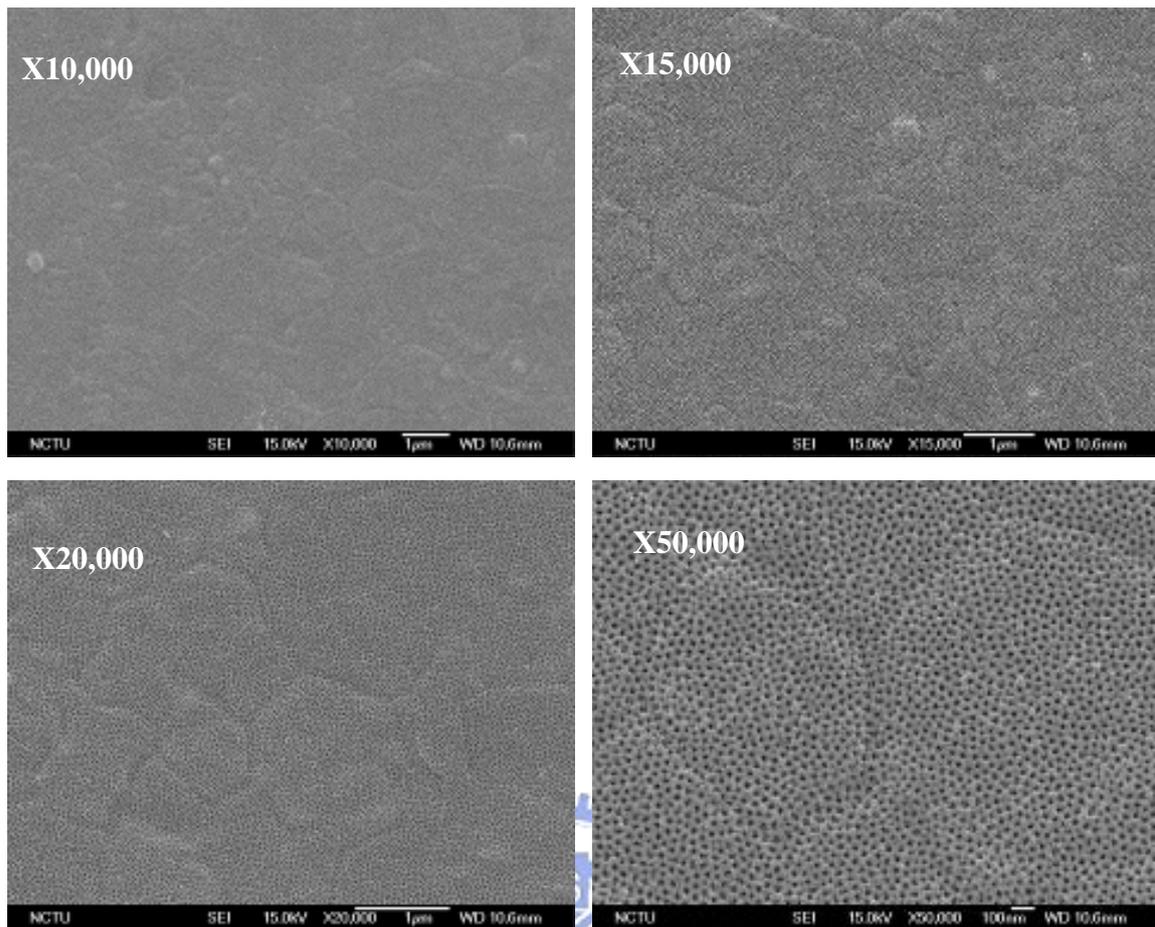


圖 4-9 99.7%A1 之晶粒大小，由 SEM 可看出不同倍率鋁之晶粒大小



圖 4-10 99.7%A1 之晶粒大小，經過顯微鏡觀察；Macro etching 觀察鋁晶界

處理過程分為 8 個部份：從一開始的基材準備、鋁基材的電解拋光、第一次陽極處理製作 pattern、去除 pattern、第二次陽極處理製作氧化鋁奈米管、移除鋁基材、移除阻障層及最後的擴孔處理，製備所需過程：

1. 基材準備：

首先需剪裁鋁片至所需尺寸，然後使用以 1000[#]砂紙以垂直交互方向研磨基材，其目的有二，移除基材表面自然氧化之氧化層及讓基材表面均質化，磨除表面較深的刻痕，以便於縮短電解拋光所需時間。

2. 鋁基材的電解拋光：

(1) 所需材料：

工業用酒精(95%)、三育化工。

單丁醚乙二脂； $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ；Ethylene glycol mono-butyl ether
SHIMAKYUS PURE CHEMICALS。

過濾酸； HClO_4 ；Perchloric acid(70%)；SHOWA。

(2) 電解拋光電解液成份：

依體積比，調配工業用酒精、單丁醚乙二脂、過濾酸=75：15：15 之比率，配置電解拋光用所需之電解液。

(3) 電解拋光所需之參數：

使用直流電之電源供應器，將 a. 已拋光之試片置於模具中，使用定電壓模式，將欲拋光之試片置於電解液中並接於陽極，以白金片當作陰極，將電源供應器電壓開至 40 伏特，拋光時間為 1 個小時。

(4) 電解拋光後之結果：

如圖 4-3 電解拋光後呈淨面之鋁基材，經粗糙度儀量測其表面之平整度為 $0.005 \mu\text{m}$ ；一般而言，機械拋光，其表面粗糙度為： $0.1 \mu\text{m}$ 。



圖 4-11 電解拋光後呈鏡面之鋁基材；若電解拋光所需鋁基材越純(>99.999%Al)，其所拋光後之物件反射率會趨近於 100%，Al 基材表面越為平整

3. 第一次陽極處理製作圖案化：

使用以電解拋光之試片進行一次陽極處理製做所需之圖樣化。

- a. 方式：使用電解液 10vol. %H₂SO₄之電解液以控制 18 伏特定電壓方式進行一次陽極處理，約 10 鐘後 pattern 及形成完整。

結果：

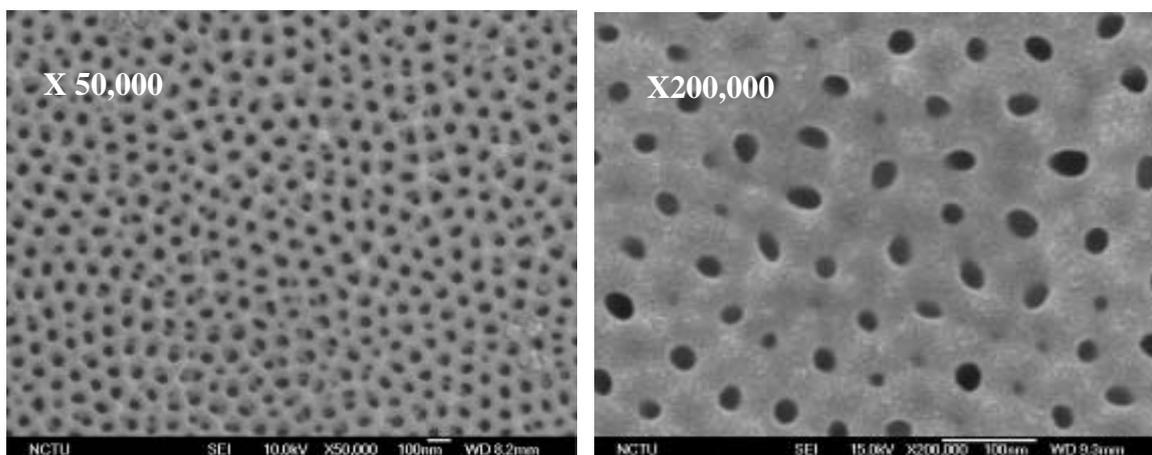


圖 4-12 硫酸法一次陽極處理後 SEM ；圖案化(pattern)製作故硫酸法一次陽極處理後，其孔洞尚未規則形成六角最密堆積。

4. 去除一次陽極處理之氧化層，圖案化(pattern)製作：

a. 所需藥品：

氧化鉻(CrO_3)：Chromium (VI) oxide；SHOWA。

磷酸(H_3PO_4)：Phosphoric acid(85%)；HPLC；Scharlau。

純水； $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超純水

b. 移除氧化鋁溶液之配置：

使用水當作溶劑，以 1.8wt.% CrO_3 加上 6vol.% H_3PO_4 當作溶質，製備溶液。

c. 方法：

將所配置的溶液 b. 置於 60°C 之恆溫水槽，依照膜厚之不同，浸泡約 30 分鐘，以渦電流膜厚測定儀，量測是否將氧化層移除乾淨。

結果：

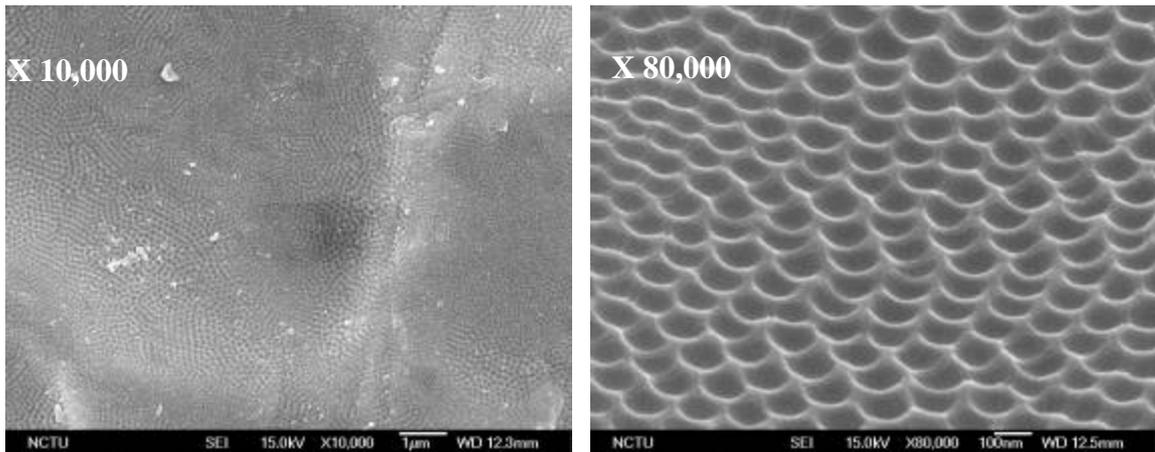


圖 4-13 二次陽極處理所需之圖案化；一次陽極處理後，移除氧化層後，會留下規則的圖案，並完成二次陽極處理所需之圖案化。

5. 第二次陽極處理：

使用留有 pattern 之鋁基材進行二次陽極處理。

a. 方式：使用電解液 10vol.%H₂SO₄ 之電解液以控制 18 伏特定電壓方式進行二次陽極處理。

b. 結果：

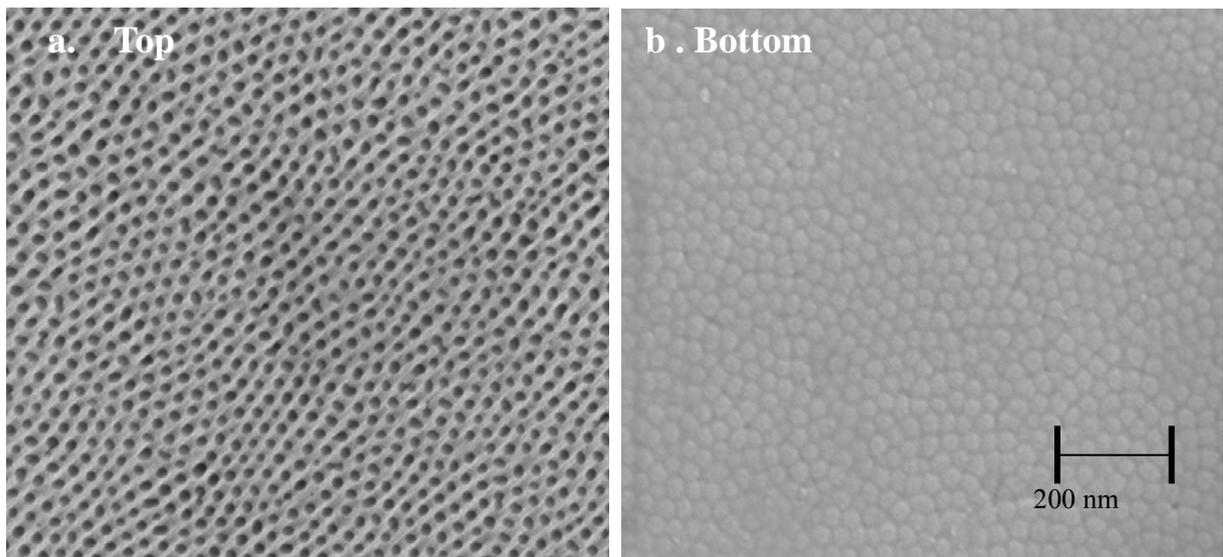


圖 4-14 硫酸法之二次陽極處理 SEM；有別於一次陽極處理法，氧化鋁奈米管，呈現規則之六角最密堆積 a. Top view；b. Bottom view

6. 去除鋁基材：

二次陽處理所形成三氧化二鋁奈米管後，可將剩餘、未反應之鋁基材移除之。

a. 所需藥品：

氯化銅； CuCl_2 ；Copper(II)chloride；SHOWA。

鹽酸；工業用；三育化工。

純水； $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超純水。

b. 移除鋁基材溶液配置：

配置 70g/L 的氯化銅水溶液，並將容易 pH 值調整為 1，即可製得移除鋁基材之溶液。

c. 方法：將欲將移除之試片，將氧化鋁奈米管朝內，亦即鋁基材朝外，置於治具中，將治具置入所配置的 b. 溶液中進行移除鋁基材，直到氧化鋁奈米管薄膜裸露後，利用 D. I. water 清潔試片，即完成移除鋁基材工作。

d. 結果：

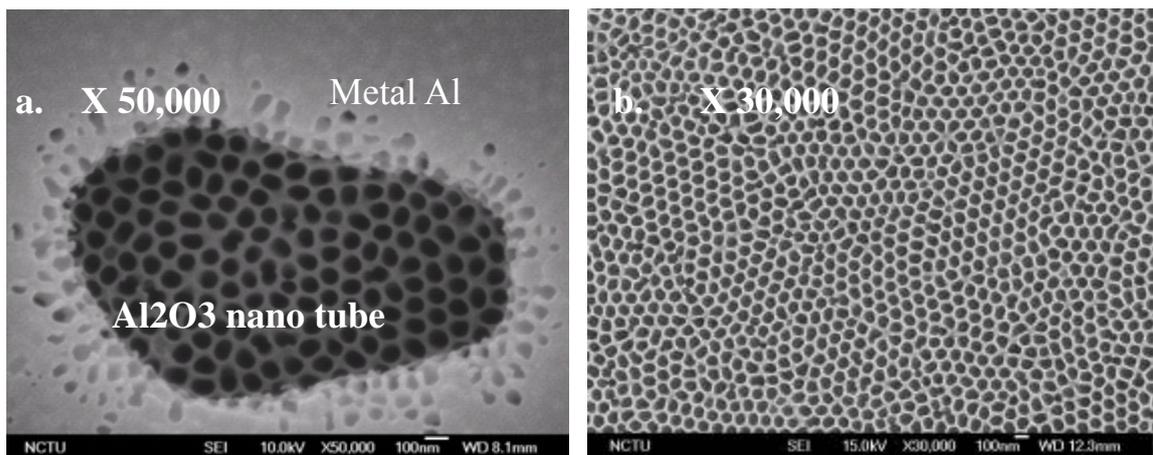


圖 4-15 移除鋁基材之 AAO 直通管；圖 a. 為未完全移除鋁基材之 SEM，圖 b. 為完全移除鋁基材後直通的陽極氧化鋁奈米管

7. 移除阻障層(Barrier layer)及擴孔(Widening)：

a. 使用藥品：

磷酸； H_3PO_4 ；Phosphoric acid(85%)；HPLC；Scharlau。

純水； $10M\Omega \cdot cm$ 超純水。

b. 溶液配置：

配置 5vol.% 之磷酸水溶液

c. 方法：

將所配置溶液，置於 $25^\circ C$ 之恆溫水槽；利用治具將試片阻障層面朝上，並至於所配置 b. 溶液中，30 分鐘，然後將試片從治具中移出，再一次浸漬於溶液 b. 中 10 分鐘即完成擴孔工作。

d. 結果：

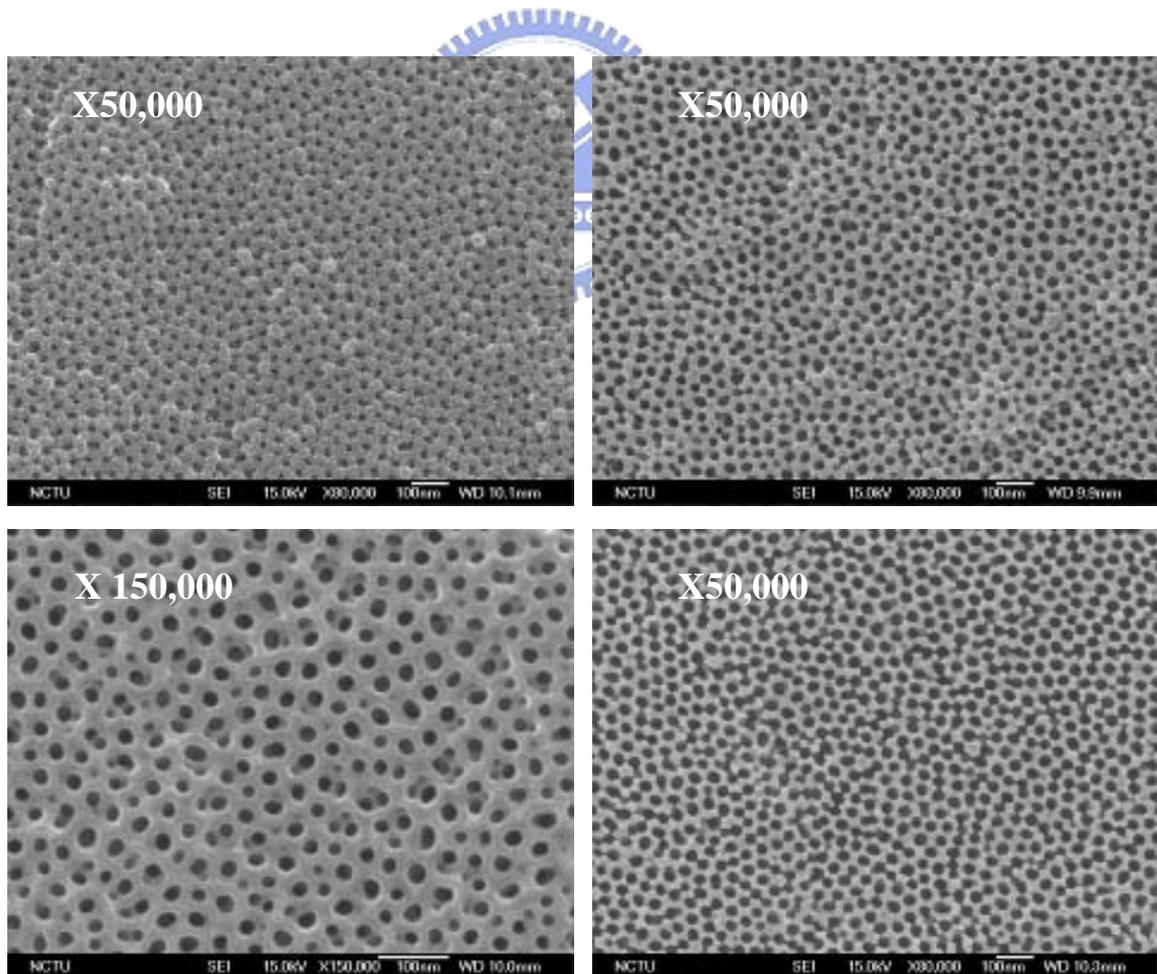


圖 4-16 移除阻障層後，於不同時間下擴孔之硫酸法 AAO 孔洞大小

4.2.1.2 草酸系統

使用草酸法製作 AAO，其處理程序包括：

從一開始的基材準備、鋁基材的電解拋光、第一次陽極處理製作 pattern、去除 pattern、第二次陽極處理製作氧化鋁奈米管、移除鋁基材、移除阻障層及最後的擴孔處理，其處理程序如同硫酸法製作 AAO 一樣，唯差異在於電解液不同及使用磷酸，移除阻障層和擴孔時間之不同，故此一章節由第一次陽極製作所需 pattern 說起。

1. 第一次陽極處理製作圖案化：

使用以電解拋光之試片進行一次陽極處理製做所需之圖案化。

a. 方式：使用電解液 3wt.% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之電解液以控制 40 伏特定電壓方式進行一次陽極處理，約 10 鐘後圖案化即形成完整。

b. 結果：

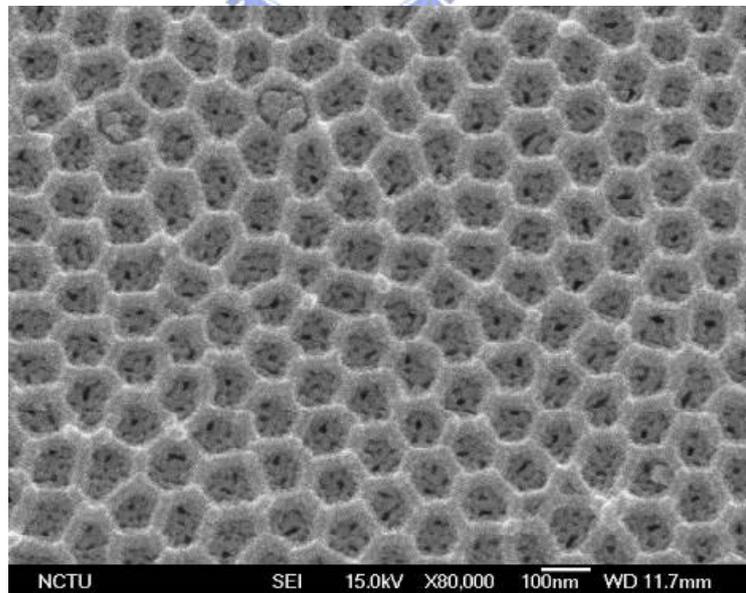


圖 4-17 草酸法一次陽極後，未熱處理之 AAO；未經圖樣化之草酸法 AAO，其孔洞較不具規則性

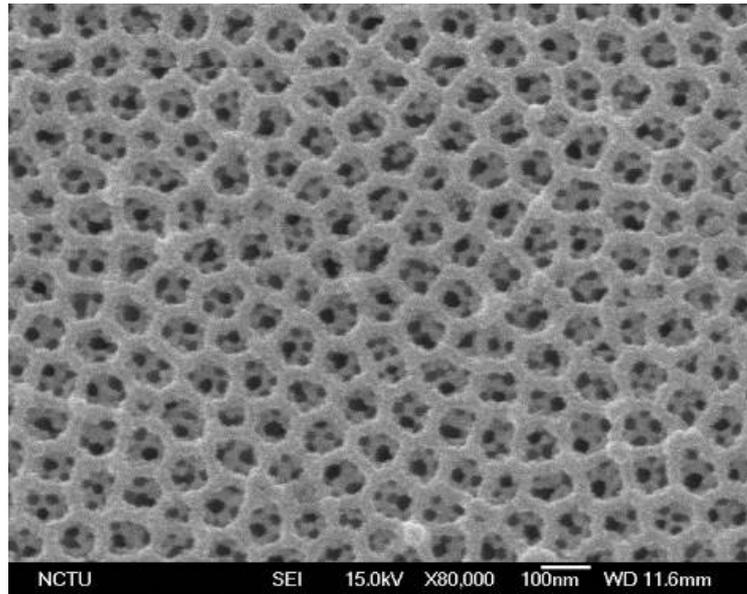


圖 4-18 草酸法一次陽極後，經 500°C 熱處理之 AAO；未經圖樣化之草酸 AAO，經由 500°C 熱處理後，孔洞漸漸的顯現出來，底部的小孔規則的對到表面的大孔洞，故熱處理有助於修飾 AAO 孔洞之規則性

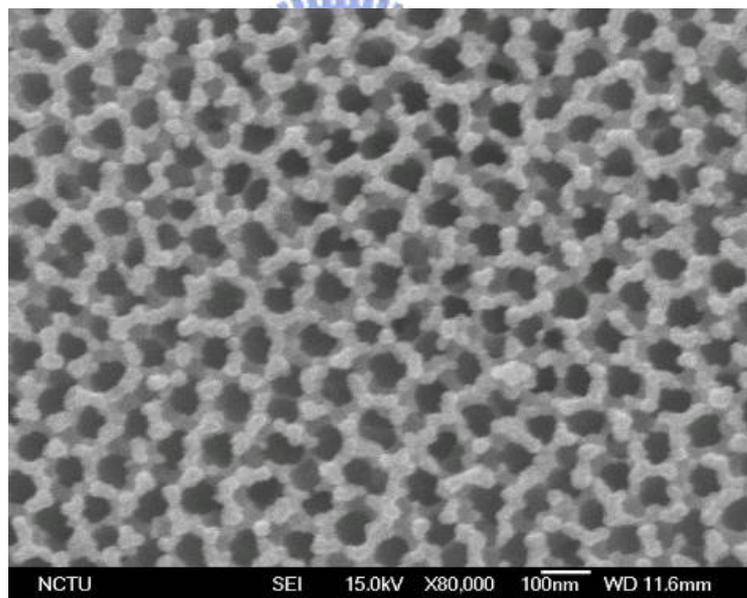


圖 4-19 草酸法二次陽極後，經 500°C 熱處理之 AAO；經由二次陽極處理及熱處理後 AAO 呈規則排列，但熱處理過程造成孔洞表面有一氧化層形成，但氧化層其為非連續性，可藉由超音波震盪移除之

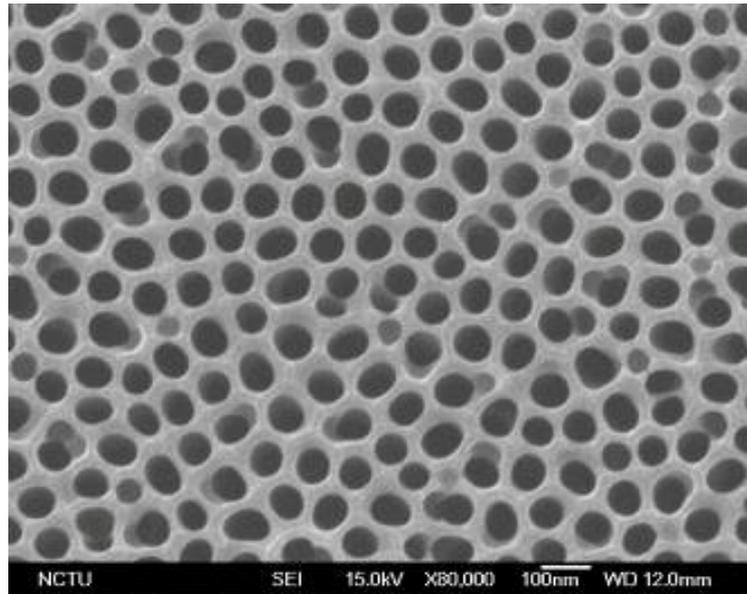


圖 4-20 草酸法二次陽極後，經 500°C 熱處理之 AAO，並使用超音波震盪方式移除表面之氧化層



2. 去除一次陽極處理之氧化層，製備鋁基材之圖案化：

a. 所需藥品：

氧化鉻； CrO_3 ；Chromium(VI)oxide；Showa。

磷酸； H_3PO_4 ；Phosphoric acid(85%)；HPLC；Scharlau。

純水； $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超純水。

b. 移除氧化鋁溶液之配置：

使用水當作溶劑，以 1.8wt. % CrO_3 加上 6vol. % H_3PO_4 當作溶質，製備溶液。

c. 方法：

將所配置的溶液 b. 置於 60°C 之恆溫水槽，依照膜厚之不同，浸泡約 30 分鐘，以渦電流膜厚測定儀，量測是否將氧化層移除乾淨。

d. 結果：

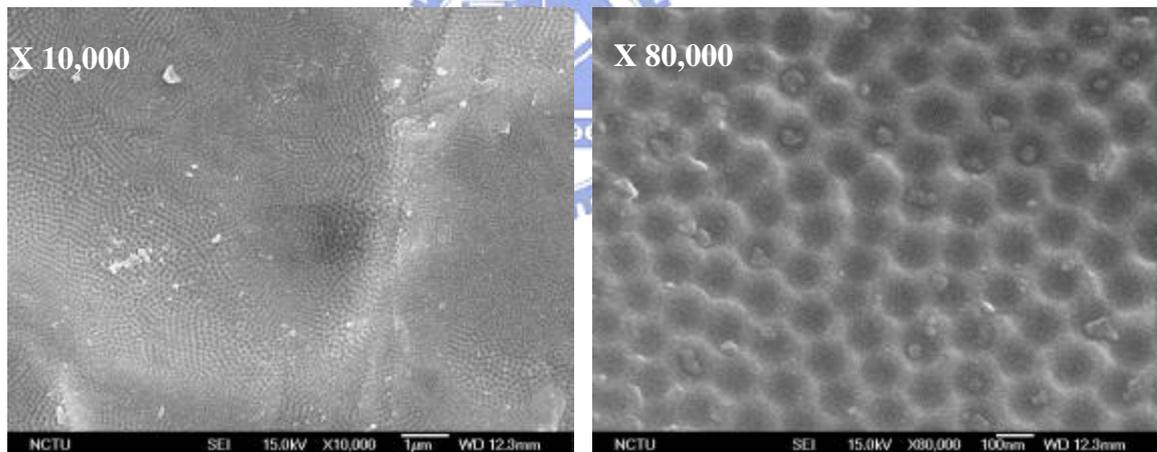


圖 4-21 二次陽極處理所需之圖案化；一次陽極處理後，移除氧化層後，會留下規則的圖案，並完成二次陽極處理所需之圖案化

3. 第二次陽極處理：

使用留有 pattern 之鋁基材進行二次陽極處理。

a. 方式：使用電解液 3wt. % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之電解液以控制 40 伏特定電壓方式進行二次陽極處理。

b. 結果：

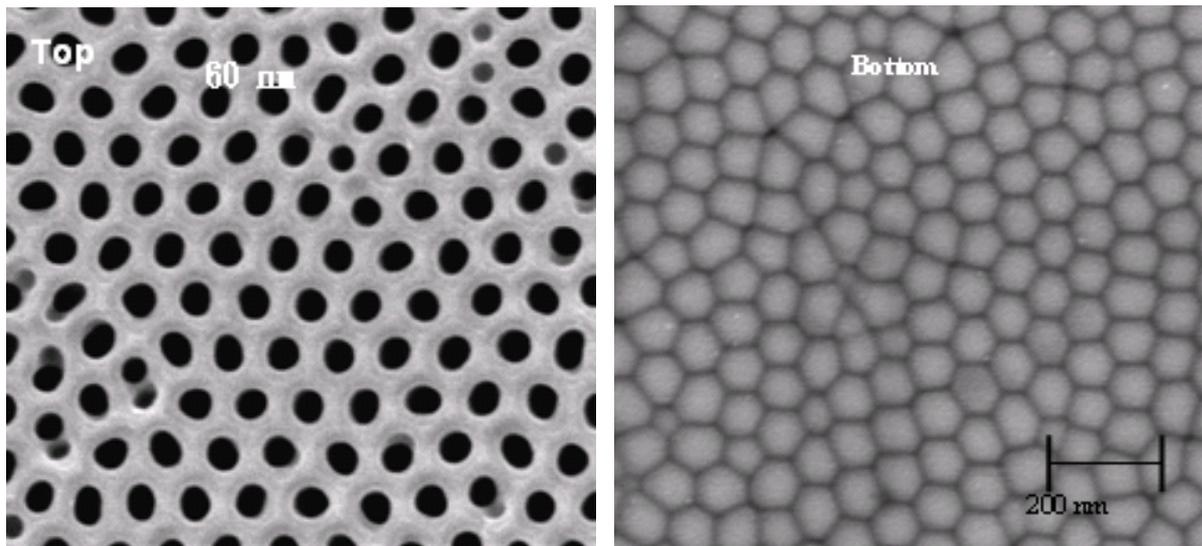


圖 4-22 草酸法之二次陽極處理；有別於一次陽極處理法，氧化鋁奈米管，呈現規則之六角最密堆積

4. 去除鋁基材：

二次陽處理所形成三氧化二鋁奈米管後，可將剩餘、未反應之鋁基材移除之。

a. 所需藥品：

氯化銅； CuCl_2 ；Copper(II)chloride；Showa。

鹽酸；工業用；三育化工

純水； $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超純水。

b. 移除鋁基材溶液配置：

配置 70g/L 的氯化銅水溶液，並將容易 pH 值調整為 1，即可製得移除鋁基材之溶液。

c. 方法：將欲將移除之試片，將氧化鋁奈米管朝內，亦即鋁基材朝外，置於治具中，將治具置入所配置的 b. 溶液中進行移除鋁基材，直到氧化鋁奈米管薄膜裸露後，利用 D. I water 清潔試片，即完成移除鋁基材工作。

5. 移除屏障層(Barrier layer)及擴孔：

a. 使用藥品：

磷酸； H_3PO_4 ；Phosphoric acid(85%)；HPLC；Scharlau。

純水； $10M\Omega \cdot cm$ 超純水。

b. 溶液配置：

配置 5vol.% 之磷酸水溶液

e. 方法：

將所配置溶液，置於 $25^\circ C$ 之恆溫水槽；利用治具將試片屏障層面朝上，並至於所配置 b. 溶液中，90 分鐘，然後將試片從治具中移出，在一次浸漬於溶液 b. 中 40 分鐘即完成擴孔工作。

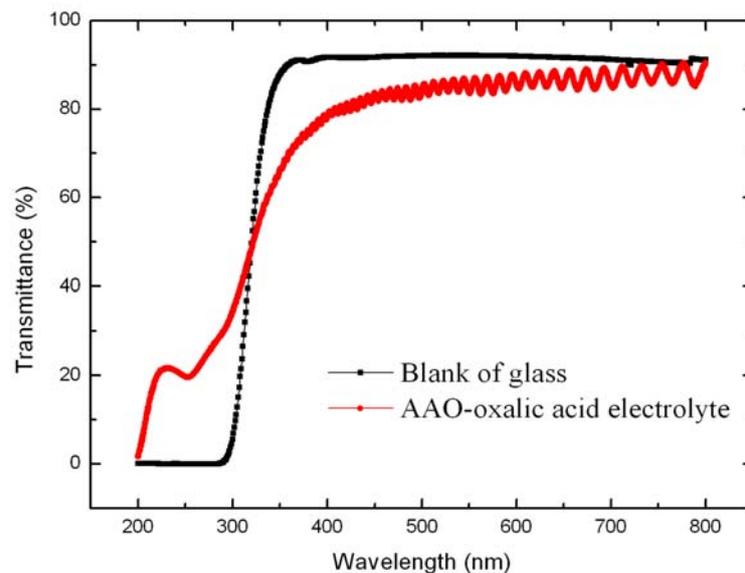
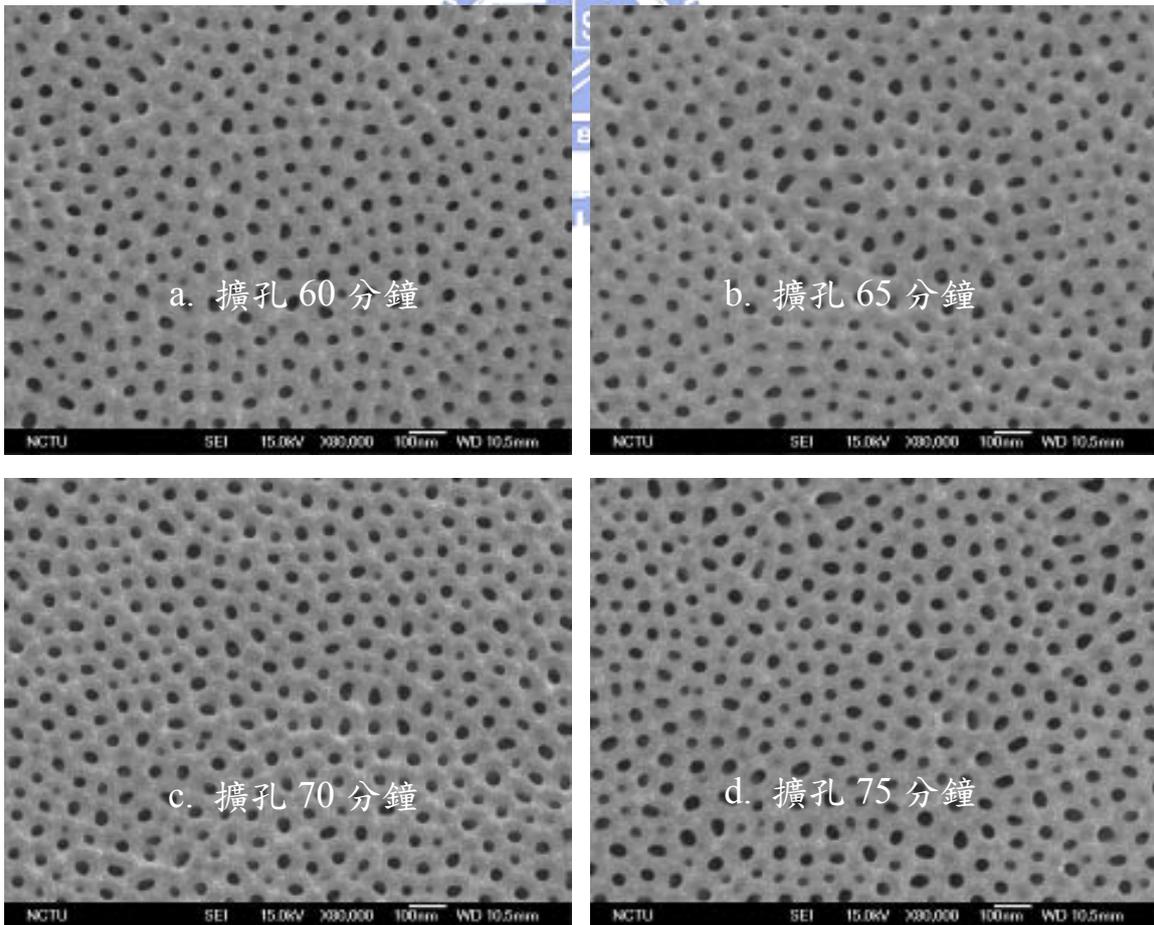
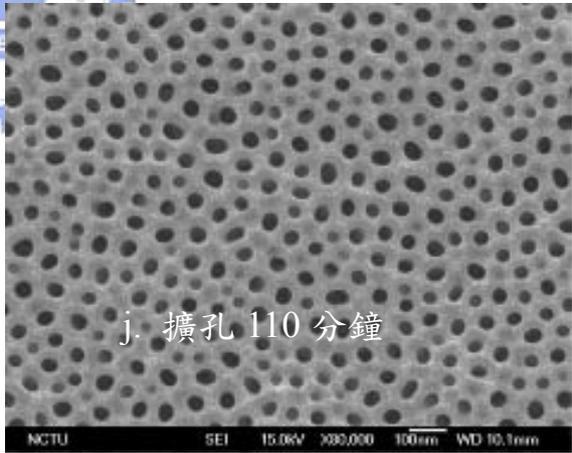
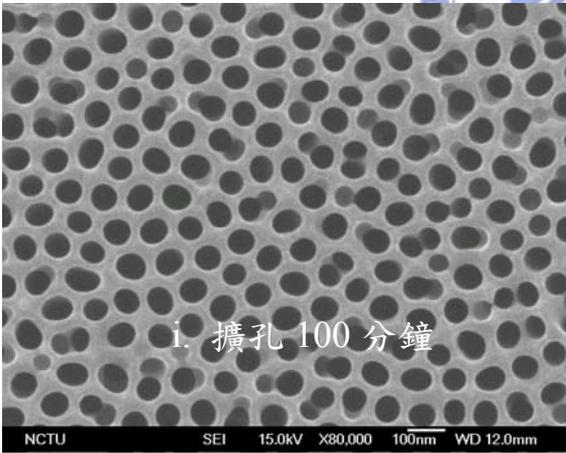
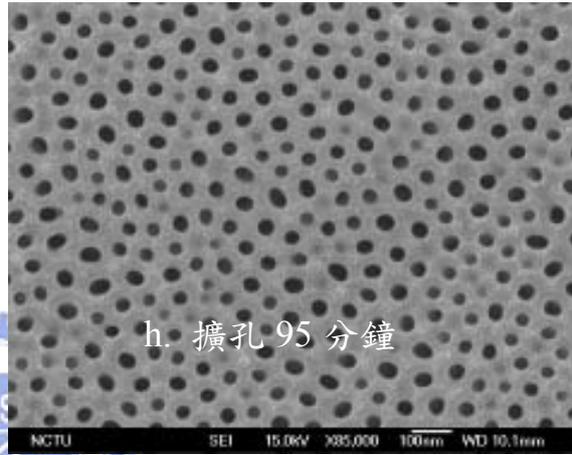
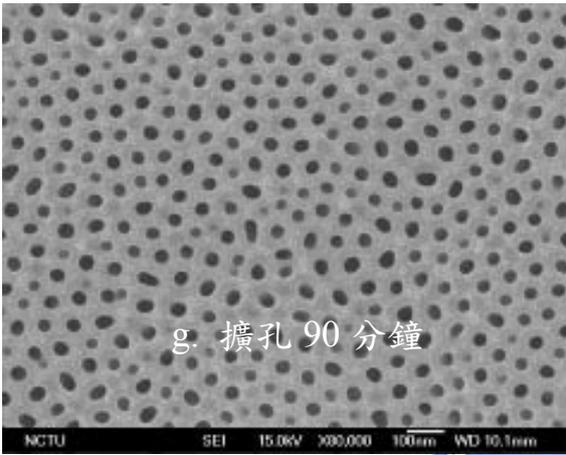
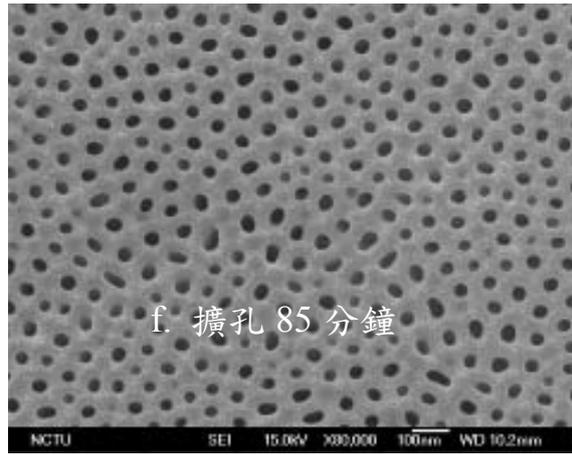
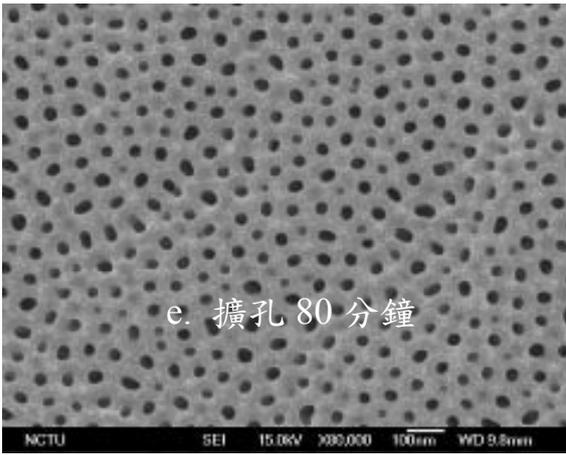


圖 4-23 透明草酸法 AAO 之穿透率；AAO 與載玻片之穿透率比較結果:90%、92%



圖 4-24 透明草酸法 AAO 之照片





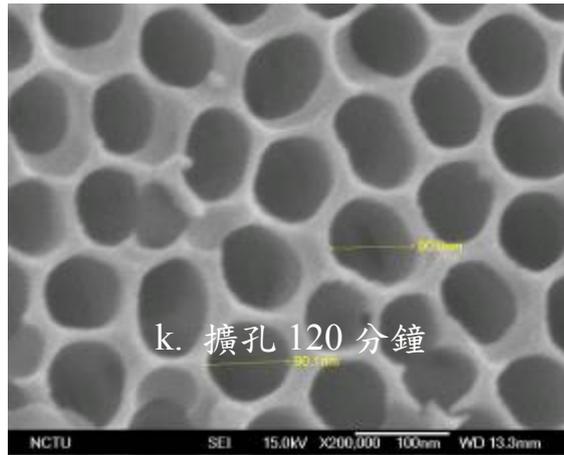


圖 4-25 草酸法 AAO 單面擴孔於不同擴孔時間下之孔洞大小；60nm~90nm

4.2.1.3 磷酸系統

如同硫酸法製作 AAO 之程序，首先基材需先做電解拋光之前處理、然後成長一次陽極處理、移除一次陽極所產生的氧化模，製造圖樣化所需之 pattern、二次陽極處理、剩餘鋁基材移除、移除阻障層及擴孔。

1. 二次陽極處理磷酸法 AAO 奈米管製備：

取留有一次磷酸法陽極處理之基材，使用 1vol.% H_3PO_4 水溶液當作電解反應所使用之電解液，以定電壓的方式，利用緩升的方式，將電壓緩慢升至 195V，依所需膜厚，調整電解之時間。

a. 所需藥品：

磷酸； H_3PO_4 ；Phosphoric acid(85%)；HPLC；Scharlau。

純水； $10M\Omega \cdot cm$ 超純水。

b. 所需電解液：

配置 1vol.% H_3PO_4 水溶液。

c. 陽極處理方式：

將所配置電解液，置於 $-5^\circ C$ 恆溫水槽，將留有磷酸法圖案化 pattern 之基材置於治具中，採定電壓法控制電壓為 195V，電解處理時間為 18 小時，及可製備成 $43\mu m$ 磷酸法 AAO 奈米管陣列。

2. 結果：

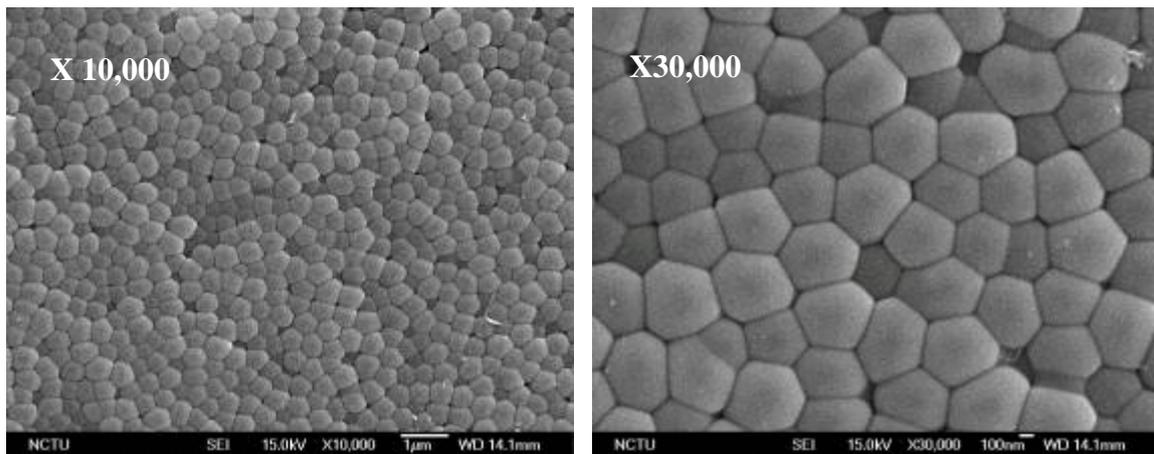


圖 4-26 磷酸法 AAO 底部；移除鋁基材後，於 AAO 底部所呈現的六角最密堆積之圖案

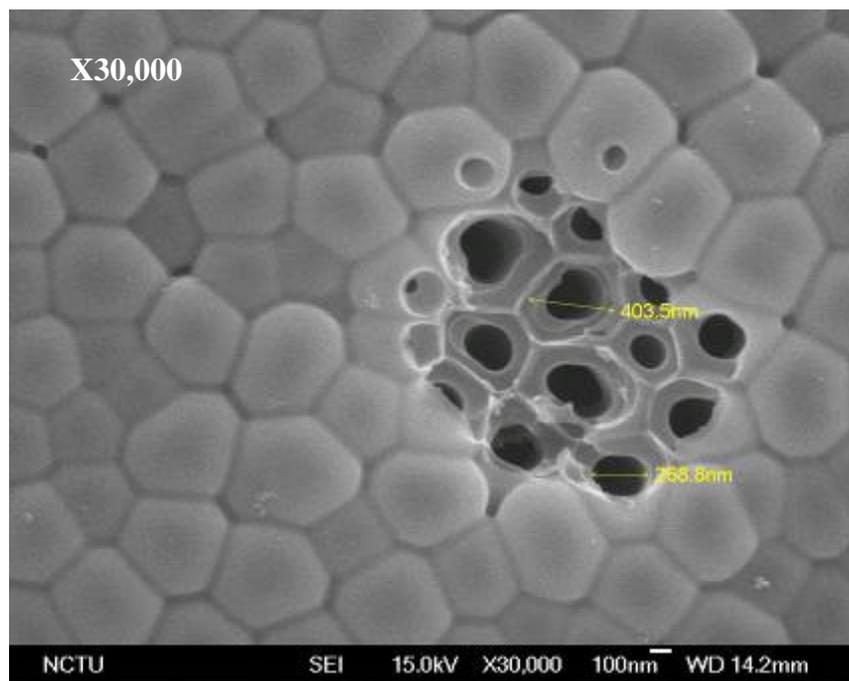


圖 4-27 移除鋁基材後經由擴孔處理，可移除留在底部的阻障層，由時間之控制，可完全將 Barrier layer 完全移除；圖為未完全去除阻障層之 SEM

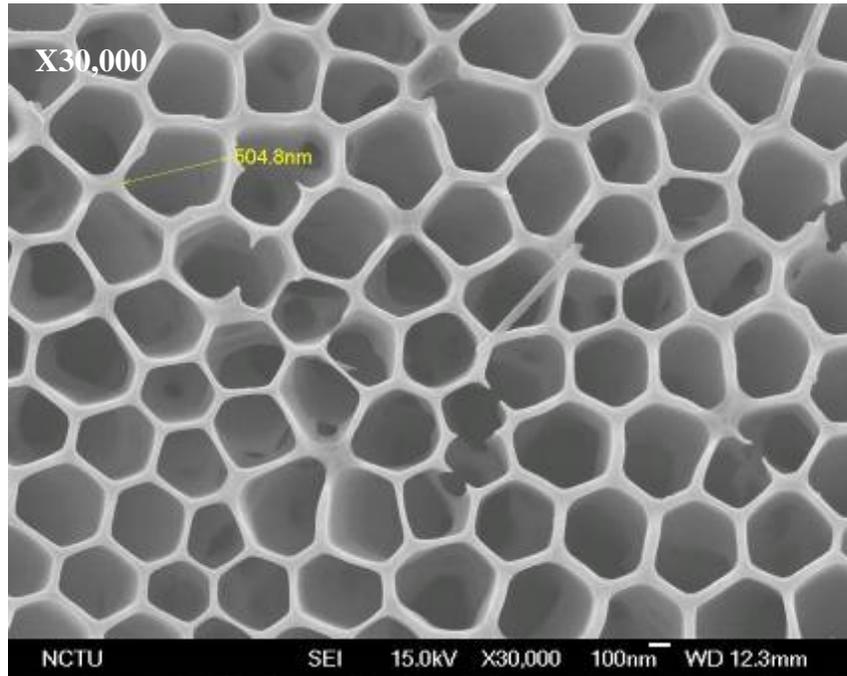


圖 4-28 移除鋁基材後經由擴孔處理，將阻障層完全移除之磷酸法 AAO 直通管，經由時間之控制，可擴孔至 $505\ \mu\text{m}$

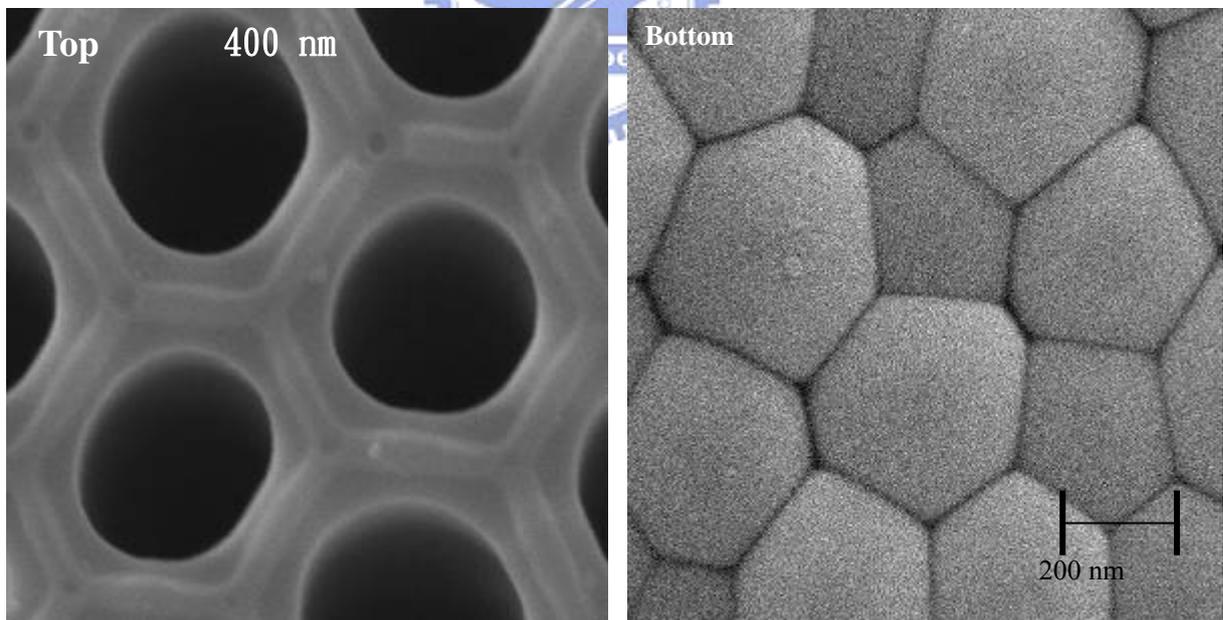


圖 4-29 高解析磷酸法 AAO 直通管 SEM

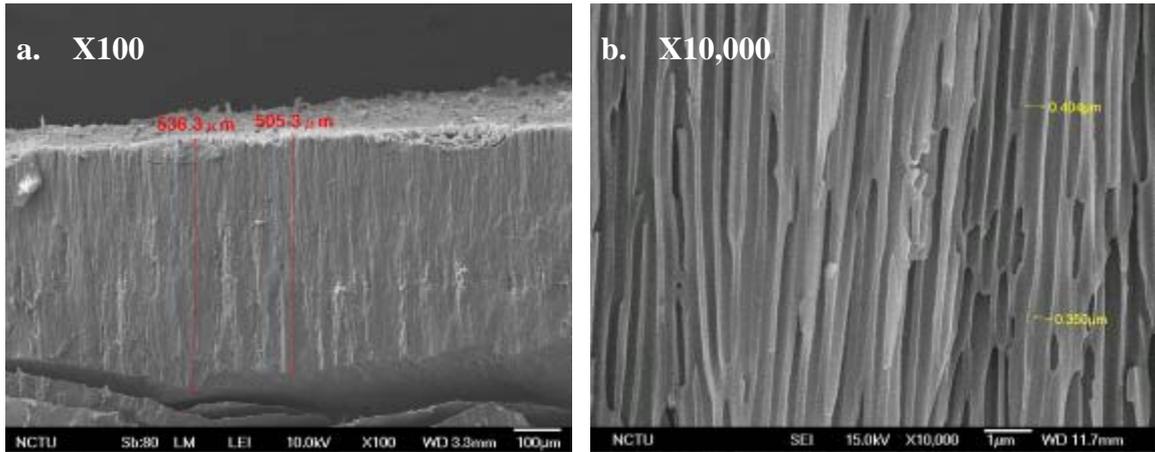
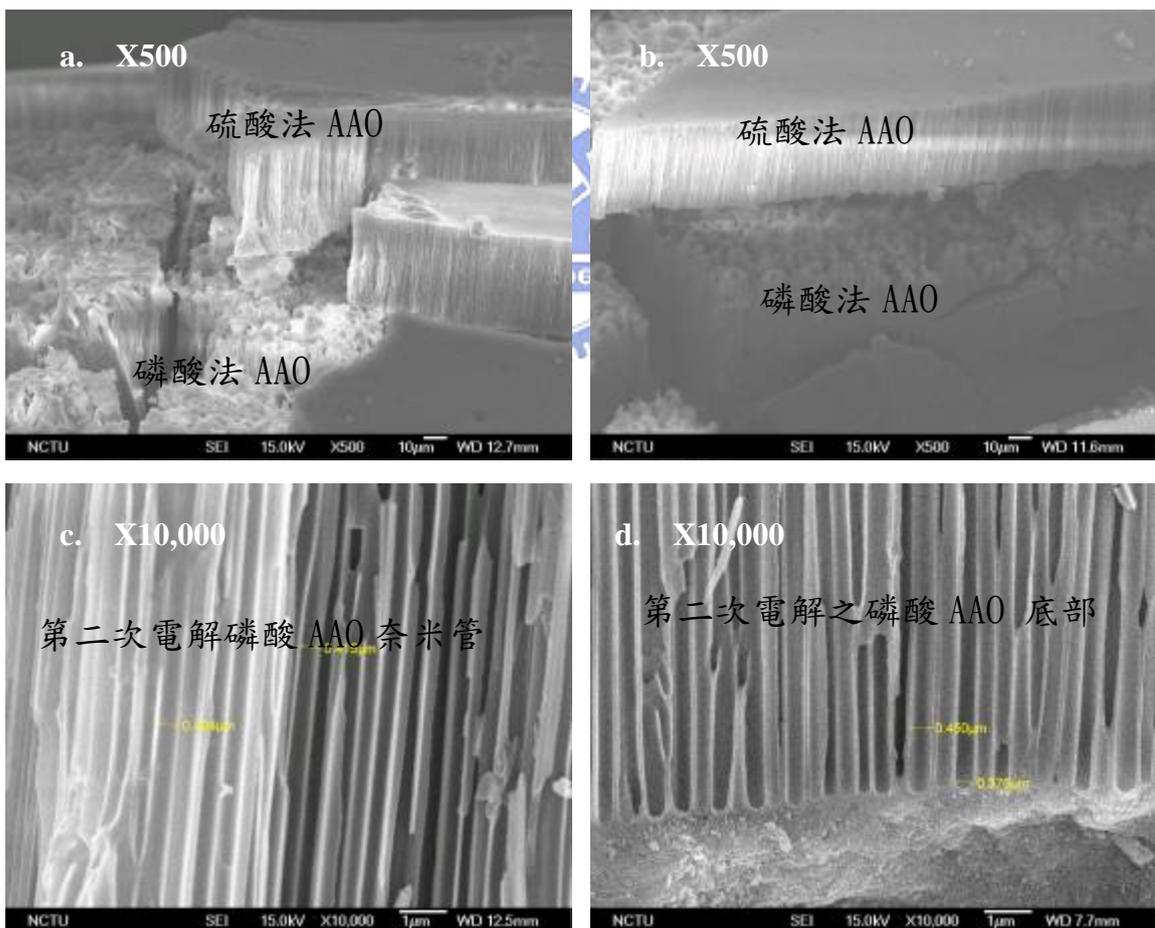


圖 4-30 磷酸法成長 0.5mm AAO；利用低濃度高電壓成長方式，製作 0.5mm 陽極氧化鋁奈米管，圖 a. 為剖面圖 AAO 之管長；圖 b. 為剖面圖可看到 0.5mm 管長之 AAO 中奈米管亦具規則性



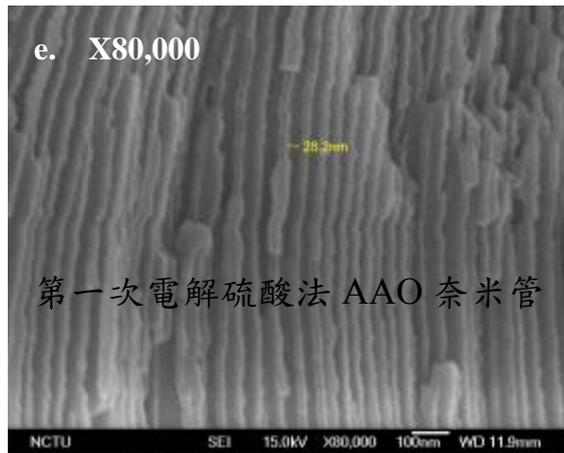


圖 4-31 利用不同之電解液，於同一鋁基材上成長不同管長之 AAO 奈米管
圖 a.及 b.為低倍率圖案，可看出不同電解液兩次成長下，兩種不同尺寸之 AAO 奈米管；圖 c.及 d.為第二次成長之磷酸 AAO 之管徑大小；圖 e.為第一次成長之硫酸法 AAO 奈米管

4.2.1.4 鉻酸系統

鉻酸法陽極處理，因其皮膜性質較為柔軟，故除一般性防蝕保護外，廣用於低溫狀態下之航空器材；若欲製備成鉻酸法 AAO 奈米管，其處理步驟如同硫酸法。

1. 鉻酸法之一次陽極處理 AAO 製備：

a. 所需藥品：

氧化鉻；氧化鉻； CrO_3 ；Chromium(VI)oxide；Showa。

純水； $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超純水。

b. 所需電解液：配置 2.5 wt.% CrO_3 水溶液。

2. 陽極處理方式：

將所配置電解液，置於 40°C 恆溫水槽，將留有鉻酸法圖案化(pattern)之基材置於治具中，採定電壓法控制電壓為 40V，電解處理時間為 1 小時，及可製備成 $10\ \mu\text{m}$ 鉻酸法 AAO 奈米管陣列。

結果：

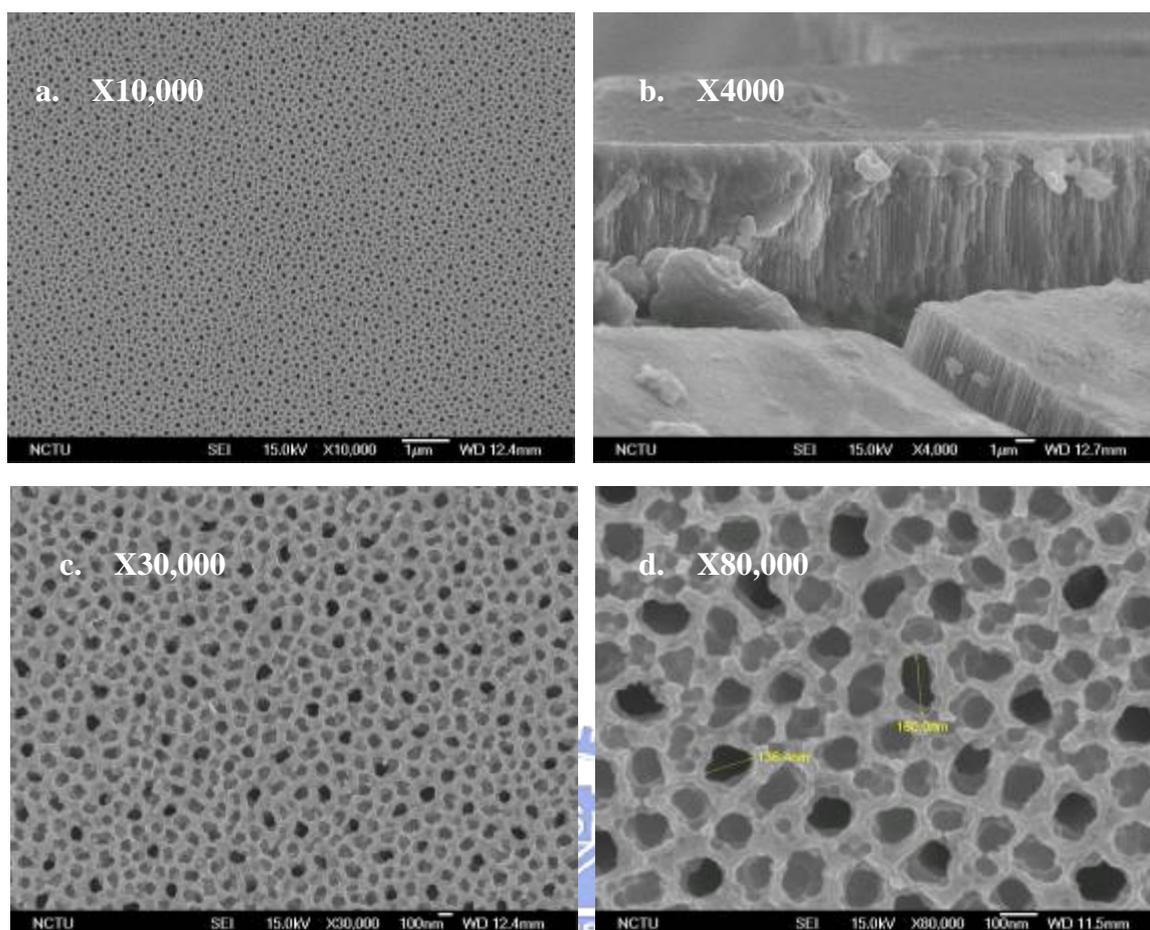


圖 4-32 一次陽極(One step alumina)鉻酸法奈米管製備；圖 a.、c. 及 d. 為鉻酸法製備 AAO 之 SEM 上視圖，其奈米孔洞分佈約為 130~180nm；圖 b. 為低倍率鉻酸法製備 AAO 之剖面圖

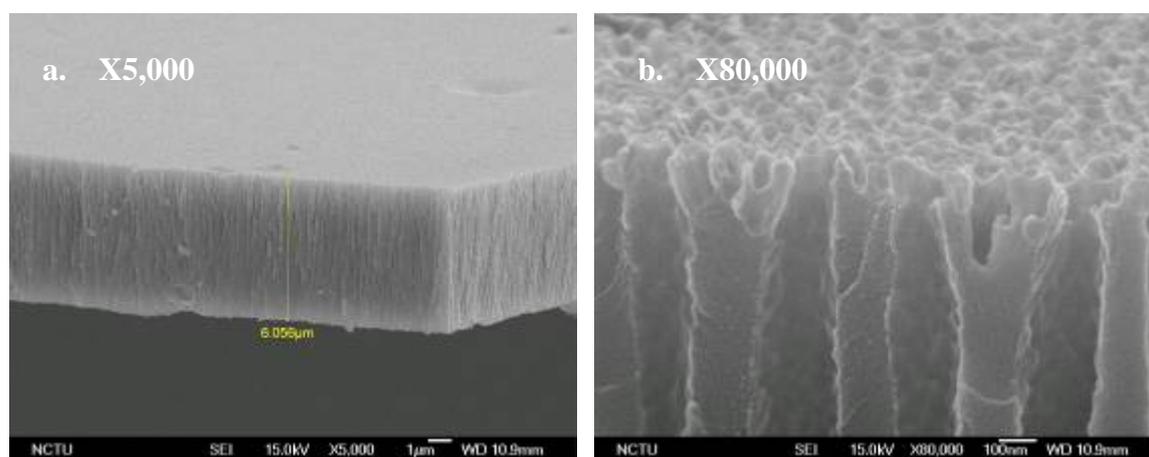


圖 4-33 鉻酸法製備陽極氧化鋁奈米管之 SEM 剖面圖；圖 a. 鉻酸法成長 AAO 之膜厚；圖 b. 鉻酸法成長 AAO 之高解析 SEM

4.2.1.5 硼酸系統

硼酸法陽極處理主要用於鋁質電解電容之應用，其製備處理方式如同硫酸法。

1. 硼酸法之一次陽極處理陽極氧化鋁製備：

a. 所需藥品：

硼酸； H_3BO_3 ；Boric acid；Showa。

純水； $10M\Omega \cdot cm$ 超純水。

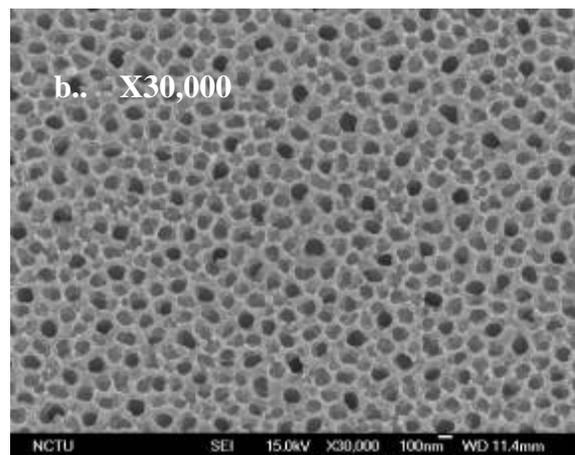
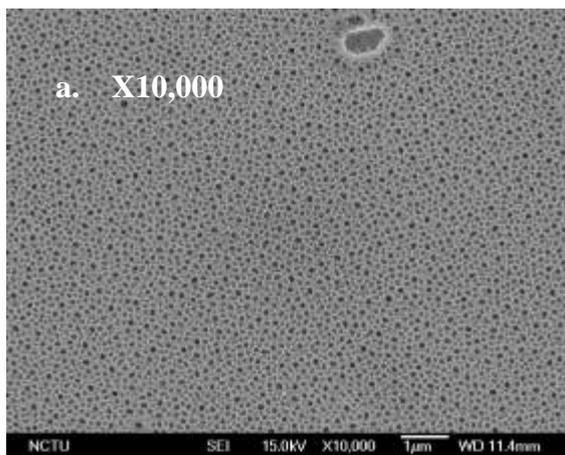
b. 所需電解液：

配置 5wt. % CrO_3 水溶液。

2. 陽極處理方式：

將所配置電解液，置於 $80^\circ C$ 恆溫水槽，將以電解拋光之鋁基材置於治具中，採定電流方法控制電流為 $0.7A/dm^2$ ，電解處理時間為 1 小時，及可製備成 $5\mu m$ 硼酸法 AAO 奈米管陣列。

3. 結果：



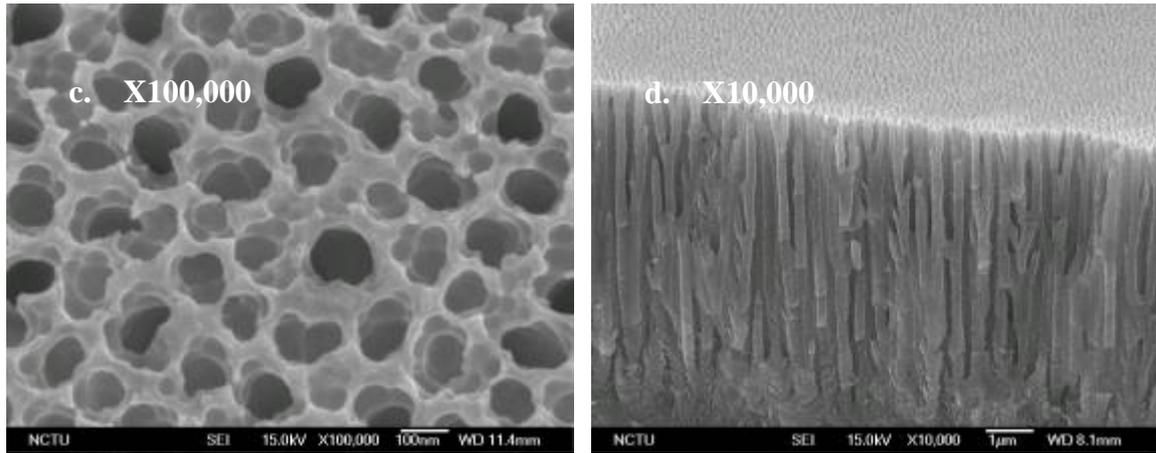


圖 4-34 硼酸法製作陽極氧化鋁奈米管 SEM 之結構圖；圖 a.、b. 及 c. 為其 SEM 上視圖；d. 為硼酸法製備陽極氧化鋁奈米管(5 μm)SEM 剖面圖

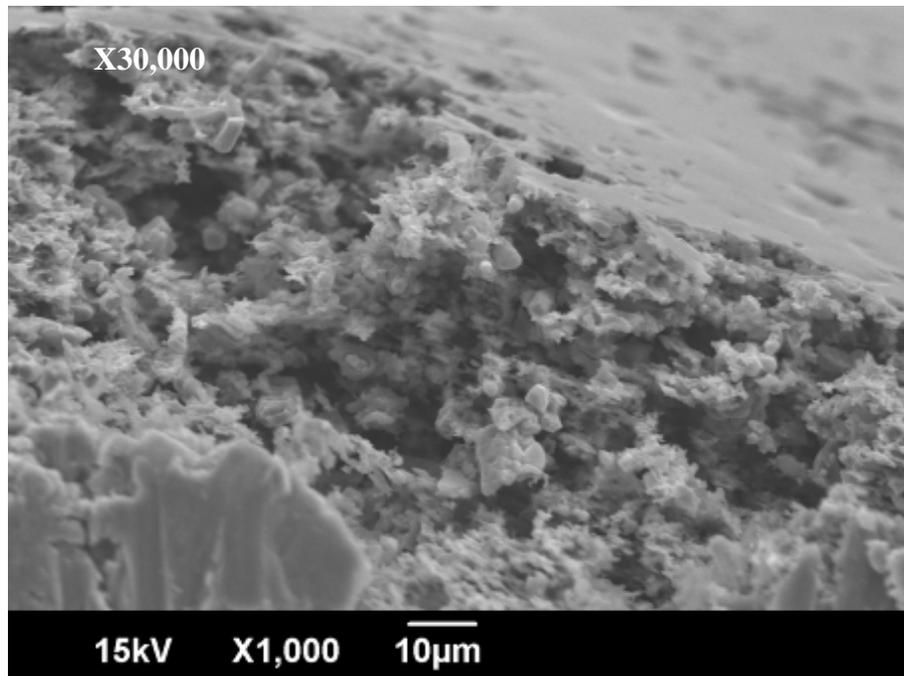


圖 4-35 使用低濃度高電壓之硼酸電解鋁基材，可得一高比表面積之氧化鋁孔洞

4.3 不同孔徑的氧化鋁奈米管及微孔數目概估

4.3.1 孔徑 15~25nm

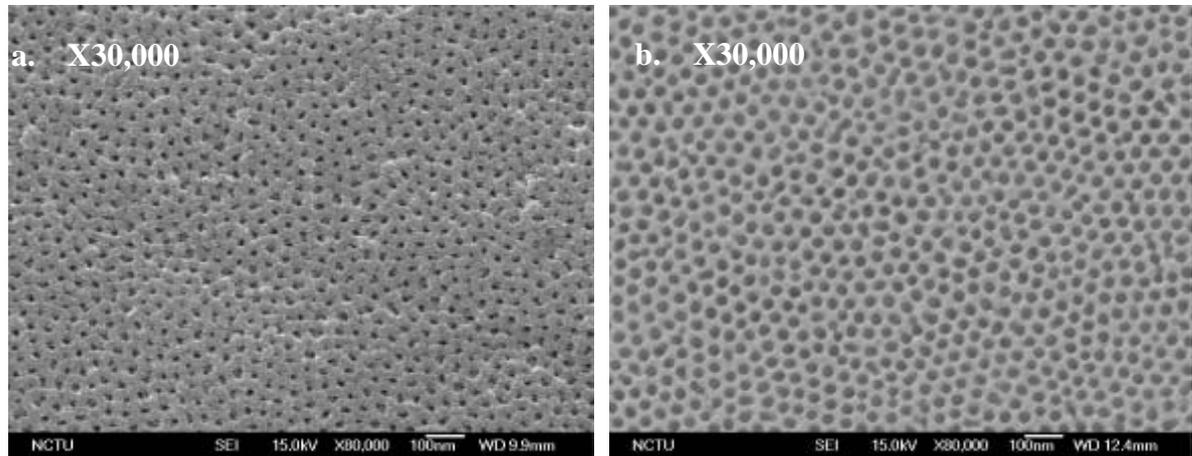


圖 4-36 硫酸法製備陽極氧化鋁奈米管；圖 a. 為擴孔前之 SEM，孔徑約為 15nm；圖 b. 為磷酸擴孔之 SEM，孔徑約為 25nm

4.3.2 孔徑 60~90nm

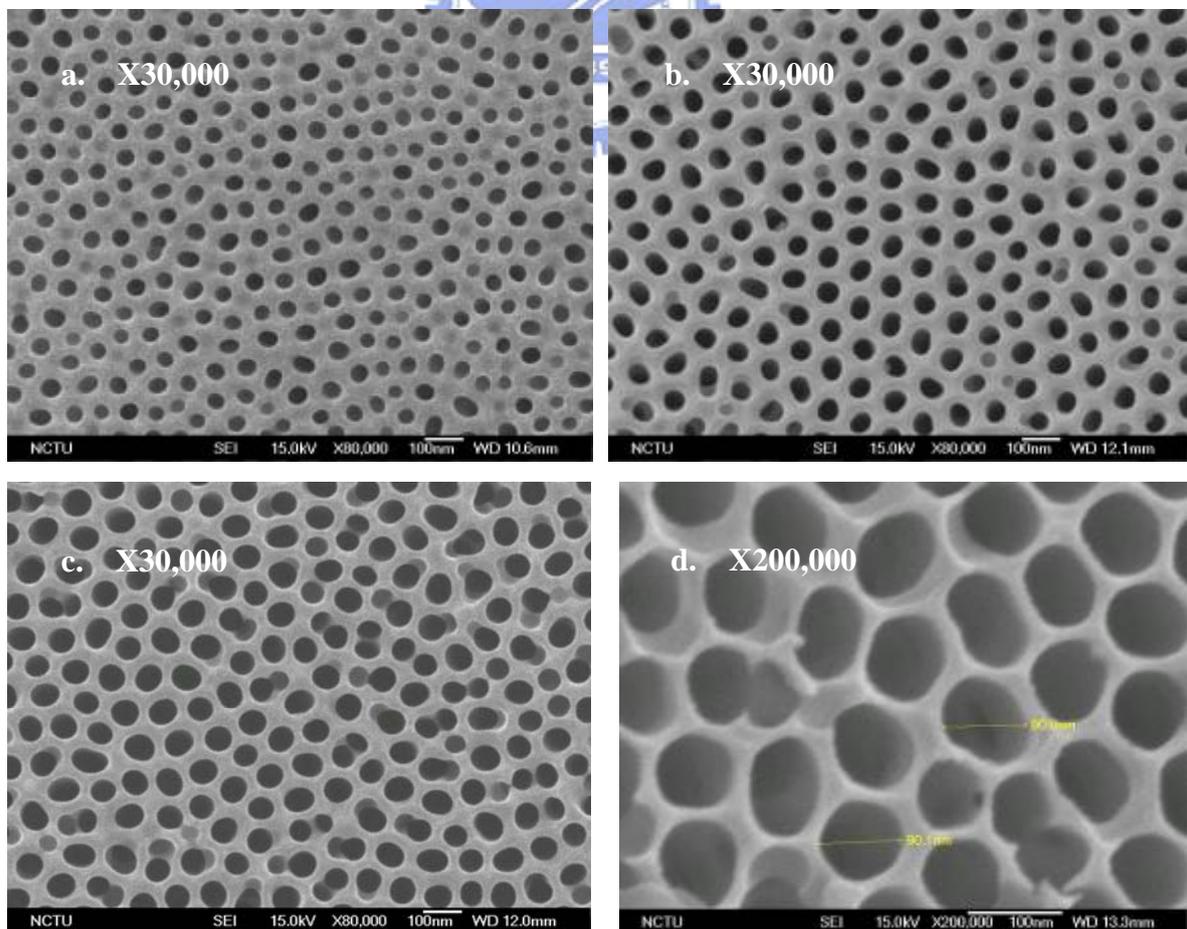
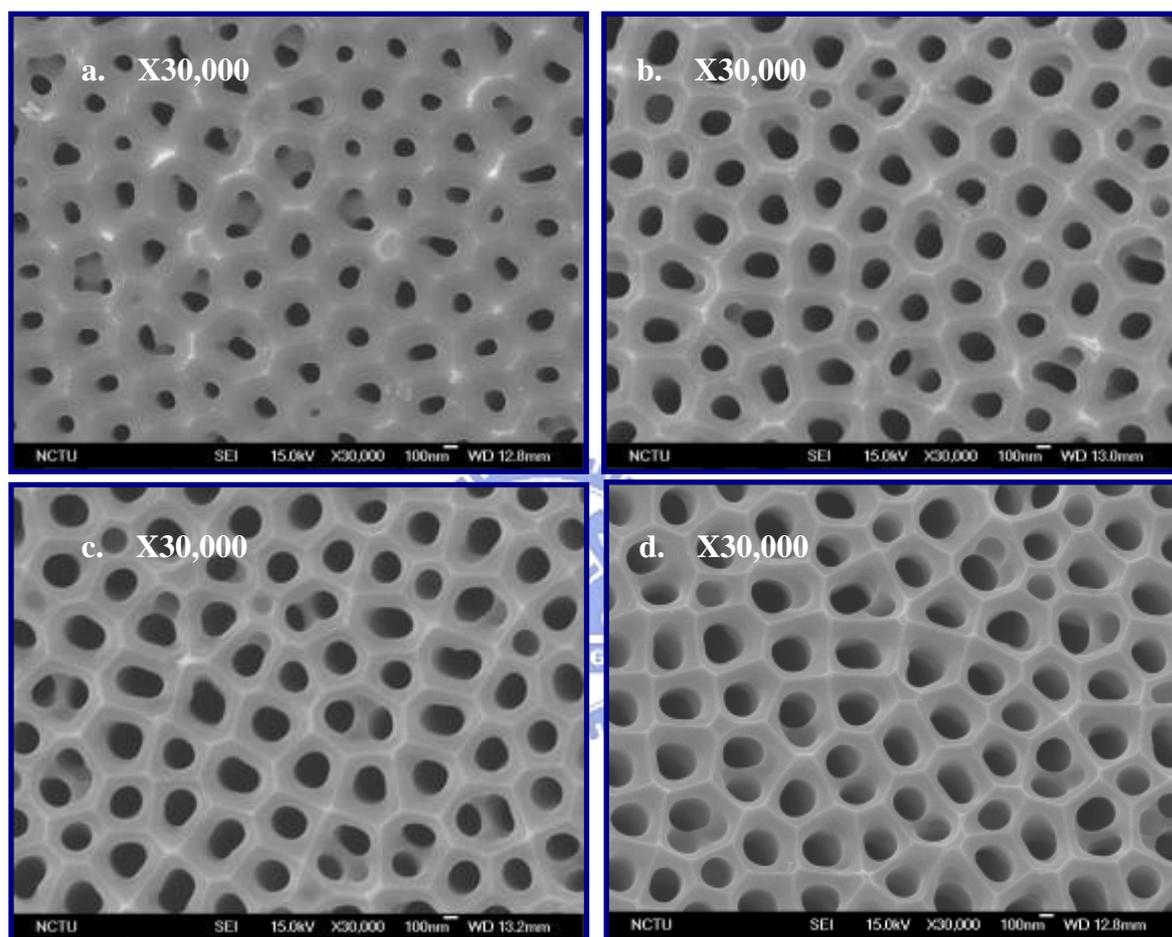


圖 4-37 為草酸法製備之 AAO 奈米管，圖 a. 未擴孔之草酸 AAO 奈米管，孔徑約為 60nm；圖 b. ~d. 草酸法製備之 AAO，分別經由磷酸擴孔 30min、60min 及 90min，其擴孔後的孔徑分別為，70nm、80nm 及 90nm

4.3.3 孔徑 200~300nm



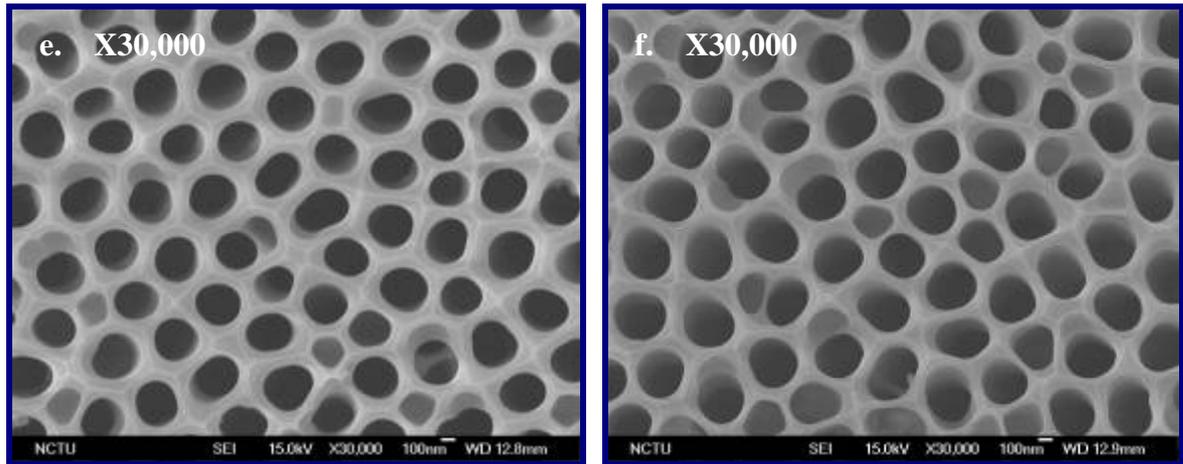


圖 4-38 磷酸法陽極氧化鋁奈米管；圖 a. 未擴孔之磷酸法陽極氧化鋁奈米管；圖 b.~f 分別經過磷酸擴孔：30min、1.5hr、2hr、2.5hr、3hr 及 3.5hr，其孔徑：180~400nm 之奈米管

4.3.4 孔徑大於 400nm

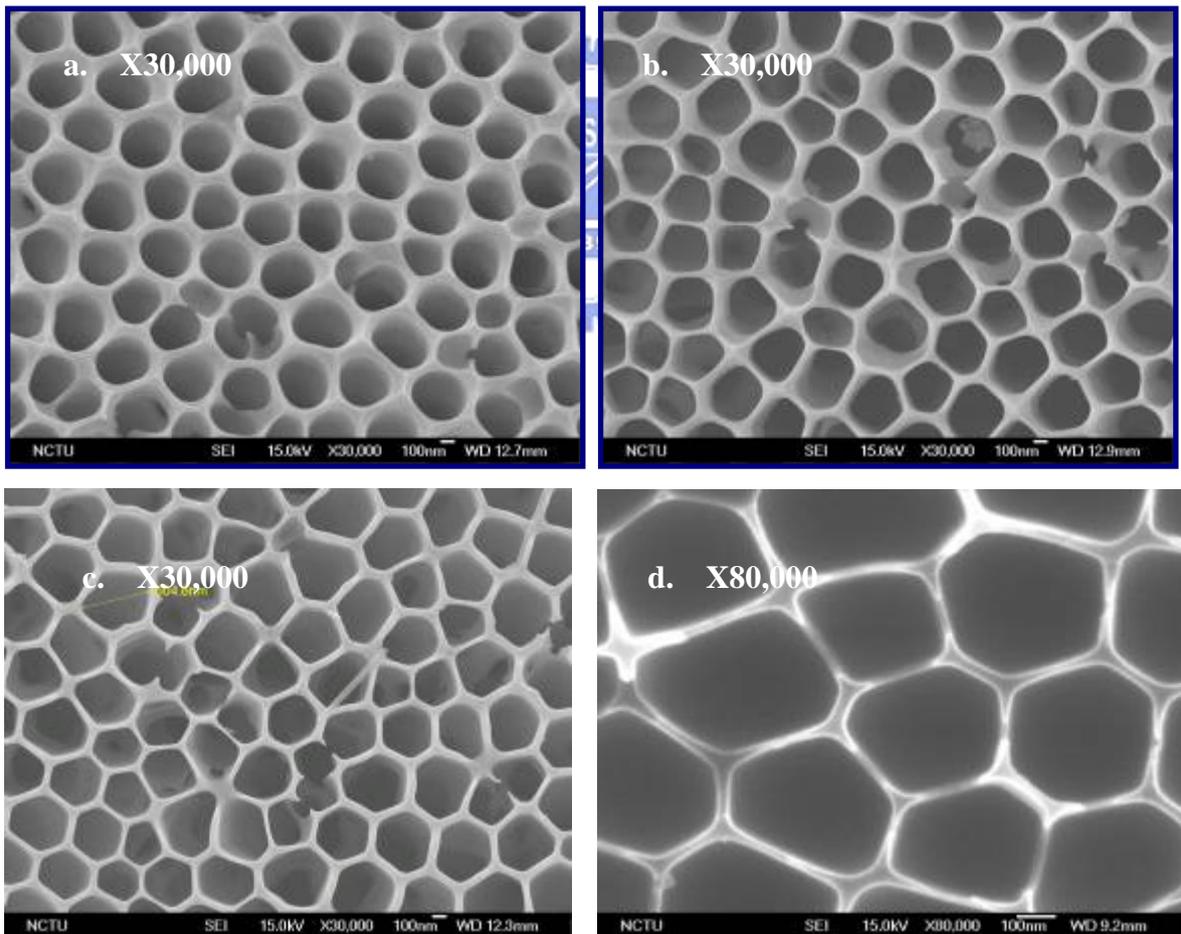


圖 4-39 磷酸法陽極氧化鋁奈米管；圖 a.~d. 分別經由磷酸擴孔：3.75hr、4.0hr、4.25hr 及 4.5hr；其孔徑：400~500nm 之奈米管

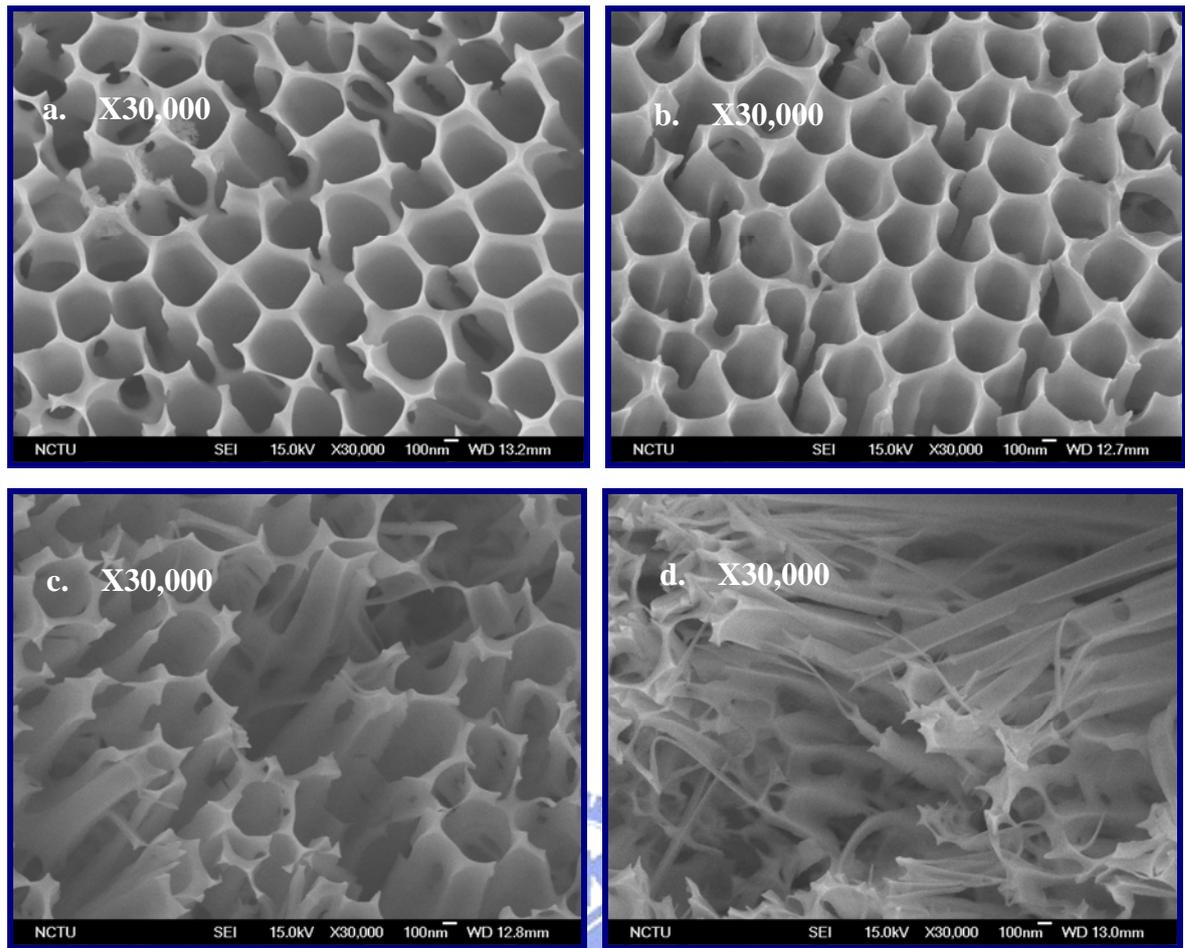


圖 4-40 磷酸法陽極氧化鋁奈米管；圖 a. 及 b. 分別經由磷酸擴孔：4.75 hr、5hr、其孔徑約為 500nm；圖 c. 及 d. 經過磷酸擴孔：5.25hr 及 5.5hr；Pore wall 已垮掉，故變成絲狀奈米線

4.3.5 陽極氧化鋁微孔數目概估

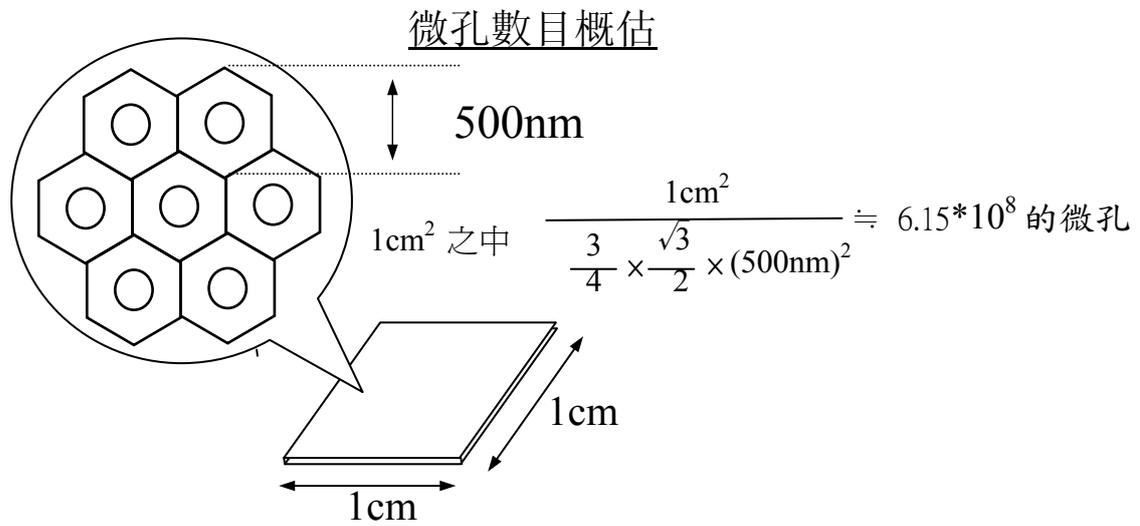


圖 4-41 500nm 孔徑 AAO 微孔數目概估；以此推算，草酸 AAO 孔徑：90nm，
微孔數目： 1.90×10^{10} ；硫酸 AAO 孔徑：25nm，微孔數目： 2.46×10^{11}

4.4 陽極氧化鋁管中沉積二氧化鈦，形成雙奈米管結構

利用 AAO 之規則性結構，使用化學沉積方式，將 TiO_2 奈米粒沉積於 AAO 奈米管中， TiO_2 將均勻且具連續性的附著於 AAO 奈米管壁上，並形成一雙奈米管之結構(Double nanotube structure)。

4.4.1 以陽極氧化鋁當作模板沉積一連續性二氧化鈦奈米粒

1. 藥品需求：

氟化鈦；Titanium(IV) fluoride；Arcos。

純水； $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超純水。

鹽酸；工業用；三育化工。

氨水；Ammonia；Showa。

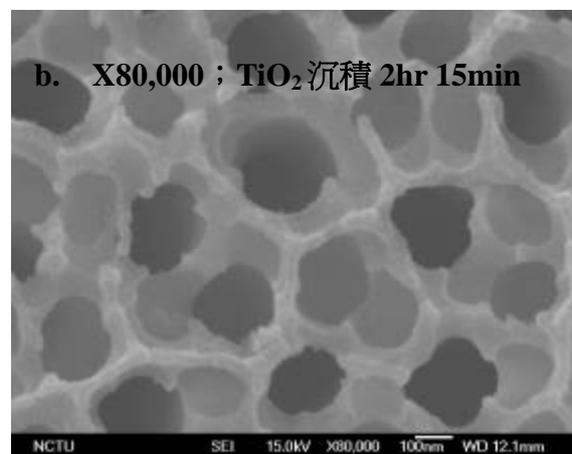
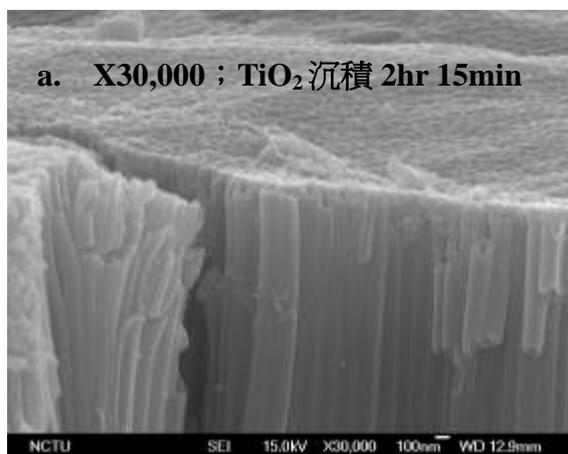
2. 化學沉積 TiO_2 奈米粒水溶液配置：

配置 TiF_4 水溶液，依照 AAO 管徑 60nm 及 180nm，分別配置 0.004M 及 0.02M 之 TiF_4 水溶液。

3. 實驗方式：

首先使用鹽酸調整 pH 值等於 1 之水溶液，將溶質 TiF_4 加入 pH 等於 1 溶液中，至溶質完全溶解後，然後使用氨水將 pH 值調整成 3.0。

4. 結果：
a. 以磷酸法 AAO 當作 template 製備雙奈米管：



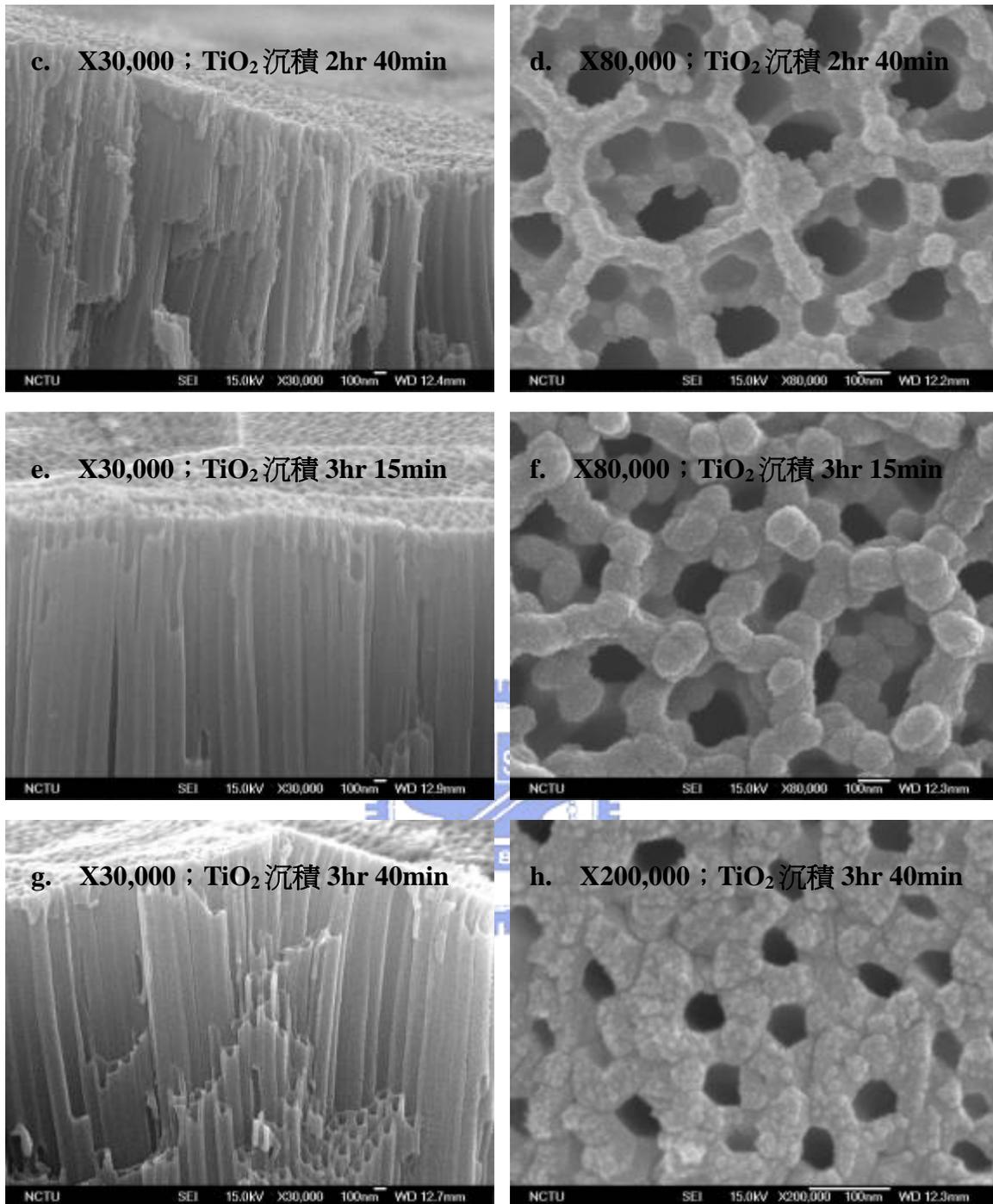
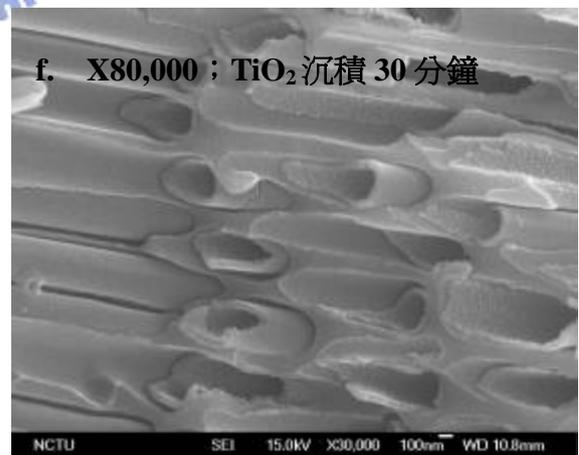
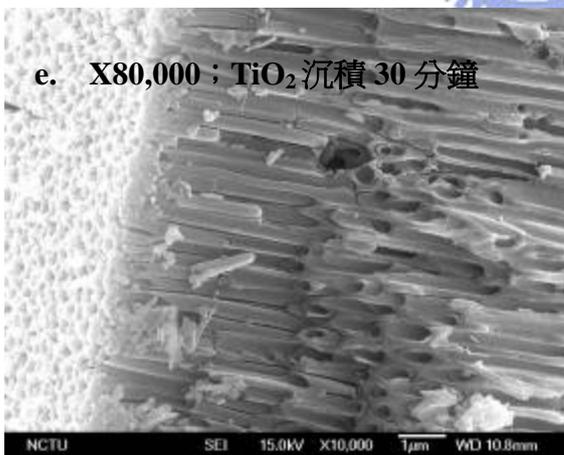
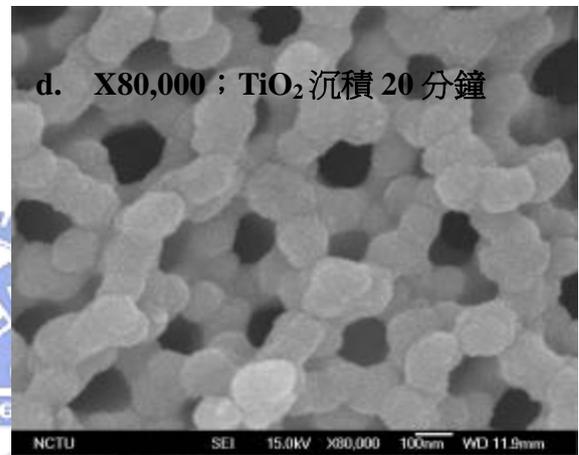
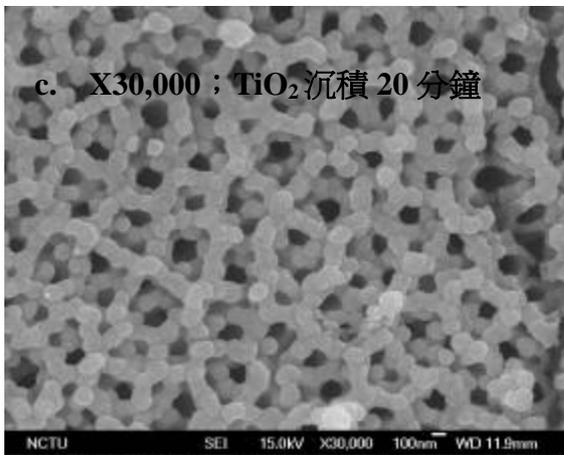
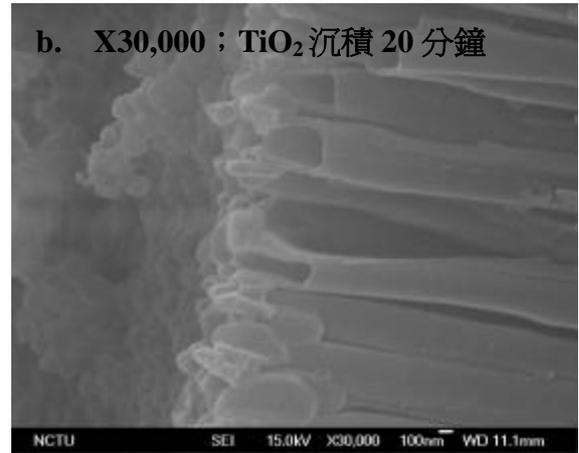
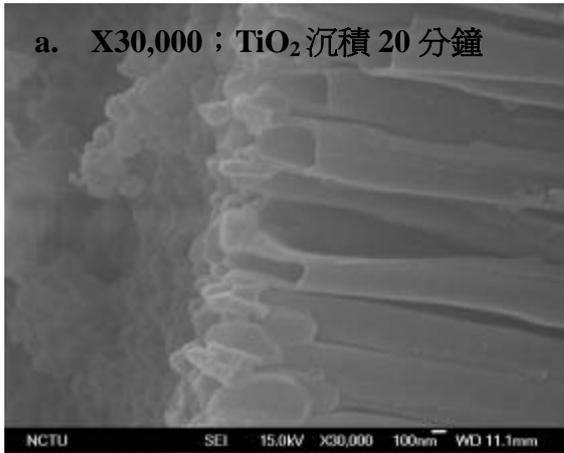
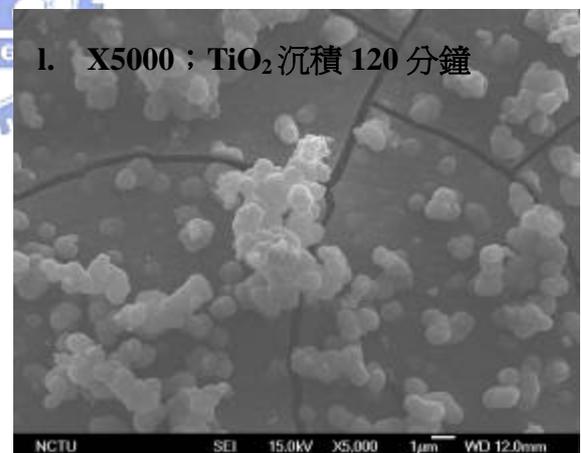
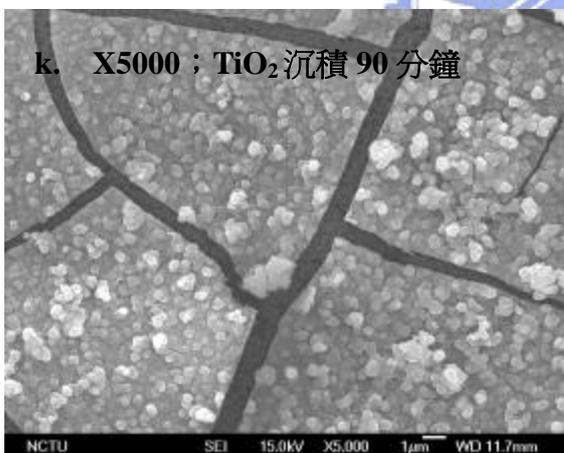
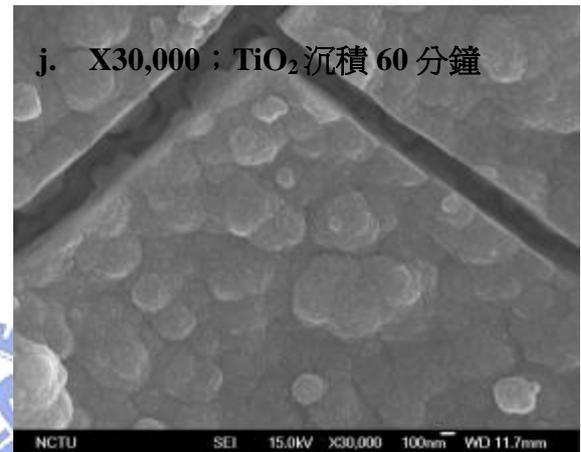
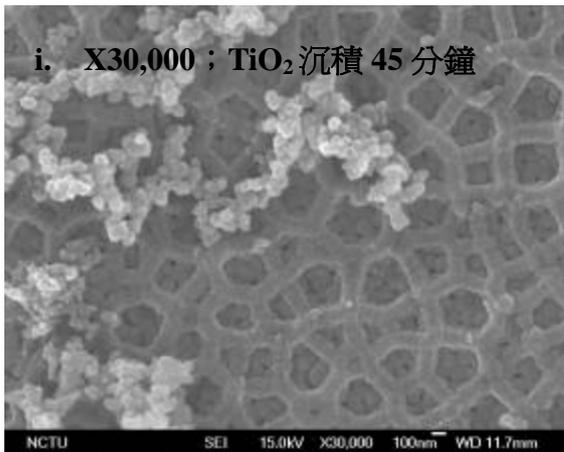
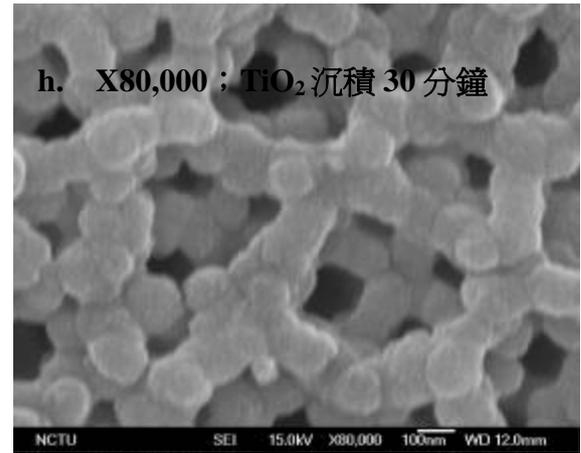
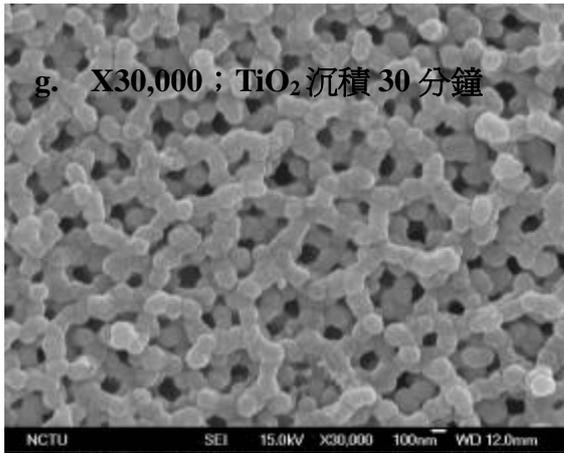


圖 4-42 磷酸法 AAO 沉積 TiO₂ 奈米粒，製備 TiO₂ in AAO 雙奈米管結構；TiF₄ 水溶液水解沉積 TiO₂ 奈米粒，其沈積時間分別如下：圖 a.~b. 沉積時間：2hr 15min；圖 c.~d. 沉積時間：2hr 40min 圖 e.~f. 沉積時間：3hr 15min；圖 g.~h. 沉積時間：3hr 40min 如上沉積濃度為 0.004M TiF₄ 水溶液

b. 以草酸當作模板製作雙奈米管 TiO_2 in AAO 之結構：





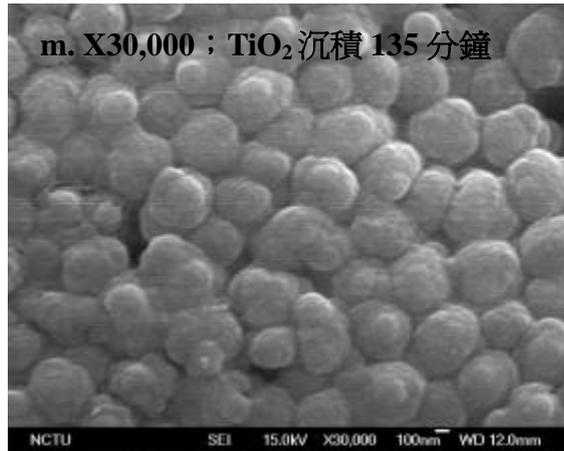


圖 4-43 草酸法 AAO 沉積 TiO_2 奈米粒，製備雙奈米管結構；以 TiF_4 水溶液水解沉積 TiO_2 奈米粒，其沈積時間分別如下：圖 a.~d. 使用化學沉積法，沉積 TiO_2 奈米粒於 AAO 中，沉積時間：20min；圖 e.~h. 使用化學沉積法，沉積 TiO_2 奈米粒於 AAO 中，沉積時間：30min，故草酸法 AAO 沉積 TiO_2 奈米粒之最佳化沉積之時間為 30 分鐘；圖 i.~m. 使用化學沉積法，沉積 TiO_2 奈米粒於 AAO 中，沉積時間分別為：45min、60min、90min、120min 及 135min，若沉積 TiO_2 時間超過 45 分鐘，其奈米粒會將 AAO 之奈米孔空填滿，於沉積時間 135min 後 TiO_2 會聚集，形成約 500nm 之奈米球。如上沉積濃度為 0.004M TiF_4 水溶液

c. 以硫酸當作模板製作雙奈米管：

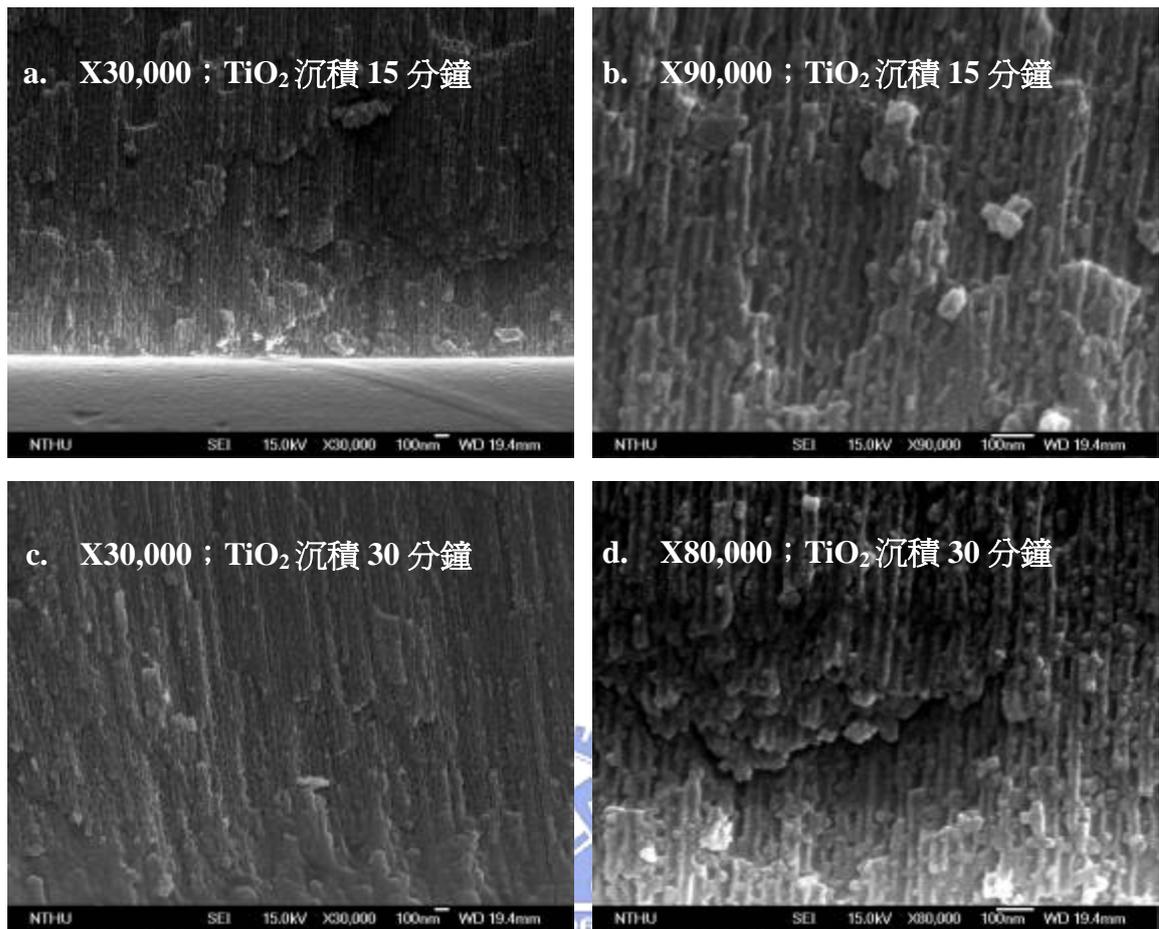


圖 4-44 硫酸法陽極氧化鋁沉積 TiO_2 奈米粒，製備 TiO_2 in AAO 雙奈米管結構；以 TiF_4 水溶液水解沉積 TiO_2 奈米粒，其沈積時間分別如下：
圖 a. ~b. 為使用化學沉積法，沉積 TiO_2 奈米粒於 AAO 中，沉積時間：15min；圖 c. ~d. 使用化學沉積法，沉積 TiO_2 奈米粒於 AAO 中，沉積時間：30min；因為硫酸法 AAO 當作模板，其孔徑太小，沉積 TiO_2 奈米粒時無法明顯分辨其為結構，故硫酸法 AAO，因孔徑關係，無法沉積規則性 TiO_2 奈米粒

如上沉積濃度為 0.004M TiF_4 水溶液。

4.4.2 陽極氧化鋁製作染料敏化太陽能電池

經由陽極處理後，製得一高品質、孔洞均一、高孔隙率及規則分佈的鋁陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide; AAO)模板，利用此一奈米模板，沉積所需 TiO_2 奈米粒，形成 TiO_2 in AAO 雙奈米管結構，在進行染料(N3) 吸附之後，即可作為以 AAO 當作 template 之奈米管-染料敏化太陽能電池之陽極(Anode)工作電極(work electrode)。

4.4.2.1 染料敏化電池陽極製作

其製備之流程如下：

1. 磷酸法陽極氧化鋁直通管製備；
2. TiF_4 水解沉積所需 TiO_2 奈米粒於陽極氧化鋁奈米管中；
3. 熱處理；
4. 濺鍍 200nm TiO_2 於陽極氧化鋁當做保護層；
5. 濺鍍銅當作電極；
6. 吸附染料；
7. 使用太陽光模擬器量測效率。



TiO₂ in AAO NT-DSSC製備

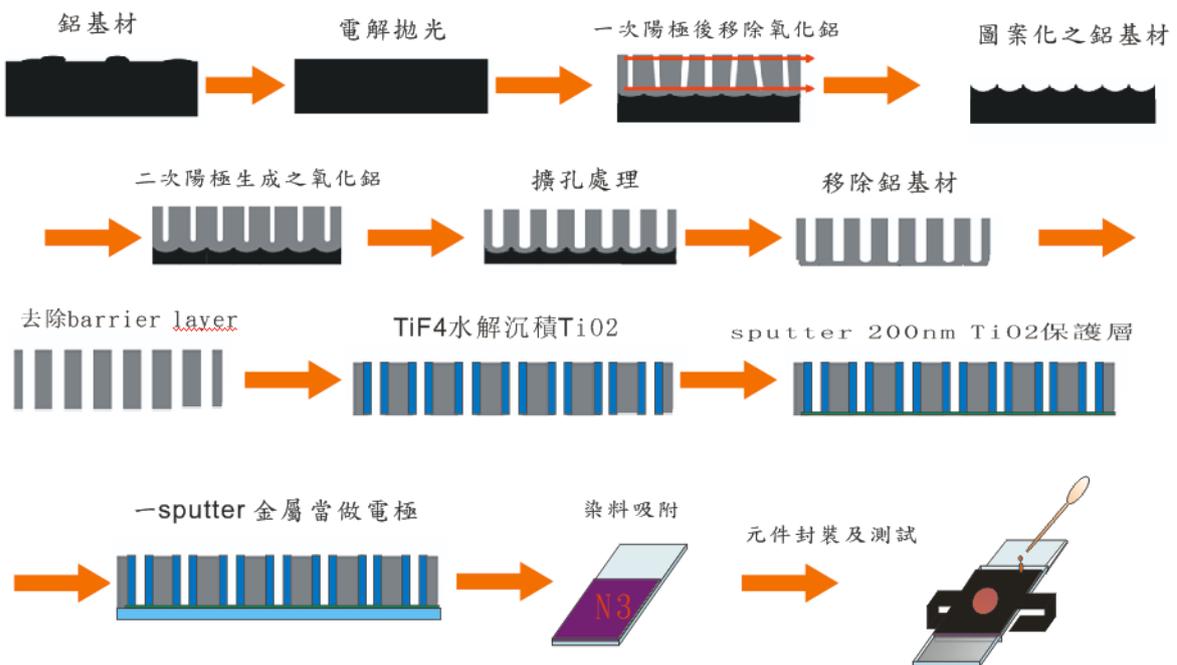


圖 4-45 陽極氧化鋁當做模板製備 NT-DSSC 示意圖

4.4.2.2 染料敏化電池陰極製作

電解液中的 I₃⁻陰極端須獲得電子形成 I⁻還原反應，故在 TCO(Transparent conductive oxide)上，需沉積一層觸媒層，幫助 I₃⁻陰極之電子取得。

一般而言，陰極觸媒層之製備方法有兩種：

1. 使用物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)，沉積所需之白金觸媒層利用濺射(sputtering)方式，將白金靶材融熔，蒸鍍到導電玻璃之導電面上。其在不同波長之透光度，如圖 4-44 濺鍍白金觸媒層，沉積量與透光率之關係。

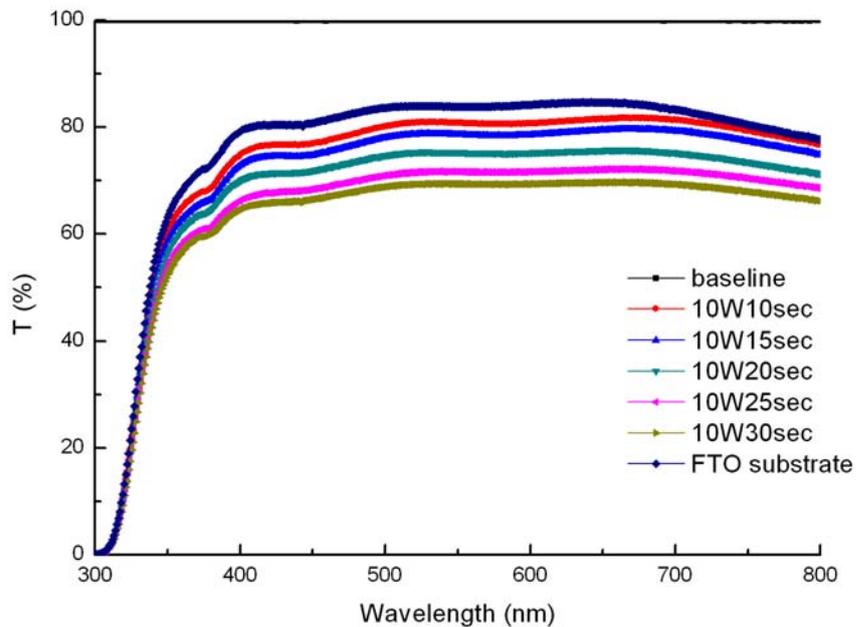


圖 4-46 濺鍍白金觸媒層，沉積量與透光率之關係；故其濺鍍沉積最佳條件為 10Watt 之功率 15sec 之沉積時間，其透光度及觸媒沉積量為最佳，效率亦為最佳。

2. 以旋轉塗佈法(Spin coating)，將所需處煤層塗佈上去：

a. 溶液配置：

使用氯鉑酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，其配置濃度為：使用酒精(Ethanol)當作溶劑，配置 $0.5\text{mg H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/1\text{ml C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

b. 塗佈方式：

將 FTO(Fluorine doped tin oxide)玻璃，清潔乾淨後，導電面朝上置於旋轉塗佈機上，首先啟動真空幫浦，將 FTO 玻璃固定吸住，使用兩段式速度旋轉塗佈所配置的溶液：第一段為 600r. p. m 持續 10 秒、第二段為 1000r. p. m 持續兩秒鐘，注意落塵污染觸媒層，以 $400^\circ\text{C} 15\text{min}$ 之條件燒結，使塗佈之白金觸媒層還原於 FTO 玻璃導電面上，即完成製備之陰極白金觸媒層電極。

4.4.2.3 染料敏化電池電解液之製備

電解液主要是讓陰極和陽極之間形成一個迴路，使 I_3^- 於陰極獲得電子還原成 I^- ($I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$)；電解液中的 I^- 於陽極端失去電子氧化形成 I_3^- ($3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$)，並形成一光電反應之循環。一般而言電解液需要有以下性質：較高的 proton 傳導能力、較大的介電係數、熱穩定性、低揮發性、電解液之氧化還原電位需與染料與 TiO_2 導帶能階相匹配並於 TiO_2 與電解液介面埠會產生暗電流，使電子及電洞再結合之機會增加。

由於奈米管染料敏化太陽能電池為背面照光光式，故電解液之穿透度會影響到光線之進入，本實驗所使用之 I^-/I_3^- 電解液其透光率約 85%，如圖 4-47 ATO 吸附染料之吸收及其所使用之電解液穿透度。

1. 藥品需求：

LiI ; Lithium iodide ; anhydrous ; Showa

I_2 ; Iodine ; Showa

BMII ; 1-butyl-3-methyl-imidazolium iodide ; Merk ; for synthesis

TBP ; 4-tert-Butylpyridine ; Fluka ; GC

Acetonitrile ; 乙晴 ; MerK ; GC ;

2. 電解液電解液配置：

0.1M LiI、0.01M I_2 、0.5M TBP、0.6M BM II 以乙晴配製所需之體積。



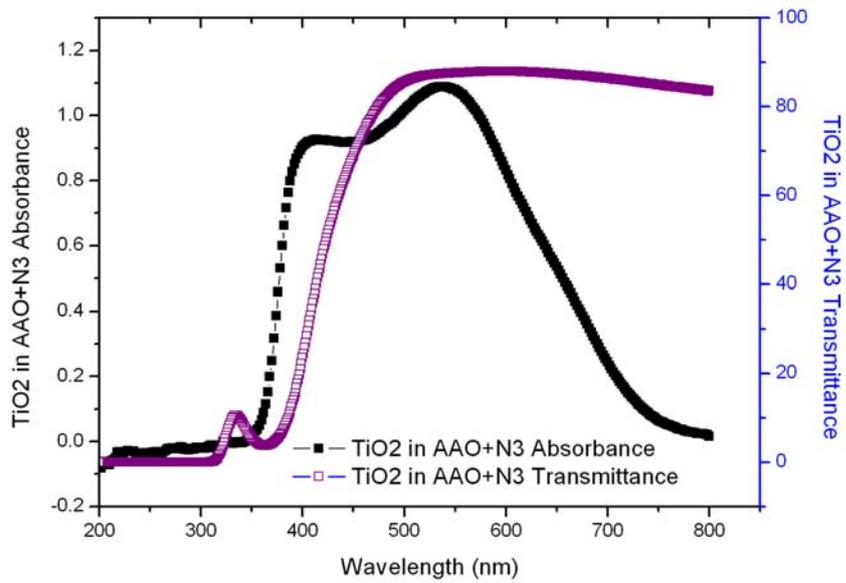


圖 4-47 ATO 吸附染料之吸收及其所使用之電解液穿透度

4.4.2.4 元件組裝與量測

1. 元件封裝流程圖：

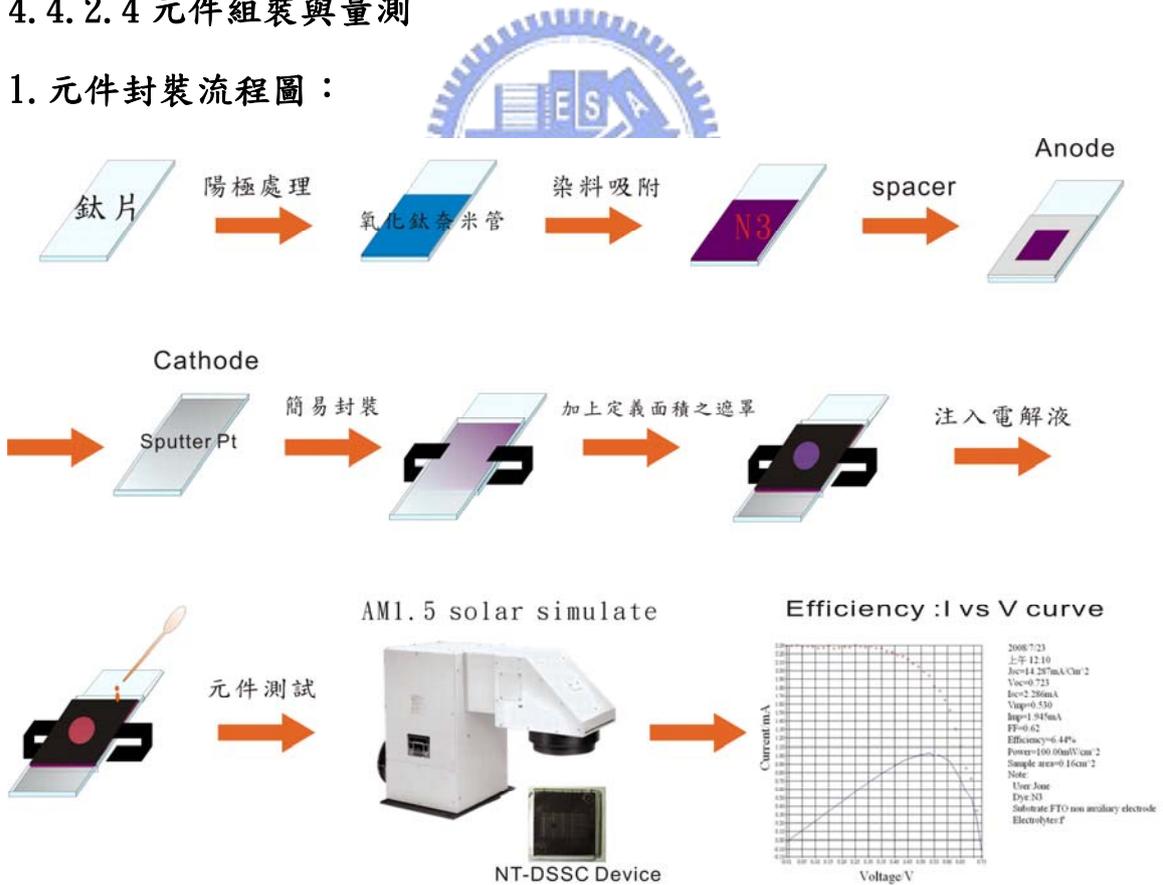


圖 4-48 奈米管染料敏化太陽能電池簡易封裝流程圖

2. 結果：

以濺鍍銅當作陽極導電電極之 AAO 模板奈米管染料敏化太陽能電池，其使用一個太陽光量測光電轉換效率為 0.33%。

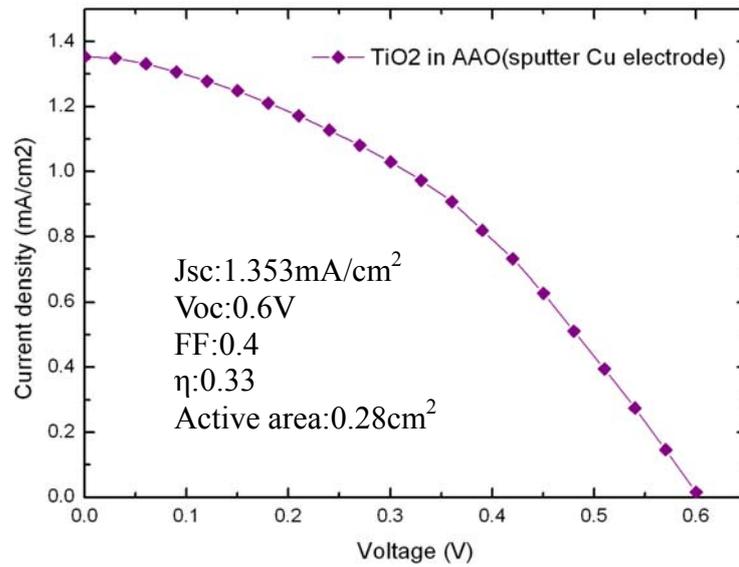


圖 4-49 以銅當導電電極之 AAO 模板 NT-DSSC 效率

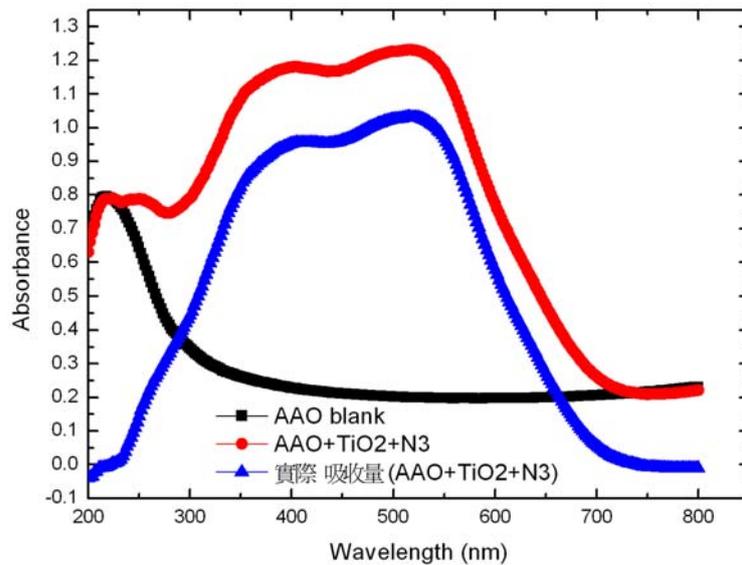


圖 4-50 二氧化鈦沈積於 AAO 吸附染料之吸收光譜

五章 結論

1. 在一系列不同電解液下，所進行的陽極氧化鋁實驗，可分別製得 18nm、60nm 及 200nm 之規則奈米管；AAO 再經由擴孔處理，於管壁(pore wall)厚度容許下，可擴孔成 25~500nm 各種不同尺寸、均一且規則氧化鋁奈米管。
2. 以陽極氧化鋁奈米管當做模板，使用氟化鈦(0.004[M]TiF₄)水解沈積氧化鈦(TiO₂)奈米粒，以 200nm 孔徑之磷酸 AAO 當作模板，沉積 3 小時 40 分鐘，可於管壁上沉積一約 70nm 之 TiO₂ 中空奈米管；若以 60nm 孔徑之草酸 AAO 當作模板沈積 30 分鐘，可於管壁上沉積一約 30nm 之 TiO₂ 中空奈米管，此奈米管緊貼於 AAO 之管壁上，形成一雙奈米結構。
3. 陽極氧化鋁當作模板，沉積染料敏化太陽能電池陽極所需二氧化鈦，經 N3 Dye 3X10⁻⁴[M]染料於常溫下吸附 6 小時，使用含透明白金觸媒層(濺鍍；10W 15sec)之導電玻璃(FTO；比電阻：25Ω·cm)，簡易封裝成元件，經電解液(I⁻/I³⁻)注入，然後使用一個太陽光(AM 1.5 solar simulator)，量測其效率，其光電轉換效率為 0.33%。

參考資料:

- [1] M. Grätzel, Paul Liska, *U. S. patent*: 5084365.
- [2] M. Grätzel, *Nature*, 414, 338 (2001).
- [3] Greg Smestad, Roberto Argazzi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32, 259 (1994).
- [4] Maggie Paulose, Grimes, *Nanotechnology* 17, 1446 (2006).
- [5] Qingyun Cai, Grimes, *J. Mater. Res.*, Vol. 20, No. 1 (2005).
- [6] Seigo Ito, M. Grätzel, *WILEY Inter Science* (2007).
- [7] B. O' Mregan, M. Grätzel, *Nature*, 335, 737 (1991).
- [8] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95, 49 (1995).
- [9] Patrik Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 7, 1133 (2005).
- [10] Daiben Kuang, M. Grätzel, *ACS nano*, vol. 2, No. 6, 1113 (2008).
- [11] Gopal K. Mor, Grimes, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1291 (2005).
- [12] Gopal K. Mor, Grimes, *Nano Lett.*, vol. 6, No. 2, 215 (2006).
- [13] Sergiu P. Albu, Patrik Schmuki, *Nano Lett.*, vol. 7, No. 5, 1286 (2007).
- [14] Grimes, *J. Mater. Chem.*, 17, 1451 (2007).
- [15] Alex B. F. Martinson, Michael J. Pellin, *Nano Lett.*, vol. 7, No. 8, 2183 (2007).
- [16] Andrew J. Leenheer, David S. Ginley, *J. Mater. Res.*, Vol. 22, No. 3 (2007).
- [17] G. K. Mor, Grimes, *J. Mater. Res.*, Vol. 18, No. 11 (2003).
- [18] W. C. Say, C. C. CHEN, *Japanese Journal of Physics Applied*, Vol. 46, No. 11, 7577 (2007).
- [19] S. Y. Huang, Frank, *J. Phys. Chem. B*, 101, 2576 (1997).

- [20] O' Regan B., M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- [21] Nazeeruddin M. K., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 16835 (2005).
- [22] Wang P., *Nature Mater.*, 2, 402 (2005).
- [23] Nazeeruddin., *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1317 (2005).
- [24] Wang P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 808 (2005).
- [25] Wang P., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 123508 (2005).
- [26] Holman K. T. et al. , *Science*, 294 , 1907 (2005).
- [27] Wang P. et al. , *Appl. Phys. Lett.*, 86, 123508 (2005).
- [28] Said F. F.. et al. , *Crystal Growth & Design* , 6, 258 (2005).
- [29] Wang P. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , 125, 1166 (2003).
- [30] Wang P. et al., *J. Am. Chem. Soc.* , 126, 7164 (2004).
- [31] Wang P. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , 127, 6850 (2005).
- [32] Margolis and Kammen, *Science* , 285, 690 (1999).
- [33] Hagfeldt A. and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* , 33, 269–277 (2000).
- [34] Nazeeruddin M K, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* , 115: 6382 (1993).
- [35] Bach U , Lupo D , Comte P , M. Grätzel, *Nature* , 395 :583 (1998).
- [36] Hideki Masuda, Hidetaka Asoh, *Appl. Phys. Lett.* , 71(19), 10
November (1997).
- [37] Dmitri Routkevitch, Jing Ming Xu, *J. Phys. Chem.* , 100, 14037 (1996).
- [38] G. Sauer, S. Schneider, *J. Appl. Phys.* , Vol. 91, No. 5 (2002).
- [39] Jin Seung Lee, Jung Sang Suh, *Chem. Mater.* , 13, 2387 (2001).
- [40] A. P. Li, U. Gosele, *J. Appl. Phys.* , Vol. 84, No. 11 (1998).
- [41] John J. Zimmerman, Thornburg, *U. S. patent*: 5747180
- [42] T. Thurn-Albrecht, *Science* 290, 2126 (2000).
- [43] H. Chik, J. Liang, J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.* , Vol. 84, No. 17 (2004).

- [44]Y. Li, L. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 15 (2000).
- [45]Kornelius Nielsch, Ulrich Gosele, *Adv. Mater.* 12, No. 8 (2000).
- [46]Kornelius Nielsch, Ulrich Gosele, *Nano Letters.*, vol. 2, No. 7 (2002).
- [47]Feiyue Li, M. Metzger, *Chem. Mater.*, 10, 2470 (1998).
- [48]Martin Steinhart, Joachim H. Wendorff, *Angew. Chem.*, 43, 1334 (2004).
- [49]Y. C. Sui, J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. B*, 105, 1523 (2001).
- [50]Jung Sang Suh, Jin Seung Lee, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 14 (1999).
- [51]Kornelius Nielsch, Ulrich Gosele, *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 7 (2002).
- [52]Y. Lei, S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 8 (2001).
- [53]K. Nielsch, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 9 (2001).
- [54]G. Patermarakis, K. Moussoutzakis, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 3 (1995).
- [55]O. Jessensky, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, No. 10 (1998).
- [56]Christophe J. Barbe, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 80, 12, 3157 (1997).
- [57]Alex B. F. Martinson, Joseph T. Hupp, *Nano Lett.*, vol. xx, No. x, (2008).