

# 一、前言

隨著世界人口的增加與經濟活動的迅速發展，能源一直是全世界首當其衝的問題。人類對於能源的需求量與日俱增，以往傳統的能源體系主要為石化能源(石油、天然氣、煤氣等)，但隨著 1973 年中東戰爭所引發的石油危機及日益嚴重的環境污染問題，使得世界各國開始正視能源開發的重要性。根據美國能源部預估，目前全球石油存量約 40 年、天然氣存量約 60 年、煤炭存量約 200 年，而全球能源需求在 2050 年將達到目前的兩倍，2100 年將達到目前的三倍，因此可以預期未來全球能源供需失調的困境。

現今所使用的能源若依起源來分類，可區分成自有能源和外來能源(來自外太空)兩種。自有能源主要包括地熱和核燃料；外來能源主要包括月球能(月球對地球之萬有引力作用而產生潮汐能)和太陽能等。若依使用結果來分類，可區分成非耗竭能源，亦即再生能源(renewable energy)，例如太陽能、生質能(biomass energy)、水力和風能等；和耗竭能源，亦即非再生能源(non-renewable energy)，例如煤、石油、天然氣及鈾等。

於傳統能源逐漸枯竭之際，各種形式再生能源的開發研究被各國所重視，因此加強對各種再生能源的認識且進一步尋求合乎本國發展之再生能源，應是學習能源科技者共同努力的目標。嚴格地說，地球上除了地熱及核燃料以外的能源都源自太陽能，譬如石化燃料就是幾百萬年前動植物本體吸收太陽能而改變原來面目，以化學能儲存形式存在的高單位能源。根據太陽照射在地球表面的能量進行理論估算，只要將太陽照射在地球表面 1 小時的能量有效地轉換，就足以提供全球一年的電力需求，而如此大的太陽光能源為日常生活中取之不盡、用之不竭的天然能源，沒有能源耗竭也沒有產地開發的疑慮，因此基於成本及環境安全的考量下，太陽能的開發與研究更加地備受矚目。

太陽能科技於 1950 年從太空科技轉移至一般民生商業用途，然而，由於太陽能發電的成本偏高，使得其在民生應用上無法普及。近年來由於奈米技術與先進材料之開發，有助於提升太陽能電池之光電轉換效率，因此單/複晶矽太陽能電池、非晶矽太陽能電池、薄膜太陽能電池、有機太陽能電池等技術之改良，正受到各先進國家之研究機構、大學、與工業界的重視。

目前各類太陽能電池的轉換效率約介於 10~20 %，如第一代晶圓(wafer)太陽能電池：單晶矽(15~24 %)、多晶矽 (10~17 %)、GaAs(19~32 %)；第二代薄膜(thin-film)太陽能電池：非晶矽(8~13 %)、CdTe(10~15 %)、CuInGaSe<sub>2</sub> (10~12 %)；以及第三代有機(organic)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製程需在無塵室與真空設備的操作下完成，所以設備成本很高，因此也使得第三代太陽能電池的低成本製程被業界看好。此外，染料敏化太陽能電池的可透光性在應用上更具美感與創意；可撓曲性更可搭配為未來可撓曲式電子商品的發展。

綜合上述，染料敏化太陽能電池具有製程簡單及成本設備低廉、可透光、可撓曲性以及可藉由染料的變化使元件呈現繽紛色彩等優點。論文的重點在於利用製程最為簡單且最為業界熟悉之陽極處理法製備 DSSC 的二氧化鈦奈米管工作電極，並利用交流阻抗圖譜對 DSSC 的反應機制及材料特性加以探討。期望未來能為人類所面臨的環境及能源之窘境負棉薄之力。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 染料敏化太陽能電池之光電轉換原理

DSSC 可視為電化學電池和半導體太陽能電池的綜合體，其主要的組成結構主要可分為：

1. 透明導電基材(transparent conducting oxide, TCO substrate)
2. 多孔性奈米半導體薄膜電極(nanoporous semiconductor film)
3. 染料敏化劑(dye sensitizer)
4. 氧化還原電解質(redox electrolyte)
5. 對電極(counter electrode)

DSSC 之元件是由吸附染料分子的半導體薄膜、鍍鉑反電極和二者之間注入氧化還原電解質而組成的三明治結構所組成。其主要利用染料敏化劑對可見光譜之吸收能力，改善半導體本身只吸收紫外光的缺點，並藉由改變染料的種類，而得到效能更理想的 DSSC 元件。其工作機制如圖 2.1 所示：圖中①-⑤為工作機制，⑥-⑧為損耗機制。電子在 DSSC 中的傳遞過程如下：①染料分子以化學鍵的方式吸附於多孔性無機半導體薄膜( $\text{TiO}_2$ )，當其吸收光能後，染料上的電子會從基態躍升至激發態；②染料激發態的電子迅速注入  $\text{TiO}_2$  之導帶(conduction band, CB)，電洞則從染料分子轉移至電解液中，而形成染料正離子( $\text{S}^+$ )；③ $\text{TiO}_2$  導帶上電子傳至 TCO 後經由外部電路傳遞至鉑對電極；④失去電子的染料正離子可從電解液的氧化反應獲得電子而還原至基態；⑤電解質在此扮演電洞傳媒

(hole-transport material, HTM)的角色，在獲得由外部電路傳回的電子藉對電極上鉑的催化而進行還原反應，如此形成 DSSC 電子的傳輸迴路。此五步驟稱為 DSSC 的工作機制，在此對其工作機制做一介紹，並參考已發表的文獻對各反應時間作一整理[2, 3]：

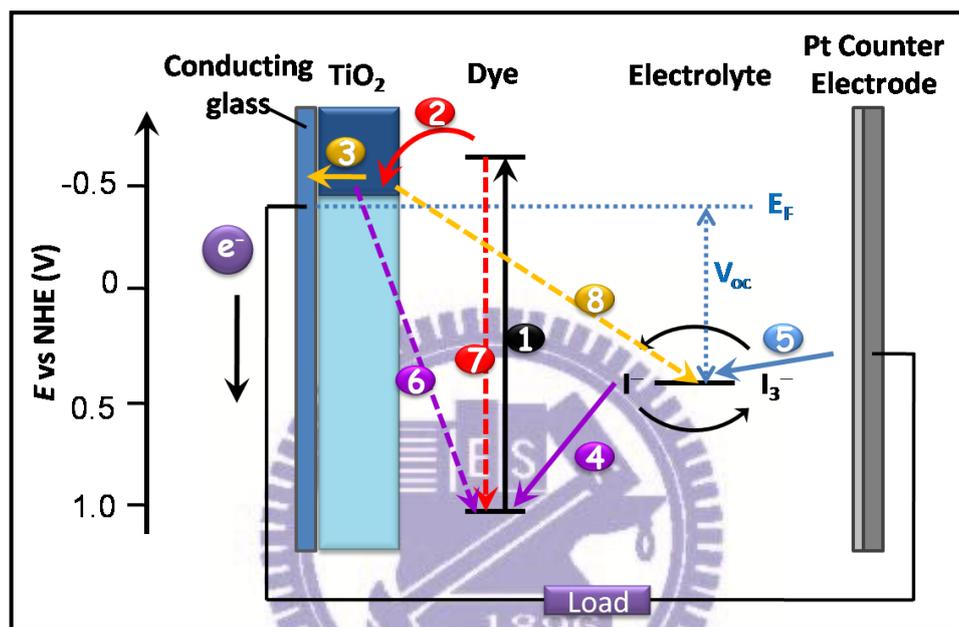
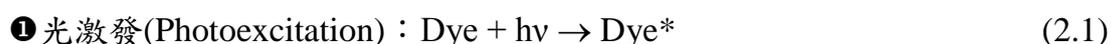
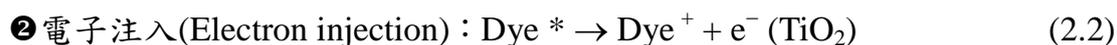


圖 2.1 染料敏化太陽能電池工作原理示意圖[1]。



光敏染料在吸收光能後電子由染料的基態(Dye)被激發到激發態(Dye\*)，在小於 $10^{-15}$ 秒內被激發形成電子-電洞對[3]。



電子從染料的激發態迅速注入與染料作化學鍵結的  $\text{TiO}_2$  導帶，電子注入的速度取決於染料與多孔性半導體薄膜層能階的匹配、鍵結強度、吸附量或聚集程度，此過程發生的時間一般約為  $10^{-15}$ - $10^{-12}$  秒。

### ③ 電子擴散(Electron diffusion)：

電子注入 TiO<sub>2</sub> 導帶後擴散至透明導電玻璃基材上，利用外圍迴路傳回電池的對電極。早期利用 TiO<sub>2</sub> 奈米粒子(NP)作為陽極的 DSSC 元件，在此電荷收集的過程需要耗時 10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup> 秒才能完成。其主要原因是 NP 的排列較散亂無方向性以及粒子間的界面阻障(grain boundary)，而增加了電子的擴散時間。因此在陽極的改善方面，陸續開始加入如奈米棒(nanorod)、奈米線(nanowire)或奈米管(nanotube)等一維結構，提供電子更明確的傳遞途徑。

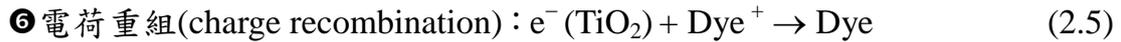
### ④ 染料再生(Dye regeneration)： $2\text{Dye}^+ + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{Dye} + \text{I}_3^-$ (2.3)

當染料於①形成電子-電洞對時，電子注入 TiO<sub>2</sub> 半導體層，電洞則從染料分子轉移至電解液中，使電解液產生氧化反應( $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ )。氧化態的染料正離子即被此電解液中的氧化還原對(I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)還原至基態。此再生反應之反應時間約為 10<sup>-9</sup>-10<sup>-6</sup> 秒。

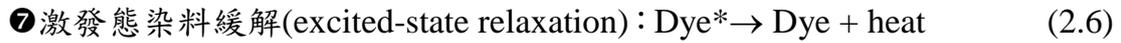
### ⑤ 電解液再生(Redox couple regeneration)： $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$ (2.4)

電子經由外圍環路到反電極表面，並對擴散至電解液/電極界面之氧化態電解質 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 進行還原反應，完成 DSSC 的電路循環。由於導電玻璃對 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的還原能力較差，因此界面會產生極大的過電位[4]。為了減少電子在此界面的損失，通常會在導電玻璃上塗佈鉑觸媒層，催化 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的還原反應，縮短此再生步驟。陰極上的電子藉由鉑觸媒催化將 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 還原成 I<sup>-</sup> 的耗時約 12 ns。

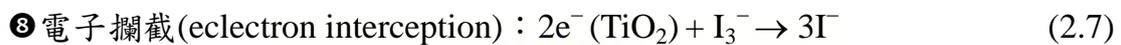
DSSC 內部除了上述五項工作機制提供電子順利的傳遞途徑以外，也可能因為下列的損耗機制而損失電子，影響 DSSC 的整體效率：



此為注入  $\text{TiO}_2$  導帶上的電子與氧化態的染料正離子再結合而造成電子損失，此步驟所需時間約為  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  秒[5]。



染料分子激發態的電子藉由釋放光或熱的耗能過程回到基態，而無法將電子成功注入半導體層中。使染料分子本身的電子-電洞對再結合而造成損失，此過程約耗時  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  秒。



半導體層導帶上的電子被氧化態的電解質攔截，因而無法傳至外電路回到對電極，此步驟發生時間約為  $10^{-3}$  秒。

高效率電池的材料設計必須針對上述①-⑤的工作機制作最佳化的改善及選擇，另外尚須考慮以上⑥-⑧的損耗機制，以有效提升 DSSC 元件的整體光電轉換效率。其中⑥與④以及⑦與②的競爭步驟中，因其損耗機制相對於工作機制的反應時間較長，所以對元件整體效率影響較小；但電子若在半導體層的擴散時間太長而被步驟⑧的電解質攔截進行還原反應，形成反向電流，此稱為暗電流(dark current)。這個過程的存在將大大的降低元件整體的電流及電壓，因此在陽極材料的設計必須考慮其方向性以及擴散長度(diffusion length)等，以有效控制此電子攔截的損耗機制。

## 2.2 半導體電極

DSSC 陽極的半導體層，主要的功能為接收染料激發態電子，並將電子傳至外圍環路。為了使電子的傳遞過程更順利須考慮陽極材料與光敏染料的能階搭配性，材料應具有較寬的能隙以減少電子於半導體層中發生電荷重組的機會。目前常使用之半導體薄膜材料主要是  $\text{TiO}_2$ [6-8]、 $\text{ZnO}$ [9]、 $\text{SnO}_2$ [10]、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ [11]、 $\text{SrTiO}_3$ [12]等金屬氧化物半導體。由於  $\text{TiO}_2$  具有寬能帶(3.2 eV)，因此被廣泛地使用作為 DSSC 陽極的材料。各陽極半導體能階如圖 2.2 所示，圖中氧化鋅( $\text{ZnO}$ )與  $\text{TiO}_2$  相同具有寬能帶；雖然  $\text{ZnO}$  也可作為 DSSC 陽極材料，但其化學穩定性較差(例如：不耐酸性溶液)，因此，大部分 DSSC 的陽極材料還是以  $\text{TiO}_2$  為主。

$\text{TiO}_2$  材料的形貌大多是以奈米粒子(nanoparticle, NP)之薄膜作為電子傳輸層[15]。 $\text{TiO}_2$  NP 為最早發展也是至今研究最為廣泛的  $\text{TiO}_2$  型態，其具有高孔隙率以及較高的比表面積，可增加光敏染料的吸附量。

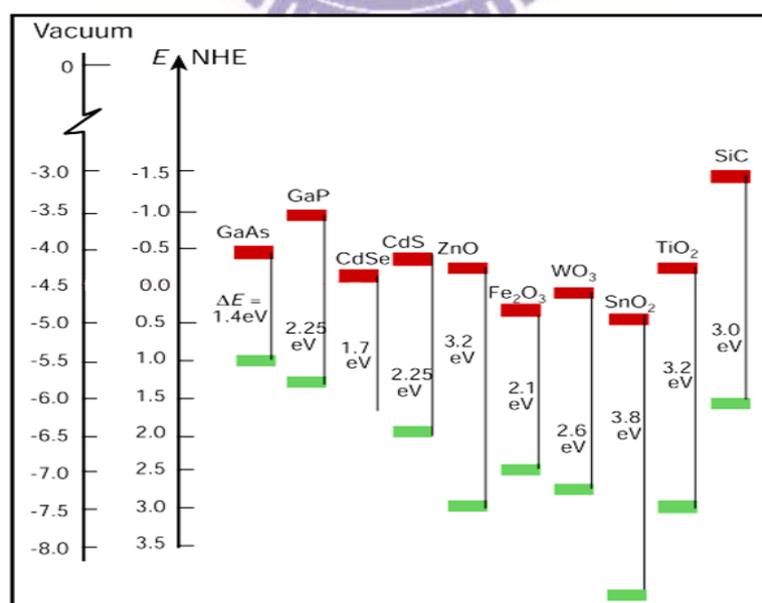


圖 2.2 DSSC 陽極半導體材料之能階圖[13]。

目前以  $\text{TiO}_2$  NP 為主要陽極材料的 DSSC 發展至今，元件的光電轉換效率最高已達 11 % [15-18]。然而，在 NP-DSSC 中電子在工作電極的傳遞及擴散速度已幾乎達到極限，使得其元件效率至今始終無法進一步的突破。

科學家認為電池效率之所以無法突破，主要的原因之一在於  $\text{TiO}_2$  NP 為零維結構。電子在此半導體粒子層的擴散為散亂無方向性(random work)，因而降低了電子在此材料中的傳遞速度[19-23]，一般預估此一電荷收集的步驟需要  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  秒才能完成，因此，在陽極半導體層的材料設計上，必須提供電子一個直接且方向明確的傳輸途徑。

為了增加工作電極的電荷收集效率，以提升電子在半導體的傳遞速度，進而減少染料電荷重組以及電子在傳輸過程中被電解質攔截的機會。因此，針對電子在工作電極的傳遞方面，研究者陸續於 DSSC 的工作電極導入一維  $\text{TiO}_2$  奈米結構，如奈米線(nanowire) [20]、奈米管(nanotube, NT) [21-24]、奈米棒(nanorod) [25, 26]及奈米纖維(nanofiber) [28]等結構，如圖 2.3 所示，即是提供電子一個單一方向性的傳輸路徑。

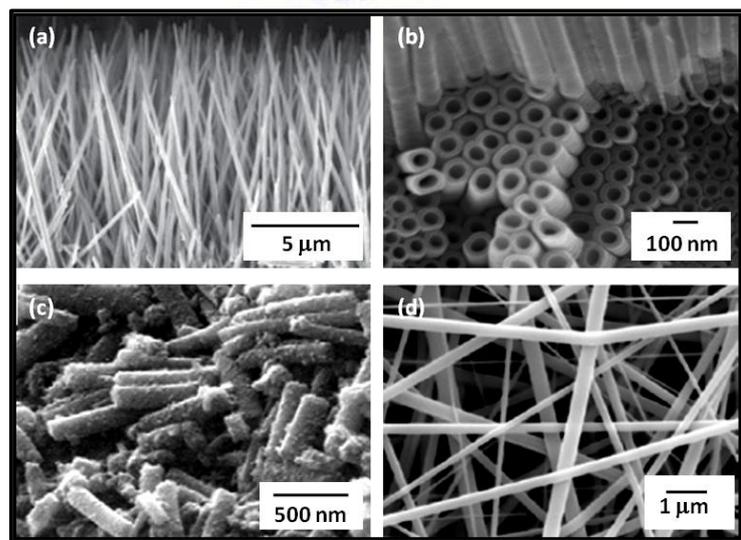


圖2.3 一維 $\text{TiO}_2$ 奈米結構；(a) nanowire [20]、(b) nanotube [24]、(c) nanorod [26]與(d) nanofiber [26]。

2000年L. M. Peter的研究團隊，藉由可調控光源模擬系統(intensity-modulated photocurrent spectroscopy, IMPS & intensity-modulated photovoltage spectroscopy, IMVS)的量測，推算出電子於TiO<sub>2</sub> NP電極上的擴散長度(diffusion length,  $L_n$ )為10-30  $\mu\text{m}$ [28]。另外，他們於2008年則針對電子在TiO<sub>2</sub>奈米管(TNT)中電子傳遞性質的研究，推算出電子於TiO<sub>2</sub> NT的擴散長度可達100  $\mu\text{m}$ [24]。另外，TNT陣列還具有較高電荷收集效率以及較好的光散射效應[23]，所以TNT薄膜的開發近年來越加熱絡。最早TNT薄膜以模版製造法(template replica)製備[28]，後而起之的有溶膠－凝膠(sol-gel) [29]、水熱法(hydrothermal processes) [30]與陽極處理(anodization) [22, 23, 31-36]等方法。其中以低設備成本及簡易製程的陽極處理法因其極高的發展潛力而最為普遍 [33-36]。

從2001年Grimes等人開始，以0.5 wt % 氫氟酸(HF)水溶液為陽極處理電解液，在反應溫度18  $^{\circ}\text{C}$ 下施加20 V工作電壓，反應20 min後，可於純鈦板上得到250 nm長的TNT陣列[37]；而Schmuki團隊在2003年於1  $\text{cm}^2$ 作用面積的Ti片上，利用1 M 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)水溶液加入幾滴HF後在20 V下以陽極處理24 h，得到580 nm的TNT陣列[38]。但以上所製備之TNT管長皆小於1  $\mu\text{m}$ ，這是因為TNT管口處的pH值會有很大的變化(氟離子聚集)，而增加了TNT上端溶解速率；因此Schmuki教授於2005年選擇了黏度較高的甘油(Glycerol)作為溶劑，並加入0.5 wt % NH<sub>4</sub>F在20 V工作電壓以及1  $\text{V s}^{-1}$ 的升壓速率下，可得到較長且外觀平滑的TNT陣列(7  $\mu\text{m}$ ) [39]，如圖2.4所示。

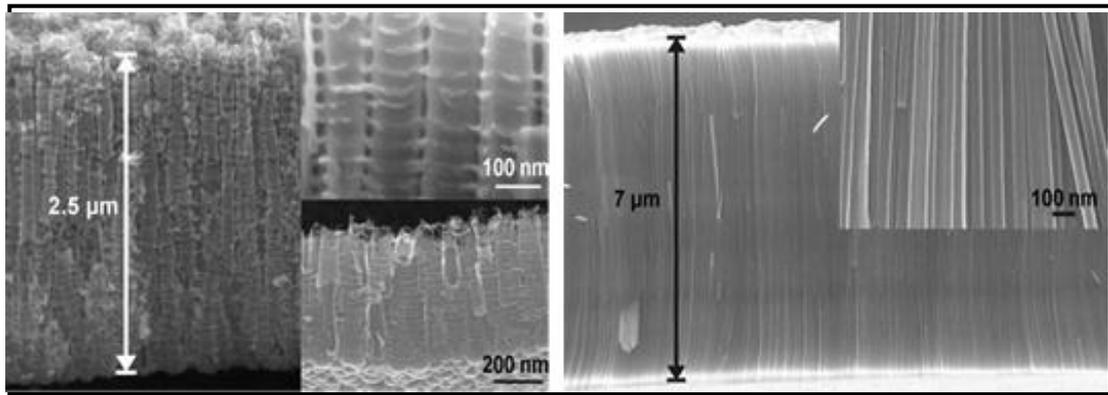


圖 2.4 陽極處理 TNT 之 SEM 顯微結構，其實驗條件為：(a) 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ / 0.15 wt % HF 水溶液[38]；(b) 0.5 wt %  $\text{NH}_4\text{F}$ / Glycerol 電解液[39]。

此外，Grimes 教授於 2006 年使用 0.1 M 氟化鉀(KF)/ 1 M 硫酸氫鈉 ( $\text{NaHSO}_4$ )/ 0.2 M 檸檬酸鈉(trisodium citrate)水溶液為陽極處理電解液，以氫氧化鈉(NaOH)將電解液調至  $\text{pH} = 5$ ，施加 25 V 電壓，成長時間為 17 h，將所得之 6  $\mu\text{m}$  TNT 陣列率先應用於 DSSC 陽極材料[40]，其工作面積為  $0.4 \text{ cm}^2$ ，吸附 N719 染料後之背照式 NT-DSSC 元件效率為 4.24 %。其元件結構如圖 2.5 所示：

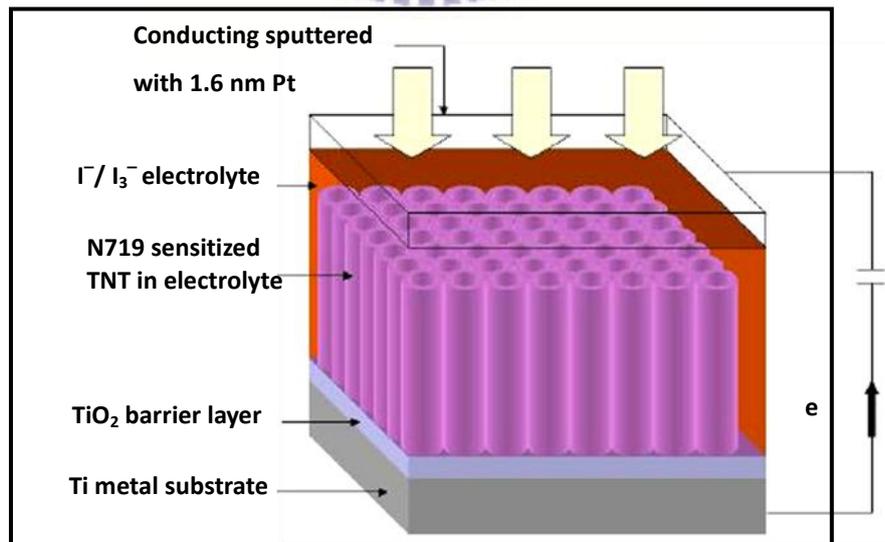


圖 2.5 背照式 NT-DSSC 元件示意圖[41]。

由於背照式 NT-DSSC 之入射太陽光路徑先經電解液，使實際作用於工作電極之太陽光能量降低，造成元件整體效率不如預期。於是 Grimes 教授於同年發表了正面照光式的 NT-DSSC 元件[22]，如圖 2.6 所示。利用濺鍍法沉積鈦金屬於透明導電玻璃基材(TCO)，並以陽極處理法直接使 TNT 陣列成長於 TCO 上，克服鈦基材不透光之性質，而使 NT-DSSC 元件得以正面照光。但因鈦沉積層與 TCO 界面及 TNT 阻障層的問題導致 FF 值僅達 0.49，而元件整體效率僅 2.9 %。

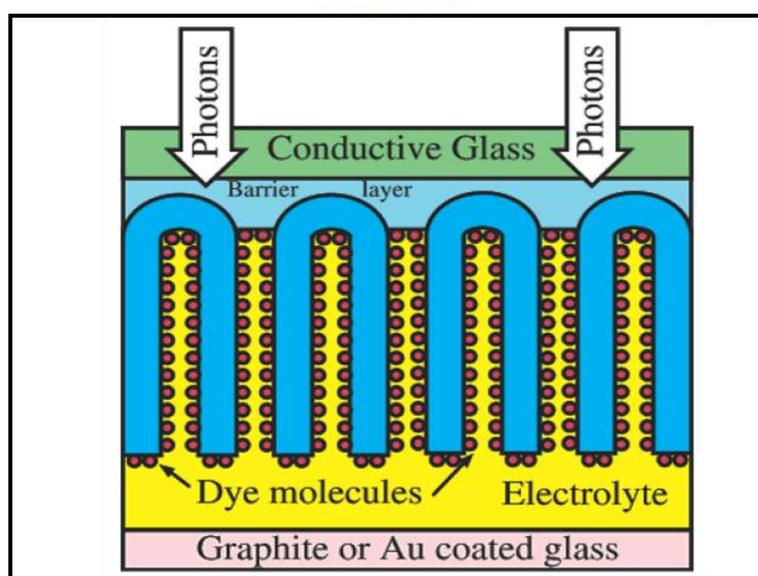


圖 2.6 正面照光式之 NT-DSSC 元件示意圖[22]。

其他如 Frank 的研究團隊利用 0.5 wt %  $\text{NH}_4\text{F}$ / glycerol 為陽極處理電解液，施加工作電壓 20 V，經過 70 h 得到 5.7  $\mu\text{m}$  管長之 TNT，其光陽極 ( $1\text{ cm}^2$ ) 經吸附 N719 染料後之元件效率為 3 % [23]； Grimes 及其研究團隊使用 8 wt % 四丁基氟化銨 (*tetra-butyl ammonium fluoride*, TBAF)/ 甲醯胺 (*formamide*) 為電解液，經過 20 V 工作電壓、反應時間 24 h 而得到長度為

20  $\mu\text{m}$  之 TNT，經表面粗糙化之 TNT 陽極( $1\text{ cm}^2$ )吸附 N719 染料後之元件效率為 6.89 % [33]；而本實驗室利用 0.5 wt %  $\text{NH}_4\text{F}$ / EG 電解液、60 V 工作電壓，可於 3 h 得到 19  $\mu\text{m}$  之 TNT，其  $0.28\text{ cm}^2$  作用面積之光陽極經過表面粗糙化以及吸附 N719 染料，其 NT-DSSC 元件可得到 7 % 之元件效率 [34]。

陽極處理製備 TNT 陣列之表面型態，會因為各種陽極處理條件參數而有所不同 [33]。例如，TNT 的形貌會因不同電解液而改變，目前陽極處理製備 TNT 的電解液以含氟離子的電解液為主，TNT 管內徑隨著陽極處理電壓的增加而越大。其他如陽極處理環境溫度、電解液含水量或電解液 pH 值等，皆會造成不同 TNT 的成長結果。另外，TNT 管長通常會隨著電解液離子濃度或陽極處理時間的增加而加長，但亦可能因電解液離子濃度太高而使 TNT 管長不一定隨時間有正向的結果；因為在 TNT 反應過程中，由於水的電解在鈦陽極產生氧氣，並於鈦陽極表面進行氧化反應而生成緻密的  $\text{TiO}_2$  氧化膜，同時電解液中的氟離子會對此氧化膜進行蝕刻。因此，陽極處理過程中 Ti 金屬/  $\text{TiO}_2$  (metal/ oxide, MO) 界面為電化學成長反應 (electrochemical growth process)，而  $\text{TiO}_2$ /電解液 (oxide/ electrolyte, OE) 界面為化學溶解反應 (chemical dissolution process)，此二反應同時進行。當成長反應的速率高於溶解反應，則 TNT 管長可隨反應時間而增加，反之則無法成功製備有序之 TNT。因此氧化膜的 formed 與電解液選擇、環境溫度、電壓、電流、pH 值和成長時間等因素有密切的關係。

## 2.3 光敏化劑

### 2.3.1 染料的設計

染料敏化劑於DSSC中主要功用為吸收太陽光能，並將所產生之電子傳遞至半導體電極上，其性能的優劣將影響DSSC之光電轉換效率，因此，用於DSSC的理想染料敏化劑必須符合下列條件：

- (1) 染料應具有高的吸收係數，以有效利用太陽光能量。
- (2) 能緊密吸附在二氧化鈦表面，可快速達到吸附平衡且不易脫落。染料分子結構一般應含有易與奈米半導體表面結合之官能基團，例如： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ，此類基團易與二氧化鈦膜上的 $-\text{OH}$ (氫氧基)產生鍵結，因而增強了二氧化鈦導帶3d 軌道和染料電子的耦合，使得電子轉移更為容易[42]。
- (3) 染料之氧化態與激發態要有較高的穩定性和活性，激發態壽命要夠長。利用染料分子結構的設計，使電子具方向性的傳遞，以達高的電荷傳輸效率，如圖2.7所示[42]。
- (4) 具有足夠的激發態氧化還原電位，使得激發態染料的電子可注入二氧化鈦導帶。
- (5) 在氧化還原過程(包括基態和激發態)中要有相對低的勢壘，使得反應之過程中的自由能損失最小[43]。
- (6) 染料的合成方法及結構大小應盡量簡單化，以降低製程時間及成本。

染料敏化劑的分類主要是以結構中是否含有金屬原子，可分為有機和無機兩大類。無機染料敏化劑主要為鈦(Ru)[44-46]、銱(Os)[47]、鐵(Fe)[48]

類的金屬吡啶(pyridyl)化合物;有機染料敏化劑包含合成染料和天然染料。

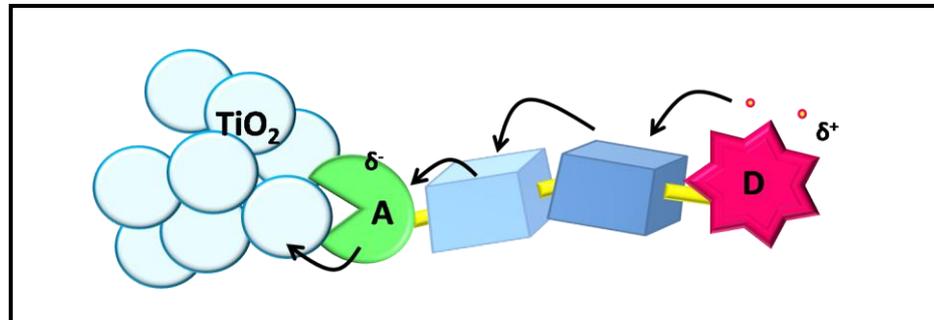


圖 2.7 染料分子結構設計之電子傳輸示意圖。

### 2.3.2 金屬錯合物染料

目前在應用上多吡啶鈦金屬化合物(ruthenium polypyridyl complexes)染料敏化劑，因具有高化學穩定性、對可見光譜有較強之吸收能力、良好的光電化學性質及可牢固吸附於  $\text{TiO}_2$  表面等優點，使其在 DSSC 中應用最為廣泛。此類型之染料透過羧酸基(carboxylic acid,  $\text{COOH}$ )或磷酸基(phosphonic acid,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ )吸附在奈米  $\text{TiO}_2$  薄膜表面，使得激發態的染料能將其電子有效地注入到奈米  $\text{TiO}_2$  導電帶(conduction band)。多吡啶鈦染料按其結構可分為羧酸多吡啶鈦、磷酸多吡啶鈦及多核聯吡啶鈦三類。

羧酸多吡啶鈦透過羧酸基團與  $\text{TiO}_2$  表面形成穩定化學鍵結，藉由 MLCT (metal-to-ligand charge transfer)過程[49]驅使中心金屬鈦傳遞一個電子至吡啶環(bipyridyl rings)上，因羧酸基團與  $\text{Ti(IV)}$ 離子相互作用使得吡啶環的  $\pi$  反鍵結軌域與  $\text{TiO}_2$  導電帶的 3d 軌域有很好的電子耦合，可將

電子在極短時間內(50 fs ~1.7 ps)注入 TiO<sub>2</sub> 導電帶，且其逆反應(back reaction)使電子返回染料基態的再結合過程需較長的時間(ns-ms)，因此在染料與半導體界面上形成有效的電荷分離。在這類染料中，以 N3、N719 及 black dye 最具代表性，其化學結構如圖 2.8 所示。

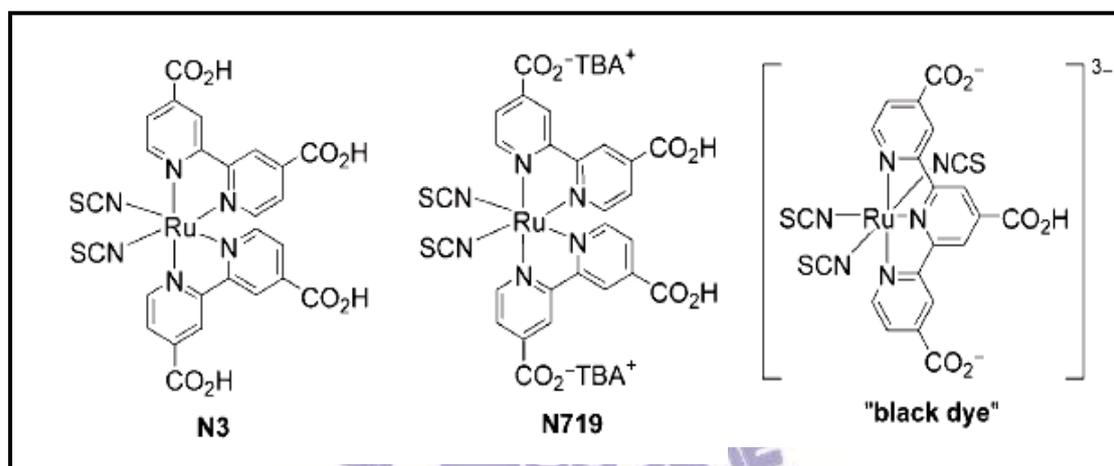


圖 2.8 染料 N3、N719 及 black dye 之化學結構。

1993 年，瑞士 Grätzel 實驗室所發表全質子化的 N3 染料，一直是效能最佳的染料敏化劑代表，其吸收光譜在 538 nm、398 nm 有最大吸收峰，激發態生命週期為 60 ns，所製備之太陽能電池元件的光電轉換效率可達 10%，且 IPCE 值在 400 nm~600 nm 範圍可達 80%。1997 年 Grätzel 實驗室發表了 N719 及 black dye，分別將光電轉換效率提升至 10.85% 及 11.04%，其中 black dye 電池元件之 IPCE 值不僅含蓋了可見光區，並延伸至 920 nm 的近紅外光區，增強對太陽光能的吸收特性。另外，當染料分子吸附於半導體薄膜，吸附基(anchoring group)會將其質子傳輸至薄膜表面，使其帶有正電，並造成半導體之費米能階向下移動(正向)，縮小了費米能階

與氧化還原電解質間の間距，得到一較小之開路電壓，反之，一染料若完全去質子化，半導體之費米能階便會向上移動(負向)，使得開路電壓增加，但短路電流亦相對減小。black dye 單一質子化的特性則可同時提升開路電壓與短路電流，使 black dye 成為效能顯著之染料敏化劑的主要因素之一。

2003 年 Grätzel 實驗室亦發表為提高穩定性所製備的親油性 (hydrophobic) 染料 Z907，其效率值可達 7.8 % [44]；其在 2005 年提出具有高吸收係數之 K19，其效率值也可達到 7 % [45]。

磷酸多吡啶鈦之吸附基為磷酸基，其最大特性為在較高 PH 值的環境下，染料也不易自  $\text{TiO}_2$  表面脫落，羧酸多吡啶鈦染料雖然具有許多優點，但在  $\text{PH} > 5$  的水溶液中容易從  $\text{TiO}_2$  表面脫落，而磷酸多吡啶鈦染料的缺點為電子激發態壽命較短，不利於電子注入。2004 年 Grätzel 研發了結構與 Z907 相似的磷酸多吡啶鈦染料 Z955，利用其作為染料敏化劑，在太陽能電池元件中獲得 8 % 的光電轉換效率 [46]。多核聯吡啶鈦為含有多個金屬原子為中心金屬之吡啶鈦染料，其優點是可以透過選擇不同的配位基，改善染料的基態與激發態的性質，進而增加對太陽光的吸收效率，若與單核染料相比，此類型之染料由於體積較大，吸附於  $\text{TiO}_2$  表面之染料數量有限，限制了光捕捉效率(light-harvesting efficiency)。

另外還有 porphyrins[51] (圖 2.9)、phthalocyanines [52] (圖 2.10)等以金屬鋅為中心原子，其構想來自於大自然界中葉綠素的光合作用，以鋅原子為中心的染料不但成本比較低又具環保意識。

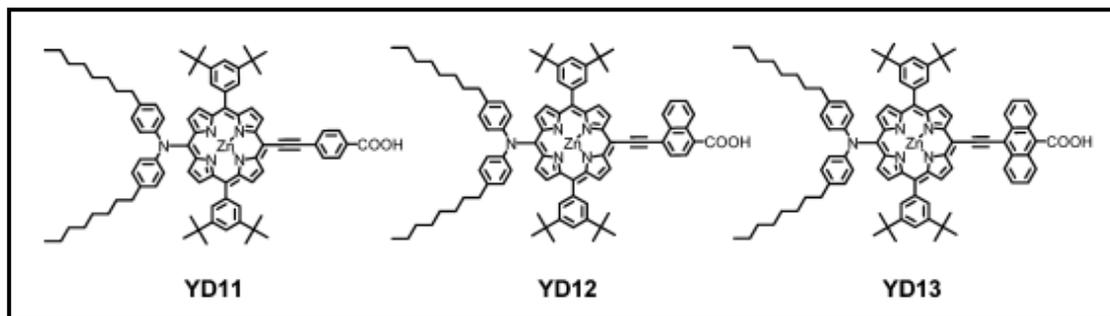


圖 2.9 染料 porphyrin 之化學結構[51]。

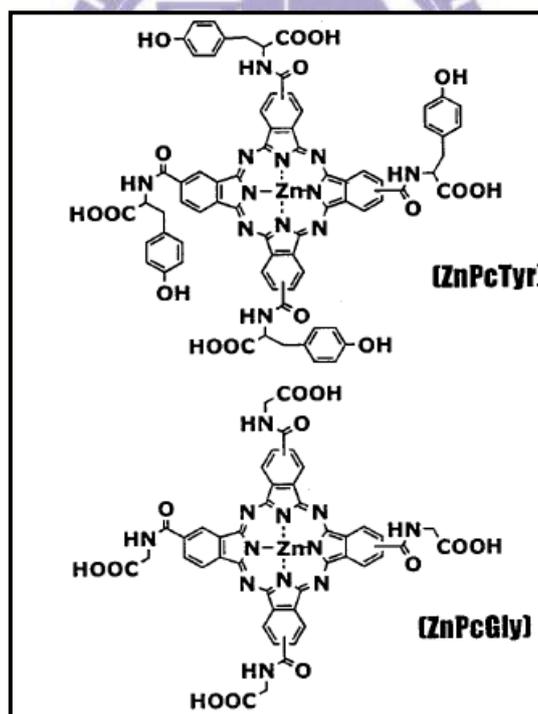


圖 2.10 染料 phthalocyanine 之化學結構[52]。

### 2.3.3 有機染料

除了金屬錯合物為中心的染料外，還有有機染料，其擁有種類繁多、消光係數高、成本低等優點，成為研究學者努力的方向之一。有機染料敏化劑一般具有予體(donor)－受體(acceptor)的結構，透過改變電子予體、 $\pi$ 共軛鍵、電子受體及立體方向性等條件來提高光電轉換效率，目前應用於DSSC之有機染料包含有 cyanines[50](圖 2.11)、polyenes[53] (圖 2.12)、coumarins[54-55] (圖 2.13)、indoline[56] (圖 2.14)等。

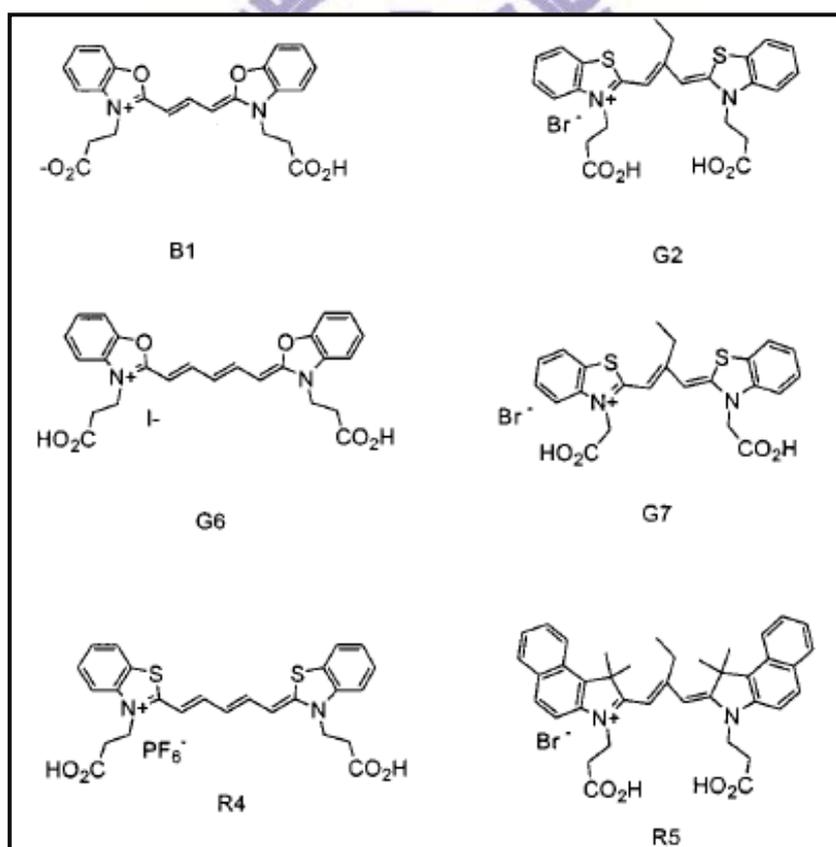


圖 2.11 染料 cyanine 之化學結構[50]。

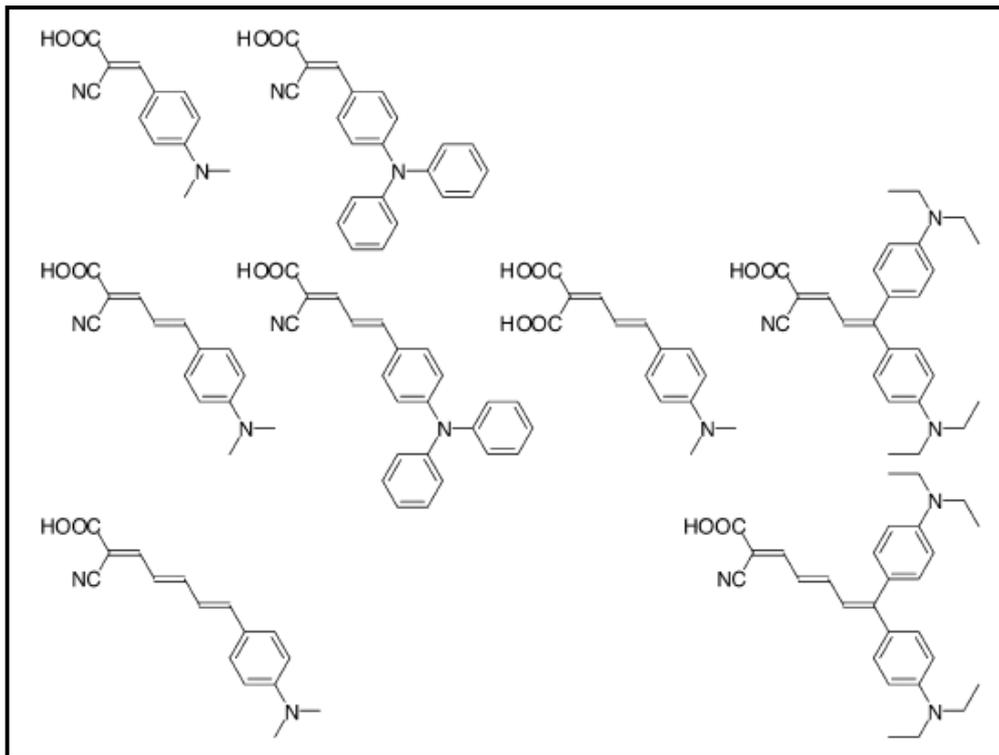


圖 2.1 染料 polyene dye 之化學結構[53]。

Kohjiro Hara 等學者於 2003 年提出多種 coumarin 染料以作比較，染料結構如圖 2.13 所示，其中 NKX-2311 染料之 IPCE 值在 420nm~600nm 範圍可達 70 % 以上，其光電轉換效率為 5.3 %；2005 年 Zhong-Sheng Wang 等學者提出一 coumarin 染料為 NKX-2753，其光電轉換效率可達 6.7 % [55]。coumarin 染料雖在光電轉換效率方面有不錯的表現，但此類型染料之結構因較為平面，使得染料分子於吸附在  $\text{TiO}_2$  表面時容易有聚集的現象產生。

Tamotsu Horiuchi 等學者提出無金屬之 indoline 染料，染料之化學結構如圖 2.14 所示，indoline 染料之 IPCE 值在 445 nm~600 nm 範圍可達 85 %，光電轉換效率更是達到 8 %，其效能之表現為有機染料中最好之一 [56]。

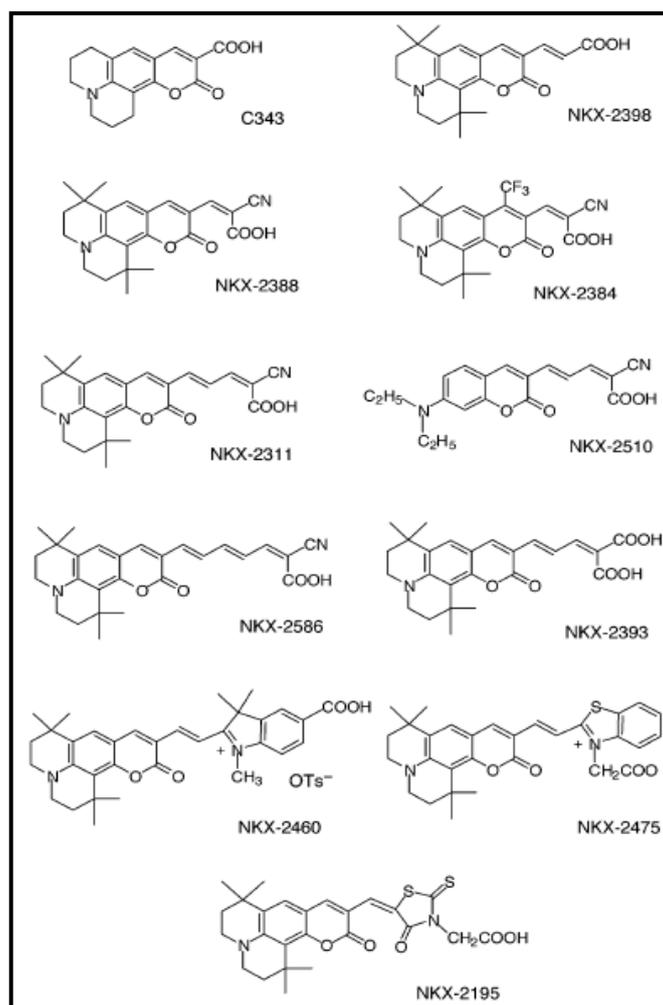


圖 2.2 染料 coumarin dye 之化學結構[54]。

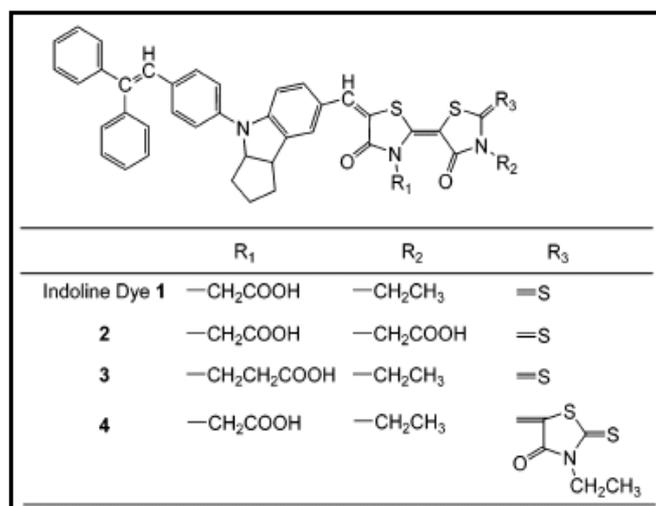


圖 2.3 染料 indoline dye 之化學結構[56]。

### 2.3.4 多種染料共同敏化(co-sensitized)

因單一染料對於可見光譜之吸收有其一定的範圍，使得單一染料在 DSSC 之應用受到限制，利用多種染料共同敏化，以彌補染料各自吸收光譜不足的缺點便受到注意，然而多種染料共同敏化之缺點為當多種染料混合吸附於  $\text{TiO}_2$  表面時，個別染料吸附於  $\text{TiO}_2$  表面的數量便減少，造成各別染料敏化效率的降低，另一方面，不同共吸附染料之間的能量轉移問題也會造成元件效能的降低。

2005 年 Yousheng Chen 等學者提出以三種有機染料(merocyanine dye、hemicyanine、squarylium)進行共同敏化之 DSSC，其染料之化學結構如圖 2.15 所示。將三種染料以不同比例混合進行比較，他們發現混合染料 IPCE 值的表現較優於個別染料之 IPCE 值，且光電轉換效率可達 6.5 %。

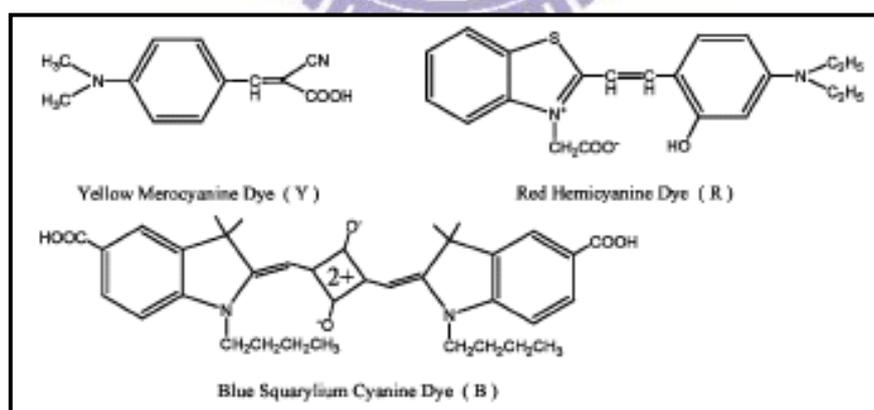


圖 2.4 共同敏化之三種染料結構[57]。

## 2.4 氧化還原電解質

在 DSSC 研究發展中，電解質為影響電池光電轉換效率與長期穩定性的重要因素之一，目前用於 DSSC 之電解質可分為三類：液態電解質、膠態電解質及固態電解質。

目前液態電解質中的氧化還原對主要是  $I/I_3^-$  [58,59]，因其具有良好的穩定性與可逆性，但因電解質之氧化還原電位須較染料之 HOMO 值低，目的是為了使染料再生，因此，對於不同的染料可選擇不同組成之電解質與之相配合。2005 年 Zhong- Sheng Wang 等人提出以  $Br^-/Br_3^-$  作為電解質，觀察其光電轉換效率值，並與  $I/I_3^-$  相比較，文獻中選擇 4 種不同之染料與兩種不同之電解液作電池效率的分析 [60]，結果發現，N719 之 HOMO 值較  $I/I_3^-$  之氧化還原電位（以  $E(I/I_3^-)$  表示）高但與  $Br^-/Br_3^-$  之氧化還原電位（以  $E(Br^-/Br_3^-)$  表示）相當，可得碘離子對於 N719 之再生能力優於溴離子，因此，對於 N719 而言，以  $I/I_3^-$  作為電解液是較好的選擇。

### 2.4.1 液態電解質

液態電解質按照所使用溶劑的不同可分為有機溶劑電解質及離子性液體電解質。有機溶劑電解質因具有黏度低、離子擴散快、光電轉換效率高、對奈米多孔膜的滲透性好等優點，成為各國學者廣泛研究的重點。

有機溶劑電解質主要是由三個部份組成：有機溶劑、氧化還原對及添

加劑。在有機溶劑電解質中常見的有機溶劑為：腈類如乙腈(acetonitrile, ACN)、戊腈(valeronitrile, VN)、甲氧基丙腈(methoxypropionitrile, MPN)等；其他如碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, EC)及碳酸丙烯酯(Propylene Carbonate, PC)等[61]，之有機溶劑對電極來說是惰性的，並不參與電極反應，不會導致染料脫落及裂質化，且因其凝固點低，可適用的溫度範圍較廣，且具有較高的介電常數及低黏度，使溶液有較高的導電率。目前最被普遍使用的有機溶劑為乙腈，除了具有上述之優點外，其對奈米多孔膜的滲透性與浸潤性良好，對光與熱等亦十分穩定，為一理想之有機溶劑。

有機溶劑電解質中最常使用之添加劑為 4-tert-butylpyridine (TBP)，可抑制暗電流，提高電池的光電轉換效率。由於 TBP 可以通過吡啶環上的 N 原子與  $\text{TiO}_2$  膜表面上的 Ti 配位，阻礙在  $\text{TiO}_2$  膜表面的電子與電解質中的  $\text{I}_3^-$  復合，明顯提高太陽能電池之開路電壓、填充因子與光電轉換效率。而有機溶劑電解質存在著有機溶劑容易揮發、電解質易外漏、電池封裝困難和在長期工作過程中電池性能下降等問題，縮短了電池的使用壽命，成為使用有機溶劑電解質亟需解決的問題。

離子性電解質採用離子液體作為溶劑，離子液體指的是在常溫不會凝結的「鹽」，一般稱為「常溫熔融鹽」。構成鹽的離子形成非對稱分子結構時，在常溫時也能以液體狀態安定化。離子液體電解質之優點為：極小的飽和蒸汽壓、不揮發、具有較大的穩定溫度範圍及化學穩定性高等，離子液體電解質在室溫下雖然呈液態，其黏度比有機溶劑電解質高， $\text{I}_3^-$  擴散到反電極上的速率較慢，因此，可藉由提高離子性電解質中氧化還原對的遷移速度，開發低黏度的離子性溶劑，以增加電池效率值表現。圖 2.16 為四

種離子性液體(EMIBF<sub>4</sub>、BPBF<sub>4</sub>、EMITFSI、BPTFSI)的結構[62]。

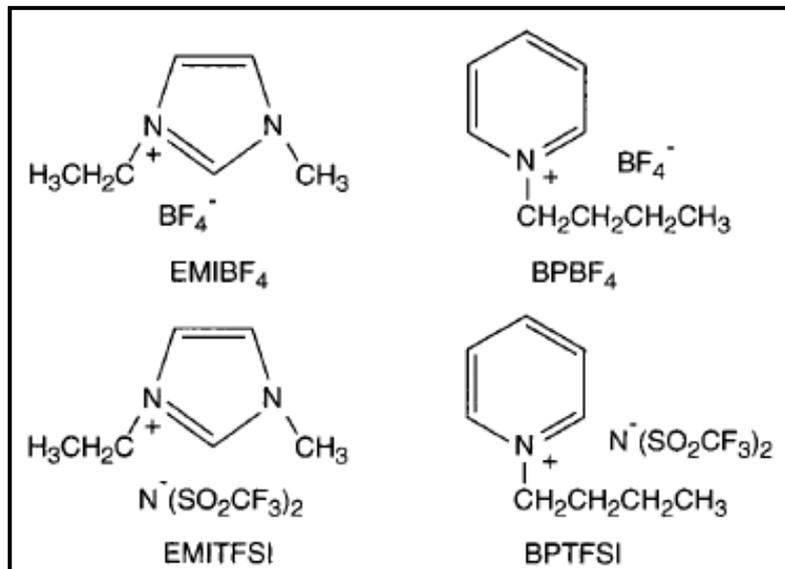


圖 2.5 四種離子性液體的結構[62]。

## 2.4.2 膠態電解質

膠態電解質主要是在有機溶劑或離子液體中加入膠凝劑形成凝膠體系，可分為有機溶劑的膠態電解質與離子液體的膠態電解質。又根據膠凝劑的不同，可分為有機小分子膠凝劑、聚合物膠凝劑及奈米粒子膠凝劑。在有機溶劑電解質中加入有機小分子膠凝劑[63]或高分子聚合物膠凝劑[64]，雖然能使其固化得到膠態電解質，可有效地防止電解質洩漏和減少有機溶劑的揮發，但隨著時間的延長，這類電池仍存在有溶劑揮發損失的問題。目前使用離子液體電解質的太陽能電池光電轉換效率已達到 7.0% [65]。

### 2.4.3 固態電解質

於 DSSC 中所較常使用之固態電解質為有機空穴傳輸材料和無機 p 型半導體材料[66, 67]。早在 1998 年 Gratzel 實驗室即以 Spiro-OMeTAD 材料發展固態染料敏化太陽能電池[68]，固態電解質主要是利用電荷載子的移動取代離子，由於電荷移動率(mobility)低的關係電荷容易被捕抓(trap)，電子損耗通常都很大，所以固態 DSSC 元件的電流值目前都偏低。現階段固態 DSSC 效率最高為 2009 年 Gratzel 實驗室將 Spiro-OMeTAD 製程優化後的 5.1%[69]。

奈米多孔膜須考量孔徑大小、分布及形貌等許多複雜因素，如何提高固態電解質與奈米多孔膜的接觸，增加空穴傳輸速率，降低固態電解質的電阻，以提高太陽能電池之光電轉換效率，是現今研究的課題。此外，固態電解質與染料敏化劑間的選擇與奈米多孔電極的製備等，皆為固態電解質值得研究的問題。

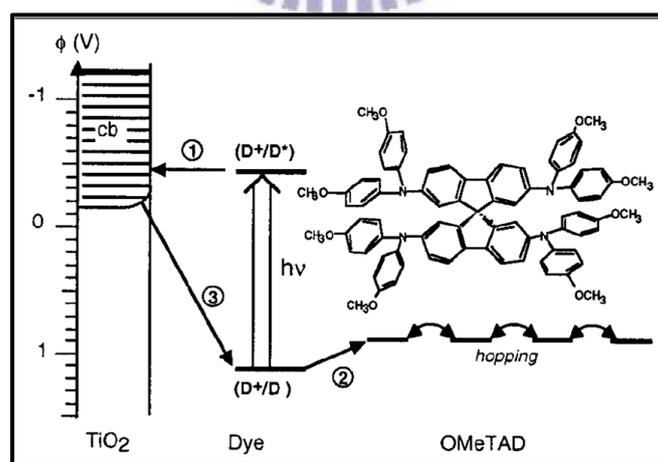


圖 2.17 固態電解質材料 Spiro-OMeTAD 為電洞傳輸層的工作原理[69]。

## 2.5 反電極

DSSC 的工作原理中，染料分子吸收入射光的光子後，電子從激發態迅速注入半導體之導帶並由外部電路傳回對電極；其次，染料的再生由 I<sup>-</sup> 完成；最後 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 離子游離至對電極表面，被來自外部電路的電子還原。一般來說，有機溶劑中的 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 離子游離至 ITO 或 FTO 進行還原的過程，是非常緩慢的[70, 71]。為了減少此反應中的過電位，因此必須在對電極表佈具有催化作用的材料。近年來對於 DSSC 對電極的研究，Pt 材料為最常用的催化材料[72-73]。

而其製作方法的選擇，通常取決於催化效果及成本的考量。其製作方法如濺鍍法或 Papageorgiou 研究團隊發展利用熱分解法(Thermal Cluster Platinum catalyst, TCP)，其將 5 mM 氯鉑酸/無水異丙醇溶液旋轉塗佈於 FTO 玻璃上，接著於空氣陰乾 3 分鐘後，置入空氣爐熱處理 385 °C 10 分鐘而完成對電極觸媒層的製作。這個方法所塗佈的 Pt 層具有較低的 Pt 量、較高的催化效果與物理穩定性[71]。為了減少對電極的製造費用，Suzuki 等人將奈米碳管取代昂貴的 Pt 應用於對電極上[72]；Saito 等人使用高分子聚合物(3,4-ethylenedioxythiophene)材料塗佈於導電玻璃做為對電極[73]。這些新材料的單位成本雖比 Pt 低，但這些材料需塗佈更大厚度的量於對電極基材上，才能達到有效的催化效果，因而提高製造成本；再者，高厚度的觸媒層將降低對電極的光穿透度，此將不利於背照式 DSSC 元件的測試，如本論文之主角 NT-DSSC。

Suzuki 等人亦對其他對電極觸媒層材料如單層奈米管(SWCNT)、碳絲

(carbon filament)、奈米角(nanohorn)以及 Pt 做效率比較，如圖 2.18 所示。由圖中可得知，無塗佈觸媒層對電極之電池效率最差，而以 Pt 觸媒層的效果最好[72]。

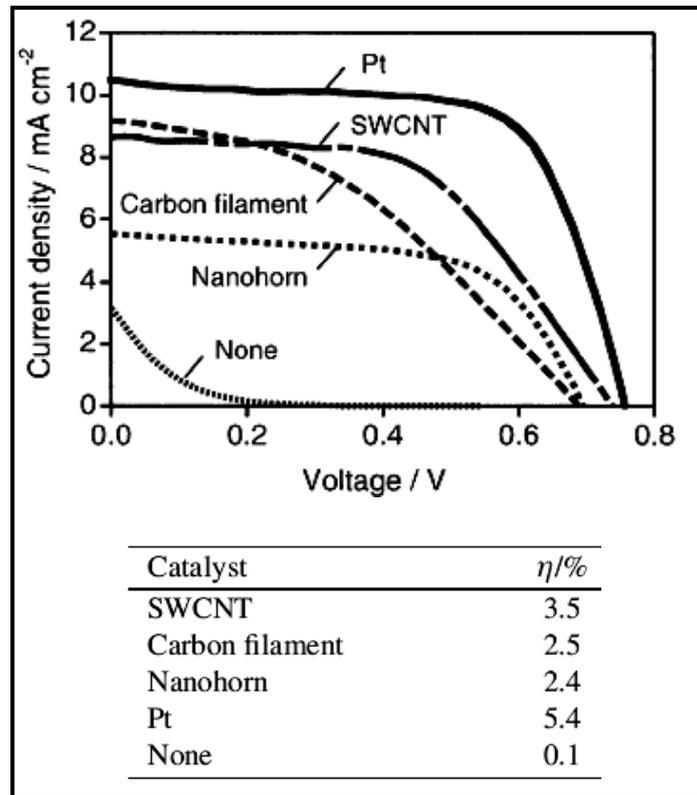


圖 2.18 各種製作對電極觸媒層材料的比較[73]。

對電極的研究重點主要在於製程簡單、降低成本以及高催化效率。另外，製程若可於室溫、不需昂貴設備，則可更進一步降低製作成本。對電極觸媒層修飾的好壞雖然對於 DSSC 元件效率無太大的影響，但一個具有高催化效果且物理穩定性佳的對電極，與其他最佳化元件組合後將有助於整體光電轉換效率的提升。

## 2.6 交流阻抗分析圖譜

### 2.6.1 交流阻抗圖譜原理

交流阻抗(AC-impedance)又稱電化學阻抗頻譜法(EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)，此技術最早是由Kohlrusch在1868年提出，主要是運用於量測電化學系統中各元件的阻抗。交流阻抗原理是在量測時，外界對電化學系統給予一微小交流電壓，而電化學系統會產生一個交流電流響應。藉由外界施予的交流電壓和系統產生的交流電流響應之間的關係，經過運算後可以得到此電化學系統的阻抗值。圖2.19 為交流阻抗儀器結構圖。

首先由DAC與DDS系統分別提供直流電壓與交流電壓於恆電位儀(potentiostat)，其中的直流電壓使電池元件維持於開路狀態之中，避免電池內部產生多餘電流干擾結果。此時微小擾動的交流電壓會使電池元件產生交流電流響應，其訊號再經由放大器與濾波器輸入訊號程序控制器(signal processor)，做進一步的訊號處理與計算，取得元件的交流阻抗圖譜。

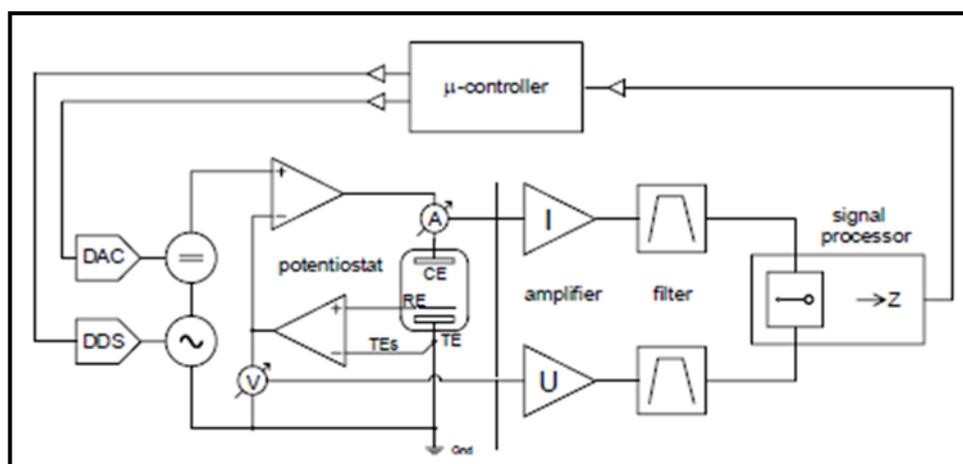


圖2.19 交流阻抗儀器結構圖[74]。

運用交流阻抗法來分析電化學系統有許多優點，它能避免因為直流電所產生的極化現象，保護系統的正常運作，還可以將電化學系統以一組等效電路來描述，探討整個系統主要的阻抗分布在何處，並能依據等效電路改善整個系統的阻抗。

阻抗就像電阻一樣，是一種阻礙電流流動能力的物理量；其不同的是，阻抗是時間或頻率的變數。依據歐姆定律定義電阻R為電壓和電流的比值：

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.8)$$

依此類推，阻抗Z是隨時間變化的電壓和電流的比值：

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.9)$$

在進行交流阻抗量測時，外界給予系統之微小正弦交流電壓微擾動 (sinusoidal voltage perturbation) 可以表示成：

$$V = V_0 \sin(\omega t) \quad (2.10)$$

其中， $V_0$ 為電位之最大振幅， $\omega = 2\pi f$ ， $\omega$ 為角頻率(rad/s)， $f$ 為頻率。因系統中具有阻抗，產生的電流響應會出現延遲的現象，使外界給予的電壓和

響應電流之間會產生一相位角的偏移，因此，電流相位差響應(phase shafted current response)可以表示成：

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.11)$$

其中， $I_0$ 為電流之最大振幅， $\psi$ 為電流和電壓之相位差。

一般來說，系統的電流響應相對於電壓微擾動會產生相位差，這種相移效應由 $\psi$ 來描述。正弦電壓擾動和有相移的電流響應之間的關係如圖2.7所示。

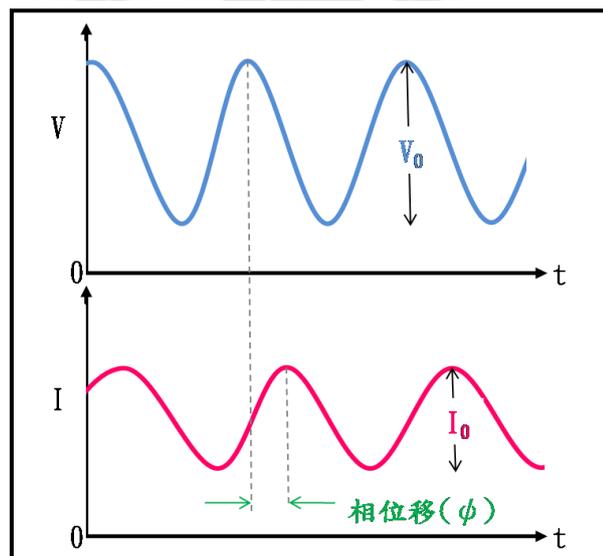


圖2.20 正弦電壓微擾動及其所產生的正弦電流響應。電壓微擾動和電流響應在相同的頻率下有一定的相位移。

根據公式(2.8)，系統的正弦阻抗響應為：

$$Z = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (2.12)$$

運算過程會出現虛數，因此在運算時，以複數表示會比較容易理解，所以將電壓和電流以複數的形式表現：

$$V = V' + jV'' \quad (2.13)$$

$$I = I' + jI'' \quad (2.14)$$

則阻抗可以複數表示為：

$$Z = \frac{V' + jV''}{I' + jI''} = Z' + jZ'' \quad (2.15)$$

$j$ 為虛數單位( $j = \sqrt{-1}$ )，阻抗實部為 $Z'$  ( $Z' = Z_0 \cos\varphi$ )，虛部 $Z''$  ( $Z'' = Z_0 \sin\varphi$ )。

經量測及計算所取得的阻抗數據最常見的即為實部對虛部做圖，而此種阻抗圖譜被稱為奈奎斯特 (Nyquist Plot)。阻抗的量測是於數十個甚至數百個不同的頻率下完成的，因此於Nyquist Plot中可以觀察各數量級頻率下的阻抗特性。

較常見的阻抗元件(Impedance Element)特性如下：

(A) 電阻特性：

當一電壓施加在一純電阻上，會依據歐姆定律( $V=IR$ )來產生電流，此

時電流可表示成：

$$I = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t) \quad (2.16)$$

產生之電流與原先施加的電壓並無相位差產生( $\phi = 0$ )，其阻抗 $Z=R$ 。如圖

2.21-(A)

(B) 電容特性：

對一純電容而言，其電容值可以表示成：

$$q = CV \quad (2.17)$$

其中， $q$ 為電荷量， $C$ 為電容值，而電荷量的累積會造成電流的改變：

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (2.18)$$

若施加的電壓為 $V=V_0\sin(\omega t)$ ，代入上式可得電流為：

$$I = \omega CV_0 \cos(\omega t) = \omega CV_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.19)$$

此時，電容的阻抗值就可以以下式表示：

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{\omega C V_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.20)$$

在純電容時可以比較而得其電壓和電容的相位差  $\phi = \frac{\pi}{2}$ 。圖2.21-(B)

### (C) 電感特性

通常用L表示電感元件，同時用L表示電感值，單位為Henry (H)。可以描述電路的自感效應或是電荷移動以及電流的互感效應，而電位與電流的時間關係函數如下：

$$V = L \frac{dI_t}{dt} \quad (2.21)$$

阻抗則可表示為：

$$Z = j\omega L \quad (2.22)$$

電感的阻抗值對頻率的影響和電容相反，會隨頻率上升而增加，並且也都只有虛部，而通過電感之電流與電位的相位差為 $90^\circ$ ，如圖圖2.21-(C)所示。

### (D) 電阻與電容串聯特性：

對於一個串聯系統：

$$Z = Z_R + Z_C = R + \frac{1}{j\omega C} = Z' + jZ'' \quad (2.23)$$

因此， $Z' = R$ ， $Z'' = \frac{-1}{\omega C}$ ，如圖2.21-(D)

(E) 電阻與電容並聯特性：

對於一個並聯系統：

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (2.24)$$

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} = Z' + jZ'' \quad (2.25)$$

因此， $Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$ ， $Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$ ，如圖2.21-(E)

當分母的 $1+(\omega RC)^2$ 接近於零時，虛部的數值即會變大，因此半圓最高點下

的角頻率 $\omega = \frac{1}{RC}$ 。

(F) 電阻與電容串聯及並聯特性：

將(A)與(D)的電阻相加可得：

$$Z = R + \frac{R}{1 + j\omega RC} = Z' + jZ'' \quad (2.26)$$

因此， $Z' = R + \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$ ， $Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$ ，如圖2.21-(F)

此時，有兩個特殊情形可以提出討論：

(1)  $\omega \rightarrow \infty$

當外界施加的交流電壓頻率很大時，由上式可知 $Z \rightarrow R$ ， $Z'' \rightarrow 0$ ，也就是半圓左邊與 $Z'$ 軸的截距代表兩電阻中沒有和電容並聯那一個電阻之阻抗。

(2)  $\omega \rightarrow 0$

當外界施加的交流電壓頻率很小時，由上式可知， $Z' \rightarrow 2R$ ， $Z'' \rightarrow 0$ ，也就是半圓右邊與 $Z'$ 軸的截距代表兩電阻阻抗的和。因此，如果想知道和電容並聯的電阻之電阻值是多少，可以將右端點值減去左端點值，即可得知。

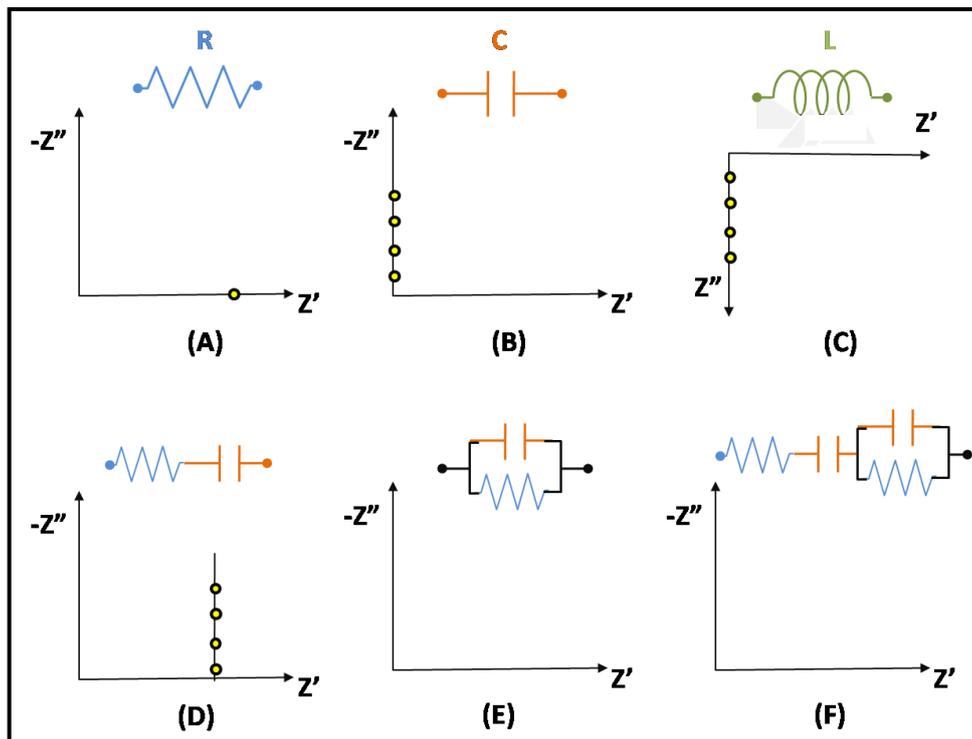


圖2.21 基本阻抗元件及其組合所示之Nyquist圖: (A)電阻、(B)電容、(C)電感、(D)電阻與電容串聯、(E)電阻與電容並聯、(F)電阻與電容的串並聯。

## 2.6.2 交流阻抗分析在 DSSC 中的應用

利用阻抗元件所構成的等效電路，可以分析交流阻抗圖譜，探討 DSSC 元件各界面之電子傳遞行為，進而判斷材料之優劣。目前 DSSC 最常使用的等效電路圖為 Transmission Line Model[74-76]，如圖 2.22 所示。

於 DSSC 元件中各材料的界面不能以單純理想電容來形容，因此皆以一組並聯的電阻電容模擬，由圖中可得知 charge-transfer resistance ( $R_{ct, TiO_2}$ ) 與 chemical capacitance ( $C_{\mu}$ ) 的並聯等效於  $TiO_2$ /電解液之界面、contact resistance ( $R_{co}$ ) 與 contact capacitance ( $C_{co}$ ) 的並聯等效於 TCO/ $TiO_2$  之界面、charge-transfer resistance ( $R_{ct, TCO}$ ) 與 double-layer capacitance ( $C_{TCO}$ ) 的並聯等效於 TCO/ $TiO_2$  之界面、charge-transfer resistance ( $R_{Pt}$ ) 與 double-layer capacitance ( $C_{Pt}$ ) 的並聯等效於鉑/電解液之界面、Ohmic resistance ( $R_{s, TCO}$ ) 則是 TCO 的電阻阻抗，而 Warburg element ( $Z_{d, sol}$ ) 為電解液中  $I_3^-$  擴散行為的阻抗。

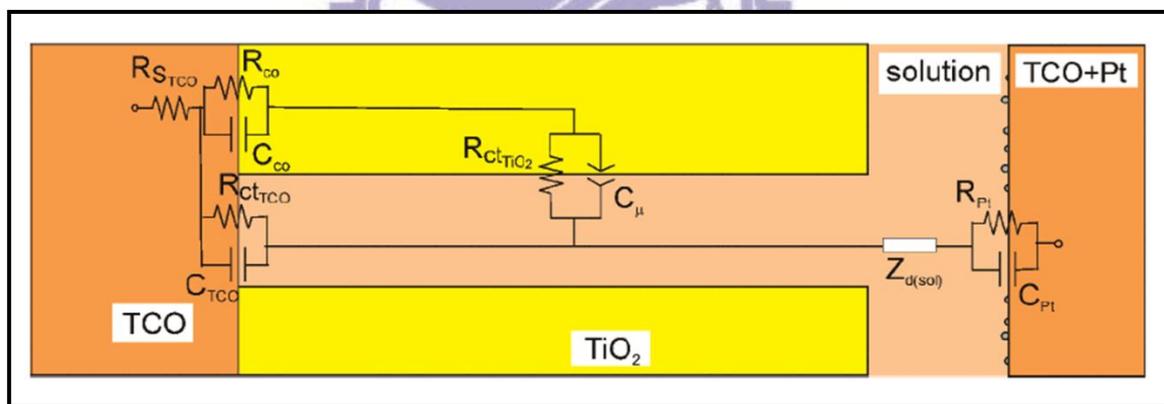


圖 2.22 Transmission Line Model[76]。

電解液中的  $I^-$  將於  $TiO_2$ /Dye/electrolyte 的界面還原激發態的染料分子而氧化成  $I_3^-$ ，此時於工作電極介面會產生高濃度的  $I_3^-$ ，形成電雙層。 $I_3^-$  則因電荷驅動力 (Electronic driving force) 與濃度驅動力 (Concentration driving force) 而開始發生質傳，此時由工作電極至對電極會產生一明顯的

濃度梯度，造成如圖 2.23 所示之離子分布現象。這種電荷分離的情況不同於固-固界面之阻抗，因此一般以非理想電容阻抗元件或是特殊的擴散阻抗元件模擬，諸如  $Z_{CPE}$ 、 $Z_W$ 、 $Z_N$  及  $Z_S$  等，其中 Warburg element ( $Z_W$ ) 是目前最常使用的擴散阻抗元件。

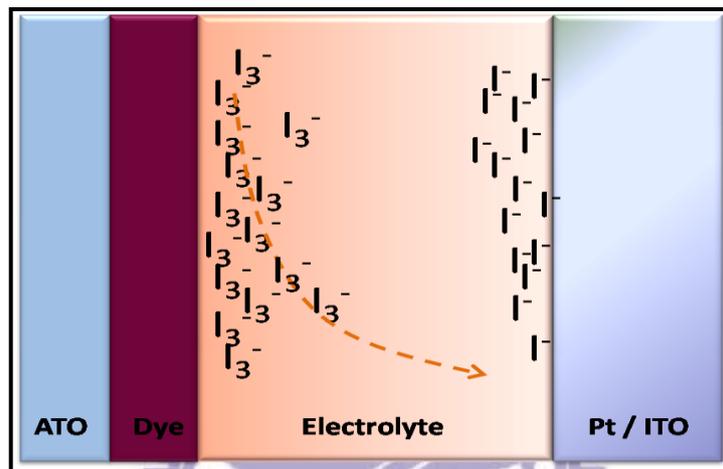


圖 2.23 DSSC 元件中電解液  $I_3^-$  濃度梯度示意圖。

### 1. 應用於電解液的擴散元件

Warburg element ( $Z_W$ ) 專門被用來模擬電解液  $I_3^-$  擴散行為，其代表式如下：

$$Z_W = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \quad , \quad W = \frac{|v_k| p_k RT \alpha}{z^2 F^2 c_x \sqrt{D_k} A} \quad (2.27)$$

其中， $p_k$  為反應級數、 $v_k$  為劑量係數、 $c_x$  距電極  $x$  處的離子濃度、 $D_k$  為擴散常數、 $A$  電極面積、 $K$  物質係數，其中  $\alpha=1$ 。若將電解液之濃度梯度視為無限個 R-C 電路之串聯，則其等效電路示意圖如圖 2.24 所示。Warburg

element 典型的 Nyquist 圖如圖 2.25 所示。

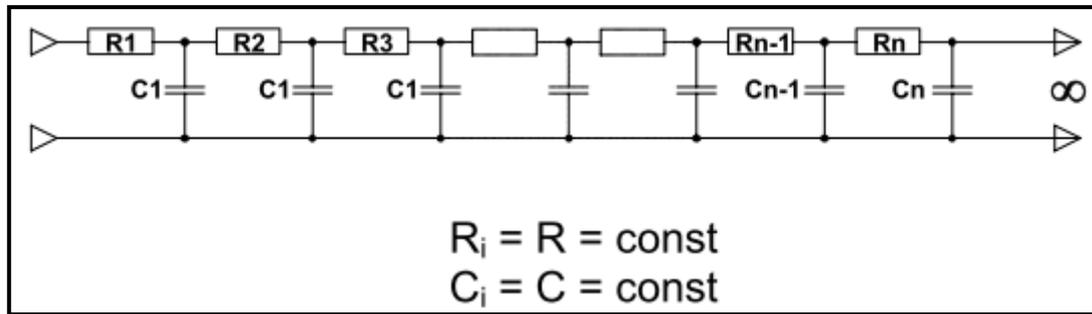


圖 2.24 無限個 R-C 串聯電路[74]。

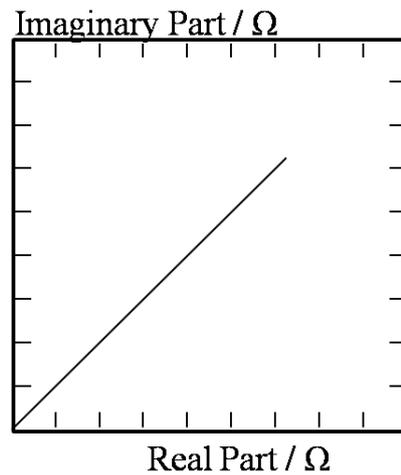


圖 2.25 Warburg element 典型的 Nyquist 圖[74]。

## 2. 應用於固—液界面的恆相位角元件

恆相位角元件 (Constant Phase Element, CPE) 為應用於真實系統中的非線性電路元件。在系統的奈斯特圖中；若半圓圓心位於 x 軸，則可使用等效電容來描述之。但當圓心偏離 x 軸則是所謂的彌散效應，多使用恆相位角元件來模擬。通常於固液界面產生的電雙層現象無法以完美的電容模

擬，圖譜會呈現彌散效應，而以恆相位角元件模擬。其阻抗定義式如下：

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^n Y_0}, \quad 0 < n < 1 \quad (2.28)$$

CPE 含  $n$  及  $Y_0$  兩參數，其單位分別為無因次群與  $\left[\frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n}\right]$ 。

而 CPE 與相位角的正切用 Euler 公式表示如(2.2.2)，我們可依下式推導得知 CPE 相位角確實與頻率無關。

$$j^{\pm n} = e^{\left(\pm j \frac{n\pi}{2}\right)} = \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \pm j \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (2.29)$$

$$\tan\phi = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right), \text{ i. e. } \phi = \frac{n\pi}{2} \quad (2.30)$$

由(2.27)式可知  $Z'_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0 \omega^n} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)$ ， $Z''_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0 \omega^n} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$ ， $0 < n < 1$ 。

當  $n=1$  時， $Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^1 Y_0} = Z_C = \frac{1}{j\omega C}$ ， $Y_0=C$ ，CPE 視為純電容。

$n=0$  時， $Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^0 Y_0} = Z_R = R$ ，CPE 還原為電阻。

我們將 CPE 與電阻並聯，依元件的定義將阻抗表示成 Nyquist Plot，如圖 2-26 所示。圖中，CPE 表示為  $Y_0$ ，電阻與 CPE 並聯於 Nyquist 圖呈現離心半圓，其半圓交於實數軸做切線得角度為常數  $n \times 90^\circ$ ，而圓心與實數軸夾角為  $(1-n) \times 90^\circ$ 。

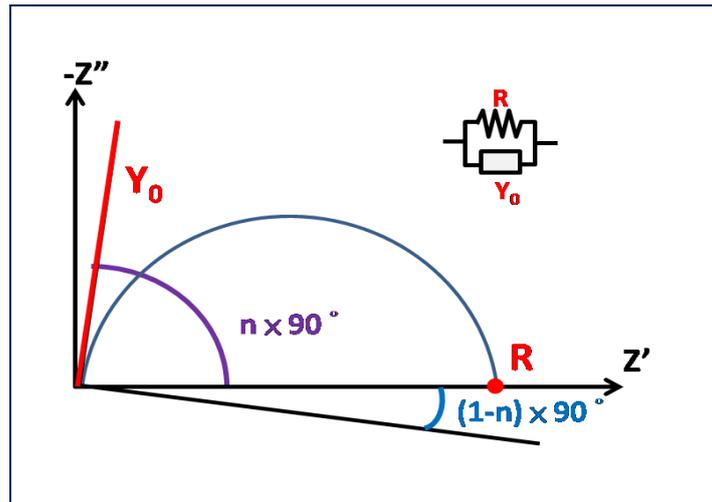


圖 2.26 CPE 與電阻並聯之 Nyquist 示意圖。

CPE 可以將含有誤差與雜訊的實驗數據模擬得很好，但卻尚未有完整的理論可以解釋。目前 CPE 可應用材料結構如下：

(1) 粗糙表面

CPE 行為應用於粗糙電極可以用一理論解釋其物理意義。對於粗糙、分形、表面上來看，材料表面的分形維數 (fractal dimension,  $D$ ) 為 2~3；也就是說表面為 2 維 (絕對平面) 與 3 維 (表面往各方向延伸，可以看做多孔立方體)。這些電極界面 (電子轉移或電雙層) 的阻抗可以指數修正， $n=1/(D-1)$ [77]。平滑表面，其分形維數為 2，則  $n$  為 1；表面阻抗皆是相同的。而高度扭曲的表面 ( $D=3$ )， $n=0.5$ 。就許多真實金屬與固態電極來說，量測電雙層區域所得的阻抗會遵從冪定律 (power law)，例如  $n$  介於 0.9 至 1 的 CPE，這個“電容”的相位角並非  $90^\circ$ ，而是  $n \times 90^\circ$ 。當此“電容”與電荷轉移電阻 (charge-transfer resistance) 並聯，於 Nyquist 圖呈現圓心低於實數軸的離心圓，如圖 2-26 所示。

## (2) 非均相反應

多晶系金屬與石墨電極表面的活化位其活化能各不相同，造成在表面發生的化學反應速率不相同[78]。在這種情況下材料表面雖然平滑，卻也會即會產生 CPE 的特性於 Nyquist 圖中。

## (3) 厚度或組成不同

薄膜的厚度或組成不同也可能展現 CPE 特性。例如導電塊材[79]

## (4) 非均依電流分佈

於 2004EIS 的研討會中，Tribollet 教授發表了他關於鎂合金於稀  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的 EIS 結果[80]。阻抗的量測其電極遵照傳統的方式，而其阻抗於 1Hz 以上用 CPE 模擬得到的 n 值為 0.91。

## 3. 固態半導體材料的等效電路

半導體薄膜應用於 DSSC 之工作電極，其功能除了與染料鍵結外，還需扮演電子傳輸的角色。而固態半導體薄膜的介電常數為電子傳輸的重要指標，巨觀來看半導體薄膜的阻抗為一定值。但，當我們由微觀來看半導體薄膜層時，半導體材料中的導電性會受所搭配材料的導電特性不同而有所差別。就如同 NT-DSSC 中的  $\text{TiO}_2$  材料，一方為導電性較差的液態電解質，另一方則為導電性極佳的 Ti 金屬基材，此時半導體中的導電度微觀來說是非均一性的[81]。所以材料的等效電路事實上是串聯無數個並聯的 RC 電路，其總阻抗與材料的厚度成正比關係。

如圖 2.27 所示，半導體材料的導電度會呈現指數衰減(exponential decay)，由於靠近金屬的區域導電度較高，其電子分佈也相對較多。電子分佈濃度最高的區域為內部區域(inner zone)，以橫截面來看，此區域一般

稱做電子滲透深度(penetration depth, $\delta$ )。位於滲透深度以內的導電度隨  $x$  增加而衰減快速，並且近似於線性衰減。

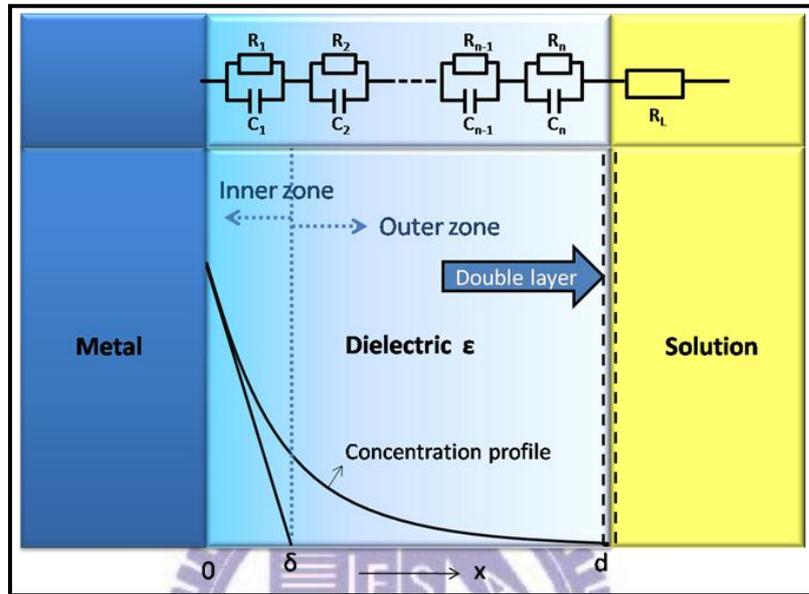


圖 2.27 半導體導電特性的微觀示意圖。

其實早在 1997 年即有 Frank [82]、Vanmaekelbergh [83]及 Uhlendorf [84]等人利用交流阻抗法研究 DSSC 的機制動力學，分別探討光電極的能帶位移(Band Edge Movement)、電荷重組(Charge Recombination) 動力學及電荷傳輸(Electronic Transport)等性質。而近幾年來，利用交流阻抗圖譜分析染料敏化太陽能電池已愈來愈受到各界重視。藉由交流阻抗法可以利用電子電路學中的阻抗元件，來模擬 DSSC 元件中界面電子的傳輸行為。

交流阻抗圖譜的量測的頻率範圍很廣，可以提供界面間電子傳輸與電荷轉移之資訊[85-87]。在交流阻抗圖譜的分析上，目前多以基本的傳遞線模型(Transmission Line Model)探討奈米粒與奈米管薄膜中的電子傳輸與

電荷重組。Kern [88]學者指出在 Nyquist 圖之低頻處反映電解液區域的特性、中頻處對照陽極部份之特性，而高頻處則代表陰極部分的狀況。Hoshikawa [89]學者的研究也說明了半圓中的頻率  $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_3$  和  $\omega_4$ ，可分別對應出透明導電基材與  $\text{TiO}_2$  界面間的電子傳輸、 $\text{TiO}_2$  奈米粒、 $\text{TiO}_2$  與  $\text{I}_3^-$  介面及的電解液中  $\text{I}_3^-$  擴散阻抗，如圖 2-28 所示。

假設共有五個阻抗來影響染料敏化太陽能電池元件的表現。第一個阻抗  $R_0$ ，代表導電玻璃的電阻值；接下來的  $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_3$ 、 $\omega_4$  所換算出來的  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ ，分別表示導電玻璃和二氧化鈦界面的電子轉移阻抗、二氧化鈦粒子間的電子轉移阻抗、已注入至二氧化鈦的電子還原電解液中的  $\text{I}_3^-$  離子所造成的阻抗以及電解液擴散速率換算的阻抗值。

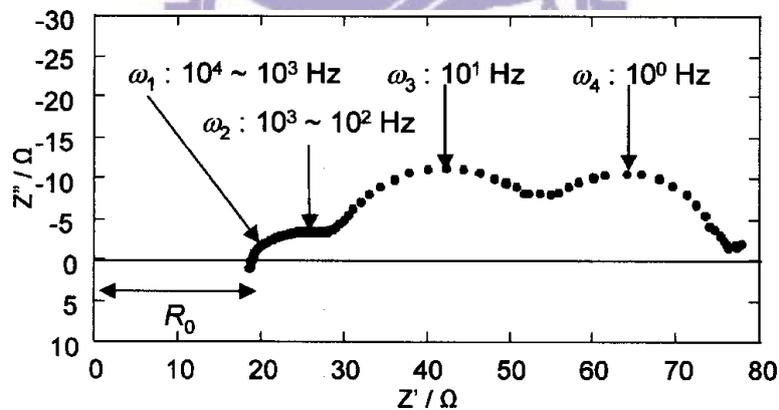


圖 2.28  $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_3$  和  $\omega_4$ ，可分別對應出透明導電 基材與  $\text{TiO}_2$  界面間的電子傳輸、 $\text{TiO}_2$  奈米粒、 $\text{TiO}_2$  與  $\text{I}_3^-$  介面及的電解液中  $\text{I}_3^-$  擴散阻抗[89]。

### 第三章 實驗方法

#### 3.1 實驗裝置及藥品

本實驗所使用之設備及儀器如表 3.1 所示：

表 3.1 實驗設備及儀器。

設備及儀器	廠牌	型號
電源供應器	必穎科技	BPW-20006/3002
恆溫水槽	建升儀器	JS-210H
高溫爐	三杰電機	MF-20
超音波震盪器	Elma	Digital S
旋轉塗佈機	琦太	SX 4900
掃描式電子顯微鏡	JEOL	JSM-6500F
太陽光源模擬器	SAN-EI	XES-502S
矽標準參考電池	Orie	PN 91150V
光電轉換效率光譜儀	實驗室架設	
氙燈(Xe lamp, 150 W)	PTi	A-1010
單光儀(1200 gr mm <sup>-1</sup> blazed at 500 nm)	Dongwoo	DM150i
數位電源電錶	Keithley	2400
電化學工作站	Zahner	Zennium
150 W 氙燈模擬光源	NEWPORT	66902

本實驗所使用之化學藥品如表 3.2 所示：

表 3.2 實驗藥品。

名稱	廠牌
Acetone, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ , 95 %	景明化工
Hydrofluoric acid, HF, 50 %	聯工化工
Ammonium fluoride, $\text{NH}_4\text{F}$ , 97 %	SHOWA
Ethylene glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , 99.9 %	CMFC
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 95 %	景明化工
Denatured alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99.5 %	景明化工
Titanium(IV) chloride, $\text{TiCl}_4$ , 99.9 %	SHOWA
Ruthenium 535 bis-TBA, N719	Solaronix
Acetonitrile, $\text{CH}_3\text{CN}$ , 99.9 %	TEDIA
<i>tert</i> -Butanol, synthesis grade, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	Scharlan
Sodium hydroxide, $\text{NaOH}$ , 99 %	Mallinckrodt
Dihydroger hexachloroplatinate(IV) hexahydrate, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar Fluka
2-Propanol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	J.T.Baker
Lithium iodide, LiI	Merck
Iodine, $\text{I}_2$	Riedel-deHaën
4- <i>tert</i> -butylpyridine, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ , 98 %	Fluka
1-Butyl-3- methyl imidazolium iodide, BMII	Merck
Guanidine thiocyanate, GuNCS	Sigma-Aldrich
Valeronitrile, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CN}$ , 99.9 %	Aldrich

## 3.2 二氧化鈦奈米管的製備

### 3.2.1 鈦基材前處理

本實驗所使用之鈦基材為厚度約 150  $\mu\text{m}$  之純鈦片(純度 99.9 % Grade 1, Kobe steel)。

首先須先將鈦基材進行退火處理，使鈦片在製造時被施予的應力能夠釋放，進而取得平整的鈦基材。由於鈦基材經退火處理會產生氧化層，所以利用氫氟酸將氧化層以蝕刻方式去除，而實驗中分別以氫氟酸對鈦基材進行 1 min、3 min 及 5 min 的蝕刻，觀察其對鈦晶粒及鈦材表面的影響。鈦基材前處理的步驟如圖 3.1 所示。

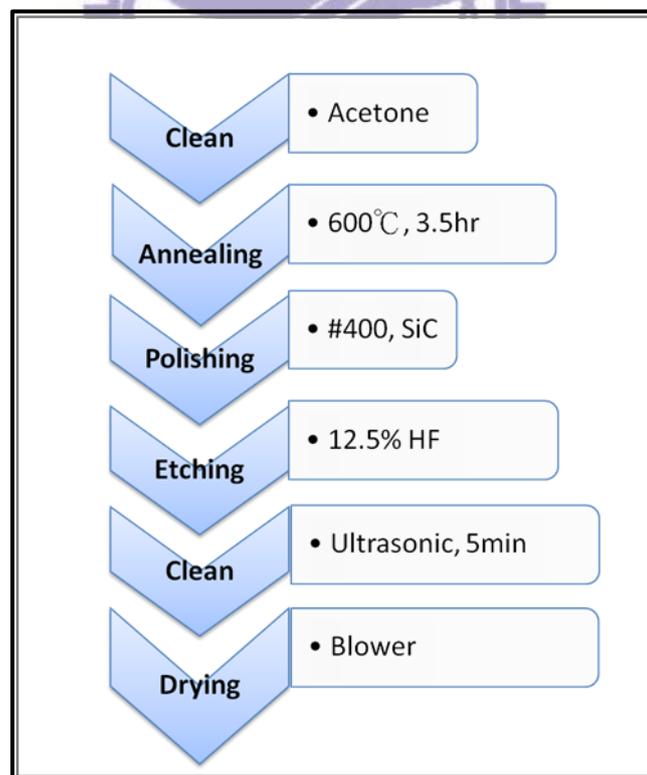


圖 3.1 鈦基材前處理步驟流程。

為了觀察退火處理後鈦基材的晶粒變化，我們將退火後之鈦材置於電解液中進行電解拋光，電解液的成份為 5% 過氯酸(HClO<sub>4</sub>) + 53 % 單丁醚乙二脂(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) + 42 % 甲醇(CH<sub>3</sub>OH)，電解拋光條件為 52 伏特(V)、15 °C、15 分鐘；而鈦材表面之蝕刻處理，蝕刻液為 12.5 vol. % 之氫氟酸(HF)水溶液，蝕刻時間為 1~5 分鐘。

### 3.2.3 陽極氧化法製備二氧化鈦奈米管陣列

將前處理完成之鈦片固定於模具中，置於電化學反應槽中進行陽極處理(Anodization)來製備二氧化鈦陽極處理膜(Anodic titanium oxide, ATO);其中，完成前處理之鈦片即為陽極(+)、原始鈦片(Ti foil)為陰極(-)。反應面積為 12 × 12 cm<sup>2</sup>，並於反應槽中通入空氣作為攪拌，以補充陽極反應所需的氧氣。陽極氧化的溫度控制在 20 至 25 °C 之間，並施加 60 伏特(volt)之電壓、電流密度為 5.6 mA cm<sup>-2</sup>、電解液的成份為 0.4 wt.% NH<sub>4</sub>F 及 2 vol.% H<sub>2</sub>O 溶於 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>，陽極膜之厚度成長速率約為 12 μm h<sup>-1</sup>。

將所製得之非結晶相(amorphous)TiO<sub>2</sub> 薄膜置於大氣爐內進行 480 °C、1 小時的熱處理，可得銳鈦相(anatase)結構的 TiO<sub>2</sub> 奈米管薄膜。

本實驗中的陽極處理首先分別以定電壓法與定電壓一定電流混合法進行總時間為 6 hr 的陽極處理，經計算後求出個別陽極處理法之總阻抗，以下分別說明之。

#### (1) 定電壓法

以 0.4 wt.% 之電解液 NH<sub>4</sub>F、60 V 之工作電壓，電壓的上升速率為 4 V min<sup>-1</sup>，進行 6 h 的陽極處理，其電壓與時間關係圖如圖 3.2 所示。

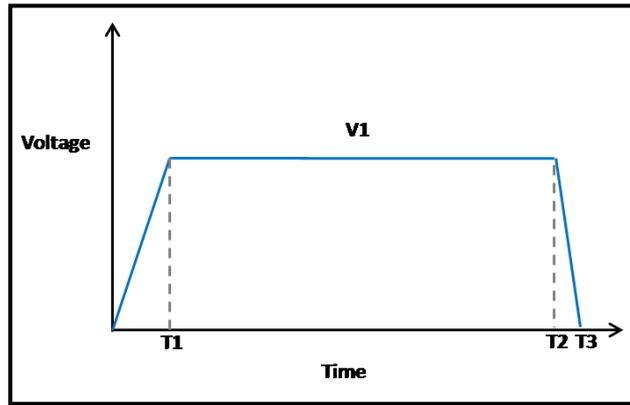


圖 3.2 定電壓陽極處理法之電壓對時間示意圖。

(2) 定電壓—定電流混合陽極處理法(Hybrid Anodic Method)

電化學反應之電解液為 0.25 wt.%  $\text{NH}_4\text{F}$  / 2 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  / EG，如圖 3.3 所示可以下列步驟進行：(a)以  $4 \text{ V min}^{-1}$  的上升速率將電壓升至 60 V；(b)維持 60 V 進行 1 h 的定電壓陽極處理；(c)切換電壓-電流控制並給予固定電流密度值  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ；(d)維持此電流密度進行 5 h 之電化學反應，最後以 60sec 的時間降低電流(A2、T5)至 0。本文中將定電壓+定電流反應(60 V, 1 h) + ( $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , 5 h)之時間表示為 1 + 5 h。

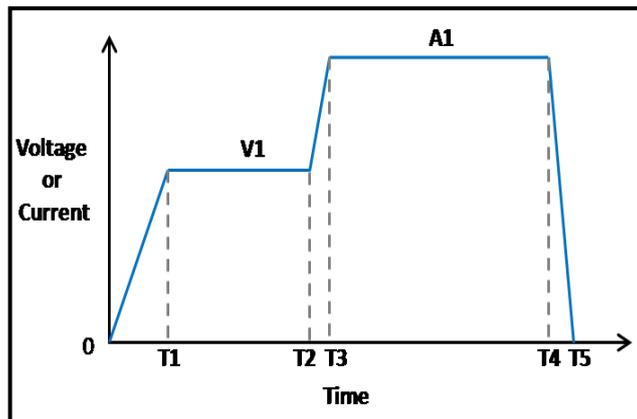


圖 3.3 Hybrid 陽極處理法電壓及電流條件示意圖。

### 3.2.3 製備銳鈦相二氧化鈦奈米管陣列

將所製得之非結晶相(amorphous)TiO<sub>2</sub>薄膜置於大氣爐內進行450 °C；升溫速率為5 °C min<sup>-1</sup>，並於150、280及450 °C分別持溫30、30及60 min，降溫速率約為2 °C min<sup>-1</sup>的熱處理，可得銳鈦相(anatase)結構的TiO<sub>2</sub>奈米管薄膜。

TNT Array 經過高溫燒結後，將利用超音波洗淨器將其去除其表面緻密層及缺陷結構，實驗方法簡述如下：將試片浸入乙醇並置於超音波洗淨器內振盪15 min，如此將其表面雜質去除，最後以乙醇沖洗烘乾。TNT Array 之緻密層清除程度及其表面形貌(如孔徑大小及厚度)將利用SEM鑑定之。

### 3.2.4 二氧化鈦奈米管陣列之表面改質

為了增加奈米管陣列之比表面積，利用四氯化鈦(TiCl<sub>4</sub>)水溶液進行TNT陣列後處理。本實驗的表面改質為兩階段式沉積，第一階段：將奈米管陣列浸泡0.073 M(1.1 vol.%)氯化鈦(TiCl<sub>4</sub>)水溶液，置於50 °C烘箱中30 min，使TiCl<sub>4</sub>沉積TiO<sub>2</sub>形成薄膜於奈米管陣列，接著進行350 °C、15 min的燒結。第二階段：再將奈米管陣列浸泡0.073 M氯化鈦水溶液，置於50 °C烘箱中110 min，使TiCl<sub>4</sub>沉積TiO<sub>2</sub>奈米顆粒於奈米管陣列，接著再次進行350 °C、15 min的燒結。

### 3.3 DSSC 元件的製備

#### 3.3.1 ATO 工作電極

上述製得的二氧化鈦奈米管陣列(TNT Array)須浸泡染料以吸收可見光區之波長能量，其製備過程如下：

- (1) 將 TNT 試片裁剪成  $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$  的大小，將多餘的 TNT 薄膜以研磨刀或刀片刮除，僅留下作用面積  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  之 ATO 薄膜。
- (2) 刮除完成之試片，以 1 h 升溫至  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  (升溫速率為  $7.67 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) 持溫 4 h，使刮除處形成緻密氧化層。
- (3) 將試片進行  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  的低溫燒結與 5 min 的 UV 光照射，以除去吸附於 NT  $\text{TiO}_2$  薄膜表面的水分與有機物。
- (4) 將上述之 ATO 浸置於  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  之 N719 染料中(溶劑體積比為 1:1 之 acetonitrile/ *tert*-butanol 溶液)，浸置 24 h。取出後以高純度乙醇沖洗、烘乾備用。

#### 3.3.2 電解液

本實驗使用典型的  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  氧化還原對為電解液中的主要離子。電解液成分為 0.1 M LiI、0.01 M  $\text{I}_2$ 、0.5 M TBP、0.6 M BMII 及 0.1 M GuNCS 溶於 85:15 的  $\text{CH}_3\text{CN}$  與  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CN}$  溶劑。

#### 3.3.3 對電極

本研究使用 TCP 法製備 DSSC 中的鉑對電極，其步驟如下：

- (1) 將 ITO 玻璃( $5.5 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$ )裁切成  $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$  的大小後清洗備用。

- (2) 配製氯鉑酸溶液，其配方為  $2 \text{ mg H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} / 1 \text{ ml i-PA}$ 。
- (3) 以旋轉塗佈法將  $50 \text{ }\mu\text{l}$  之  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 / \text{iPA}$  溶液均勻的滴於 ITO 導電面上，以  $2000 \text{ rpm}$  的轉速進行  $10 \text{ s}$  的旋轉塗佈。
- (4) 以  $385 \text{ }^\circ\text{C}$  將塗佈氯鉑酸溶液之 ITO 燒烤  $15 \text{ min}$ ，使氯鉑酸溶液還原成 Pt 並附著於 ITO[31]。
- (5) 待熱處理爐降溫後，此 ITO 將再重複一次(3)、(4)的步驟，以增加 ITO 表面觸媒層的量。
- (6) 將觸媒層製備完成之  $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$  ITO 於  $1 \text{ cm}$  側邊塗上寬約  $3 \text{ mm}$  的銀膠，置入  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  的高溫爐中烘烤  $30 \text{ min}$ ，對電極的線電阻增為  $8 \text{ }\Omega \text{ cm}^{-1}$ 。
- (7) 將完成的白金對電極以鑽孔機於未塗端鑽孔備用。

### 3.3.4 DSSC 元件的封裝

當上述的工作電極、電解液及對電極準備完成後，即可進行 DSSC 元件封裝，其流程圖如圖 3-4 所示。首先將熱塑膜(SX1170, Solaronix)裁切成外邊  $1 \text{ cm}^2$ 、內邊  $0.55 \times 0.55 \text{ cm}^2$  的中空正方形，將其置於錯位擺放的工作電極與鉑對電極之間。隨後以長尾夾子固定工作電極/熱塑膜/對電極，加熱至  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  使熱塑膜黏著，再藉由毛細現象注入電解液。

完成封裝之 NT-DSSC 元件將以背照式測量；首先進行元件的 I-V 曲線或是 IPCE 的量測，接著進行交流阻抗圖譜的量測與分析。

實驗中我們，將分別探討不同長度與面積的 ATO 工作電極、不同厚度的電解液及不同測試光強度對 NT-DSSC 之效率及阻抗的影響，其實驗細目如下所述：

(1) 光強度對 NT-DSSC 效率、功率及阻抗的影響：

本實驗利用管長  $28\ \mu\text{m}$  之  $\text{TiO}_2$  NT 並配合  $30\ \mu\text{m}$  熱塑膜完整封裝製作 DSSC 元件。分別以 3 %、29 %、70 %、與 100 % AM1.5 光源等 5 種不同光強度的照射之下，量測其 I-V 特性曲線及交流阻抗圖譜。計算其輸出功率並且自行設計其交流阻抗的等效電路。

(2) 電解液厚度對效率及阻抗的影響：

我們使用不同厚度的熱塑膜進行封裝，以取得不同電解液厚度之 DSSC 元件。則熱塑膜厚度分別為  $30\ \mu\text{m}$ 、 $60\ \mu\text{m}$  及  $90\ \mu\text{m}$ 。並量測其 I-V 特性曲線及交流阻抗圖譜。

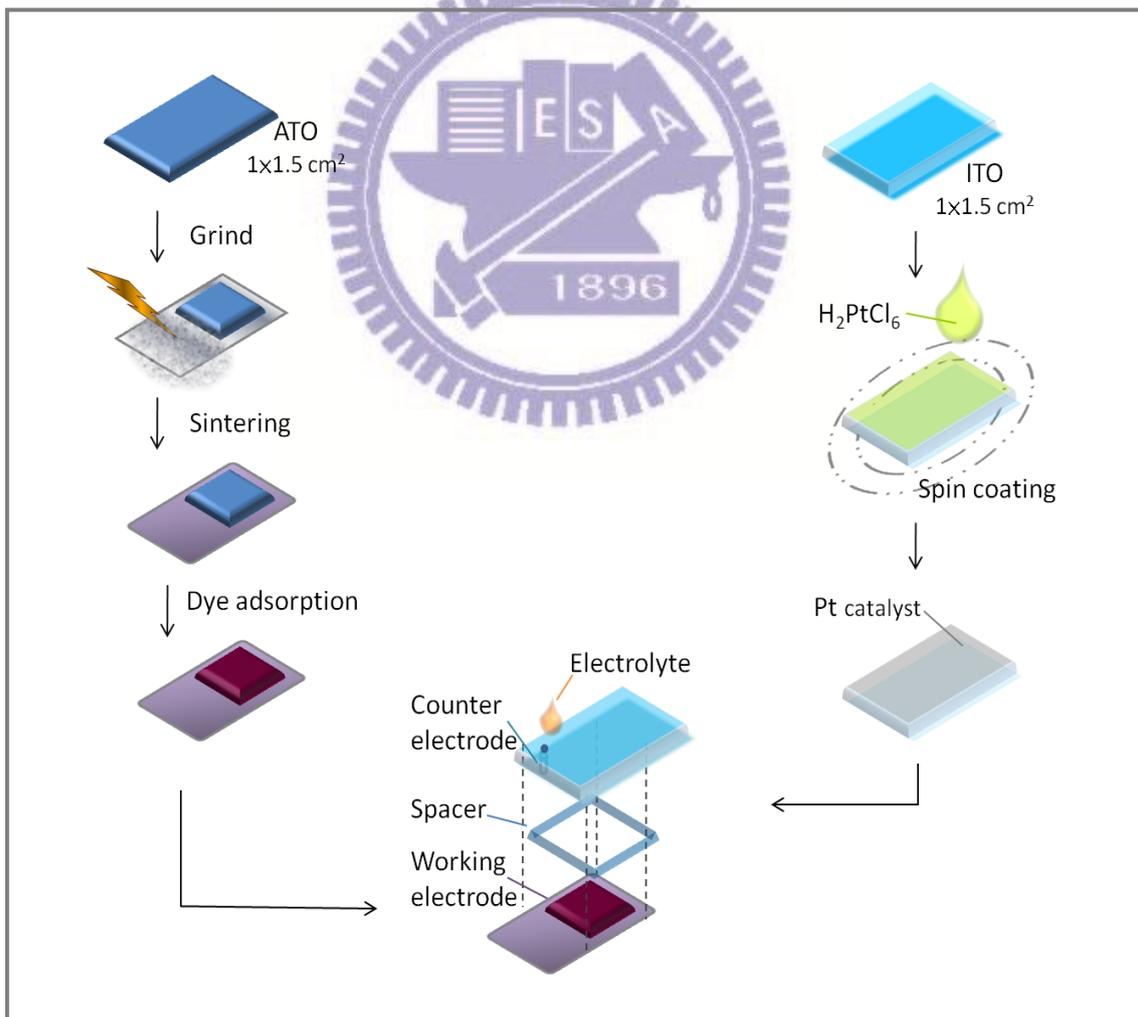


圖 3.4 NT-DSSC 元件封裝流程圖

## 第四章 結果與討論

### 4.1 鈦基材前處理

陽極處理而得的二氧化鈦奈米管間僅以極小的接觸面積維持管間的附著性，如圖 4.1 之 SEM 剖面圖所示。因此  $\text{TiO}_2$  NT 易形成局部的碎片而自鈦基材上脫落，而脫落的現象將隨著  $\text{TiO}_2$  NT 管長的增加而更為嚴重，這也是  $\text{TiO}_2$  NT 薄膜成長長度(L)受限的因素之一。

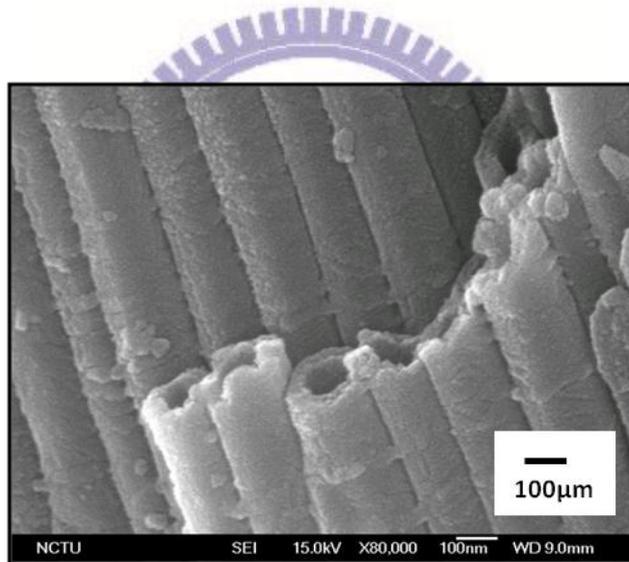


圖 4.1 二氧化鈦奈米管間僅以極小的面積接觸。

吾人在上一章曾提過，鈦基材在製造時會被施予機械應力，所以鈦基材需經退火處理釋放累積的應力，並重整其晶粒排列。在退火處理後我們接著進行氫氟酸 1 min、3 min 及 5 min 的化學蝕刻，並用光學式電子顯微鏡(Optical Microscopy, OM)觀察晶粒的變化。圖 4.2 顯示鈦基材經電解拋光後的光學顯微影像，其中(a)其晶粒尺寸約為 30~120  $\mu\text{m}$ ；(b)經蝕刻 1 min

後；晶界處因蝕刻速率高於晶粒處，而呈現更明顯的晶界；(c)經蝕刻 3 min 後，晶界的寬度增加，而使晶粒呈現立體狀；(d)經蝕刻 5 min 後，較小的晶粒被蝕刻後使鈦板表面殘留有較大的蝕刻孔(pitting)，因此，鈦板因蝕刻後所產生的表面晶界深度增加與蝕刻孔數量增加。此兩特性皆會使得鈦板的表面積增加，而增加鈦基材的表面粗糙度將有助於 TiO<sub>2</sub> NT 在鈦基材上的附著性，使陽極處理所得較長之 TiO<sub>2</sub> 奈米管不會輕易脫落。

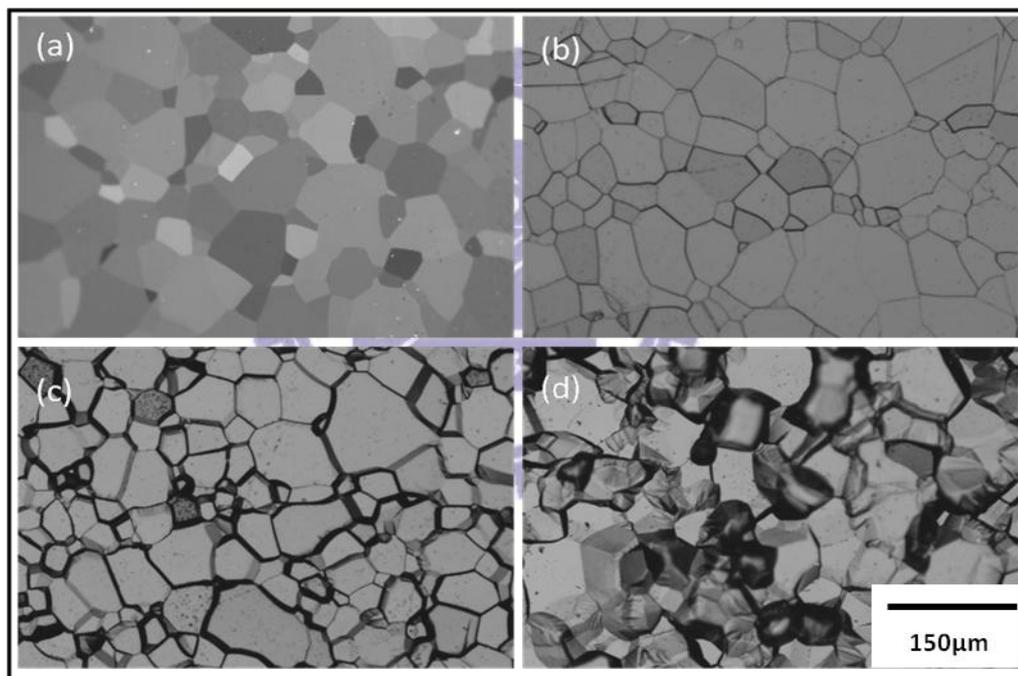


圖 4.2 鈦基材的光學顯微組織影像，(a)顯示鈦表面經電解拋光後其晶粒尺寸約為 30~120 μm，圖(b)、(c)、(d)顯示經 5vol.% HF 蝕刻 1 min、3 min、5 min 後，鈦板表面具有較深的晶界與較多的微孔出現。

## 4.2 陽極處理法之電流使用功率及 TiO<sub>2</sub> NT 結構解析

圖 4.3 為鈦基材經 Hybrid 陽極處理 4 小時的 SEM 顯微影像：(a)側面影像顯示陽極膜厚度為 50  $\mu\text{m}$ ，(b)正面影像顯示陽極膜表面為排列整齊之一維孔洞(pore)結構陣列，(c)背面影像顯示陽極膜底部為封口狀之阻障層(barrier layer)結構，(d)側面影像顯示陽極膜為排列整齊之一維管狀(tube)結構。以上所示之 TiO<sub>2</sub> NT 結構需在特定的電壓範圍下 (60 至 80 V)，才有均一性與規則性的 TiO<sub>2</sub> 管排列，因此文獻上常以 60 V 定電壓成長 TiO<sub>2</sub> NT 陣列[90]。

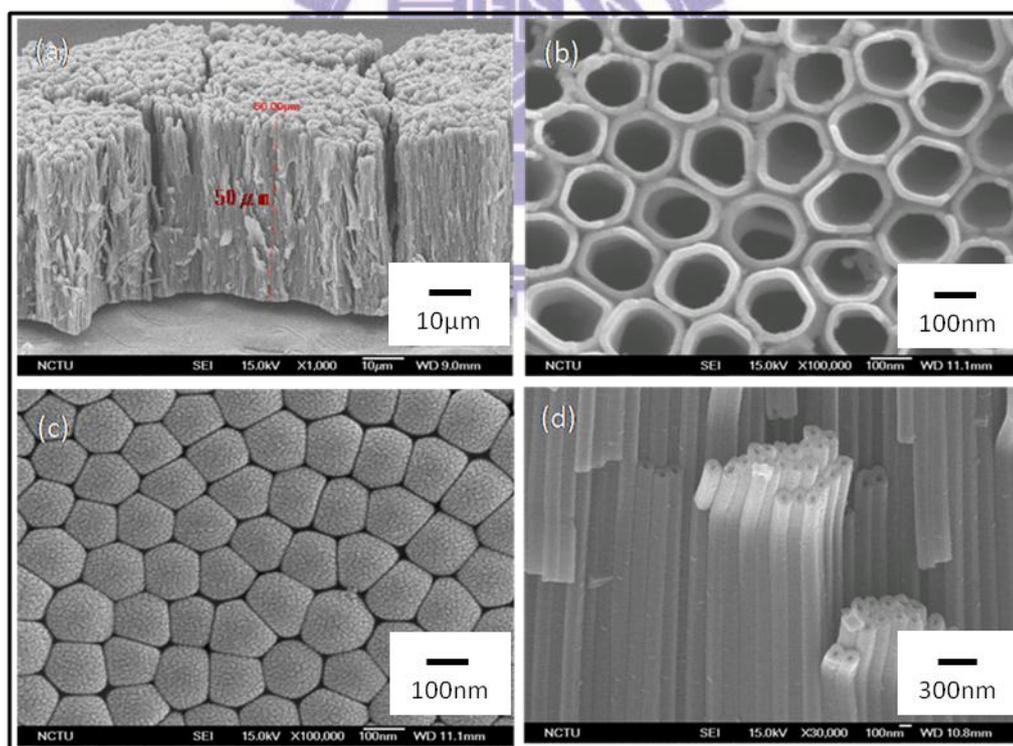


圖 4.3 鈦基材經定 Hybrid 陽極處理 6 小時的 SEM 顯微影像，圖(a)側面影像顯示陽極膜厚度為 50  $\mu\text{m}$ ，圖(b)與(c)之正面與背面影像顯示陽極膜表

面與底部為孔洞與封口狀結構，圖(c)側面影像顯示陽極膜為排列整齊之一維管狀結構。

TiO<sub>2</sub> NT 的管長與成長速率分別隨著陽極處理時間與電流密度增加而增加。由於材料的總阻抗正比於材料的長度，因此，TiO<sub>2</sub> NT 管長在定電壓條件下；隨著陽極處理時間逐漸增加而變長時使得其內電阻增加，此將導致陽極的電化學反應速率下降，NT 成長速率減慢。另外，陽極處理時間增長除了增加製造成本，TiO<sub>2</sub> NT 管口表面也會因浸泡在電解液中的時間增長而增加了 TiO<sub>2</sub> NT 於電解液中的溶解反應，產生 TiO<sub>2</sub> NT 倒塌 (collapse)、聚集(bundle)與蝕刻孔(pitting)，使得 TiO<sub>2</sub> NT 管口會有一層較厚的緻密層覆蓋著，如圖 4.4 所示。

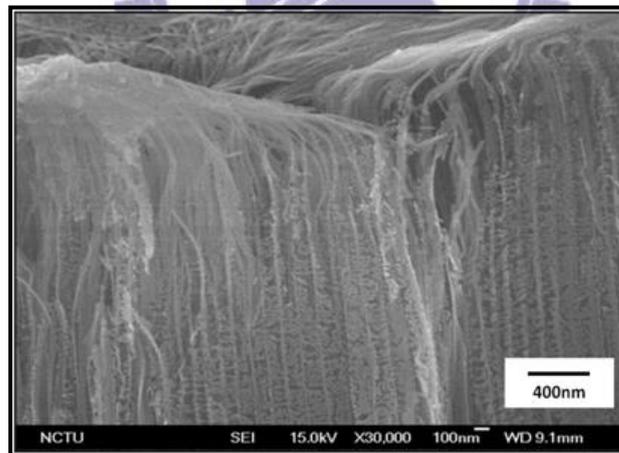


圖 4.4 TiO<sub>2</sub> NT 管口表面因浸泡在陽極液中的時間過長而產生溶解作用，使得其表面產生破洞、倒塌與聚集的情形。

圖 4.5(a) 顯示鈦基材經定電壓(60 V) 6h 成長 TiO<sub>2</sub> NT 之 I-t 曲線，其中 ab 為增壓區域，當電壓緩慢上升至 60 V，電流也將緩慢上升至 0.64 A

( $4.44 \text{ mA cm}^{-2}$ )，此區域的電阻值  $93.7 \text{ } \Omega$ 。當電壓上升達  $60 \text{ V}$  時，隨即將電壓固定於  $60 \text{ V}$  並維持  $6 \text{ h}$ ，於定電壓過程中因為氧化層的厚度隨著陽極處理時間增長而增厚，因此 bc 區域為下拋物線，其代表式為：

$$I / \text{A} = -0.137 \times \ln(t / \text{h}) \quad (4.1)$$

其中  $I$  為電流(A)， $t$  為陽極處理時間(h)。cd 則為實驗後的降電壓區域，因此電流也隨之下降，陽極處理過程中所輸入的總電量為  $7021 \text{ C}$ 。

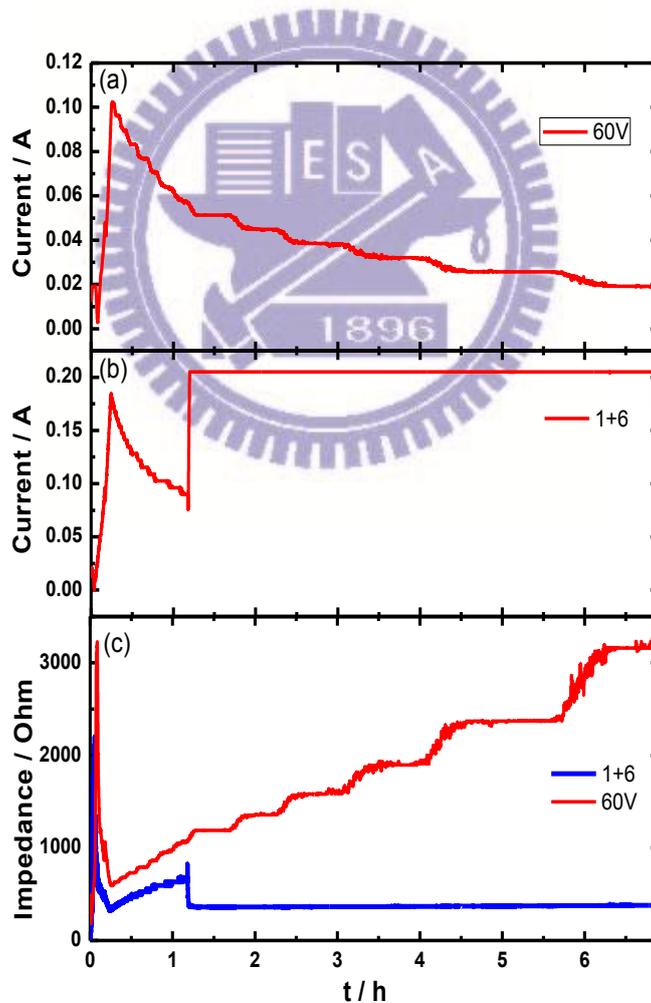


圖 4.5 (a)利用定電壓(60V) 成長  $\text{TiO}_2$  NT 之 I-t 曲線，(b)利用定電壓(60V)

與定電流密度( $5.6 \text{ mA cm}^{-2}$ ) 成長  $\text{TiO}_2$  NT 之 I-t 曲線；(c)圖(a)與(b)相對應之阻抗圖，陽極處理在定電流(CC)模式下可獲得較定電壓(CV)小的阻抗值。

另外，圖 4.5(b) 所示之 Hybrid 陽極處理 I-t 曲線顯示  $\text{TiO}_2$  NT 成長過程中電流隨時間的變化情形，其中 ab 區域為電壓緩慢上升至 60 V，bc 區域為定電壓區，cd 區域為調整電流至定電流區，de 區域為定電流，ef 區域為降電壓區，陽極處理過程中所輸入的總電量為 16630 C 如圖 4.5(c)所示。在 Hybrid 陽極處理過程中，由於排除了氧化層阻抗對陽極電流密度的影響，因此相對於定電壓的模式，其  $\text{TiO}_2$  NT 薄膜可獲得較高的成長速率。故其耗時較定電壓法為短[91]。

如前所述； $\text{TiO}_2$  NT 管口表面因浸泡在陽極液中的時間過長，會產生  $\text{TiO}_2$  管倒塌、聚集、與蝕刻孔的情形。而使用 Hybrid 陽極處理法可以縮短陽極處理時間，避免  $\text{TiO}_2$  NT 浸泡於陽極液中的時間過長，故可有效減少  $\text{TiO}_2$  管倒塌、聚集、與破洞的情況產生。

鈦基材經陽極處理後於表面生成的二氧化鈦奈米管薄膜，而其奈米管結構經由 SEM 顯微影像可觀察出  $\text{TiO}_2$  NT 管徑從管上端至管末端逐漸縮小如圖 4.6 所示；圖 4.6(a)顯示管最上端為 125 nm，圖(b)與(c)顯示管的中段部份為 110 nm 與 75 nm，圖(d)顯示管末端約 50 nm 的結果，因此  $\text{TiO}_2$  NT 的內管結構可視為圓錐型之結構。再配合先前的 SEM 顯微影像(圖 4.3)觀察  $\text{TiO}_2$  NT 的側面 SEM 顯微影像圖，可清楚的得知  $\text{TiO}_2$  NT 的外徑相同，而推論奈米管顯微特徵為內管在同一平面上的直徑均一，外管具有同尺寸的直徑，管末端為阻障層(barrier layer)結構，如圖 4.7  $\text{TiO}_2$  NT 結構示意圖

所示，管外為圓柱體，管內為圓錐體結構。

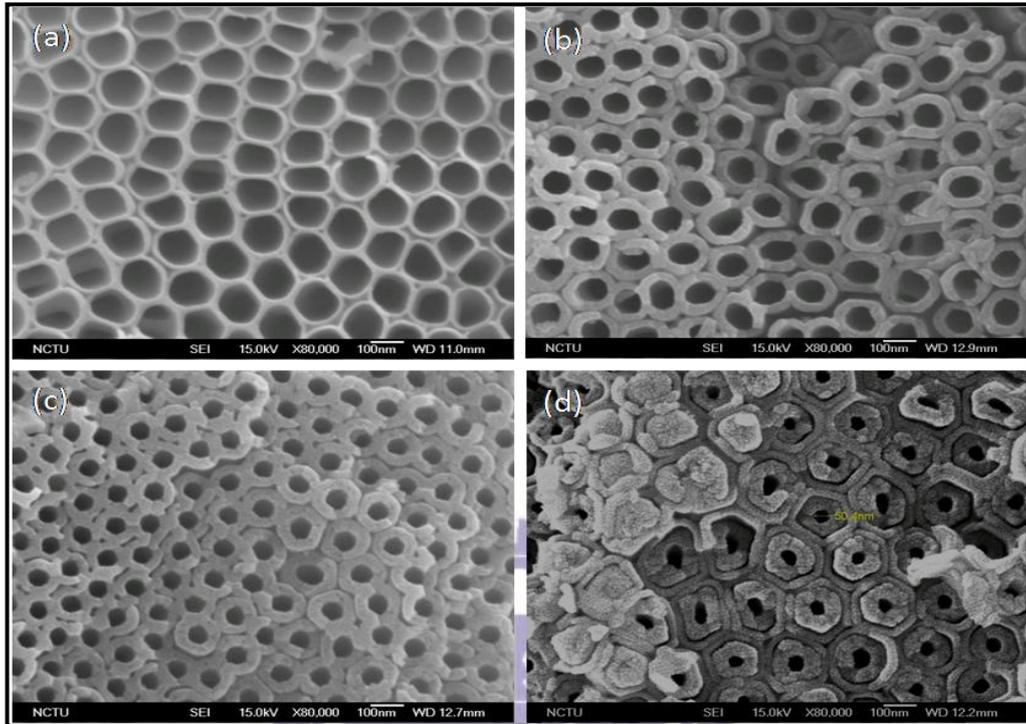


圖 4.6  $\text{TiO}_2$  NT 的正面 SEM 顯微影像圖顯示其管徑從管上端至管末端逐漸縮小：圖(a)顯示管最上端為 125 nm；圖(b)與(c)顯示管的中段部份為 110 nm 與 75 nm；圖(d)顯示管末端約為 50 nm。

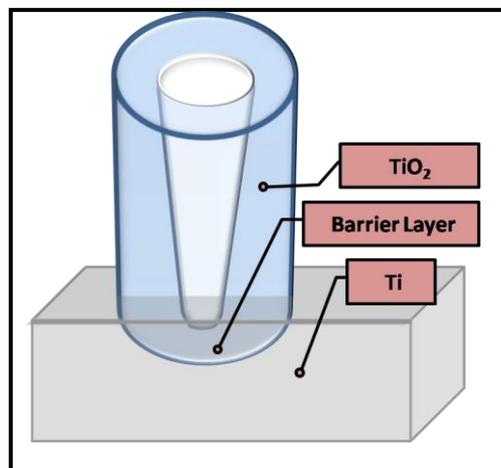
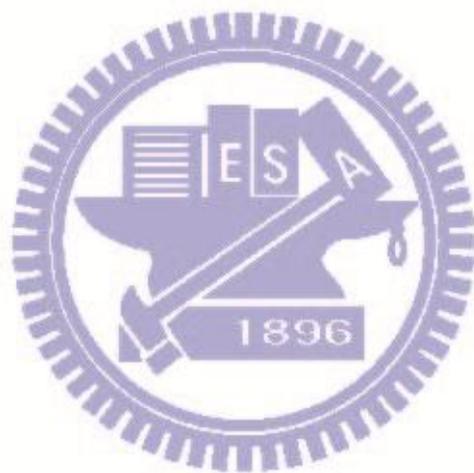


圖 4.7  $\text{TiO}_2$  NT 結構示意圖，管外為圓柱體，管內為圓錐體。

本研究利用增加鈦基材的表面粗糙度，使較厚的  $\text{TiO}_2$  NT 膜可附著於鈦基材上，其中鈦基材經 HF 蝕刻後可使鈦的晶界深度增加，增加鈦基材的表面粗糙度。為了縮短  $\text{TiO}_2$  NT 厚膜的製程，本研究也利用定電流法取代文獻所提的定電壓法，定電流法將使陽極處理過程中的阻抗值較定電壓法的阻抗值低，可更有效地將輸入的電量轉換成  $\text{TiO}_2$  NT 膜的成長，因此使用定電流法可在較短的陽極處理時間內獲得較長的  $\text{TiO}_2$  NT 膜。而用陽極處理法製作  $\text{TiO}_2$  NT 薄膜， $\text{TiO}_2$  NT 結構具有管外為圓柱體，管內為圓錐體的特性。



### 4.3 量測光強度對效率及阻抗的影響

本實驗利用管長  $43\ \mu\text{m}$  之  $\text{TiO}_2$  NT 並配合  $55\ \mu\text{m}$  熱塑膜完整封裝製作 DSSC 元件。接著我們在 3 %、29 %、70 % 與 100 % AM1.5 等 5 種不同光強度的 AM1.5 模擬太陽光照射下，量測其 I-V 特性曲線及交流阻抗圖譜。圖 4.8 即為在模擬光源下量測所得之 I-V 特性曲線，我們可直接由特性曲線看出，隨著照度的減小；短路電流( $J_{SC}/\text{mA}$ )、開路電壓( $V_{OC}/\text{V}$ )均減少。接著依各組實際照光能量( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )計算其 I-V 特性參數，列於表 4.1。

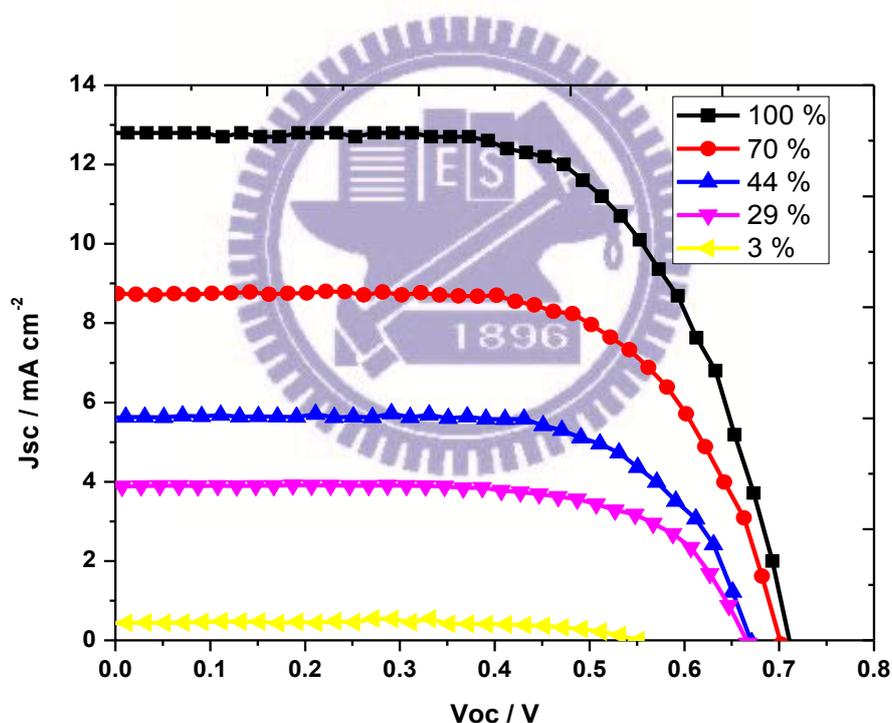


圖 4.8 3 %、29%、44 %、70%與 100 % Sun (AM1.5)照度下測得的 I-V 特性曲線。

表 4.1 3 %、29 %、44 %、70 %與 100 %Sun (AM1.5)照度下實際的 I-V 特性參數。

Intensity / %	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{OC} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
100	12.750	0.711	0.63	5.74
70	8.712	0.701	0.65	5.75
44	5.606	0.670	0.67	5.76
29	3.869	0.666	0.68	6.05
3	0.426	0.564	0.70	5.64

圖 4.8 與表 4.1 可以發現隨著光強度的增強，元件的短路電流值  $J_{SC}$  與開路電壓  $V_{OC}$  均增加。這是由於當光源增強時工作電極所產生的電子也會增加，隨之表現的  $\text{TiO}_2$  費米能階也增高。由開路電壓的定義可以得知，在電解液電位固定之下，工作電極的費米能階越高，所產生的開路電壓也越高。另外，在  $J_{SC}$  與  $V_{OC}$  均增加的情況下，DSSC 元件的最大輸出功率 ( $W_{mp}$ ) 也呈現增加的趨勢，而元件的最大總阻抗值(與填充因子 FF 有關)則是隨著光源增強而減小。

我們根據表 4.1，將光強度分別對開路電壓、短路電流、填充因子與效率做圖，得到圖 4.9，並分做短路電流 ( $J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$ ) 與開路電壓 ( $V_{OC} / \text{V}$ ) 的趨勢線，趨勢線代表式中  $I_0$  為照光強度 ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ )。短路電流的線斜率為  $12.588 (\text{mA cm}^{-2} / 100 \text{ mW cm}^{-2})$ ，因此，可以清楚得知照光強度對於短路電流的影響非常大。當照光強度減弱 1% 時，電流將隨之減少將近 1% (0.997%)。一般而言開路電壓與材料的特性較有相當的關係，因此照光強度對開路電壓的影響較小。其線斜率為  $0.138 (\text{V} / 100 \text{ mW cm}^{-2})$ ，隨著

光強度減弱 1 %，開路電壓值下降 0.2 %。其光強度對於效率的影響不大；於光強度 28.8 % 時，在電壓值相去不遠且電流值與填充因子的相互影響下，有最佳值 6.05 %。

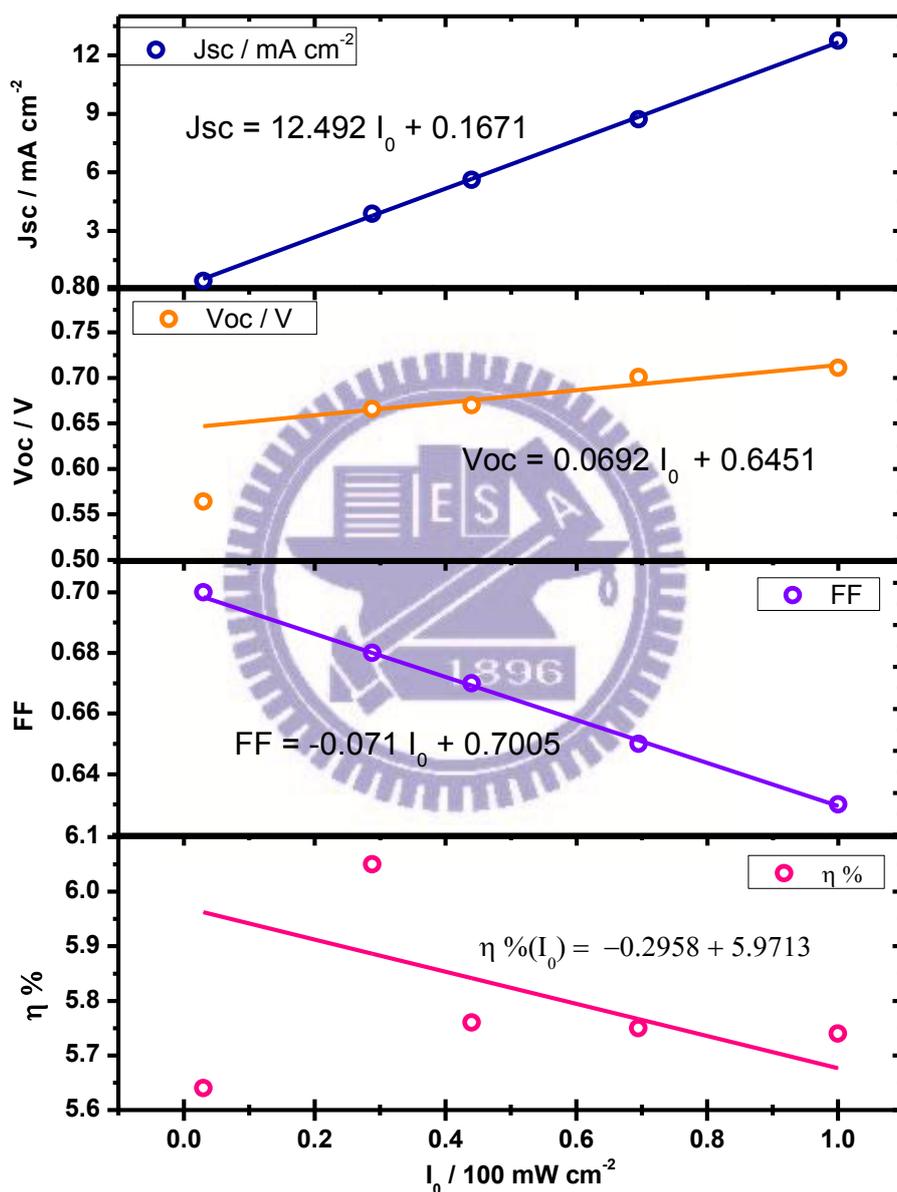
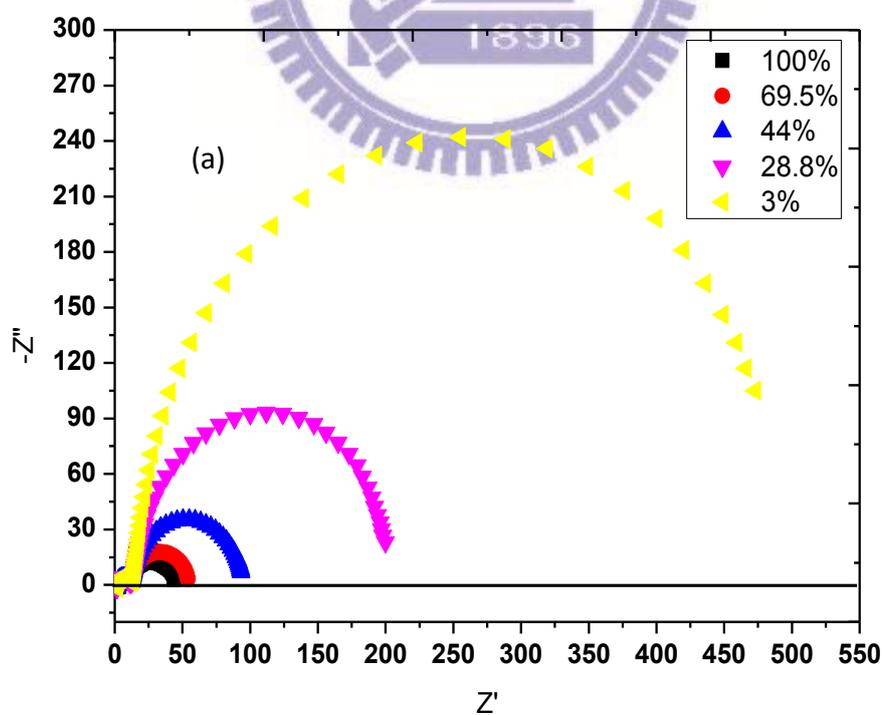


圖 4.9 3 %、29 %、44 %、70 % 與 100 % Sun (AM1.5) 下，(a) 開路電壓、短路電流、(b) 填充因子與效率的趨勢圖。

在 I-V 特性曲線的量測之後，以相同的 DSSC 元件接著量測交流阻抗圖譜。圖 4.11 所示為在不同光源強度下所測得的 Nyquist 圖，圖中高頻區域描述 Ti 電極與白金對電極的電子轉移，中頻區域是工作電極上  $\text{TiO}_2$  NT film 與染料間的電子傳遞及  $\text{TiO}_2$  與電解液界面的逆反應，低頻區域則是電解液的擴散情形。

觀察圖 4.11(a) 可發現當光強度減弱時，Nyquist 圖的半圓明顯增大，此反應出電池元件的阻抗會隨著光強度減弱而增加之特性。由上一節討論可得知，照光強度對於元件短路電流的影響遠大於對於開路電壓的影響。所以，當光強度愈大時，元件的各部份材料所含有的電子數就愈多，而呈現出來的阻抗值即會愈小。



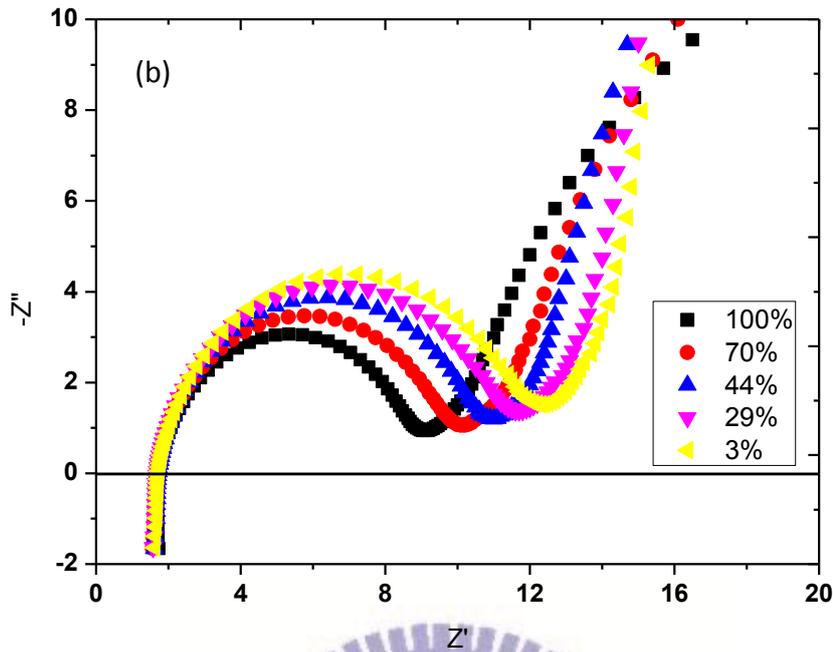


圖 4.10 (a)3 %、29 %、44 %、70 %與 100 % Sun 模擬光源 (AM1.5)照射下所呈現的交流阻抗圖譜。(b)高頻區域所呈現的 Nyquist 圖。

圖 4.10(b)為高頻區域各光強度所呈現的阻抗圖。比較圖 4.10(a)及圖 4.10(b)可以發現光強度對於低頻區域的阻抗影響較大，接著我們進行數據的擬合，以做更進一步的討論。

我們參考 Transmission Line(TL) Model[76]並依照 NT-DSSC 的結構特性，在本論文中設計了適用於 NT-DSSC 元件的等效電路。如圖 4.11，圖中歐姆阻抗(ohmic impedance)  $R_s$ ；包含工作電極鈦基材的阻抗、外圍環路之線路阻抗、對電極 TCO 阻抗， $L_s$  表示串聯電感。我們以“//”與“+”分別代表並聯與串聯電路結構，則工作電極的部分包含了  $C_{ct}/R_{ct}$  與  $C_{ctT}/R_{ctT}$  等效電路元件，分別對照於  $TiO_2$  阻障層/Ti 的界面與  $TiO_2$  NT/電解液的界面，而電解液的部分以  $C_{sol}/R_{sol}$ ，對電極部份則由  $C_{Pt}/R_{Pt}$  來模擬。

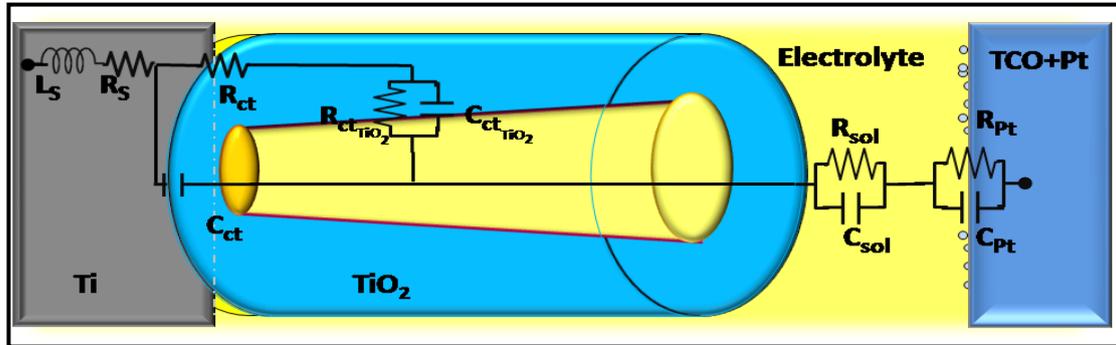


圖 4.11 依 NT-DSSC 的結構特性所設計之等效電路示意圖。

為了方便推導，我們將  $L_s$ 、 $R_s$ 、 $C_{ct}$ 、 $R_{ct}$ 、 $C_{ct(TiO_2)}$ 、 $R_{ct(TiO_2)}$ 、 $C_{Pt}$ 、 $R_{Pt}$ 、 $C_{sol}$  及  $R_{sol}$  分別表示為  $L_0$ 、 $R_0$ 、 $C_1$ 、 $R_1$ 、 $C_2$ 、 $R_2$ 、 $C_3$ 、 $R_3$ 、 $C_4$  及  $R_4$ ，此等效電路圖轉換為數學表示式如下：

$$(R_0 + L_0) + \{C_1 // [R_1 + (C_2 // R_2)]\} + (C_3 // R_3) + (C_4 // R_4) \quad (4.5)$$

由於過程繁複，我們將 (4.5) 式分  $(R_0 + L_0)$ 、 $C_1 // [R_1 + (C_2 // R_2)]$ 、 $(C_3 // R_3)$  及  $(C_4 // R_4)$  共四部份來推導，其推導結果如表 4.2 所示。接著將表 4.2 中，阻抗的實部項 ( $Z_{RE}$ ) 與虛部項 ( $Z_{IM}$ ) 分別相加，可得 NT-DSSC 等效電路之完整的數學表示式，再利用推導完成之數學式模擬實驗所得之交流阻抗圖譜。

表 4.2 NT-DSSC 之等效電路數學表示式。

Equ. circuit		
$R_0 + L_0$	$Z_{RE}$	$R_0$
	$Z_{IM}$	$\omega L_0$
$\{C_1 // [R_1 + (C_2 // R_2)]\}$	$Z_{RE}$	$\frac{[(R_2 + R_1) \times (1 - \omega^2 C_1 C_2 R_1 R_2)]}{(1 - \omega^2 C_1 C_2 R_1 R_2)^2 + (\omega C_2 R_2 + \omega C_1 R_2 + \omega C_1 R_1)^2} +$ $\frac{(\omega C_2 R_1 R_2) \times (\omega C_2 R_2 + \omega C_1 R_2 + \omega C_1 R_1)}{(1 - \omega^2 C_1 C_2 R_1 R_2)^2 + (\omega C_2 R_2 + \omega C_1 R_2 + \omega C_1 R_1)^2}$
	$Z_{IM}$	$\frac{[(\omega C_2 R_1 R_2) \times (1 - \omega^2 C_1 C_2 R_1 R_2)]}{(1 - \omega^2 C_1 C_2 R_1 R_2)^2 + (\omega C_2 R_2 + \omega C_1 R_2 + \omega C_1 R_1)^2} -$ $\frac{(R_2 + R_1) \times (\omega C_2 R_2 + \omega C_1 R_2 + \omega C_1 R_1)}{(1 - \omega^2 C_1 C_2 R_1 R_2)^2 + (\omega C_2 R_2 + \omega C_1 R_2 + \omega C_1 R_1)^2}$
$(C_3 // R_3)$	$Z_{RE}$	$\frac{R_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^2}$
	$Z_{IM}$	$\frac{-\omega R_3^2 C_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^2}$
$(C_4 // R_4)$	$Z_{RE}$	$\frac{R_4}{1 + (\omega R_4 C_4)^2}$
	$Z_{IM}$	$\frac{-\omega R_4^2 C_4}{1 + (\omega R_4 C_4)^2}$

在 NT-DSSC 的結構中  $TiO_2$  NT / 電解液界面特別複雜，是由於此界面不單只是材料差別，其  $TiO_2$  NT 電子傳輸材料表面於微觀下是紊亂且與液體混雜的。另外，此界面還包含了染料與電解液的氧化還原反應，染料分子吸附於  $TiO_2$  表面容易發生活化能或氧化還原反應速率不相同等情況，其 Nyquist 圖呈現彌散現象，均符合章節 2.6.2 中所提的恆相位角元件(CPE)的特性。因此，我們另外將  $TiO_2$  NT / 電解液界面的等效電路  $C_{ct}(TiO_2)$  替換成 CPE，並以圖 4.12(a)、(b)及(c)三種等效電路模型來模擬此次的實驗數據。

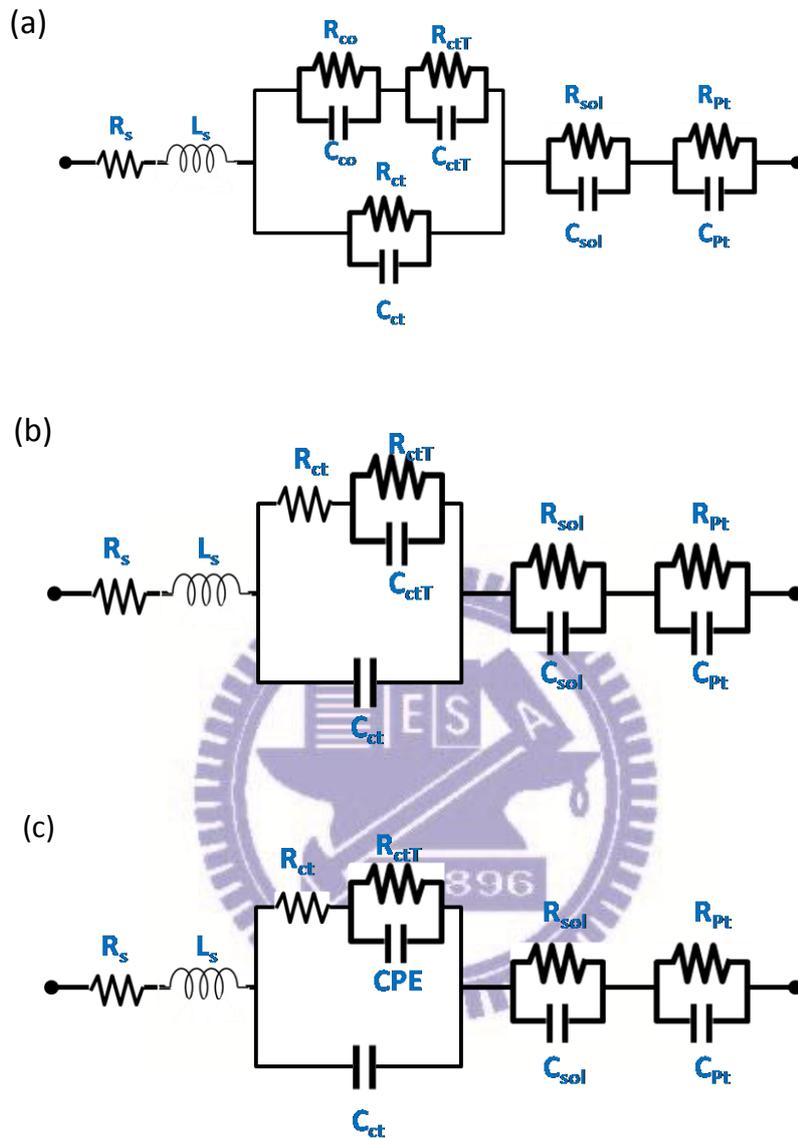


圖 4.12 (a) Gratzel 的 TL Model、(b) S model 及(c) S-CPE model 等效電路圖。

在數據擬合方面分別取光強度高與光強度低的 100 % 及 29 % sun 數據，利用圖 4.12 的三種等效電路進行擬合。圖 4.13 (—) 為光強度 100 % 下 NT-DSSC 元件阻抗實驗值，圖中 (●) 為 Gratzel 教授於 2006 年發表的 TL Model 的模擬曲線、(▲) 為由 TL 簡化後之 S model 的模擬曲線及 (■) 為將 S

model 改進而加入 CPE 之等效電路圖(S-CPE model)的模擬曲線。我們可由圖 4.13 觀察出在低頻部份，此三種等效電路均模擬的很好，但於高頻處的模擬表現則是 S-CPE model 表現最佳。

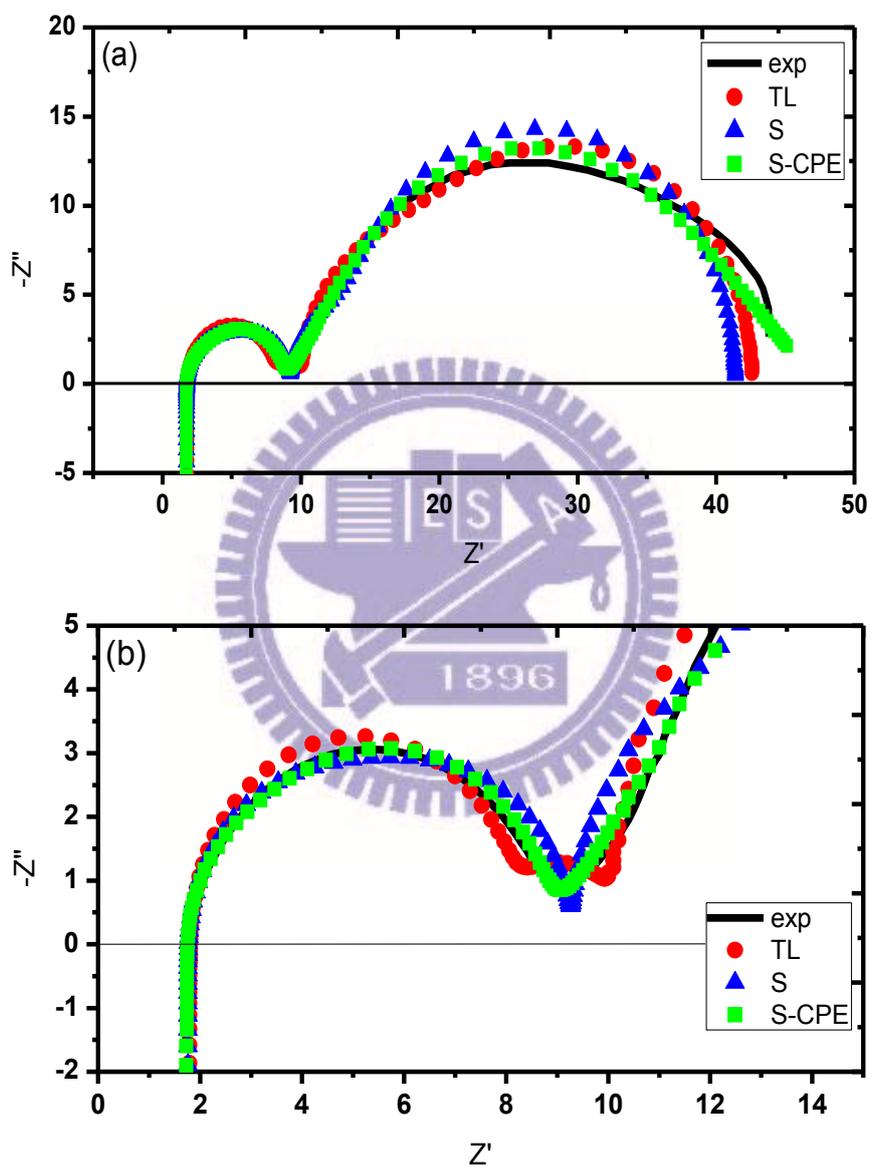


圖 4.13 光強度 100 % 下的阻抗實驗值為(—)，模擬曲線為(●)Gratzel 教授的 Transmission Line Model、(▲) S model 及(■) S-CPE 等效電路圖。

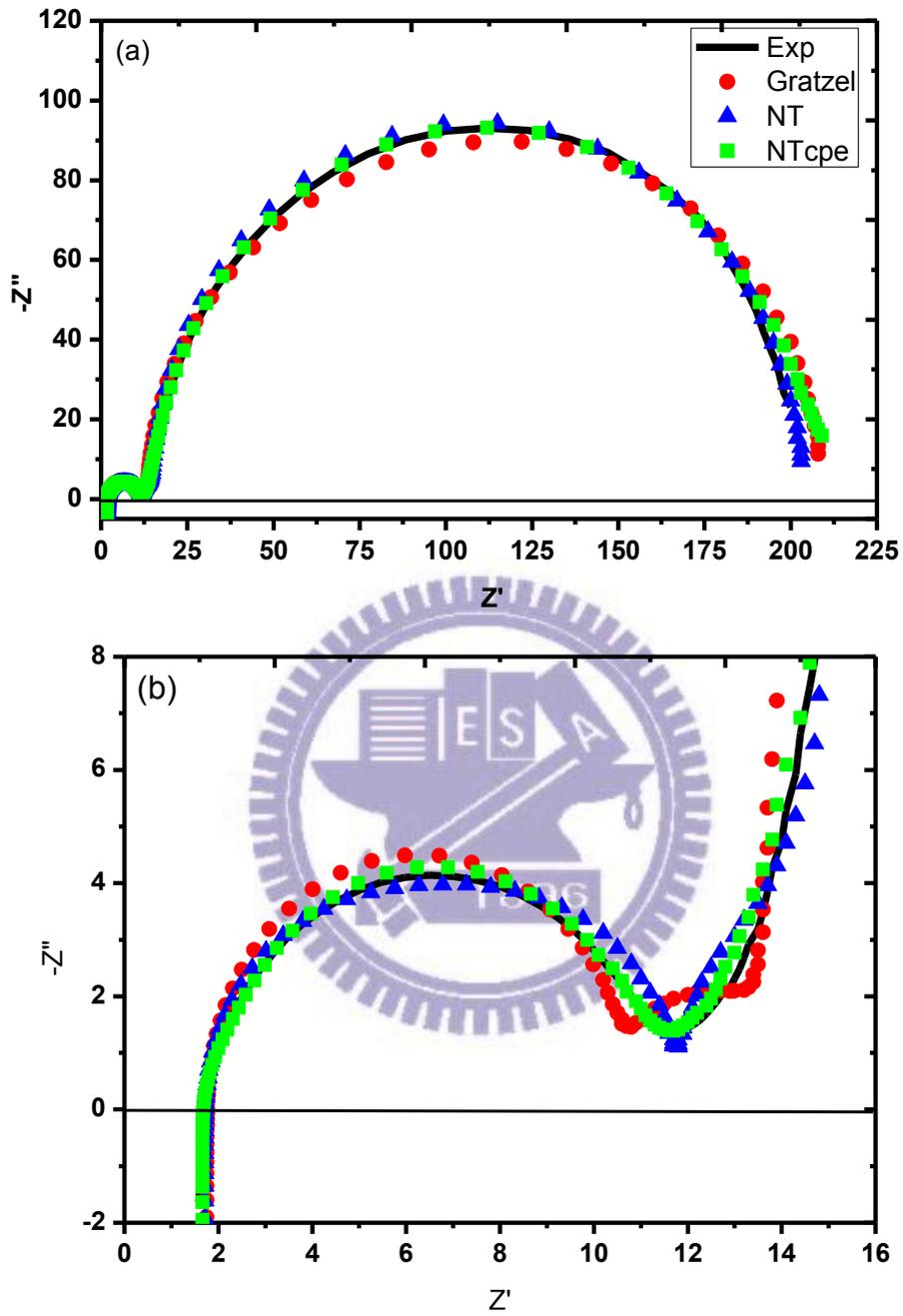


圖 4.14 (a) 光強度 29% sun 的 Nyquist 全圖、(b)低頻區域的 Nyquist 圖。  
 其中，(—)為光強度 298% sun 的阻抗實驗值，(●)為 TL Model、(▲)S model  
 model 及(■)S-CPE model 等效電路圖的模擬曲線。

圖 4.14 為光強度 29 % sun 的 Nyquist 圖及其對應之模擬曲線。其中(a)可看出於低頻時 S model 及 S-CPE model 的模擬狀況均相當好，高頻區域的圖(b)則可以明顯的觀察出 TL model 及 S model 並無法完整的模擬出實驗值，尤其是 TL model 明顯地呈現出三個半圓之特徵，簡化版的 S model 則呈現出兩個半圓，與實驗值較為契合。而 S-CPE model 則進一步將高頻的半圓擬合的更為貼切。而此三種等效電路對於實驗數據實際的誤差值分別做為圖 4.15 與圖 4.16。

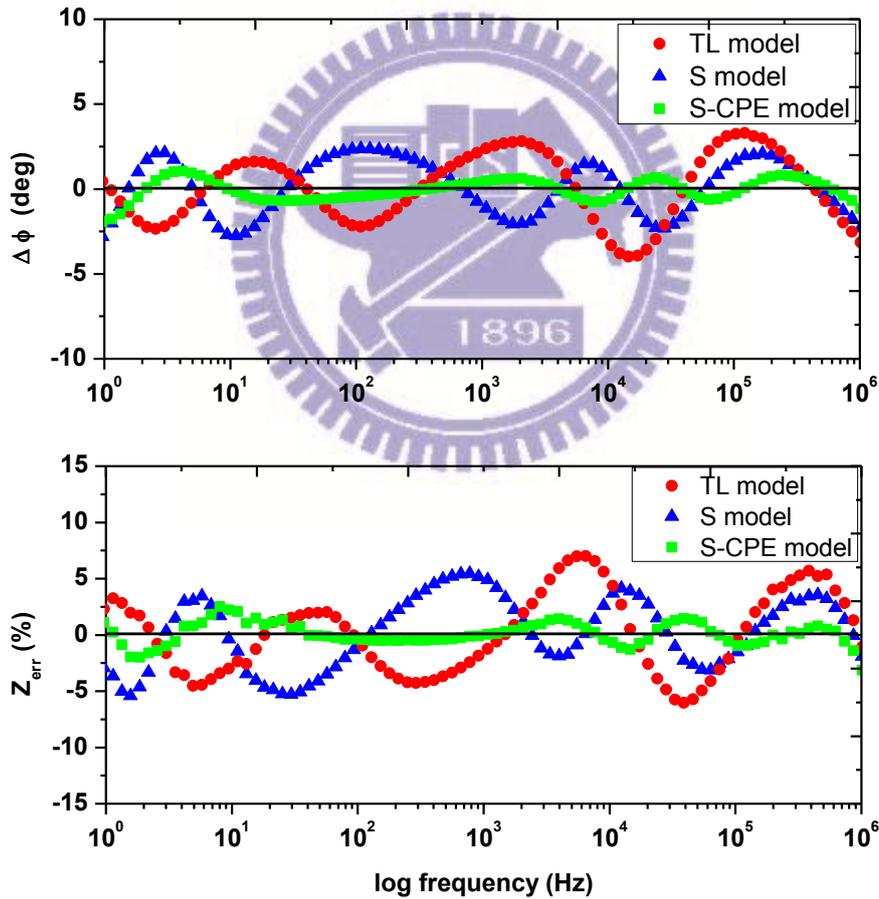


圖 4.15 100 % sun 的光照下(●)TL Model、(▲)S model (■)S-CPE model 之等效電路模擬的相位角與阻抗對實驗值的誤差值。

由交流阻抗圖譜的量測原理章節 2.6.1 中可知，交流阻抗圖譜的原始數據為相位角與阻抗，也因此大多數的數據擬合都使用相位角與阻抗。所以在本論文中，我們將以等效電路模擬實驗值的誤差，分別利用相位角與阻抗對頻率做圖。

首先將模擬值( $D_{fit}$ )與實驗值( $D_{exp}$ )以公式 $[(D_{fit} - D_{exp}) / D_{exp}] \times 100 \%$ 做誤差值的計算。由圖 4.15 可觀察到 TL model 於相位角的最大差值為  $3.9^\circ$ 、S model 為  $2.74^\circ$ 、S-CPE model 則為  $1.78^\circ$ 。而阻抗最大誤差值由大到小分別為 TL model ( $6.99 \%$ ) > S model ( $5.45 \%$ ) > S-CPE model ( $2.51 \%$ )。

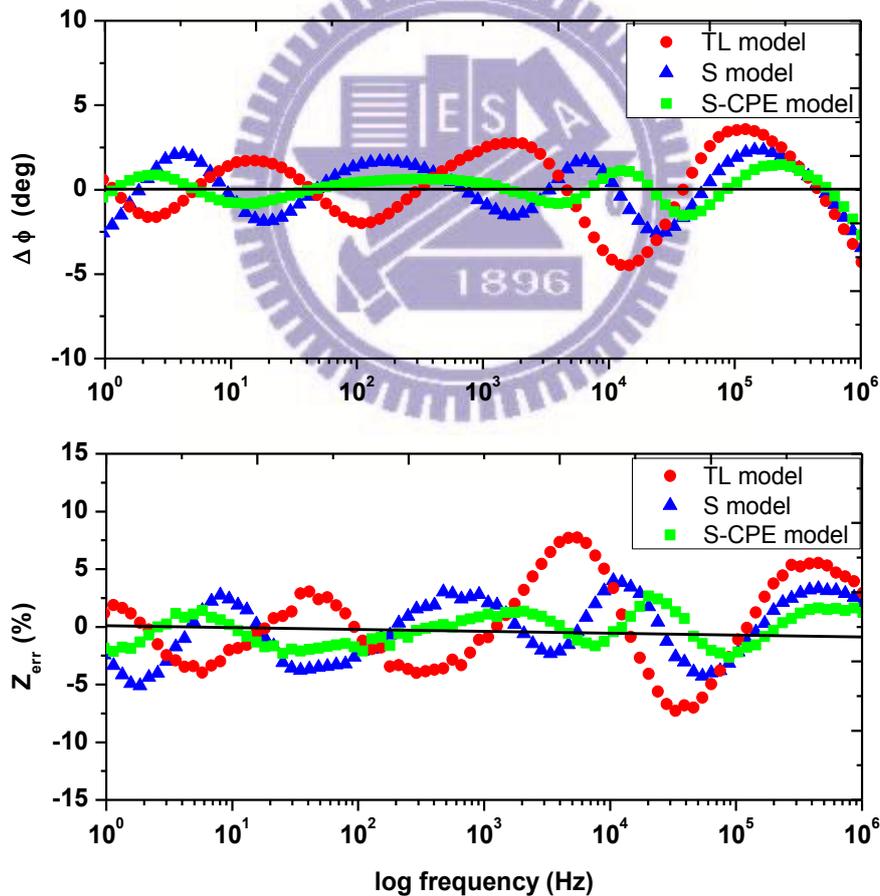


圖 4.16 29 % sun 的光照下(●)TL Model、(▲)S model (■)S-CPE model 之等效電路模擬的相位角與阻抗對實驗值的誤差值。

圖 4.16 為 29 % sun 的照度下 TL model、S model 及 S-CPE model 擬合誤差值。低照度下模擬相位角的最大差值依序為 TL model ( $4.49^\circ$ ) > S model ( $2.57^\circ$ ) > S-CPE model ( $0.83^\circ$ )。而阻抗最大誤差值依序為 TL model ( $7.7\%$ ) > S model ( $3.9\%$ ) > S-CPE model ( $2.6\%$ )。

由以上結果判斷 S-CPE model 等效電路圖之模擬誤差值最小，因此在本論文的所有交流阻抗實驗數據均使用 S-CPE 等效電路來模擬。圖 4.17(a) 與圖 4.17(b) 分別為低頻與高頻區域 NT-DSSC 元件於 3 %、29 %、44 %、70 % 與 100 % Sun 模擬光源(AM1.5)照度下所呈現的 Nyquist 圖，而我們將等效電路所擬合出來各電路元件的值整理於表 4.3。

其中歐姆電阻( $R_s$ )與歐姆電感( $L_s$ )分別為  $1.658 \sim 1.734 \Omega$  及  $2.656 \times 10^{-7} \sim 2.658 \times 10^{-7} \text{ H}$ ，表現於 Nyquist 圖的起始點，其數值不會受光照強度影響。Ti 與  $\text{TiO}_2$  界面的電阻為接觸電容(contact capacitance)  $C_{ct}$ ， $C_{ct}$  反映 Ti /  $\text{TiO}_2$  界面狀況， $C_{ct}$  越大則表示 Ti /  $\text{TiO}_2$  界面待通過的電荷越容易累積於界面。因此  $C_{ct}$  愈小且填充因子(FF)越高時，表示 Ti 與  $\text{TiO}_2$  界面較無電荷累積使電子損失減小。例如：29 % 光照下擁有較高的 FF 值(0.68)且有較低的接觸電容  $C_{ct}$  ( $3.95 \mu\text{F}$ )，但 100 % 光照下則產生低 FF 值(0.63) 及較高的接觸電容  $C_{ct}$  ( $6.9 \mu\text{F}$ )。這是由於光照強度增加時，工作電極所產生的電子也增加，會導致電子瞬時累積於 Ti 與  $\text{TiO}_2$  界面，造成電子損失使 FF 值降低。其他等效於工作電極的電子傳送電阻  $R_{ctT}$ 、電解液的擴散電阻  $R_{sol}$  與對電極的電荷轉移阻抗  $R_{Pt}$  均隨著光強度增加而減少。

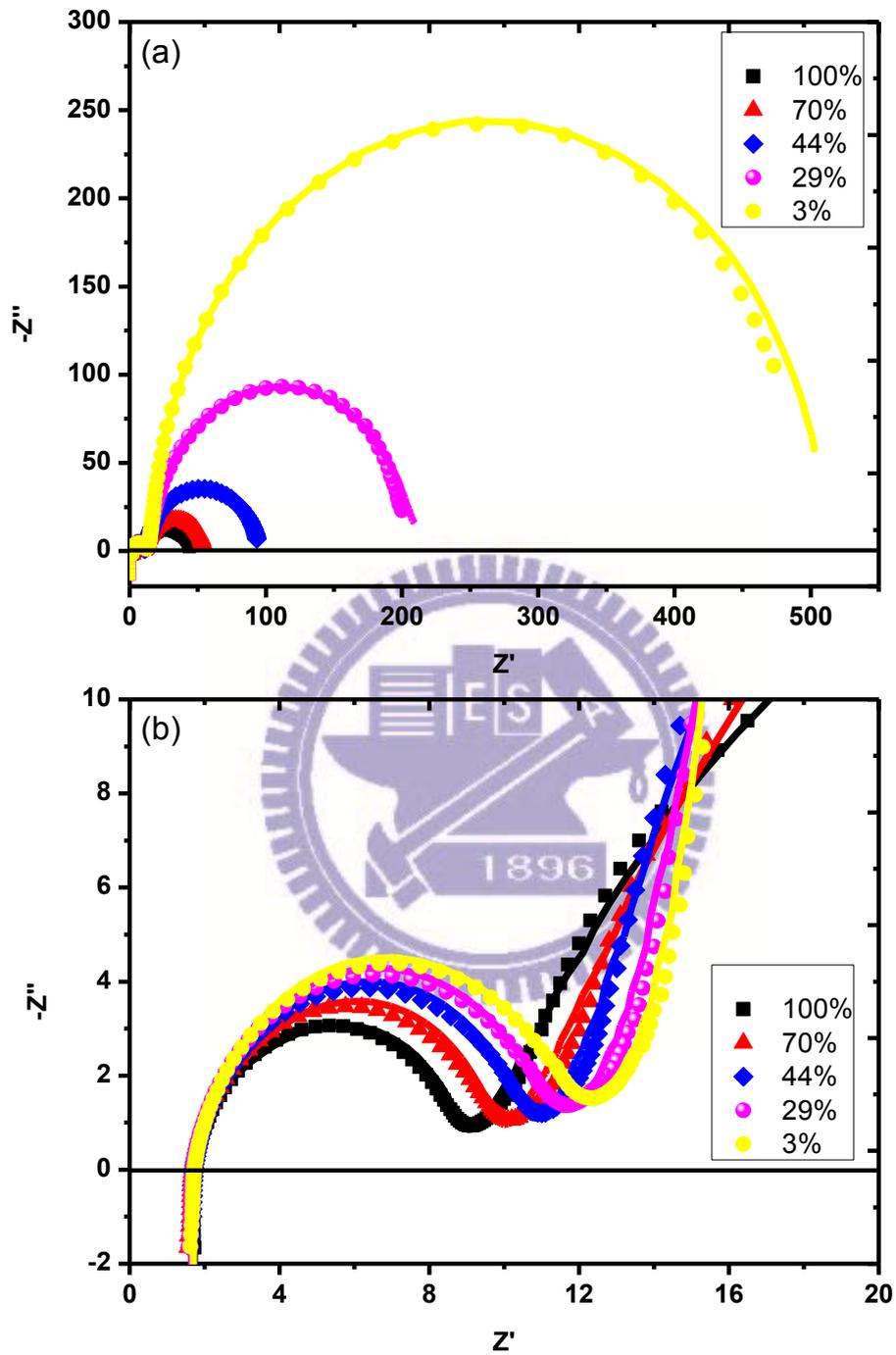


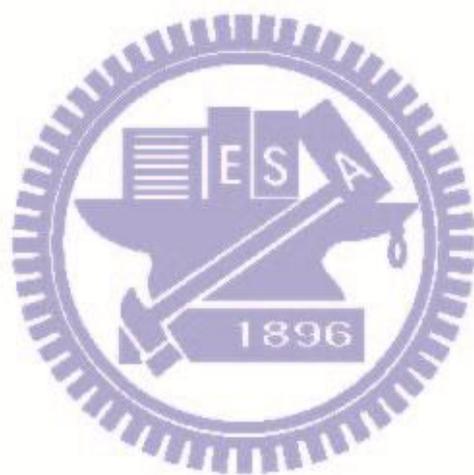
圖 4.17 (a) 3 %、29 %、44 %、70 %與 100 % sun 模擬光源(AM1.5)照射下的阻抗 Nyquist 圖，點為實驗數值，線為模擬值。(b)阻抗高頻區域的 Nyquist 圖。

替代化學電容(chemical capacitance) CPE 反映出電荷於 TiO<sub>2</sub> NT/ 電解液界面的狀況；而 CPE 於光強度由 3 % 提升至 29%時，其數值由 83.82  $\mu$ F 大幅增至 330.3  $\mu$ F，顯示 NT-DSSC 於弱光時對光強度的變化較敏感，且在 100 % sun 之下有最大電容值 551  $\mu$ F 與最大係數 0.546，因為當光強度提升，染料分子釋放的電子數會增加，另一方面電解液的離子變化也會隨之驟增，導致兩材料的界面行為較相近於電容表現。擴散電容(diffusion capacitance) $C_{sol}$  則是反應電解液中的電荷情況，其值亦隨照度增強而增加。

表 4.3 不同光照度下阻抗參數模擬值。

<b>Intensity</b>	<b>3 %</b>	<b>29 %</b>	<b>44 %</b>	<b>70 %</b>	<b>100 %</b>
$R_s$ ( $\Omega$ )	1.70	1.70	1.65	1.66	1.73
$L_s$ (nH)	265.80	265.60	265.90	266.30	258.00
$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	7.58	7.52	7.11	6.54	5.26
$C_{ct}$ ( $\mu$ F)	3.95	4.77	5.23	5.71	6.90
$R_{ctT}$ ( $\Omega$ )	74.13	33.56	26.69	23.87	21.51
CPE ( $\mu$ F <sup><math>\alpha</math></sup> )	83.82	330.30	465.70	491.70	551.00
	(---)	0.22	0.43	0.52	0.52
$R_{Pt}$ ( $\Omega$ )	0.62	0.95	1.16	1.37	1.71
$C_{Pt}$ ( $\mu$ F)	6.24	6.16	5.89	5.60	5.23
$R_{sol}$ ( $\Omega$ )	481.20	63.09	38.97	26.17	16.83
$C_{sol}$ ( $\mu$ F)	3.58	6.76	8.78	11.01	14.35

電雙層電容(double-layer capacitance) $C_{Pt}$ 反應電解液/對電極界面之特性，所以也反應出鉑在 TCO 基材上的催化特性。本實驗是以熱還原法使鉑粒子附著於 ITO 基材，增加對電極的比表面積，使 Pt/電解液界面的  $I_3^-/I^-$  的還原反應能加快進行。而 NT-DSSC 元件未照光時，電解液中離子移動的驅動力很小，所以電荷累積於 Pt/電解液界面，因而得到較大的  $C_{Pt}$ 。另一方面，元件在照光的情況下，有較多的  $I_3^-$  從工作電極表面經由電解液擴散至對電極，故  $C_{sol}$  較小。因此，表 4.3 顯示出  $C_{sol}$  與  $C_{Pt}$  隨照光強度不同而呈現出相反的變化趨勢，可以合理的解釋。



#### 4.4 電解液厚度對效率及阻抗的影響

由於 NT-DSSC 採背面照光式，電解液會先削弱作用在工作電極上的光源；電解液中離子含量過少而無法迅速還原激發態的染料分子，電解液或離子含量過多則會減弱光強度，因此電解液的厚度對於 NT-DSSC 相當重要。而本實驗利用熱縮膜厚度，來調控電解液的厚度。在  $30\ \mu\text{m}$ 、 $60\ \mu\text{m}$  及  $90\ \mu\text{m}$  的電解液厚度下所測得的光電流特性曲線如圖 4.14 所示，經換算求得之光電流特性參數如表 4.4 所示。

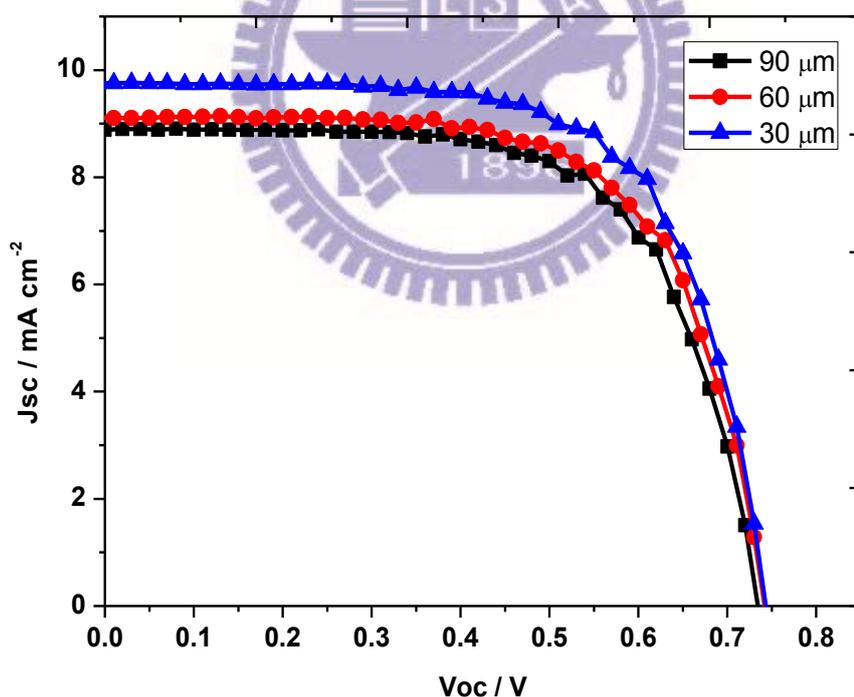


圖 4.18 不同電解液厚度下之 I-V 特性曲線。

觀察實驗結果可以發現隨著電解液的厚度增加，光電流密度與開路電壓均減少，表示電解液厚度在 30  $\mu\text{m}$  的情況下已能提供充沛的  $\Gamma$  還原激發態的染料分子，所以當電解液的厚度增加時將會造成光能損失而使得元件效能降低。因為工作電極產生的電子減少，反應出的電流值降低；而電子減少，填補的費米能階降低，也造成開路電壓的表現較差。

表 4.4 不同電解液厚度下表現之光電流特性參數。

	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	$\eta \%$	$R_{Pt} / \Omega$	$C_{Pt} / \mu\text{F}$
<b>30 <math>\mu\text{m}</math></b>	9.752	0.748	0.67	4.91	0.62	6.24
<b>60 <math>\mu\text{m}</math></b>	9.117	0.742	0.66	4.47	0.95	6.16
<b>90 <math>\mu\text{m}</math></b>	8.887	0.734	0.67	4.36	1.16	5.89

交流阻抗儀於電解液厚度 30  $\mu\text{m}$ 、60  $\mu\text{m}$  及 90  $\mu\text{m}$  下，所得之 Nyquist 圖如圖 4.19 (b) 所示。於高頻區域的半圓幾乎是相同的。而根據文獻所記載頻率  $> 10^4 \text{ Hz}$  時，所得之 Nyquist 圖為工作電極材料部份的特性表現[72]，而本實驗所得之半圓曲線於頻率  $> 10^4 \text{ Hz}$  的區域幾乎相等，表示經過電化學陽極處理法成長所得之  $\text{TiO}_2 \text{ NT}$ ，其品質是很穩定、很一致的。其  $\text{TiO}_2 /$  電解液界面阻抗值( $R_{ctT}$ )由小到大分別為 90  $\mu\text{m}$ (25.87  $\Omega$ )、60  $\mu\text{m}$ (13.75  $\Omega$ ) 及 30  $\mu\text{m}$ (13.75  $\Omega$ )，也就是說當作用於工作電極上的光強度越弱時呈現的阻抗越大，與 4.3 節所得的結論一致。隨著頻率於中頻至低頻區域時，阻抗虛部之數值依電解液厚度的增加而增大。虛部阻抗多以電容等效之，所以虛部阻抗越大，電容值也會越大。這也意味著當電解液厚度增大時，離

子要反向往電極擴散的距離較長，抵達電極的時間較久，相反電荷分離的情況也越嚴重。

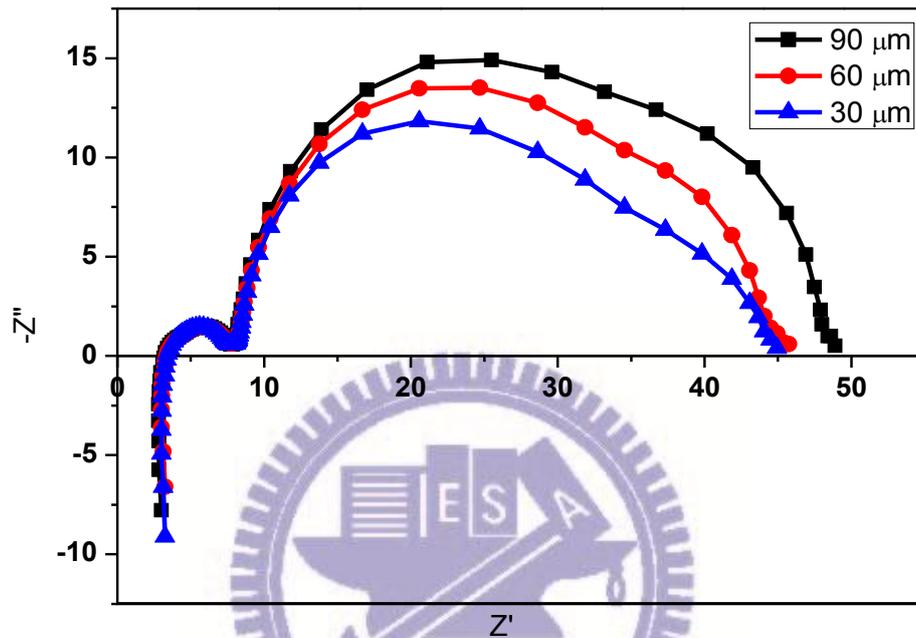


圖 4.19 電解液厚度  $30\ \mu\text{m}$ 、 $60\ \mu\text{m}$  及  $90\ \mu\text{m}$  下所表現之交流阻抗圖譜。

## 4.5 交流阻抗對於電子攔截的研究

由章節 2.1 的 DSSC 光電轉換原理可知，DSSC 在照射太陽光(AM1.5)下，染料分子會被激發釋出電子，而電解液會接續發生氧化還原反應，其中染料的激發態能階與電解液氧化還原電位會產生一能階差，即電池的開路電壓( $V_{OC}$ )，而  $TiO_2$  在電子的注入下則會呈現一費米能階( $E_F$ )。此時所測得的交流阻抗即為 DSSC 中各反應進行時的綜合結果，如圖 4.20(a)所示。

而 DSSC 在未照光的情況下，染料分子便不會被激發，連帶著電池中各化學反應均會停止進行，此時若施以一  $V_{OC}$  偏壓於 DSSC，使  $TiO_2$  維持與太陽光照射下相同的費米能階( $E_F$ )，再進行交流阻抗的量測，則量測的結果可以將  $TiO_2$ /染料/電解液界面複雜的電子傳遞路徑排除，而  $TiO_2$ /染料/電解液界面的阻抗，會與電子由  $TiO_2$  傳至電解液的攔截反應有較單純且直接的關聯性，如圖 4.20(b)所示。當未照光且未施偏壓的情況下，交流阻抗的量測結果則與 DSSC 結構中的各材料特性較相關，如圖 4.20(c)所示。

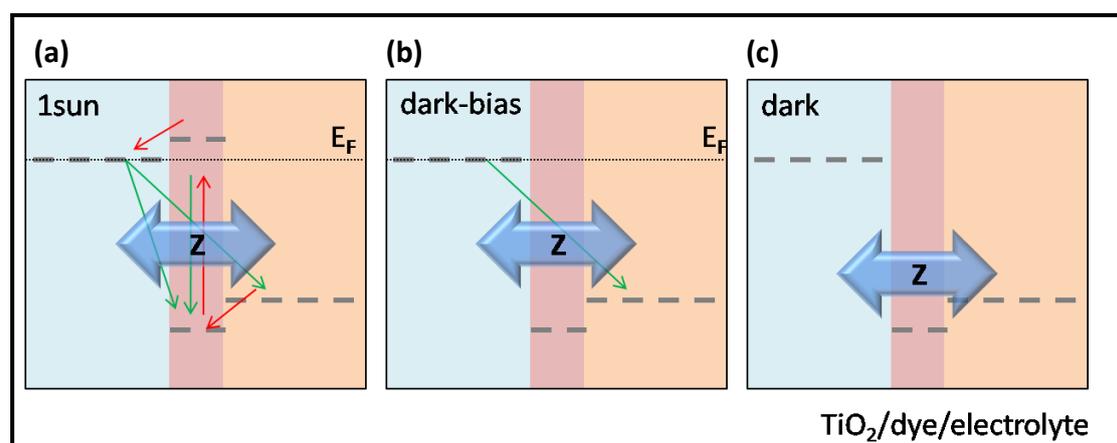


圖 4.20 以(a) AM1.5 太陽光、(b) 未照光但施加偏壓( $V_{OC}$ )及(c) 完全未照光情況下，電子傳遞與阻抗之示意圖。

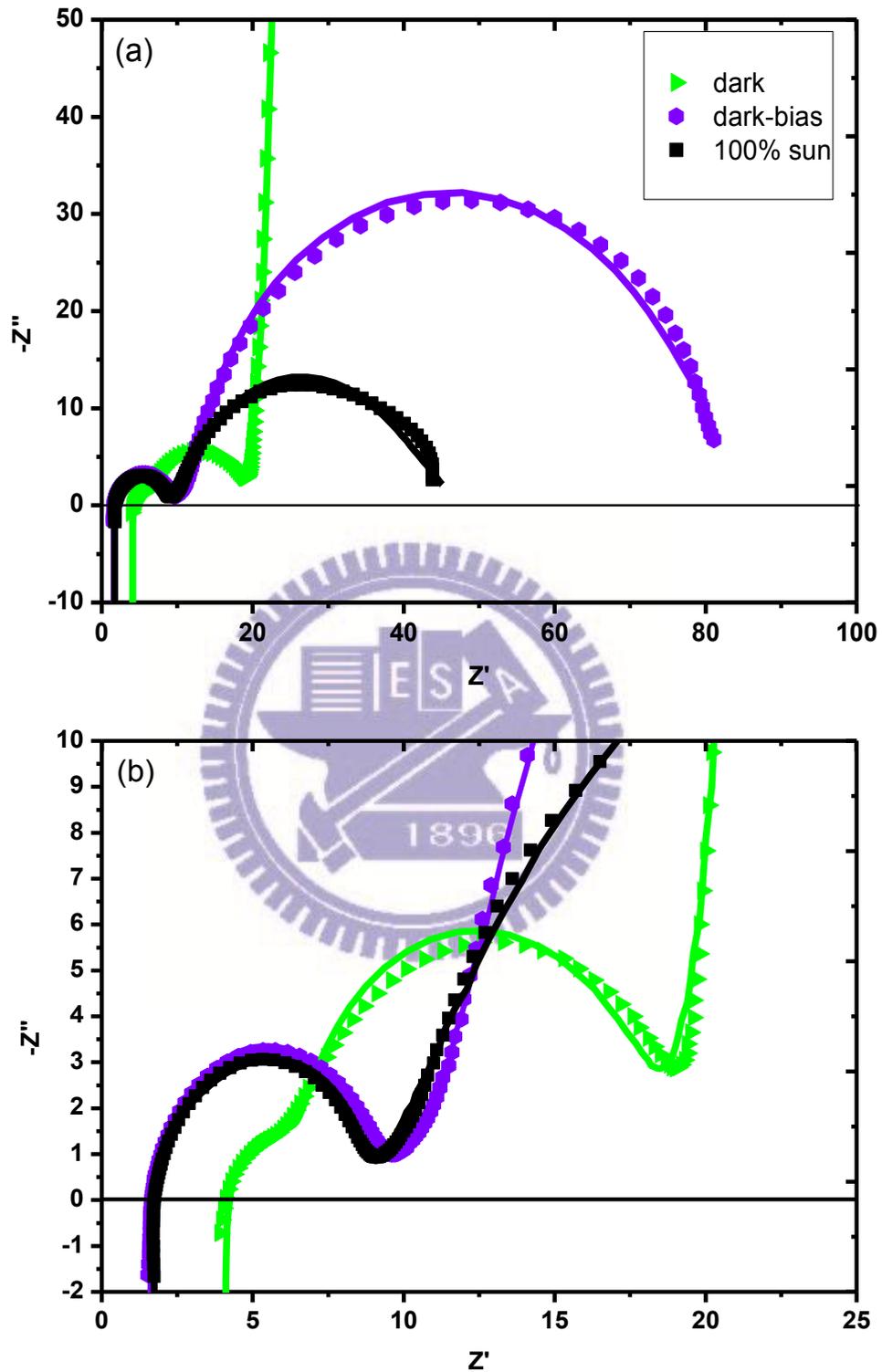


圖 4.21 NT-DSSC 於未照光、未照光但施加偏壓( $V_{oc}$ )及 100 % sun (AM1.5) 的情況下，量測所得之交流阻抗圖譜。

圖 4.21 中所示，分別為同一 NT-DSSC 於 1 sun (AM1.5)、未照光但施加偏壓( $V_{OC}$ )及單純未照光情況下，所測得之交流阻抗圖譜。其中，1 sun 與 dark-bias 所量測的阻抗於高頻處相似，而 dark 未施加偏壓下測得之阻抗不論在低頻或於高頻處均較大。其量測結果以 S-CPE model 模擬，其結果整理於表 4.5。

歐姆阻抗(ohmic impedance)  $R_s$  包含鈦基材的阻抗、外圍環路之線路阻抗、ITO 阻抗，所以當元件處於一電位下，鈦基材材料中的電子較多所呈現出來的阻抗值即較低，就如同 1 sun( $1.7 \Omega$ )與 Dark-bias( $1.6 \Omega$ )阻抗值相近，而無外加偏壓的 Dark( $4.1 \Omega$ )其阻抗值較高。代表  $TiO_2$ /染料/電解液界面的  $R_{ctT}$  理論上越大越好，表示電子越不容易發生逆反應。在 1sun 下，此界面由於染料由激發態釋出電子，而導致有許多的電子傳遞路徑發生，所以在電子活動熱絡的情況下所量測的阻抗值最小( $R_{ctT} = 21.51 \Omega$ )。Dark-bias 的  $R_{ctT}$  則為  $78.6 \Omega$ ，Dark 的狀態下由於電位能很低，而界面中的  $TiO_2$  為半導體材料，所以呈現的阻抗值很大( $24.91 k\Omega$ )。

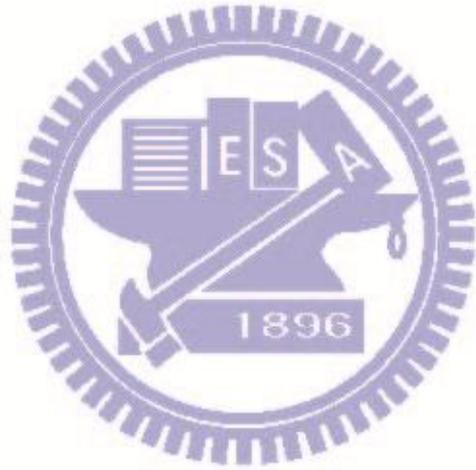
一般當電子數增加時材料界面間電荷累積的情況會較嚴重，反應於電容值即會增大。所以在 Dark 的情況下電子數較少，因此不論是  $TiO_2$  NT/電解液或  $TiO_2$  阻障層/Ti 界面的電容值  $C_{ct}$  與 CPE 皆較大。

電解液方面，由於 1 sun 下電解液有氧化還原反應，於氧化還原反應的界面離子濃度會較高，電解液中的離子此時則多了濃度與電荷驅動力(driving force)而有較高的離子遷移率(mobility)，呈現的阻抗  $R_{sol}$  即較小( $16.83 \Omega$ )。Dark 的狀況下相當單純，其所測得的  $R_{sol}$  與電解液本身的導電度相當有關係，此次量測結果  $R_{sol}$  非常大，達  $297.4 k\Omega$ 。而 Dark-bias 下，電解液中有較多的電荷傳遞，離子遷移率較高，其阻抗值( $57.75 \Omega$ )較 Dark

狀態小。

表 4.5 1 sun、Dark-bias 與 Dark 下，等效電路模擬結果。

	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$C_{ct}$ ( $\mu F$ )	$R_{ctT}$ ( $\Omega$ )	CPE		$R_{sol}$ ( $\Omega$ )	$C_{sol}$ (mF)
					( $\mu F^{\alpha}$ )	(---)		
1 sun	1.734	5.26	6.9	21.51	551	0.546	16.83	14.35
Dark-bias	1.608	5.929	4.037	78.6	134.7	0.269	57.75	8.277
Dark	4.096	10.63	3.14	24.91K	114.1	0.298	297.4k	0.452



## 第五章 結論

本實驗先於 NT-DSSC 中最重要的工作電極部分，做  $\text{TiO}_2$  NT 材料製備之最佳化調整。此部份則分為鈦基材的前處理及電化學陽極處理法等兩方向。其中，前處理的部份我們利用了退火處理使鈦基材釋放應力與晶粒回復，再進行氫氟酸的蝕刻使晶粒邊界更加明顯，增加微孔也增加了  $\text{TiO}_2$  NT 與鈦基材附着力，使往後之陽極處理可成功取得長度較高的  $\text{TiO}_2$  NT。而陽極處理的部份我們則發展了 Hybrid 陽極處理法，有別於傳統的定電壓或定電流陽極處理法，以更高的電流效率、更短的成長時間，得到品質更好、管長更長的  $\text{TiO}_2$  NT。

交流阻抗圖譜分析方面，我們依據 NT-DSSC 結構設計等效電路 S model 及 S-CPE model 來探究元件特性，並且與 Gratzel 團隊於 2006 年發表的 Transmission Line Model，分別以強光源與弱光源狀況下測得的交流阻抗圖譜進行數據擬合的誤差值比較。AM1.5 下測得阻抗，其模擬相位角的最大差值為  $3.9^\circ$ 、S model 為  $2.74^\circ$ 、S-CPE model 則為  $1.78^\circ$ 。而阻抗最大誤差值由大到小分別為 TL model (6.99 %) > S model (5.45 %) > S-CPE model (2.51%)。弱光源 28.8 % AM1.5 下，相位角的最大差值依序為 TL model ( $4.49^\circ$ ) > S model ( $2.57^\circ$ ) > S-CPE model ( $0.83^\circ$ )。而阻抗最大誤差值依序為 TL model (7.7 %) > S model (3.9 %) > S-CPE model (2.6 %)。由以上結果判斷本實驗室所設計的 S-CPE 之等效電路圖模擬誤差值最小。

而於光強度 3 %、29 %、44 %、70 % 與 100 % AM1.5 的照射下，經由 I-V 特性曲線量測得元件效率分別為 5.64、6.05、5.76、5.75 及 5.74 %。於 29 % AM1.5 的照射下，元件有高 FF 值(0.68)。照光強度對於短路電流的影響很大，當照光強度減弱 1 % 時，短路電流將隨之減少將近 1 % (0.997 %)，而輸出的功率會降低 0.987 %。28.8 % 光照下擁有較高的 FF 值(0.68)且有較低的接觸電容  $C_{ct}$  (3.95  $\mu$ F)。但，100 % 光照下則產生低 FF 值(0.63) 及較高的接觸電容  $C_{ct}$  (6.9  $\mu$ F)。是因為光照強度增加時，工作電極所產生的電子也增加，會導致電子較易累積界面，造成電子損失使 FF 值降低。其他等效於工作電極的電子傳送電阻  $R_{ctT}$ 、電解液的擴散電阻  $R_{sol}$  與對電極的電荷轉移阻抗  $R_{Pt}$  均隨著光強度增加而減少。

電解液厚度對效率的影響我們藉由量測 I-V 特性曲線與交流阻抗圖譜的搭配，發現當電解液厚度在 30  $\mu$ m 時，已能提供充沛的 I<sup>-</sup> 還原激發態的染料分子。而電解液厚度增至 60  $\mu$ m 及 90  $\mu$ m 時，電容值增大。也就是說，相反電荷分離的情況也越嚴重，離子要反向往電極擴散的距離較長、時間也較久。使我們在擁有高品質的工作電極之後，能以最適當的封裝條件，以達到 NT-DSSC 原件最佳化的效率。

未照光、未照光但施加偏壓( $V_{oc}$ ) 及 AM1.5 太陽光的情況下，量測交流阻抗。經分析發現，當元件處於一電位下，鈦基材材料中的電子較多，所呈現出來的阻抗值即較低，就如在同  $V_{oc}$  下的 1 sun(1.7  $\Omega$ ) 與

Dark-bias( $1.6 \Omega$ )阻抗值相近，而無外加偏壓的 Dark 為  $4.1 \Omega$ 。TiO<sub>2</sub>/染料/電解液界面：在 1 sun 下界面電子活動熱絡，量測的阻抗值最小( $R_{ctT} = 21.51 \Omega$ )。Dark-bias 的  $R_{ctT}$  則為  $78.6 \Omega$ ，Dark 的狀態下由於電位能很低，而界面中的 TiO<sub>2</sub> 為半導體材料，所以呈現的阻抗值很大( $24.91 \text{ k}\Omega$ )。

TiO<sub>2</sub> NT /電解液或 TiO<sub>2</sub> 阻障層/Ti 界面的電容值  $C_{ct}$  與 CPE：在 Dark 的情況下電子數較少，因此阻抗皆較大。

電解液方面，由於 1 sun 下電解液有氧化還原反應，多了濃度與電荷驅動力(driving force)而有較高的離子遷移率(mobility)，呈現的阻抗  $R_{sol}$  即較小( $16.83 \Omega$ )。Dark 所測得的  $R_{sol}$  與電解液本身的導電度有關係， $R_{sol}$  達  $297.4 \text{ k}\Omega$ 。而 Dark-bias 下，電解液中有較多的電荷傳遞，離子遷移率較高，其阻抗值( $57.75 \Omega$ )較 Dark 狀態小。



## 第六章 參考文獻

- [1] 李陸玲，陳建仲，刁維光，「染料敏化太陽能電池的基本原理與元件最佳化策略研究」，台灣化學工程學會會刊，第五十六卷第二期，3–15頁，2009。
- [2] A. B. F. Martinson, T. W. Hamann, M. J. Pellin and J. T. Hupp, “New architectures for dye-sensitized solar cells”, Chem. Eur. J., 14, 4458–4467, 2008.
- [3] M. Grätzel, “Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells”, Inorg. Chem., 44, 6841–6851, 2005.
- [4] N. Papageorgiou, Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectron- chemical cell configurations, Coord. Chem. Rev., 248, 1421 (2004)
- [5] A. B. F. Martinson, T. W. Hamann, M. J. Pellin and J. T. Hupp, “New architectures for dye-sensitized solar cells”, Chem. Eur. J., 14, 4458, 2008.
- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films”, Nature, 353, 737, 1991.
- [7] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodocic, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, “Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes”, J. Am. Chem. Soc., 115, 6382, 1993.
- [8] E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, “Control

- of Charge Recombination Dynamics in Dye Sensitized Solar Cells by the Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers”, J. Am. Chem. Soc., 125, 475, 2003.
- [9] K. Keis, L. Vayssieres, S. E. Linquist, A. Hagfeldt, “Nanostructured ZnO electrodes for photovoltaic applications”, Nanostruct. Mater., 12, 487, 1999.
- [10] S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, “Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives”, J. Phys. Chem. B, 101, 4490, 1997.
- [11] P. Guo, M. A. Aegerter, “RU(II) sensitized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solar cell made by the sol-gel process”, Thin Solid Films, 351, 290, 1999.
- [12] M. Y. El Zayat, A. O. Saed, M. S. El-Dessouki, Int. J. “Photoelectrochemical properties of dye sensitized Zr-doped SrTiO<sub>3</sub> electrodes”, Hydrogen Energy, 23, 259, 1998.
- [13] M. Grätzel, “Photoelectrochemical cells”, Nature, 414, 338–344, 2001.
- [14] T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi and K. Eguchi, “Impedance analysis of internal resistance affecting the photoelectrochemical performance of dye-sensitized solar cells”, J. Electrochem. Soc., 152, E68–E73, 2005.
- [15] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, “Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%”, Jpn. J. Appl. Phys., 45, L638–L640, 2006.
- [16] M. K. Nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Grätzel, “Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers”, J. Am. Chem. Soc., 127, 16835–16847, 2005.

- [17] F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. H. Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, “A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficient dye-sensitized solar cell”, ChemComm, 2635–2637, 2008.
- [18] Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao and P. Wang, “Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio) thiophene conjugated bipyridine”, J. Phys. Chem. C, 113, 6290–6297, 2009.
- [19] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A. B. F. Martinson, H. V. Ryswyk and J. T. Hupp, “Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells”, Energy Environ. Sci., 1, 66–78, 2008.
- [20] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally and P. Yang, “Nanowire dye-sensitized solar cells”, Nat. Mater., 4, 455–459, 2005.
- [21] M. Zukulová, A. Zukal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska and M. Grätzel, “Organized mesoporous TiO<sub>2</sub> films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells”, Nano Lett., 5, 1789–1792, 2005.
- [22] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, “Use of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in dye-sensitized solar cells”, Nano Lett., 6, 215–218, 2006.
- [23] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner and A. J. Frank, “Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays”, Nano Lett., 7, 69–74, 2007.
- [24] J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki and A. B. Walker,

“Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: transport, trapping, and transfer of electrons”, J. Am. Chem. Soc., 130, 13364–13372, 2008.

[25] Bin Liu and E. S. Aydil, “Growth of oriented single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells”, J. Am. Chem. Soc., 131, 3985–3990, 2009.

[26] K. Fujihara, A. Kumar, R. Jose, S. Ramakrishna and S. Uchida, “Spray deposition of electrospun TiO<sub>2</sub> nanorods for dye-sensitized solar cell”, Nanotechnology, 18, 365709, 2007.

[27] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker and K. G. U. Wijayantha, “Intensity dependence of the back reaction and transport of electrons in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells”, J. Phys. Chem. B, 104, 949–958, 2000.

[28] P. Hoyer, “Formation of a titanium dioxide nanotube array”, Langmuir, 12, 1411–1413, 1996

[29] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, “Formation of Titanium Oxide Nanotube”, Langmuir, 14, 3160–3163, 1998.

[30] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, “Titania nanotubes prepared by chemical processing”, Adv. Mater., 11, 1307–1311, 1999.

[31] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankara and C. A. Grimes, “A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications”, Solar Energy

Mater. Solar Cells, 90, 2011–2075, 2006.

[32] H. Wang, C. T. Yip, K. Y. Cheung, A. B. Djurišić, M. H. Xie, Y. H. Leung and W. K. Chan, “Titania-nanotube-array-based photovoltaic cells”, Appl. Phys. Lett., 89, 023508, 2006.

[33] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, “Highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells”, Nanotechnology, 18, 065707, 2007.

[34] C. C. Chen, H. W. Chung, C. H. Chen, H. P. Lu, C. M. Lan, S. F. Chen, L. Luo, C. S. Hung and E. W. G. Diau, “Fabrication and characterization of anodic titanium oxide nanotube arrays of controlled length for highly efficient dye-sensitized solar cells”, J. Phys. Chem. C, 112, 19151–19157, 2008.

[35] J. H. Park, T.-W. Lee and M. G. Kang, “Growth, detachment and transfer of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells”, ChemComm, 2867–2869, 2008.

[36] Q. Chen and D. Xu, “Large-scale, noncurling, and free-standing crystallized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for dye-sensitized solar cells”, J. Phys. Chem. C, 113, 6310–6314, 2009.

[37] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, Z. Chen, W. Hu and E. C. Dickey, “Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation”, J. Mater. Res., 16, 3331–3334, 2001.

[38] R. Berank, H. Hildebrand and P. Schmuki, “Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolyte”, Electrochem. Solid-State

Lett., 6, B12–B14, 2003.

[39] J. M. Macák, H. Tsuchiya and P. Schmuki, “High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium”, Angew. Chem. Int. Ed., 44, 2100–2102, 2005.

[40] J. M. Macák, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova and P. Schmuki, “Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes”, Angew. Chem. Int. Ed., 44, 7463–7465, 2005.

[41] M. Paulose, K. Shankar, O. K. Varghese, G. K. Mor, B. Hardin and C. A. Grimes, “Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes”, Nanotechnology, 17, 1446–1448, 2006.

[42] Wayne M. Campbell, Anthony Burrell, David L. Officer and Kenneth W. Jolley, “Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell”, Coord. Chem. Rev., 248, 1363, 2004.

[43] 劉茂煌，工業材料雜誌，92年11月，203期

[44] Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Pascal Comte, Raphael Charvet, Robin Humphry-Baker, and Michael Graetzel, “Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals”, J. Phys. Chem. B, 107, 14336, 2003.

[45] Wang, P.; Klein, C., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., “A High Molar Extinction Coefficient Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells”, J. Am. Chem. Soc., 127, 808, 2005.

[46] Peng Wang, Cédric Klein, Jacques-E. Moser, Robin Humphry-Baker,

Ngoc-Le, Cevey-Ha, Raphael Charvet, Pascal Comte, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, “Amphiphilic Ruthenium Sensitizer with 4,4′-Diphosphonic Acid-2,2′-bipyridine as Anchoring Ligand for Nanocrystalline Dye Sensitized Solar Cells”, J. Phys. Chem. B, 108, 17553, 2004.

[47] Sauve G., Cass M. E., Doig S. J. Lauerma I., Pomykal K., Lewis N. S. “High Quantum Yield Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide Photoelectrodes with cis-Dicyanobis(4,4′-dicarboxy-2,2′-bipyridine)osmium(II) or Tris(4,4′-dicarboxy-2,2′-bipyridine)osmium(II) Complexes”, J. Phys. Chem. B, 104, 3488, 2000.

[48] Ferrere S., Gregg B. A., “Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by [FeII(2,2-bipyridine-4,4′-dicarboxylic acid)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]: Band Selective Electron Injection from Ultra-Short-Lived Excited States”, J. Am. Chem. Soc., 120, 843, 1998.

[49] A. Hagfeldt, M. Grätzel, “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems”, Chem. Rev., 95, 49, 1995.

[50] A. Ehret, L. Stuhl, and M. T. Spitler, “Spectral Sensitization of TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrodes with Aggregated Cyanine Dyes”, J. Phys. Chem. B, 105, 9960, 2001.

[51] Qing Wang, Wayne M. Campbell, Edia E. Bonfantani, Kenneth W. Jolley, David L. Officer, Penny J. Walsh, Keith Gordon, Robin Humphry-Baker, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel, “Efficient Light Harvesting by Using Green Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>

Films”, J. Phys. Chem. B, 109, 15397, 2005.

[52] Jianjun He, Gábor Benkő, Ferenc Korodi, Tomás Polívka, Reiner Lomoth, Björn Åkermark, Licheng Sun, Anders Hagfeldt, Villy Sundström, “Modified Phthalocyanines for Efficient Near-IR Sensitization of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrode”, J. Am. Chem. Soc., 124, 4922, 2002.

[53] Takayuki Kitamura, Masaaki Ikeda, Koichiro Shigaki, Teruhisa Inoue, Neil A. Anderson, Xin Ai, Tianquan Lian, Shozo Yanagida, “Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO<sub>2</sub> Solar Cells”, Chem. Mater., 16, 1806, 2004.

[54] Kohjiro Hara, Tadatake Sato, Ryuzi Katoh, Akihiro Furube, Yasuyo Ohga, Akira Shinpo, Sadaharu Suga, Kazuhiro Sayama, Hideki Sugihara, Hironori Arakawa, “Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, J. Phys. Chem. B, 107, 597, 2003.

[55] Zhong-Sheng Wang, Kohjiro Hara, Yasufumi Dan-oh, Chiaki Kasada, Akira Shinpo, Sadaharu Suga, Hironori Arakawa, Hideki Sugihara, “Photophysical and (Photo)electrochemical Properties of a Coumarin Dye”, J. Phys. Chem. B, 109, 3907, 2005.

[56] Tamotsu Horiuchi, Hidetoshi Miura, Kouichi Sumioka and Satoshi Uchida, “High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes”, J. Am. Chem. Soc., 126, 12218, 2004.

[57] Yousheng Chen, Zhanghua Zeng, Chao Li, Weibo Wang, Xuesong Wang, Baowen Zhang, “Highly efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes with plural organic dyes”, New J. Chem., 29, 773, 2005.

- [58] G. Schlichthorl, N. G. Park, A. J. Frank, "Evaluation of the Charge-Collection Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells", J. Phys. Chem. B, 103, 782, 1999.
- [59] Brian A. Gregg, François Pichot, Suzanne Ferrere, Clark L. Fields, "Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces", J. Phys. Chem. B, 105, 1422, 2001.
- [60] Zhong-Sheng Wang, Kazuhiro Sayama, Hideki Sugihara, "Efficient Eosin Y Dye-Sensitized Solar Cell Containing Br<sup>-</sup>/Br<sub>3</sub><sup>-</sup> Electrolyte", J. Phys. Chem. B, 109, 22449, 2005.
- [61] Atsushi Fukui, Ryoichi Komiya, Ryohsuke Yamanaka, Ashraful Islam, Liyuan Han, "Effect of a redox electrolyte in mixed solvents on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell", Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 649–658, 2006.
- [62] Akihiro Noda, Kikuko Hayamizu, Masayoshi Watanabe, "Pulsed-Gradient Spin-Echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids", J. Phys. Chem. B, 105, 4603, 2001.
- [63] Elias Stathatos, Panagiotis Lianos, Ursa Lavrencic-Stangar and Boris Orel, "A High-Performance Solid-State Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell Employing a Nanocomposite Gel Electrolyte Made by the Sol-Gel Route", Adv. Mater., 14, 354-357, 2002
- [64] Ana F. Nogueira, James R. Durrant and Marco A. De Paoli, "Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Employing a Polymer Electrolyte",

Adv. Mater., 2001, 13, 826

[65] Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Robin Humphry-Baker and Michael Grätzel, “A Binary Ionic Liquid Electrolyte to Achieve  $\geq 7\%$  Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells”, Chem. Mater., 16, 2694, 2004.

[66] G. R. A. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, K. Tennakone, “Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells Using Triethylamine Hydrothiocyanate as a CuI Crystal Growth Inhibitor”, Langmuir, 18, 10493, 2002.

[67] Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, “Fabrication of an Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell”, Langmuir, 19, 3572, 2003.

[68] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. WeissoÈrtel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Gratzel, “Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies”, NATURE, 395, 584-586, 1998.

[69]

Hsueh-Pei Lu, Chi-Lun Mai, Chen-Yuan Tsia, Shun-Ju Hsu, Chou-Pou Hsieh, Chien-Lan Chiu, Chen-Yu Yeh and Eric Wei-Guang Diao, “Design and characterization of highly efficient porphyrin sensitizers for green see-through dye-sensitized solar cells”, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 10270–10274, 2009.

[70] N. Papageorgiou, W. F. Maier and M. Grätzel, “An iodine/ triiodine reduction electrocatalyst for aqueous and organic media”, J. Electrochem. Soc. 144, 876–884, 1997.

- [71] A. Hauch and A. Georg, “Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells”, Electrochim. Acta, 46, 3457–3466, 2001.
- [72] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai and S. Yanagida, “Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells”, Chem. Lett., 32, 28–29, 2003.
- [73] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida, “Application of poly(3,4- ethylenedioxythiophene) to counter electrode in dye-sensitized solar cells”, Chem. Lett., 31, 1060–1061, 2002.
- [74] User manual of Thales's electrochemical workstation.
- [75] Qing Wang, Jacques-E. Moser, and Michael Gra1tzel, “Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells”, J. Phys. Chem. B, 109, 14945-14953, 2005.
- [76] Francisco Fabregat-Santiago, Juan Bisquert, Emilio Palomares, Luis Otero, Daibin Kuang, Shaik M. Zakeeruddin, and Michael Gra1tzel, ” Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids ”, J. Phys. Chem. C, 111, 6550-6560, 2007.
- [77] WH Mulder, JH Sluyters, T Pajkossy and I Nyikos, “Tafel current at fractal electrodes. Connection with admittance spectra”, J. Electroanal. Chem., 285, 103, 1990.
- [78] C-H Kim, S-I Pyun and J-H Kim, “An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations”,

Electrochimica Acta, 48, 3455, 2003.

[79] CA Schiller and W Strunz, “The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models”, Electrochimica Acta, 46, 3619, 2001.

[80] J-B Jorcin, ME Orazem, N Pebere and B Tribollet, “CPE Analysis by Local Impedance Analysis”, Electrochimica Acta, 51, 1473-1479, 2006.

[81] C.A. Schiller and W. Strunz, “The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models”, Electrochimica Acta, 46, 3619–3625, 2001.

[82] G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, and A. J. Frank, “Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy”, J. Phys. Chem. B, 101, 8141-8155, 1997.

[83] P. E. de Jongh and D. Vanmaekelbergh. “Investigation of the Electronic Transport Properties of Nanocrystalline Particulate TiO<sub>2</sub> Electrodes by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy”, J. Phys. Chem. B, 101, 2716-2722, 1997.

[84] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauer mann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw and I. Uhlendorf, “Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy”, J. Phys. Chem. B, 101, 10281-10289, 1997.

[85] G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, and U. Rau, “Electronic Transport in

Dye-Sensitized Nanoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells – Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices”, J. Phys. Chem. B, 107, 3556, 2003.

[86] K. Schwarzburg, and F. Willig, “Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell”, J. Phys. Chem. B, 107, 3552, 2003.

[87] C. He, L. Zhao, Z. Zheng, and F. Lu, “Determination of Electron Diffusion Coefficient and Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy at High Fermi Level Conditions”, J. Phys. Chem. C, 112, 18730, 2008.

[88] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, and J. Luther, “Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions”, Electrochimica Acta, 47, 4213, 2002.

[89] T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi, and K. Eguchi, “Impedance Analysis of Internal Resistance Affecting the Photoelectrochemical Performance of Dye-Sensitized Solar Cells”, J. Electrochem. Soc., 152, E68, 2005.

[90] Chien-Chon Chen, Hsien-Wen Chung, Chin-Hsing Chen, Hsueh-Pei Lu, Chi-Ming Lan, Si-Fan Chen, Liyang Luo, Cheng-Shiung Hung, Eric Wei-Guang Diao\*, “Fabrication and Characterization Anodic Titanium Oxide Nanotube Arrays of Controlled Length for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, J. Phys. Chem. C, 112, 19151–19157, 2008

[91] Lu-Lin Li, Chiau-Yiag Tsai, Hui-Ping Wu, Chien-Chon Chen and Eric

Wei-Guang, “Fabrication of Long TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in a Short Period Using a Hybrid Anodic Method for Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells”, J.Mater, Chem.,2010.

