

國立交通大學

應用化學系研究所

碩士論文

利用光電流與光電壓衰減方法

研究不同管長奈米管染料敏化太陽能電池之電荷轉移動力學

Studies of Charge-Transport Kinetics in TiO₂ Nanotube-based

Dye-Sensitizer Solar Cells with Different Tube Lengths

using Photocurrent and Photovoltage Decay Methods

研究生：林佳蓉

指導教授：刁維光 博士

中華民國九十九年七月

利用光電流與光電壓衰減方法研究不同管長奈米管染料敏化太陽能電池之電荷轉移動力學

Studies of Charge-Transport Kinetics in TiO₂ Nanotube-based Dye-Sensitizer Solar Cells with Different Tube Lengths using Photocurrent and Photovoltage Decay Methods

研究生：林佳蓉

Student : Chia-Jung Lin

指導教授：刁維光博士

Advisor : Dr. Eric Wei-Guang Diao

國立交通大學

應用化學系研究所



for the Degree of

Master of Science

In

Applied Chemistry

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

利用光電流與光電壓衰減方法研究不同管長奈米管染料敏化太陽能電池之電荷轉移動力學

研究生：林佳蓉

指導教授：刁維光博士

國立交通大學應用化學系研究所

摘要

本論文主要在了解二氧化鈦奈米管的一維結構，是否有助於提升電子在半導體層的傳遞速度。因此我們選擇不同厚度的二氧化鈦奈米管薄膜(ATO)進行實驗，來探討此問題，並研究 ATO 的製程、染料吸附量和電解液厚度這些變因對於電子擴散速率的影響。

首先，在 ATO 製程間誤差的實驗中，我們發現製程條件相同、厚度相似、染料吸附量相似的 ATO，其組成的 DSSC 在效率、擴散係數與電子生命期的結果皆相似。其次，在不同染料吸附量的實驗中，我們發現染料吸附量的增加造成 DSSC 開路電壓的上升，以及 ATO 表面覆蓋率的提高而使得電子生命期變長，但對於電子的擴散速率則無明顯影響。再者，在不同電解液厚度的實驗中，我們發現電解液厚度會改變 ATO 上的能階分布(DOS)分布與最低能態的位置，使的在電解液厚度的增加下，造成開路電壓的提升。同時電解液厚度會使 DSSC 在 450 nm 以前的 IPCE 值下降，導致短路電流有些許下降。最後，在不同 ATO 的長度的研究中，我們發現當 ATO 長度越長時，ATO 的表面態分佈曲線越陡，同時 ATO 長度增加代表染料吸附量也隨之增加，造成有較多光電子注入二氧化鈦，使得最高表面態隨著 ATO 長度的增加而越靠近導帶。如此，使得電子在 ATO 上的去局限過程變得更為容易，也因此使擴散速率變得比較快。

我們認為 ATO 的微結構可能在成長過程中受到電場的作用力下進行有規則的排列，使得其表面能態分布造成改變，減少深層的局限能態，造成光電子去局限至導帶之間能隙變小，也就是電子的擴散速率變快。因此二氧化鈦奈米管具備高長度的潛力，因為它的高長度時，亦具有高的電荷集合效率。

Studies of Charge-Transport Kinetics in TiO₂ Nanotube-based Dye-Sensitizer Solar Cells with
Different Tube Lengths using Photocurrent and Photovoltage Decay Methods

Student : Chia-Jung Lin

Advisor : Dr. Wei-Guang Diao

The Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University

Abstract

To understand how the anodic titanium oxide's (ATO) microstructure affecting the charge transport processes on TiO₂ surface, we modified various thickness of ATO and measured the photovoltaic properties with *IV*, *IPCE*, and charge-transport kinetics with transient photocurrent and photovoltage methods. In addition, we also studied the effects of dye loading amount and thickness of the electrolyte layer on the performance of ATO-DSSC.

The diffusion coefficients and electron lifetimes were found to be almost the same (within the standard deviation is ~10%) at similar length of the ATO film made by the same method. The dye loading amount of N719 on ATO surface influences the open-circuit voltage (V_{OC}) and electron lifetime (τ_n), but it does not influence the electron diffusion coefficient (D_n). When we modified the thickness of the electrolyte layer, it alters the distribution of density of trapped states (*DOS*) and the potential of band edge of TiO₂. However, the thickness of electrolyte does not affect the D_n of the ATO. It is important to understand the mechanism for the dependence of D_n on length of ATO when thicker ATO arrays generate higher photo-current densities. We found that D_n becomes faster on longer ATO under the same J_{SC} . It means that the charge collection efficiency would become larger if the device is made of longer ATO arrays.

謝誌

這本碩士論文能夠順利完成，碩士班生涯能順利結束，首先要先感謝刁維光教授收我當專題生和研究生，以及給予我充足的發揮空間和即時的指點。此外，還要感謝口試委員林敬堯教授以及葉鎮宇教授，在口試過程中給予我許多寶貴的意見，使論文內容的小細節更加完整。

此外，還要特別感謝駱立揚學長從儀器設置、數據分析到論文撰寫等眾多方面的的大力協助，包含花了一整天聽我那說得七零八落的口試預講。另外，也要感謝實驗室的所有學長同學學弟在我實驗過程出現麻煩時的協助。

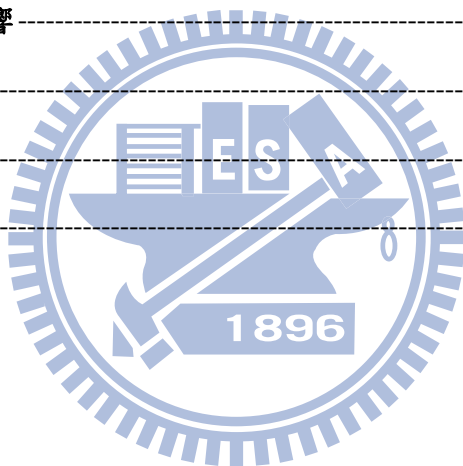
我是個不善表達的人，因此在這也就只能說一聲「謝謝大家」，以示感謝。



目錄

摘要	I
Abstract	II
謝誌	III
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
第一章 緒論	1
1.1. 文獻回顧	1
1.1.1. 太陽能電池的發展	1
1.1.2. 染料敏化太陽能電池的原理	5
1.1.3. 染料敏化太陽能電池的材料	8
1.1.4. 電子在二氧化鈦上傳遞的相關研究	20
1.1.4.1. 電子在二氧化鈦上的傳遞原理	20
1.1.4.2. 電子在二氧化鈦上傳遞速率的測量以及分析方法	24
1.1.4.3. 二氧化鈦上化學電容的研究	26
1.2. 研究動機	29
第二章 實驗	32
2.1. 實驗儀器設備	32
2.2. 陽極處理製備二氧化鈦奈米管	34
2.2.1. 鈦基材前處理	34
2.2.2. 以陽極處理法制被二氧化鈦奈米管陣列	34
2.2.3. 二氧化鈦奈米管之後處理	37
2.3. 鉑電極製備	37
2.4. 電解液製備	38

2.5.	光敏染料吸附量之檢測	38
2.6.	測量	39
2.6.1.	電流-電壓特性曲線(I-V curve)	39
2.6.2.	光電轉換效率(Incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE)	39
2.6.3.	瞬態光電流與光電壓測量(Photocurrent and photovoltage transient)	40
2.6.4.	化學電容測量 (Chemical Capacitance)	43
第三章	結果與討論	45
3.1.	ATO 製程誤差的影響	46
3.2.	染料吸附量的影響	51
3.3.	電解液厚度的影響	57
3.4.	ATO 厚度的影響	66
第四章	結論	77
第五章	參考文獻	79
第六章	附錄	86



表目錄

第二章

表 2.1 二氧化鈦奈米管染料敏化太陽能電池效率測量之電解液配方 F'	38
---	----

第三章

表 3.1 對於不同次 ATO 製程的 ATO-DSSC 的實驗結果，N719 的吸附密度與其相關 I-V 特性係數。	48
---	----

表 3.2 對於改變染料吸附量的 ATO-DSSC 的實驗結果，N719 的吸附密度與其相關 I-V 特性係數。	54
--	----

表 3.3 對於改變電解液厚度的 ATO-DSSC 的實驗結果，N719 的吸附密度與其相關 I-V 特性係數。	59
--	----

表 3.4 電解液厚度與 2 MM 樣品槽的光徑長度比較表。	61
--------------------------------------	----

表 3.5 對於改變 ATO 厚度的 ATO-DSSC 的實驗結果，N719 的吸附密度與其相關 I-V 特性係數。	68
--	----



圖目錄

第一章

圖 1.1 染料敏化太陽能電池工作原理示意圖。[15].....	6
圖 1.2 AM-1.5G 照射下的太陽光譜圖[19]。.....	9
圖 1.3 以 Ru 金屬為中心的撮合物染料結構，(A)為 N3，(B)為 N719，(C)為 BLACK DYE。TBA= TERT-BUTYLAMMONIUM。 [20].....	10
圖 1.4 應用於染料敏化太陽能電池的有機染料結構：(A) INDOLINE (=9 %)[25]、(B) PORPHYRIN (7.1 %)[26]、(C) PHTHALOCYANINE (3.5 %)[27]、(D) SQUARINE (4.5 %)[28]、(E) COUMARIN (6.5 %)[29]與(F) HEMICYANINE (5.2 %)[30]。	11
圖 1.5 各種製作對電極觸媒層材料的比較[35]。.....	12
圖 1.6 開路電壓的修正策略[42]。.....	14
圖 1.7 MEOTAD 結構圖[45]。.....	15
圖 1.8 DSSC 陽極半導體材料之能階圖[46]。.....	16
圖 1.9 典型 NP-DSSC 示意圖[50]。.....	16
圖 1.10 一維 TiO ₂ 奈米結構；(A) WIRE[51]、(B) TUBE[50]、(C) ROD[56]與(D) FIBER[56]。.....	17
圖 1.11 陽極處理 TNT 之 SEM 顯微結構：(A) 1M H ₂ SO ₄ / 0.15 WT.% HF 水溶液[68]；(B) 0.5 WT.% NH ₄ F/ GLYCEROL 電解液[69]。.....	18
圖 1.12 背照式 NT-DSSC 元件示意圖[70]。.....	19
圖 1.13 陽極處理法製備 TNT 陣列之電化學過程競爭反應示意圖。.....	20
圖 1.14 DSSC 中電子在傳遞過程中重要的參數與路徑示意圖[75]。.....	22
圖 1.15 波長 514nm 探測雷射照射到電池後電池電流的提升情形。.....	24
圖 1.16 以脈衝雷射微擾所得到的瞬帶電流變化圖，虛線是以擴散方程是擬合的結果，所得的擴散係數分 別是(A)10、(B)3.2、(C)4.0×10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹ 。 [84].....	25

圖 1.17 使用輸出電壓可調式雷射所得到的(A)瞬態光電流變化圖，(B) 瞬態光電壓變化圖。.....	26
圖 1.18 奈米結構二氧化鈦電極行為的電子能量示意圖[91]。.....	27
圖 1.19 化學電容實驗與擬合結果[91]。.....	29
圖 1.20 不同奈米粒與奈米線比例的 DSSC 短路電流及效率與薄膜厚度的關係圖。.....	30
圖 1.21 不同奈米粒與奈米線比例的 DSSC 擴散係數與薄膜厚度的關係圖。.....	30
圖 1.22 ATO-DSSC 短路電流及效率與薄膜厚度的關係圖。.....	31
 第二章	
圖 2.1 陽極處理製備 ATO 的實驗裝置示意圖。.....	35
圖 2.2 陽極處理定電壓法之電壓參數控制示意圖。.....	35
圖 2.3 陽極處理混合法之電壓與電流密度參數控制示意圖。.....	36
圖 2.4 以定電壓法進行陽極處理之陽極處理時間與 ATO 厚度的關係圖。.....	36
圖 2.5 二氧化鈦奈米管燒結升溫條件.....	37
圖 2.6 瞬態光電流與光電壓測量光路圖(一).....	41
圖 2.7 瞬態光電流與光電壓測量光路圖(二).....	42
圖 2.8 瞬態光電流與光電壓對時間的關係圖。(A)與(B)分別為使用脈衝雷射得到的瞬態光電流與光電壓對時間的關係圖，(C)與(D)分別為使用連續波雷射得到的瞬態光電流與光電壓對時間的關係圖。.....	43
 第三章	
圖 3.1 不同次奈米管製程的奈米管的實際厚度圖。.....	46
圖 3.2 以 0.1M NaOH _(Aq) 脫附不同次奈米管製程的 ATO 的吸收光譜圖。.....	47
圖 3.3 不同次奈米管製程的 DSSC 的 I-V 特性曲線圖。.....	47
圖 3.4 不同次奈米管製程的 DSSC 在不同波長下的 IPCE 圖。.....	48
圖 3.5 不同次奈米管製程的 DSSC 在 532 nm 下的電子流量與光通量的關係圖。.....	49
圖 3.6 不同次奈米管製程的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。.....	50
圖 3.7 不同次奈米管製程的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與光通量關係圖。.....	50
圖 3.8 不同次奈米管製程的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的電子生命期與開路電壓關係圖。....	51

圖 3.9 不同染料吸附量的奈米管的實際厚度圖。	52
圖 3.10 以 0.1M NaOH _(AQ) 脫附不同染料吸附量的 ATO 的吸收光譜圖。	52
圖 3.11 不同染料吸附量的 DSSC 的 I-V 特性曲線圖	53
圖 3.12 不同染料吸附量的 DSSC 的開路電壓、短路電流、填充率與效率對染料吸附量的關係圖	53
圖 3.13 不同染料吸附量的 DSSC 在不同波長下的光電轉換效率(IPCE)圖。	55
圖 3.14 不同染料吸附量的 DSSC 在 532 NM 下的電子流量與光通量的關係圖。	55
圖 3.15 不同染料吸附量的 DSSC 在不同強度的 532 NM 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。	56
圖 3.16 不同染料吸附量的 DSSC 在開路電路時，在不同強度的 532 NM 雷射下的電子生命期與開路電壓關係圖。	57
圖 3.17 不同電解液厚度的 DSSC 奈米管的實際厚度圖	58
圖 3.18 以 0.1M NaOH(AQ)脫附不同電解液厚度的 DSSC 的奈米管的吸收光譜圖。	58
圖 3.19 不同電解液厚度的 DSSC 的 I-V 特性曲線圖	59
圖 3.20 不同電解液厚度的 DSSC 的開路電壓、短路電流、填充率與效率對電解液厚度的關係圖	60
圖 3.21 模擬不同厚度電解液對光的吸收情形。	61
圖 3.22 不同電解液厚度的 DSSC 在不同波長下的光電轉換效率(IPCE)圖	62
圖 3.23 不同電解液厚度的 DSSC 在 532 NM 下的電子流量與光通量的關係圖。	63
圖 3.24 不同電解液厚度的 DSSC 在不同強度的 532 NM 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。	63
圖 3.25 不同電解液厚度的 DSSC 電容與開路電壓的關係圖。	64
圖 3.26 不同電解液厚度的 DSSC 在不同強度的 532 NM 雷射下的電子生命期與開路電壓關係圖。	65
圖 3.27 不同電解液厚度的 DSSC 電子生命期與電容的關係圖。	66
圖 3.28 不同奈米管管長的 DSSC 奈米管的實際厚度圖。	67
圖 3.29 以 0.1M NaOH(AQ)脫附不同厚度的 ATO 的吸收光譜圖。	67
圖 3.30 不同 ATO 厚度的 DSSC 的 I-V 特性曲線圖	68
圖 3.31 不同 ATO 厚度的 DSSC 的染料吸附量、開路電壓、短路電流密度，填充率以及效率對奈米管長度的關係圖。	69

圖 3.32 不同 ATO 厚度的 DSSC 在 532 nm 下的電子流量與光通量的關係圖。	70
圖 3.33 不同 ATO 厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖	70
圖 3.34 不同 ATO 厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流的相關參數 與 ATO 厚度的關係圖。	71
圖 3.35 不同 ATO 厚度的 DSSC 電容與開路電壓的關係圖。	72
圖 3.36 借用阿瑞尼斯公式表示電子從表面態釋放到導帶而傳到外電路的示意圖。	72
圖 3.37 不同 ATO 厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與開路電壓關係圖。	74
圖 3.38 不同 ATO 厚度的 DSSC 去局限能量障礙 V_A 與 ATO 厚度係圖。	74
圖 3.39 不同 ATO 厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下電荷收集效率與光通量的關係圖。	75
圖 3.40 電子在長管與短管奈米管上傳遞的示意圖。	76



第一章 緒論

1.1. 文獻回顧

1.1.1. 太陽能電池的發展

自18世紀工業革命以來，人類對能源的需求日益增加。目前，能源的消耗主要來自化石燃料，由此引發的能源危機和環境污染成為極待解決的嚴重的問題。20世紀70年代的石油危機使這一矛盾更加突出。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，因此將可預期未來全球能源供需失調的困境。有鑑於此，各種可在生能源包括生質能源、生物能、風能、水能、核能、以及太陽能成為解決全球性的能源危機和環境問題的幾個重要途徑。這其中，太陽能作為一種可再生能源，具有其他能源所不可比擬的優點；與化石燃料相比，太陽能取之不盡，用之不竭；與核能相比，太陽能更為安全，其應用不會對環境造成任何汙染；與水能、風能相比，太陽能利用的成本比較低，而且不受地理條件的限制。

太陽每年向地球輻射的能量大約為 5.4×10^{24} J[1]。全世界每年需要的最終能源相當於 8×10^9 噸的煤，也就是 1.09×10^{50} J地能量(1噸的煤大約可產生 2.93×10^{10} J的能量)[2]。如果地球上一小部分的太陽能被利用的話，許多能原問題都可以迎刃而解。因此利用太陽能的研究和應用受到世界各國政府的重視。目前太陽能的轉換主要有四種形式:太陽能轉換成熱能、太陽能轉換成熱電能、光電太陽能轉換與化學太陽能轉換。其中光電太陽能轉換是將太陽能直接轉成電能，其為世紀各國最重視的研究課題之一。

光伏效應可追溯到166年前。1839年，Becquerel等人將可個電極放在電解液裡，光照其中其中的一個電極，能夠檢測到光電壓的產生[3]。在此相當長的時間裡，光伏效應僅僅是一種現象而已，沒有實用化器件的產生。五十年代以來，以矽為代表的半導體材料得到迅速的發展。1954年，轉換效率為6%的p-n型太陽能電池在貝爾實驗室誕生，這是一個實用化的光電轉換器件。從此，半導體矽太陽能電池得到蓬勃的發展，並且廣泛

應用於衛星、航空、軍事以及偏遠地需的通訊和電力供應。由於這種光電轉換系統非常穩定，開始人們很少關心他的生產成本。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，由於太陽能發電的設備成本偏高，使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(多)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。

目前許多研究機構發展了各類太陽能電池的轉換效率約介於 10-30%，其發展過程及分類概述如下：

(1) 第一代晶圓(wafer)太陽能電池：

1954年貝爾實驗室[4]開發第一顆太陽電池，此第一代電池一般以摻雜少量之三價雜質原子的 p型半導體(如硼(B))當作基板，再利用高溫熱擴散將濃度略高於 B的五價磷原子(P)摻入p型基板內，此五價之雜質原子因其中四個價電子分別與鄰近的四個 Si原子形成共價鍵，而多出一個自由電子並取代 Si原子的位置，因此形成一 p-n介面。當太陽光照射到 Si內部的 p-n介面後，光子在 Si內將生電子-電洞對，其中一部分的電子-電洞對由 p-n接合內部電場的作用而分離而產生電位差，再由外部迴路產生電流通過。晶圓型太陽電池依基材不同可區分為：單晶矽太陽能電池、多晶矽太陽能電池及三五族(砷化鎵，GaAs)太陽能電池。

A. 單晶矽(single crystal silicon)太陽能電池(15-24%)

單晶矽太陽能電池因具有較高的轉換效率，是目前太陽能電池市場之主要佔有者，目前單晶矽太陽能電池的最高光電轉換效率為 24.4%，由 UNSW (University of New South Wales)於 1998年製作[5]。雖然單晶矽太陽能電池的操作穩定性極佳，但單晶矽晶圓材料之昂貴，使得太陽能電池的製作成本增加。

B. 多晶矽(polycrystalline silicon)太陽能電池(10-20%)

多晶矽太陽能電池的光電轉換效率相對於單晶矽電池雖相對較低，但因製作步驟簡單，成本較低，因此許多低功率需求的電力系統皆選用此電池。2004年由

法蘭克博士(Frank Dimroth)領軍的太陽能電池團隊(FhG-ISE)製作的多晶矽太陽能電池[6]，其光電轉換效率已可達 20.3 %。

C. III-V族太陽能電池(19-40 %)

III-V族元素如砷化鎵(GaAs)及磷化銦(InP)，高效率聚光型多接面太陽能電池為利用透鏡與反射鏡將陽光聚焦於太陽能電池晶片上，並採用三層半導體材料：鎵銦磷化合物、鎵銦砷化合物和鍺；各層材料被調適為各捕捉太陽光譜中一部分，其聚光系統可將陽光強度增至 240倍。1995年 GaAs太陽能電池的轉換效率可達 32 %，而 2005年美國再生能源實驗室(NREL)團隊與美國波音光譜實驗室(Spectrolab)聯合研發成功首個超越 40 % 效率障礙的太陽能電池[7]。砷化鎵電池雖擁有如此出眾的表現，但材料及製造成本非常昂貴，因此應用途徑較為特殊，如人造衛星之發電系統及軍事用途。

(2) 第二代薄膜(thin-film)太陽能電池：

薄膜太陽能電池顧名思義是以薄膜型為主要基材的電池，其材料製作為薄膜成形的的方法。薄膜電池技術開發較晚，轉換效率較單晶矽太陽能電池低，由於使用材料的節省、製造成本降低、製成簡單、重量輕穎，所以用途寬廣，廣受各研究單位歡迎。薄膜太陽能電池依所用材料種類及其結晶可分為非晶矽、多晶矽、微晶矽、碲化鎘、銅銦鎵硒等。

A. 非晶矽(amorphous silicon, a-Si)薄膜太陽能電池(8-13%)

非晶矽太陽能電池之基本結構主要是由 p-i-n或 n-i-p的三層式結構所構成，其中 p與 n代表高濃度 p型及 n型半導體薄膜層。其功能在於產生內建高電場，而 i薄膜層為不含雜質的本質性半導體薄膜層，用於產生電子-電洞對，此電子-電洞對並可因其高電場而快速的被分離。非晶矽薄膜一般成長於塑膠或玻璃基板上，其光學吸收係數高，因此元件厚度可控制到很薄。但此晶態因有史坦柏-勞斯基效應(Stebler-Wronski Effect)，照光時的熱會使部分未飽和狀態的矽晶格毀損而有漏電流的產生，進而影響光電轉換效率，故其穩定度有待改善。

目前穩定狀況下之非晶矽薄膜太陽能電池為 2003年 U. Neuchatel團隊所研發，其研究結果為 9.5 % [8]。

B. 碲化鎘(CdTe)薄膜太陽能電池(10-15 %)

II-VI族太陽能電池製程技術中主要以硫化鎘(CdS)及 CdTe薄膜技術為主，在 n型的 CdS以及 p型的 CdTe接面處之活性層會發生載子產生及收集作用，因而產生光電流。美國第一太陽能 (FSLR)發展之 CdTe薄膜太陽能電池，目前轉換效率約 9-10 %，最高可達 16 % [9]，是此類電池中最早實現量產和低成本的成功。目前 CdTe薄膜太陽能電池在實驗室的成果可達 16.5 %，由美國 NREL完成[10]。但畢竟 Te元素在地球上相當貧乏，且 CdTe太陽能電池材料佔總成本 53 %的高成本，CdTe如果在太陽能電池方面發展太快速，將會面臨材料短缺或 Cd元素毒性的疑慮，這些問題都會成為未來發展的限制因素。

C. 銅銦硒(CuInSe₂)/銅銦鎳硒化物(CuInGaSe₂)薄膜太陽能電池(10-20 %)

Wagner博士首先使用銅銦硒(CIS)單晶材料，並於其表面沉積 n型 CdS而製作出單晶型 CIS化合物的太陽能電池，其元件之光電轉換效率為 12.0 % [11]。p型的 CIGS與 n型的 CdS緩衝層/窗層為此型電池主要產生電能的部分，元件在不照光的情況下，由於空間中濃度分佈不均，電子會從 CdS緩衝層擴散至CIGS吸收層，導致部分 n型緩衝層帶正電，另一部分 p型吸收層帶負電，而在介面處形成空乏區及內建電位。目前美國 NREL所發展的「三階段製程(three-stage process)」技術多晶 CIGS太陽能電池的光電轉換效率已可達 19.5 % [12]。

(3) 第三代有機(organic)太陽能電池：

由於第一代與第二代太陽能電池製程必需在無塵室與真空設備的操作下完成，所以設備成本投資大，因此使得第三代太陽能電池的低成本製程被業界看好。第三代太陽能電池因其製程簡單、設備成本低廉、容易製成大面積化與可撓曲電池等優點，所以在近幾年來發展快速。但其光電轉換效率目前處於瓶頸，因此在元件的改善方面也是本研究的主要方向。

A. 有機半導體太陽能電池(3-6%)

又稱有機薄膜太陽能電池，其利用有機分子層吸收光後激發放出電子並傳遞至寬能隙的無機奈米層而產生電壓。電荷分離發生在中間的混合層，並透過電子施體及受體的有機半導體層傳遞至對電極。南韓光州科學技術學院 (GIST)的研究人員在 2009年 4月 26日的學術雜誌《Nature Photonics》[13]上宣佈，已將有機薄膜太陽能電池的單元轉換效率提高到了 6.1%。其具體測量值如下：轉換效率為 6.1%、開路電壓 (Voc)為 0.88 V、短路電流密度 (J_{sc})為 10.6 mA cm^{-2} 、填充因子(FF)為 0.66。以上是在 AM (air mass)為 1.5 G，光線入射強度為 100 mW cm^{-2} 的條件下測量的結果。

B. 染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) (7-11%)

DSSC主要利用有機光敏染料吸收光能後，電子從染料的基態躍升至激發態，經由作為電子傳輸層的工作電極傳至基材及外電路到達對電極，此時失去電子的染料將可被電解質中的氧化反應還原至基態，而傳到對電極的電子則將氧化態的電解質還原，如此形成 DSSC的電子傳輸迴路。經過十餘年的發展，目前染料敏化太陽能電池的最高轉換效率已達 11% [14]。

綜合以上所述，DSSC因具有製程設備及成本低廉、製作簡便、可透光、可製成可撓曲電池，以及可藉由吸附不同染料得到色彩繽紛的元件等優點。

1.1.2. 染料敏化太陽能電池的原理

染料敏化太陽能電池早期的工作發現：由一個低功函金屬、一個有機層和一個高功函金屬(或導電玻璃)組成夾心式電池，便會觀察到光伏效應。電池器件通常的結構為：玻璃/ITO(三氧化銦)/染料/金屬電極。太陽光首先穿過透明電極(導電玻璃)照射到有機薄膜上；有機薄膜吸收光之後，產生許多電子/電洞對(即正負電荷分離)，正電荷向負極移動，負電荷向正極移動，這種已經分離的電荷統稱電荷載流子，電荷載流子到達電極提供外電路時，表現為電流。

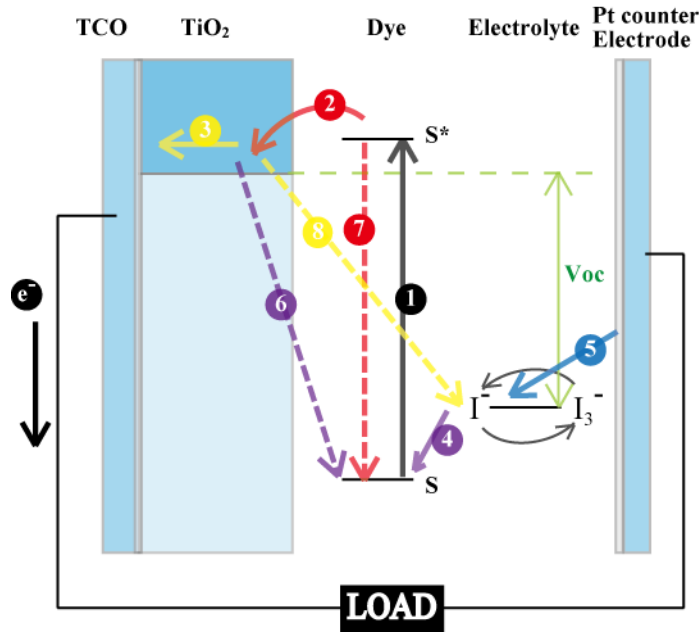


圖 1.1 染料敏化太陽能電池工作原理示意圖。[15]

目前染料敏化太陽能電池的幾本結構包含：提供電子的光敏染料(photosensitizer)、由透明導電氧化物(transparent conducting oxide, TCO)與多孔性二氧化鈦奈米薄膜組成用來提供傳遞電子的工作電極(working electrode)、轉移電洞的電解質(electrolyte)和鉑對電極(Pt counter electrode)。染料敏化太陽能電池的基本結構與電子在各個介面的傳遞途徑如圖 1.1 所示，圖中①~⑤(以實線表示)為 DSSC 的工作機制，⑥~⑧(以虛線表示)為損耗機制，箭頭表示電子傳遞方向。

電子在 DSSC 中的傳遞過程與工作機制反應時間[16, 17]如下：

①光激反應(Photoexcitation)：



染料分子吸附在多孔性無機半導體薄膜(二氧化鈦)上，當染料分子吸收光能後，在小於 10^{-15} 秒的時間內被激發成電子-電洞對，電子從基態躍遷到激發態。

②電子注入(Electron injection)：



染料上位於激發態的電子迅速注入二氧化鈦的導帶(conduction band, CB)，使染料形成

正離子。電子注入的速度取決於染料與多孔性半導體薄膜能階的匹配、鍵結強度或聚集程度，此過程發生的時間一般約為 $10^{-15} \sim 10^{-12}$ 秒。

③ 電子擴散(Electron diffusion)：

電子注入二氧化鈦導帶後，以擴散的方式將電子傳遞到透明導電玻璃上，再經由外電路將電子傳回到 DSSC 的對電極。早期研究發現使用二氧化鈦奈米粒做為陽極的 DSSC，在電荷收集的過程需要耗時 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 秒才能完成，可能原因是奈米粒的排列方式散亂無序，使得電子可能擴散向任何方向。因此，為了改善電子擴散速度，在半導體層加入了如奈米棒(nanorod)、奈米線(nanowire)或奈米管(nanotube)等一維結構，提供電子明確的傳遞方向。

④ 染料再生(Dye regeneration)：



當染料於 1 形成電子-電洞對時，一方面電子注入半導體的導帶，另一方面電動則從染料分子轉移至電解質中，使電解液產生氧化反應



而使氧化態的染料正離子被還原至基態。



此染料再生反應的反應時間約為 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 秒。

⑤ 電解質再生(Redox couple regeneration)：



電子經由外電路回到對電極表面，並與擴散到電解質-電極介面的氧化鈦電解質 I_3^- 進行還原反應，完成 DSSC 的循環。由於 I_3^- 在導電玻璃上的還原能力較差，而在此介面會造成太大的過電位[18]。為了減少電子在此介面的損失，所以在導電玻璃上多增加一層鉑的觸媒層，加速 I_3^- 的還原反應。陰極上電子藉由鉑的催化將 I_3^- 還原成 I^- 耗時約 12 ns。

DSSC 除了上述五項工作機制提供電子順利形成循環的傳遞路徑之外，還有數個會

使電子產生損耗而影響整體效率的傳遞路徑：

⑥ 電子-電動再結合(non-radiative relaxation)：



染料分子激發態的電子藉由釋放光或熱的過程回到基態，而使電子無法順利注入半導體導帶，因而早成損失，此過程約耗時 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 秒

⑦ 電荷重組(charge recombination)：



注入半導體導帶的電子與染料正離子再結合而造成電子損失，此步驟所需時間約為 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 秒。

⑧ 電子攔截(interception)：



注入半導體導帶的電子被電解質中的氧化鈦攔截而造成電子無法傳至外電路，此步驟所需時間約為 10^{-3} 秒。

染料敏化太陽能電池的材料設計上必須要能對工作機制①~⑤作最佳化的改善與選擇，另外也必須要降低損耗機制⑥~⑧的影響，以提升 DSSC 的光電轉換效率。我們可以發現②和⑦與④和⑥分別是一對競爭機制，從上述個機制的反應時間看來，損耗機制的反應時間遠長於工作機制的反應時間，因此對 DSSC 的影響很小。但是③和⑧這對競爭機制的反應時間差異就沒有其他競爭機制對明顯，因此若電子在半導體導帶內的擴散時間太長，電子就有很高的機會被電解質攔截而進行還原反應，形成反向電流，此稱為暗電流(dark current)。因此陽極材料的設計必須要能使電子的擴散速率越快越好，也就是材料的擴散係數要儘可能提高。

1.1.3. 染料敏化太陽能電池的材料

染料敏化太陽能電池的基本結構如 1.1.2 所述，主要包含四個部分：光敏染料、對電極、電解質和半導體層。

1.1.3.1. 光敏染料

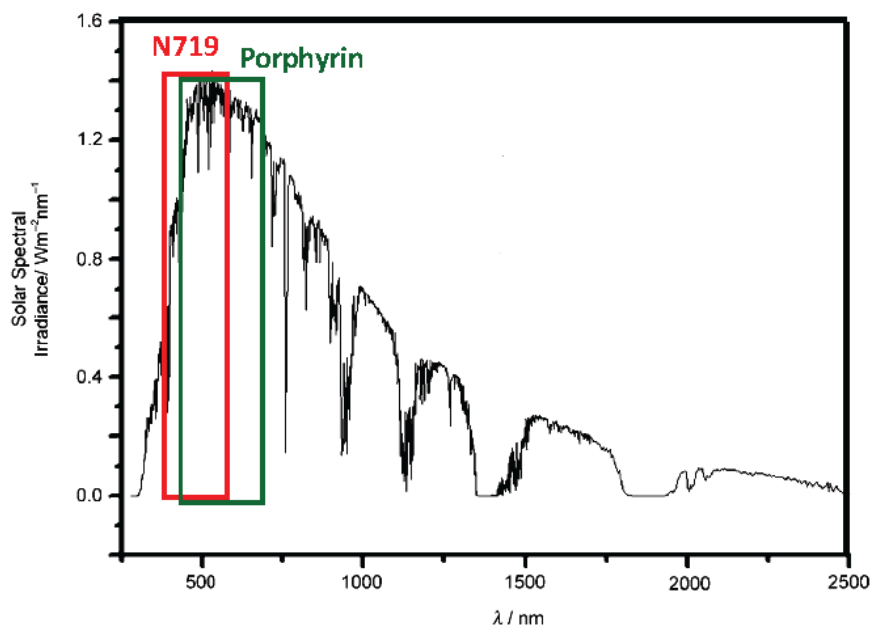


圖 1.2 AM-1.5G 照射下的太陽光譜圖[19]。

染料敏化太陽能電池，顧名思義，即若 DSSC 想要產生電流，則染料的激發態電子必須能夠順利的傳到半導體層。因此，染料激發態的能階必須要非常靠近且高於半導體導帶的邊緣，才能夠有效的傳導電子。既然染料在 DSSC 中的角色是吸收太陽光後丟出電子，因此染料的吸光範圍越寬則可以越有效率利用太陽光。但從太陽光譜如圖 1.2 可發現，太陽提供能量的波長從 300 nm~2500 nm，而常見的染料的吸光波長都只有在可見光，少數染料可以吸收近紅外光，同時強吸收的波長範圍窄。如此一來，往長波長方向的光區就很少被利用到。

光敏染料的吸收光譜，會明顯的影響 DSSC 的效能，尤其對 DSSC 電流密度有決定性的影響，因此染料的設計上大至有幾項指標：

吸收係數(absorption coefficient, ϵ)：

此為染料在特定波長下對光子的吸收能力。目前常使用的染料的吸光區間(400 nm~900 nm)的太陽光能量，就占太陽光譜總能量的 1/3~1/2，因此若能提高此區間內的吸光能力，則有助於提升 DSSC 的效率。

吸收光譜(absorption spectrum)：

或稱吸收帶；不同染料對於不同波長的光有不同的吸收能力，若染料的吸收帶寬度能延伸到近紅外光區，則可以增加對太陽光的利用，因此陸續有各種不同顏色的光敏染料的發展，如有機染料。但染料的吸收帶越靠近紅外光區，能隙(band gap)就越小，因此也就越須注意到染料基態與激發態的能階位置，這是因為染料激發態的電子要能傳入半導體層，因此激發態的能階必須高於半導體的導帶能階，同時電子會從電解質中將電子傳回到染料基態，因此染料基態的能階必須低於電解質的能階。因此，若保持使用相同的半導體層以及電解質，則染料的能隙的縮小就有一定的極限，超過了極限，電子就無法流動，這樣的染料對染料敏化太陽能電池就沒有意義。

光電轉換效率光譜：

針對不同波長下染料對於入射光子—光電流的轉換效率(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, IPCE)，此量測式觀察染料特性的一項重要指標，因為即使染料在某個波段對光有吸收能力，但卻無法傳出電子的話，對染料敏化太陽能電池就沒有意義。

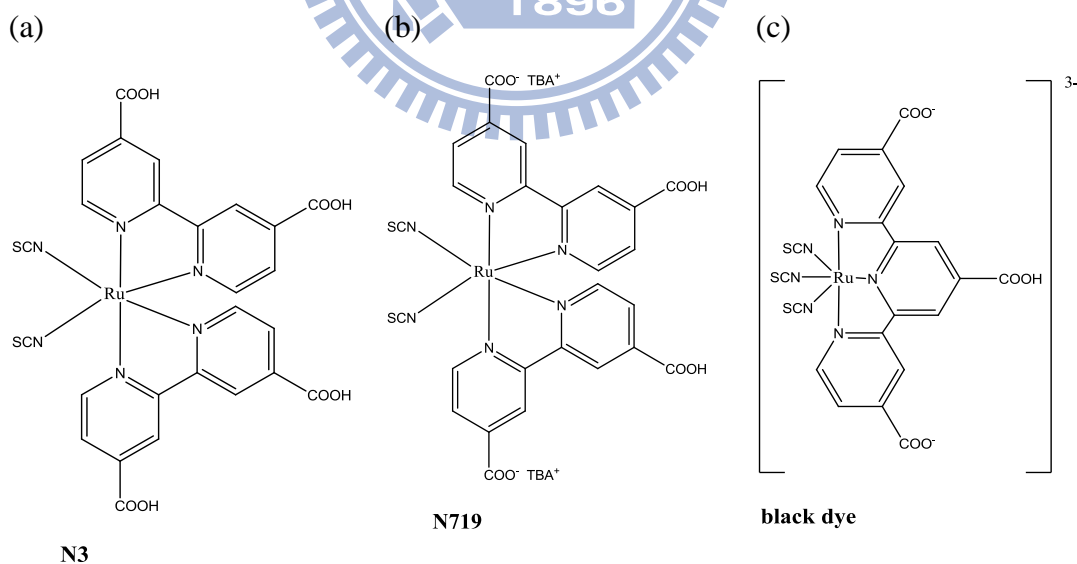


圖 1.3 以 Ru 金屬為中心的撮合物染料結構，(a)為 N3，(b)為 N719，(c)為 black dye。TBA= *tert*-butylammonium。[20]

在目前的研究中，效率大於10%的染料敏化太陽能電池所使用的染料多是以鈦金屬錯合物(ruthenium polypyridyl complexes)為主[21-23]，並吸附於具結晶性、多孔性的高比表面積的二氧化鈦光做電極。最著名的Ru-polypyridyl 染料分子為N3、N719與black dye，其化學結構如圖1.3所示。從Robertson [20]及Argazzi [24]的相關研究顯示，這些Ru-polypyridyl 染料與半導體層間具有很強的鍵結，並且由理論計算證明其電荷重組機會最小。因此近年來這些Ru-polypyridyl 染料被廣泛的使用及討論。



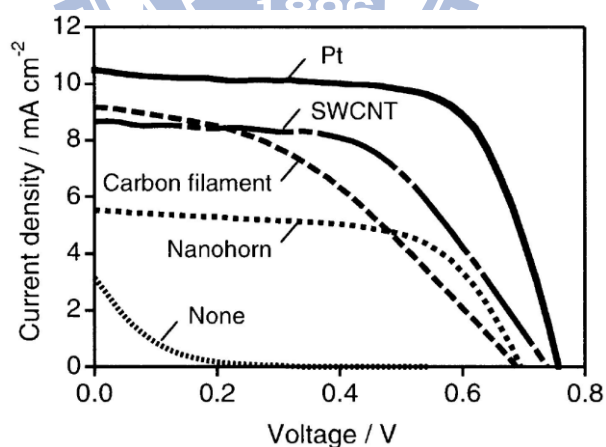
圖 1.4 應用於染料敏化太陽能電池的有機染料結構：(a) indoline ($\eta=9\%$)[25]、(b) porphyrin (7.1 %)[26]、(c) phthalocyanine (3.5 %)[27]、(d) squaraine (4.5 %)[28]、(e) coumarin (6.5 %)[29]與(f) hemicyanine (5.2 %)[30]。

然而，Ru-polypyridyl的吸收係數並不高($\epsilon_{\max}\sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)[31]，因此需要提升染料

的吸附量，以增加對光的吸收量，例如提高半導體層的總表面積，或是加入散色層以提高對光的使用率並擴展DSSC的IPCE光譜。但這些改善的效果遠遠不及直接提升染料的吸收係數或是加寬染料的吸收光譜，同時因為Ru為貴重金屬，在成本的考量下不利於染料敏化太陽能電池的發展。因此科學家式圖調整硫氰化物(-SCN)配位基[32]、改變聯吡啶配位基[23]、將Ru-polypyridyl 中心金屬替換為銻金屬[31]等改善，期望將其吸收範圍往長波長延伸。另外，學者們亦積極尋找高效能且具有高吸收係數與吸收帶的替代染料，如indoline、coumarin、porphyrin 及phthalocyanine 系統等(圖1.4)。

1.1.3.2. 對電極

在染了敏化太陽能電池的工作原理中，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^- 完成；最後 I_3^- 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_3^- 離子游離至ITO或FTO進行還原的過程，是非常緩慢的[33, 34]。為了減少此反應中的過電位，因此必須在對電極表面塗佈具有催化作用的材料。



Catalyst	$\eta/\%$
SWCNT	3.5
Carbon filament	2.5
Nanohorn	2.4
Pt	5.4
None	0.1

圖 1.5 各種製作對電極觸媒層材料的比較[35]。

近年來對於 DSSC 對電極的研究，Pt 材料為最常用的催化材料[34, 36-38]。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 等人[33]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。為了減少對電極的製造費用，Suzuki 等人[35]將奈米碳管取代昂貴的 Pt 應用於對電極上；Saito 等[39]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。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，如本論文所使用的奈米管 DSSC。Suzuki 等人[35]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 1.5 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。

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提升光電轉換效率。綜合以上對電極的介紹，本論文中的 DSSC 元件量測，將使用 TCP 方法製備 Pt 觸媒層/ITO 作為元件的對電極。

1.1.3.3. 電解質

電解液中氧化還原對的主要作用有：將氧化態的染料還原，完成染料再生；另一方面， I_3^- 接受由對電極傳回的電子後被還原，完成電化學迴路。對於高效率 DSSC 而言，氧化還原對的作用過程必須符合以下限制：(1) 它必須在染料抓取陽極上的電子而再結合之前將染料正離子還原；(2) 不允許從光陽極上攔截電子而還原。因此，設計電解質

需考慮兩個條件：快速的染料再生動作與緩慢的攔截作用。目前文獻上報導轉換效率在 4 % 以上的 DSSC，皆使用 I^- / I_3^- 氧化還原對做為電解質。而 I^- / I_3^- 在元件中具有高效率的染料再生能力，以及對於 TiO_2 上電子的緩慢攔截作用[40]。另外，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 10^{-3} 秒)遠慢於電子注入半導體層的速度(10^{-15} - 10^{-12} 秒)，因此對元件效率的影響較小。

電解液中氧化還原對的能斯特電位(Nernstian potential)與 TiO_2 半導體層的費米能階(Fermi level, E_F)之間的電位差，可定義為元件所能產生的最大電壓值 (開路電壓， V_{oc})[41]，如圖 1.6 所示。以最高效率 $TiO_2 / Dye / (I^- / I_3^-)$ 之 DSSC 為例，其 V_{oc} 最佳化值為 0.8 V [22]。Hupp 研究團隊[42]指出， E_F 尚有 200 mV 的上修空間， I^- / I_3^- 的氧化還原電位亦有約 550 mV 的下修空間。因此，要提升開路電壓，可將 E_F 往負電位方向修正，或是將氧化還原對的氧化還原電位往正電位方向修正。

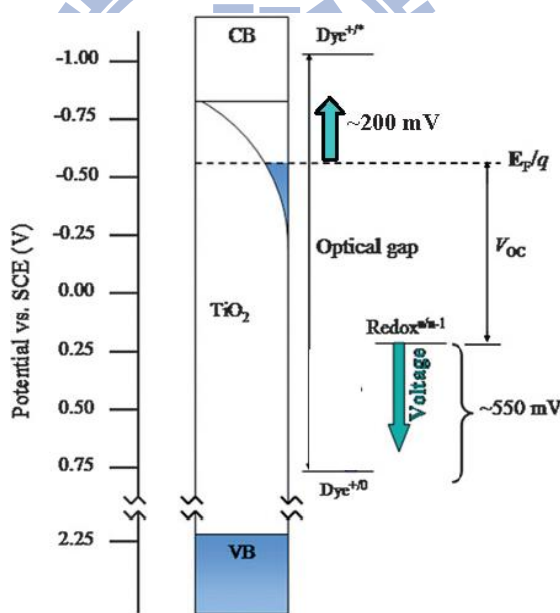


圖 1.6 開路電壓的修正策略[42]。

此外，在 I^- / I_3^- 電解液的改良上，Grätzel 團隊[43]在 2003 年發表的結果中，以含氟的聚合物 PVDF-HFP (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))與 I^- / I_3^- 電解液混合後，加熱使電解液中的溶劑揮發， I^- / I_3^- 與聚合物結合而形成膠態的 I^- / I_3^- 電解質。其大幅改善了液態電解質在化學及熱穩定性的缺點，延長元件的使用壽命，其元件效率可

達 ~6 %；同年，Grätzel [44] 又將鈷錯合物之氧化還原對($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$)應用於 DSSC 中，其光電轉換效率在較低強度的光照下可達 8 %。另外，高穩定性之固態 DSSC 元件在後續研究中，利用有機電洞傳導媒介 2,2'-7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine) 9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD) 作為固態電解質，其結構如圖 1.7 所示。MeOTAD 搭配有機染料 indoline，可以成功地將電解質的電位往正的方向修正至比 I^-/I_3^- 高出 450 mV [45]。

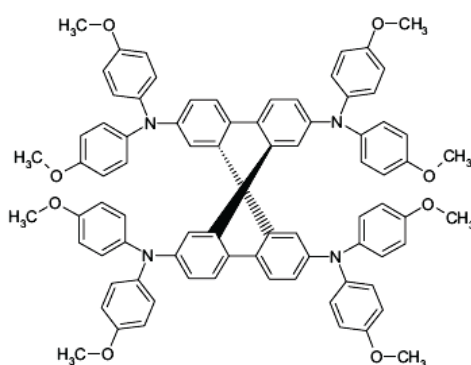


圖 1.7 MeOTAD 結構圖[45]。

欲發展高速電荷轉移的 DSSC 元件，應考慮更多各種不同的氧化還原對或添加劑。至今成功改良的電解液研究中，皆降低了電解質的氧化還原能力。電解質於未來進一步的發展，則以高穩定性的固態電洞傳輸層最引人注目[43]。

1.1.3.4. 半導體層

染料敏化太陽能電池陽極的半導體層，主要的功能為接收染料激發態電子、將電子傳至外部電路。為了使這個電子的傳遞過程更為順利，必須考慮到半導體的導帶能階與光敏染料的激發態能階之間的搭配。另外，為了減少電子於半導體層中發生電荷重組的機會，此材料應具有較寬的能隙。由於二氧化鈦(TiO_2)具有較寬能隙(3.2 eV)，且可與 Ru-polypyridyl 染料的能階匹配，因此被廣泛地使用作為染料敏化太陽能電池的陽極材料。各種陽極半導體能階如圖 1.8 所示，圖中氧化鋅 (ZnO) 與 TiO_2 相同具有寬能帶；雖然 ZnO 也可作為陽極材料，但其化學穩定性較差(例如：不耐酸性溶液)，因此，大部分的陽極材料還是以 TiO_2 為主。

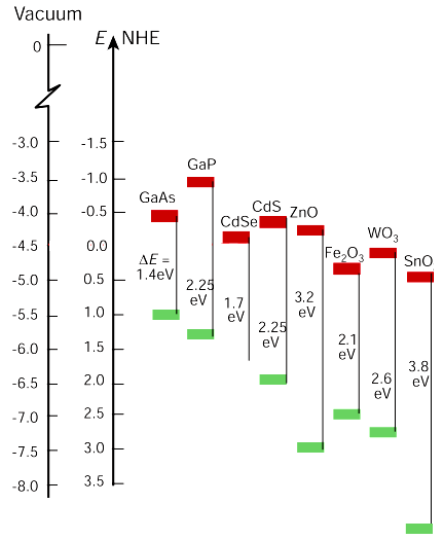


圖 1.8 DSSC 陽極半導體材料之能階圖[46]。

TiO₂ 材料的形貌上，最早是以奈米粒 (nanoparticles, NPs) 薄膜作為電子傳輸層[36]。二氧化鈦奈米粒為最早發展也是至今研究最為廣泛的 TiO₂ 型態，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。目前以 二氧化鈦奈米粒為主要陽極材料的染料敏化太陽能電池發展至今，DSSC 的光電轉換效率(η)最高已達 11 % [21, 22, 47-49]。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，使得其元件之效率至今始終無法進一步的突破。

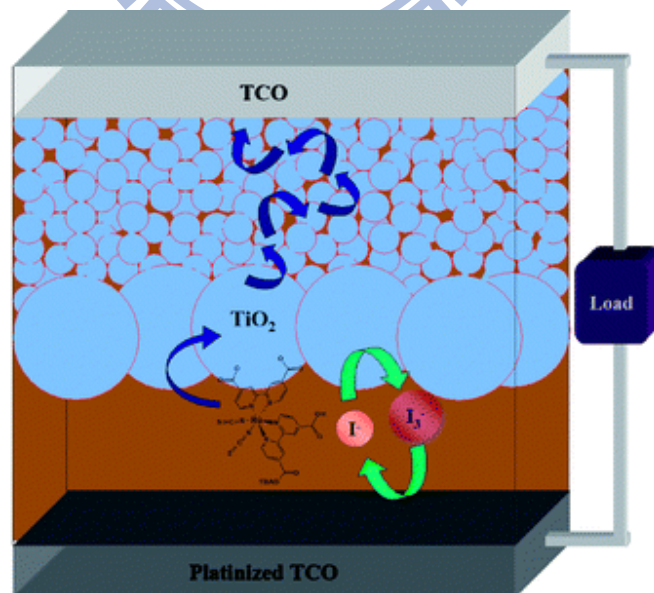


圖 1.9 典型 NP-DSSC 示意圖[50]。

科學家們認為電池效率之所以無法突破，主要的原因之一在於 TiO_2 NP 為零維結構，如圖 1.9 所示，電子在此半導體層粒子間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[42, 51-54]，一般預估此一電荷收集的步驟需要 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 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 TiO_2 奈米結構，如奈米線(wire)[51]、奈米管(tube)[50, 52-54]、奈米棒(rod)[55, 56]及奈米纖維 (fiber)[56]等結構，如圖 1.10 所示，即是提供電子一個單一方向性的傳輸路徑。

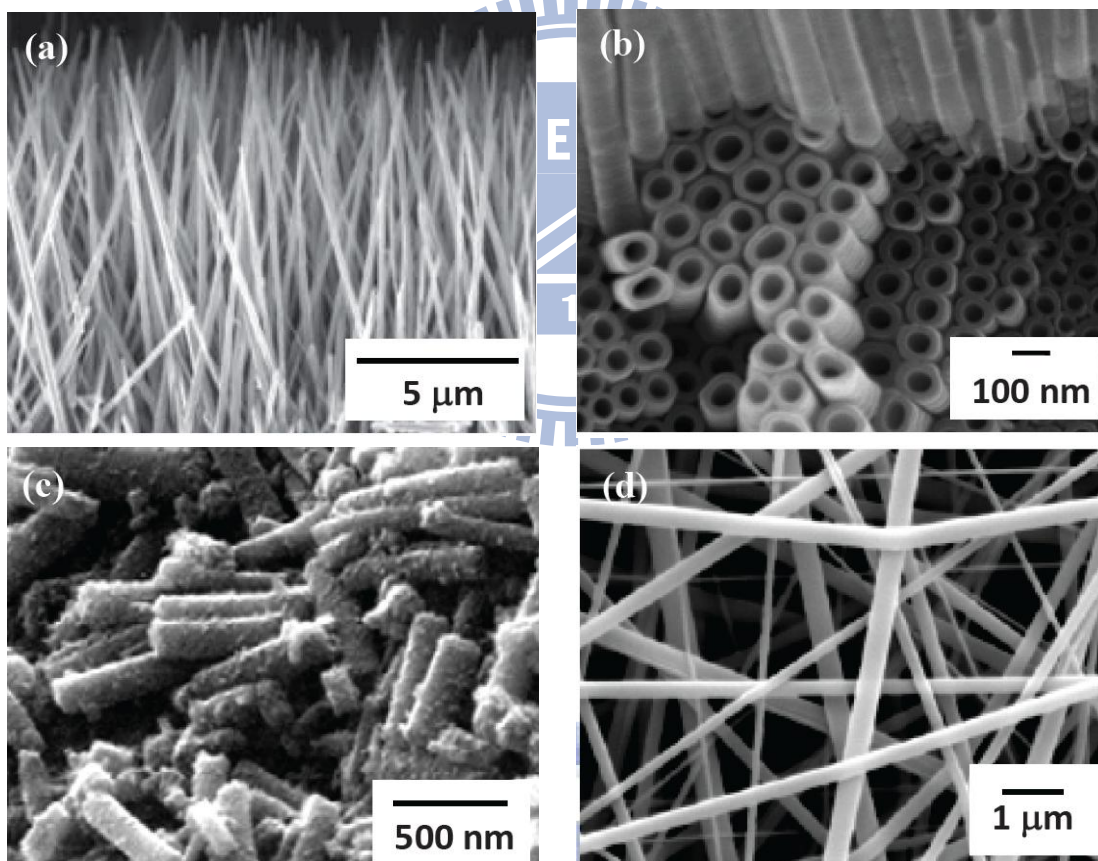


圖 1.10 一維 TiO_2 奈米結構；(a) wire[51]、(b) tube[50]、(c) rod[56]與(d) fiber[56]。

文獻上製備一維 TNT 陣列有許多方式，如最早發展的模版製造(template replica)[57]、溶膠-凝膠(sol-gel)[58]、水熱法(hydrothermal processes)[59]與陽極處理

(anodization)[53, 54, 60-65]等方法。其中以低設備成本及簡易製程的陽極處理法最普遍，所以具有極高的發展潛力[62-65]。

隨著陽極處理法技術的提昇使 TNT 薄膜的開發日趨成熟，這也促使 NT-DSSC 的研究在學界受到普遍的重視。文獻上以陽極處理法製備垂直有序的 TNT 陣列有以下數：
(1) 從 2001 年 Grimes 等人[66]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 °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；(2) Schmuki 團隊在 2003 年[67]於 1 cm² 作用面積的 Ti 片上，利用 1 M 硫酸(H₂SO₄)水溶液加入幾滴 HF 以及 20 V、24 h，得到 580 nm 的 TNT 陣列。以上所製備之 TNT 管長皆小於 1 μm，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[68]；因此(3) Schmuki 於 2005 年的 *Angew. Chem. Int. Ed.* [69]發表中，選擇了黏度較高的甘油(Glycerol)作為溶劑並加入 0.5 wt.% NH₄F、20 V 工作電壓以及 1 Vs⁻¹ 的升壓速率，可得到較長且外觀平滑的 TNT 陣列(7 μm)，如圖 1.11 所示。

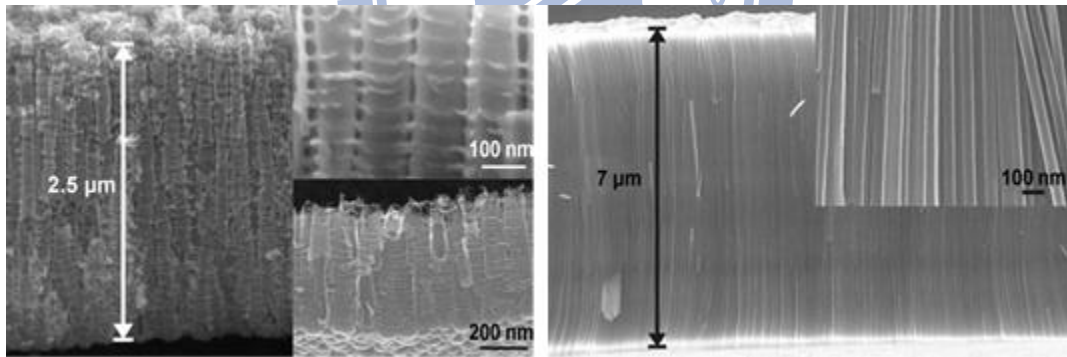


圖 1.11 陽極處理 TNT 之 SEM 顯微結構：(a) 1M H₂SO₄/ 0.15 wt.% HF 水溶液 [68]；(b) 0.5 wt.% NH₄F/ Glycerol 電解液[69]。

此外，Grimes 率先於 2006 年[70]成功將 6 μm 長之 TNT 陣列應用於 DSSC 陽極材料，其元件結構如圖 1.12 所示。其光陽極作用面積為 0.4 cm²，吸附 N719 染料後之背照式 NT-DSSC 元件效率為 4.24 %。而此 TNT 使用之陽極處理電解液使用 0.1 M 氟化鉀(KF)/ 1 M 硫酸氫鈉(NaHSO₄)/ 0.2 M 檸檬酸鈉(trisodium citrate)水溶液，以氫氧化

鈉(NaOH)將電解液調至 pH = 5，施加 25 V 電壓，成長時間為 17 h。

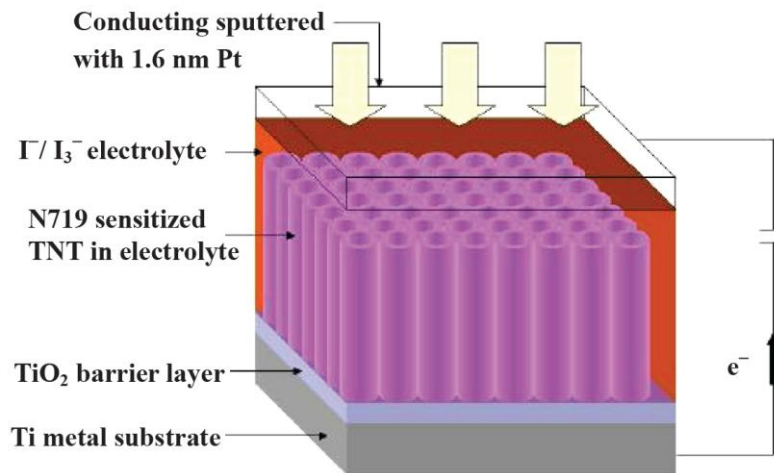


圖 1.12 背照式 NT-DSSC 元件示意圖[70]。

其他應用於 DSSC 的 TNT 陣列有：(1) Frank 的研究團隊[50]利用 0.5 wt.% NH_4F / 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 μm 管長之 TNT，其光陽極(1 cm^2)經吸附 N719 染料後之元件效率為 3 %；(2) Grimes 及其研究團隊[62]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 μm 之 TNT，經表面粗糙化 TNT 陽極(1 cm^2)吸附 N719 染料後之元件效率為 6.89 %；(3) 本實驗室[63]利用 0.5 wt.% NH_4F / EG 電解液、60 V 工作電壓，可於 3 h 得到 19 μm 之 TNT，其 0.28 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 % 的之元件效率。

我們參考已發表的文獻得知，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[60]。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 電解液的使用，最常見的以含氟離子為基底的電解液為主；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 管長不一定有正向的結果。那是因為 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 TiO₂ 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，陽極處理過程中包括 Ti 金屬/ TiO₂ (metal/ oxide, MO) 界面為電化學成長反應(electrochemical growth process)、TiO₂/ 電解液(oxide/ electrolyte, OE) 界面為化學溶解反應(chemical dissolution process)同時進行，如圖 1.13 所示。當成長反應的速度高於溶解反應，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。因此氧化膜的生成與電解液選擇、環境溫度、電壓、電流、pH 值和成長時間等因素有密切的關係。

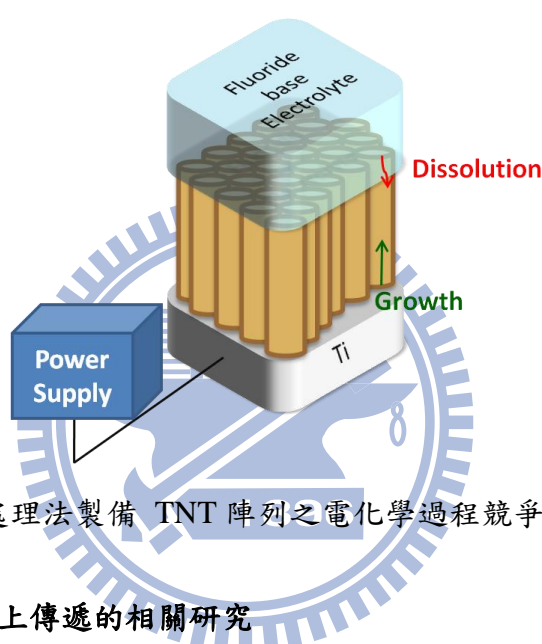


圖 1.13 陽極處理法製備 TNT 陣列之電化學過程競爭反應示意圖。

1.1.4. 電子在二氧化鈦上傳遞的相關研究

從章節 1.1.2 中我們可以發現，在電子正向傳遞的過程中，最慢的過程為電子在二氧化鈦上的擴散，因此影響電池效能的最大因素便在於電子在半導體層上的傳遞速度(傳遞時間等級是 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 秒)。此外，DSSC 陽極材料的多孔性使得材料的比表面積極大，擴散於孔洞間的電解液與陽極的接觸面積極大，使得電解液自半導體層上攔截電子的速率也影響整體電池效率。

1.1.4.1. 電子在二氧化鈦上的傳遞原理

電子傳遞過半導體層可以描述成連續性方程式(continuity equation)[71]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J}{\partial x} + G - R \quad (1.10)$$

其中 n 是光照下的電子密度， J 是半導體薄膜上的電流密度， G 是電子的產生速率，而 R 是電子的再結合速率。在均勻吸附染料的多孔性二氧化鈦薄膜上而言，產生速路可以被表示成 $G=a\eta_{inj} I_0 \exp(-ax)$ ，其中 I_0 是光通量， a 是染料敏化薄膜上波長相關的吸收係數， η_{inj} 是電子從激發態的染料注入二氧化鈦的效率。再結合速率我們假設與電子濃度成一次相關，因此表示成 $R=(n-n_0)/t_0$ ，其中 n_0 是在非照光下的電子密度， t_0 是與位置無關電子生命期。電子在半導體層上的漂移與擴散都對電流密度有所貢獻，

$$J = qn\mu_n \frac{\partial \phi}{\partial x} + qD \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1.11)$$

其中 μ_n 是電子遷移率， ϕ 是薄膜上的電場，而 D 是電子的擴散係數。因為奈米級的粒子尺寸太小以致於無法形成明顯的電場，所以電子在奈米級粒子構成的半導體層上的傳遞主要來自於電子的化學位能的梯度(擴散)，而非電場梯度(漂移)。從能量學的觀點而言，電子傳輸主要是電子的準費米能階梯度造成的[72]。如此一來。時間相關的電子傳遞方程式可以從式(1.11)帶入式(1.10)得到。在忽略了電子的漂移後，連續性方程式變成為

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t) - n_0}{\tau_0} + a\eta_{inj} I_0 \exp(-ax) \quad (1.12)$$

左邊項代表電子濃度變化與時間的關係，右邊第一項代表電子流量，第二項代表再結合速率，第三項代表從光激過程得到的電子注入的速率。式(1.12)以變數分離(separation of variables)與傅立葉轉換(Fourier transformation)分析後[72]，我們可以發現穩定態的光電流與光強度成正比，與實驗結果相同[73]，但另一方面也表現出時間常數光強無關，這與實驗結果不合[72]，因此表示式(1.12)無法充分的描述電子在半導體層的瞬態表現。此外，多孔性二氧化鈦薄膜上電子的擴散係數與在單晶二氧化鈦導帶上並不相符。根據電子的移動速率 $1\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，從愛因斯坦方程式(Einstein equation) $D_n = \mu_n k_B T / q$ 得到在室溫下的電子擴散速率級數[74]約在 $10^{-2} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ，遠大於實驗結果。

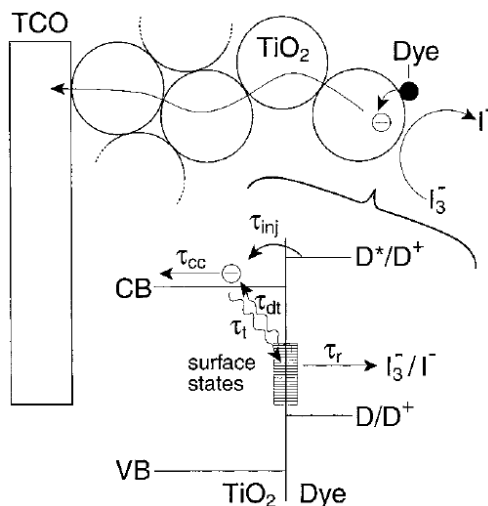


圖 1. 14 DSSC 中電子在傳遞過程中重要的參數與路徑示意圖[75]。

我們已知在非晶相(amorphous)與無序(disordered)導體中，電子被局限(trap)置局限態會導致傳遞速路的降低[76, 77]。這些材料具有高密度局限態的特徵，導致電子傳遞主要受局限態的性質主導。局限態分布在很寬的能量範圍，因此電子的移動速率會根據局限態的填充情況(費米能階)，也就是電子密度改變，如圖 1. 14。因此式(1. 12)可以改寫成

$$\frac{\partial n_{cb}(x)}{\partial t} = a\eta_{inj} I_0(-ax) + D_n \frac{\partial^2 n_{cb}(x)}{\partial x^2} - U_t(x) + U_t(x) \quad (1. 13)$$

其中 $n_{cb}(x)$ 是在位置 x 時，在導帶的電子密度， D_n 是自由電子(未被陷住)擴散係數。右邊第三項表示電子被局限的速率，右邊第四項是電子經由熱發射從局限態回到導帶，電子與電解液的再結合速率即為這兩項的差值。

在短路電路時，在位置 x 穩定態自由電子濃度可從式(1. 13)得到：

$$n_{cb}(x) = n_{cb}(0) + \frac{\eta_{inj} I_0(0)}{aD_n} [1 - ax \exp(-ad) - \exp(-ax)] \quad (1. 14)$$

其中邊界條件為在二氧化鈦與電解液的界面沒有電子進入或離開($J_n(d)=0$)。在無照光(E_{F0})與照光(E_F)下的費米能階與電子密度的關係表示成

$$E_F - E_{F0} = kT \ln \frac{n_{cb}(x)}{n_{cb}(0)} \quad (1. 15)$$

IMPS[78]與 TOF[79, 80]的研究指出表面態(surface state)的能量分布 $N_{ss}(E)$ 可以被寫

成一次指數型式：

$$N_{ss}(E) = N_{ss0} \exp\left(\frac{E_F - E_{F0}}{m_c}\right) \quad (1.16)$$

其中 N_{ss0} 是在 E_{F0} 時的表面態密度，而 m_c 代表表面態分布曲線的斜率，也代表平均局限態的深度。因為再結合的速率遠慢於局限和去局限(detrap)[78]，因此電子在局限態的準費米能階和 E_F 相同。在局限態的電子密度 $n_t(x)$ 可以從自從 E_{F0} 到 E_F 積分式(1.16)得到

$$\begin{aligned} n_t(x) &= m_c N_{ss0} \exp\left(\frac{E_F - E_{F0}}{m_c} - 1\right) \\ &= m_c N_{ss0} \exp\left(\frac{n_{cb}(x)^{kT/m_c}}{n_{cb}(0)} - 1\right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

其中 k 為波茲曼常數(Boltzmann constant, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T 為絕對溫度。事實上， $n_{cb}(x) \gg n_{cb}(0)$ ，表示 $n_{cb}(x)$ 與 $n_t(x)$ 間以 $n_{cb}(x) \propto n_t(x)^{m_c/kT}$ 的關係呈現正相關。因為被局限的電子密度遠大於自由電子的電子密度[78, 81]，電子濃度 $n(x) = n_{cb}(x) + n_t(x) \sim n_t(x)$ ，因此 $n_{cb}(x)$ 與 $n(x)$ 之間的關係可表示為

$$n_{cb}(x) \propto n(x)^{m_c/kT} \quad (1.18)$$

因為 $n(x) \sim n_t(x)$ ，所以薄膜上的電子束 $Q \sim Q_i$ 可以從式(1.17)積分得到。將式(1.15)帶入式(1.17)同時維持在短路電路時 $n_{cb}(x) \gg n_{cb}(0)$ 的假設，我們可以得到

$$\begin{aligned} Q &= m_c N_{ss0} n_{cb}(0)^{m_c/kT} \left(\frac{\eta_{inj} I_0(0)}{a D_n}\right)^{kT/m_c} \\ &\int_0^d [1 - ax \exp(-ad) - \exp(-ax)]^{kT/m_c} dx \end{aligned} \quad (1.19)$$

從式(1.19)我們可以發現

$$Q \propto \left(\frac{I_0(0)}{D_n}\right)^{kT/m_c} \quad (1.20)$$

以及短路電流密度(J_{sc})正比於光通量，我們可以得到

$$\frac{J_{sc}}{D_n} \propto Q^{m_c/kT} \quad (1.21)$$

式(1.21)表示由於表面態與能量的一次指數關係，使得短路電流與薄膜上的電子數間有 power-law 的關係。同時因為 $Q = J_{sc} \tau$ ，而 τ 為將在侷限態內的所有電子釋放出來所需的時

間，因此我們可以得到

$$D \propto J_{SC}^{1-m_c/kT} \propto J_{SC}^{(\alpha-1)/\alpha} \quad (1.22)$$

其中

$$kT/m_c = \alpha \quad (1.23)$$

1.1.4.2. 電子在二氧化鈦上傳遞速率的測量以及分析方法

常見的測量方法有電化學阻抗分析圖譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)、強度調製光電流/光電壓分析圖譜(Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy, IMPS、Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy, IMVS)與瞬態光電流/光電壓測量(Transient Photocurrent/Photovoltage Measure)。本篇論文中使用的方法為接為瞬態光電流/光電壓測量，因此在此介紹文獻中常用的儀器設計。

(1) 背光源：連續坡雷射，探測光源：連續坡雷射搭配光閘。[72]

使用一連續波雷射作背光源，使電池保持在某一個穩定態，開啟光閘使另一道雷射照射到電池，記錄電流提升的變化，使用一個指數公式 $\exp(-t/t_{1/2})$ 來擬合得到提升時間(rise time, $t_{1/2}$)，如圖 1.15 所示，(a)在 0.05mWcm^{-2} 的背光源光強下，穩定態電流密度為 $6\mu\text{Acm}^{-2}$ ， $t_{1/2}$ 為 60ms 。(b)在 4mWcm^{-2} 的背光源光強下，穩定態電流密度為 4mAcm^{-2} ， $t_{1/2}$ 為 8ms 。

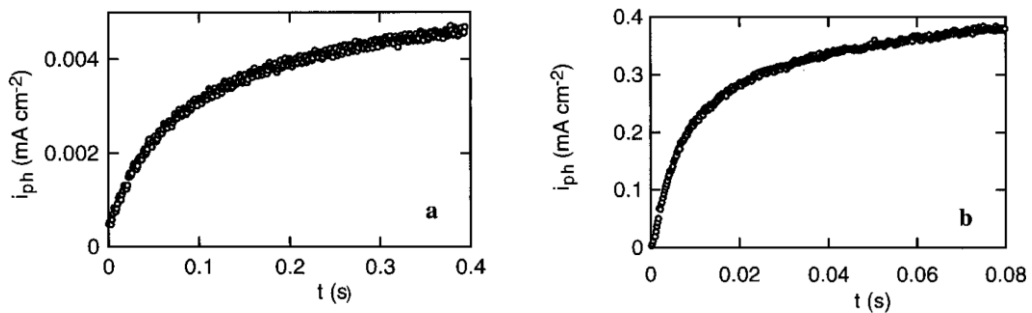


圖 1.15 波長 514nm 探測雷射照射到電池後電池電流的提升情形。

(2) 背光源：連續坡雷射，探測光源：脈衝式雷射。[82]

使用一連續波雷射作背光源，使電池保持在某一個穩定態，在以脈衝雷射對電池進

行微擾。在文獻中背光源波長選擇在染料的強吸光區與弱吸光區皆有，選擇弱吸光區是想避免染料吸光能力太強而使得光無法穿透整個陽極材料，導致靠近背光測的染料無法進行激發，因此選擇強吸光區則要注意雷射光源強度是否足夠。由於脈衝雷射的脈衝寬度只有 5~10ns，遠快於 DSSC 電流的傳遞，因此我們可以在瞬態電流變化圖看到完整的擴散曲線，並使用由 Fick's second law 推導得到的擴散方程式[83] (1.24)來擬合，如圖 1.16：

$$I = \frac{qd\Delta N}{2\sqrt{\pi Dt}^{1.5}} \exp\left(\frac{-d^2}{4Dt}\right) \quad (1.24)$$

其中 q 為電子單位電量， d 為二氧化鈦薄膜厚度， ΔN 為受激發的電子數。

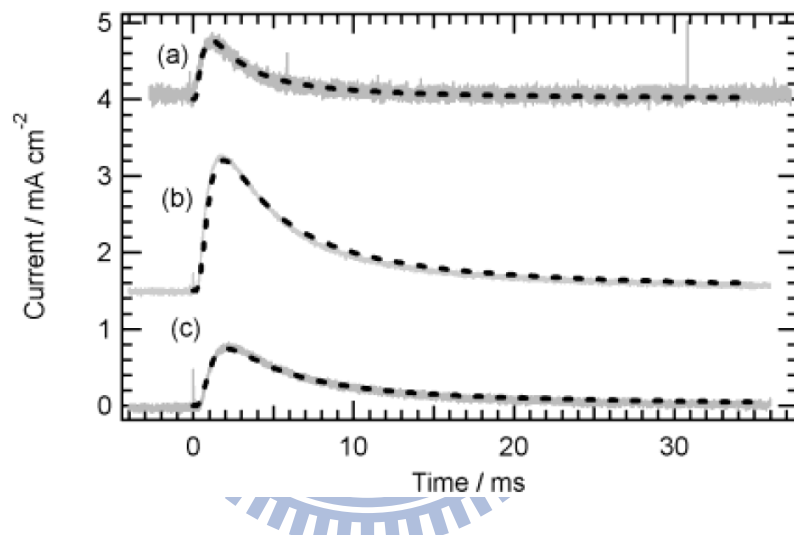


圖 1.16 以脈衝雷射微擾所得到的瞬帶電流變化圖，虛線是以擴散方成是擬合的結果，所得的擴散係數分別是(a)10、(b)3.2、(c) $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。[84]

瞬態電壓變化使用一個指數公式 $\exp(-t/\tau)$ 來擬合，得到電子生命期(lifetime, τ)。

(3) 光源：輸出電壓可調式雷射。[85]

此方法所使用的雷射可輕微調整供應給雷射的電壓。維持相同電壓一段時間等到電池達到穩定態，輕微減少供應的電壓，使雷射的強度有稍許的下降，造成電流/電壓的變動。

瞬態電流變化使用一個指數公式 $\exp(-t/\tau_c)$ 擬合，得到收集時間(collect time, τ_c)，如

圖 1.17(a)，再以

$$D = \frac{d^2}{2.77\tau_c} \quad (1.25)$$

換算得到擴散係數。

瞬態電壓變化的分析方法與上一個實驗方式修同，如圖 1.17(b)。

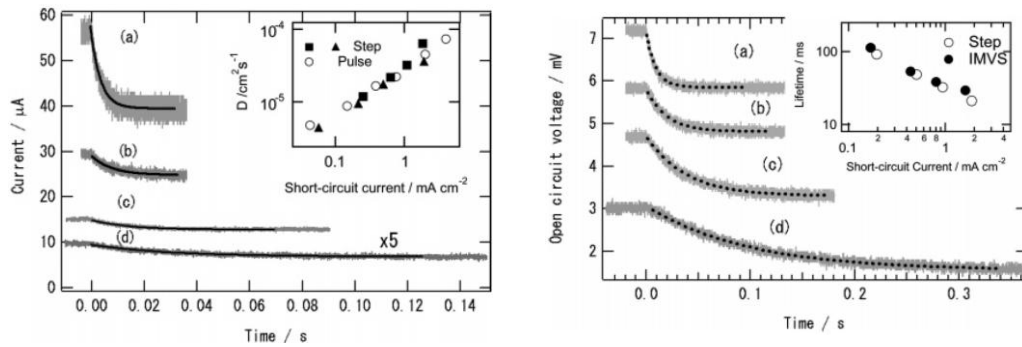


圖 1.17 使用輸出電壓可調式雷射所得到的(a)瞬態光電流變化圖，(b) 瞬態光電壓變化圖。

1.1.4.3. 二氧化鈦上化學電容的研究

DSSC 的電容通常有數種方式決定：EIS[75, 86, 87]、循環伏安法(cyclic voltammetry)[88]、積分在不同電壓下的電流[89]，以提供能量狀態密度(Density of States, DOS)和電子密度。

通常在教科書中有關電容的概念為靜電電容，也就是兩個有等量且性質相反電荷的平行金屬板中的電場。但是這個敘述只有在當電位差引起的過多的電荷被限制在平行板表面中非常小的區域的時候有效，特別是在介觀(mesoscopic)系統中的情形就與一般觀念相去甚遠。一般而言，電子儲存槽的介觀平板電化學位能變化，導致過量電荷造成的電場的調視和平板上的導帶的費米能階位置的變化。因此，電化學電容被表示成與 DOS 相關

$$C_{Dos} = \frac{dQ}{dV} = -q \frac{dN}{dV} = q^2 \frac{dN}{dE} \quad (1.26)$$

其中 dN/dE 是薄膜的所有 DOS[90]。當 dN/dE 非常大時，就可視為一個金屬膜電容而忽略掉式(1.26)。將 DSSC 的組態以此方式表現如圖。當電子的費米能階在 μ_i ，電化學位能的變化為 dV ，並假設導帶能階(E_c)與電解液氧化還原能階保持固定時，奈米結構二氧化鈦電極行為的示意圖如圖 1.18。TCO/二氧化鈦介面因吸光而位能變化。二氧化鈦內的奈米結構中，費米能階的表現傾向於導帶。電子的化學位能變化 $d\mu_n$ 導致導帶 dn_c 和被局限電子的定域能階(localized level) dn_L 的能階填充改變。

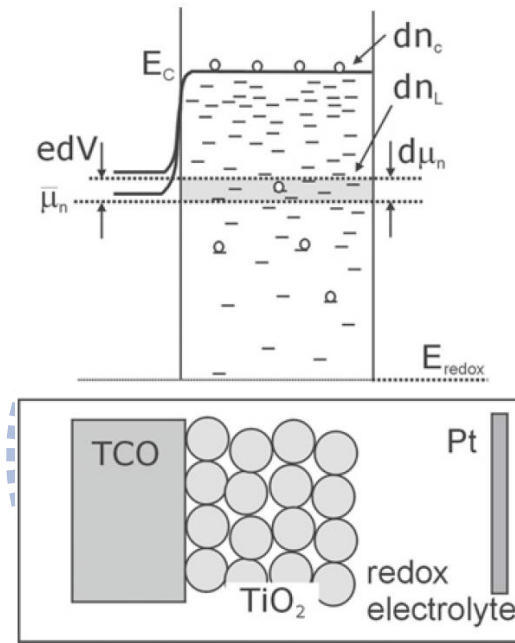


圖 1.18 奈米結構二氧化鈦電極行為的電子能量示意圖[91]。

此外，從一般熱力學條件獲得的化學電容被視為理想電容元件。若體積單元儲存化學能是由於熱力學位移，則單位體積下的化學電容為

$$C_\mu = q^2 \frac{\partial N_i}{\partial \mu_i} \quad (1.27)$$

這其實是式(1.26)的另一種寫法，但這代表了此電化學電容考慮了在電子密度 N_i 下，因化學位能 μ_i 的改變造成的電容接受或釋出外加電子的能力。因為在第 i 個部份的化學位能是

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln N_i \quad (1.28)$$

的理想狀態，其中 k_B 是波茲曼常數而 T 是溫度，因此從式(1.27)我們可以得到

$$C_{\mu}^{(i)} = q^2 \frac{N_i}{k_B T} \quad (1.29)$$

這表示當熱能改變時，能量與可逆的方式儲存在化學電容內。

因此，將導帶的電子密度以波茲曼分布的形式敘述

$$n_c = N_c \exp\left(\frac{\mu_n - E_c}{k_B T}\right) \quad (1.30)$$

其中 N_c 是導帶態的有效密度，可以將式(1.27)轉變成

$$C_{\mu}^{(cb)} = q^2 \frac{n_c}{k_B T} \quad (1.31)$$

圖中的總化學電容為將式(1.31)對整個薄膜厚度積分。

考慮到圖中有自由電子與定域電子的改變，我們將此 DSSC 中的化學電容改寫成

$$C_{\mu} = q^2 \frac{\partial(n_c + n_L)}{\partial \mu_n} = C_{\mu}^{(cb)} + C_{\mu}^{(trap)} \quad (1.32)$$

其中

$$C_{\mu}^{(trap)} = q^2 \frac{\partial n_L}{\partial \mu_n} = q^2 g(\bar{\mu}_n) \quad (1.33)$$

在此 $g(E)$ 是當能量為 E 時，在能隙定域態的密度，並已 T_c 取代 T ，其中 α (tailing parameter) = T/T_c ，我們可得到

$$g(E) = \frac{N_L}{k_B T_c} \exp\left(\frac{E - E_c}{k_B T_c}\right) \quad (1.34)$$

從將式(1.34)代入式(1.33)後可得到化學電容表式為

$$C_{\mu}^{(trap)} = q^2 \frac{\alpha N_L}{k_B T} \exp\left[\frac{\alpha(\bar{\mu}_n - E_c)}{k_B T}\right] \quad (1.35)$$

結果，式(1.31)與式(1.35)顯示了奈米結構二氧化鈦中的化學電容與背光電壓間呈現一次指數關係。但從式(1.31)得到的 $(d \ln C / dV)^{-1}$ 的理論斜率 $(e/k_B T)^{-1} = 0.026 \text{ V decade}^{-1}$ 無法從實驗中得到[75, 88]。實驗結果為 $(d \ln C / dV)^{-1} = 0.100 \text{ V decade}^{-1}$ ，表示被局限的電子的電容表現公式式(1.34)在實驗結果中佔有較公式(1.31)更多比例。

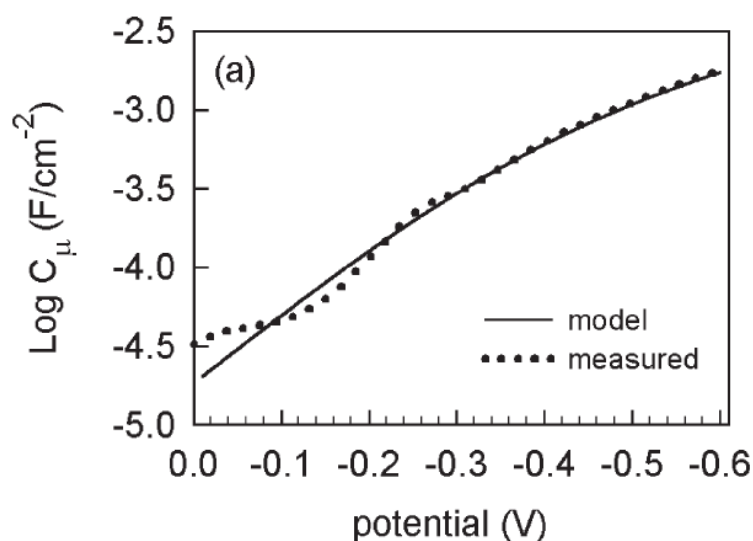


圖 1.19 化學電容實驗與擬合結果[91]。

從圖 1.19 中我們可以發現在較高位能的區域，實驗數據與擬合結果相符合，但在較低位能區則實驗數據與擬合結果差異較大，顯示二氧化鈦的真實電容與位能關係，在費米能階較靠近導帶時，會如理論所式呈現指數關係，但費米能階遠離導帶時，電容與位能關係曲線會有扭曲的現象。

1.2. 研究動機

從文獻中發現[92]，DSSC 陽極材料若使用傳統的二氧化鈦奈米粒或奈米線時，起初 DSSC 的短路電流與效率會隨著薄膜厚度的增加而提高，但超過某個臨界值時，隨著薄膜厚度的持續增加，DSSC 的短路電流與效率呈現大幅度的下降，如圖 1.20 所示。經由進一步實驗發現，當薄膜厚度超過這些臨界值時，雖然染料吸附量隨著薄膜厚度的增加而提升，但電子在二氧化鈦上的擴散速率大幅下降，如圖 1.21 所示，導致 DSSC 表現出來的短路電流與效率大幅下降。

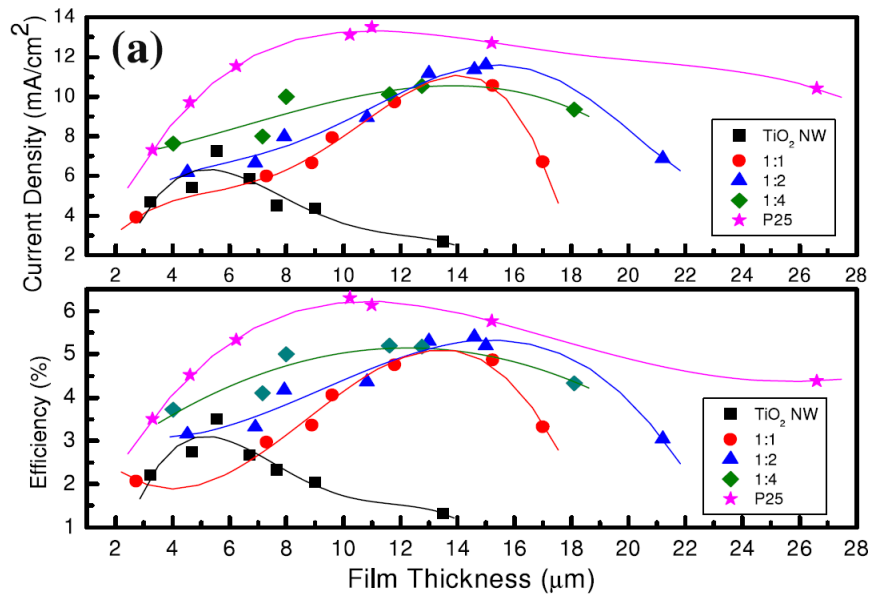


圖 1.20 不同奈米粒與奈米線比例的 DSSC 短路電流及效率與薄膜厚度的關係圖。

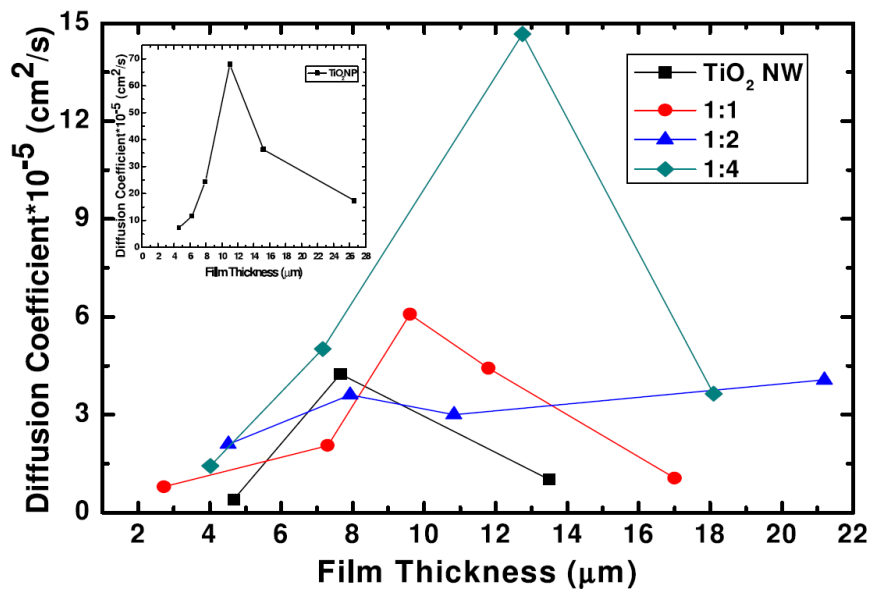


圖 1.21 不同奈米粒與奈米線比例的 DSSC 擴散係數與薄膜厚度的關係圖。

而我們實驗室以二氧化鈦奈米管做為陽極材料的 DSSC，當薄膜厚度增加至接近 60 μm 時，短路電流與效率依然隨著薄膜厚度的增加而上升，如圖 1.22 所示。在我們的實驗條件範圍內並沒有發現與奈米粒與奈米線類似的臨界值，因此我們想要了解當我們使

用二氧化鈦奈米管做為陽極材料時，除了染料的吸附量隨著薄膜厚度的增加而上升之外，電子在二氧化態上的擴散速率是否也能對短路電流與效率的提升有所貢獻。

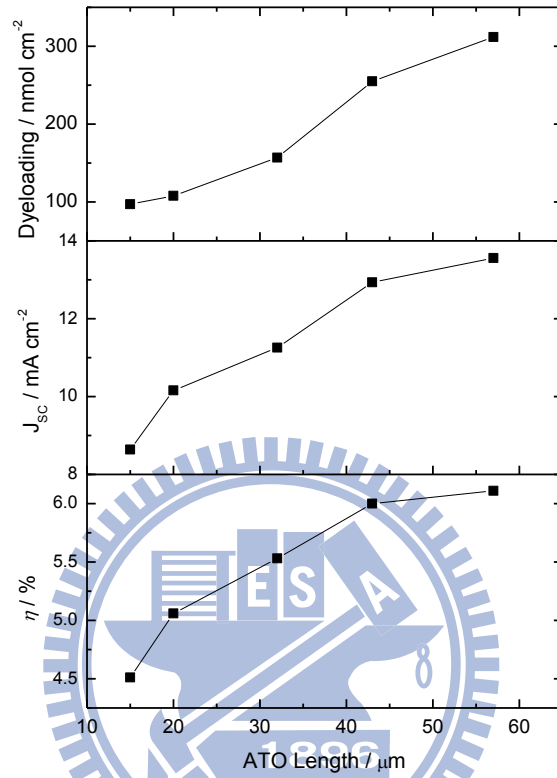


圖 1.22 ATO-DSSC 短路電流及效率與薄膜厚度的關係圖。

第二章 實驗

2.1. 實驗儀器設備

(1) 電源供應器

本研究使用必穎科技之可程式控制電源供應器進行陽極處理反應，其型號為BPW-20006/3002，輸出電壓為200 V DC、脈衝±30 V DC。

(2) 恆溫水槽 (Temperature controlled container)

恆溫水槽的溫度範圍可控制在-10 °C至50 °C，廠商為健升儀器有限公司，型號：JS-210H，電源電壓為110 V/14 A。

(3) 高溫爐 (Muffle Furnaces)

研究中使用之高溫爐為三杰電機所組裝，其型號為MF-20，加熱空間為20×20×20 cm³，溫度極限達1200 °C。

(4) 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

顯微結構的觀察使用本校貴儀中心提供的日本捷東(JEOL)熱場發掃描式電子顯微鏡，型號JSM-6500F，其中燈絲為HITACHI-S2500 熱離子發射式燈絲。

(5) 旋轉塗佈機 (Spin coater)

DSSC中對電極表面需塗佈一層鉑，將利用琦太企內徑26 cm 規格的旋轉塗佈機來完成。

(6) 太陽光源模擬器 (Solar simulator)

DSSC的光電流測定使用SAN-EI製造，型號為XES-502S之AM-1.5G太陽光模擬器，並利用矽標準參考電池(VLSI standards, Oriel PN 91150V)將光源校正為一個太陽光強度(100 mW cm⁻²)。

(7) 光電轉換效率光譜儀 (Incident photo-to-current conversion efficiency, IPCE)

本研究中的IPCE量測為實驗室自行架設之量測系統[1]，其配備PTi 公司所製型號A-1010之氙燈(Xe lamp, 150 W)燈源以及Dongwoo公司之DM150i單光儀

(Monochromator, 1200 gr mm⁻¹ blazed at 500 nm)。

(8) 數位電源電錶 (digital source meter)

DSSC元件光電流的檢測(IV及IPCE)皆搭配程式控制之Keithley 2400 數位電源電錶，用於量測元件之電流-電壓值，其最大功率為20 W。

(9) 紫外-可見光光譜儀 (UV-visible spectrometer)

本研究中染料吸附量的檢測使用Varian公司所製，型號Cary-50紫外-可見光光譜儀，掃描波長範圍為190 nm至1100 nm。

(10) 連續波雷射

StockerYale 公司所生產之二極體雷射。分別 10 mW 的 532 nm 雷射與 10 mW 的 635 nm 雷射

(11) Nd:YAG 雷射

EKSPLA 公司所生產，型號為 NT342/1/UV 的波長可調式脈衝雷射。

(12) 電流放大器

Stanford Research Systems, Inc.所生產的低雜訊電流放大器(Low-noise current preamplifier)，型號為 SR570。

(13) 電壓放大器

Stanford Research Systems, Inc.所生產的低雜訊放大器(Low-noise preamplifier)，型號為 SR560。

(14) 示波器

LeCroy 公司所生產的示波器，型號為 LT372，500 MHz，4 GS/s。

(15) 粗糙度儀

Veeco 公司所生產的表面粗糙度儀，型號為 Dektak 150。

(16) 光強度測量儀

Coherent 公司所生產的雷射強度/能量儀(Laser Power/ Energy Meter)，偵測器型號為

OP-2VIS。

(17) 脈衝產生器(Pulse generator)

Stanford Research Systems, Inc.所生產的四通道數位延遲/脈衝產生器(Four channel digital delay/pulse generator)，型號為 DG535。

(18) 電控光閘

ThorLabsInc 所生產的電控光閘，控制器型號為 SC10。

2.2. 陽極處理製備二氧化鈦奈米管

2.2.1. 鈦基材前處理

選用厚度約 150 μ m 的純鈦片(純度 99.9% Grade 1, Kobe steel)，鈦基材前處理步驟如下：

- (1) 以丙酮沖洗鈦片表面。
- (2) 將鈦片以鋁箔紙包覆，盡可能隔絕空氣，置於兩片平整表片的不銹鋼板之間，並在上方重壓 5 公斤，於高溫爐內以 580 $^{\circ}$ C，3.5 小時的條件進行退火熱處理 (Annealing)。
- (3) 以 240 號(#240)砂紙均勻磨除氧化層。
- (4) 使用 17% 的氫氟酸水溶液蝕刻鈦片表面。
- (5) 將蝕刻後的鈦片利用超音波震盪器清洗 5 分鐘，再以丙酮沖洗鈦片表面。

2.2.2. 以陽極處理法制被二氧化鈦奈米管陣列

我們前處理完成的鈦片至於模具內並放入電解槽中進行陽極處理(Anodization)來製備二氧化鈦陽極處理膜(Anodic titanium oxide, ATO)，如選用適合的電解質及工作電壓，可於鈦金屬表面形成二氧化鈦奈米管。在本篇論文中，我們選擇以氟化胺(NH₄F)為主，溶於乙二醇(EG)以及 2 vol.% 去離子水(DI water)，做為電化學反應的電解液，其配方為 0.4 wt% NH₄F /2 vol.% H₂O/EG。陽極為進行前處理後的鈦片，陰極為一與陽極相同大小

的鈦片，陰陽兩極的距離為 2.7 公分，置入模具及曝氣裝置放入電解液中，以恆溫水槽控制電化學反應的環境溫度(25°C)，實驗裝置如圖 2.1 所示。鈦片經陽極處理後的 ATO 從模具中取出，並以乙醇沖洗後進行後處理。

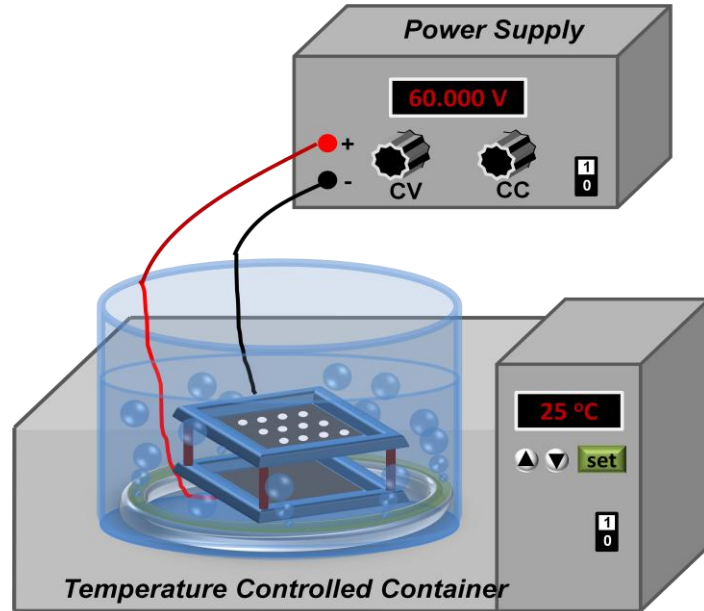


圖 2.1 陽極處理製備 ATO 的實驗裝置示意圖。

我們調控各種陽極處理反應的參數，如工作電壓、電流密度、反映時間，以得到所需的 ATO 厚度。本篇論文所使用的陽極處理參數分別為兩種型式：定電壓法 (Potentiostatic Method) 與混合法 (Hyberid Anodic Method)。

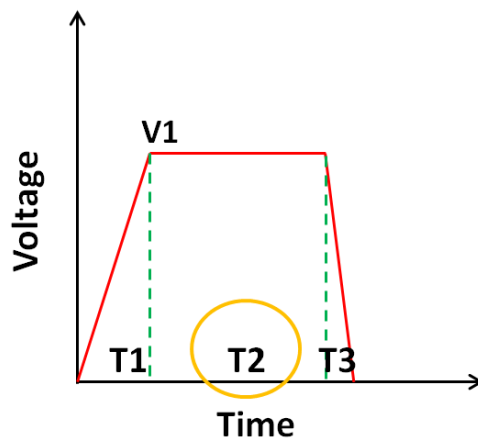


圖 2.2 陽極處理定電壓法之電壓參數控制示意圖。

(1) 定電壓法

電壓以 $4\text{V}/\text{min}$ 的上升速度將電壓升高至 60V ，並維持固定電壓數小時，其示意圖如圖 2.2 所示。陽極處理時間與 ATO 厚度的關係如圖 2.4 所示。

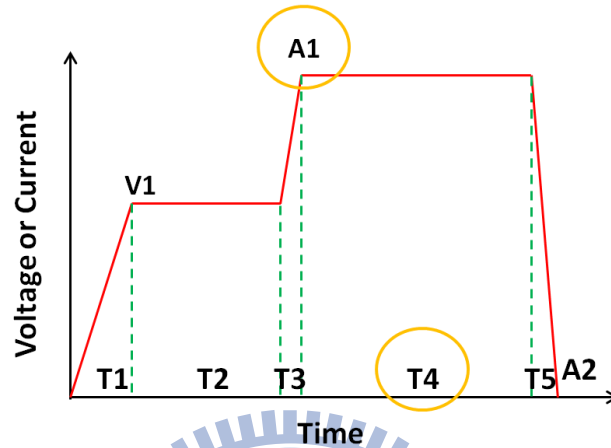


圖 2.3 陽極處理混合法之電壓與電流密度參數控制示意圖。

(2) 混合法

電壓以 $4\text{V}/\text{min}$ 的上升速度將電壓升高至 60V ，並維持固定電壓 1 小時，轉換電流密度至 5.6mAcm^{-2} ，並維持固定電流密度數小時，其示意圖如圖 2.3 所示。陽極處理時間與厚度關係圖如圖 2.4 所示。

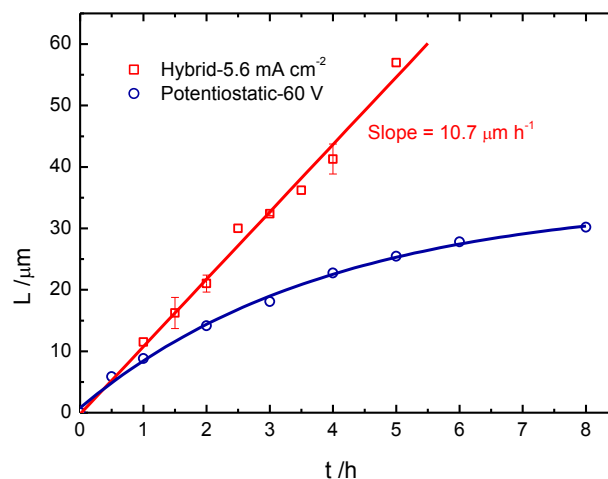


圖 2.4 以定電壓法進行陽極處理之陽極處理時間與 ATO 厚度的關係圖。

2.2.3. 二氧化鈦奈米管之後處理

陽極處理使鈦上成長出二氧化鈦奈米管陣列，此的二氧化鈦奈米管為非晶相，因此需要精果高溫燒結使其具有結晶相。本實驗的熱處理溫度為 460°C ，升溫條件如圖 2.5 二氧化鈦奈米管燒結升溫條件：

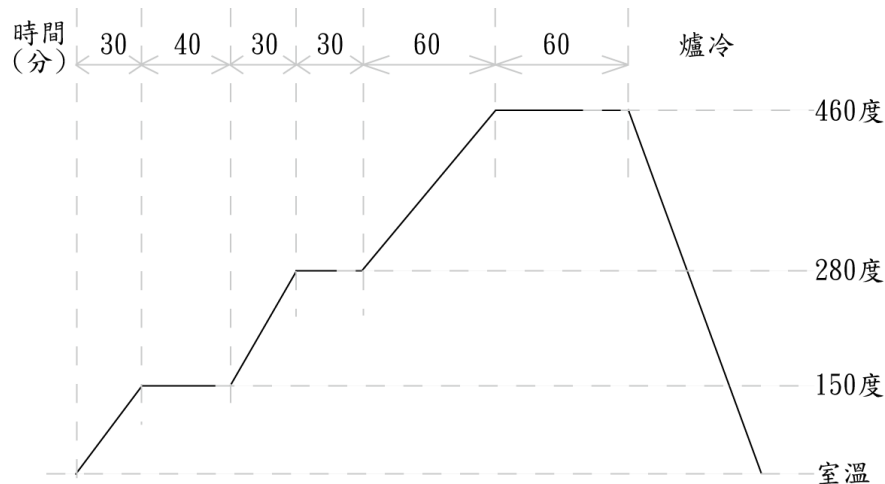


圖 2.5 二氧化鈦奈米管燒結升溫條件

二氧化鈦奈米管陣列經過高溫燒結後，由於表面具有緻密層，因此將試片浸入乙醇並置於超音波震盪器內以最小功率震盪 15 分鐘，將表面清除，最後以乙醇洗淨烘乾。二氧化鈦奈米管陣列的緻密層清除程度及其表面形貌（如孔徑大小）將利用 SEM 鑑定，奈米管陣列的厚度利用表面粗糙度儀(α -step)測量。

2.3. 鉑電極製備

本研究使用 TCP 法製備染料敏化太陽能電池的鉑對電極，步驟如下：

- (1) 將 FTO 玻璃裁切成 $1 \times 2 \text{cm}^2$ 的大小後，
- (2) 氯鉑酸溶液配置： $2 \text{mg H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/1 \text{ml isopropanol}$ 。
- (3) 旋轉塗佈：將 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{isopropanol}$ 溶液以 $28 \mu\text{l cm}^{-2}$ 的量均勻滴於 FTO 導電面上，以 2000 轉(rpm)的轉速進行 10 秒的旋轉塗佈。
- (4) 鉑還原：以 360°C 將塗佈氯鉑酸溶液的 FTO 玻璃燒烤 15 分鐘，使氯鉑酸溶液還原

成白金並附著於 FTO 上。

(5) 重複步驟(3)、(4)一次，以增加 FTO 表面觸媒層的量及粗糙度。

2.4. 電解液製備

論文中使用配方編號為 F' 的 I/I_3^- 離子液體配方，如表 2.1。

表 2.1 二氧化鈦奈米管染料敏化太陽能電池效率測量之電解液配方 F'

藥品	LiI	I ₂	TBP	BMII	GuNCS	CH ₃ CN	n-C ₄ H ₉ CN
濃度	0.1M	0.01M	0.5M	0.6M	0.1M	85:15	

2.5. 光敏染料吸附量之檢測

我們為每個條件準備兩片相同的二氧化鈦奈米管試片，同時浸泡於同一瓶染料相同時間。取出試片後以變性酒精將電極尚未吸附的染料清除，以吹風機烘乾。其中一片封裝元件進行量測，另一片進行染料吸附量測量。

在染料吸附量檢測方面，選擇 0.1M NaOH 水溶液將染料自二氧化鈦奈米管上脫附，再測量溶液得到紫外光-可見光光譜，並把 NaOH 水溶液的吸收度當作基準線(baseline)。染料 N719 在 0.1M NaOH 水溶液中的莫耳吸收係數(ϵ)，在波長 500nm 的位置約為 $10690\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。因此，若使用 1ml 0.1M NaOH 水溶液脫附面積 0.16 平方公分的奈米管上的染料，並使用 0.2 公分的石英槽(cuvette)來測量吸收度，則根據比爾定律(Bill's Law)

$$A = \epsilon bc \quad (2.1)$$

其中 A 代表吸收度； ϵ 代表莫耳吸收係數，單位為 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ；b 代表光徑，單位是 cm；c 代表溶液濃度，單位是 M。由於 N719 在水溶液中的莫耳吸收係數在 500nm 時為 $10690\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，此時比爾定律可寫成

$$A = 10690 \times 0.2 \times \frac{\text{mol}}{0.001} \quad (2.2)$$

奈米管的染料吸附量可寫成

$$\text{Dyeloading (nmol cm}^{-2}\text{)} = \frac{A \times 0.001}{10690 \times 0.2 \times 0.16} \times 10^9 \quad (2.3)$$

2.6. 測量

2.6.1. 電流-電壓特性曲線(I-V curve)

首先在一個太陽光強度(100 mW cm^{-2})的太陽光源模擬器(solar simulator)下得到 DSSC 的最大開路電壓後，施予 DSSC 一相等負載電壓，此時電流值為 0，逐次遞減所施予的負載電壓直至負載電壓為 0，並記錄對應的電流值，最後可得到一完整的電流-電壓特性曲線(I-V Curve)。

在電流-電壓特性曲線中，電流為 0 時的電壓稱為開路電壓(Open-circuit voltage, V_{OC})，電壓為 0 時的電流稱為短路電流(Short-circuit current, I_{SC})。電流-電壓特性曲線中每一組相對應的電壓與電流相乘可得到相對應的功率值，能提供最大的功率值的電壓與電流分別表示為 V_{mp} 與 I_{mp} 。此時 DSSC 所能提供的最大功率與理論上的輸出功率的比值，即稱為填充率(Fill factor, FF)，可表示為：

$$FF = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (2.4)$$

而電池的光電轉換效率(conversion efficiency, η)可表示為：

$$\eta = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (2.5)$$

其中 P_{in} 為 DSSC 所照射到的光強度，即太陽光強度(100 mW cm^{-2})乘以 DSSC 的面積。

2.6.2. 光電轉換效率(Incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE)

以氙燈(Xe)為光源，經過單光儀(Monochromator)色散出不同波長的光，在 350~800nm 的範圍內每隔 10 nm 測量在該波長下光的能量以及 DSSC 的電流值，經式(2.6)換算可得到不同波長時的光電轉換效率。

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{流出電子數}}{\text{入射光子數}} = \frac{I(C/s) \times h(J \times s) \times c(m/s)}{\lambda(m) \times P\left(\frac{J}{s}\right) \times q(C)} \quad (2.6)$$

由於測量電流較測量光子數容易，因此把式(2.6)轉換成式(2.7)，在消除測量光強度的步驟後，利用一個已知每個波長下的光電轉換效率的單晶矽太陽能電池做為標準電池(reference cell)，量測標準電池與實驗 DSSC 的電流，經由式(2.8)可換算得到 DSSC 的 IPCE。

$$P = \frac{h \times c}{\lambda \times q} \frac{I_{Ref}}{IPCE_{Ref}} = \frac{h \times c}{\lambda \times q} \frac{I_{Sample}}{IPCE_{Sample}} \quad (2.7)$$

$$IPCE_{Sample} = \frac{I_{Sample}}{I_{Ref}} IPCE_{Ref} \quad (2.8)$$

2.6.3. 瞬態光電流與光電壓測量(Photocurrent and photovoltage transient)

瞬態光電流與光電壓測量需要一道穩定的連續波雷射(Continuous wave laser, CW laser)當作背光源，以及一道探測(Probe)光源進行微擾(perturbation)。

我們選擇波長為 532nm 的連續波雷射作為背光源(Bias light)，並搭配一組濾光片(ND filter)，使我們能得到 11 個不同強度的背光源，分別是全光強度的 1.00、0.92、0.72、0.57、0.40、0.36、0.30、0.22、0.17、0.14 和 0.10 倍。分別測得 11 個光強度值，與 DSSC 在 11 個不同光強度下的光電流與光電壓。

$$\text{photo flux} = \frac{\lambda(m) \times P(W)}{h(J \times s) \times c(m/s)} \quad (2.9)$$

$$\text{charge flux} = \frac{I(A)}{q(C)} \quad (2.10)$$

將光強度與光電流分別用式(2.9)和式(2.10)分別換算成光通量(photo flux)與電子流量(charge flux)。將電子流量對光通量做圖，可得到一條通過 0 點的直線，直線的斜率即為 DSSC 在 532nm 的 IPCE。若電子流量對光通量的關係圖不是一條過 0 點的直線，即表示背光源的波長選擇不當。

在短路電路時可測得 DSSC 的瞬態光電流，由於我們選擇的顯示器是只能讀取電壓

的示波器，因此在 DSSC 和示波器中間加上一台電流放大器—SR570，使電流等比例轉換成電壓而能被示波器讀取。另外我們在電路上外加一個 1M 歐姆的電阻，使電流幾乎無法流出，形成一個類似開路的狀態而可以測量到瞬態光電壓，由於電壓的變化較小，為了方便觀測紀錄，我們也另外在 DSSC 與示波器中加上一台電壓放大器—SR560。

當 DSSC 在背光源下達到穩定後，需要另一道探測光源對 DSSC 進行的微擾，讓光電流/光電壓有輕微改變，借此觀察 DSSC 在不同能階的狀態。

這道探測光源有兩種選擇：

1. 脈衝雷射

我們使用可調波長的 Nd:YAG 雷射，波長選擇在 532nm。整個光路設計如圖 2.6：

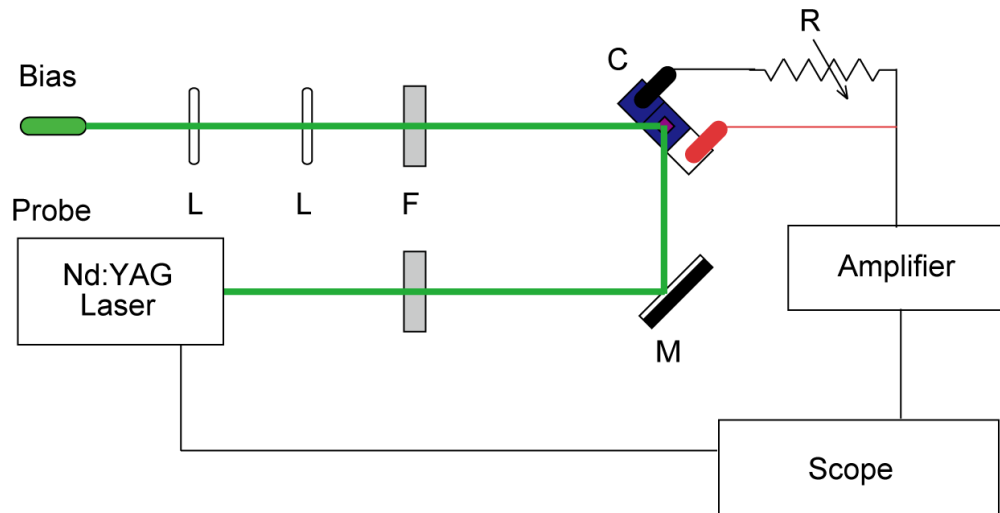


圖 2.6 瞬態光電流與光電壓測量光路圖(一)

因為 Nd:YAG 雷射的脈衝寬度只有 10ns，遠小於電流回到穩定態的時間(ms)，因此瞬態光電流會呈現一個符合擴散方程式的電流變化對時間作圖的曲線，因此我們可以用下面擴散方程式(2.11)來擬合得到擴散係數(D)值：

$$\Delta I(t) = \frac{qW\Delta N}{2\sqrt{\pi Dt^{3/2}}} e^{-W^2/4Dt} \quad (2.11)$$

其中，q 是單位電子的電量，W 是 ATO 的厚度， ΔN 是被激發的電子數，D 是擴散係數。再以式(2.12)換算可以電子的傳遞時間(Transport time, τ_{TR})。

$$\tau_{TR} = \frac{W^2}{2.35 \times D} \quad (2.12)$$

也因為探測雷射照射到 DSSC 的時間(ns)遠遠小於電壓回到穩定態的時間(s)，因此電壓會在立刻提高到某個高度後開始衰減。我們可以用式(2.13)來擬合得到電子的生命期(electron lifetime, τ_R)：

$$\Delta V(t) = \Delta V \times \exp(-t/\tau_R) \quad (2.13)$$

因此，在陽極基材所能收集到電荷的效率(charge collection efficiency, η_{CC})可以表示為

$$\eta_{CC} = \frac{\tau_R}{\tau_{TR} + \tau_R} \quad (2.14)$$

2. 連續波雷射

當我們沒有脈衝雷射的時候，我們選擇用一個連續波雷射搭配一個電控閘門(shutter)，來模擬脈衝雷射。我們利用 DG535 脈衝產生器(pulse generator)控制閘門開關時間，並同步示波器的數據讀取。整個光路設計如(圖)：

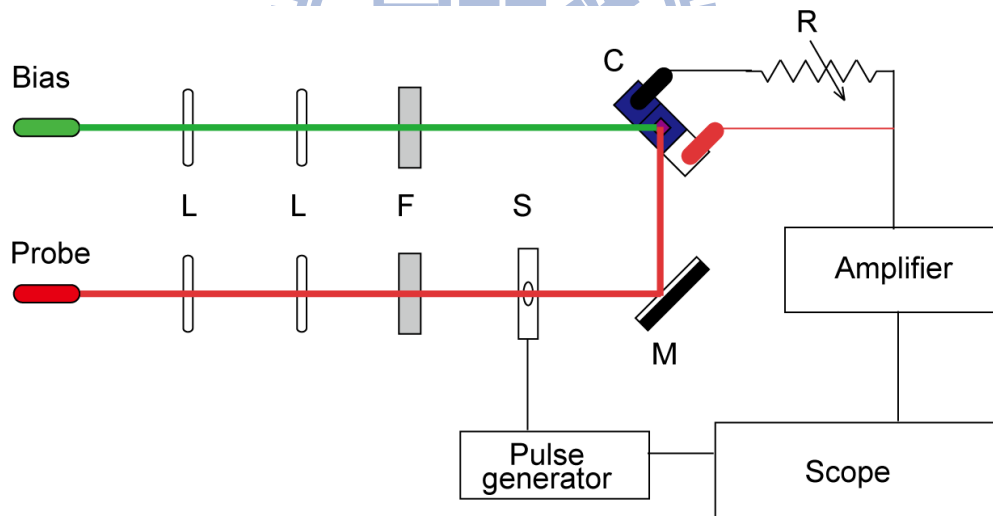


圖 2.7 瞬態光電流與光電壓測量光路圖(二)

由於我們使用的電控閘門無法達到奈秒時間的開關速度，因此我們把閘門打開足夠的時間，使電池達到一個穩定的電流值後再關閉，觀察閘門關閉後的光電流的衰退。數據處理方如與使用脈衝雷射相同使用(2.11)

在瞬態電壓的量測上維持和瞬態電流量測時相同的閘門開啟時間，觀察閘門關閉後

電壓的衰退，數據處理方如與使用脈衝雷射相同的擬合公式。

不論我們探測雷射使用何種方式，都要注意微擾產生的電流需要小於背光源產生的電流的 10%。

2.6.4. 化學電容測量 (Chemical Capacitance)

在瞬態光電流與光電壓測量時，在每個不同背光源強度下會各有一個電流變化對時間的關係圖與電壓變化對時間的關係圖，如圖 2.8。

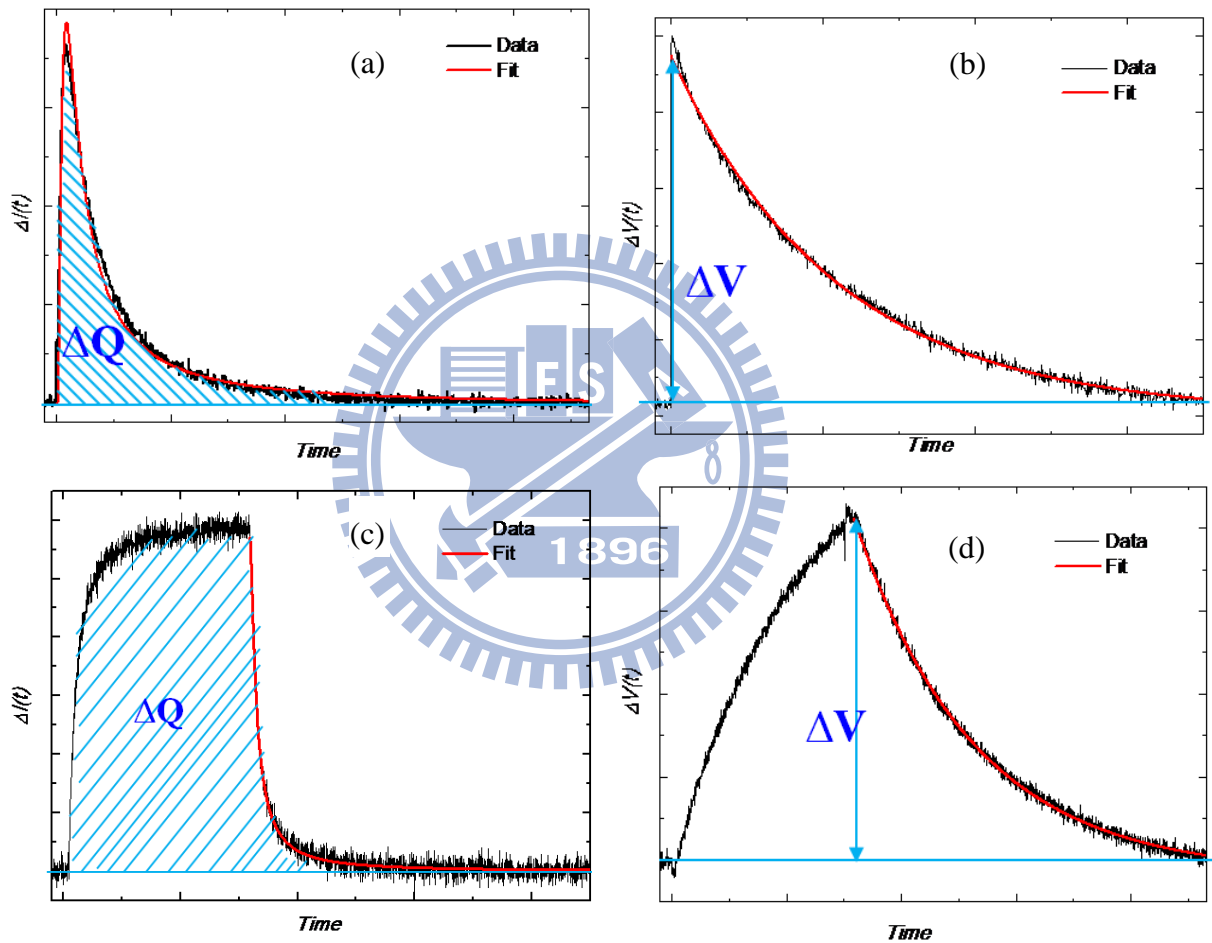


圖 2.8 瞬態光電流與光電壓對時間的關係圖。(a)與(b)分別為使用脈衝雷射得到的瞬態光電流與光電壓對時間的關係圖，(c)與(d)分別為使用連續波雷射得到的瞬態光電流與光電壓對時間的關係圖。

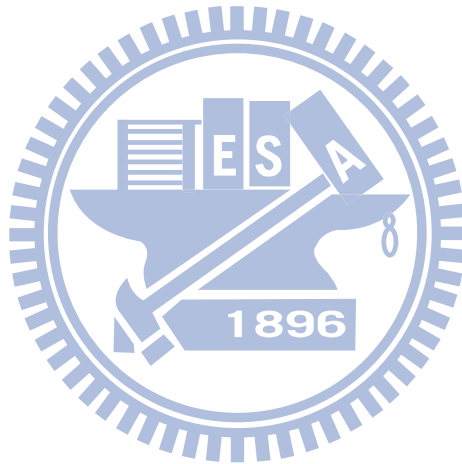
將電流變化對時間的關係圖積分得到探測光源造成的總電量 ΔQ ，與進行電壓變化對時間的關係圖的方程式擬合時得到的 ΔV 相除，如式(2.15)，即該光強度下的 DSSC 的

化學電容。

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (2.15)$$

由於我們知道電子大多被侷限在侷限態(trap state)，因此我們使用在侷限態的電容公式來分析電容與開路電壓的關係。

$$C_{\mu}^{(\text{trap})} = q^2 \frac{\alpha N_L}{k_B T} \exp \left[\frac{\alpha(\bar{\mu}_n - E_c)}{k_B T} \right] \quad (2.16)$$



第三章 結果與討論

由於我們希望了解二氧化鈦奈米管的一維結構，是否真的有助於提升電子在導帶中傳遞速度。因此我們選擇不同厚度的二氧化鈦奈米管薄膜(ATO)進行實驗，來探討此問題。但由於 ATO 的厚度不同，因此會有下列兩個問題需要考慮：染料吸附量與電解液厚度。

染料吸附量的問題起因於 ATO 的比表面積不容易測量，因此我們無法較精確的估計不同厚度的 ATO 需要各自吸附多少染料才能達到相同的覆蓋率，來消除這個變因，因此在章節 3.2 我們改變染料的吸附量，觀察染料吸附量是否會對電子在 ATO 上的擴散有所影響。

接著，電解液厚度是指熱縮膜厚度減去 ATO 厚度後剩餘的空間。陽極材料使用 ATO 的 DSSC，因為陽極材料的基材是鈦金屬，是不透光的材質，因此光線必須從鉑對電極處導入，也就是背照式。根據背照式的 DSSC 的結構，光在到達陽極被染料吸收前，會先通過鉑對電極與電解液。所有測量的 DSSC 的鉑對電極，都使用相同的導電玻璃與製程，因此不影響電池的比較。但我們所使用的電解液中主要的氧化還原離子對是碘離子(I^-)與三碘離子(I_3^-)，三碘離子會吸收可見光，因此光在通過電解液時，電解液的厚度不同，會影響光通量，再進行比較時就會造成誤差。奈米管製程中有一個步驟是利用超音波震盪器來清除表面的緻密層，因此奈米管的實際管長可能與估計值有些許誤差，但製作 DSSC 的其中一項材料—熱縮膜，市售的厚度只有固定的 3 種厚度：25、30 和 60 μm 。雖然熱縮膜的厚度也是有一定的誤差存在，使我們有機會找到適合的熱縮膜厚度來控制電解液的厚度，但我們也必須先了解電解液厚度可容許的誤差大約有多少，才能判對主要的變因為何。因此在章節 3.3 進行一個不同電解液厚度的實驗，觀察電解液厚度的改變是否對電子在奈米管的擴散有所影響。

在前兩個實驗「不同染料吸附量」和「不同電解液厚度」中，每一次實驗的試片都是剪裁自同一次陽極處理製程的 ATO，但接下來「不同 ATO 厚度」的實驗，每一個試片都是來自不同次陽極處理製程，改變製程時間而得到不同長度的 ATO，因此，我們在章節

3.1 先確定來自不同次陽極處理製程，但相同製程時間、ATO 厚度相似、染料吸附量相似的 ATO，在擴散係數上是否有差異。如此才能知道在接下來的「不同 ATO 厚度」的實驗中，擴散係數的差異是否真的完全是由 ATO 厚度不同導致的。

3.1. ATO 製程誤差的影響

我們選取製程為固定電壓 60 V 成長 1 小時後轉成固定電流密度 5.6 mA cm^{-2} 成長 1 小時的 ATO，ATO 厚度經由 α -step 測量為 $21 \mu\text{m}$ ，如圖 3.1 所示。ATO 試片裁切成大小為 1 公分 \times 1.5 公分(~2 公分)，保留 0.4 公分 \times 0.4 公分的工作面積，其餘部分磨除奈米管的部分而露出金屬層，再將試片置於高溫爐以 $460 \text{ }^\circ\text{C}$ 對金屬裸露部分進行氧化層的成長，以增加電阻值，避免與電解液接觸時產生漏電的情形。

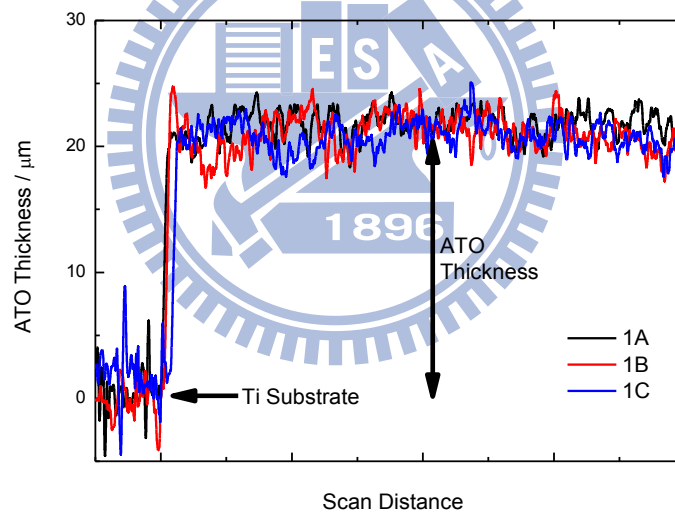


圖 3.1 不同次奈米管製程的奈米管的實際厚度圖。

ATO 試片置於 3 毫升 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的 N719 溶液(ACN:*t*-BuOH=1:1)，在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中浸泡 1 小時，取出後以乙醇沖洗烘乾。再將吸附染料的奈米管試片浸泡於 1 毫升 $0.1 \text{ M NaOH}_{(\text{aq})}$ 來脫附染料，使用 0.2 公分的石英樣品槽來測量吸收光譜圖，如圖 3.2。在波長為 500 nm 時的吸收度分別為(1A)0.040、(1B)0.039 和(1C)0.038，經過式(2.3)換算後，染料吸附量分別為 117、114 與 111 nmol cm^{-2} 。

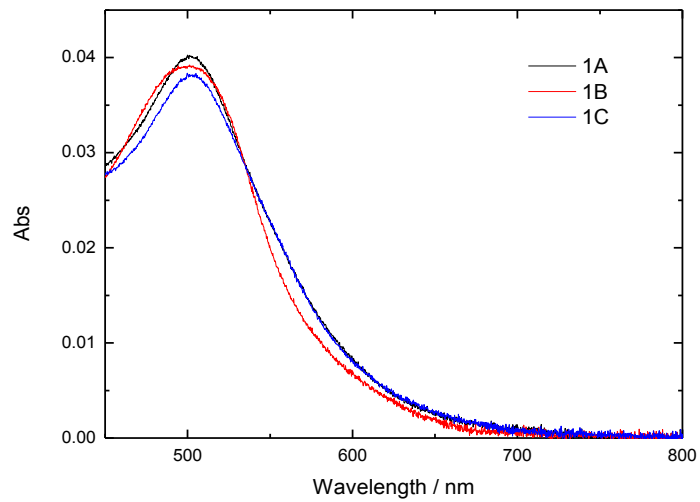


圖 3.2 以 0.1M NaOH_(aq) 脫附不同次奈米管製程的 ATO 的吸收光譜圖。

21 μm ATO 試片、25 μm 熱縮膜與鉑對電極所組成的 DSSC，在 AM1.5G 的模擬太陽光源下測量可得到的 I-V 特性曲線圖。如圖 3.3 所示。其相對應的數據以表 3.1 顯示。

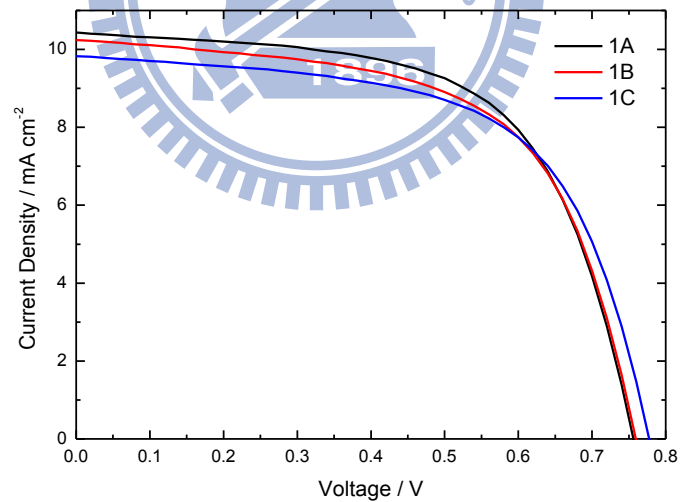


圖 3.3 不同次奈米管製程的 DSSC 的 I-V 特性曲線圖。

表 3.1 對於不同次 ATO 製程的 ATO-DSSC 的實驗結果，N719 的吸附密度與其相關 I-V 特性係數。

	奈米管 厚度(μm)	Dyeloading (nmol cm^{-2})	Voc (mV)	Jsc (mA cm^{-2})	ff	η %
1A	21	117	756	10.43	0.61	4.83
1B	21	114	769	10.24	0.60	4.69
1C	21	111	778	9.83	0.61	4.65

從表 3.1 這 3 個不同次奈米管製程的 DSSC 在 AM1.5G 的模擬太陽光源下的表現十分相似：開路電壓約在 768 ± 9 mV，短路電流約在 10.17 ± 0.25 mA cm^{-2} ，趨勢與染料吸附量相同，效率值約在 4.72 ± 0.08 %。我們也可以發現 DSSC 若有較高的開路電壓，則短路電流值則會較低，因此造成三個元件的效率表現相似，其中效率的趨勢與短路電流相同，表示短路電流較開路電壓更會明顯影顯 DSSC 的效率。

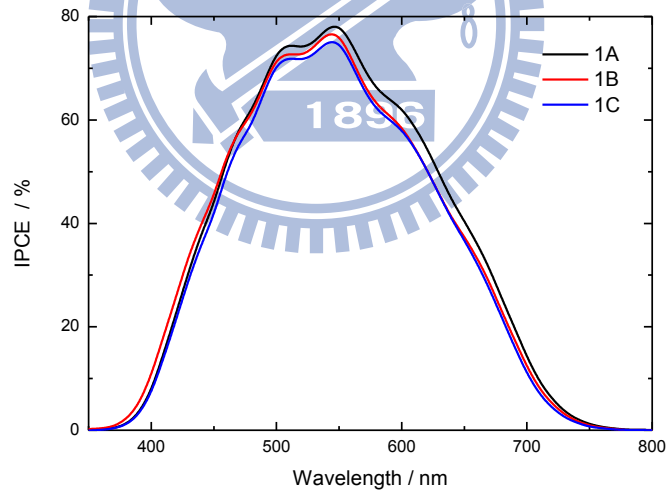


圖 3.4 不同次奈米管製程的 DSSC 在不同波長下的 IPCE 圖。

以 150 W 氙燈(Xe)為光源，以章節 2.6.2 的實驗方法得到 DSSC 在每個波長下的 IPCE，如圖 3.4 所示。從圖中可看出三個 DSSC 的轉換效率也是十分相似的，趨勢與 DSSC 的染料吸附量、I-V 特性曲線得到的短路電流，以及效率相同。

以章節 2.6.3 的實驗方法進行 DSSC 的瞬態光電流和光電壓測量，所使用的光路設

計為圖 2.6。

在不同強度的背光源下的光強度與 DSSC 的短路電流，經過式(2.9)與式(2.10)轉換成光通量與電子流量後，得到的關係圖如圖 3.5。數據以直線方程式 $y=ax$ 進行擬合，可得到判定係數(r-squared)為 99.9%的直線，直線的斜率為 DSSC 在 532 nm 下的光電轉換效率，雖然趨勢與圖 3.4 不完全符合，但 DSSC-1B 和 1C 在 532 nm 的雷射下的 IPCE 的誤差僅在 2% 以下，因此可看作是測量上的誤差。擬合曲線是判定係數為 99.9% 的直線，表示背光源在波長與強度上的選擇適當，沒有產生在高光強度時電流飽和或在低光強度時光強不足以完全穿過工作電極的現象。

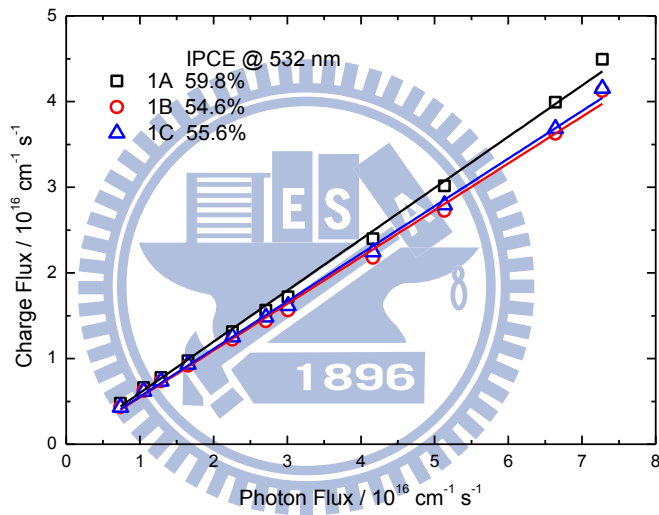


圖 3.5 不同次奈米管製程的的 DSSC 在 532 nm 下的電子流量與光通量的關係圖。

圖 3.6 為 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。我們知道擴散係數與短路電流呈現 power-law 的關係，因此以 $D = AJ_{SC}^{(\alpha-1)/\alpha}$ 來進行擬合，得到的 α 值的平均約為 3.38，誤差約在 0.36(10%)。這表示在最後「不同 ATO 厚度」的實驗中，若要證明擴散係數的差異是因為 ATO 厚度度引起的，而不是因為陽極處理製程間所導致的誤差，則得到的 α 平均值的誤差要大於 10%。

因為三個 DSSC 的電流值仍有些許差異，不容易從圖 3.6 直接比較電子在奈米管上的擴散係數的值的差異，因此我們把擴散係數與光通量的關係整理如圖 3.7，將三個

DSSC 在相同光通量下的擴散係數進行統計分析，可發現即使不同次奈米管製程的的 DSSC 在效率上表現相當，但在擴散係數值上仍有約 17 % 的差異。

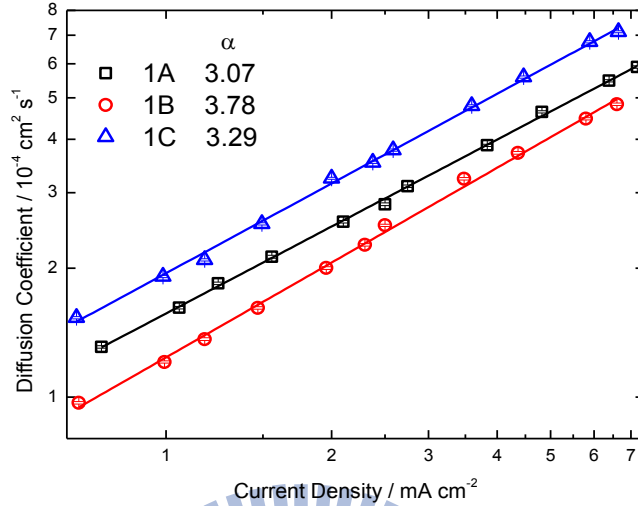


圖 3.6 不同次奈米管製程的的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。

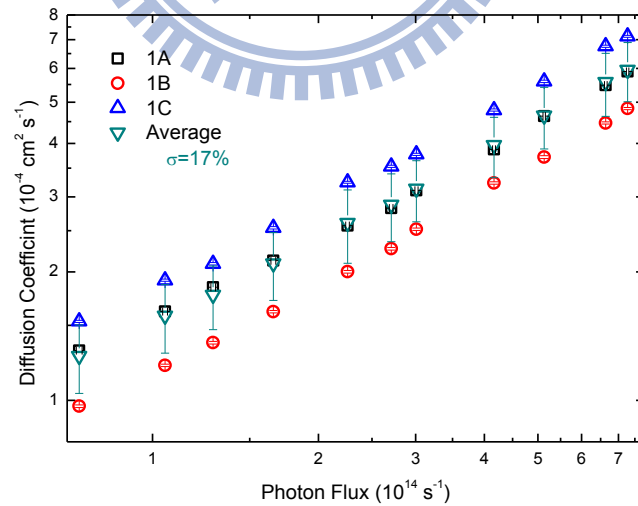


圖 3.7 不同次奈米管製程的的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與光通量關係圖。

從圖 3.8 可以看出這 3 個不同次奈米管製程所組成的 DSSC，在 ATO 上的電子生命期是相似的，因為 3 個不同次奈米管製程所得到的奈米管厚度相似，吸附的染料量也相似，這表示這三個 DSSC 表面覆蓋率是相似，也就是奈米管上電子與電解液中的氧化物接觸的機率相似，因此再結合的反應速率常數相似的。

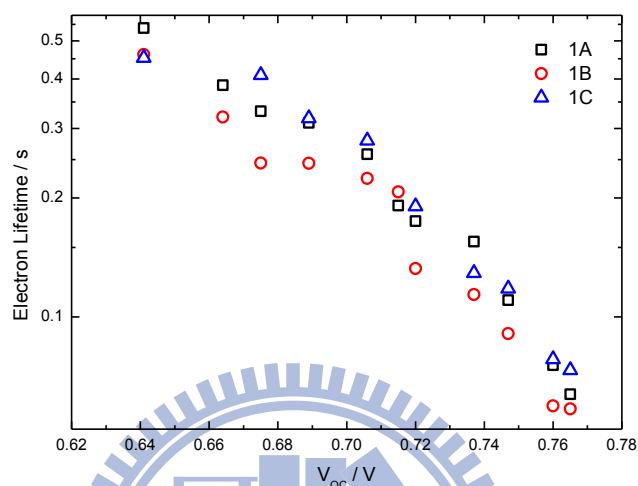


圖 3.8 不同次奈米管製程的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的電子生命期與開路電壓關係圖。

3.2. 染料吸附量的影響

我們選取製程為固定電壓 60 V 成長 1 小時後轉成固定電流密度 5.6 mA cm^{-2} 成長 2 小時的 ATO，ATO 厚度經由 α -step 測量的實際厚度分別為(2A)34、(2B)36、(2C)35 與 (2D)34 μm ，故其平均厚度為 $35 \pm 1 \mu\text{m}$ ，如圖 3.9 所示。

將 ATO 試片浸入 2.5 毫升濃度分別為(2A) $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、(2B) $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、(2C) $0.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、(2D) $0.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的 N719 溶液中，在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中靜置 1 小時，取出試片後以乙醇沖洗烘乾。再將吸附染料的奈米管試片浸泡於 1 毫升 $0.1 \text{ M NaOH}_{(aq)}$ 來脫附染料，使用 0.2 公分的石英樣品槽來測量吸收光譜圖，如圖 3.10。在波長為 500 nm 時的吸收度分別為(2A)0.0642、(2B)0.0463、(2C)0.0368 和(2D)0.0268，經過式(2.3)換算後，染料吸附量分別為 188、135、107 與 78 nmol cm^{-2} 。

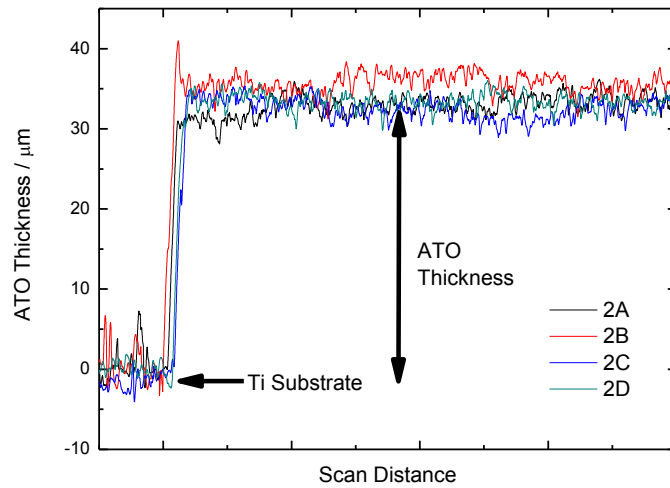


圖 3.9 不同染料吸附量的奈米管的實際厚度圖。

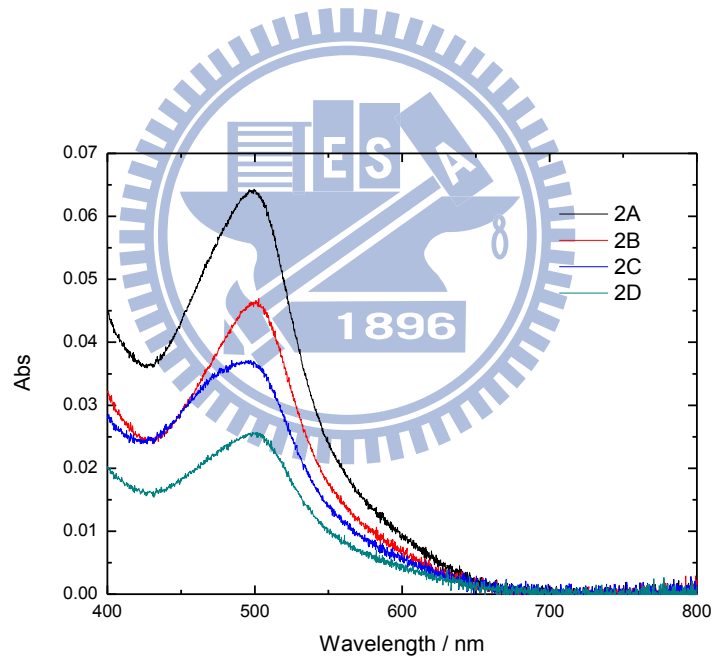


圖 3.10 以 0.1M NaOH_(aq) 脫附不同染料吸附量的 ATO 的吸收光譜圖。

35±1 μm ATO 試片、37 μm 熱縮膜與鉑對電極所組成的 DSSC，在 AM1.5G 的模擬太陽光源下測量可得到的 I-V 特性曲線如圖 3.11 所示。DSSC 的開路電壓(V_{oc})、短路電流密度(J_{sc})，填充率(ff)以及效率對染料吸附量的關係如圖 3.12 所示。其相對應的數據以表 3.2 顯示。

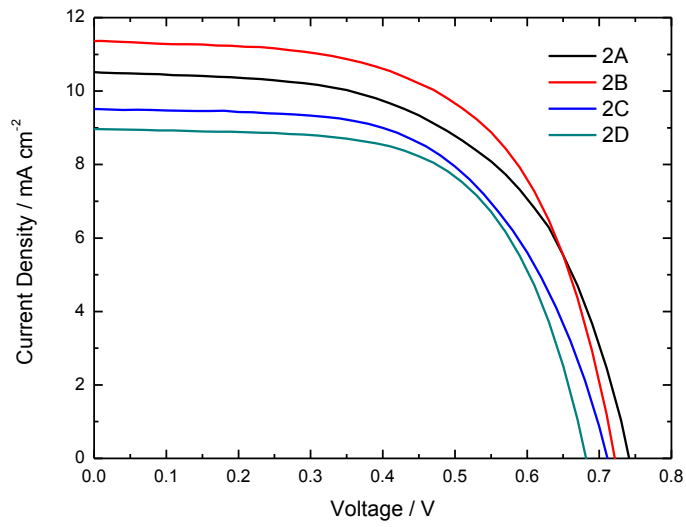


圖 3.11 不同染料吸附量的 DSSC 的 I-V 特性曲線圖

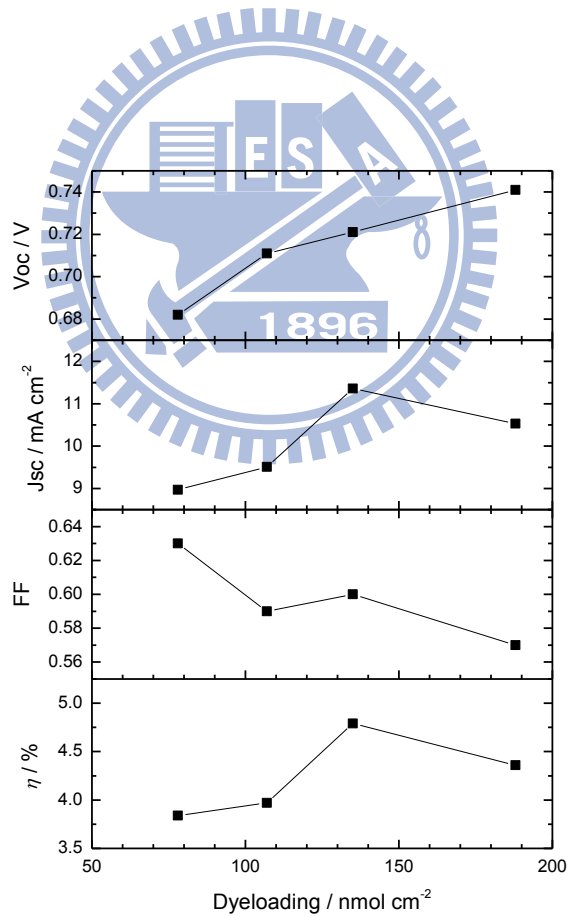


圖 3.12 不同染料吸附量的 DSSC 的開路電壓、短路電流、填充率與效率對染料吸附量的關係圖

表 3.2 對於改變染料吸附量的 ATO-DSSC 的實驗結果，N719 的吸附密度與其相關 I-V 特性係數。

	ATO 厚度 (μm)	Dyeloading (nmol cm^{-2})	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm^{-2})	ff	η %
2A	34	188	741	10.53	0.57	4.36
2B	36	135	721	11.56	0.60	4.79
2C	35	107	711	9.51	0.59	3.97
2D	34	78	682	8.97	0.63	3.84

從表 3.2 可以得知，隨著染料吸附量上升，開路電壓從 682 mV 上升至 741 mV，這是因為染料吸附量的增加，使得注入 TiO_2 傳導帶(CB)的電子數目增多，而在開路電路下電子無法傳出的情況下，較多的電子累積在 TiO_2 傳導帶而使其費米能階的位置升高，使得開路電壓上升。但從短路電流可發現，DSSC 的短路電流並沒有隨著染料吸附量的提高而增加，而是當染料吸附量過量時，短路電流反而下降。雖然大量的染料會注入更多電子到 TiO_2 傳導帶，但並非所有電子都能流出到外電路上，部分電子可能會與氧化鈦的染料分子重新結合而回到基態，造成 J_{sc} 變小。

以 150 W 氙燈為光源以章節 2.6.2 的實驗方法得到 DSSC 在每個波長下的 IPCE，如圖 3.13 所示。從圖 3.13 可得知 IPCE 的趨勢與 I-V 特性曲線所得的短路電流趨勢相同。同時從 DSSC-1B、1C 和 1D 可看出染料吸附量的增加，對較長波長區段的 IPCE 的提升較為明顯。

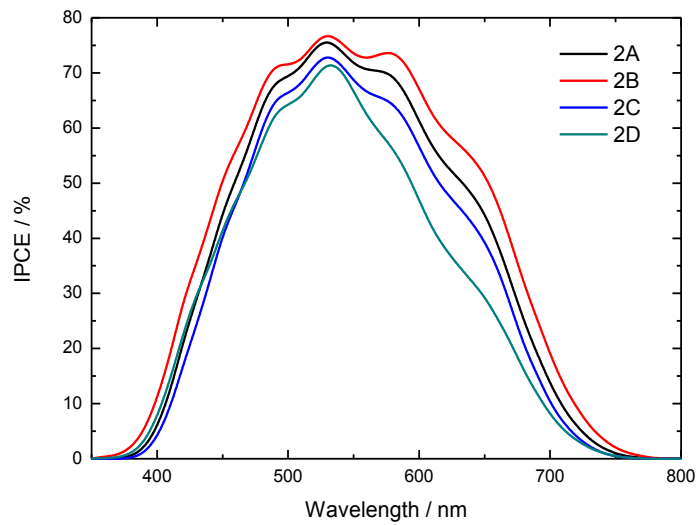


圖 3.13 不同染料吸附量的 DSSC 在不同波長下的光電轉換效率(IPCE)圖。

以章節 2.6.3 的實驗方法進行 DSSC 的瞬態光電流和光電壓測量，所使用的光路設計為圖 2.6。

在不同強度的背光源下的光強度與 DSSC 的短路電流，經過式(2.9)與式(2.10)轉換成光通量與電子流量後，得到的關係圖如圖 3.14。

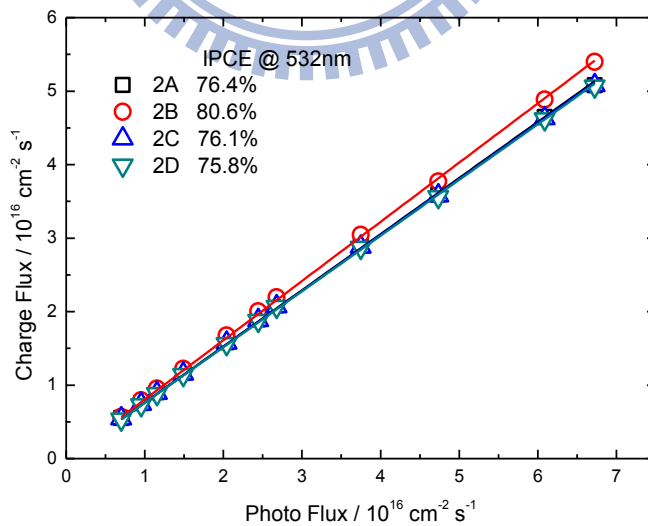


圖 3.14 不同染料吸附量的 DSSC 在 532 nm 下的電子流量與光通量的關係圖。

將數據以直線方程式 $y=ax$ 進行擬合，可得到判定係數(r-squared)為 99.9 % 的直線，

直線的斜率為 DSSC 在波長 532 nm 的雷射下的光電轉換效率，其數值略大於從圖 3.13 得到的 IPCE 值，因為不同光強 532 nm 的雷射下得到的 IPCE 為準確的 IPCE 數值，但以圖 3.13 得到的 530~540 nm 為平均 10 nm 的 IPCE 數值，也就是此 IPCE 數值為 530 nm ± 5 nm 內的 IPCE ($\sum_{i=1}^{10} IPCE_i / 10 = IPCE_{530}$)。但趨勢與圖 3.13 的 IPCE 值以及短路電流的趨勢相符合。擬合曲線是判定係數為 99.9 % 的直線，表示背光源在波長與強度上的選擇適當，沒有產生在高光強度時電流飽和或在低光強度時光強不足以完全穿過工作電極的現象。

圖 3.15 為不同染料吸附量的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。在短路的條件下，從瞬態光電流的量測中，我們發現擴散係數與 J_{sc} 呈現指數函數關係，因此我們以 $D = AJ_{sc}^{(\alpha-1)/\alpha}$ 來擬合。擬合結果發現 α 值相似的 ATO-DSSC 如 2A、2C 和 2D，其在波長 532 nm 的 IPCE 也是相似的，這表示在不同的 N719 吸附量下，其二氧化鈦的導帶狀態分布是相似的。其電子在導帶中的擴散速率並不受到染料吸附量的影響。而 2B 的 IPCE 相對之下比較高，是因為 2B 的 ATO 中的化學電容比較少，造成了 2B 的擴散相對比較快。

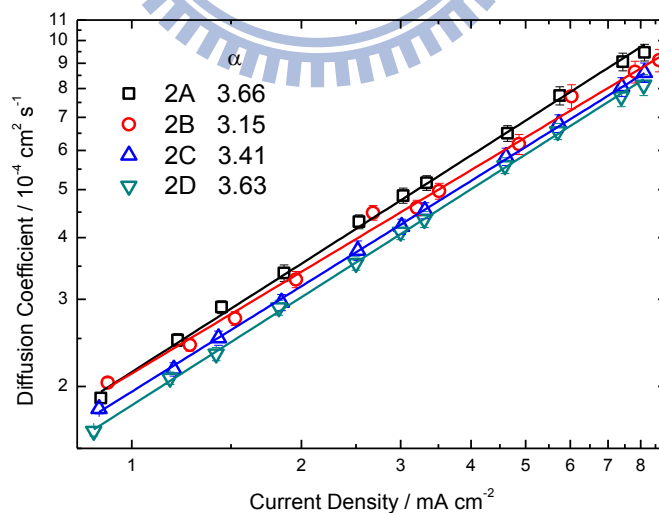


圖 3.15 不同染料吸附量的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。

圖 3.16 為不同染料吸附量的 DSSC 在開路電路時，在不同強度的 532 nm 雷射下的電子生命期與開路電壓關係圖。當厚度相似的 ATO 的染料吸附量越高時，開路電路下的電子生命期越長，這表示 ATO 上的電子與電解液中的氧化物再結合的速率越慢，這有利於電子在短路電路時的順向傳遞。染料吸附量越多表示染料在 ATO 表面的覆蓋率越高，使得電解液直接與 ATO 接觸的機會越少，ATO 上的電子不容易因為直接與電解液中的氧化物接觸而被攔截，而使得電子無法順利傳遞到外電路。從圖 3.16 我們也可以發現隨著染料吸附量越高，斜率越小，這表示當染料在 ATO 表面的覆蓋率越高時，開路電壓的變化對電子生命期的影響就越少。

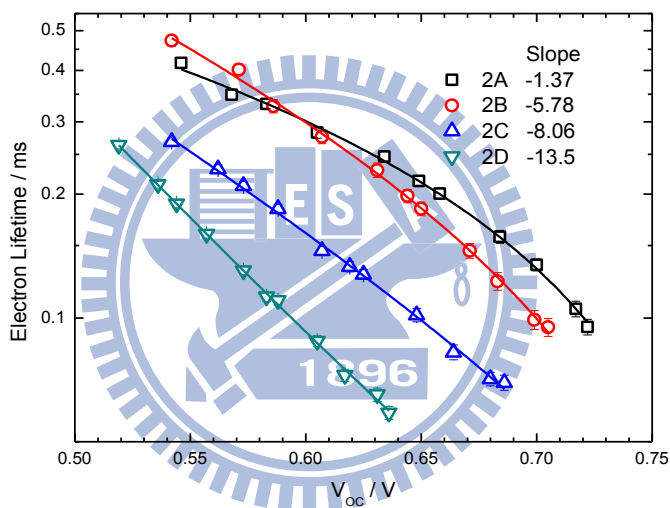


圖 3.16 不同染料吸附量的 DSSC 在開路電路時，在不同強度的 532 nm 雷射下的電子生命期與開路電壓關係圖。

3.3. 電解液厚度的影響

我們選取以定電壓法在固定電壓 60 V 成長 11.5 小時的 ATO，ATO 厚度經由 α -step 測量為 23 μm ，如圖 3.17 所示。

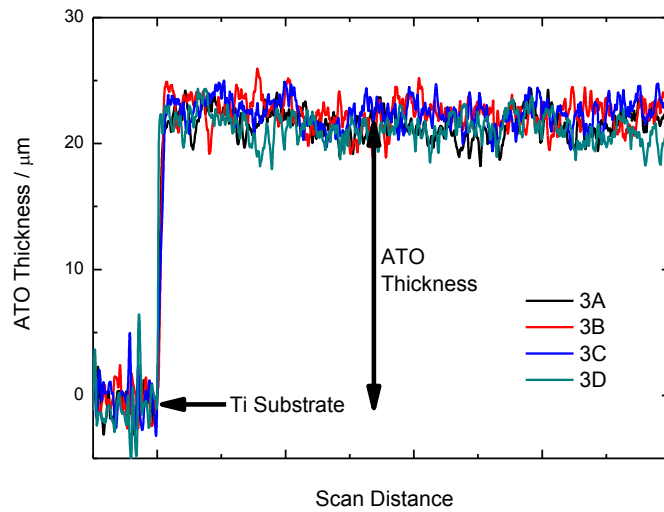


圖 3.17 不同電解液厚度的 DSSC 奈米管的實際厚度圖

ATO 試片置於 2×10^{-4} M 的 N719 溶液，在 40°C 的水浴中浸泡 1 小時，取出試片後以乙醇沖洗烘乾。再將吸附染料的 ATO 試片浸泡於 1 毫升 $0.1\text{ M NaOH}_{(\text{aq})}$ 來脫附染料，使用 0.2 公分的石英樣品槽來測量吸收光譜圖，如圖 3.18。在波長為 500 nm 時的吸收度分別為(3A)0.0402、(3B)0.0459、(3C)0.0433 和(3D)0.0456，經過式(2.3)換算後，染料吸附量分別為 118、134、127 與 133 nmol cm^{-2} 。

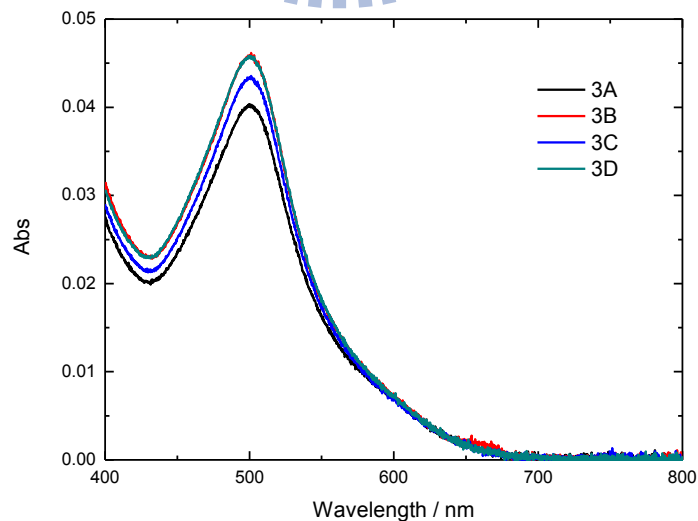


圖 3.18 以 $0.1\text{ M NaOH}_{(\text{aq})}$ 脫附不同電解液厚度的 DSSC 的奈米管的吸收光譜圖。

23 μm ATO 試片分別和(3A)25、(3B)31、(3C)40 和(3D)57 μm 的熱縮膜，與鉑對電極所組成 DSSC，在 AM1.5G 的模擬太陽光源下測量可得到的 I-V 特性曲線圖，如圖 3.19 所示。將 DSSC 的開路電壓、短路電流、填充率與效率與電解液厚度的關係表示成圖 3.20。其相對應的數據以表 3.3 顯示。

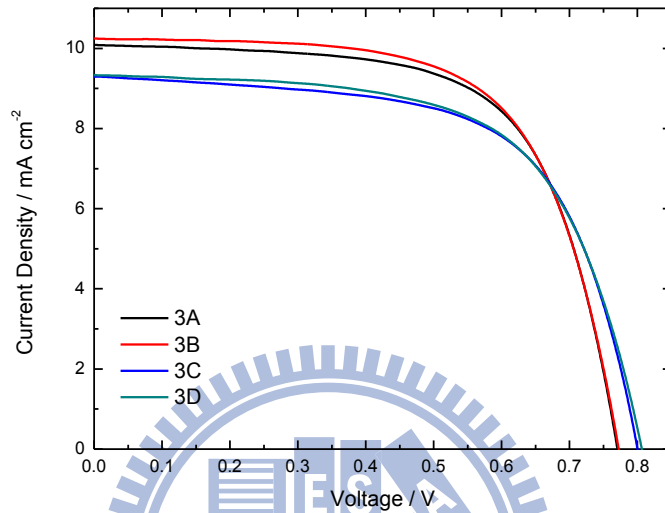


圖 3.19 不同電解液厚度的 DSSC 的 I-V 特性曲線圖

表 3.3 對於改變電解液厚度的 ATO-DSSC 的實驗結果，N719 的吸附密度與其相關 I-V 特性係數。

	熱縮膜厚度 (μm)	電解液厚度 (μm)	Dye loading (nmol cm^{-2})	Voc (mV)	Jsc (mA cm^{-2})	ff	η (%)
3A	25	2	118	771	9.982	0.66	5.06
3B	31	8	134	773	10.206	0.65	5.10
3C	40	17	127	801	9.104	0.64	4.70
3D	57	34	133	807	9.244	0.63	4.69

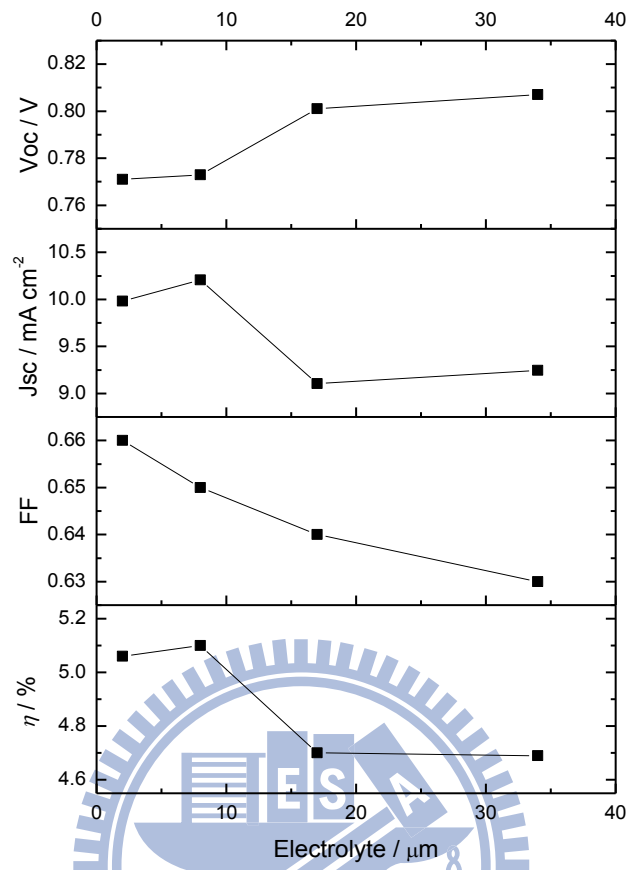


圖 3.20 不同電解液厚度的 DSSC 的開路電壓、短路電流、填充率與效率對電解液厚度的關係圖

我們使用螺旋側微儀取得熱縮膜的厚度，電解液厚度即為熱縮膜厚度減去奈米管薄膜厚度。從圖 3.20 我們可以發現，隨著電解液厚度的增加，開路電壓呈現上升的趨勢，短路電流整體而言呈現下降的趨勢，因為以奈米管為半導體的 DSSC 是背照式，因此光在通過電解液時會先被吸收掉一部分，電解液越厚表示光被吸收的量越多。這個論點我們可以從圖 3.21 得到證明。

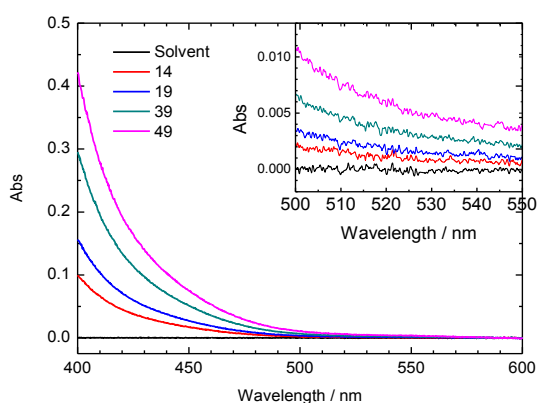


圖 3.21 模擬不同厚度電解液對光的吸收情形。

表 3.4 電解液厚度與 2 mm 樣品槽的光徑長度比較表。

電解液厚度 (μm)	與 2mm 樣品槽厚度比較
14	1/150
19	1/100
39	1/50
49	1/40

表 3.4 為電解液厚度與 2 mm 樣品槽的光徑長度比較表。將電解液依照厚度比例稀釋後，以 0.2 公分樣品槽測得的吸收光譜圖如圖 3.21。我們可以發現當電解液在 500 nm 之前有非常明顯的吸收。因此電解液厚度的增加使得實際照射到染料的光越少，導致短路電流的下降。但短路電流並沒有完全隨著電解液厚度的增加而下降，從表 3.3 我們可以看出，短路電流的趨勢與染料吸附量是相同的，因此我們認為短路電流之所以沒有完全跟隨電解液厚度變化是因為受到染料吸附量的影響。

以 1000 W 氙燈為光源以章節 2.6.2 的實驗方法得到 DSSC 在每個波長下的 IPCE，如圖 3.22。從圖 3.21 可以明顯看出，在較短波長的區間(450nm 以前)因為是電解液的強吸收區，因此在 450 nm 以前的 IPCE 值隨著電解液厚度的增加而減少，由於光強的差異明顯，因此在 450 nm 以前的 IPCE 值不受到染料吸附量差異的影響。但在較長波長區間，因為不是電解液的主要吸光範圍，因此 IPCE 受到染料吸附量的影響較電解液厚度的影響來的明顯。

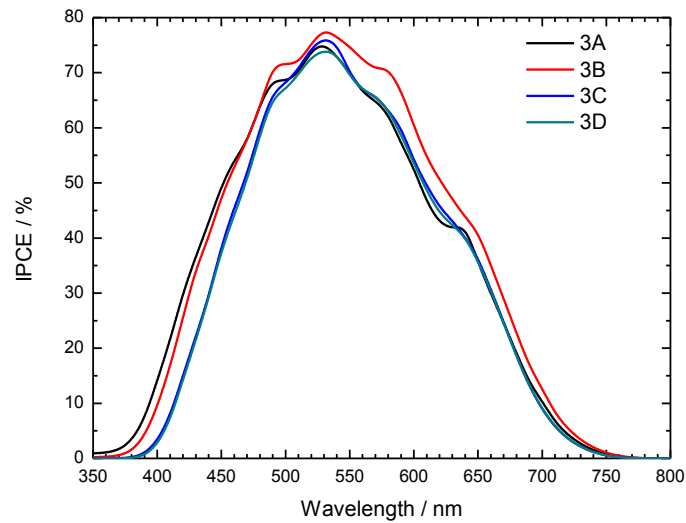


圖 3.22 不同電解液厚度的 DSSC 在不同波長下的光電轉換效率(IPCE)圖

以章節 2.6.3 的實驗方法進行 DSSC 的瞬態光電流和光電壓測量，所使用的光路設計為圖 2.7，光閘開關的間距為 0.22 秒。

在不同強度的背光源下的光強度與 DSSC 的短路電流，經過式(2.9)與式(2.10)轉換成光通量與電子流量後，得到的關係圖如圖 3.23。數據以直線方程式 $y=ax$ 進行擬合，可得到判定係數(r-squared)為 99.9%的直線，直線的斜率為 DSSC 在 532 nm 下的 IPCE，其數值與從圖 3.22 得到的數值接近。趨勢與 DSSC 在 AM1.5G 下測得的短路電流趨勢相同，因為在電解液厚度為 49 μm 時，三碘離子對於 532 nm 的光吸收值小於 0.005，故我們可忽略電解液對於 532 nm 的光吸收效應，所以圖 3.23 中顯示在不同的電解液的厚度下，其在 532 nm 的光電轉換效率是相似的。擬合曲線是判定係數為 99.9%的直線，表示背光源在波長與強度上的選擇適當，沒有產生在高光強度時電流飽和或在低光強度時光強不足以完全穿過工作電極的現象。

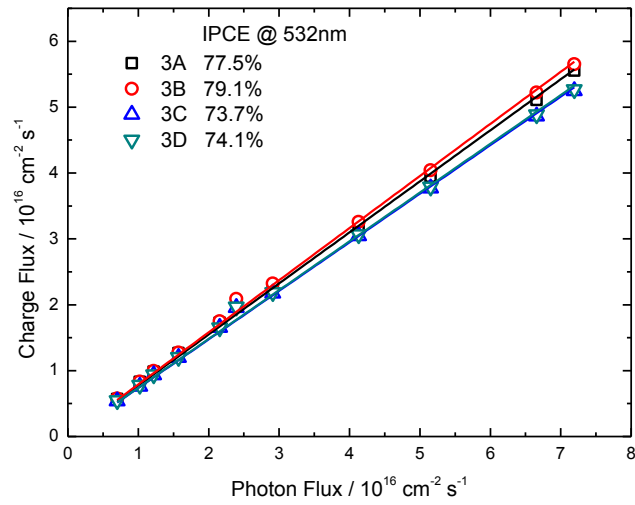


圖 3.23 不同電解液厚度的 DSSC 在 532 nm 下的電子流量與光通量的關係圖。

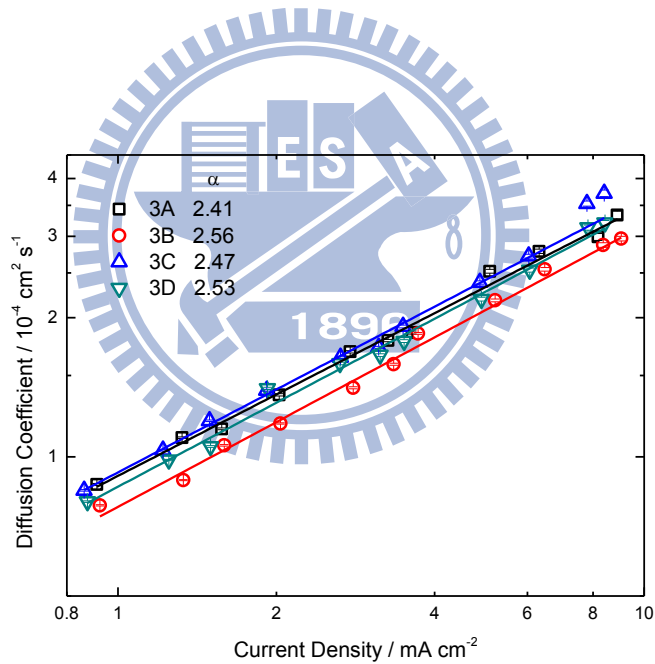


圖 3.24 不同電解液厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。

圖 3.24 為不同電解液厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖。擴散係數與 J_{sc} 呈現指數函數關係，因此我們以 $D = AJ_{sc}^{(\alpha-1)/\alpha}$ 來擬合，擬合的 α 平均值約為 2.49 ± 0.066 ，標準偏差(σ)只有 2.6%，結果顯示在不同的電解液厚度之

下，其擴散速率並不隨之而變。因此我們認為當電解液厚度不同時，二氧化鈦的局限能態(或稱之為表面態，surface state, SS)是相似的，光電子在局限與去局限的過程中或電子在導帶上的擴散過程與電解質的厚度無關。這是因為當 N719 覆蓋在 TiO_2 奈米管表面上的分子密度相同時，其表面的正離子的離子強度是相似的，造成電子與表面的正離子之間的交互作用力不隨著電解液的厚度而改變，所以其局限能態的分布和導體之間的能隙是沒有改變。

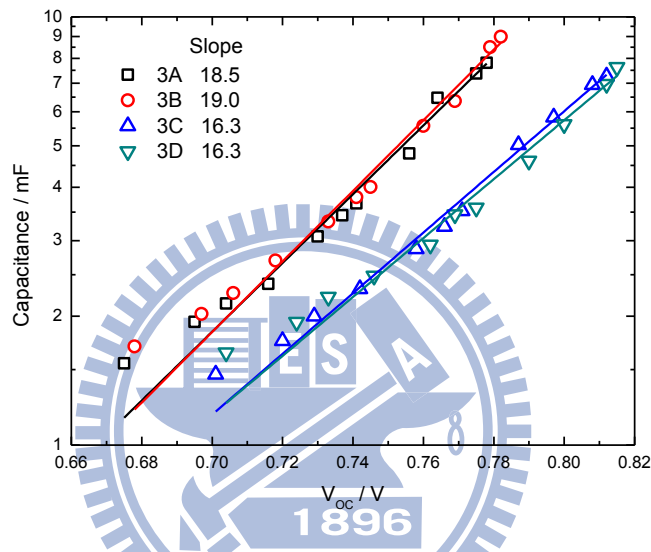


圖 3.25 不同電解液厚度的 DSSC 電容與開路電壓的關係圖。

圖 3.25 為使用章節 2.6.4 的方法得到的電容與開路電壓的關係圖。將結果以式(2.16)擬合，擬合得結果顯示了 3A 和 3B 的最低能態(edge state)電壓比 3C 和 3D 的最低能態電壓往下位移了 0.02 V，而且當電解液厚度較薄時如 3A 和 3B，其 DOS 的分布是較廣的；但對於電解液厚液較厚時如 3C 和 3D 而言，其 DOS 的分布反而較狹窄，因此在相同的總光電子密度下，3C 和 3D 的開路電壓會比 3A 和 3B 高。

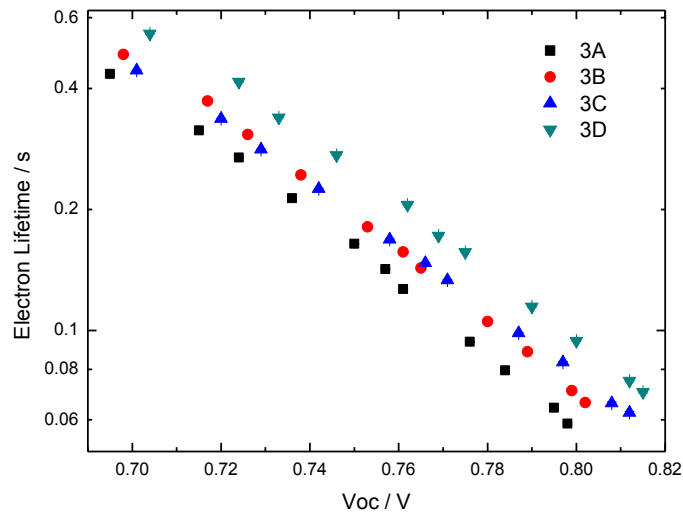


圖 3.26 不同電解液厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的電子生命期與開路電壓關係圖。

根據圖 3.25 的結果，因為 3A 和 3B 的最低能態電壓往下位移了 0.02 V，因此若將 3A 和 3B 往上調整 0.02 V，使得四者的最低能態電壓相似，我們可由圖 3.26 中發現四者的電子生命期與調整過的開路電壓之間的關係並不隨著電解液厚度而變。理論上即使電解液厚度越厚，電解液內的三碘離子(I_3^-)的濃度依然是相同的，加上 ATO 的染料吸附量相似，表面覆蓋率相似的條件下，電子與三碘離子的反應速率並不隨著電解液厚度而改變。

假若我們的論點是正確的話，電子的生命期應與在表面態上的電子密度有關，也就是電子的生命期是與表面態上的 DOS 有相關的。又因為化學電容與 DOS 是呈正比，所以電子生命期會與表面態的化學電容呈現指數函數的關係。圖 3.27 為在不同的電解液厚度下化學電容與電子生命期之間的關係圖，四者呈現出指數函數關係，而且非常類似。

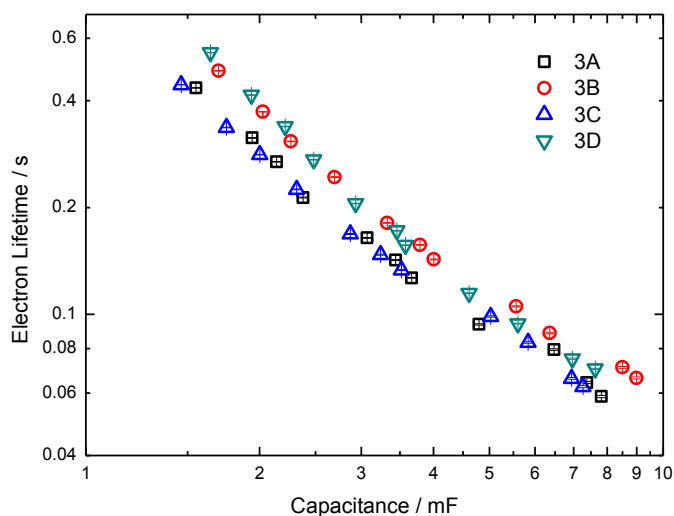


圖 3.27 不同電解液厚度的 DSSC 電子生命期與電容的關係圖。

總之，我們發現在相同管長之下，電解液的厚度不會影響到電子的擴散速率和電子的生命期變化，但是會影響到最低的表面態的電壓，造成開路電壓的改變。

3.4. ATO 厚度的影響

我們選取製程為固定電壓 60 V 成長 1 小時後轉成固定電流密度 5.6 mA cm^{-2} ，分別成長 0.5、1.5、2.5 和 3 小時的 ATO，ATO 厚度經由 α -step 測量為分別是(4A)16、(4B)22、(4C)39 和(4D)48 μm ，如圖 3.28 所示。

根據在章節 3.2 的實驗結果，35 μm 的奈米管浸泡在 40°C $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的 N719 溶液中 1 小時的浸泡條件，可以得到最好的結果，我們分別把 16、22、39 和 48 μm 的奈米管放入(4A) $0.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、(4B) $0.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、(4C) $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 和(4D) $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的 N719 溶液中浸泡於 40°C 的水浴中 1 小時，取出試片後以乙醇沖洗烘乾。再將吸附染料的奈米管試片浸泡於 1 毫升 $0.1 \text{ M NaOH}_{(\text{aq})}$ 來脫附染料，使用 0.2 公分的石英樣品槽來測量吸收光譜圖，如圖 3.29 所示。在波長為 500 nm 時的吸收度分別為(4A)0.021、(4B)0.038、(4C)0.079 和(4D)0.092，經過式(2.3)換算後，染料吸附量分別為 62、111、232 與 270 nmol cm^{-2} 。

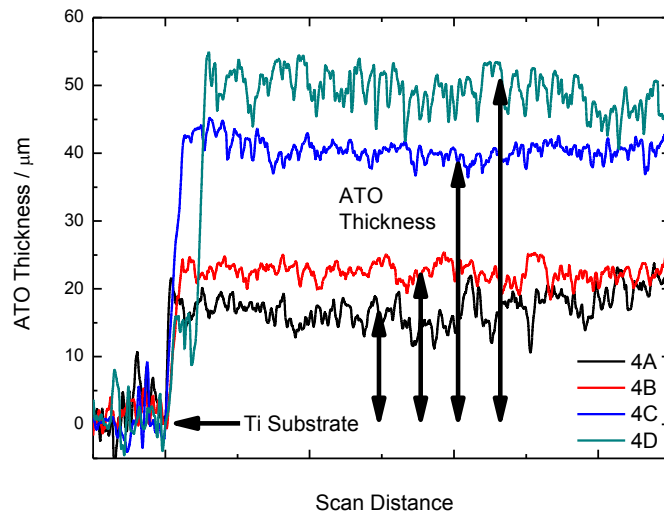


圖 3.28 不同奈米管管長的 DSSC 奈米管的實際厚度圖。

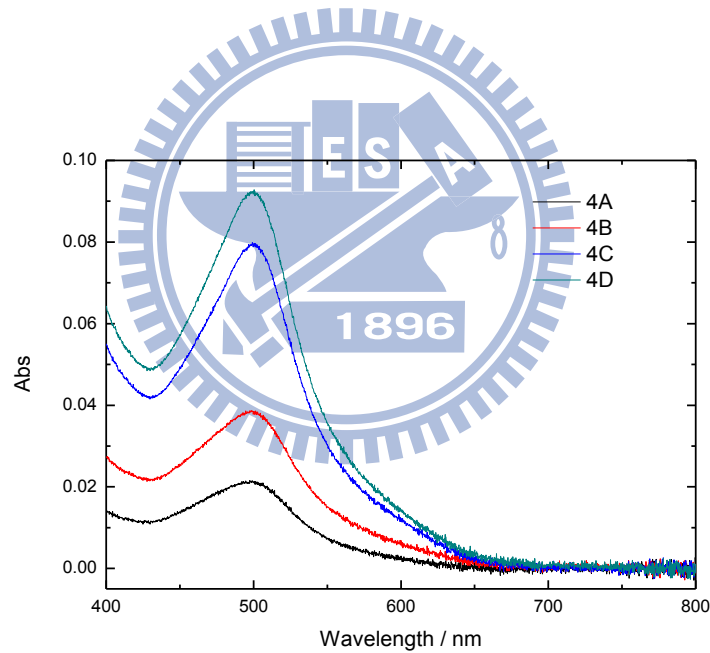


圖 3.29 以 0.1M NaOH(aq) 脫附不同厚度的 ATO 的吸收光譜圖。

選擇不同厚度的熱縮膜，將電解液的厚度控制在 $11 \pm 1 \mu\text{m}$ ，與 ATO 試片和鉑對電極組合成 DSSC，在 AM1.5G 的模擬太陽光源下測量可得到的 I-V 特性曲線圖。如圖 3.30 所示。DSSC 的染料吸附量、開路電壓(V_{oc})、短路電流密度(J_{sc})，填充率(ff)以及效率(η)對奈米管長度的關係如圖 3.31 所示。其相對應的數據以表 3.5 顯示。

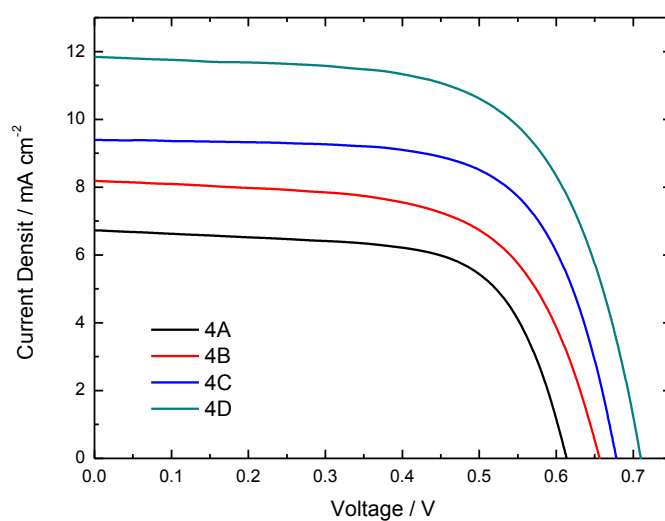


圖 3.30 不同 ATO 厚度的 DSSC 的 I-V 特性曲線圖

表 3.5 對於改變 ATO 厚度的 ATO-DSSC 的實驗結果，N719 的吸附密度與其相關 I-V 特性係數。

	ATO 厚度 (μm)	熱縮膜厚度 (μm)	dyeloading (nmol cm ⁻²)	Voc (mV)	Jsc (mA cm ⁻²)	<i>ff</i>	<i>η</i> %
4A	16	27	62	614	6.56	0.68	2.74
4B	22	34	111	657	8.043	0.64	3.37
4C	39	49	232	678	9.34	0.68	4.30
4D	48	59	270	711	11.73	0.65	5.40

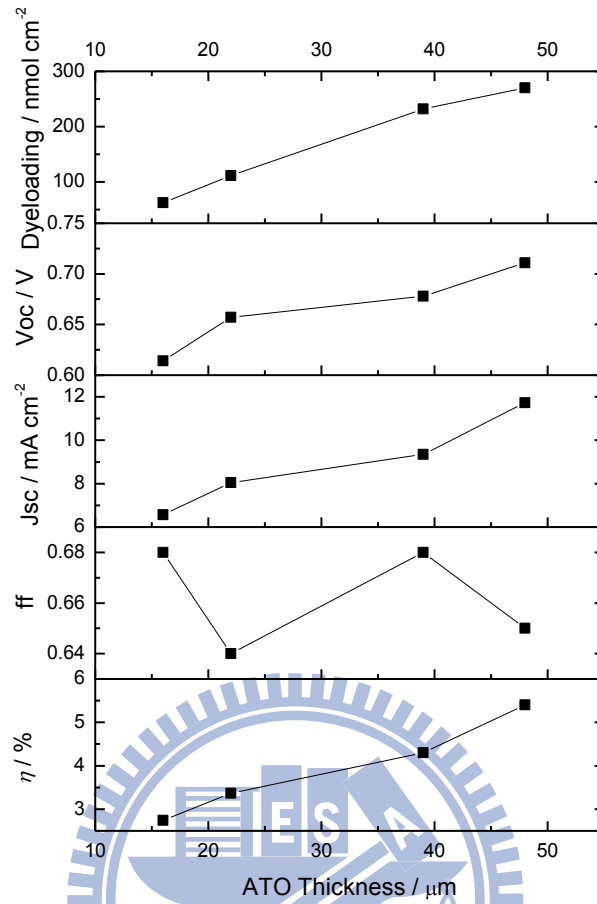


圖 3.31 不同 ATO 厚度的 DSSC 的染料吸附量、開路電壓、短路電流密度，填充率以及效率對奈米管長度的關係圖。

從圖 3.31 可以看出染料吸附量與奈米管厚度呈現一線性關係，顯示隨著奈米管厚度增加，試片的總表面積也呈現近似線性的增加，因此造成短路電流與效率的提升。

以章節 2.6.3 的實驗方法進行 DSSC 的瞬態光電流和光電壓測量，所使用的光路設計為圖 2.7，光閘開關的間距為 0.03 秒。

在不同強度的背光源下的光強度與 DSSC 的短路電流，經過式(2.9)與式(2.10)轉換成光通量與電子流量後，得到的關係圖如圖 3.32。數據以直線方程式 $y=ax$ 進行擬合，可得到判定係數(r-squared)為 99.9% 的直線，表示背光源在波長與強度上的選擇適當，沒有產生光強度太強而電流飽和或光強度不足的現象。而直線的斜率為 DSSC 在 532 nm 下的光電轉換效率，我們可以看出隨著奈米管管長越長，吸附的染料越多，DSSC 的光

電轉換效率越大，因而使短路電流隨著管長的增加而提升。但除了染料吸附量之外，電子在奈米管上的擴散速率也是影響短路電流的因素，因此我們想知道我們觀察到的短路電流提升除了是由於染料吸附量增加所導致之外，電子的擴散速率是否有對短路電流的提升有所貢獻。

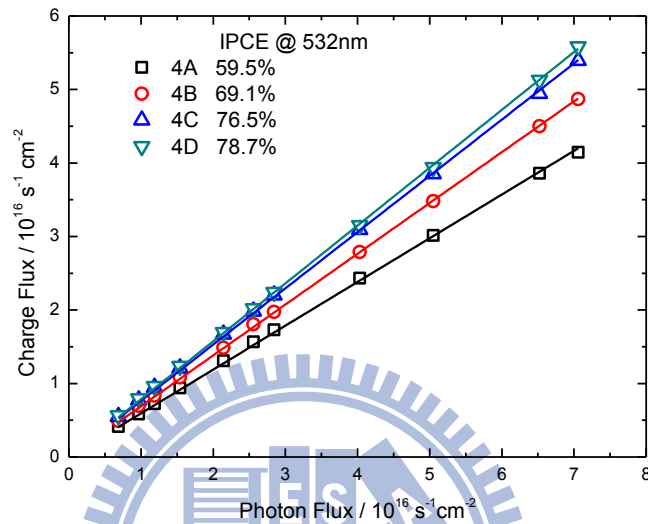


圖 3.32 不同 ATO 厚度的 DSSC 在 532 nm 下的電子流量與光通量的關係圖。

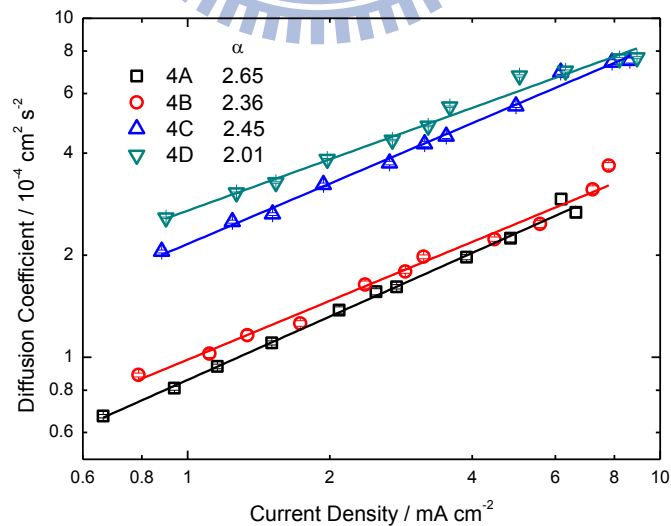


圖 3.33 不同 ATO 厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流關係圖

由圖 3.33 中，我們發現在相同的短路電流密度下，電子的擴散速率是隨著奈米管長的增長而變快。在高電流密度下，4C 和 4D 的擴散速率趨近相似，這可能是因為在高電流的狀態下，表面態的電子會很接近導帶的最低能量，所以高表面態的電子躍上至導帶應很容易，造成高電流密度下的擴散速率是相似的。從此亦可知，我們所測量的電子擴散速率包含了電子的去局限化與導帶的擴散過程，因為若只是測得導帶中的電子擴散過程的話，理論上，不同的奈米管長是不會影響到電子的擴散速率。從圖 3.33 以 $D = AJ_{SC}^{(\alpha-1)/\alpha}$ 來擬合，擬合的結果為 α 值會隨著 TiO_2 奈米管的長度增長而變小。已知 α 值的大小與二氧化鈦的表面態(SS)或局限態的大小有關係， α 值愈小表示其表面態的分布比較窄。因此如圖 3.34 所示，隨著二氧化鈦奈米管長的增長造成 α 值變小，也就是管長會造成表面態的 DOS 分布變窄。

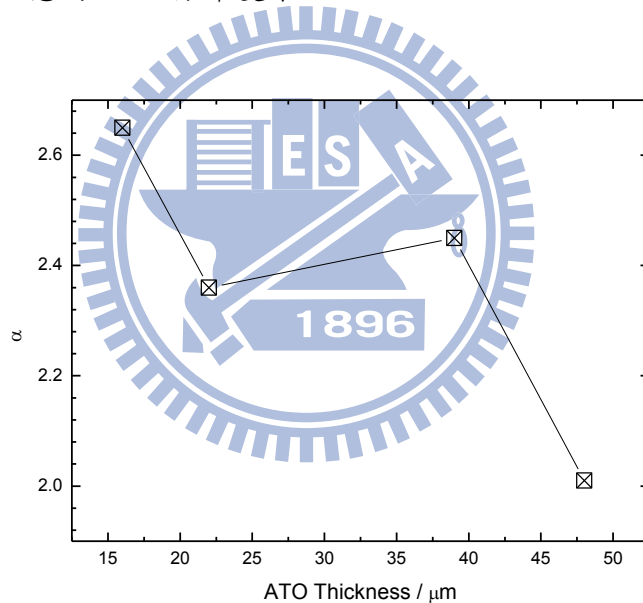


圖 3.34 不同 ATO 厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與短路電流的相關參數 α 與 ATO 厚度的關係圖。

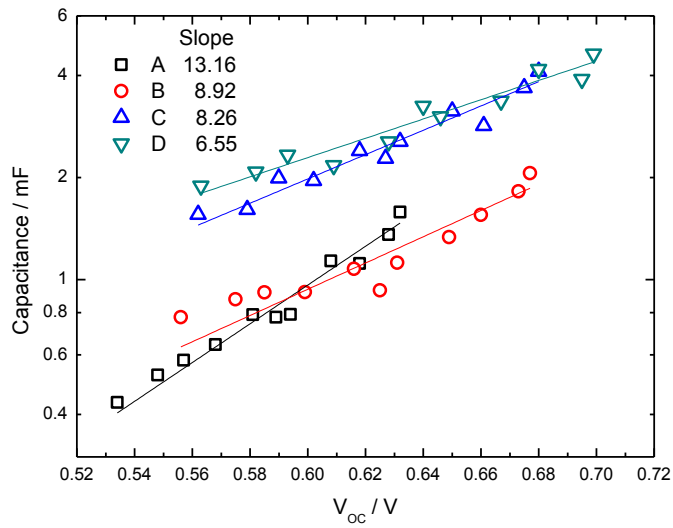


圖 3.35 不同 ATO 厚度的 DSSC 電容與開路電壓的關係圖。

圖 3.35 為不同 ATO 厚度的 DSSC 電容與開路電壓的關係圖，將結果以式(2.16)擬合，得到的斜率隨著 ATO 厚度的增加而減小，這表示當 ATO 的厚度越厚，ATO 的表面態分布曲線就會越陡，DOS 會變得比較小。同時我們可以發現隨著奈米管管長的增，表面態分布曲線邊界(band edge)越往正向移動。

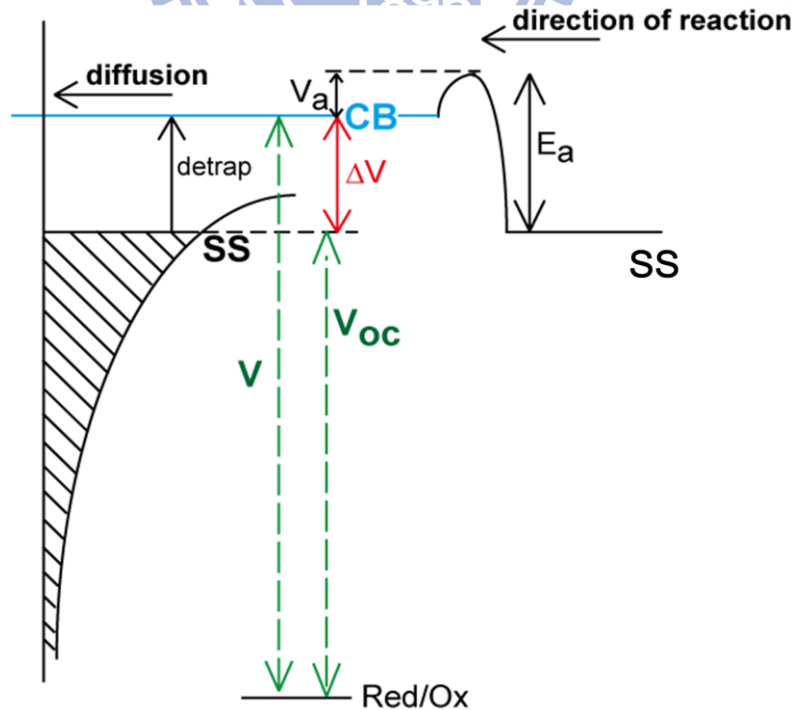


圖 3.36 借用阿瑞尼斯公式表示電子從表面態釋放到導帶而傳到外電路的示意圖。

電子在注入 ATO 後會有一個被侷限(trapped)到表面態,再從表面態去侷限 detrapped)到導帶的熱力學平衡。而電子從表面態去侷限到導帶而傳遞到外電路的過程我們借用活化能的表現方式,如圖 3.36 所示。阿瑞尼斯方程式(Arrhenius equation)為

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.1)$$

我們假設二氧化態的導帶能階位置是固定的,氧化還原對的能階位置也是固定的,因此 V 是定值,而表面態與氧化還原對之間的能量差即為開路電壓 V_{OC} 。反應速率常數 k 以擴散係數取代,電子從表面態去侷限到導帶所需克服的能量障礙為 ΔV ,也可以表示成 $V - V_{OC}$,但因為表面態的能階位置會隨著背光源強度而改變,使得 V_{OC} 與 ΔV 跟著改變,而與阿瑞尼斯方程式中的活化能固定的假設不同。因此我們改從逆反應方向的反應來看,假設電子從導帶被侷限到導帶也需要克服一個能量障礙 V_a ,因為導帶的能量位置是固定的,因此 V_a 不受光強度影響,這就符合阿瑞尼斯方程式對活化能的假設。因此當我們回到電子從表面態去侷限到導帶的反應方向時,能量障礙修正為 $V_a + \Delta V$,而在阿瑞尼斯方程式中的 RT 改寫成隨光強度改變的 V_{OC} 。因此阿瑞尼斯方程式被改寫成

$$\begin{aligned} D &= D_0 \times \exp\left(\frac{-(V_a + \Delta V)}{V_{OC}}\right) \\ &= D_0 \times \exp\left(\frac{-(V_a + V - V_{OC})}{V_{OC}}\right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

因此我們根據式(3.2)將擴散係數對開路電壓作圖,如圖 3.37,將數據以式(3.2)擬合, V 值固定為 1V[42],擬合得到的 V_a 值與奈米管管長的關係如圖 3.38 所示,從圖中我們可以發現當奈米管長度增加時,能量障礙 V_a 越小,表示較長管長的奈米管上的電子去侷限置導帶需要克服的能量障礙較小,因此較容易去侷限到導帶,進而能有較快的擴散速率。

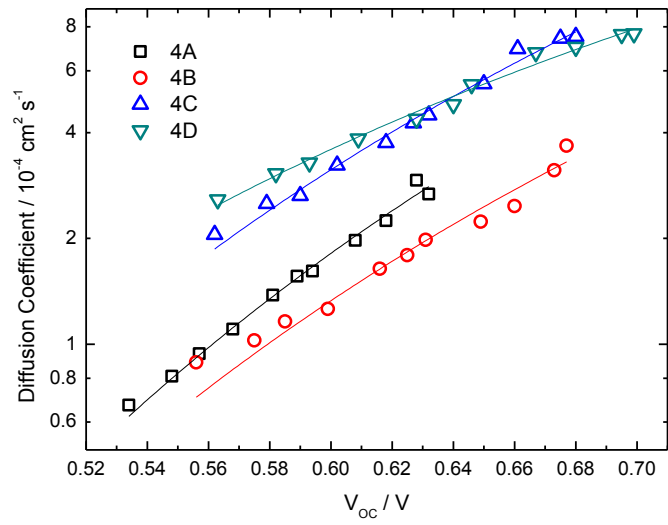


圖 3.37 不同 AT0 厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下的擴散係數與開路電壓關係圖。

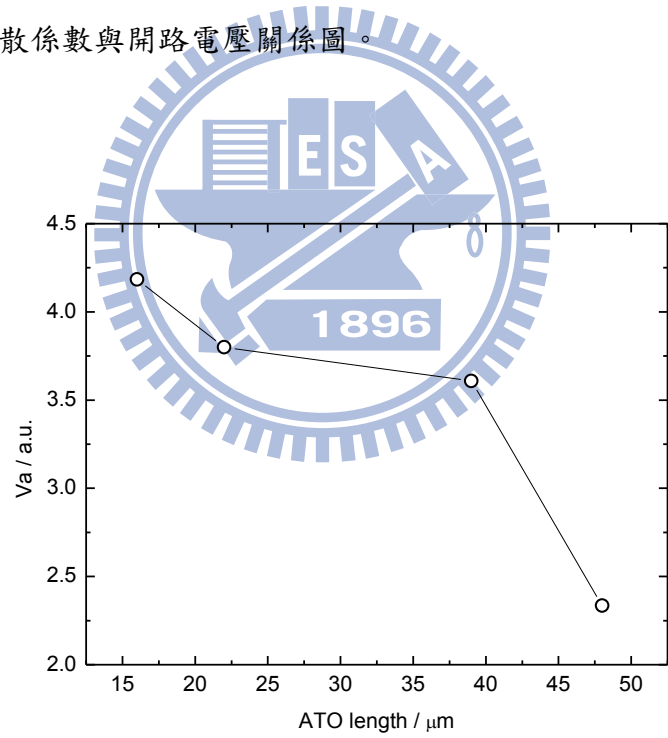


圖 3.38 不同 AT0 厚度的 DSSC 去局限能量障礙 V_a 與 AT0 厚度係圖。

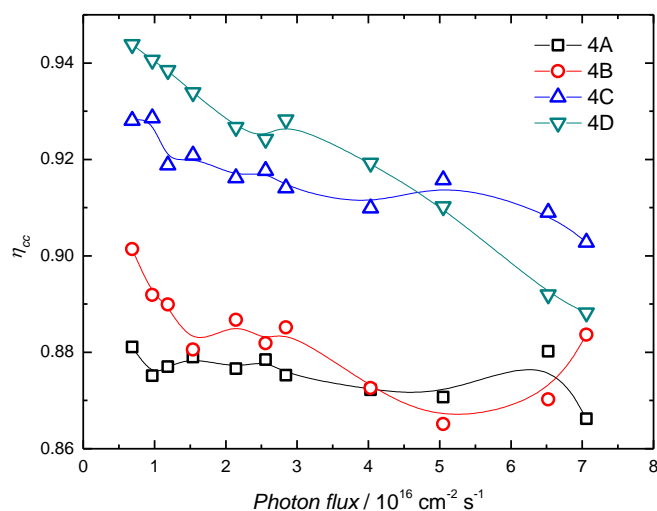


圖 3.39 不同 ATO 厚度的 DSSC 在不同強度的 532 nm 雷射下電荷收集效率與光通量的關係圖。

圖 3.39 為不同奈米管長度的 DSSC 電荷收集效率與光通量的關係圖。我們可以發現在光通量較弱時，奈米管長度較長的 DSSC 能夠有較高的電荷收集效率，但是當光通量增加時，較長奈米管管長的 DSSC 其電荷收集效率下降的幅度是較大的，從 DSSC-4C 和 4D 就可以看出較長奈米管管長的 4D 在低光通量時電荷收集效率較 4C 高，但在高光通量時卻比 4C 來的低。原因可能是當奈米管長度增加時，所吸附的染料數量增加，而在高光強度下奈米管上累積有極大的電子密度，使得電子與電解液間的反應速率大增，但從圖 3.33 可發現 DSSC-4D 的電子擴散係數在高光通量下與 DSSC-4C 相近，因此造成了在高光通量時，較長奈米管管長的 DSSC 其電荷收集效率較低的情形。

奈米管被認為具有潛力的原因在於其單根奈米管的一維結構有助於引導電子傳遞的方向，但是若奈米管之間若有一些接觸點的話，就可能就會使電子傳遞的路徑變得複雜，從而失去其一維傳導的特性。從實驗中我們發現奈米管長度較長的 DSSC 其擴散係數較管長較短的 DSSC 來的好，其原因可能是奈米管之間的分離狀況不同所導致的。二氧化態奈米管的生長機制為電化學反應形成氧化層，而氟離子因電場存在而對氧化層進行固定方向的溶解，其溶解的位置除了奈米管的中空位置之外，還包含了奈米管之間的

孔隙，而較長的奈米管是由較長時間的陽極處理所製備而成，因此受到氟離子溶解的時間較長，因此奈米管之間的孔隙較明顯，同時接觸點也較少，電子能較順利的沿著奈米管的方向往外電路擴散，因此電子去侷限到導帶所需克服的能量障礙較小；而管長較短的奈米管因為其溶解時間較短，奈米管之間會有較多的接觸點，使得電子會在奈米管之間傳遞而有較長的傳遞路徑，可能因而傳遞到較多有缺陷的位置，使得電子去侷限到導帶所需克服的能量障礙較大。其示意圖圖 3.40 如所示。

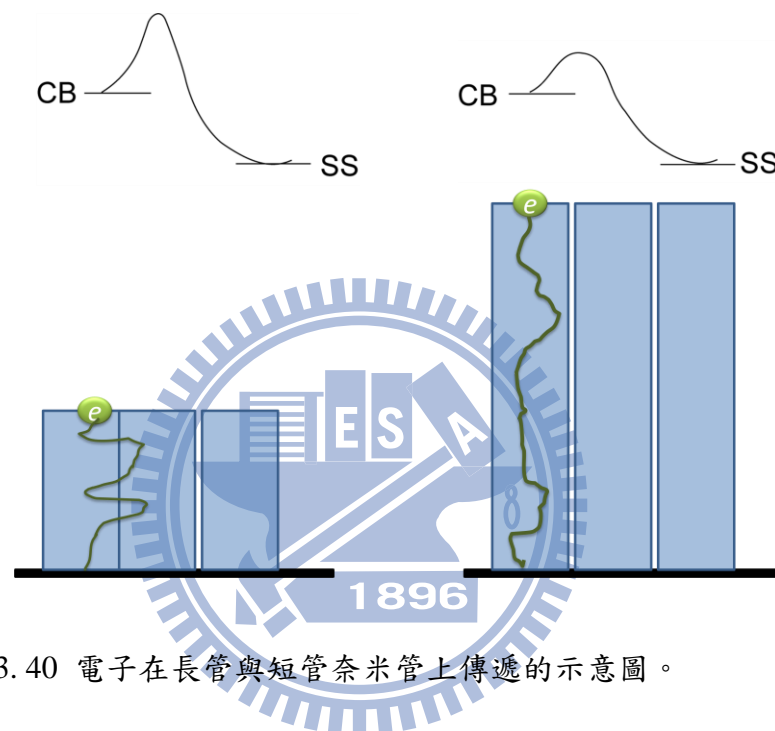


圖 3.40 電子在長管與短管奈米管上傳遞的示意圖。

另外，電子的擴散係數要高則表示電子在傳遞過程中遇到的障礙要少，也就是傳遞電子的介質的排列要規則，以減少可能陷住電子的缺陷。較厚的 ATO 是經由較長時間的電化學陽極處理而得到，因此我們認為在一個電場下，長時間的陽極處理過程中，ATO 的結構能有充足時間來重新排列，使得微結構上會較整齊，因此有助於提升電子在 ATO 上傳導的速率。而奈米粒由於是以物理性方式形成薄膜，因此缺法重新排列所需的流動性，因此當奈米粒形成的薄膜厚度達到一定值後，就會因為其薄膜結構不夠整齊排列而使擴散速下降。

第四章 結論

本論文主要在了解二氧化鈦奈米管的一維結構，是否有助於提升電子在半導體層的傳遞速度。因此我們選擇不同厚度的二氧化鈦奈米管薄膜(ATO)進行實驗，來探討此問題。

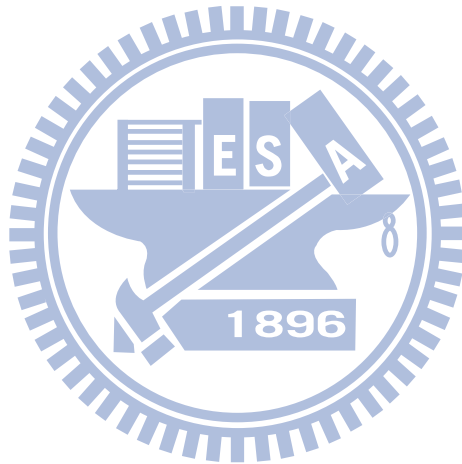
在討論 ATO 製程造成的影響的實驗中，我們發現當 ATO 以相同的製程條件成長，有相似的 ATO 厚度，並使 ATO 吸附有相似的染料吸附量時，其 DSSC 在整體效率，擴散速率，以及電子生命期的結果皆為相似的。

在探討染料吸附量影響的實驗中，我可以發現因為染料數量增加而導致注入二氧化鈦導帶的電子增加，使得開路電壓上升，但短路電流會因為 ATO 吸附了過多的染料而下降。而在染料吸附量尚未超過臨界值前，短路電流會因染料吸附量的增加而上升，而從 IPCE 圖我們可以發現 ATO 的染料吸附量增加會大幅提升對於較長波長的光的吸收能力。電子在二氧化鈦上的擴散速率並不受到染料吸附量改變的影響。染料吸附量的增加表示染料在 ATO 表面上的覆蓋率上升，使電子被電解液從二氧化鈦上攔截的速率降低，造成電子生存期因為染料吸附量的增加而上升。

在討論電解液厚度影響的實驗中，我們發現隨著電解液厚度的增加，開路電壓呈現上升的趨勢，而短路電流呈現下降的趨勢。由於電解液在較短波長的光區有明顯吸收，使得 DSSC 實際得到的光通量隨著電解液厚度的增加而減少，因此染料所能釋放出來的被激發電子的數量減少，造成短路電流的下降。而開路電壓的上升是由於電解液厚度的增加使得 DOS 的最低能態的位置上升並將 DOS 分布的寬度變得較窄，使得表面態的能位置在相同光通量下獲得提升。也因為 DOS 最低能態受到了電解液厚度的影響，因此再經過校正之後，我們可以發現電解液對於電子生存期並沒有影響，但電子的生命期是與表面態上的 DOS 有相關的。在覆蓋在 ATO 表面上的分子密度相同時，其表面的正離子的離子強度是相似的，造成電子與表面的正離子之間的交互作用力不隨著電解液的厚度而改變，所以其局限能態的分布和導體之間的能隙是沒有改變，因此我們會看到電解液厚度對於電子擴散係數並沒有影響。

最後，我們使用增加製程時間而得到的不同厚度的 ATO，同時依據前面的實驗結果，使 ATO 的染料吸附達到相似覆蓋率，也選擇適當熱縮膜使電解液厚度能保持相似。發現當 ATO 厚度越厚時，ATO 的表面態分部曲線越陡，同時 ATO 厚度的增加代表染料吸附量也增加，有較多電子注入二氧化鈦，使得表面態隨著 ATO 厚度的增加而越靠近導帶，而使得電子在 ATO 上的局限與去局限變得更為容易，也因此使擴散係數越高。

由於 ATO 的製程是一動態的電化學反應，我們認為 ATO 結構有可能在成長過程中進行重新排列，使得電子能夠更順利的傳遞，也因此我們能從實驗中證明電子在以陽極處理的時間較久的 ATO 上的擴散速度較快。但奈米粒薄膜的製作過程是物理性的靜態過程，粒子沒有重新排列的機會，因此當薄膜厚度高於一定數值後，電子在二氧化鈦上的傳遞速度會下降。



第五章 參考文獻

1. Sorensen, B., *Renewable Energy*/New York;VLondon;VParis: Acad. 1979, Press.
2. Winter, C., R. Sizmann, and L. Vant-Hull, *Solar power plants*. 1991: Springer New York.
3. Becquerel, E., *C. R. Hebd. Seances Acad.* 1839, Sci.
4. Morin, F.J. and J.P. Maita, *Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron*. Physical Review, 1954. **96**(1): p. 28.
5. Zhao, J.H., et al., *19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(14): p. 1991-1993.
6. Schultz, O., et al. *Thermal oxidation processes for high-efficiency multicrystalline silicon solar cells*. 2004.
7. King, R., et al., *Bandgap engineering in high-efficiency multijunction concentrator cells*. cell, 2005. **30**: p. 40.
8. Meier, J., et al., *Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells*. Thin Solid Films, 2004. **451**: p. 518-524.
9. Britt, J. and C. Ferekides, *THIN-FILM CDS/CDTE SOLAR-CELL WITH 15.8-PERCENT EFFICIENCY*. Applied Physics Letters, 1993. **62**(22): p. 2851-2852.
10. Wu, X., *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*. Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 803-814.
11. Shay, J., et al., *InP_xCdS solar cells*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1977. **24**(4): p. 483-486.
12. Contreras, M., et al., *SHORT COMMUNICATION: ACCELERATED PUBLICATION: Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu (In_{1-x}Gax) Se₂ solar cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2005. **13**(3): p. 209-216.
13. Park, S.H., et al., *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*. Nature Photonics, 2009. **3**(5): p. 297-U5.
14. Snaith, H.J., et al., *Ion-coordinating sensitizer in solid-state hybrid solar cells*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(39): p. 6413-6417.
15. 李陸玲, 陳建仲, and 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, 2009. **56**(2): p. 3-15.
16. Martinson, A.B.F., et al., *New architectures for dye-sensitized solar cells*. Chemistry-a European Journal, 2008. **14**(15): p. 4458-4467.
17. Gratzel, M., *Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(20): p. 6841-6851.

18. Papageorgiou, N., *Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations*. Coordination Chemistry Reviews, 2004. **248**(13-14): p. 1421-1446.
19. Robertson, N., *Catching the rainbow: Light harvesting in dye-sensitized solar cells*. Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**(6): p. 1012-1014.
20. Robertson, N., *Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells*. Angewandte Chemie-International Edition, 2006. **45**(15): p. 2338-2345.
21. Chiba, Y., et al., *Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 2006. **45**(24-28): p. L638-L640.
22. Nazeeruddin, M.K., et al., *Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(48): p. 16835-16847.
23. Nazeeruddin, M.K., et al., *Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(8): p. 1613-1624.
24. Argazzi, R., et al., *Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors*. Coordination Chemistry Reviews, 2004. **248**(13-14): p. 1299-1316.
25. Ito, S., et al., *High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness*. Advanced Materials, 2006. **18**(9): p. 1202-+.
26. Campbell, W.M., et al., *Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(32): p. 11760-11762.
27. Cid, J.J., et al., *Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells*. Angewandte Chemie-International Edition, 2007. **46**(44): p. 8358-8362.
28. Yum, J.H., et al., *Efficient far red sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by an unsymmetrical squaraine dye*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(34): p. 10320-+.
29. Wang, Z.S., et al., *A high-light-harvesting-efficiency coumarin dye for stable dye-sensitized solar cells*. Advanced Materials, 2007. **19**(8): p. 1138-1141.
30. Chen, Y.S., et al., *Efficient electron injection due to a special adsorbing group's combination of carboxyl and hydroxyl: dye-sensitized solar cells based on new hemicyanine dyes*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(16): p. 1654-1661.
31. Sauve, G., et al., *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*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(15): p. 3488-3491.
32. Renouard, T., et al., *Novel ruthenium Sensitizers containing functionalized hybrid*

- tetradentate ligands: Synthesis, characterization, and INDO/S analysis*. Inorganic Chemistry, 2002. **41**(2): p. 367-378.
33. Papageorgiou, N., W. Maier, and M. Gratzel, *An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**: p. 876.
 34. Hauch, A. and A. Georg, *Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(22): p. 3457-3466.
 35. Suzuki, K., et al., *Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells*. Chemistry Letters, 2003. **32**(1): p. 28-29.
 36. Hoshikawa, T., et al., *Impedance analysis of internal resistance affecting the photoelectrochemical performance of dye-sensitized solar cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(2): p. E68-E73.
 37. Fang, X.M., et al., *Flexible counter electrodes based on metal sheet and polymer film for dye-sensitized solar cells*. Thin Solid Films, 2005. **472**(1-2): p. 242-245.
 38. Hoshikawa, T., et al., *Impedance analysis for dye-sensitized solar cells with a three-electrode system*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **577**(2): p. 339-348.
 39. Saito, Y., et al., *Application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to counter electrode in dye-sensitized solar cells*. Chemistry Letters, 2002(10): p. 1060-1061.
 40. Clifford, J.N., et al., *Dye dependent regeneration dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells: Evidence for the formation of a ruthenium bipyridyl cation/iodide intermediate*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(17): p. 6561-6567.
 41. Peter, L.M., *Dye-sensitized nanocrystalline solar cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(21): p. 2630-2642.
 42. Hamann, T.W., et al., *Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells*. Energy & Environmental Science, 2008. **1**(1): p. 66-78.
 43. Wang, P., et al., *A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte*. Nature Materials, 2003. **2**(6): p. 402-407.
 44. Nusbaumer, H., et al., *An alternative efficient redox couple for the dye-sensitized solar cell system*. Chemistry-a European Journal, 2003. **9**(16): p. 3756-3763.
 45. Snaith, H.J. and L. Schmidt-Mende, *Advances in liquid-electrolyte and solid-state dye-sensitized solar cells*. Advanced Materials, 2007. **19**(20): p. 3187-3200.
 46. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
 47. Gao, F.F., et al., *A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell*. Chemical

- Communications, 2008(23): p. 2635-2637.
48. Gao, F., et al., *Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(32): p. 10720-10728.
 49. Cao, Y.M., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2-(Hexylthio)thiophene Conjugated Bipyridine*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(15): p. 6290-6297.
 50. Jennings, J.R., et al., *Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: Transport, trapping, and transfer of electrons*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(40): p. 13364-13372.
 51. Law, M., et al., *Nanowire dye-sensitized solar cells*. Nature Materials, 2005. **4**(6): p. 455-459.
 52. Zukalova, M., et al., *Organized mesoporous TiO₂ films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells*. Nano Letters, 2005. **5**(9): p. 1789-1792.
 53. Mor, G.K., et al., *Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells*. Nano Letters, 2006. **6**(2): p. 215-218.
 54. Zhu, K., et al., *Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays*. Nano Lett, 2007. **7**(1): p. 69-74.
 55. Liu, B. and E.S. Aydil, *Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(11): p. 3985-3990.
 56. Fujihara, K., et al., *Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell*. Nanotechnology, 2007. **18**(36).
 57. Hoyer, P., *Formation of a titanium dioxide nanotube array*. Langmuir, 1996. **12**(6): p. 1411-1413.
 58. Kasuga, T., et al., *Formation of titanium oxide nanotube*. Langmuir, 1998. **14**(12): p. 3160-3163.
 59. Kasuga, T., et al., *Titania nanotubes prepared by chemical processing*. Advanced Materials, 1999. **11**(15): p. 1307-+.
 60. Mor, G.K., et al., *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(14): p. 2011-2075.
 61. Wang, H., et al., *Titania-nanotube-array-based photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(2).
 62. Shankar, K., et al., *Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 µm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells*. Nanotechnology, 2007. **18**: p.

- 065707.
63. Chen, C.C., et al., *Fabrication and Characterization of Anodic Titanium Oxide Nanotube Arrays of Controlled Length for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(48): p. 19151-19157.
 64. Park, J.H., T.W. Lee, and M.G. Kang, *Growth, detachment and transfer of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells*. Chemical Communications, 2008(25): p. 2867-2869.
 65. Chen, Q.W. and D.S. Xu, *Large-Scale, Noncurling, and Free-Standing Crystallized TiO₂ Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(15): p. 6310-6314.
 66. Gong, D., et al., *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*. Journal of Materials Research, 2001. **16**(12): p. 3331-3334.
 67. Beranek, R., H. Hildebrand, and P. Schmuki, *Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes*. Electrochemical and solid-state letters, 2003. **6**: p. B12.
 68. Macak, J.M., H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(14): p. 2100-2102.
 69. Macak, J.M., et al., *Smooth anodic TiO₂ nanotubes*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(45): p. 7463-7465.
 70. Paulose, M., et al., *Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes*. Nanotechnology, 2006. **17**(5): p. 1446-1448.
 71. Ryvkin, S., *Photoelectric effects in semiconductors*. 1964: Consultants Bureau.
 72. Cao, F., et al., *Electron transport in porous nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(42): p. 17021-17027.
 73. Sodergren, S., et al., *THEORETICAL-MODELS FOR THE ACTION SPECTRUM AND THE CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF MICROPOROUS SEMICONDUCTOR-FILMS IN PHOTOELECTROCHEMICAL CELLS*. Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(21): p. 5552-5556.
 74. Finklea, H., *Semiconductor electrodes*. 1988: Elsevier Science Ltd.
 75. Van de Lagemaat, J., N. Park, and A. Frank, *Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: A study by electrical impedance and optical modulation techniques*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(9): p. 2044-2052.
 76. Schwarzburg, K. and F. Willig, *INFLUENCE OF TRAP FILLING ON PHOTOCURRENT TRANSIENTS IN POLYCRYSTALLINE TiO₂*. Applied Physics Letters, 1991. **58**(22): p. 2520-2522.

77. Schmidlin, F.W., *Theory of trap-controlled transient photoconduction*. Physical Review B, 1977. **16**(6): p. 2362.
78. Schlichthorl, G., et al., *Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase, 1997. **101**(41): p. 8141-8155.
79. Nelson, J., *Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes*. Physical Review B, 1999. **59**(23): p. 15374.
80. Kopidakis, N., et al., *Ambipolar Diffusion of Photocarriers in Electrolyte-Filled, Nanoporous TiO₂*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(16): p. 3930-3936.
81. Schlichthorl, G., N. Park, and A. Frank, *Evaluation of the charge-collection efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(5): p. 782-791.
82. Duffy, N., L. Peter, and K. Wijayantha, *Characterisation of electron transport and back reaction in dye-sensitised nanocrystalline solar cells by small amplitude laser pulse excitation*. Electrochemistry Communications, 2000. **2**(4): p. 262-266.
83. Solbrand, A., et al., *Electron Transport in the Nanostructured TiO₂- Electrolyte System Studied with Time-Resolved Photocurrents*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(14): p. 2514-2518.
84. Nakade, S., et al., *Influence of measurement conditions on electron diffusion in nanoporous TiO₂ films: Effects of bias light and dye adsorption*. Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase, 2003. **107**(51): p. 14244-14248.
85. Nakade, S., et al., *Stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage in dye-sensitized solar cells: Application for highly viscous electrolyte systems*. Langmuir, 2005. **21**(23): p. 10803-10807.
86. Fabregat-Santiago, F., et al., *Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO₂/electrolyte system by impedance methods*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(2): p. 334-339.
87. Zaban, A., A. Meier, and B. Gregg, *Electric potential distribution and short-range screening in nanoporous TiO₂ electrodes*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(40): p. 7985-7990.
88. Fabregat-Santiago, F., et al., *Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes in aqueous electrolyte*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 758-768.
89. Roest, A., et al., *Staircase in the electron mobility of a ZnO quantum dot assembly due to shell filling*. Physical review letters, 2002. **89**(3): p. 36801.
90. Buttiker, H., *Mesoscopic capacitors*. Physics Letters A, 1993. **180**(4-5): p. 364-369.
91. Bisquert, J., *Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and*

- significance for nanocomposite solar cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003. **5**(24): p. 5360-5364.
92. Wu, J., et al., *Performance and electron transport properties of TiO₂ nanocomposite dye-sensitized solar cells*. *Nanotechnology*, 2008. **19**: p. 105702.



第六章 附錄

瞬態光電流/光電壓測量原始數據

DSSC-1A 21 μm ATO 25 μm Spacer

