

國立交通大學

應用化學系研究所

碩士論文

硼摻雜之二氧化鈦奈米管應用於水分解製氫及染料敏
化太陽能電池

**B-doped TiO₂ nanotubes for water splitting and dye-sensitized
solar cell applications**

研究生：何汐容

指導教授：林明璋 院士

中華民國九十九年七月

硼摻雜之二氧化鈦奈米管應用於水分解製氫及染料敏化太陽能
電池

**B-doped TiO₂ nanotubes for water splitting and dye-sensitized
solar cell applications**

研究生：何汐容

Student: Shi-Jung He

指導教授：林明璋 院士

Advisor: M. C. Lin



A Thesis

**Submitted to Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University**

**In partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master**

in

Applied Chemistry

July 2010

Hsinchu, Taiwan

中華民國九十九年七月

硼摻雜之二氧化鈦奈米管應用於水分解製氫及染料敏化太陽能電池

學生：何汐容

指導教授：林明璋 院士

國立交通大學應用化學系研究所

摘要

本篇論文研究目的為使用簡易的電化學陽極氧化法合成二氧化鈦奈米管，同時摻雜硼原子；並且製作成元件應用在光分解水製氫系統以及染料敏化太陽能電池。其中陽極氧化條件、硼之摻雜量，和使用 TiCl_4 水溶液與 InN 粒子修飾二氧化鈦奈米管也是我們探討的重點，期望藉此提升光轉換效率。而摻雜硼原子前後之特性我們將以 SEM、EPMA、XRD、UV-VIS 以及 XPS 圖譜分析。

在光分解水製氫系統方面，研究結果顯示最佳之光分解水轉換效率是在外加電壓為 60 V 下成長 30 分鐘的二氧化鈦奈米管(孔洞 139 nm 和管長 13.3 μm)；而摻雜 0.8 wt. % NH_4BF_4 之二氧化鈦奈米管可將未摻雜硼的光轉換效率各別從 14.1% (330 \pm 70 nm 的紫外光區) 和 0.048% (520 \pm 46 nm 的可見光區) 提升至 31.3% 及 0.099%。

應用在 DSSC 上，摻雜 0.9 wt. % NH_4BF_4 之二氧化鈦奈米管可將未摻雜硼之轉換效率從 5.38% 增加到 5.79%。若以 InN 奈米粒子修飾摻雜硼後的二氧化鈦奈米管，可將效率由 5.79% 提升至 6.38%，相對增加了 10.19%。

B-doped TiO₂ nanotubes for water splitting and dye-sensitized solar cell applications

Student : Shi-Jung He

Advisor : M. C. Lin

**Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University**

ABSTRACT

In this study, we use a facile electrochemical anodization method to prepare undoped TiO₂ nanotubes and B-doped TiO₂ nanotubes for water splitting and dye-sensitized solar cell applications. We vary the anodization conditions, different NH₄BF₄ concentrations and TiO₂ nanotubes posttreatments with TiCl₄ solution and InN nanoparticles. All samples were characterized by SEM, EPMA, XRD, UV-VIS and XPS analyses.

The best anodization condition based on hydrogen generation by water splitting is 60 V applied potential with 30 min anodization time (139 nm tube diameter and 13.3 μm tube length). B-doping was noted to increase the water-splitting efficiency from 14.1% (330 ± 70 nm in the UV region) and 0.048% (520 ± 46 nm in the visible region) with undoped TiO₂ nanotubes to 31.3% and 0.099% with B-doped TiO₂ nanotubes (using an electrolyte containing 0.8 wt. % NH₄BF₄), respectively.

In dye-sensitized solar cells using N3 dye, the efficiency was found to increase from 5.38% with undoped TiO₂ nanotubes to 5.79% with B-doped TiO₂ nanotubes (using an electrolyte containing 0.9 wt. % NH₄BF₄). When InN nanoparticles were deposited on the nanotubes to modify B-doped TiO₂ nanotubes (using an electrolyte containing 0.9 wt. % NH₄BF₄) the efficiency was increased to 6.38%, with a 10% relative enhancement.

致 謝

碩士兩年遇到了很多朋友的幫助，謝謝實驗室成員秀琴、歆如、老王、雯妃、欣瑜、俊睿、勃學、偉智、科余、畢業的學長姐、穎輝、鼎緯、玳瑾、雯傑、冠霖以及學弟其峰這些日子的幫助；還有其他實驗室的人協助我們圖譜量測，沒有你們我很難完成這些成果。尤其感謝：

柔情的志翰：娘娘人真的很好，很熱心助人，遇到問題也會主動跳出來幫忙，你也是非常努力做實驗的人，只可惜麻煩事太多，一言難盡是吧，但亦可藉此學到滿多經驗不是。好事總是多磨，博班的路要更加油囉！

認真的吳稚偉學長：學長是我看過最認真做事的博班生，雖然在實驗上的合作常常遇到瓶頸，但是總算是有個好結果了；博班雖不好讀，但努力如你，一定能順利畢業的。日後我有機會老闆，一定會聘請好操又耐用的你！

志強：謝謝你這段日子的包容！

我偉大的父母：感謝你們疼惜我，在我想回家的時候來學校接送，讓我免去舟車勞頓之苦(雖然只有桃園↔新竹的距離)。謝謝你們的養育之恩，謝謝你們竭盡所能提供資源，就快了，我就要畢業了，換我賺大錢讓你們享福吧！

指導教授林院士：合理的要求是訓練，不合理的要求是磨練，在我看來老師您給的怎麼都是合理的！謝謝您在我碩士生涯的指導，以及用心舉辦的hiking讓我們享受美麗的風景還有豐盛的大餐！

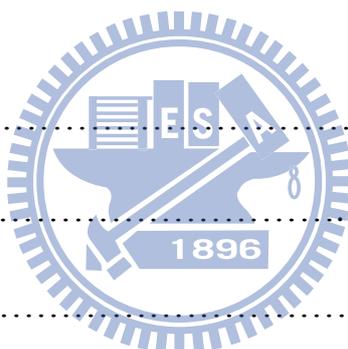
我：真的是辛苦妳了！謝謝愛美的妳因為怕晚睡會長痘痘，所以寧願平時早點來實驗室，才不會要辛苦地 overnight 趕畢業。碩士生涯總算是要告一段落了，儘管遇到很多不如意的事，但妳總是能迎刃而解，過程中是很艱辛沒錯，但是這些解決問題的能力都是妳最大的收穫。未來，期望妳能發揮所長，為自己、為家人、為妳所在乎的每一個人以及這個社會盡一份力。



總目錄

頁次

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
總目錄	v
表目錄	ix
圖目錄	x
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 光分解水產氫簡介	2
1-3 染料敏化太陽能電池簡介	4
1-4 研究動機	6
第二章 文獻回顧	9
2-1 二氧化鈦簡介	9
2-2 二氧化鈦奈米管之陽極氧化反應機制	11
2-3 光分解水工作原理	14
2-4 染料敏化太陽能電池工作原理	16



2-5 染料敏化太陽能電池的基本架構	19
2-5-1 多孔性奈米二氧化鈦薄膜	19
2-5-2 染料敏化劑	20
2-5-3 電解質溶液	25
第三章 實驗方法與設備	26
3-1 實驗藥品與儀器	26
3-2 分析儀器應用原理	28
3-2-1 掃描式電子顯微鏡	28
3-2-2 高解析度場發射電子微探儀	29
3-2-3 X光繞射儀	29
3-2-4 紫外光/可見光吸收光譜儀	30
3-2-5 X射線光電子能譜儀	31
3-2-6 AM 1.5太陽光模擬器	31
3-3 實驗步驟	33
3-3-1 製備二氧化鈦奈米管	33
A. 陽極的封裝處理	33
B. 陰極的封裝處理	34
C. 製備應用在分解水之二氧化鈦奈米管	34
D. 製備應用在DSSC之二氧化鈦奈米管	35

3-3-2 光分解水之效率量測	37
A. 工作電極之封裝處理	37
B. 輔助電極之封裝處理	38
C. 光分解水之效率量測系統	38
3-3-3 染料敏化太陽能電池之效率量測	39
A. 二氧化鈦奈米管光陽極之處理	39
B. 染料的配製	40
C. 對電極	40
D. 電解液的配製	40
E. 染料敏化太陽能電池之封裝	41
第四章 結果與討論	42
4-1 陽極氧化結果與分析	42
4-1-1 SEM圖分析	42
4-1-2 XRD分析	44
4-1-3 XPS分析	45
4-1-4 EPMA分析	48
4-2 光分解水之轉換效率	49
4-2-1 陽極氧化電壓對分解水轉換效率之影響	49
4-2-2 陽極氧化時間對分解水轉換效率之影響	51



4-2-3 硼的摻雜量對分解水轉換效率之影響	54
4-3 DSSC之光轉換效率	57
4-3-1 TiCl ₄ 修飾	57
A. TiCl ₄ 浸泡方式	58
B. TiCl ₄ 浸泡濃度	62
C. TiCl ₄ 浸泡時間	64
4-3-2 二氧化鈦奈米管摻雜硼之變化	66
A. 吸附N3染料之光轉換效率	67
B. 吸附CYC-B1染料之光轉換效率	68
4-3-3 二氧化鈦奈米管反應時間對光轉換效率之影響	70
4-3-4 沉積氮化鈮對光轉換效率之影響	74
第五章 結論	79
第六章 參考文獻	82

表目錄

頁次

表[3-1] 實驗藥品	26
表[3-2] 儀器與設備	27
表[4-1] EPMA定量分析各元素之重量百分組成(Mass %)列表	48
表[4-2] EPMA定量分析各元素之原子百分組成(Atomic %)列表	48
表[4-3] 不同施加電壓在紫外光區與可見光區之光轉換效率列表	50
表[4-4] 不同反應時間在紫外光區與可見光區之光轉換效率列表	53
表[4-5] 不同NH ₄ BF ₄ 摻雜量在紫外光區與可見光區之轉換效率列表	55
表[4-6] 不同TiCl ₄ 水溶液浸泡方式之光伏參數列表	61
表[4-7] 不同TiCl ₄ 水溶液浸泡濃度組合之光伏參數列表	63
表[4-8] 不同TiCl ₄ 水溶液浸泡時間之光伏參數列表	65
表[4-9] 不同NH ₄ BF ₄ 摻雜量吸附N3 dye之光伏參數列表	67
表[4-10] 不同NH ₄ BF ₄ 摻雜量吸附CYC-B1 dye之光伏參數列表	68
表[4-11] 未摻雜硼的TNT不同反應時間之光伏參數列表	71
表[4-12] 0.9 wt.% BTNT不同反應時間之光伏參數列表	72
表[4-13] 不同TMIn流量之光伏參數列表	75

圖目錄

頁次

圖(1-1) 本多-藤嶋效應實驗裝置圖	2
圖(1-2) 不同染料吸附顏色	5
圖(1-3) 摻雜硼及未摻雜硼之UV-Visible吸收圖譜	6
圖(1-4) 電子傳導途徑示意圖	7
圖(2-1) 二氧化鈦晶相結構	10
圖(2-2) 氧化時間—電流曲線圖	13
圖(2-3) 二氧化鈦奈米管陣列成長步驟圖示	13
圖(2-4) 光分解水反應工作原理圖	15
圖(2-5) 染料敏化太陽能電池工作原理圖	17
圖(2-6) 染料分子能階設計圖	21
圖(2-7) N3染料(N3 Dye)化學結構式	22
圖(2-8) N719染料(N719 Dye)化學結構式	23
圖(2-9) Black染料(Black Dye)化學結構式	23
圖(2-10) N3 Dye和Black Dye之IPCE光譜圖	24
圖(2-11) CYC-B11染料(CYC-B11 Dye)化學結構式	24
圖(3-1) 空氣質量(Air Mass)示意圖	32
圖(3-2) 電化學陽極氧化法製備分解水TNT之實驗裝置圖	35

圖(3-3) 電化學陽極氧化法製備DSSC之TNT實驗裝置圖	36
圖(3-4) 光分解水之效率量測系統	38
圖(3-5) 染料敏化太陽能電池之封裝元件	41
圖(4-1) 二氧化鈦奈米管外觀分析之SEM圖	42
圖(4-2) 不同施加電壓之二氧化鈦奈米管SEM俯視圖	43
圖(4-3) 不同施加電壓下之孔洞半徑(●)與管壁厚度(▲)趨勢圖	44
圖(4-4) 摻雜不同NH ₄ BF ₄ 比例之XRD繞射圖譜	45
圖(4-5) B 1s高解析度XPS能譜	46
圖(4-6) O 1s高解析度XPS能譜	47
圖(4-7) 不同施加電壓之I-V特性曲線圖	50
圖(4-8) 二氧化鈦奈米管在不同反應時間下之管長SEM圖	52
圖(4-9) 不同反應時間之I-V特性曲線圖	53
圖(4-10) 不同NH ₄ BF ₄ 摻雜量之I-V特性曲線圖	55
圖(4-11) 不同TiCl ₄ 水溶液浸泡方式之I-V特性曲線圖	60
圖(4-12) 不同TiCl ₄ 水溶液浸泡方式之二氧化鈦奈米管SEM圖	61
圖(4-13) 不同TiCl ₄ 水溶液浸泡濃度組合之I-V特性曲線圖	63
圖(4-14) 不同TiCl ₄ 水溶液浸泡時間之I-V特性曲線圖	64
圖(4-15) 不同TiCl ₄ 水溶液浸泡時間之二氧化鈦奈米管SEM圖	65
圖(4-16) 不同NH ₄ BF ₄ 摻雜量吸附N3 dye之I-V特性曲線圖	67

圖(4-17) 不同 NH_4BF_4 摻雜量吸附CYC-B1 dye之I-V特性曲線圖	68
圖(4-18) 不同 NH_4BF_4 摻雜量應用在N3 dye和CYC-B1 dye之轉換效率誤差圖	69
圖(4-19) 不同 NH_4BF_4 摻雜量應用在 N3 dye 和 CYC-B1 dye 之轉換效率趨勢圖	69
圖(4-20) 未摻雜硼的TNT不同反應時間之I-V特性曲線圖	71
圖(4-21) 0.9 wt.% BTNT不同反應時間之I-V特性曲線圖	72
圖(4-22) 摻雜以及未摻雜硼TNT不同陽極氧化時間之光轉換效率趨勢圖.	73
圖(4-23) TNT管壁多孔性(porous)結構SEM圖	73
圖(4-24) 不同TMIn流量應用在BTNT之相對增加效率圖	75
圖(4-25) 沉積InN前後之I-V特性曲線圖	76
圖(4-26) 沉積InN前後之SEM圖	76
圖(4-27) UV-Visible光譜圖	78

第一章 緒論

1-1 前言

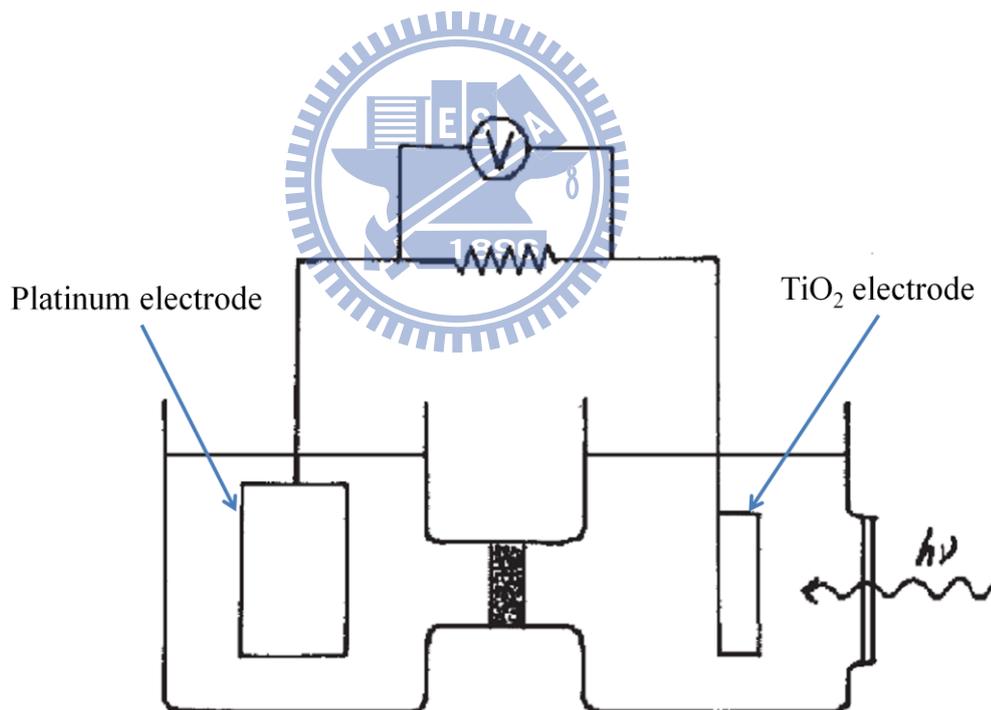
根據統計，地球蘊藏的石油只能再開採40年，天然氣礦藏僅夠60年使用，煤礦還有230年的存量。由於對能源的高度需求，人類終究會面臨化石能源開發殆盡的一天。此外核能所需的鈾礦也只剩70年可供開採，且又有安全疑慮大、技術需求高、無法應用至民生產品等問題，大大限制了核能源的發展機會。因此，潔淨再生的能源成為大家關切以及研究的主题，例如自然界中所存在的太陽能、風能、水力、地熱等。其中太陽能是非常有發展潛力的能源之一，和其他能源相較，太陽能應用也具有環保、低污染、不需大型廠房等優點。對於太陽能應用在電化學方面，目前主要應用在照光分解水生製氫氣的裝置與照光生電的太陽能電池。

氫是宇宙間存量最豐富的元素，也具有可燃性，做為燃料使用後，只會產生無污染的水，可謂最環保、可循環再生的能源之一。而以光電化學反應來分解水生製氫氣因無污染且製程安全，是近年來熱門的研究方向。

太陽能電池中矽太陽能電池無疑是發展最成熟、應用最廣泛的一種，但由於成本居高不下，限制了其在實質上的應用。因此，許多研究團隊不斷地探索新的製程技術、材料替代，嘗試提升光電轉換效能同時也降低成本。由於製程簡單、生產設備低廉，最新一代的染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cells)於是被發展出來。

1-2 光分解水產氫簡介

水的光電化學分解又稱為本多-藤島效應(Honda-Fujishima effect)，在1967年被當時還是研究生的藤島於某次試驗中偶然發現，用二氧化鈦單晶及鉑做為電極放入水中形成迴路，當用水銀燈照射紫外光，即使不通電，兩個電極上均有氣體產生，裝置圖如圖(1-1)。在收集氣體分析後，證實在二氧化鈦電極及鉑電極所產生之氣體分別為氧氣和氫氣。藤島於1972年與本多教授將此研究成果發表文章於Nature雜誌^[1]上，此即為著名的本多-藤島效應。



圖(1-1) 本多-藤島效應實驗裝置圖^[1]

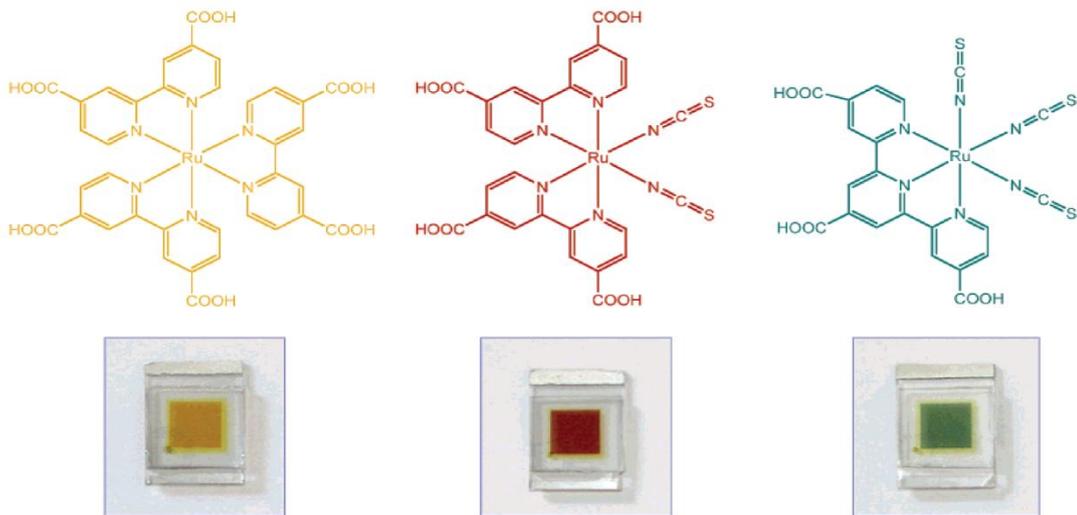
在2005年M. Paulose et al.使用二氧化鈦奈米管陣列作為光電極，使用光照分解水產氫；研究顯示其孔洞為22 nm、管壁厚度為34 nm，以及管長在224 nm之二氧化鈦奈米管在照度為95 mW/cm²搭配波長在320-400 nm範圍之濾光片可有6.8%之光轉換效率^[2]。同年，M. Paulose et al.將二氧化鈦奈米管之管長成長為6 μm、孔洞為110 nm，以及管壁厚度為20 nm，在光強度為98 mW/cm²以及相同範圍波段下水分解效率可高達12.25%^[3]。此外J. H. Park et al.更在2006年發表生成2 μm之二氧化鈦奈米管陣列相較於15 μm之P-25奈米粒子，在可見光區波段(> 420 nm)可提升約20倍以上的光電流^[4]。

接著在2007年Misra et al.使用乙二醇(Ethylene glycol)以及氟化銨(Ammonium fluoride)水溶液可成長出摻雜碳之二氧化鈦奈米管，當使用300 W太陽模擬光照射時在紫外光區(330 ± 70 nm)與可見光區(520 ± 46 nm)光分解水之效率分別可達13.3%以及8.5%^[5](然而其可見光區之效率我們抱著存疑的態度，在第四章結果與討論將會說明)。二氧化鈦奈米管陣列具有較高的光電效率是因為其較長的奈米管陣列提供了極大的比表面積，同時能快速地收集電子進入鈦基層，進而有效的減少電子與電洞再結合的機率。

1-3 染料敏化太陽能電池簡介

太陽能電池的開發相當早，1954年由美國貝爾實驗室設計出以矽(Si)為材質的第一代太陽能電池，以及往後運用砷化鎵(GaAs)的第二代太陽能電池。即使矽、砷化鎵的發電最佳效能都能達到20%以上，但矽及砷化鎵的製作過程高耗能且不經濟，生產出的半導體晶片更是所費不貲，而砷化鎵中的砷更是危害環境的重金屬。目前市場上雖然仍以矽為主流材質，但高耗能的生產成本反而沒有達到環保節能目的。因此，開發高效率與低成本的太陽能電池為必然的發展趨勢。

1991年，Grätzel 等人發展出一種新型太陽能電池「染料敏化太陽能電池」(Dye-sensitized solar cells, DSSC)，稱為「第三代太陽能電池」，其光電轉換效率達可達7.1~7.9%^[6]，取得了染料敏化太陽能電池領域的重大突破，爾後染料敏化太陽能電池又稱為Grätzel電池，Grätzel更因此在2009年諾貝爾化學獎獲得提名。染料敏化太陽能電池是透過光電化學反應所製得的太陽能電池，利用帶有色彩的染料光敏化劑將吸收所得的太陽能透過光化學反應轉換成可用的電能。因不同的染料具有不同的顏色，如圖(1-2)。因此，也被稱為「彩色太陽電池」。在近期的研究中DSSC之光電轉換效率已可達10~11%^[7, 8]，已超越非晶矽太陽能電池的效率。而我國中央大學吳春桂研究團隊研發出的CYC-B11染料，可使效率達到11.5%^[9]。



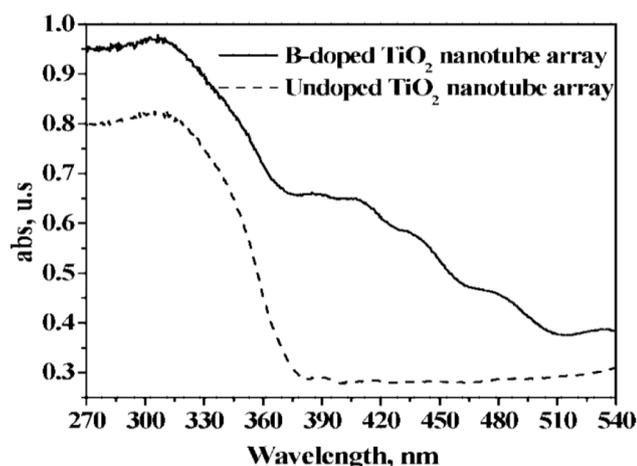
圖(1-2) 不同染料吸附顏色^[7]

染料敏化太陽能電池和以矽晶圓半導體為主的電池相較之下具有材料成本低、製造過程簡單、可撓性、透明性等優點。但目前仍有需要改進的地方，一是光電轉換效率偏低；二是封裝過程須注意電解液的滲漏。因此，目前仍以實驗室產品為主。基於它的低廉成本及廣泛應用層面的吸引力，許多國內外著名研究機構正在積極研發中，期望能突破技術上的瓶頸，使太陽能電池更有效地應用在日常生活中。

1-4 研究動機

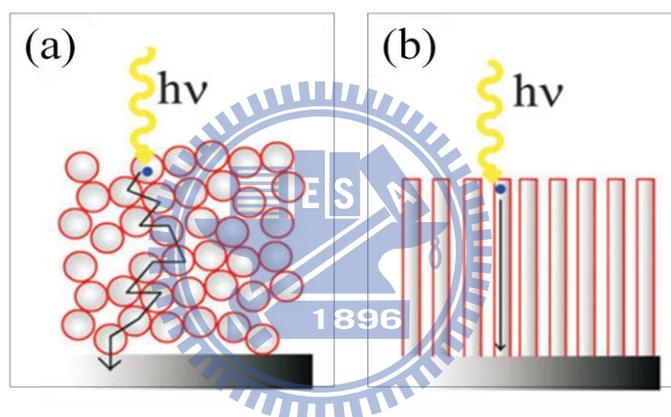
因為二氧化鈦(TiO_2)在銳鈦礦(Anatase)的能隙為3.2 eV，只能吸收波長在387 nm以下的紫外光(UV Light)，然而在整個太陽光譜中紫外光僅佔有5%，其餘大部分都屬可見光(Visible Light)。為了有效利用太陽光能，目前常用之方法為藉由摻雜異原子以降低其能隙而向長波段之可見光位移^[10-13]，稱紅位移(Red Shift)。

利用摻雜非金屬原子氮(N)^[14-17]、碳(C)^[4]，和硫(S)^[18-20]降低二氧化鈦之能隙已有許多相關文獻被發表，近年來在光觸媒實驗中也有藉摻雜硼(B)後增加光催化的文獻^[21]，其研究結果如圖(1-3)。比對未摻雜硼的樣品，摻雜硼後可在380-510 nm增加一明顯吸收峰，並可提供B 2p能階在二氧化鈦價帶，降低其能隙，使二氧化鈦之吸收往長波長移動；此外硼的摻雜可使 Ti^{4+} 部分被還原成 Ti^{3+} ($3\text{Ti}^{4+} + \text{B} \leftrightarrow 3\text{Ti}^{3+} + \text{B}^{3+}$)^[22, 23]，而 Ti^{3+} 會在二氧化鈦表面形成相對負的電荷，因此可以有效降低電子-電洞再結合的機率。



圖(1-3) 摻雜硼及未摻雜硼之 UV-Visible 吸收圖譜^[21]

在本實驗團隊中則有使用硼酸(H_3BO_3)作為摻雜硼之來源，並以水熱法(hydrothermal method)合成二氧化鈦奈米粒子應用在染料敏化太陽能電池^[24]。而二氧化鈦奈米粒子(TiO_2 nanoparticles)其晶粒為三維結構，如圖(1-4)電子在輸送過程中為跳躍式傳導，受限於晶界(grain boundary)之阻礙易增加電子-電洞再結合(recombination)機率；解決之道可使用一維之二氧化鈦奈米管(TiO_2 nanotubes, TNT)。如圖(1-4)，電子在二氧化鈦奈米管傳輸過程如水流垂直傳導，因此可減低電子-電洞再結合機率，進而增加光電流。



圖(1-4) 電子傳導途徑示意圖。(a)二氧化鈦奈米粒子(b)二氧化鈦奈米管^[25]

目前一維之二氧化鈦奈米管(TiO_2 nanotubes, TNT)合成法有溶膠—凝膠法(sol-gel)^[26]、模板法(template synthesis)^[27, 28]、水熱法(hydrothermal processes)^[29-31]以及陽極氧化法(anodization)^[5, 32-35]。在這些TNT合成法中，電化學陽極氧化法(electrochemical anodization)最令相關研究者感興趣，除此方法合成簡易外，尚具低成本、可大面積製成，以及良好的排列度。再者，電化學陽極氧化法合成的TNT會和基材(鈦片)有特殊的連接性，因此具

有極佳的導電性。最重要的是我們只要簡易地調控外加電壓、反應溫度、氧化時間和電解液的組成，即可掌控TNT的管徑大小、管壁厚度，以及管長。目前TNT摻雜法主要為合成TNT之後再使用化學氣相沉積法（Chemical Vapor Deposition, CVD）沉積薄膜，而沉積不同的薄膜需要不同的反應氣體，在摻雜硼方面通常使用硼酸（ H_3BO_3 ）。例如N. Lu et al.^[36]和Y. Su et al.^[37]都有使用化學氣相沉積法摻雜硼，然而此一方式並不安全也不簡便，硼也可能僅在表面摻雜之虞，因此本實驗設計為在二氧化鈦奈米管成長的電解液中添加硼來源，在不影響TNT形貌(morphology)下生長TNT同時摻雜硼，並且將摻雜硼之TNT製作成元件應用在光分解水（Water Splitting）產氫系統以及染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC)。

本研究論文主要期望藉由：

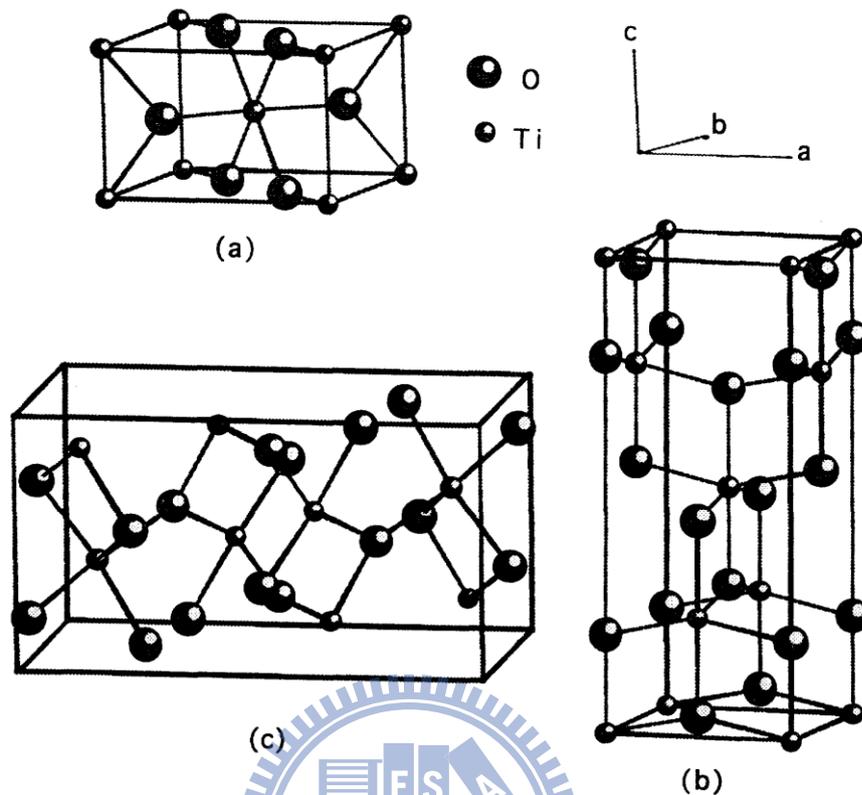
- (1) 簡易的電化學陽極氧化法製備一維之二氧化鈦奈米管(TiO_2 nanotubes, TNT)，增加光電子傳導性；
- (2) 摻雜硼使得 Ti^{4+} 被部分還原成 Ti^{3+} ，而 Ti^{3+} 會在二氧化鈦表面形成相對負的電荷，減低電子-電洞再結合機率；
- (3) 摻雜硼可降低二氧化鈦能隙，使其吸收波長紅位移，提升光轉換效率；
- (4) 使用電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)在二氧化鈦奈米管上沉積氮化銦(InN)，使電子藉著分子連結順利傳遞到二氧化鈦層上，增加短路電流進而提高DSSC之轉換效率。

第二章 文獻回顧

2-1 二氧化鈦簡介

二氧化鈦為日常生活及工業上常見材料，具有高折射率、光散射及UV吸收性質，是最常見之白色顏料。被廣泛的應用在油漆、印刷油墨、塑膠、造紙工業、化妝品等，其他甚至包括氣體感測器、抗腐蝕保護材料、光學材料、電子元件、紫外線吸收劑、自潔材料與光觸媒等領域上。在光催化與太陽能電池應用方面；與其他的半導體材料相較，二氧化鈦的主要優點有可耐強酸、強鹼及有機溶劑，不會發生自身溶解現象、不含有毒性物質，以及價格低廉。

二氧化鈦因為鈦原子及氧原子排列上的差異，產生三種不同結晶構造，而以不同的礦物學名稱命名，常見的晶體結構有銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、板鈦礦(Brookite)三種結晶態。如圖(2-1)所示，這些八面體連接方法上的不同造成結構上的差異，也產生了不同的物性及化性。



圖(2-1) 二氧化鈦晶相結構。(a)金紅石(Rutile) (b)銳鈦礦(Anatase)
(c)板鈦礦(Brookite)^[38]

在應用方面，因為Brookite穩定性低，實用價值不高；一般認為Anatase比Rutile晶相在光觸媒及太陽能電池上有較佳的表現，這是因為兩者Band gap不同所導致。Anatase能隙為3.2 eV，而Rutile為3.0 eV，Anatase的電位較Rutile負0.2 eV，其還原性更強，因此Anatase相的光生電子還原性會高於Rutile；此外由於Rutile之能隙較小，電子激發後容易掉回價帶，與電洞行再結合作用(Recombination)，易降低光電流值，因此太陽能電池之光電極通常為Anatase晶相為主。

Anatase所需入射光波長約為388 nm，而Rutile約為414 nm。半導體臨界

波長可由下列公式求得：

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

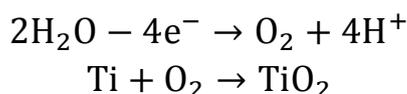
其中 λ 為入射光波長(nm)；E為二氧化鈦能隙(Energy Band gap, $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$)；h是普朗克常數(Planck Constant, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)；c為光速($3 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$)。

2-2 二氧化鈦奈米管之陽極氧化反應機制

電化學陽極氧化TNT的成長機制^[25, 39, 40]可以其氧化時間—電流曲線，如圖(2-2)的四個電流值的變化來區分，四個變化點分別是：(1)起始步驟電流值的驟降(P_1 以前)；(2)電流在75-160秒時快速爬升($P_1 - P_2$)；(3)電流在160-1600秒時緩慢下降($P_2 - P_3$)；(4)電流最終維持一穩定值(P_3 之後)。接著我們配合TNT成長圖，如圖(2-3)，來進一步解釋TNT的成長機制：

(1) P_1 以前(步驟1 - 2)， TiO_2 氧化層的建立。

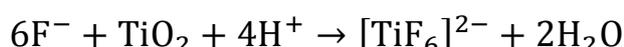
氧化反應的一開始因為電場和高能量的施壓，會在Ti表面形成許多微小的 TiO_2 團(步驟1)，接著這些微小的 TiO_2 團不斷的成長最後會彼此連接在一起，此一步驟發生得非常快速，如反應式：



反應持續地進行，體積會膨脹形成一緻密的 TiO_2 層(步驟2)。

(2) $P_0 - P_1$ (步驟3 - 6)，孔洞的侵蝕與擴大。

隨著TiO₂緻密層的增厚，體積的壓力與內部反應熱也會增加，同時生成大量的微裂痕(步驟3)。因為微裂痕是孔洞生成的關鍵，因此在奈米管的成形過程扮演著極大的角色。接著微裂痕頂端有靜電的聚集，容易吸引F⁻和O²⁻來持續化學溶解反應，如反應式：



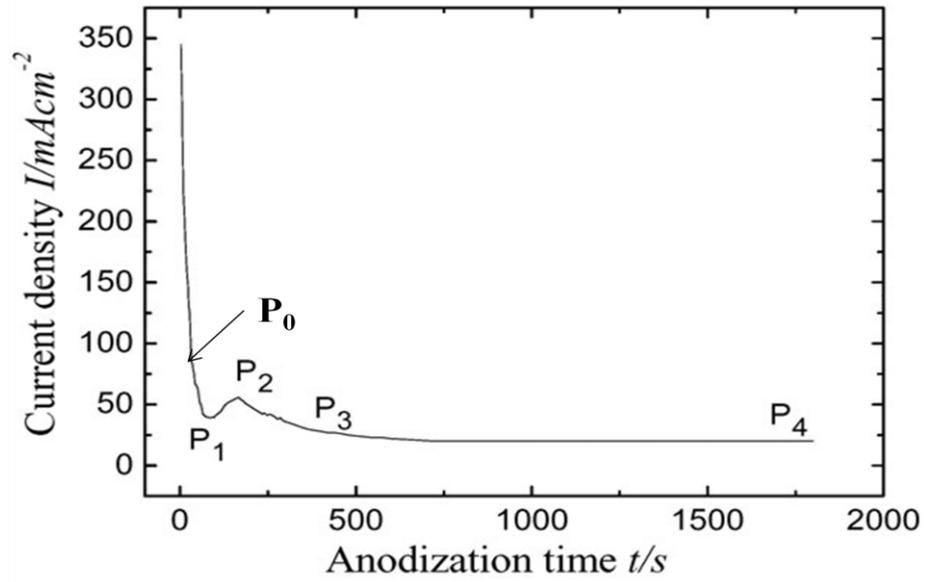
因為離子不斷生成使微裂痕持續地加速溶解，最後形成微小的孔洞(步驟4)。這些微小孔洞的下方有著障礙層(barrier layer)，此障礙層造成電場增強，並且讓更多的陰離子更容易通過，讓下面的Ti金屬接續氧化、孔洞擴大(步驟5)。隨著孔不斷地加深，孔與孔之間的區域相對薄，導致電荷密度隨之增加，進而促使該區域氧化物的生長以及化學溶解，形成Ti表面的凹面和凸面(步驟6)。

(3) $P_1 - P_2$ (步驟7)，奈米管的成形。

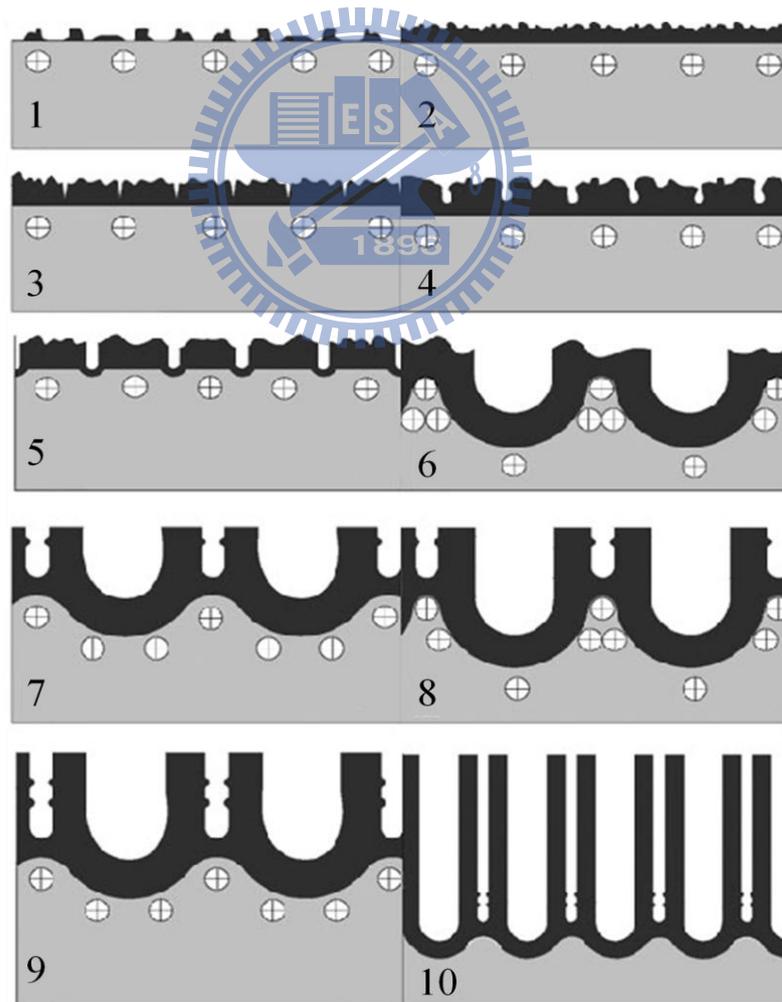
在Ti的凸面上之氧化層，因為有相對低的離子流動性及高的化學溶解性，造成空隙(voids)形成。當陽離子從空隙(voids)周圍往軸向擴散會因電性相同而互相排斥，所以無法維持電中性而導致相連的孔洞分離成各自獨立的奈米管狀結構。當一旁的孔洞持續向下延伸，空隙(voids)的深度也會增加(步驟7)，管子便逐漸成形。

(4) $P_2 - P_3$ (步驟8 - 10)，奈米管的成長。

管子內徑與管子間空隙持續化學溶解反應，形成更長的奈米管。



圖(2-2) 氧化時間—電流曲線圖^[39]



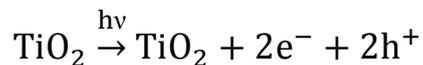
圖(2-3) 二氧化鈦奈米管陣列成長步驟圖示^[39]

2-3 光分解水工作原理

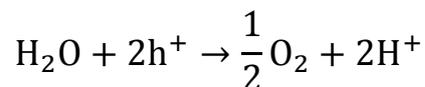
在一個光分解水的系統中需要約 $\Delta G = 237 \text{ kJ/mol}$ ^[41, 42]的能量才足以生成一莫耳的氫氣，即是需要一半導體的傳導帶(conduction band)負於氫分子的還原電位(0 V vs. NHE)，其價帶(valence band)正於水的氧化電位(1.23 V)。此時若受到一大於此半導體能隙(energy band gap)的光照射後，會形成電子(e^-)電洞(h^+)對，如反應式(1)；電洞會傳遞到半導體與電解質的介面，使水分子氧化產生氧氣與氫離子，如反應式(2)；而被光激發的電子會從半導體的價帶躍升到傳導帶，並經由外電路到達陰極與電解質中的氫離子行還原反應生成氫氣如反應式(3)，其光分解水工作原理如圖(2-4)。

光電化學反應分解水產生氫的關鍵在於光電半導體觸媒材料，它的傳導帶和價帶間的能隙須小於入射光能量，才能吸收光線激發電子電洞進行反應；並且被激發後電子-電洞的能量必須和水氧化還原反應的電位符合，才能啟動氧化還原反應分解水生產氫氣。光分解水產氫之反應機制如下：

(1) 二氧化鈦奈米管受一大於能隙的光激發產生電子-電洞對：

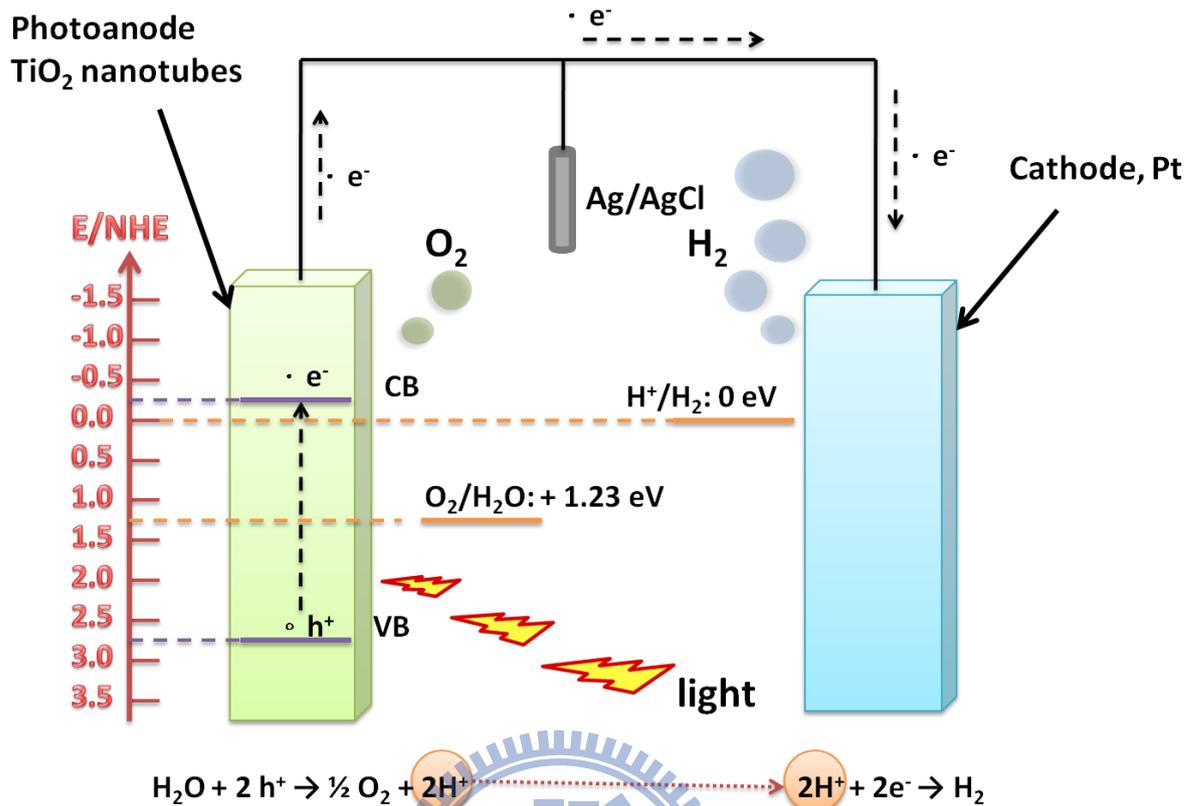


(2) 電洞在電解液與二氧化鈦奈米管表面反應生成氧氣與氫離子：



(3) 電子從外電路傳到鉑電極(陰極)與電解液中之氫離子還原成氫氣：





圖(2-4) 光分解水反應工作原理圖

光分解水之光轉換效率(η)計算方式^[2, 5, 43]：

$$\eta(\%) = \left[\frac{(\text{total power output} - \text{electrical power output})}{\text{light power input}} \right] \times 100$$

$$= J_p [(E_{\text{rev}}^{\circ} - E_{\text{app}}) / I_0] \times 100$$

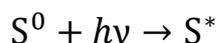
其中 J_p 代表為光照到 TNT 反應區的光電流密度(mA/cm^2)； $J_p E_{\text{rev}}^{\circ}$ 為總輸出功率； $J_p E_{\text{app}}$ 為輸入功率； I_0 為 1000 瓦的高能氙(Xe)燈到達 TNT 光陽極上的光源強度，當使用 $330 \pm 70 \text{ nm}$ 之紫外光(UV)區與 $520 \pm 46 \text{ nm}$ 之可見光(Visible)區的濾光片時，分別為 $9.28 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以及 $55 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

2-4 染料敏化太陽能電池工作原理

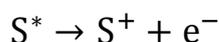
染料敏化太陽能電池的基本架構包含工作電極(working electrode)、多孔性 TiO₂ 半導體薄膜、鉑對電極(Pt-counter electrode)，以及中間的電解質(electrolyte)溶液、染料分子(dye)。

其工作原理如圖(2-5)所示，染料分子(dye)經吸收太陽光，染料的電子被激發由基態(S⁰)躍遷至激發態(S*)，接著被激發的電子會迅速地注入多孔性 TiO₂ 半導體薄膜的導帶(conduction band)，隨後電子經由導帶進入工作電極；電子再經由負載傳至鉑對電極；失去電子的氧化態(S⁺)染料可藉電解質溶液氧化還原的過程中得到電子，還原回到基態(S⁰)；而失去電子的電解質溶液再由鉑對電極傳來的電子行還原反應，獲得電子；如此一來便完成了電子傳輸的路徑。以下為 DSSC 工作機制：

(1) 染料分子(dye)經吸收太陽光，電子由基態(S⁰)躍遷至激發態(S*)：

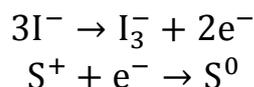


(2) 被激發的電子會快速地轉移至 TiO₂ 的導帶，而染料分子被氧化：

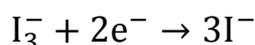


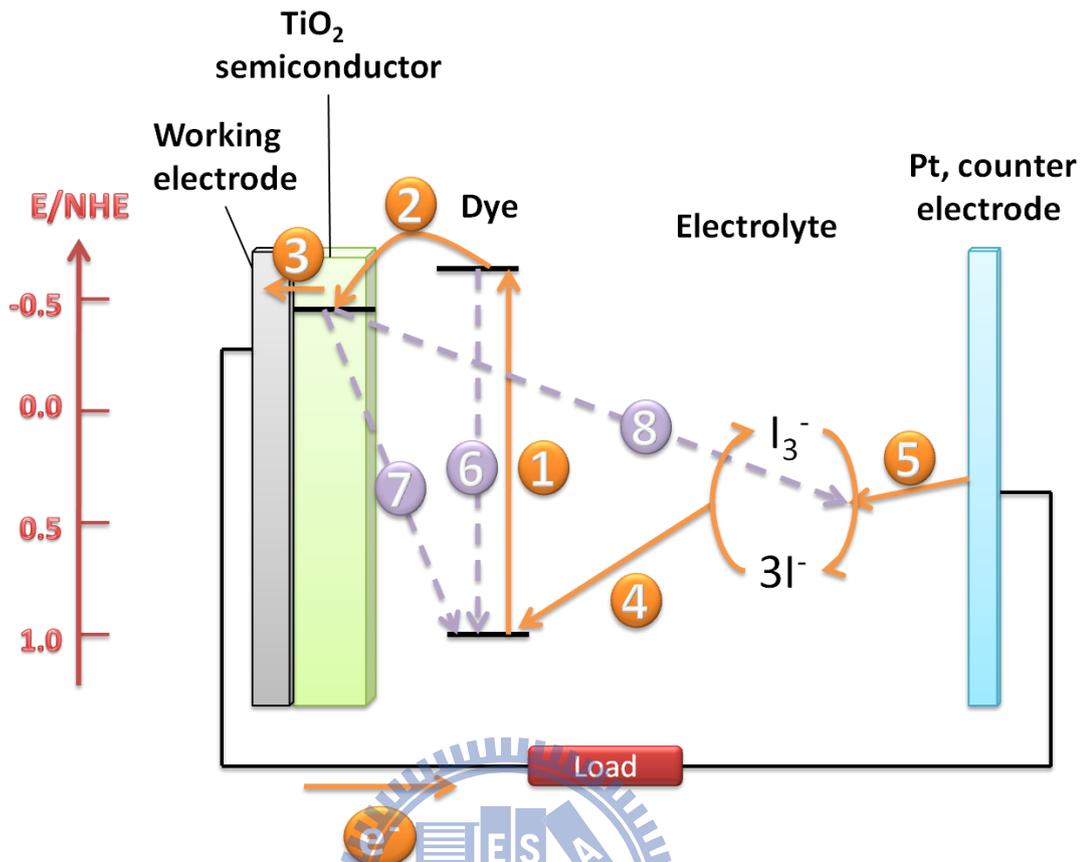
(3) 電子經由 TiO₂ 半導體薄膜進入到工作電極

(4) 氧化態(S⁺)的染料藉碘離子的氧化反應還原成基態(S⁰)



(5) 被氧化的碘離子再經由對電極傳來的電子還原：





圖(2-5) 染料敏化太陽能電池工作原理圖

以上為理想中 DSSC 的工作機制，然而在整個電子傳導途徑中尚有三個與正規電子傳輸途徑相互競爭的損耗，分別為圖(2-5)中虛線所示：步驟(6)染料分子自身電子-電洞的再結合，即激發態電子藉由釋放光能或熱能的形式回到基態，此過程發生的時間約 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 秒，遠慢於電子從激發態注入 TiO_2 半導體所需的 $10^{-15} \sim 10^{-12}$ 秒，因此對電池的效率影響不大；步驟(7)為 TiO_2 導帶的電子與染料分子氧化態之間的再結合，時間約為 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 秒，此一過程會減少電子傳輸到外電路的電子數，而降低電池的光電流；步驟(8)為 TiO_2 半導體導帶的電子被處於氧化態的電解液攔截，

時間約為 10^{-3} 秒，因為與步驟(3)相互競爭而無法傳到外電路，又稱為暗電流(dark current)。在章節 2-5 將簡述減低電子損耗方式。

太陽能電池的光轉換效率(η)計算方式定義如下：

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\max}V_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{SC}}V_{\text{OC}}\text{FF}}{P_{\text{in}}}$$

其中 P_{in} 固定為 AM1.5 太陽光模擬光源的功率，一般使用 $P_{\text{in}} = 100 \text{ W/cm}^2$ 的太陽光照度； P_{\max} 為太陽電池最大輸出功率由最大輸出電流密度(J_{\max})與最大輸出電壓(V_{\max})相乘而得；短路電流密度(short-current, J_{SC})和開路電壓(open-voltage, V_{OC})可由儀器測得；FF為填充因子(fill factor)，表示為太陽能電池電壓與電流的表現與理想值之差異比。

2-5 染料敏化太陽能電池的基本架構

染料敏化太陽能電池主要是由多孔性的奈米二氧化鈦薄膜、染料敏化劑、電解質溶液以及白金對電極所構成的三明治結構，以下則針對各組成部份加以討論。

2-5-1 多孔性奈米二氧化鈦薄膜

二氧化鈦奈米薄膜電極微結構對光電性質的影響很大，太陽能電池所產生的電流與二氧化鈦電極所吸附的染料分子數有直接的相關性。一般來說，二氧化鈦奈米薄膜表面積越大所吸附的染料分子越多，因而光生成的電流也就越強。

此外，染料敏化太陽能電池的工作電極為多孔性的二氧化鈦顆粒，電子注入二氧化鈦顆粒之後的路徑受到限制，使電子的傳導性質降低，而造成整體效率的影響。若改用本研究所探討之二氧化鈦之奈米管狀結構(TiO_2 nanotubes)取代二氧化鈦奈米顆粒(TiO_2 nanoparticles)，可使得表面吸附的染料量增加，且二氧化鈦與染料間的距離也因管狀結構所形成之網狀堆疊結構較為縮短，具備一有利於電子傳輸之工作電極，達到更有效率的電子傳遞機制^[44]。本研究論文中更針對二氧化鈦薄膜電極表面的處理上做進一步探討，發現二氧化鈦奈米管電極經過 TiCl_4 水溶液的表面修飾後，可使工作電極厚度、染料吸附量及光電流值均增加。

2-5-2 染料敏化劑

染料在近20年的研究中，已嘗試合成了900多種的染料並應用於染料敏化太陽能電池上，但其中只有一小部分具有良好的光敏化性能，其中主要是鈦的多吡啶錯合物。染料性能的優劣將直接影響到染料敏化太陽能電池之光電轉換效率，正因如此其元件對於染料的要求很嚴格。要藉由光激發二氧化鈦而產生反應，須要波長低於388 nm之紫外光，但紫外光所佔太陽光能中只有5%，是故必須利用太陽光能佔最高比例的可見光。而一般染料設計必須符合以下幾點條件：

(1) 能緊密吸附在二氧化鈦表面。

一般使用 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 。如染料上之 $-\text{COOH}$ 官能基會與二氧化鈦膜上的 $-\text{OH}$ 官能基形成成酯類，而增強了二氧化鈦導帶3d軌域和色素染料 π 軌帶電子的耦合，使電子轉移更為容易。

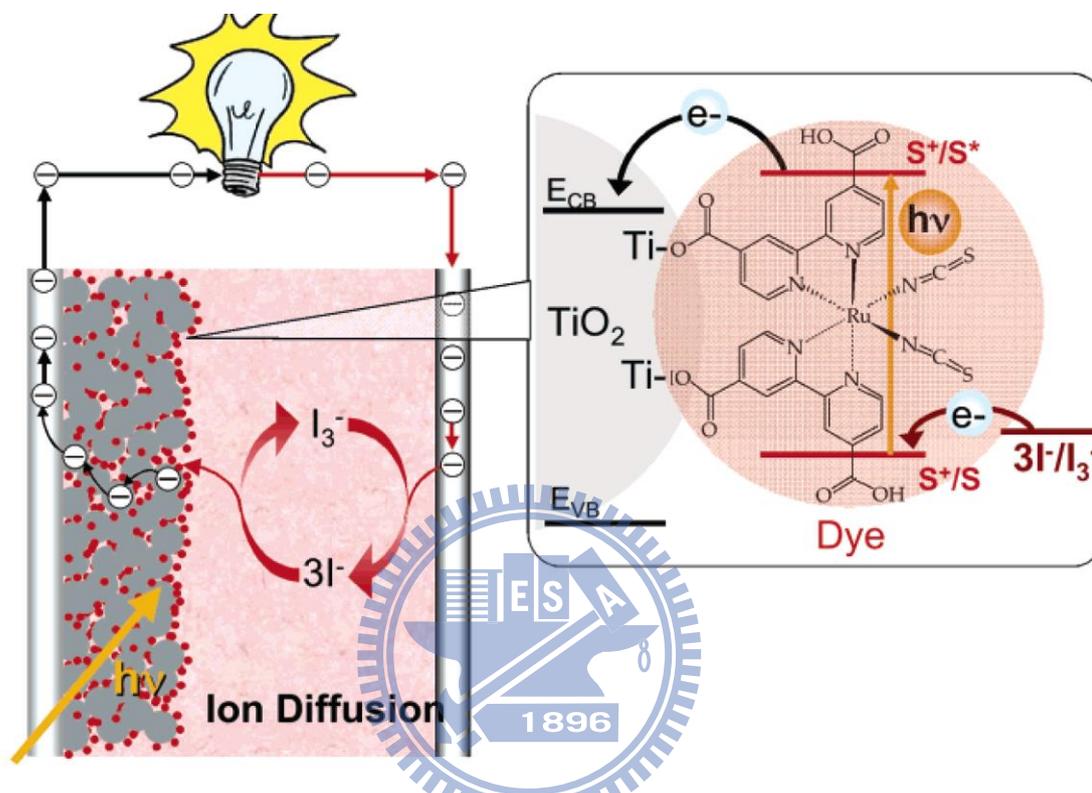
(2) 對太陽光波長有大的吸收範圍。

(3) 其氧化態和激發態生命期要夠穩定。

(4) 染料之HOMO與 LUMO能階與二氧化鈦的配合。

為了在照光後有效驅動染料敏化太陽能電池，染料能階的設計相當重要。染料的電子最低未佔據分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)須高於二氧化鈦之傳導帶(conduction band)；以及染料的電子最高佔據分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)

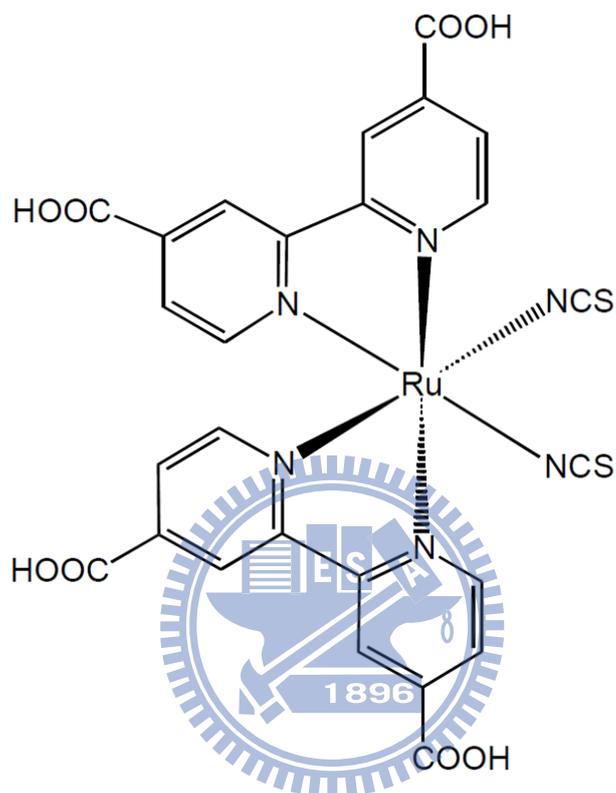
需低於電解質溶液之氧化還原態，如圖(2-6)。此能階差即可驅動電荷分離，使電子由染料之激發態傳導至TiO₂的傳導帶；並且藉電解質溶液氧化還原的過程中得到電子，還原回到基態。



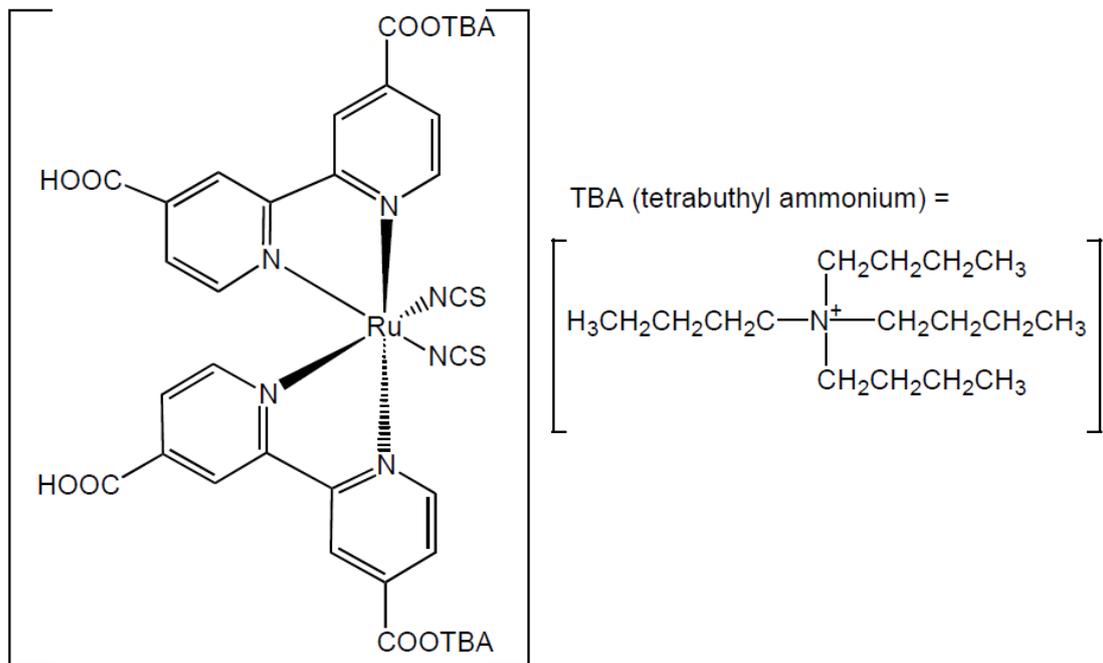
圖(2-6) 染料分子能階設計圖^[7]

典型的釕多吡啶錯合物之化學結構最早是由Grätzel團隊所研發出來，此類型的染料因具有較強的可見光吸收能力、良好的光電化學性質、激發態穩定性高及與二氧化鈦表面具有強的作用力，因此成為廣泛使用的染料敏化劑，如圖(2-7)~(2-9)的結構。而cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) dithiocyanatoruthenium (II)染料又稱為N3 dye，其吸收光的範圍可達可見光區，從400 nm~800 nm；thiithiocyanato4,4'4''-tricarboxy-2,2':6'2''-terpyridine ruthenium (II)稱為black dye，其吸收光的範圍含蓋了可見光且可達近紅外光

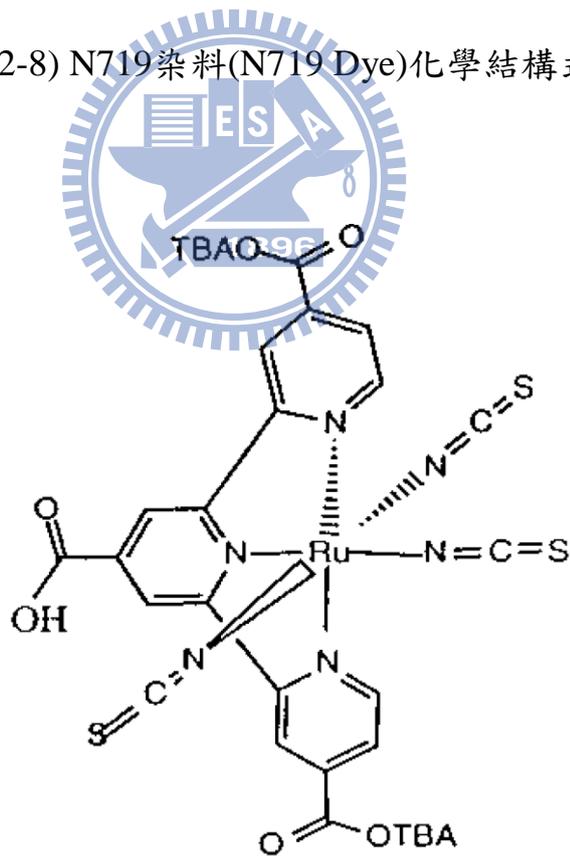
區(900 nm)，如兩者之IPCE光譜圖(2-10)。而我國中央大學吳春桂研究團隊研發出CYC-B11染料^[9]，如圖(2-11)。可以捕捉更多的光，日前與Grätzel的團隊合作可將染料敏化太陽能電池效能提高至11.5%^[9]。



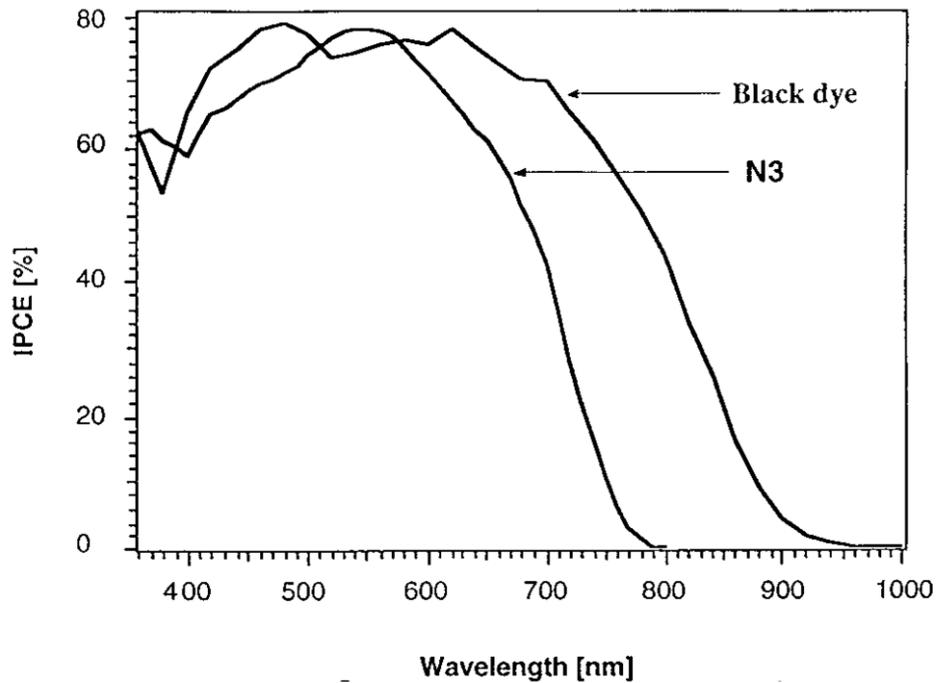
圖(2-7) N3染料(N3 Dye)化學結構式



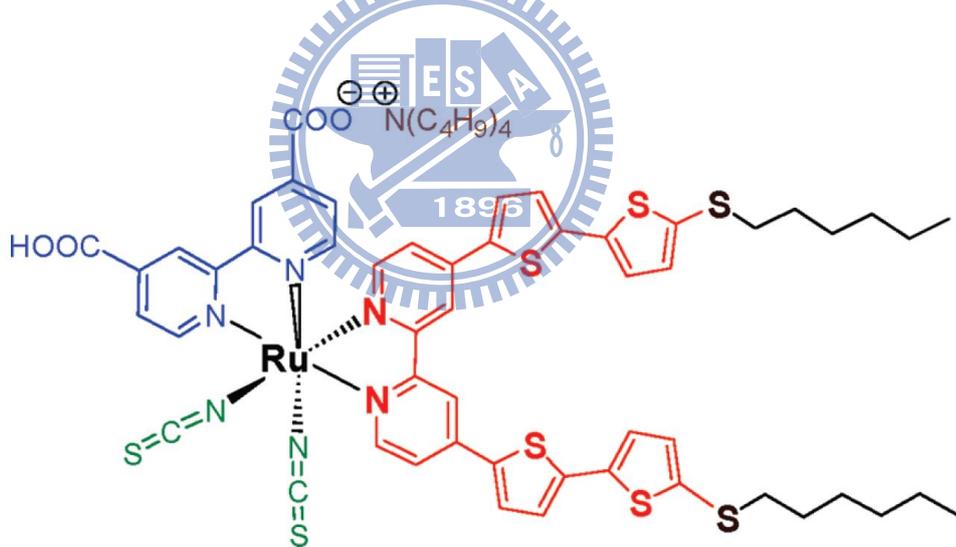
圖(2-8) N719染料(N719 Dye)化學結構式



圖(2-9) Black染料(Black Dye)化學結構式^[45]



圖(2-10) N3 Dye和Black Dye之IPCE光譜圖^[45]



圖(2-11) CYC-B11染料(CYC-B11 Dye)化學結構式^[9]

就目前而言，使用鈦的多吡啶錯合物會具有最佳的光電轉換效率，但此類染料在合成上的高成本仍是需克服的重點，因此可由其他部份著手改善，例如：多孔性奈米結構電極的製備、高效率染料分子的開發。因此在將來使用不含金屬的有機染料太陽能電池亦是為研發的重點之一。

2-5-3 電解質溶液

染料敏化太陽能電池的電解質溶液中之氧化還原對一般為 I_3^- 及 I^- ，其作用是還原被氧化的染料分子。電解質在電池內，碘三根離子(I_3^-)會與由二氧化鈦傳導帶上傳出的電子在對電極發生還原反應，而染料會被碘離子(I^-)氧化，故好的電解質能增加元件之氧化還原性。在本研究論文中主要使用的是液態的電解質，液態電解質的高離子導電度，是其擁有高效率的原因，但還是有元件密封不易，而使得電解質揮發或乾涸之缺點，因此有了固態電解質的發展和研究^[46]，以取代液態電解質，但高的製備成本或低光電轉換效率都是其缺點；而另一型的高分子膠體電解質，其目的是希望能夠達到在常溫狀態下提供較高的導電度^[47]，然而膠態黏度高使離子流動速率下降，仍無法有效提升光電轉換效率。因此，近期研究中，為了有效改善液態電解質漏液及穩定性的問題，於是將含有碘離子的離子性液體(Ionic Liquid)添加入液態電解質中，例如：1-ethyl-3-methylimidazolium iodide (EMImI)、1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII)、1,2-dimethyl -3-propyl imidazolium iodide (DMPII)^[48-50]。離子性液體具備無毒、低熔點、揮發性低、不易燃，以及熱穩定性佳等優點，因此必然成為未來的使用趨勢。

第三章 實驗方法與設備

3-1 實驗藥品與儀器

表[3-1] 實驗藥品

藥品名稱	英文藥名	純度	廠商
鈦片	Titanium foil	99.7%	Aldrich
無水乙醇	Ethanol absolut	>99.9%	Sigma -Aldrich
乙醇	Ethanol	99.5%	Aldrich
氟化銨	Ammonium fluoride	98%	Aldrich
乙二醇	Ethylene glycol	100%	J. T. Baker
氟硼化銨	Ammonium tetrafluoroborate	98%	Alfa Aesar
四氯化鈦	Titanium tetrachloride	>98%	Fluka
Ruthenium 535	N3	>99%, Mw=741.7	Riedel-de Haen
CYC-B1	CYC-B1	>99%	中央大學 吳春桂實驗室
碘化鋰	Lithium iodide/LiI	99%	Acros
氯鉑酸	Dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate	99%	Aldrich
4-特-丁基吡啶	4-tert-butylpyridine/TBP	99%	Aldrich
3-丁基-3-甲基 咪唑啶碘	3-Butyl-3-methylimidazolium iodide/BMII	98%	Merck

碳酸丙烯	Propylene carbonate/PC	99.70%	Aldrich
碘	Iodine/I ₂	99.80%	Riedel-Haen
硫氰酸胍	Guanidinium thiocyanate /GuNCS	≥97%	Sigma -Aldrich
FTO	Fluoride Tin Oxide	10 ohm/SQ	Solaronix
熱縮膜	Hot Melt Sealing Foil	-	Solaronix / SX1170-25

表[3-2] 儀器與設備

儀器與設備	出廠公司/型號
高溫爐	LINDBERG/BLUEM
旋轉塗佈機	詠欣有限公司/TA-01
超音波震盪器	DELTA/DC400
X 光繞射儀	Bruker AXS D8 Advance/Leipzig Germany
掃描式電子顯微鏡(SEM)	JEOL JSM-7401F FE-SEM
太陽能電池 I-V 量測器	Keithley-2440
太陽光模擬器 (包含電源供應器和光源)	日本山下電裝/YSS-50A
UV/VIS 光譜儀	Jasco V-570
電化學儀器	CHI 611C
1000 瓦高能 Xe 燈系統	SCIENCETECH
高解析電子能譜儀	ULVAC-PHI / PHI Quantera SXM/Auger

直流電源供應器	Motech-1006
高解析度場發射 電子微探儀	日本 JEOL / JXA-8500F

3-2 分析儀器應用原理

3-2-1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

利用電子槍產生電子束後，以約 0.2~40KV 電壓予以加速，經過柵極聚焦及電磁透鏡，匯聚成電子束，接著聚焦於試片表面。在末端電磁透鏡上裝有掃描線圈，可偏折電子束，使其在試片表面作二度空間掃描。當電子束撞擊試片表面時，會產生向後散射的電子及自材料中被激發射出的二次電子(secondary electron)。這些電子產生的狀態與材料表面的凹凸、物質種類及電位有關。將這些電子訊號利用檢測器(detector)接收並經放大器放大，再送到顯示螢幕上成像。由於掃描線圈上的電流與螢幕上的電流同步變化，所以試片表面之任意點所產生的訊號與顯示螢幕的亮點會逐一對應，因此亮點組合的成像可呈現該試樣的特徵與形貌。

3-2-2 高解析度場發射電子微探儀 (High Resolution Electron Probe X-ray Micro-Analyser, EPMA)

電子微探分析儀之原理，實際上與掃描式電子顯微鏡完全相同。電子束由一金屬絲加熱產生。經由二至三個磁控聚焦器，聚焦於 10 nm 至 1 μm 直徑之試片上，產生反射及二次電子之二次反射，同時也會產生特性光譜，連續光譜以及長波光子之可見光。光經由不同晶體根據布拉格繞射原理，繞射出來的光分別由不同晶體之偵測器分別接收不同之放射信號，藉以分析試片之成分與原子結構。EPMA 除具備 SEM 之一切功能外，且可完成顯微定性與定量分析。因此，EPMA 兼具顯微化學分析及晶相顯微鏡之功能。



3-2-3 X 光繞射儀 (X-ray Diffraction Spectrometer, XRD)

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

布拉格方程式(Bragg's Law):

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

其中，n:為整數值

θ :繞射波峰的布拉格角(Bragg Angle)

λ :X 光的波長(1.5405Å)

d :結晶面間的距離

此外，XRD 亦可用來量測樣品結晶顆粒的大小，依據 Debye-Scherrer Equation 求出平均之二氧化鈦的結晶粒子大小，其計算公式如下:

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

其中，D:平均晶粒大小

λ : X 光的波長(1.5405Å)

B:繞射峰的半高寬

θ :繞射波峰的布拉格角(Bragg Angle)



3-2-4 紫外光/可見光吸收光譜儀 (UV/Visible Absorption Spectrometer)

UV-VIS反射式吸收光譜儀是由儀器放出光波長在200~800 nm範圍內的光，當光的能量達到電子躍遷所需的能量時，電子會從基態分子軌域躍遷至高能量之激發態，此波長的光能同時被分子吸收，當光照射到不透明的待測物，光線會反射回去偵測器，而有反射式吸收光譜顯示出來。在測量紫外可見光譜之前，會先以積分球做基線 (Baseline) 掃描，再將備好的試片以400 nm/min速率進行測量。

3-2-5 X 射線光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS)

其原理為一束 X 光射線打到樣品上，藉由光電效應將該能階的電子激發出來成為光電子，再分析這些光電子的能量，可以獲得關於表面元素組成以及元素的化學環境。當數個原子鍵結成一化合物時，其在化合物中的結合能明顯與純原子時不同，其內核層電子的束縛能也會有不同的變化，及一般的化學位移(Cheical Shift)，分析束縛能的變化，便可獲得材料中的電子結構與化學鍵結的訊息。其所造成的能譜位移可用來區分不同氧化態之元素。偵測深度約為 5 nm (除氫元素外皆可偵測)。

3-2-6 AM 1.5 太陽光模擬器 (Solar Simulator AM 1.5)

首先必須介紹空氣質量(Air Mass, AM)的意義，當太陽光入射到地表時，會受到大氣層中空氣分子和塵埃的散射，以及氣體分子的吸收，所以太陽光會隨著在大氣層中行經路徑之長短而有不同的衰減。

空氣質量(Air Mass, AM)定義為：

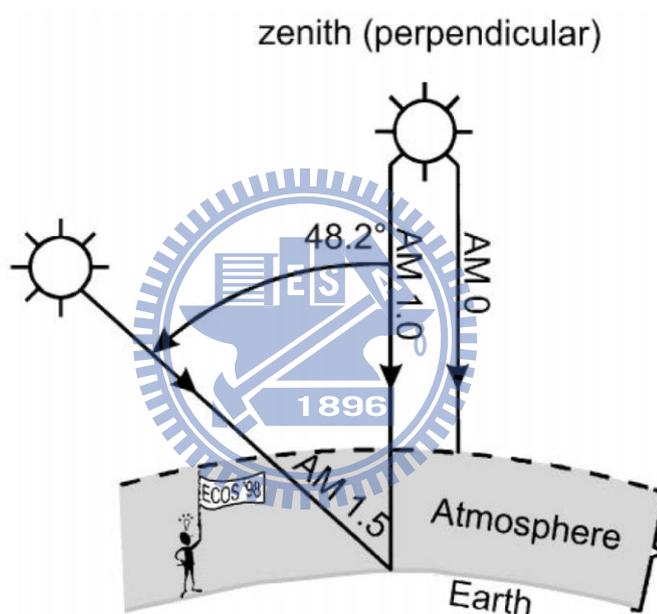
$$\text{Air Mass} = 1/\cos \theta$$

其中 θ 為入射太陽光和垂直地表的法線之夾角。簡單的說，空氣質量可定義為：太陽光入射到海平面在大氣層經過的距離，與垂直入射至海平面在大氣層所經過的距離之比值。

在大氣層外的光源強度稱AM0，而AM1則剛好是一個大氣層的厚度，如圖(3-1)，因此對於太空中使用的太陽能電池，我們常使用AM 0的照光條件進行測試，以模擬在外太空使用的狀況；而在地表使用的太陽能電池，則多用AM 1.5(入射角 $\theta=48.19^\circ$)的照光條件，因此計算公式為：

$$\text{Air Mass} = 1/\cos \theta = 1/\cos(48.19^\circ) = 1/0.6667 = 1.5$$

其為 1.5 即是 AM1.5 的來源。



圖(3-1) 空氣質量(Air Mass)示意圖^[51]

3-3 實驗步驟

3-3-1 製備二氧化鈦奈米管

本實驗以電化學陽極氧化法製備一維結構的二氧化鈦奈米管(TiO_2 nanotubes, TNT)，主要包含一只陽極，高純度鈦片；一只陰極，鉑電極；以及充滿氟離子的電解質溶液，最後兩電極外接電源供應器，施予固定電壓。反應結束後陽極即會形成一均勻的二氧化鈦奈米管陣列，接著再將其放置烤爐燒結到 450°C ，固定其晶相。

A. 陽極的封裝處理

首先我們選擇純度為 99.7%，厚度為 0.25 mm 的鈦片。為了去除鈦片上的污染物，我們將鈦片前後分別置入丙酮、去離子水以及酒精，以超音波洗淨機各清洗 20 分鐘，最後清洗完之鈦片會以氮氣吹乾。

我們將洗淨後的鈦片裁成 $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的大小，準備開始封裝。陽極封裝所需的材料主要是銅線、銅膠帶以及隔離電解液的熱融膠。首先我們剪取長度約 15 公分的銅線，去除兩端各 0.5 公分的塑膠絕緣層，以 150 號砂紙磨去外露的銅氧化層；隨後以 1.5 公分的導電銅膠帶將備好的鈦片固定在銅線前端。為了防止電解液滲入，並且固定陽極氧化反應的面積，我們將熱融膠加熱後均勻地塗裹住鈦片與銅線的接合處，以及鈦片背面的非反應區，只暴露出 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的反應面積，待熱融膠冷卻固化後即結束整個陽極的封裝過程。

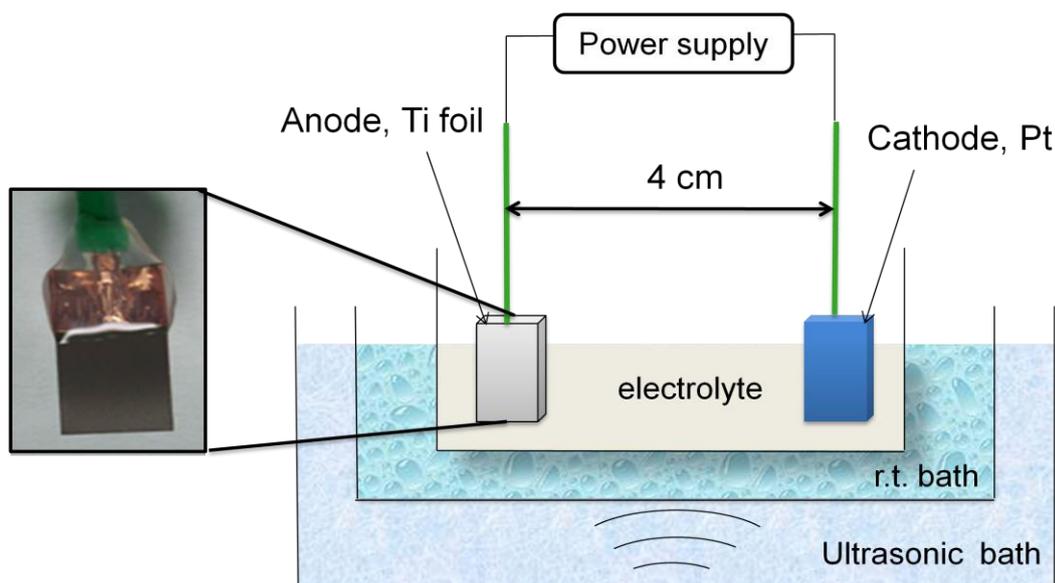
B. 陰極的封裝處理

我們挑選 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的鉑片當作陰極，陰極的封裝方法與陽極相同，僅有反應區塊更改為 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小。

C. 製備應用在分解水之氧化鈦奈米管

在製備水分解所用的 TNT，電解液使用 0.5 wt. % NH_4F + 11 vol. % 去離子水(DI water)、乙二醇(ethylene glycol)以及若干克的 NH_4BF_4 。 NH_4BF_4 是作為摻雜硼的來源，其在電解液內添加比例分別有 0、0.4、0.8 以及 1.6 wt. % NH_4BF_4 。電解液配製完後會放入超音波震盪機中震盪 15 分鐘，使電解液充分混合。

在進行陽極氧化反應前，會先將封裝完成之陽極以氮氣吹過後置於去離子水中，並以超音波震盪機震盪 10 分鐘，清洗掉封裝過程中可能沾染的灰塵。接著將陽極與陰極固定 4 cm 的反應距離，放入配置完成的電解液中，再以恆溫槽控溫在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ，並外接電源供應器施予定電壓。整個電化學反應將會在超音波震盪中完成，實驗裝置如圖(3-2)。



圖(3-2) 電化學陽極氧化法製備分解水 TNT 之實驗裝置圖

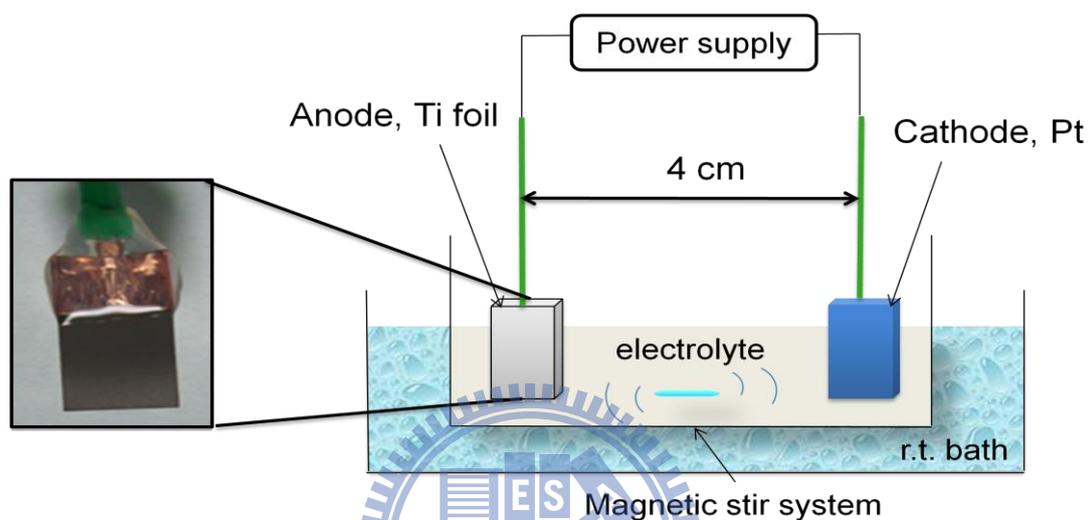
反應結束後，取出陽極並用乙醇沖洗，接著放入 65 °C 的烘箱，靜待數分鐘後熱融膠軟化，即可輕鬆地將氧化後的鈦片取出。隨後放入烤箱以 450 °C 熱處理三個小時即完成二氧化鈦奈米陣列的製備。

D. 製備應用在 DSSC 之二氧化鈦奈米管

在製備染料敏化太陽能之 TNT，電解液使用 0.54 wt. % NH_4F + 12 vol. % 去離子水(DI water)、乙二醇(ethylene glycol)以及若干克的 NH_4BF_4 。 NH_4BF_4 是作為摻雜硼的來源，其添加入電解液內的比例分別有 0、0.9、1.8 以及 3.6 wt. % NH_4BF_4 。電解液配製完後會放入超音波震盪機中震盪 15 分鐘，使電解液充分混合。

在進行陽極氧化反應前，會先將封裝完成之陽極以氮氣吹過後置於去離子水中，並以超音波震盪機震盪 10 分鐘，清洗掉封裝過程中可能沾染

的灰塵。接著將陽極與陰極固定 4 cm 的反應距離，放入配置完成的電解液中，再以恆溫槽控溫在 25 °C，最後加入攪拌子，調整轉速為 200 rpm，並外接電源供應器施予 60 V 的工作電壓，實驗裝置如圖(3-3)。



圖(3-3) 電化學陽極氧化法製備 DSSC 之 TNT 實驗裝置圖

反應結束後，取出陽極並用乙醇沖洗，接著放入 65 °C 的烘箱，靜待數分鐘後熱融膠軟化，即可將輕鬆地將氧化後的鈦片取出。隨後放入烤箱以 450 °C 熱處理三個小時即完成二氧化鈦奈米陣列的製備。

3-3-2 光分解水之效率量測

光分解水反應分析裝置是利用 CHI611C 電化學儀器以三電極式系統進行量測，主要由一光反應 TNT 陽極當作工作電極，以及鉑對電極和 Ag/AgCl 參考電極構成；液相電解質主要使用 1 M 氫氧化鉀(KOH)增加導電度，其分析裝置如圖(3-4)。以下將詳加敘述光分解水之裝置架設。

A. 工作電極之封裝處理

我們將經由熱處理完之 TNT 以乙醇當作洗劑，放入超音波震盪機內震盪 5 分鐘，去除 TNT 表面的氧化層。接著以氮氣吹乾後，使用雕刻刀磨去 TNT 試片下緣之氧化層，以增加導電度。TNT 光陽極封裝所需的材料主要是銅線、銅膠帶、孔洞直徑為 0.6 cm 的圓形光罩，以及隔離電解液的熱融膠。

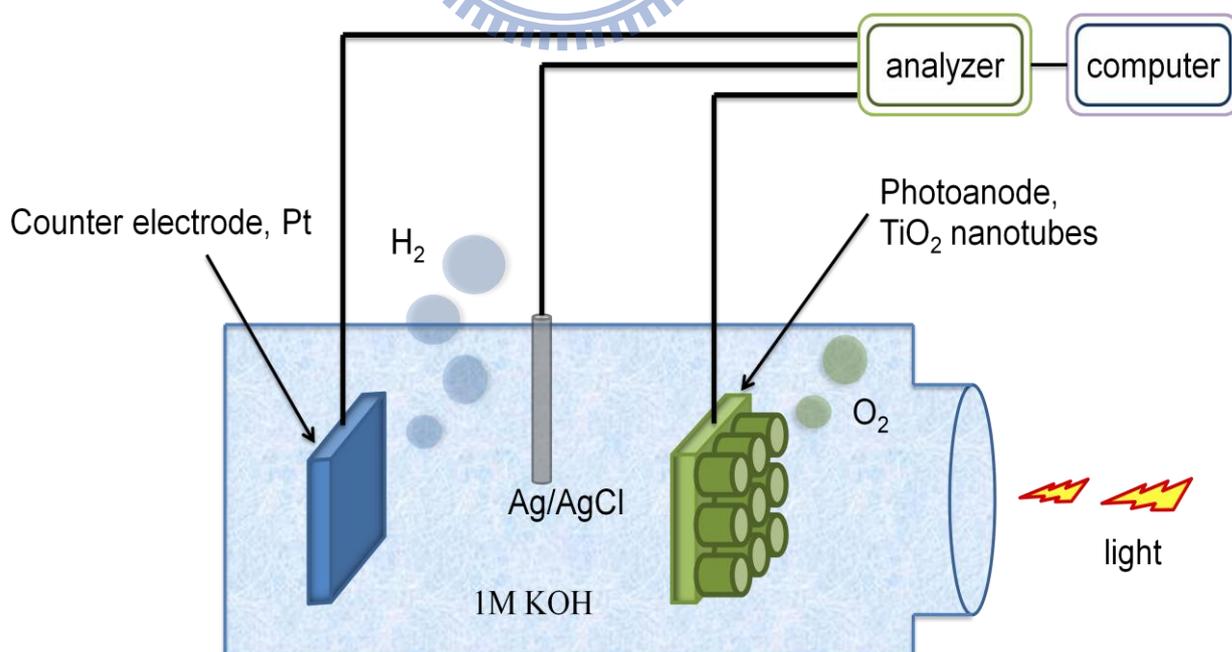
首先我們剪取長度約 15 公分的銅線，去除兩端各 0.5 公分的塑膠絕緣層，以 150 號砂紙磨去外露的銅氧化層，隨後以 1.5 公分的導電銅膠帶將備好的 TNT 固定在銅線前端。為了定義 TNT 光陽極的反應區塊，我們使用孔洞直徑為 0.6 cm 的圓形光罩服貼在 TNT 上，接著我們將熱融膠加熱後均勻地塗裹住 TNT 與光罩、銅線的接合處，僅暴露出直徑為 0.6 cm 的圓形反應面積，待熱融膠冷卻固化後即結束整個 TNT 光陽極的封裝過程。

B. 輔助電極之封裝處理

輔助電極之封裝方式與陽極氧化法所使用的陰極相同。

C. 光分解水之效率量測系統

封裝完成之 TNT 光陽極(photoanode)及鉑對電極(counter electrode)會和 Ag/AgCl 參考電極置於 1 M 之 KOH 電解液中，分別連接至 CHI611C 電化學分析儀(analyzer)，如圖(3-4)。在光照定為 1000 瓦的高能氙(Xe)燈照度下，搭配使用 330 ± 70 nm 之紫外光(UV)區與 520 ± 46 nm 之可見光(Visible)區的濾光片，其光源強度到達 TNT 光陽極分別為 9.28 mW/cm^2 以及 55 mW/cm^2 。TNT 光陽極為正面照光，裝置容器照光面為石英玻璃材質。



圖(3-4) 光分解水之效率量測系統

3-3-3 染料敏化太陽能電池之效率量測

染料敏化太陽能電池之封裝類似三明治結構，如圖(3-5)。由 TNT 光陽極與 FTO (Fluoride Tin Oxide) 導電玻璃夾著電解液和熱縮膜。以下將詳加敘述染料敏化太陽能電池之封裝方式。

A. 二氧化鈦奈米管光陽極之處理

我們將經由熱處理完之 TNT 試片以刀片劃出 $0.4\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$ 正方形大小的區塊，其餘的地方則使用雕刻刀小心刮除，僅留下 $0.4\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$ 正方形大小的 TNT 區塊。接著以氮氣吹去刮除之粉末後放入烤箱加熱至 150°C 去除水分，約降溫至 100°C 即可快速取出試片至於染料溶液內，浸置時間為 24 小時。

待經過 24 小時的浸置後，小心地將 TNT 試片取出，以無水酒精沖洗 TNT 試片上多餘的染料並烘乾，如此便完成染料敏化太陽能電池元件之陽極部分。

如欲提升 DSSC 之光轉換效率，會在吸附染料前先將 TNT 試片浸泡於熱的 TiCl_4 溶液中，以增加 TNT 表面積，進而增加染料的吸附量；此外尚會使用電漿輔助化學氣相沉積系統 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 在 TNT 上沉積氮化銦 (InN) 增加 DSSC 效率，此兩部分將會在第四章結果與討論部分詳加敘述。

B. 染料的配製

N3 (Ruthenium 535)染料溶液：秤取若干克的 N3 染料，使用無水乙醇當作溶劑，配製成濃度為 1×10^{-3} M之 N3 染料溶液。

CYC-B1^[52]染料溶液：使用 t-butanol:acetonitrile/1:1 配製成 2×10^{-4} M之 CYC-B1 染料溶液，最後再加上 5 vol.% DMF。

C. 對電極

首先裁取厚度為0.7 mm、面積為1 cm × 2 cm大小的 FTO (Fluoride Tin Oxide)導電玻璃，依序以丙酮、去離子水、乙醇使用超音波洗淨機分別清洗 15 分鐘，接著以氮氣吹乾。吹乾後的 FTO 導電玻璃須立即放入烤箱加熱至 400 °C、持溫 5 分鐘，去除導電玻璃表面之雜質、水氣。

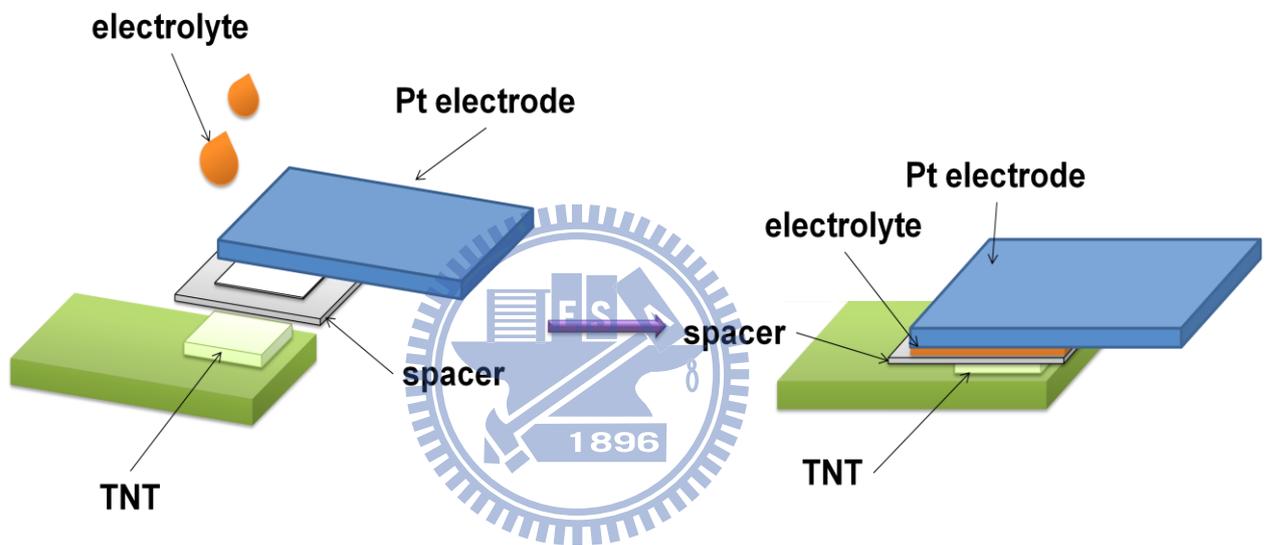
待 FTO 導電玻璃降溫後，使用氯鉑酸溶液(H_2PtCl_6)均勻地滴在 FTO 導電玻璃的導電面上，並使用旋轉塗佈機以轉速 1600 rpm 進行塗佈 20 秒，結束後放置烤箱加熱至 385 °C 將氯鉑酸溶液還原成鉑；待 FTO 導電玻璃降溫後再使用相同方法塗佈上第二層並且加熱至 385 °C。降溫後即完成對電極的製備。

D. 電解液的配製

電解液的配方為： $0.1 \text{ M LiI} + 0.05 \text{ M I}_2 + 0.6 \text{ M BMII} + 0.5 \text{ M TBP} + 5 \text{ ml propylene carbonate}$

E. 染料敏化太陽能電池之封裝

我們使用25 μm 厚度之熱縮膜裁成外邊為1.5 cm \times 1.5 cm、內邊為0.45 cm \times 0.45 cm的中空大小，並置於二氧化鈦奈米管(TiO₂ nanotubes, TNT)光陽極以及對電極之間，兩端以塑膠夾固定，接著在兩電極間注入電解液即完成染料敏化太陽能電池之封裝，如圖(3-5)。



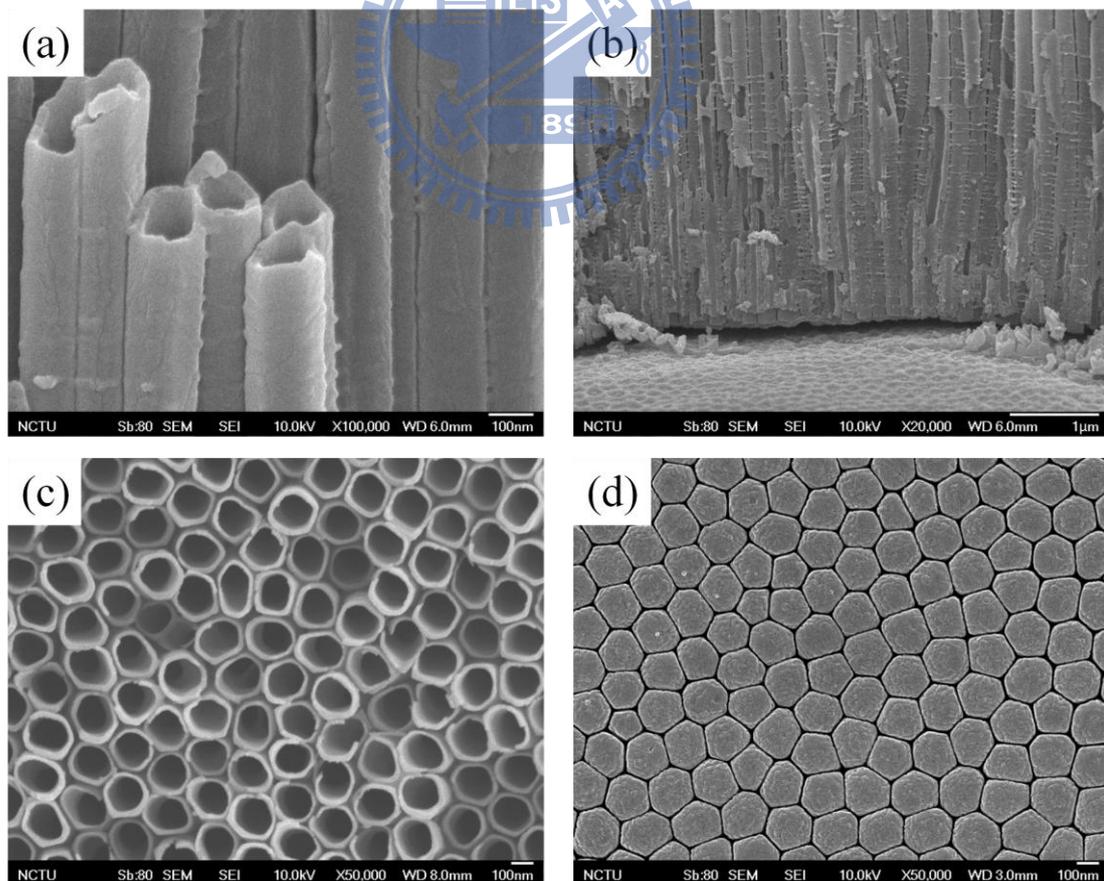
圖(3-5) 染料敏化太陽能電池之封裝元件

第四章 結果與討論

4-1 陽極氧化結果與分析

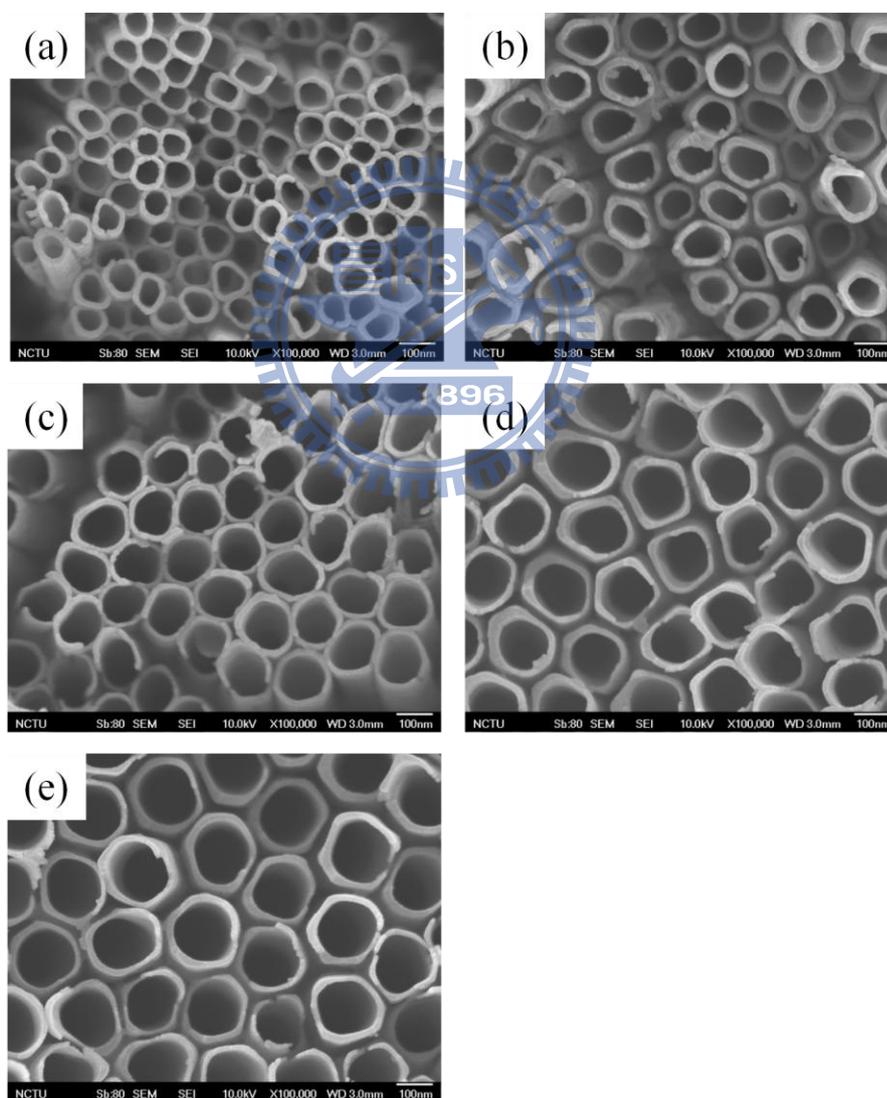
4-1-1 SEM 圖分析

經電化學陽極氧化法在鈦片(Ti foil)上生成之二氧化鈦奈米管我們由 SEM 圖分析其外觀。二氧化鈦奈米管(TiO_2 nanotubes, TNT)顧名思義其外觀為一奈米結構之管狀，由圖(4-1) (a)和(b)可觀察到奈米管與底下鈦片基材成垂直狀，是數量極多的 TiO_2 奈米管子規律地直立在鈦基材上；(c)顯示管子上端為圓型開口、(d)底端則為封閉口。管子與管子之間有微小空隙(Voids)，並非緊密貼合。

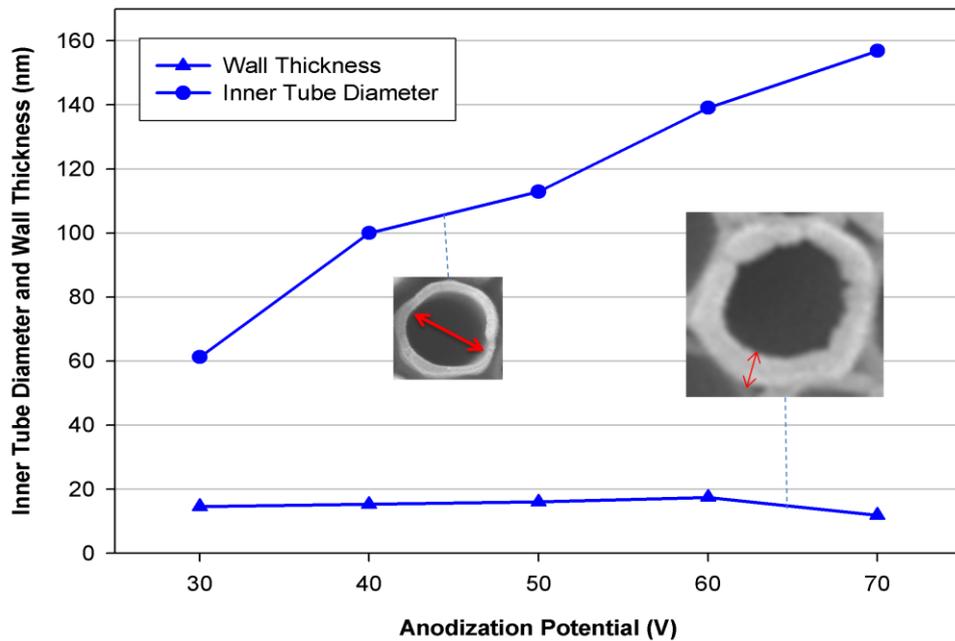


圖(4-1) 二氧化鈦奈米管外觀分析之 SEM 圖。(a)、(b)側視(c)頂端(d)底部

我們調整陽極氧化反應的施加電壓為 30、40、50、60 以及 70 V，並在相同倍率下拍攝。SEM 圖(4-2) (a) 30、(b) 40、(c) 50、(d) 60 以及(e) 70 V 比較，其孔洞大小分別為 61、100、113、139 以及 157 nm。繪成趨勢圖(4-3)可發現 TNT 之孔洞明顯隨施加電壓的升高而增大；然而管壁厚度卻無明顯變化，由此可見 TNT 之孔洞大小可輕易地藉由施加電壓的變化而改變，與學長姐和 Misra et al.相關研究成果符合^[53, 54]。



圖(4-2) 不同施加電壓之二氧化鈦奈米管 SEM 俯視圖。施加電壓：(a) 30、(b) 40、(c) 50、(d) 60 以及(e) 70 V



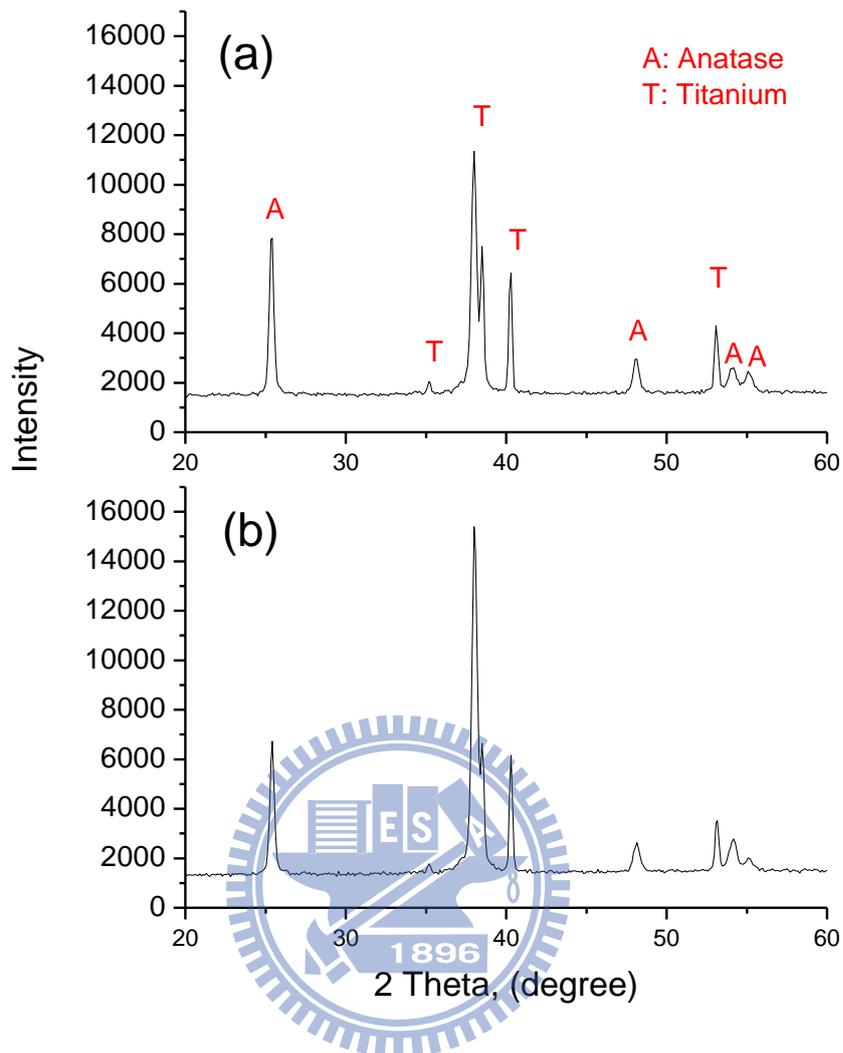
圖(4-3) 不同施加電壓下之孔洞半徑(●)與管壁厚度(▲)趨勢圖

4-1-2 XRD 分析

在第二章節介紹到二氧化鈦之晶相主要分為銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、板鈦礦(Brookite)三種結晶態。其中因銳鈦礦(Anatase)特殊的能隙以及相對大的比表面積，故太陽能電池通常為 Anatase 晶相為主。

我們將經過 450°C 燒結後的二氧化鈦奈米管偵測其 XRD 繞射圖譜。

圖(4-4) (a)及(b)分別為電解液內 NH_4BF_4 摻雜量 0.9 以及 0 wt.% 之二氧化鈦奈米管 XRD 繞射圖譜；結果顯示 Anatase 主要特性峰在 $2\theta = 25.3^\circ$ ，而圖(a)之 Anatase 晶相強度較圖(b)強度高。這說明了電解液內摻雜 0.9 wt.% 的 NH_4BF_4 可增加二氧化鈦奈米管之晶相，減少晶界(grain boundary)之阻礙可有效降低電子-電洞再結合的機率，使光電流提升^[21]。



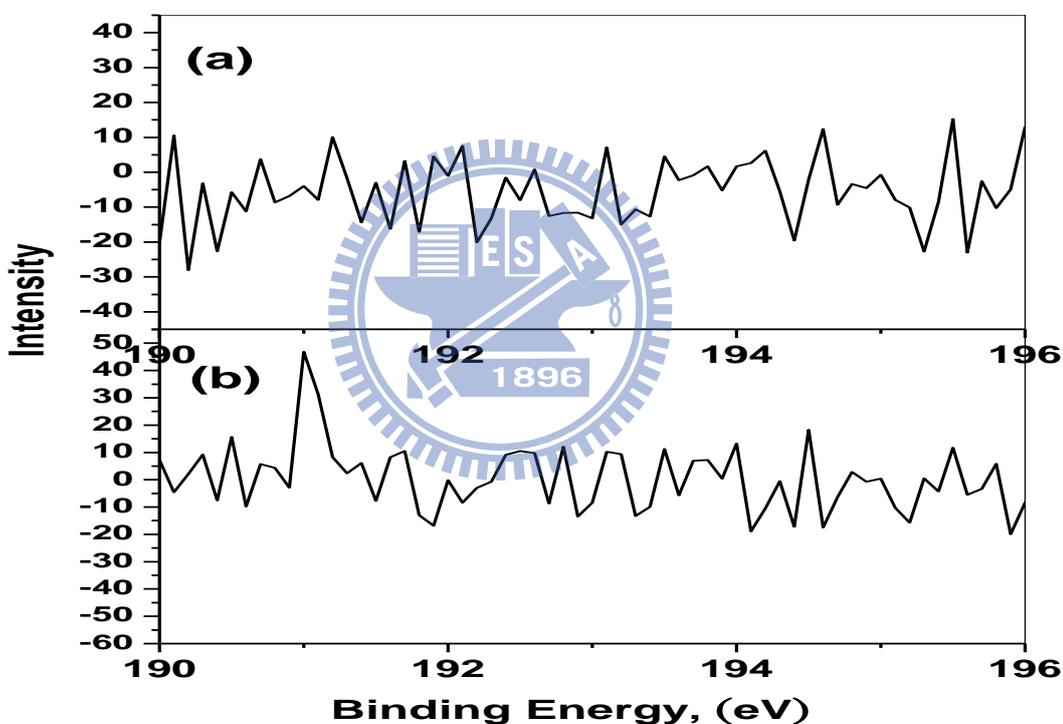
圖(4-4) 摻雜不同 NH_4BF_4 比例之 XRD 繞射圖譜。 NH_4BF_4 摻雜量(a) 0.9、(b) 0 wt.%。

4-1-3 XPS 分析

利用 XPS 可判定材料表面元素成分之外，亦能夠由表面的束縛能所造成的化學位移來判定化合物中是否有特定官能基或是其他的鍵結情況。以下我們將針對摻雜 NH_4BF_4 量為 0 以及 0.9 wt.% 以電化學陽極氧化法製成之二氧化鈦奈米管，分析其 B 1s 以及 O 1s 之高解析度 XPS 能譜。

圖(4-5) (a)、(b) 分別為氟硼化銨摻雜量 0 以及 0.9 wt.% 以電化學陽極氧

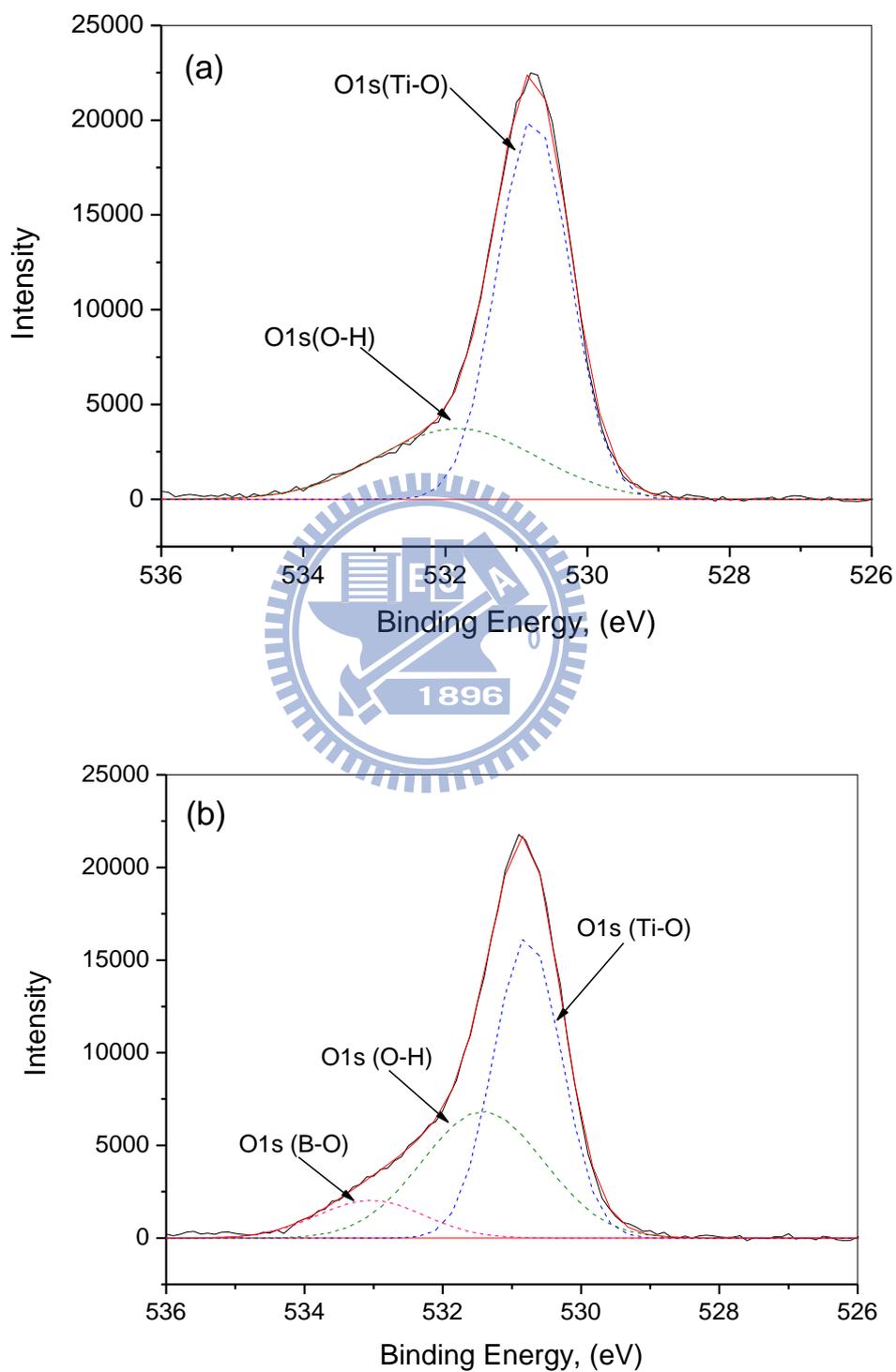
化法製成之二氧化鈦奈米管B 1s高解析度XPS能譜。由圖(b)顯示出在191.2 eV的位置有Ti—O—B鍵結之訊號^[21, 36]；相較於未摻雜硼之樣品，圖(a)則無明顯之尖峰訊號。比較B₂O₃之B 1s訊號B—O鍵為193.1 eV以及TiB₂之Ti—B鍵為187.5 eV，而本研究結果偵測之B 1s訊號(191.2 eV)介於B₂O₃以及TiB₂兩者訊號之間，此為Ti—O—B鍵結之訊號，與Zhao et al.^[55]及Lu et al.^[36]觀察到的現象相同，因此可證明此樣品有硼之摻雜。



圖(4-5) B 1s高解析度XPS能譜。氟硼化銨摻雜量(a) 0、(b) 0.9 wt.%。

而圖(4-6) (a)、(b)則分別為氟硼化銨摻雜量0以及0.9 wt.%以電化學陽極氧化法製成之二氧化鈦奈米管O 1s高解析度XPS能譜。從圖(4-6) (a)無摻雜硼之O 1s訊號可分出兩根峰，分別為Ti—O (530.7 eV)以及O—H (531.7 eV)

兩種鍵結之訊號；反觀於圖(4-6) (b)，摻雜硼之樣品O 1s訊號可多分出一根B-O (533.0 eV)鍵結之訊號峰，由此特性可證明此樣品有硼之摻雜。



圖(4-6) O 1s高解析度XPS能譜。氟硼化銨摻雜量(a) 0、(b) 0.9 wt.%。

4-1-4 EPMA 分析

高解析度場發射電子微探儀(High Resolution Electron Probe X-ray Micro-Analyser, EPMA)具顯微定性與定量分析功能，相較於 EDX 可有更準確(小數點後兩位)之定量結果；此外對於硼這種 Relative Sensitivity Factor 很小的元素，若非本來就為硼基材，摻雜少量之硼較難由 XPS 測得。

表[4-1]和表[4-2]分別為硼化銨摻雜量之二氧化鈦奈米管重量百分組成(Mass %)以及原子百分組成(Atomic %)定量結果。結果顯示，雖然硼的摻雜量很少，然而硼之重量及原子百分組成都隨硼化銨摻雜量的增加而增高，故可驗證有硼摻雜在二氧化鈦奈米管內。

表[4-1] EPMA 定量分析各元素之重量百分組成(Mass %)列表

NH₄BF₄, wt.% *	0	0.9	1.8	3.6
Ti, Mass (%)	57.192	61.028	57.621	60.910
O, Mass (%)	42.808	38.919	42.298	38.954
B, Mass (%)	0	0.053	0.081	0.136

* wt.% in electrolyte

表[4-2] EPMA 定量分析各元素之原子百分組成(Atomic %)列表

NH₄BF₄, wt.% *	0	0.9	1.8	3.6
Ti, Atomic (%)	30.8569	34.3280	31.2124	34.1934
O, Atomic (%)	69.1431	65.5385	68.5949	65.4677
B, Atomic (%)	0	0.1335	0.1928	0.3389

* wt.% in electrolyte

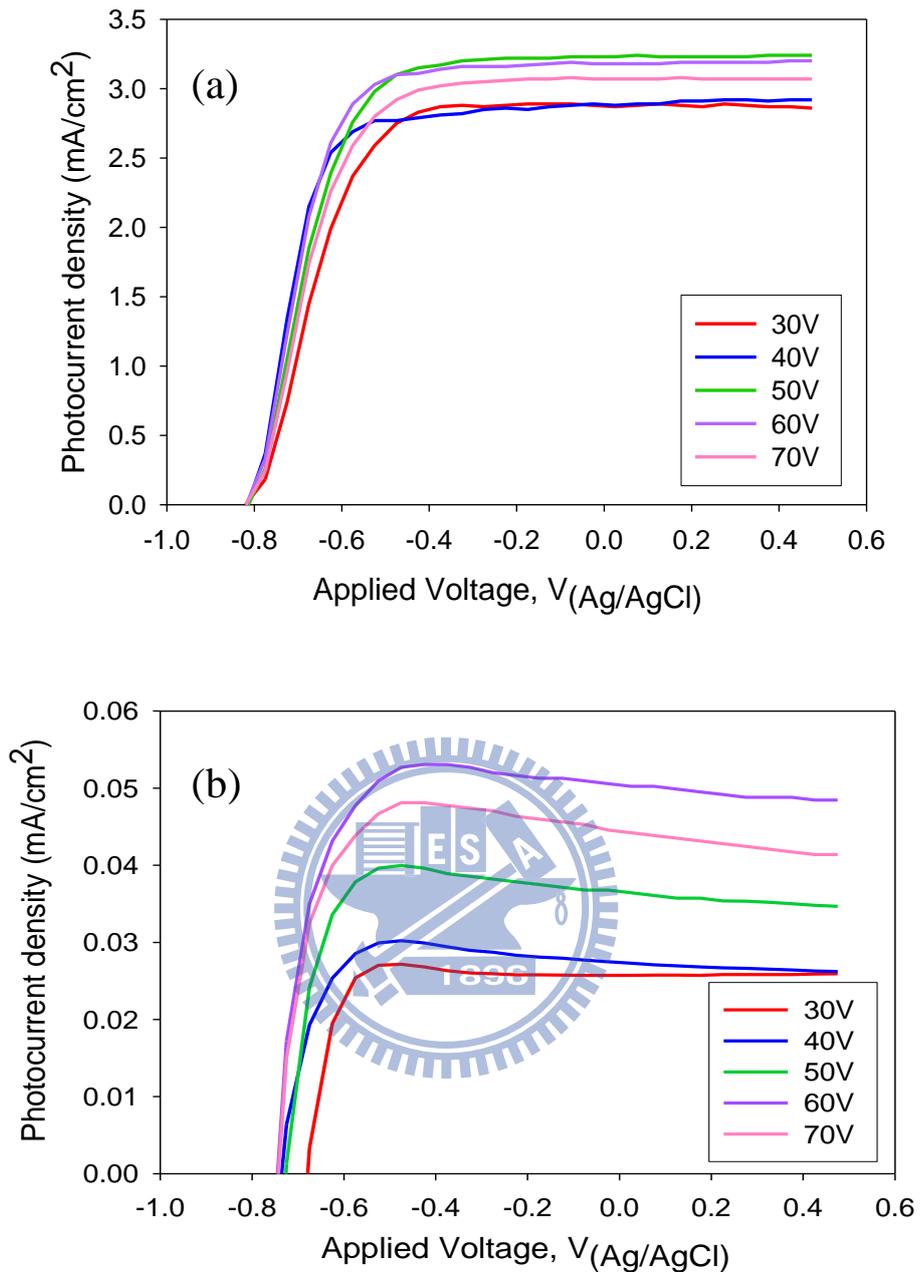
4-2 光分解水之轉換效率

以下我們將調整陽極氧化電壓(30、40、50、60，以及 70 V)、反應時間(10、20、30 以及 60 min)和電解液內添加 NH_4BF_4 的量(0、0.4、0.8，以及 1.6 wt.%)，來探討其在紫外光區(330 ± 70 nm)與可見光區(520 ± 46 nm)光分解水之效率。

4-2-1 陽極氧化電壓對分解水轉換效率之影響

首先我們使用陽極氧化二氧化鈦奈米管的電解液為 0.5 wt. % NH_4F + 11 vol. % 去離子水(DI water) + 0.8 wt. % NH_4BF_4 和乙二醇(ethylene glycol)。在固定氧化時間 30 分鐘下施予五種不同的外加電壓 30、40、50、60，以及 70 V。

圖(4-7)為不同施加電壓在(a)紫外光區與(b)可見光區之 I-V 特性曲線。結果顯示施加電壓由 30 V 逐漸升到 60 V 時光電流逐漸升高，當到達 60 V 時有著最佳的效率值(UV 區為 31.3%而 Visible 區為 0.099%)；然而當施加電壓增為 70 V 時光轉換效率(UV 區為 28.3%而 Visible 區為 0.091%)卻是下降的，這是因為施加電壓過大會產生相對大的電場，使更多氧陰離子(O^{2-})聚集於此，造成二氧化鈦奈米管與鈦片之間的氧化層增厚，使電阻上升，進而影響到光轉換效率。詳細之效率值如表[4-3]。



圖(4-7) 不同施加電壓之 I-V 特性曲線圖。(a)紫外光區(b)可見光區

表[4-3] 不同施加電壓在紫外光區與可見光區之光轉換效率列表

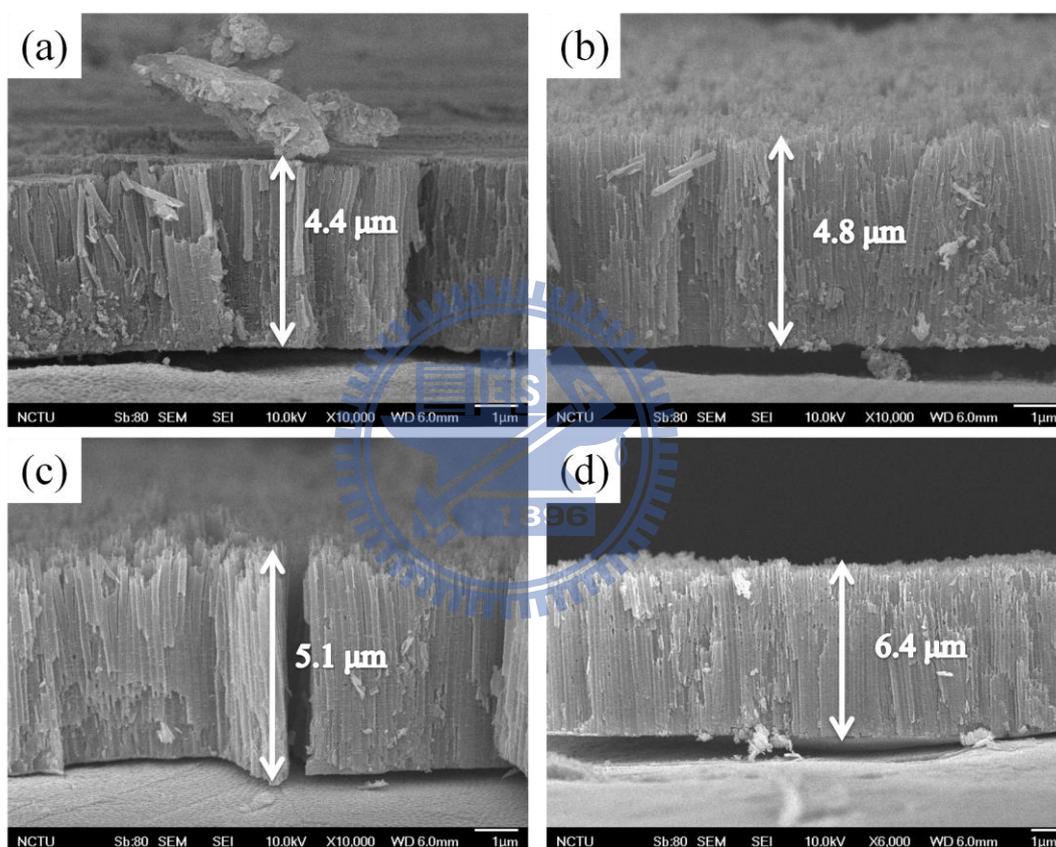
Anodization Potential (V)	30	40	50	60	70
Inner Tube Diameter (nm)	61	100	113	139	157
Eff. in UV (%)	26.9	28.9	30.1	31.3	28.3
Eff. in Visible (%)	0.052	0.059	0.078	0.099	0.091

4-2-2 陽極氧化時間對分解水轉換效率之影響

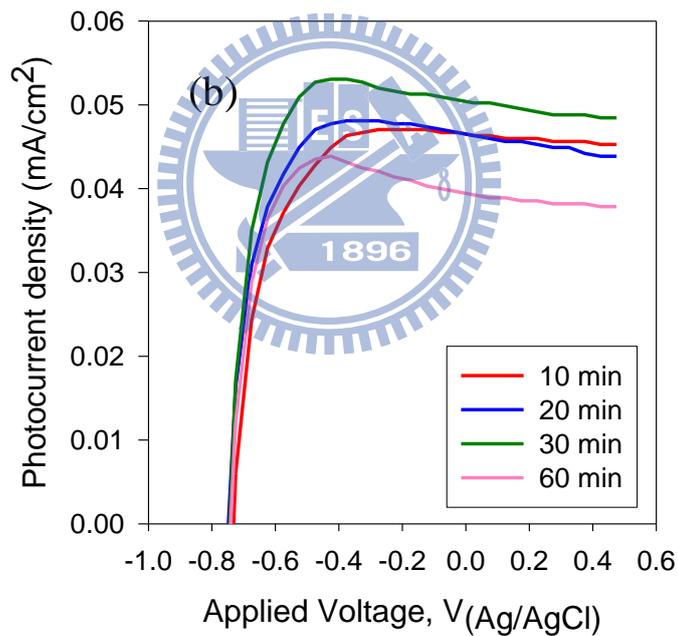
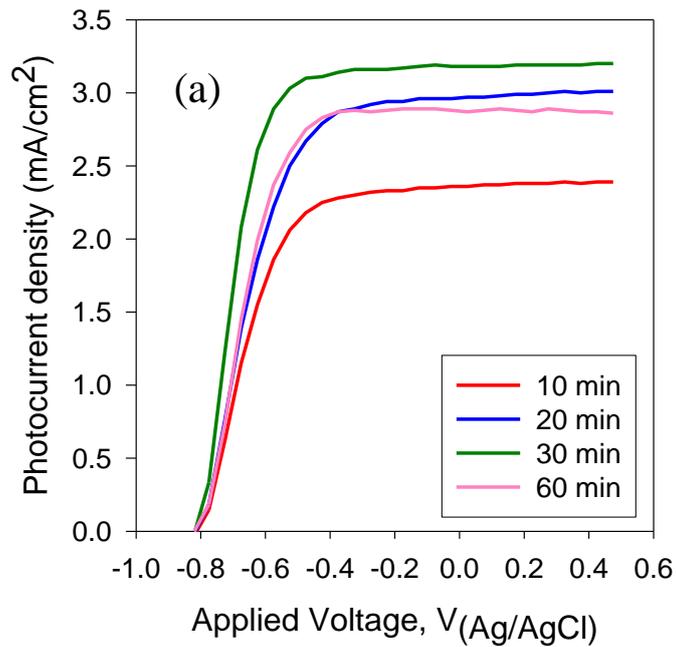
因為 TNT 的管長對光的散射有一定的影響性，接著在此部份我們將探討 TNT 的管長對分解水之光轉換效率的影響。我們使用 TNT 成長的電解液為 0.5 wt. % NH_4F + 11 vol. % 去離子水(DI water) + 0.8 wt. % NH_4BF_4 和乙二醇(ethylene glycol)，以及固定外加電壓為 60 V 下成長二氧化鈦奈米管。TNT 的管長會隨反應時間的增加而增長，因此我們測試當外加電壓為 60 V 下藉由反應時間的變化調控 TNT 的管長，我們記錄的反應時間分別是 10、20、30，以及 60 min。

圖(4-8)為反應時間(a)10、(b)20、(c)30 以及(d)60 分鐘下 TNT 管長側視圖。可看到當反應時間由 10、20 min 增加到 30 min 時其管長分別為 4.4 μm 、4.8 μm 和 5.1 μm ，管長會隨反應時間的增加而增長。對應到圖(4-9) (a)和(b)，分解水之光電流值在 UV 和 Visible 區都是持續上升的，這是因為當 TNT 長度增長可以增加光在 TNT 內散射的機會，即可吸收更多的光線使光電流增加；當反應時間增加到 60 min 時其管長如圖(4-8) (d)所示，也增長為 6.4 μm ，然而此時效率(UV 區為 26.9%而 Visible 區為 0.084%)卻是下降的，這是因為當 TNT 長度增加到一定值時會使電子-電洞再結合的機率增加，使光電流降低。詳細之效率值如表[4-4]。

在光分解水系統中 TNT 受到光照會產生電子-電洞對，接著電洞會擴散到 TNT 表面和電解液(KOH)反應，然而這樣的擴散距離(200 nm)是很小的^[4, 56, 57]，因此當 TNT 的長度增加到一定值，會使電洞在擴散到 TNT 與電解液的介面前即與電子再結合，使光電流降低。



圖(4-8) 二氧化鈦奈米管在不同反應時間下之管長 SEM 圖。反應時間 (a)10、(b)20、(c)30、(d)60 分鐘



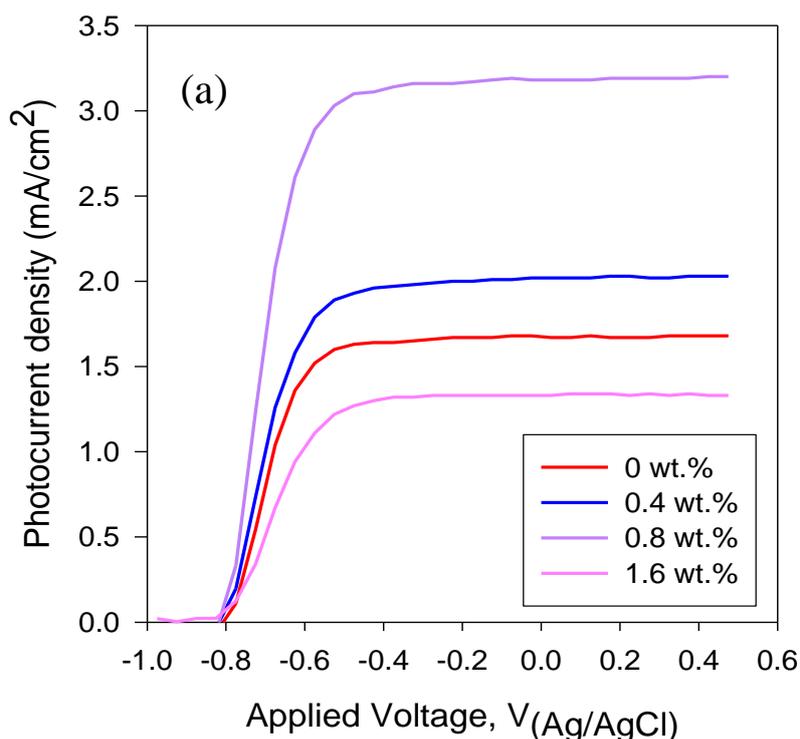
圖(4-9) 不同反應時間之 I-V 特性曲線圖。(a)紫外光區(b)可見光區

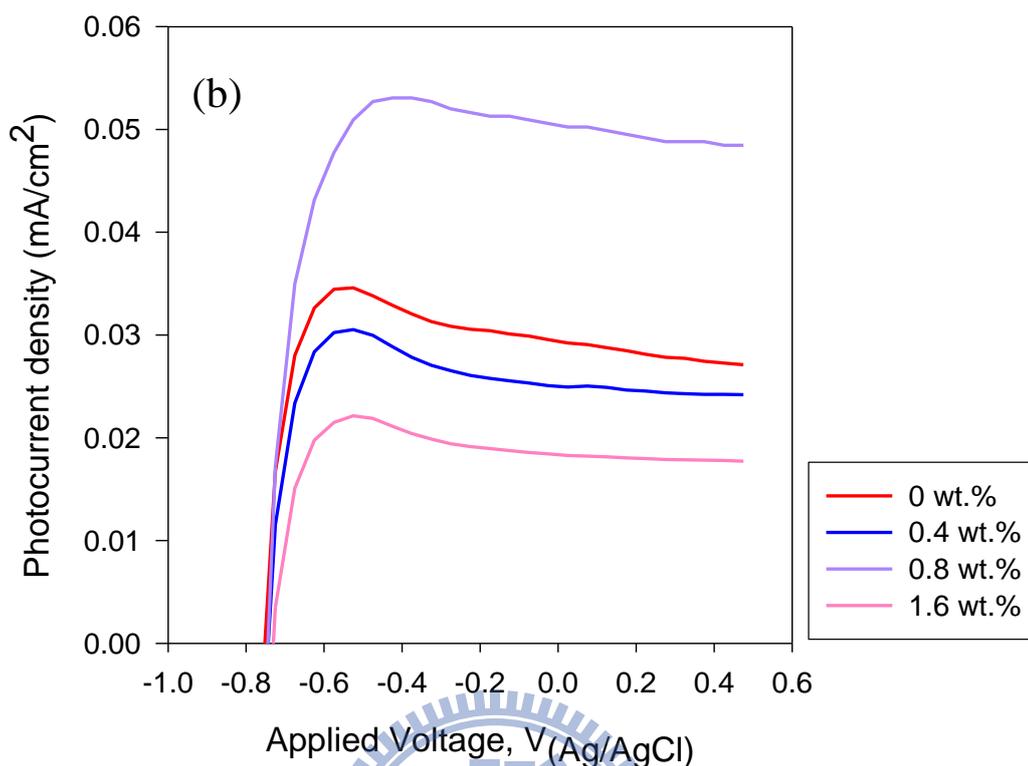
表[4-4] 不同反應時間在紫外光區與可見光區之光轉換效率列表

Anodization Time (min)	10	20	30	60
Tube Length (μm)	4.4	4.8	5.1	6.4
Eff. in UV (%)	21.4	25.9	31.3	26.9
Eff. in Visible (%)	0.077	0.086	0.099	0.084

4-2-3 硼的摻雜量對分解水轉換效率之影響

接著我們固定使用施加電壓為 60 V，反應時間則為 30 min 的條件下成長二氧化鈦奈米管，而以 NH_4BF_4 添加入電解液的量當變因，去探討摻雜硼對光分解水之效率影響。TNT 成長的電解液使用 0.5 wt. % NH_4F + 11 vol. % 去離子水(DI water)和乙二醇(ethylene glycol)。 NH_4BF_4 是作為摻雜硼的來源，其添加比例分別有 0、0.4、0.8，以及 1.6 wt. %。由圖(4-10)以及表[4-5]可以發現，當 NH_4BF_4 添加量從 0、0.4 摻雜到達 0.8 wt. % 其光轉換效率逐漸增加，在 0.8 wt. % 時有著最高的光轉換效率(UV 區為 31.3% 而 Visible 區為 0.099%)，然而再持續添加過量反而會破壞二氧化鈦奈米管之微結構，造成轉換效率降低(UV 區為 12.6% 而 Visible 區為 0.047%)。詳細之效率值如表[4-4]。





圖(4-10) 不同 NH_4BF_4 摻雜量之 I-V 特性曲線圖。(a)紫外光區(b)可見光區

表[4-5] 不同 NH_4BF_4 摻雜量在紫外光區與可見光區之轉換效率列表

NH_4BF_4 , wt.%*	0	0.4	0.8	1.6
Eff. in UV (%)	14.1	19.5	31.3	12.6
Eff. in Visible (%)	0.048	0.063	0.099	0.047

* wt.% in electrolyte

根據以上結論可發現最佳的光轉換效率是在外加電壓為 60 V 下成長 30 min 的 TNT，電解液內添加 0.8 wt. % NH_4BF_4 之下成長的 TNT 會優於未摻雜硼的光轉換效率。本研究論文最佳之光轉換效率在紫外光區 ($330 \pm 70 \text{ nm}$) 與可見光區 ($520 \pm 46 \text{ nm}$) 分別可達 31.3% 以及 0.099%。

相較於本實驗團隊蕭世明學長以及朱雅玲學姐碩士論文內分別探討摻雜碳(C)^[53]以及氮(N)^[54]之二氧化鈦奈米管應用於水分解系統，其水分解轉換效率在紫外光區(330 ± 70 nm)與可見光區(520 ± 46 nm)分別為27.8%、0.16%以及21%、0.38%。其結果與我(UV區為31.3%而Visible區為0.099%)以及探討摻雜磷(P)的莊志強同學(UV區為18.8%而Visible區為0.05%)有類似的結果；在可見光區之水分解轉換效率會遠低於紫外光區。

然而在2007年Misra et al.使用乙二醇(Ethylene glycol)以及氟化銨(Ammonium fluoride)水溶液可成長出摻雜碳之二氧化鈦奈米管，當使用300 W太陽模擬光照射時在紫外光區(330 ± 70 nm)與可見光區(520 ± 46 nm)之水分解效率分別為13.3%以及8.5%^[5]。在紫外光區我們有較可觀的應用潛力，但在可見光區部分卻遠不及Misra et al.的8.5%。因此我們查閱相關文獻，在本實驗團隊過去相關研究^[53, 54]中引用A. B. Murphy在2008年發表之文章，內容提及Misra et al.^[57]所計算之可見光區效率未考慮光子轉換電子之效率值，因此在可見光區(520 ± 46 nm) 8.5%的水分解轉換效率或許是人為計算上的疏失；故實際上可見光區之水分解轉換效率是無法如此高的。

而可見光區之效率無法顯著提高，其原因為Anatase相之二氧化鈦無法吸收400 nm之後的可見光，即使藉由異原子(硼、碳、氮、磷)之摻雜亦無法使吸收波長到達我們所使用的520 ± 46 nm可見光區之濾光片。

4-3 DSSC 之光轉換效率

我們選用電解液配方為 0.5 wt. % NH_4F + 11 vol. % 去離子水(DI water) 和乙二醇(ethylene glycol)作為未摻雜之 TNT；而以 NH_4BF_4 添加入電解液內作為摻雜硼之來源。

為了提升 DSSC 之光轉換效率，必須增加 TNT 之表面積，如此可吸附較多染料分子。增加 TNT 表面積之方式可增加 TNT 成長時間，或將 TNT 試片浸泡熱的 TiCl_4 水溶液。以下我們會針對 TiCl_4 水溶液浸泡方式與 TNT 成長時間對光轉換效率之影響詳加敘述。此外尚會摻雜不同比例之硼，藉此找尋最佳之 DSSC 光轉換效率；最後並搭配電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)在 TNT 上沉積氮化銦(InN)^[58]，增加短路電流。

4-3-1 TiCl_4 修飾

為了提升 DSSC 之光轉換效率，我們將陽極氧化處理過之 TNT 浸泡至 60°C TiCl_4 水溶液中，待以烤箱燒結後會在 TNT 管壁均勻地附著上許多微小的 TiO_2 奈米粒子，藉以增加 TNT 表面積。隨著 TNT 表面積增加，染料的吸附量也會增加，進而提升 DSSC 之光轉換效率。

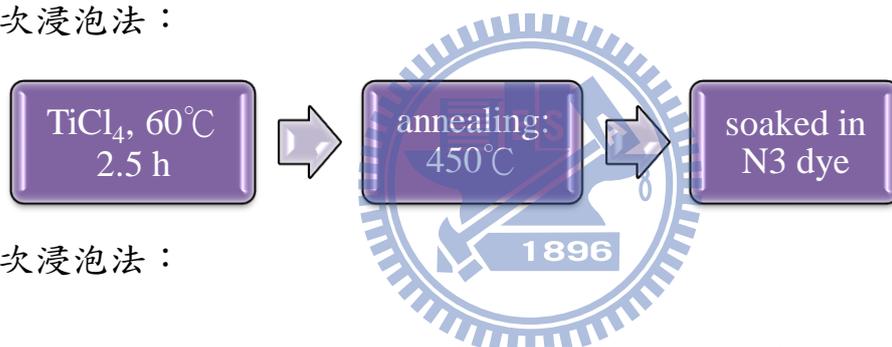
以下將藉由浸泡 TiCl_4 水溶液的濃度、方式以及時間的變化對於 DSSC 光轉換效率之影響做詳加討論。我們選擇使用配方為 0.5 wt. % NH_4F + 11 vol. % 去離子水(DI water) + 0.8 wt. % NH_4BF_4 和乙二醇(ethylene glycol)的

電解液，氧化時間固定為 2 h 之摻雜硼的二氧化鈦奈米管(Boron-doped TiO₂ nanotubes, BTNT)作為測試對象。浸泡 TiCl₄ 水溶液後之試片我們以 450°C 熱處理 30 分鐘固定其晶相，接著浸泡 N3 dye，待 24 h 後以無水乙醇潤洗並測量其 I-V 特性曲線。

A. TiCl₄ 浸泡方式

我們讓 BTNT 在相同總浸泡時間為 2.5 h 的前提下，分別試驗一次浸泡以及兩次浸泡法的優劣，浸泡方式流程如下：

一次浸泡法：

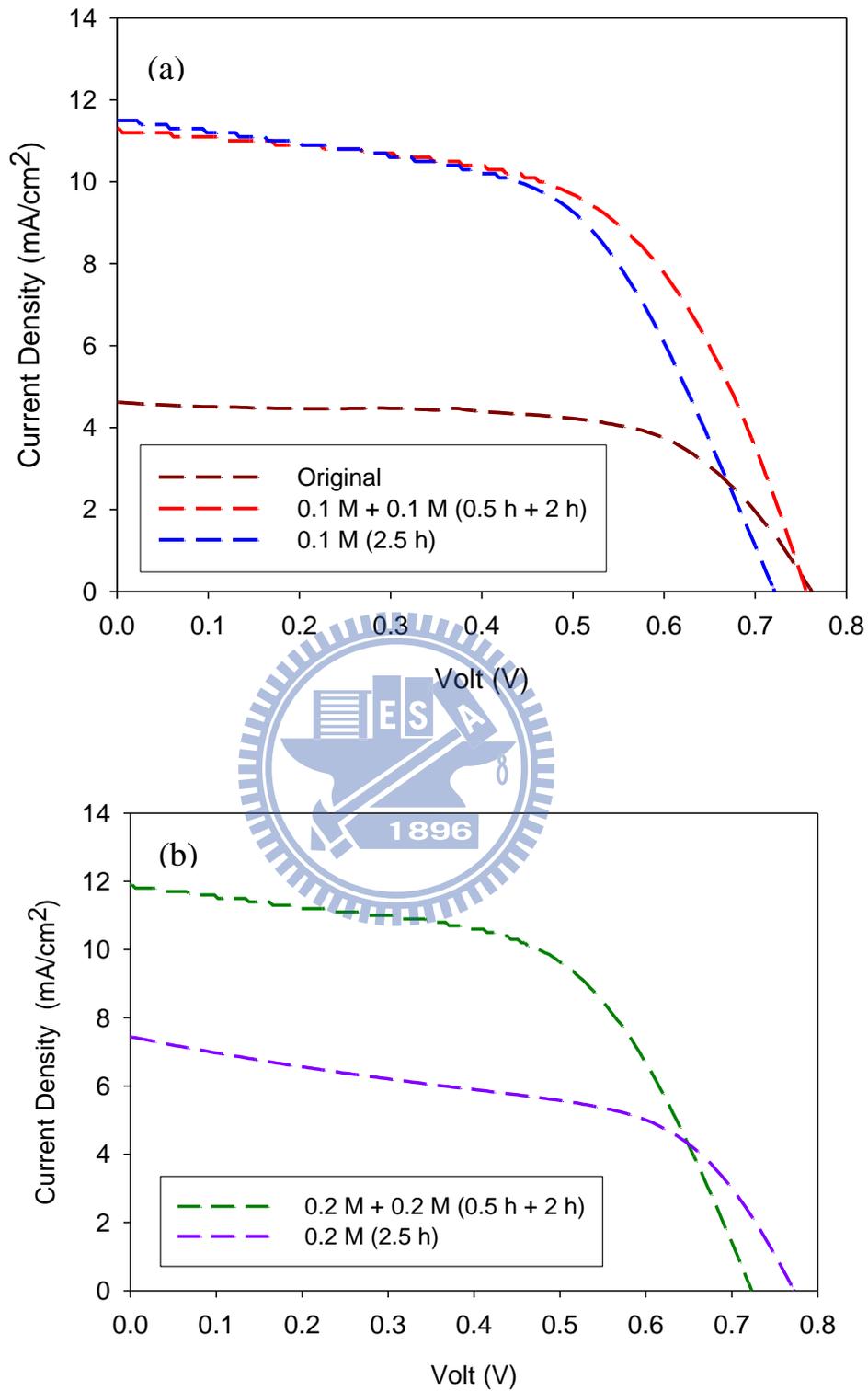


兩次浸泡法：



我們使用濃度為 0.1 M 與 0.2 M 之 TiCl_4 水溶液雙重驗證，圖(4-11) (a) 為一次浸泡(2.5 h)和兩次浸泡(0.5 h + 2 h) 0.1 M TiCl_4 水溶液以及未浸泡 TiCl_4 水溶液試片(original)之 I-V 特性曲線圖，可以發現一次就浸泡長時間(2.5 h)之光轉換效率比分兩次浸泡(0.5 h + 2 h)低，其光轉換效率分別為 4.64%、4.93%；此外相較於一次或兩次浸泡後之試片，未浸泡 TiCl_4 水溶液之試片(original)為最差的光轉換效率，僅有 2.26 %。圖(4-11) (b)為一次浸泡和兩次浸泡 0.2 M TiCl_4 水溶液試片之 I-V 特性曲線圖，可發現一次浸泡法之光轉換效率依舊比分兩次浸泡差，其光電轉換效率分別為 3%、4.83%，詳細之光伏參數如表[4-6]。

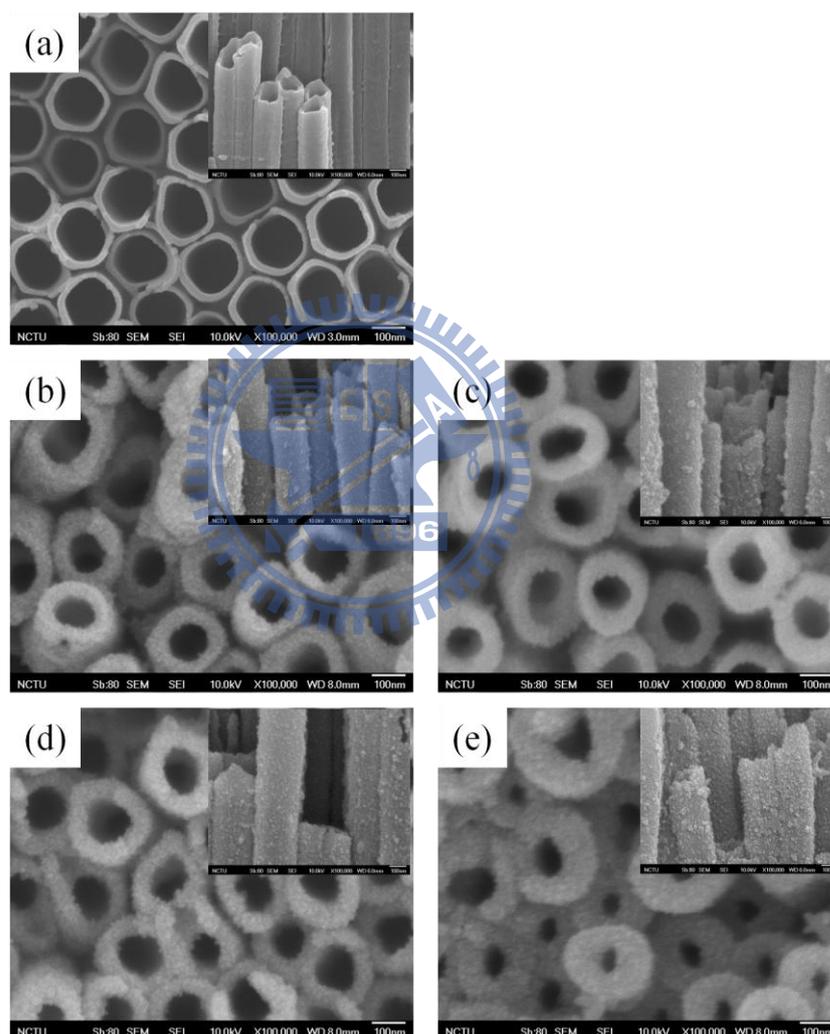
觀察外觀 SEM 圖(4-12)，顯示在總浸泡時間為 2 小時 30 分鐘下，分兩次浸泡 0.5 h + 2 h 時間不會使 BTNT 的管口被堵塞，圖(4-12) (b) 0.1 M + 0.1 M (d) 0.2 M + 0.2 M；反而一次就浸泡 2.5 h 會使 TiO_2 奈米粒子嚴重堆積在 BTNT 的管口處，圖(4-12) (c) 0.1 M (e) 0.2 M，影響染料吸附以及光線照射；但觀察圖(4-12) (a) 未浸泡 TiCl_4 水溶液之 BTNT 無表面修飾效果，造成光轉換效率極低(2.26%)，因此浸泡 TiCl_4 水溶液之修飾步驟是必須的。



圖(4-11) 不同 TiCl_4 水溶液浸泡方式之 I-V 特性曲線圖。(a)未浸泡 (original)和浸泡 0.1 M/0.1 M、0.1M (b) 0.2 M/0.2 M 以及 0.2M

表[4-6] 不同 TiCl_4 水溶液浸泡方式之光伏參數列表

	Original	0.1 M	0.1 M/0.1 M	0.2 M	0.2 M/0.2 M
J_{SC} (mA/cm^2)	4.62	11.5	11.3	7.45	11.9
V_{OC} (volt)	0.76	0.72	0.756	0.772	0.72
FF (%)	64.4	55.9	58.0	52.2	56.4
η (%)	2.26	4.64	4.93	3.00	4.83



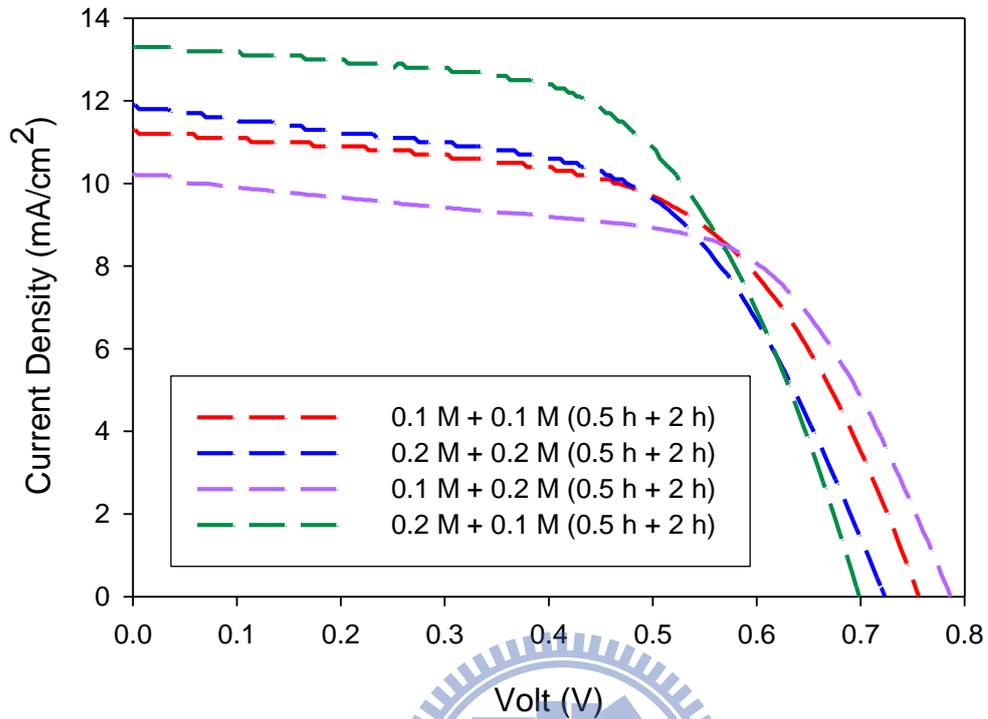
圖(4-12) 不同 TiCl_4 水溶液浸泡方式之二氧化鈦奈米管 SEM 圖。(a)未浸泡 (b) 0.1 M + 0.1 M (0.5 h + 2 h)、(c) 0.1 M (2.5 h)、(d) 0.2 M + 0.2 M (0.5 h + 2 h)、(e) 0.2 M (2.5 h)。

B. TiCl_4 浸泡濃度

藉由上段結論我們發現到 TiCl_4 水溶液在相同的浸泡時間下，分兩次浸泡之光轉換效率會優於一次浸泡，因此我們將選擇兩次浸泡法為主、 TiCl_4 水溶液濃度為變因來選擇最佳之浸泡濃度。

我們選擇 0.1 M 與 0.2 M 之 TiCl_4 水溶液作排列組合來進行兩次浸泡，分別是 0.1 M/0.1 M、0.2 M/0.2 M、0.1 M/0.2 M、0.2 M/0.1 M 四種。如圖(4-13)所示，使用 TiCl_4 水溶液浸泡組合為 0.2 M/0.1 M 會有較佳的光轉換效率(5.43%)，其餘浸泡方式之光轉換效率並無太大差異(4.83~4.93%)，詳細之光伏參數如表[4-7]。

推測 0.1 M/0.1 M 浸泡濃度可增加二氧化鈦奈米管之表面積有限；而 0.2 M/0.2 M 的高濃度恐有太大顆粒之 TiO_2 奈米粒子，有影響光線照射之虞；0.1 M/0.2 M 先沉積小顆粒再沉積大顆粒方式易使粒子堆疊不穩固。因此我們將使用 0.2 M/0.1 M TiCl_4 水溶液浸泡濃度作為修飾二氧化鈦奈米管之方式。



圖(4-13) 不同 TiCl_4 水溶液浸泡濃度組合之 I-V 特性曲線圖

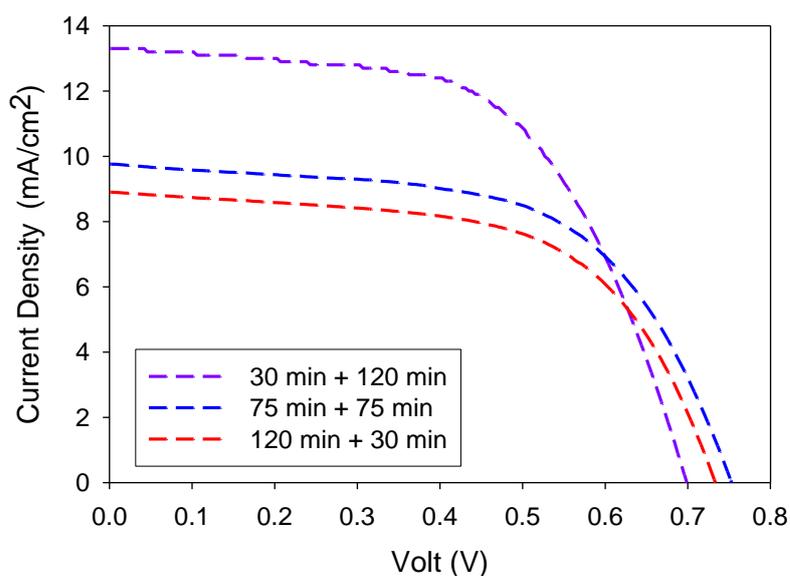
表[4-7] 不同 TiCl_4 水溶液浸泡濃度組合之光伏參數列表

	0.1 M/0.1 M	0.2 M/0.2 M	0.1 M/0.2 M	0.2 M/0.1 M
J_{SC} (mA/cm^2)	11.3	11.9	10.03	13.3
V_{OC} (volt)	0.756	0.72	0.783	0.696
FF (%)	58.0	56.4	60.4	58.7
η (%)	4.93	4.83	4.86	5.43

C. TiCl_4 浸泡時間

藉由上段結論我們發現先使用 0.2 M TiCl_4 水溶液浸泡後，再泡一次 0.1 M TiCl_4 水溶液會有較佳的光轉換效率。接下來我們固定總浸泡時間為 2.5 h (150 min)，測試 30 min + 120 min、75 min + 75 min 以及 120 min + 30 min 三種浸泡方法對光轉換效率的影響。

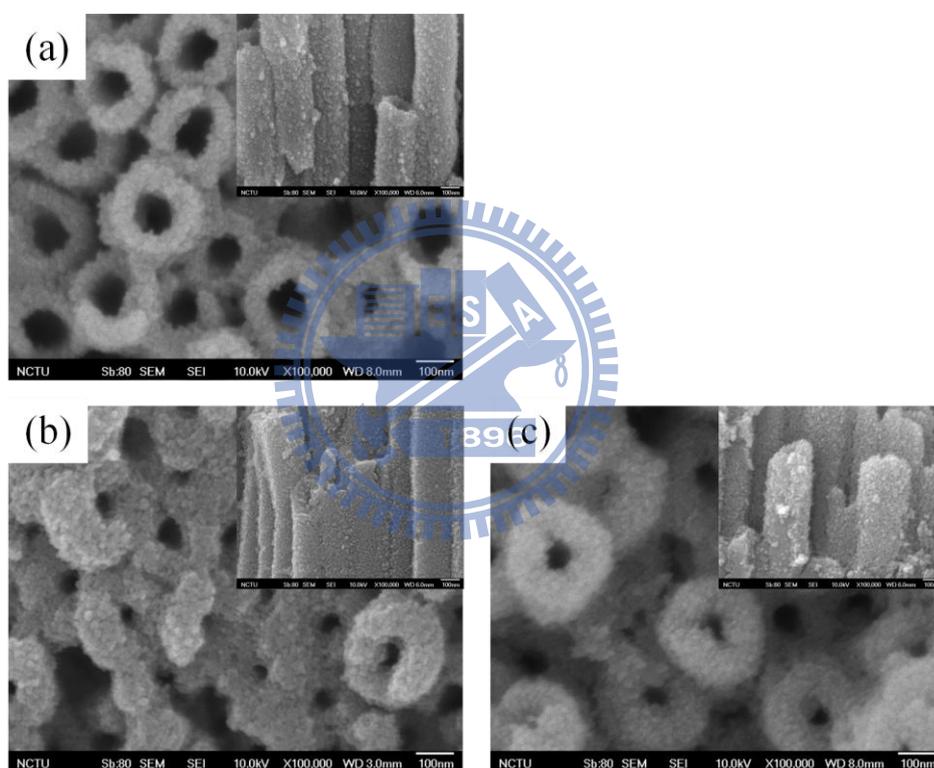
由圖(4-14)顯示最佳之光轉換效率為浸泡時間 30 min + 120 min，可達 5.43%，相較於 75 min + 75 min (4.53%) 以及 120 min + 30 min (3.89%) 之光轉換效率差了將近 1%，其詳細光伏參數如表[4-8]。接著我們使用 SEM 圖分析其沉積情況，如圖(4-15)發現沉積狀況在(a) 30 min + 120 min 沒有堵塞孔洞的現象，反而(b) 75 min + 75 min 及(c) 120 min + 30 min 會堵塞孔洞，嚴重影響光線照射，這是造成 75 min + 75 min 以及 120 min + 30 min 光電轉換效率較低的原因。



圖(4-14) 不同 TiCl_4 水溶液浸泡時間之 I-V 特性曲線圖

表[4-8] 不同 TiCl_4 水溶液浸泡時間之光伏參數列表

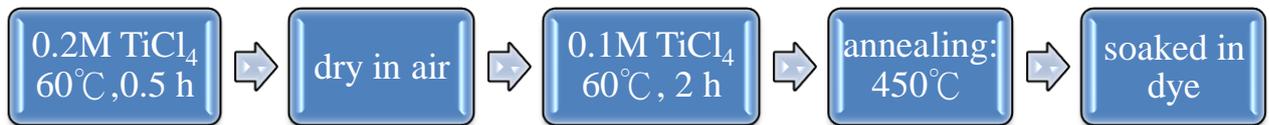
	30 min + 120 min	75 min + 75 min	120 min + 30 min
J_{SC} (mA/cm^2)	13.3	9.77	8.91
V_{OC} (volt)	0.696	0.752	0.732
FF (%)	58.7	59.2	59.6
η (%)	5.43	4.53	3.89



圖(4-15) 不同 TiCl_4 水溶液浸泡時間之二氧化鈦奈米管 SEM 圖。浸泡時間 (a) 30 min + 120 min、(b) 75 min + 75 min、(c) 120 min + 30 min

4-3-2 二氧化鈦奈米管摻雜硼之變化

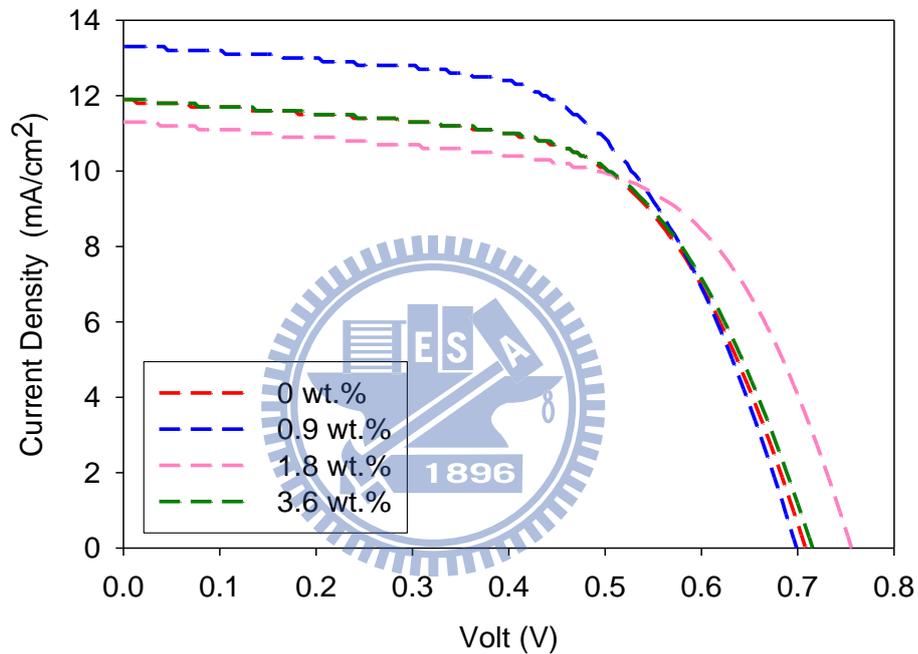
我們使用電解液 0.5 wt. % NH_4F + 11 vol. % DI water、乙二醇(ethylene glycol)作為未摻雜硼之二氧化鈦奈米管；而以 NH_4BF_4 添加入電解液內作為摻雜硼之來源，其摻雜比例有 0、0.9、1.8 以及 3.6 wt.%。並且將燒結 450°C 後之二氧化鈦奈米管先經 TiCl_4 水溶液處理，接著以染料浸泡 24 h，步驟如：



以下我們將探討在電解液內摻雜不同比例之 NH_4BF_4 對光轉換效率之影響，並且使用 N3 dye 以及中央大學吳春貴實驗室提供之 CYC-B1 dye 作測試，觀察是否有相同趨勢。

A. 吸附 N3 染料之光轉換效率

如圖(4-16)所示，在光轉換效率方面摻雜硼之 TNT 較未摻雜之 TNT 高。當電解液內摻雜 NH_4BF_4 量為 0.9 wt.% 時短路電流密度可達 13.3 mA/cm^2 其光轉換效率為 5.43%；然而當摻雜量持續過量增加將造成效率值降低，詳細之光伏參數如表[4-9]。



圖(4-16) 不同 NH_4BF_4 摻雜量吸附 N3 dye 之 I-V 特性曲線圖

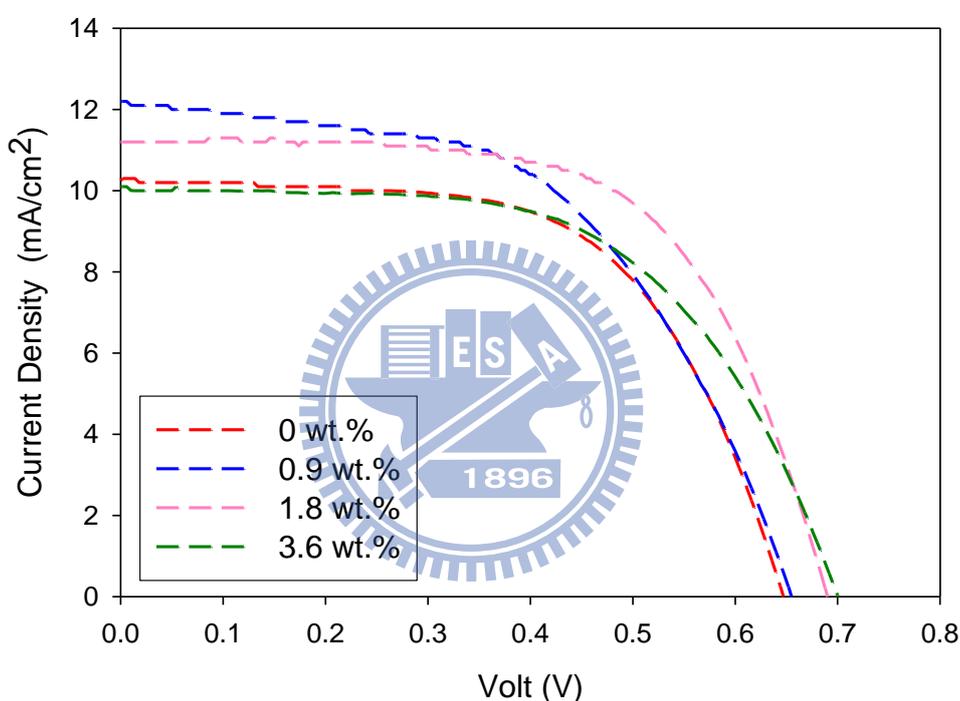
表[4-9] 不同 NH_4BF_4 摻雜量吸附 N3 dye 之光伏參數列表

NH_4BF_4 (wt. %*)	0	0.9	1.8	3.6
J_{SC} (mA/cm^2)	11.9	13.3	11.3	11.9
V_{OC} (volt)	0.708	0.696	0.752	0.712
FF (%)	59.8	58.7	60.9	59.7
η (%)	5.04	5.43	5.19	5.06

* wt.% in electrolyte

B. 吸附 CYC-B1 染料之光轉換效率

如圖(4-17)顯示，在光轉換效率方面摻雜硼之 TNT 較未摻雜之 TNT 高，在電解液內摻雜量為 0.9 wt.% NH_4BF_4 時其光轉換效率可達 4.85%。然而當摻雜量持續過量增加將造成光轉換效率降低，詳細之光伏參數如表 [4-10]。



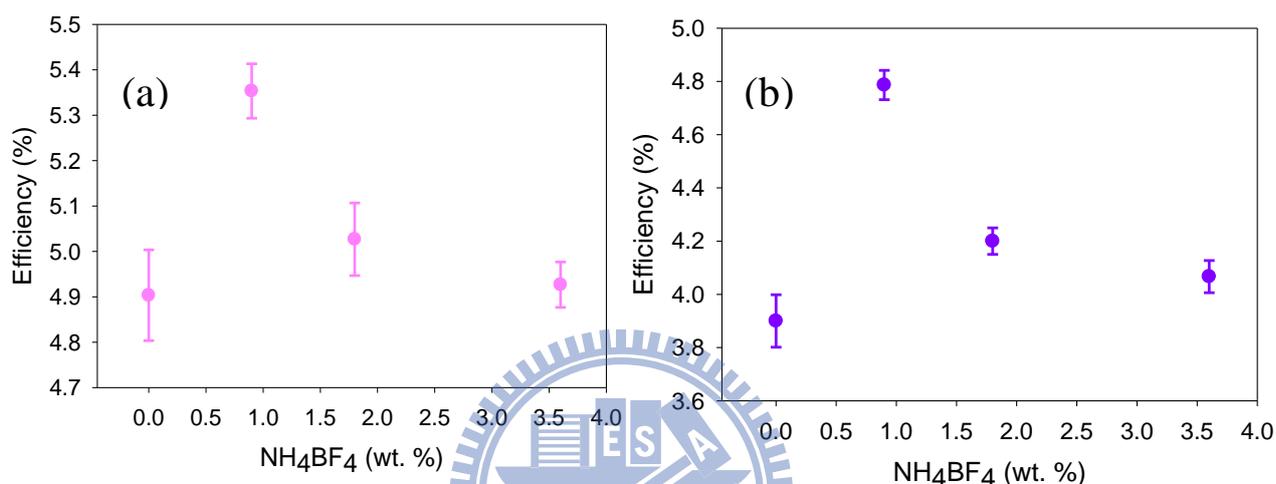
圖(4-17) 不同 NH_4BF_4 摻雜量吸附 CYC-B1 dye 之 I-V 特性曲線圖

表[4-10] 不同 NH_4BF_4 摻雜量吸附 CYC-B1 dye 之光伏參數列表

NH_4BF_4 (wt. %*)	0	0.9	1.8	3.6
J_{SC} (mA/cm^2)	10.2	11.2	12.2	10.1
V_{OC} (volt)	0.644	0.688	0.652	0.700
FF (%)	60.7	62.9	53.4	58.5
η (%)	4.01	4.85	4.25	4.13

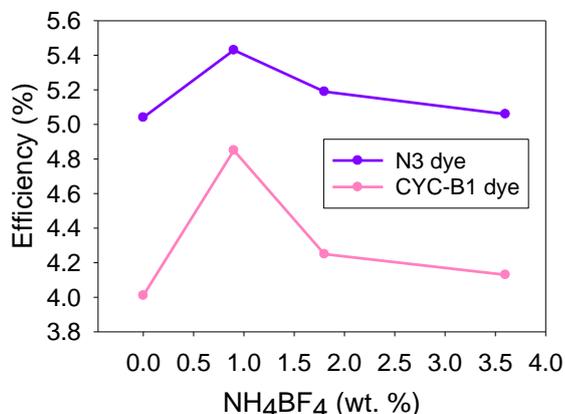
* wt.% in electrolyte

觀察圖(4-18) (a)吸附 CYC-B1 與(b)吸附 N3 染料之轉換效率誤差值；此誤差值為各別實驗條件製備的元件，並且經由只少三次量測結果取得之誤差值，每點誤差約在 0.05~0.1%左右。大致可看出兩者在陽極氧化電解液內 NH_4BF_4 的添加量為 0.9 wt.% 時可有較佳之光轉換效率。



圖(4-18) 不同 NH_4BF_4 摻雜量應用在 N3 dye 和 CYC-B1 dye 之轉換效率誤差圖。吸附(a) N3 與(b) CYC-B1 染料

如趨勢圖(4-19)顯示，對於吸附 N3 dye 或 CYC-B1 dye，在電解液內 NH_4BF_4 摻雜量為 0.9 wt.% 時皆有最佳之光轉換效率，並且高於未摻雜硼之二氧化鈦奈米管，而 N3 dye 之光轉換效率較 CYC-B1 dye 佳。

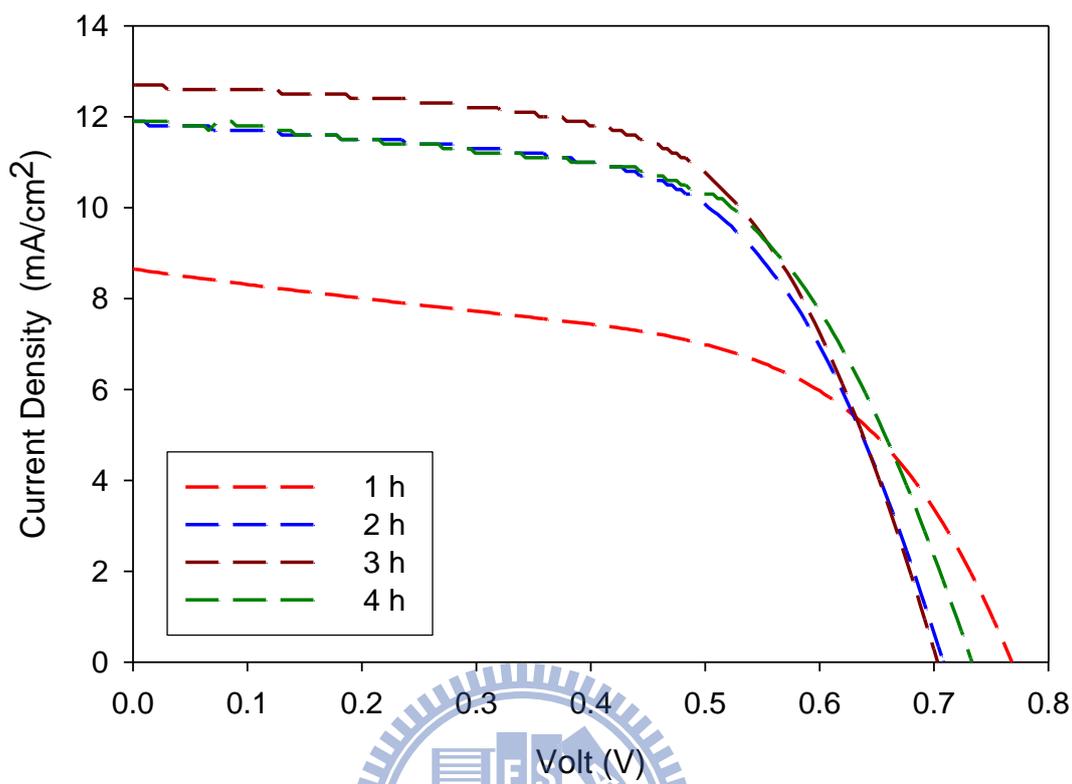


圖(4-19) 不同 NH_4BF_4 摻雜量應用在 N3 dye 和 CYC-B1 dye 之轉換效率趨勢圖

4-3-3 二氧化鈦奈米管反應時間對光轉換效率之影響

在上一章節(4-3-2)中討論，固定陽極氧化反應時間 2 h 吸附 N3 dye 後，在電解液內摻雜 0.9 wt.% NH_4BF_4 ，並以電化學陽極氧化法製成之二氧化鈦奈米管可得到最高之光轉換效率 5.43%；未摻雜硼之二氧化鈦奈米管則為 5.04%。接下來我們將針對電解液內摻雜 0.9 wt.% NH_4BF_4 以及未摻雜之二氧化鈦奈米管改變陽極氧化反應時間為 1、2、3 以及 4 h，探討其對光轉換效率之影響。

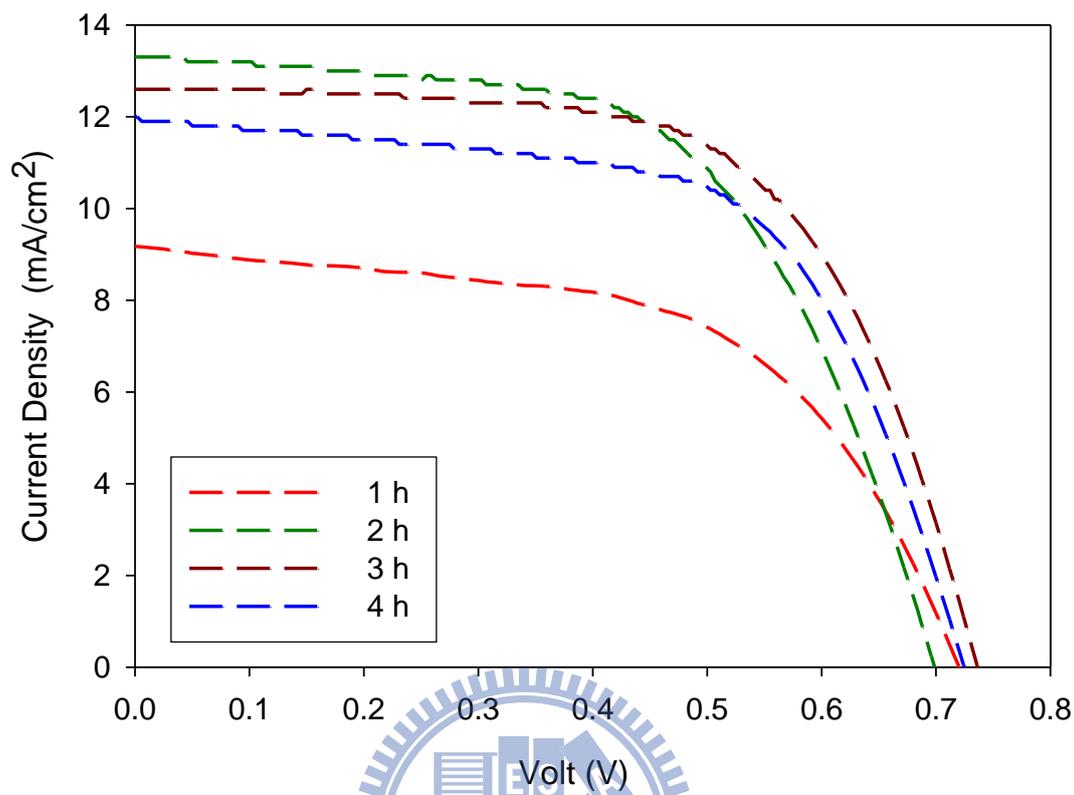
如圖(4-20)可觀察到未摻雜硼之 TNT 在陽極氧化反應時間為 1 h 時獲得之光轉換效率僅有 3.63%，當增加反應時間為 2 h、3 h 可到達 5.04、5.38%。然而持續增加陽極氧化反應時間為 4 h，反而造成效率降至 5.26%，詳細之光伏參數如表[4-11]。相同地，觀察圖(4-21)摻雜 0.9 wt.% BTNT 在陽極氧化反應時間為 1 h 時獲得之光轉換效率僅有 3.71%，當增長反應為 2 h、3 h 可到達 5.43、5.79%。然而持續增加反應時間為 4 h 反而造成效率降至 5.32%，詳細之光伏參數如表[4-12]。整理成趨勢圖(4-22)，反應時間過長造成效率降低現象在摻雜以及未摻雜硼皆有相同趨勢，又摻雜硼之 TNT 光轉換效率皆高於未摻雜之 TNT。



圖(4-20) 未摻雜硼的 TNT 不同反應時間之 I-V 特性曲線圖

表[4-11] 未摻雜硼的 TNT 不同反應時間之光伏參數列表

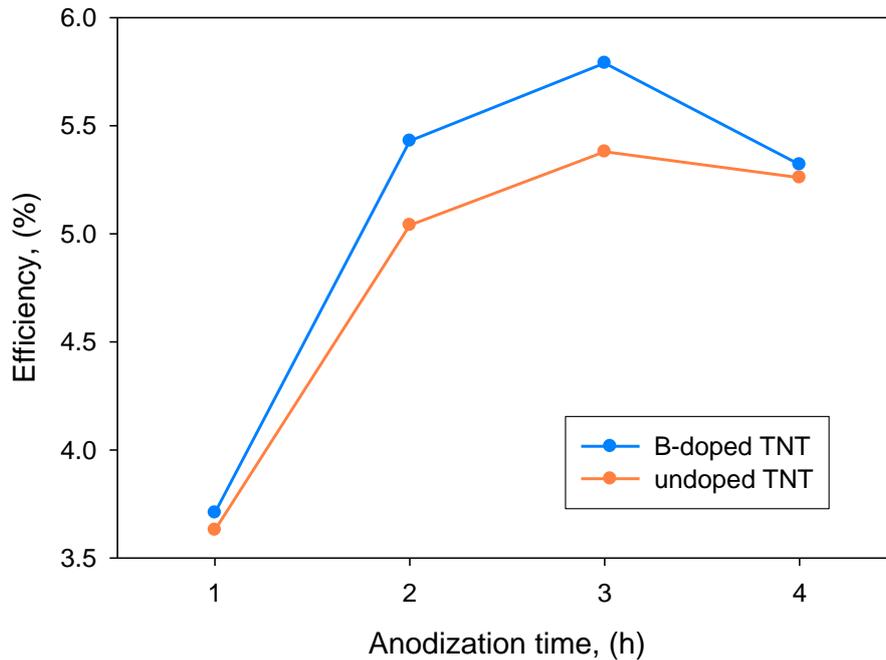
Reaction time (h)	1	2	3	4
J_{SC} (mA/cm ²)	8.66	11.9	12.7	11.9
V_{OC} (volt)	0.768	0.708	0.700	0.732
FF (%)	54.6	59.8	60.5	60.3
η (%)	3.63	5.04	5.38	5.26



圖(4-21) 0.9 wt.% BTNT 不同反應時間之 I-V 特性曲線圖

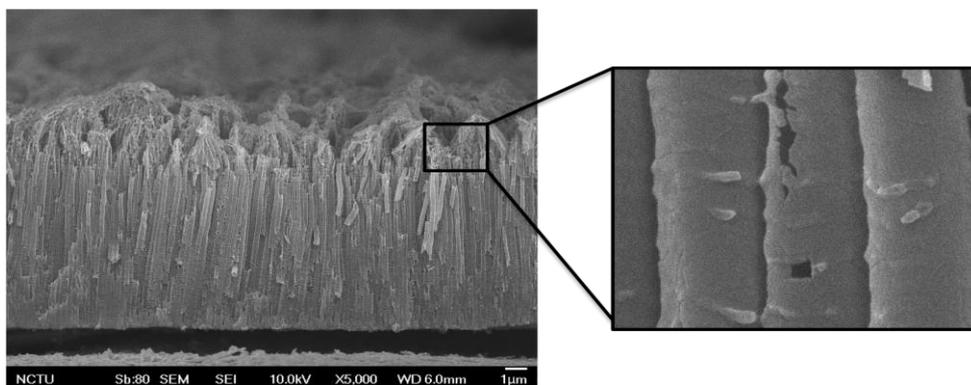
表[4-12] 0.9 wt.% BTNT 不同反應時間之光伏參數列表

Reaction time (h)	1	2	3	4
J_{SC} (mA/cm²)	9.18	13.3	12.6	12.0
V_{OC} (volt)	0.720	0.696	0.736	0.724
FF (%)	56.1	58.7	62.4	61.4
η (%)	3.71	5.43	5.79	5.32



圖(4-22) 摻雜以及未摻雜硼 TNT 不同陽極氧化時間之光轉換效率趨勢圖

由於陽極氧化時間增加，TNT 管長也隨之增長，亦可增加光在管內的散射機會，增加光的吸收；此外管長的增加同時也會增加染料的吸附量提高光轉換效率。然而當陽極氧化時間過長會造成多孔性(porous)的結構產生，如圖(4-23)所示。TNT 管壁的多孔性結構影響染料之吸附量，以及阻礙電子傳遞路徑，是造成效率下降的主因。



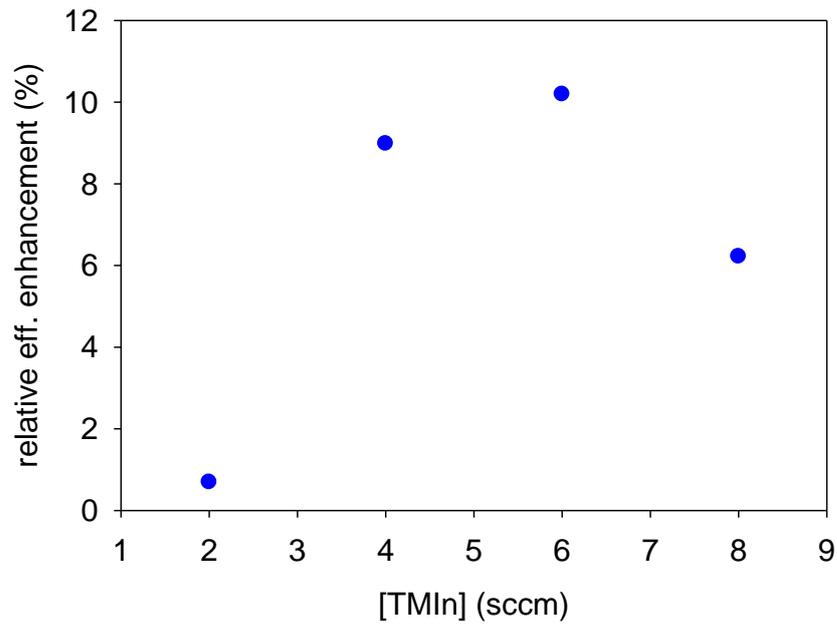
圖(4-23) TNT 管壁多孔性(porous)結構 SEM 圖

4-3-4 沉積氮化銦對光轉換效率之影響

此章節我們請實驗室博士班吳稚偉學長利用電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)，在二氧化鈦奈米管上沉積氮化銦(InN)奈米粒子，幫助我們修飾二氧化鈦奈米管增加其光轉換效率。InN 奈米粒子之 In 前驅物為 $\text{TmIn}_{(g)}$ (Trimethyl Indium)，N 則為 $\text{NH}_{3(g)}$ 。實驗條件：TNT 成長電解液固定選用摻雜量為 0.9 wt.% 以及陽極處理時間 3 h 之奈米管；改變氮化銦(InN)奈米粒子沉積量： $\text{TmIn}_{(g)}$ 流量分別為 2、4、6、8 sccm， $\text{NH}_{3(g)}$ 為 20 sccm，沉積條件為 85°C、10 min。

圖(4-24)顯示 TmIn 流量為 2、4、6、8 sccm 時的相對增加效率，四種流量變化皆可有效增加光轉換效率，其相對增加率分別為 0.69、8.98、10.19、6.15%，尤以流量為 6 sccm 時增加幅度最高，詳細之光伏參數如表[4-13]。

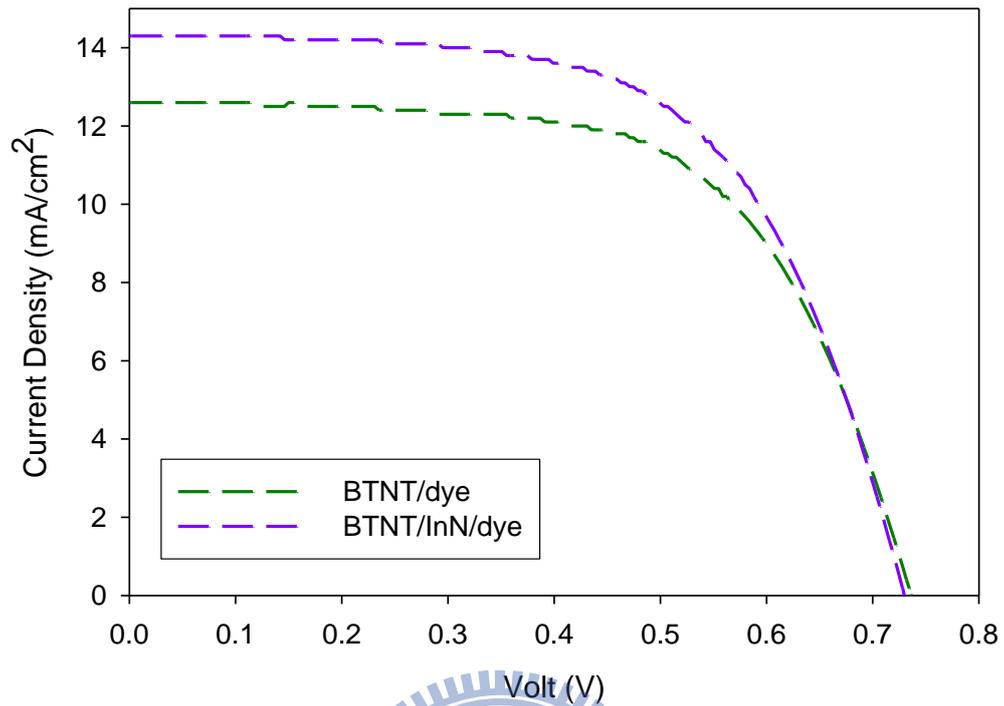
比較沉積 InN 前後之 I-V 特性曲線圖(4-25)，未以 InN 修飾表面之 BTNT 光轉換效率為 5.79%，當使用 TmIn 流量為 6 sccm 沉積 InN，短路電流密度可自 12.6 mA/cm² 增加到 14.3 mA/cm²；使光轉換效率達到 6.38%，詳細之光伏參數如表[4-13]。觀察沉積 InN 前後(未浸泡 TiCl_4 水溶液)SEM 圖(4-26)，沉積後(d)、(e)俯視圖比沉積前(a)、(b)俯視圖管口有 InN 奈米粒子緊密附著；然而沉積 InN 前(c)後(f)側視圖皆未觀察到粒子附著情況。因此推斷 InN 粒子僅沉積在 TNT 表面，未進入管內，故轉換效率僅相對增加 10.19%。



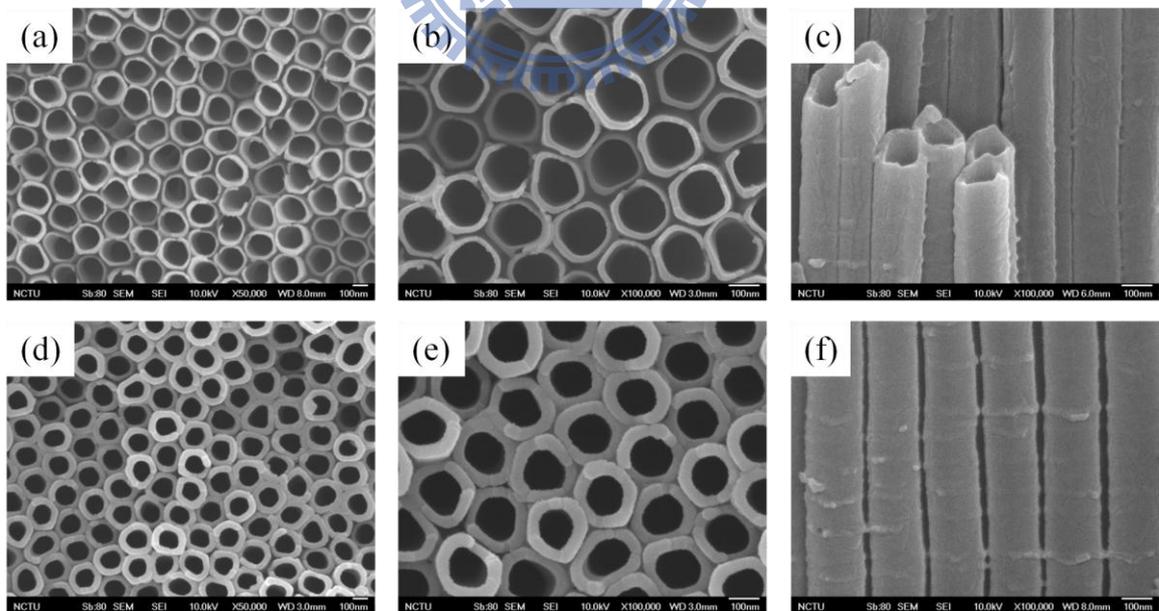
圖(4-24) 不同 TMIIn 流量應用在 BTNT 之相對增加效率圖

表[4-13] 不同 TMIIn 流量之光伏參數列表

TMIIn (sccm)	—	2	4	6	8
J_{SC} (mA/cm²)	12.6	13	14.2	14.3	13.1
V_{OC} (volt)	0.74	0.73	0.73	0.73	0.77
FF (%)	62	63	61	61	61
η (%)	5.79	5.83	6.31	6.38	6.15
Relative Enhancement (%)	—	0.69	8.98	10.19	6.22



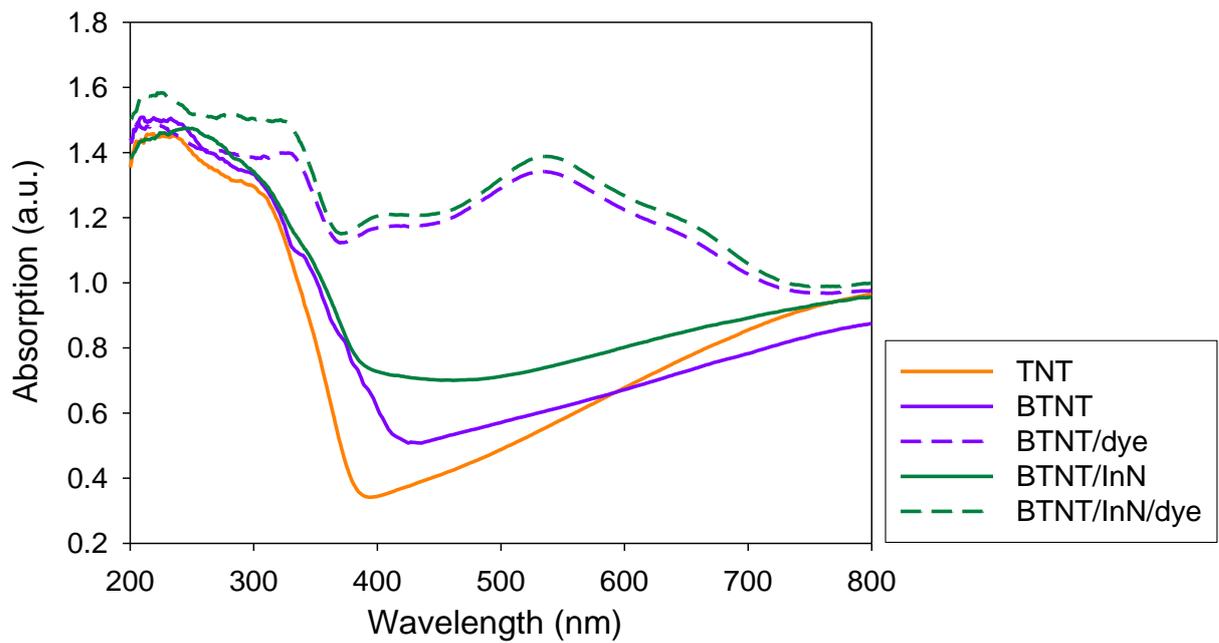
圖(4-25) 沉積 InN 前後之 I-V 特性曲線圖



圖(4-26) 沉積 InN 前後之 SEM 圖。沉積前(a)倍率 50 K、(b)倍率 100 K 俯視圖、(c)側視圖；沉積後(d)倍率 50 K、(e)倍率 100 K 俯視圖、(f)側視圖

圖(4-27)為 UV-Visible 光譜圖，由圖中顯示摻雜硼之二氧化鈦奈米管 (B-doped TiO₂ nanotubes, BTNT) 在約 410 nm 便開始有較吸收值，而未摻雜硼之二氧化鈦奈米管 (TiO₂ nanotubes, TNT) 則為 388 nm。故摻雜硼之二氧化鈦奈米管 (B-doped TiO₂ nanotubes, BTNT) 可增加可見光波段之吸收，此為光轉換效率提高之原因；此外在 BTNT 上沉積上 InN 奈米粒子 (BTNT/InN) 可再增加部分可見光區之吸收。

我們將 BTNT 以及 BTNT/InN 試片吸附 N3 染料觀察其 UV-Visible 光譜圖。如圖(4-27)，可發現吸附染料後之 BTNT/InN/dye 較 BTNT/dye 在可見光以及紫外光區皆增強吸收峰值，因此可使短路電流密度由 12.6 mA/cm² 提升至 14.3 mA/cm²；光轉換效率可從 5.79% 增加至 6.38%，有 10.19% 的相對增加率。而光電流值提升的原因推測為：沉積 InN 奈米粒子在二氧化鈦奈米管後，InN 之能階可輔助自染料激發的電子注入 TiO₂ 導帶；或避免電子在注入 TiO₂ 層前與氧化態的碘液 (I₃⁻) 結合。而正確的電子傳送途徑需待未來偵測電子轉移光譜驗證之。



圖(4-27) UV-Visible 光譜圖

理論上，未經修飾之二氧化鈦材料在 388 nm 之後應無吸收，但對二氧化鈦奈米管而言，因其特殊的管狀結構，儀器照射之光線會在管內散射後再反射回偵測器，以及部分洞口附蓋之氧化層影響，因此在 500 nm 之後會有一些微隆起吸收值。

第五章 結論

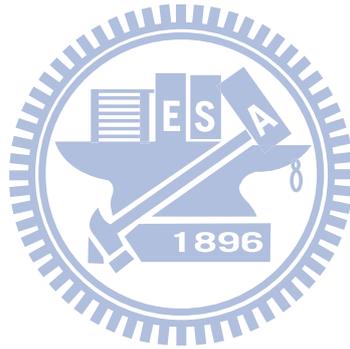
本篇論文研究目的為使用簡易的方式(電化學陽極氧化法)合成二氧化鈦奈米管，同時摻雜硼提升轉換效率；並且製作成元件應用在光分解水 (Water splitting) 製氫系統以及染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)。而陽極氧化條件、硼之摻雜量，以及 TiCl_4 與 InN 修飾二氧化鈦奈米管方式也是我們探討的重點。以下我們將研究結果做條列式整理：

- 一、研究結果指出最佳之光分解水轉換效率是在外加電壓為 60 V 下成長 30 min 的二氧化鈦奈米管，尤以在 0.8 wt. % NH_4BF_4 摻雜時會優於未摻雜硼的光轉換效率，其在紫外光區($330 \pm 70 \text{ nm}$)與可見光區($520 \pm 46 \text{ nm}$)分別可達 31.3%、0.099% 和 14.1%、0.048%。而 Misra et al.^[5] 在 2007 年發表使用乙二醇(Ethylene glycol)以及氟化銨(Ammonium fluoride)水溶液成長出摻雜碳之二氧化鈦奈米管，其光分解水之效率分別為 13.3% 以及 8.5%；Misra et al. 事實上這樣的結果是有誤的。根據 A. B. Murphy 在 2008 年所發表的文獻^[57]，當中質疑 Misra et al. 在可見光區($520 \pm 46 \text{ nm}$)8.5% 的水分解效率應再考慮光電子轉換效率以及可靠的光電流測量，故可見光區之水分解效率幾乎會趨近於 0%，與我們的研究結果符合。相較之下，在紫外光區我們有較可觀的應用潛力。

- 二、 二氧化鈦奈米管應用在染料敏化太陽能電池，需藉由浸泡 TiCl_4 水溶液增加 N3 染料之吸附量。因此我們測試出 TiCl_4 水溶液浸泡方式為 0.2 M/0.1 M(0.5 h/2 h)可有較佳之修飾效果，電流密度自 8.66 mA/cm^2 提升到 13.3 mA/cm^2 ；效率值可從 2.26% 提高至 5.43%。
- 三、 電解液內未摻雜以及摻雜 0.9 wt. % NH_4BF_4 之二氧化鈦奈米管，吸附 N3 dye 後分別可達 5.04%、5.19%；吸附 CYC-B1 dye 後則為 4.01%、4.85%。兩種染料吸附結果相同，驗證調控電解液內摻雜硼的比例為 0.9 wt. % NH_4BF_4 時可得到較佳效率值。
- 四、 二氧化鈦奈米管成長時間影響管長，進而影響光線散射度以及染料吸附量。當陽極氧化時間增長為 3 h，電解液內未摻雜以及摻雜 0.9 wt. % NH_4BF_4 之效率可增加為 5.38% 和 5.79%。
- 五、 使用 $\text{TMI}_{(g)}$ 流速為 6 sccm 沉積 InN 在電解液摻雜 0.9 wt. % NH_4BF_4 製作的二氧化鈦奈米管上，可將電流密度自未修飾前的 12.6 mA/cm^2 提升至 14.3 mA/cm^2 ；效率值可從 5.79% 提高至 6.38%，有 10.19% 的相對提升率。我們推測光電流提升之原因可能為 InN 之能階可輔助電子注入 TiO_2 導帶；或避免電子與氧化態的碘液(I_3^-)結合。而正確的電子傳送途徑需待未來偵測電子轉移光譜驗證之。

目前染料敏化太陽能電池最高的轉換效率是由 Grätzel 團隊製成的，是將二氧化鈦奈米粒子(TiO_2 nanoparticles)材料塗佈在導電玻璃上，約可達

11.5%^[9]。而二氧化鈦奈米管(TiO₂ nanotubes)應用在染料敏化太陽能電池上，轉換效率可達 7.6%^[59]；本研究論文則為 6.38%，在一些實驗技術方面的確有改進空間。而現今二氧化鈦奈米管(TiO₂ nanotubes)應用在染料電池上的轉換效率不比二氧化鈦奈米粒子(TiO₂ nanoparticles)，這是因為二氧化鈦奈米粒子為正面式照光，光線不須透過碘液再到達二氧化鈦層；而二氧化鈦奈米管的不透明性質，在光線照射時為背向式照光，會使部分光線在到達二氧化鈦層前被碘液阻隔，導致轉換效率降低。若未來同樣使用透明基材，在基材上漸鍍上鈦金屬後成長二氧化鈦奈米管，可有機會改善此困境。



第六章 參考文獻

- [1] K. H. A. Fujishima *Nature*. **1972**, 238, 37-41.
- [2] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes *Nano letters(Print)*. **2005**, 5, 191-195.
- [3] O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G. K. Mor, C. A. Grimes *Journal of nanoscience and nanotechnology*. **2005**, 5, 1158-1165.
- [4] J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard *Nano Lett.* **2006**, 6, 24-28.
- [5] S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, K. S. Raja *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111, 8677-8685.
- [6] B. O'Regan, M. Gratzel *Nature*. **1991**, 353, 737-740.
- [7] M. Gratzel *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841-6851.
- [8] Z. S. Wang, M. Yanagida, K. Sayama, H. Sugihara *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2912-2916.
- [9] C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Postrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Gratzel, C. G. Wu *Nano Letters*. **2009**, 9, 3262-3267.
- [10] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann *Chemical reviews*. **1995**, 95, 69-96.
- [11] S. Sato *Chemical Physics Letters*. **1986**, 123, 126-128.
- [12] M. Anpo, M. Takeuchi *Journal of Catalysis*. **2003**, 216, 505-516.
- [13] S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch *J. Phys. Chem. B*. **2004**, 108, 19384-19387.
- [14] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga *Science*. **2001**, 293, 269.
- [15] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto *J. Phys. Chem. B*. **2003**, 107, 5483-5486.
- [16] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, J. L. Gole *Nano letters*. **2003**, 3, 1049-1051.
- [17] O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, E. G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*. **2004**, 108, 6004-6008.
- [18] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai *Applied Physics Letters*. **2002**, 81, 454.
- [19] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K. Asai *Journal of Applied Physics*. **2003**, 93, 5156.
- [20] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura *Applied Catalysis A: General*. **2004**, 265, 115-121.
- [21] J. Li, N. Lu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **2008**, 47, 3804-3808.
- [22] I. E. Grey, C. Li, C. M. MacRae, L. A. Bursill *Journal of Solid State Chemistry*. **1996**, 127, 240-247.
- [23] K. Y. Jung, S. B. Park, S. K. Ihm *Applied Catalysis B: Environmental*. **2004**, 51, 239-245.

- [24] 洪文彬 國立交通大學. **2009**, 碩士論文.
- [25] A. Ghicov, P. Schmuki *Chemical Communications*. **2009**, 2009, 2791-2808.
- [26] J. H. Jung, H. Kobayashi, K. J. C. Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu *Chemistry of Materials*. **2002**, 14, 1445-1447.
- [27] D. G. Shchukin, R. A. Caruso *Advanced Functional Materials*. **2003**, 13, 789-794.
- [28] S. M. Liu, L. M. Gan, L. H. Liu, W. D. Zhang, H. C. Zeng *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1391-1397.
- [29] M. A. Khan, H. T. Jung, O. B. Yang *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 6626-6630.
- [30] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, F. C. Walsh *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3370-3377.
- [31] Y. Lan, X. P. Gao, H. Y. Zhu, Z. F. Zheng, T. Y. Yan, F. Wu, S. P. Ringer, D. Y. Song *Advanced Functional Materials*. **2005**, 15, 1310-1318.
- [32] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes *Nano letters*. **2006**, 6, 215.
- [33] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, A. J. Frank *Nano Lett.* **2007**, 7, 69-74.
- [34] H. Wang, C. T. Yip, K. Y. Cheung, A. B. Djuri i, M. H. Xie, Y. H. Leung, W. K. Chan *Applied Physics Letters*. **2006**, 89, 023508.
- [35] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasham, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes *Nanotechnology*. **2007**, 18, 065707.
- [36] N. Lu, X. Quan, J. Y. Li, S. Chen, H. T. Yu, G. H. Chen *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111, 11836-11842.
- [37] Y. Su, S. Han, X. Zhang, X. Chen, L. Lei *Materials Chemistry and Physics*. **2008**, 110, 239-246.
- [38] S. D. Mo, W. Y. Ching *Physical Review B*. **1995**, 51, 13023-13032.
- [39] J. Tao, J. Zhao, C. Tang, Y. Kang, Y. Li *New Journal of Chemistry*. **2008**, 32, 2164-2168.
- [40] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes *Journal of Materials Research*. **2003**, 18, 2588-2593.
- [41] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti *Nature Materials*. **2008**, 8, 76-80.
- [42] R. van de Krol, Y. Liang, J. Schoonman *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2311-2320.
- [43] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler Jr *Science*. **2002**, 297, 2243.
- [44] J. Bisquert *J. Phys. Chem. B*. **2002**, 106, 325-333.
- [45] A. Hagfeldt, M. Gratzel *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269-277.
- [46] K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3825-3832.
- [47] A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A. De Paoli *Advanced Materials*. **2001**, 13, 826-830.
- [48] H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, S. Yanagida *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2004**, 164, 97-101.
- [49] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Gratzel *Chemical Communications*. **2002**,

2002, 2972-2973.

[50] R. Komiya, L. Han, R. Yamanaka, A. Islam, T. Mitate *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2004**, 164, 123-127.

[51] J. K. Rostalski, D. Meissner *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2000**, 61, 87-95.

[52] C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, K. C. Ho *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5822-5825.

[53] 蕭世明 國立交通大學. **2010**, 碩士論文.

[54] 朱雅玲 國立交通大學. **2010**, 碩士論文.

[55] W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4782-4783.

[56] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes *Nano letters*. **2005**, 5, 191-196.

[57] A. B. Murphy *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **2008**, 92, 363-367.

[58] 呂志偉 國立清華大學. **2007**, 博士論文.

[59] L. L. Li, C. Y. Tsai, H. P. Wu, C. C. Chen, E. W. G. Diau *J. Mater. Chem.*, 20, 2753-2819.

