

國立交通大學

應用化學系研究所

碩士論文

磷摻雜之二氧化鈦奈米管應用於分解水及染料敏化太

陽能電池

**P-doped TiO₂ nanotubes for water photoelectrolysis and
dye-sensitized solar cells**

研究生：莊志強

指導教授：林明璋 院士

中華民國九十九年七月

磷摻雜之二氧化鈦奈米管應用於分解水及染料敏化太陽電池

**P-doped TiO₂ nanotubes for water photoelectrolysis and
dye-sensitized solar cells**

研究生：莊志強

Student : Chih-Chiang Chuang

指導教授：林明璋 院士

Advisor : M. C. Lin Fellow

國立交通大學

應用化學系研究所



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

磷摻雜之二氧化鈦奈米管應用於分解水及染料敏化 太陽能電池

研究生：莊志強

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

本實驗主要想了解磷摻雜二氧化鈦奈米管在分解水與染料敏化太陽能電池中的效應。作者利用了 SEM、XPS、XRD、EPMA 等儀器去定性磷摻雜在二氧化鈦的物理特性，了解到磷離子(P^{5+})可以部分取代鈦(Ti^{4+})，產生 charge imbalance 降低電子-電洞再結合能力。在分解水實驗中有摻雜磷效率比未摻雜的效率，原因是 UV-Vis 吸收光譜可以看到有紅位移現象，表示可以增加長波長光的吸收，有助於效率的提升。染料敏化太陽能電池作者測試了 $TiCl_4$ 的處理條件，可以有效提升光電轉換效率。但是隨著電解液磷酸濃度的增加，造成奈米管長度變短，管子出現龜裂現象，使光電轉換效率降低。最後也沉積 III-V 半導體氮化銻，從 UV-Vis 吸收光譜看到可以增加光波長吸收範圍與強度，使光電轉換效率增加約 11%。

P-doped TiO₂ nanotubes for water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells

Student : Chih-Chiang Chuang

Advisor : M. C. Lin

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

ABSTRACT

In this study we investigate the effect of phosphorous doping in TiO₂ on water-splitting and DSSC efficiencies. We take advantage of SEM, XPS, XRD and EPMA analyses to characterize the P-doped TiO₂ nanotubes. We found that phosphorous ion (P⁵⁺) could partially replace of titanium ion (Ti⁴⁺), resulting in charge imbalance which can decrease the electron-hole recombination. In the experiment of water-splitting, we can clearly see that the efficiency of P-doped TiO₂ nanotubes is higher than the undoped ones, because the P-doped sample has shown a red-shift in the UV-Vis absorption spectrum. The absorption in the long-wavelength results in the increase in the efficiency of water-splitting. We also tested the effects of treatment on the doped TiO₂ nanotubes with TiCl₄ and varying the concentration of H₃PO₄ in the anodization electrolyte, the former treatment led to enhanced DSSC efficiencies, whereas the latter test showed that a higher H₃PO₄ concentration gave rise to shortened nanotubes with observable cracks and lower DSSC efficiencies. We also deposited InN semiconductor on P-doped TiO₂ nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition; we could see clearly the enhanced absorption wavelength range and absorption intensity, resulting in an enhancement in photoconversion by 11%.

致謝

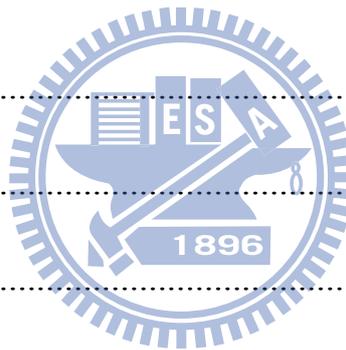
時間的洪流把我從一個懵懵懂懂的大學生歷練成一個碩士班畢業生了。在這兩年期間，我了解做研究不光是在實驗室裡亂加藥品就會成功，研究涉及到你閱讀知識的廣度與深度，從浩瀚的知識中尋找對你研究題目有利與不利的條件，歸納出一個邏輯，之後在進入實驗室去印證你的邏輯對與不對，再加以創新，得出結果。敝人有幸受林明璋院士的指導，深感榮幸。院士對於研究學問的態度與執著深深影響我。

實驗室裡的學長與同學們還有學弟幫助我許多，尤其是吳稚偉學長在實驗技巧與問題教導我很多，我感激在心；雯妃學姐、科余學長，世明學長、偉智學長、雅玲學姐、俊睿學長都教導我許多；跟我在同一組的何汐容同學，她也在我身邊一起努力奮鬥，給了我許多安慰與鼓勵。同一屆陳穎輝同學與許鼎緯同學給了我許多做人處事的經驗和意見；同實驗室的顏志翰同學、李冠霖同學、許雯傑同學、呂玳瑾同學、李其峰學弟也在實驗上給了我許多幫助。

在交大的這兩年給了我許多寶貴的學問與處事經驗，謝謝你們！

總目錄

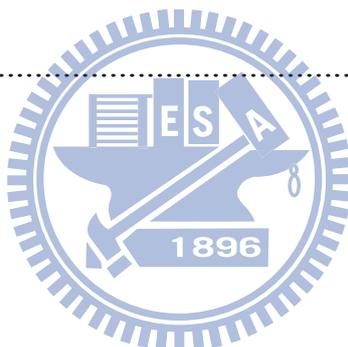
中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
總目錄.....	IV
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1. 前言.....	1
1-2. 文獻回顧.....	2
1-3. 研究動機.....	4
第二章 原理介紹.....	9
2-1. 二氧化鈦奈米管陽極化.....	9
2-1-1. 二氧化鈦特性.....	9
2-1-2 二氧化鈦陽極化反應.....	11
2-2. 水分解系統.....	13
2-2-1. 光分解水的原理.....	13
2-3. 染料敏化太陽能電池的基本架構.....	15



2-3-1. 染料敏化劑	15
2-3-2. TiO ₂ 奈米管	18
2-3-3 電解質溶液	18
2-3-4. 染料敏化太陽能電池工作原理	19
第三章 實驗步驟與分析方法	22
3-1. 藥品與儀器.....	22
3-2. 水分解實驗方法.....	24
3-2-1. 磷摻雜二氧化鈦奈米管前處理	24
3-2-2. 分解水系統磷摻雜二氧化鈦奈米管製備	24
3-2-3. 光電化學裝置與分析之水分解系統	25
3-3. 染料敏化太陽能電池實驗方法	26
3-3-1. 磷摻雜二氧化鈦奈米管製備	26
3-3-2. 染料敏化太陽能電池鉑電極製備	27
3-3-3. 電解液的配置	27
3-3-4. 染料敏化太陽能電池之封裝	27
3-4. 分析儀器簡述.....	28
3-4-1. X 光繞射儀 (X-ray Diffraction Spectrometer , XRD).....	28
3-4-2. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope , SEM)...	29
3-4-3. 紫外光/可見光反射式吸收光譜儀(UV/Visible Absorption	

Spectrometer)	30
3-4-4. X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectrometer , XPS)	30
3-4-5. 高解析度場發射電子微探儀 (Electron Probe X-ray Micro-Analysis, EPMA)	31
3-4-6. 太陽光模擬器(Solar Simulator AM 1.5)	32
第四章 結果與討論	35
4-1. 水分解陽極化表面形貌與元素分析	35
4-2. 染料敏化太陽電池陽極化表面形貌與元素分析	38
4-3. XPS 與 XRD 結果探討.....	43
4-4. 水分解結果探討.....	46
4-4-1. PTNT 與 TNT 的水分解效率比較	48
4-4-2. 不同成長 PTNT 時間對水分解的影響	49
4-4-3. 不同外加電壓對分解水的影響	52
4-4-4. PTNT 與 TNT 的 UV-Visible 吸收光譜	53
4-5. 染料敏化太陽能電池結果探討	55
4-5-1. P-doped TiO ₂ nanotubes 泡 TiCl ₄ 的結果	55
4-5-1-1. Anneal one time V.S. Anneal two times	55
4-5-1-2. 只燒結一次 350 ⁰ C vs 450 ⁰ C.....	57
4-5-1-3. 浸泡一次 TiCl ₄ V.S. 浸泡兩次 TiCl ₄	59
4-5-1-4. 浸泡不同濃度 TiCl ₄ 的比較.....	61

4-5-1-5. 浸泡時間的比較.....	62
4-5-1-6. TiCl ₄ 最好處理條件 V.S. 未使用 TiCl ₄ 處理.....	63
4-5-2. P-doped TiO ₂ nanotubes 結果討論.....	64
4-5-2-1. 不同磷酸濃度對光電轉換效率的關係.....	64
4-5-2-2. 不同反應時間對效率的關係圖.....	66
4-5-3-3. 使用 CYC-B1 染料應用在 P-doped TiO ₂ nanotubes	68
4-6. 沉積 III-V 半導體氧化銦(InN)的結果探討.....	70
第五章 結論.....	74
第六章 參考文獻.....	76



表目錄

表 3-1. 實驗化學藥品.....	22
表 3-2. 實驗儀器與設備	23
表 4-1. 不同外加電壓之管壁厚度與孔洞半徑表	36
表 4-2. 元素分析結果.....	38
表 4-3. 未摻雜磷 EPMA 結果	表 4-4. 摻雜磷 EPMA 結果..... 43
表 4-5. 外加電壓 70V 之 Visible 區與 UV 區時間對水分解效率	51
表 4-6. Visible 區 與 UV 區之不同伏特數對水分解效率	52
表 4-7. 不同磷酸濃度的電池參數值.....	66
表 4-8. 不同成長時間的電池參數	67
表 4-9. CYC-B1 與 N3 利用 PTNT 製作 DSSC 的電池參數.....	69
表 4-10. 不同流量的對照組與實驗組數據表	71

圖目錄

圖 1-1. 太陽光譜圖.....	2
圖 1-2. 本多-藤嶋效應示意圖	3
圖 1-3. 奈米顆粒與奈米管電子傳輸路徑圖	4
圖 1-4. UV-Vis 吸收光譜(a)Pure-TiO ₂ ; (b)2%-P-TiO ₂ ; (c)4%-P-TiO ₂ ; (d) 6%-P-TiO ₂ ^[11]	5
圖 1-5. 光催化 NADH 的反應對時間圖 (a) pure TiO ₂ ; (b)2%-P-doped TiO ₂ ;(c) 4%-P-doped TiO ₂ ; (d) 6%-P-doped TiO ₂ ^[11]	6
圖 1-6. 利用 P-doped TiO ₂ 光催化 NADH 電子轉移示意圖	6
圖 1-7. 不同硼酸濃度下之轉換效率 a. 85°C 氮化鈦 ; b. 150°C 氮化鈦 ^[12] ..	7
圖 1-8. 不同亞磷酸濃度下之轉換效率 a. 85°C 氮化鈦 ; b. 150°C 氮化鈦 ^[12]	8
圖 2-1. 二氧化鈦晶格結構 ^[22]	10
圖 2-2. 鈦基材反應圖 a. 無氟離子(產生平坦表面)b. 存在氟離子 (管狀結構 產生) ^[30]	12
圖 2-3. 在常壓下二氧化鈦奈米管形成的概略圖 (a)緻密氧化層, (b)孔洞形 成並慢慢加深, (c)管狀物旁形成小孔洞, (d)管狀層完全成形前, (e)理想 的管狀層生成 ^[24]	12
圖 2-4. PEC cell 電荷傳遞示意圖 ^[32]	14
圖 2-5. 光照射二氧化鈦奈米管分解水示意圖 ^[33]	15

圖 2-6. N3 染料的化學結構式.....	17
圖 2-7. N719 染料的化學結構式.....	17
圖 2-8. CYC-B11 染料分子結構.....	17
圖 2-9. DSSC 工作原理示意圖 ^[46]	20
圖 3-1. 陽極氧化製作二氧化鈦奈米管使用超聲波實驗裝置圖 ^[48]	25
圖 3-2. 光電化學反應裝置圖.....	26
圖 3-3. 染料敏化太陽能電池封裝示意圖.....	28
圖 3-4. 電子束打在試片上產生的各種不同能量光與不同方向的電子.....	32
圖 3-5. 電子微探儀分析示意圖.....	32
圖 3-6. 太陽光譜圖(solar spectrum)。AM1.5G：單位入射強度定義為 100mW/cm ² ，AM1.5：考慮環境因素的干擾，強度較 AM1.5G 低.....	33
圖 3-7. 空氣質量(air mass)示意圖，依序是 AM 0、AM 1、AM 2.....	34
圖 4-1-1. a.清洗前 b.酒精震盪清洗後.....	35
圖 4-1-2. 施加電壓和管壁與孔徑關係圖.....	36
圖 4-1-3. a.反應 30 分鐘；b.反應 60 分鐘.....	37
圖 4-1-4. EDX 分析 P-doped TiO ₂ 的結果.....	38
圖 4-2-1. 添加不同濃度 H ₃ PO ₄ 的高倍率與低倍率 SEM 圖.....	39
圖 4-2-2. 添加不同量磷酸的 SEM 側面圖.....	41
圖 4-2-3a. 沒有摻雜磷的二氧化鈦奈米管 EPMA 圖.....	41

圖 4-2-3b. 有摻雜磷的二氧化鈦奈米管 EPMA 圖	42
圖 4-3-1a. O1s XPS 圖譜.....	43
圖 4-3-1b. P2p XPS 圖譜.....	44
圖 4-3-2a. PTNT vs TNT 在 antase 相的 XRD 比較圖	45
圖 4-3-2b. 摻雜不同濃度 H ₃ PO ₄ 的 anatase 相遞減 XRD 圖	46
圖 4-4-1. a. UV filter 波長穿透率圖；b. VIS filter 波長穿透率圖	48
圖 4-4-2. PTNT vs TNT 的 I-V 曲線關係圖 a. UV 區 b. Vis 區	49
圖 4-4-3a. UV 區不同時間 I-V 曲線圖.....	50
圖 4-4-3b. Visible 區不同時間 I-V 曲線圖	51
圖 4-4-4a. UV 區不同外加電壓的 I-V 曲線.....	52
圖 4-4-4. b. Visible 區不同外加電壓的 I-V 曲線圖	53
圖 4-4-5. P-doped TNT v.s. TNT 的 UV-Visible 反射式吸收光譜.....	54
圖 4-5-1. 一次燒結(A)與兩次燒結(B)的 I-V 曲線圖	56
圖 4-5-2. 燒結 350 ⁰ C 與 450 ⁰ C 的 SEM 剖面圖	57
圖 4-5-3. 燒結 350 ⁰ C(A)與 450 ⁰ C(B)的 I-V 曲線圖.....	58
圖 4-5-4. 燒結 350 ⁰ C 與 450 ⁰ C 的 XRD 圖.....	58
圖 4-5-5a. 0.1M (150mins) vs 0.1M (30mins) + 0.1M (120mins) I-V 曲線圖..	59
圖 4-5-5b. 0.2M (150mins) vs 0.2M (30mins) + 0.2M (120mins) I-V 曲線圖 .	60
圖 4-5-6. 孔洞阻塞的 SEM 圖	61

圖 4-5-7. 浸泡兩次濃度變化 0.1M/0.1M vs 0.2M/0.2M vs 0.2M/0.1M TiCl_4 I-V 曲線圖	61
圖 4-5-8. 0.2M/0.1M TiCl_4 浸泡不同時間 I-V 曲線圖	62
圖 4-5-9. TiCl_4 最好處理條件與未使用 TiCl_4 處理 I-V 曲線圖	63
圖 4-5-10a.不同磷酸濃度 I-V 曲線圖	65
圖 4-5-10b.不同磷酸濃度對效率關係圖	65
圖 4-5-10c.不同磷酸濃度效率誤差圖	66
圖 4-5-11 a.不同反應時間 I-V 曲線關係圖	67
圖 4-5-11. b.不同反應時間對效率關係圖	67
圖 4-5-12. 管壁的斷裂與奈米管 porous 現象	68
圖 4-5-13. 在摻雜磷濃度為 0.07%的 N3 與 CYC-B1 染料 I-V 曲線圖	69
圖 4-6-1. 沉積 InN 在 PTNT 上的 SEM 圖	70
圖 4-6-2. 不同流量 trimethyl-Indium(TMIn)的相對效率增加率	71
圖 4-6-3. 沉積上 InN 與沒有沉積 InN 在 P-doped TiO_2 nanotubes(PTNT)的 I-V 曲線關係圖	72
圖 4-6-4. PTNT 處理優化條件的 UV-Visible 反射式吸收光譜	73

第一章 緒論

1-1. 前言

隨著近年來氣候的變遷，大部分科學家認為是人類過度地使用石油燃料排放大量的二氧化碳等溫室氣體，造成氣候暖化的主因。當人們漸漸意識到大自然反撲對人類生活的影響，有許多人積極地研究能替代石油能源且不會傷害大自然的乾淨能源，如風能，潮汐能，氫能、太陽能等等。其中氫能與太陽能更是大家極感興趣的領域。因此，要如何減少石油燃料能源的使用，發展乾淨能源進而達到節能減碳的目標是二十一世紀一個非常重要的課題。

水與太陽對人類來說是取之不盡、用之不竭的資源。把這兩項東西結合在一起經由一個媒介催化使光能得以轉換成化學能，進而使水分解產生氧氣(O₂)與氫氣(H₂)，而氫氣正好具有無污染，且製程安全，並且可以結合H₂-O₂燃料電池的應用^[1]。

另一方面則是把太陽光能轉換成電能。利用一些製成簡單、低成本且對環境無污染的材料，讓材料吸附上一些吸光染料。經過特殊封裝，這樣做成的太陽能電池具有輕薄、短小、甚至富饒曲性的優點。近幾年來在這個領域上擁有幾項突破性的研究，使其電池的轉換效率已達10~12%^[2]。

有許多材料都能有在研究太陽光轉換成氫能與電能，其中一個材料非

常具有前瞻性—二氧化鈦(TiO_2)。 TiO_2 因具有光催化活性、長期化學穩定性、低價格等優點，因此常被應用於光催化相關領域。但是 TiO_2 能吸收的太陽光波長是位於紫外光(UV)區，而紫外光占太陽能譜很少，所以能吸收太陽光的能量很少。所以有許多學者提出摻雜不同元素(碳、硼、氟、磷、硫^[3-6])在 TiO_2 裡，目的是可以吸收長波長的太陽光，提高水分解效率與電池的光轉換效率。

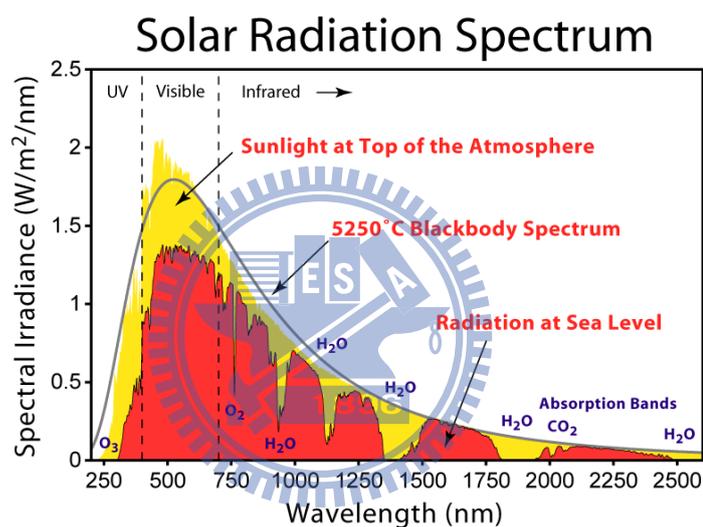


圖1-1. 太陽光譜圖

1-2. 文獻回顧

利用二氧化鈦當光觸媒去分解水是在1967年無意中被發現。當時還是研究生的東京大學教授藤嶋昭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會形成迴路，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。證實在二氧化鈦電極及鉑電極上所產生之氣體分別為氧氣和氫氣。藤嶋昭於1972年與本多教授將此研究成果發表文章於

Nature 雜誌上，此即為著名的本多-藤嶋效應^[7]。

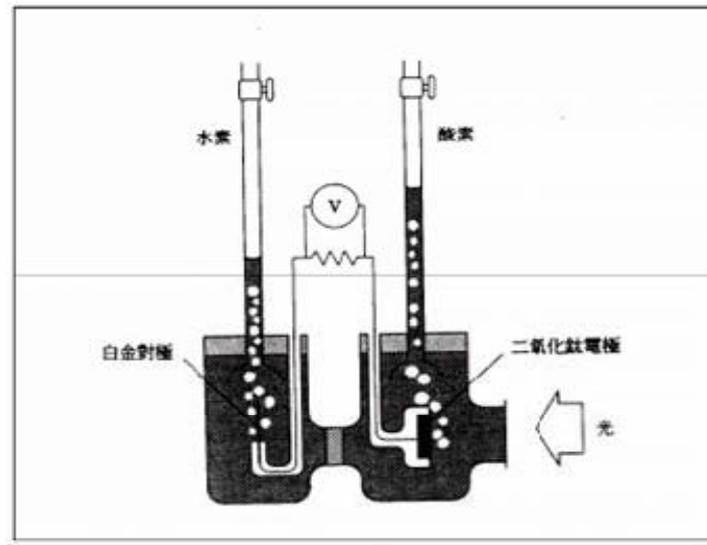


圖1-2. 本多-藤嶋效應示意圖

染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)在 1960、1970 年已經開始發展。日本的 Tsubomura^[8]研究團隊利用多孔性的 ZnO 作為 DSSC 的工作電極，那時候只有 2.5%的光電轉換效率。到了 1991 年，O'Regan and Grätzel^[9]的研究團隊在 Nature 發表了利用二氧化鈦顆粒薄膜(TiO₂ nanoparticle)塗布在玻璃基板上，吸附染料(dye)分子，利用染料分子吸收寬廣太陽光波長的特性，有效吸收太陽光能量釋放出電能。其中氧化還原的電解質是(I⁻/I₃⁻)。經過測試太陽光電轉換效率達到 7.1%~7.9%。

後來幾年間 Grätzel 團隊陸陸續續發表了以 Ruthenium Polypyridyl 鈷錯合物染料分子製作成的太陽能電池，最高光電轉換效率達到 11.5%^[2]。這樣的研究結果引起了各方高度的興趣，帶動了往後這數十年來的染料敏化太陽能電池的風潮，預期能成為新一代的薄膜太陽能電池技術。

1-3. 研究動機

二氧化鈦近年來被許多學者廣泛的研究，看中二氧化鈦具有氧化活性高、化學穩定性好、對人體無害、成本低、無污染的優點。目前已經被廣泛地應用在空氣淨化、水處理、殺菌消毒等方面。二氧化鈦目前最吸引學者研究的方向就是做光催化(Photocatalytic)與太陽能電池(Solar Cell)。

二氧化鈦也被大家做成需多不同的形貌(morphology)，如奈米顆粒(nanoparticle)、奈米管(nanotube)、奈米柱(nanorod)，各有各的優點。其中由於奈米管特殊的一維結構，可以有效的局限電子在單一途徑中傳遞。其他形貌二氧化鈦的多種途徑傳輸電子，缺點是容易困住(trap)電子，造成能量的耗損。而奈米管的優點可以大幅降低電子的再結合(recombination)效應，如圖 1-3^[10]。另外，由於奈米管的製作上也比其他種形貌二氧化鈦來的簡單，也因此作者想要利用二氧化鈦奈米管去進行光分解水與染料敏化太陽能電池的實驗探討。

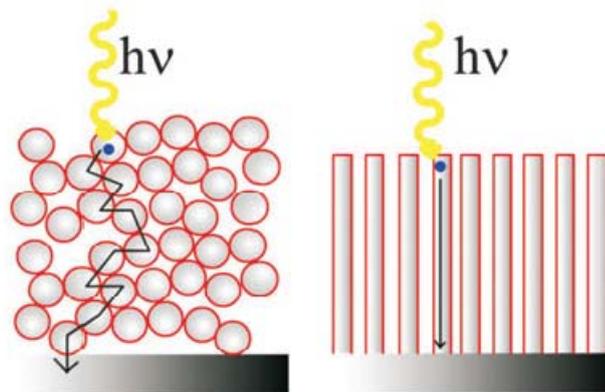


圖1-3. 奈米顆粒與奈米管電子傳輸路徑圖

二氧化鈦本身的能隙(band gap)只能吸收紫外光(3.2 eV)，但是在光觸媒實驗中有許多摻雜磷(P-doped)之後可以拉長光吸收波長增加其光催化效率的文獻。如Shi, Q., et al.^[11]的文獻中說明P-doped TiO₂有紅位移(red shift)現象與增加光再生NADH(Nicotinamide adenine dinucleotide)效率。

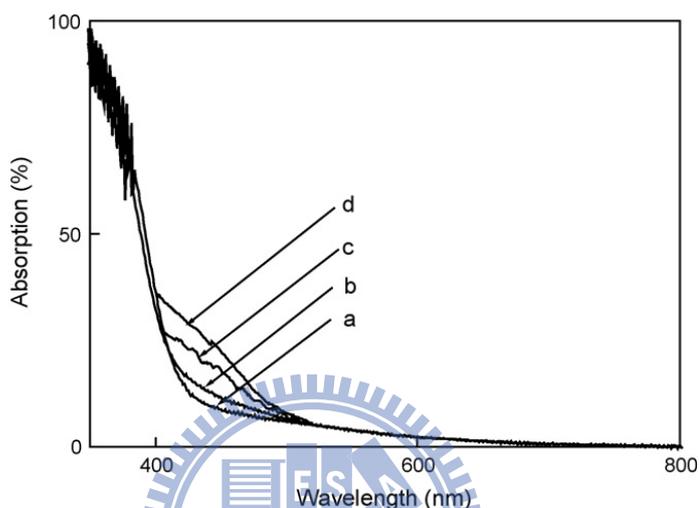
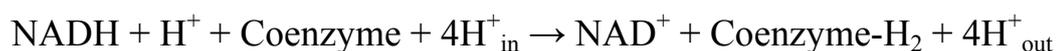


圖1-4. UV-Vis吸收光譜(a)Pure-TiO₂；(b)2%-P-TiO₂；(c)4%-P-TiO₂；(d)6%-P-TiO₂^[11]

圖1-4擷取自Shi, Q., et al.文獻，圖中說明P-doped的量越多，在吸收光譜顯示可以越往長波長位置吸收，也就是說有red-shift的效應存在。

NADH是還原型輔酶一種，存在於所有細胞內自生的輔酶，是細胞發育和製造能量必須的物質有傳遞質子的作用，其反應如下：



文獻中說明了摻雜越多量的P在TiO₂裡，有助增加光催化效率，如圖1-5。

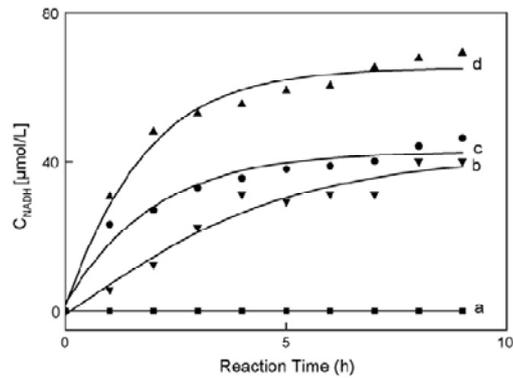


圖1-5. 光催化NADH的反應對時間圖 (a) pure TiO_2 ; (b) 2%-P-doped TiO_2 ; (c) 4%-P-doped TiO_2 ; (d) 6%-P-doped TiO_2 ^[11]

文獻說明在有 P-doped 的情況下，會有部分 TiO_2 晶格發生 P^{5+} 取代 Ti^{4+} 的現象，結果會造成 charge imbalance。也就是說在 TiO_2 表面形成一個載子陷阱(carrier trap)，會抑制電子(electron)與電洞(hole)的再結合能力。

在光再生 NADH 方面(如圖 1-6)，電子從 Valence band 被激發到表面陷阱(surface trap, ST)之後，與 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (傳遞電子的媒介)反應還原成 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}]^+$ ， NAD^+ 又得到 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}]^+$ 氧化的電子反應還原成 NADH。具體地說， TiO_2 電子得到較長波長的光能量，從 valence band 激發到一個因為 P-doped 才形成的 ST，而 ST 的能階位置低於 TiO_2 之 Conduction band，可以增加光電子的數量，使得光再生 NADH 的速率增加。

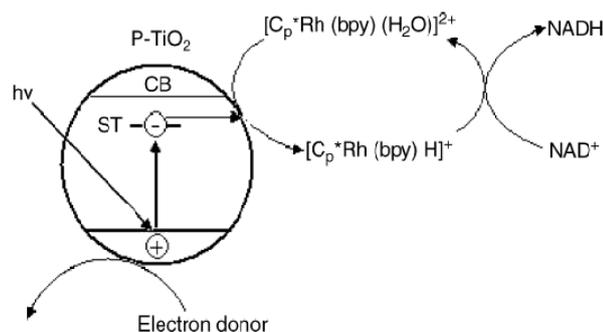


圖1-6. 利用P-doped TiO_2 光催化NADH電子轉移示意圖^[11]

上述的實驗結果作者整理以下三點：

1. P-doped TiO₂ 在 UV-Vis 吸收光譜顯示出有 red-shift 效應。
 2. 磷的摻雜可以使得部分 TiO₂ 晶格發生 P⁵⁺ 取代的 Ti⁴⁺ 效應，造成 charge imbalance。對電子-電洞再結合能力有降低的效果。
 3. 光催化方面，磷的摻雜會使得 TiO₂ 產生 surface trap，可以降低其 band gap。
- 對於光再生方面的而言是一個有前瞻性的材料。

此外本實驗團隊曾使用硼酸(B(OH)₃)和亞磷酸(P(OH)₃)作為連結分子去修飾量子點太陽能電池氮化銦/二氧化鈦的介面，試圖讓氮化銦(InN)層照光後產生的光電子，能藉著連結分子順利傳遞到二氧化鈦層上，增加短路電流進而提高轉換效率^[12](如圖 1-7 及圖 1-8)。

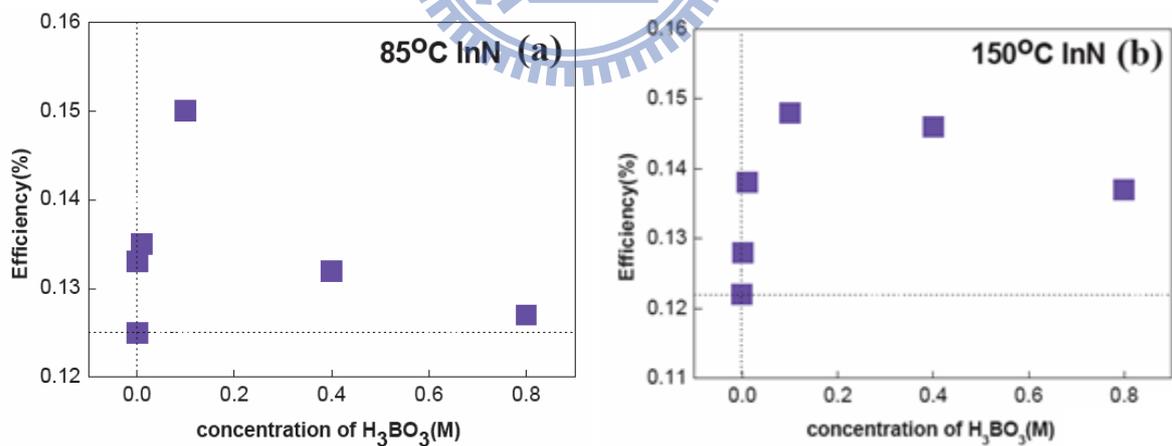


圖1-7. 不同硼酸濃度下之轉換效率 a. 85°C氮化銦；b. 150°C氮化銦^[12]

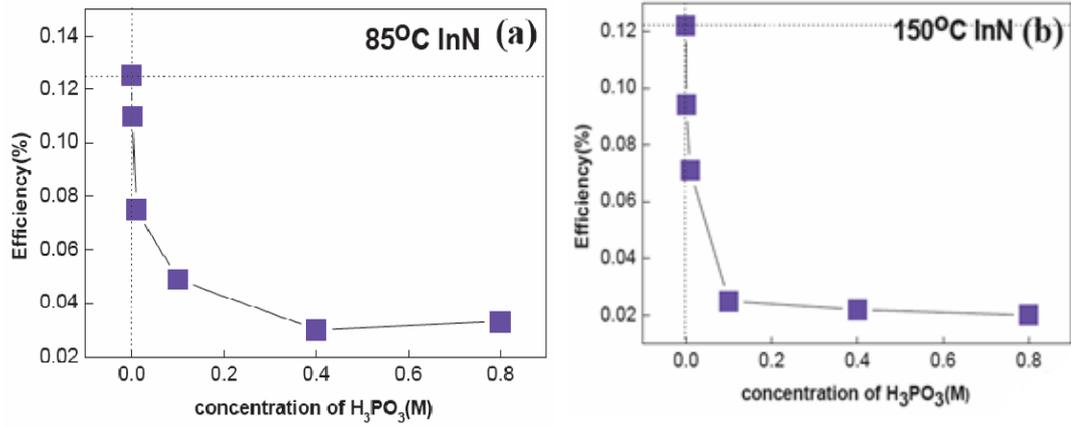


圖1-8. 不同亞磷酸濃度下之轉換效率 a. 85°C氮化銦；b. 150°C氮化銦^[12]

作者認為 InN 可能可以幫助光電子有效的 injection 到 TiO_2 層增加光電流，或是可能對碘液的中和有幫助，減少 BET(back electron transfer)，故想把這樣的材料應用在磷摻雜二氧化鈦奈米管的染料敏化太陽能電池。



第二章 原理介紹

2-1. 二氧化鈦奈米管陽極化

本章節主要是描述二氧化鈦奈米管(TiO_2 Nanotubes)的物理特性，以及二氧化鈦奈米管應用在分解水實驗與染料敏化太陽能電池的反應與原理。

2-1-1. 二氧化鈦特性

鈦金屬於自然環境中易生成透明的二氧化鈦氧化膜，其膜厚可藉陽極處理之外加電壓而增加，鈦之陽極處理條件若經特別的控制，則可製出高品質或高附加價值之產品，如光觸媒感應器、奈米模板、太陽能電池、光觸媒劑^[13-15]。二氧化鈦是一種陶瓷原料，在一般情況下與大部分化學試劑不會發生反應，也不溶於水、脂肪酸和弱無機酸，但微溶於鹼，可視為相當穩定的物質，二氧化鈦過去主要做為白色顏料，俗稱「鈦白」，因它具有高折射率、高化學穩定性及不具毒性之物質，廣泛運用於塗料、化妝品、瓷器原料等方面。以上產品均要求反應物具大表面積以達高反應效率。因此，以陽極處理法控制鈦基材表面生成一多孔性之二氧化鈦氧化膜可達到要求。二氧化鈦具有三種結晶型態^[16]：銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、板鈦礦(Brookite)，其中結晶型態以 Rutile 最為常見，Anatase 次之，Brookite 最少見，其中只有 Anatase 晶相及 Rutile 晶相具有光催化的能力。

Anatase 晶相能隙(Energy Band Gap)為 3.2 eV，Rutile 晶相則為 3.0 eV，相對於此一能量躍遷，所需光能量之波長為 380nm。二氧化鈦在吸收太陽光中紫外線或照明燈中的紫外光後會產生類似植物的光合作用原理，只差異於生成物不同。

1991 年由 Iijima^[17] 先發現奈米碳管(Carbon Nanotubess)，此後奈米碳管便被視為極具潛力的新材料，學術界除了對奈米碳管持續研究外，同時也將研究範圍延伸至其他材料組成之奈米管狀物，如二氧化矽(SiO₂)^[18]、二氧化鋁(Al₂O₃)^[19]、二氧化鈦(TiO₂)^[20, 21]等，探討其特性結構及可應用之領域，其中以二氧化鈦最具有強大的氧化還原能力、化學穩定性高及無毒的特性最受到親睞，二氧化鈦具有一般材料所沒有的半導體性質，受到學術界及科學家的重視，也是一種附加價值很高的功能性無機材料。由於近來奈米製程的研發，使得材料尺寸降低，總表面積增加，進而增加材料介面的反應效率，二氧化鈦為一價格低廉之原料，配合奈米技術的研發，將使其應用範圍更為廣泛。奈米材料製程具有由小而大(bottom-up)與自我組裝(self-assembly)的特性，其中 bottom-up 特性讓使用者可得到奈米級之材料，而 self-assembly 特性能讓研究者更方便的探討材料之反應機構。

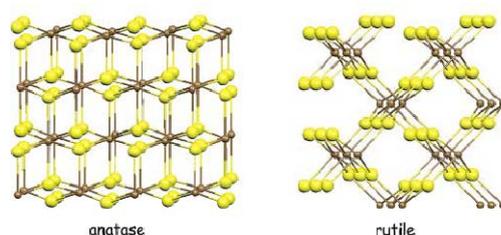


圖2-1. 二氧化鈦晶格結構^[22]

2-1-2 二氧化鈦陽極化反應

陽極處理法屬於電化學方法的一種，由於可藉由電化學條件控制來調整二氧化鈦奈米管的形態與功能性，可藉由改變反應電位、電解液種類等參數來控制管徑與生長速度及長度。而二氧化鈦陽極處理法主要分為四大類：

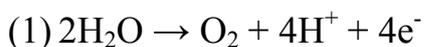
第一類：含有氫氟酸的水溶液^[23, 24]

第二類：含氟離子與不同種類的酸去搭配作為電解液，主要以硫酸、磷酸為主^[25, 26]。

第三類：含氟離子的緩衝溶液^[26, 27]。

第四類：含氟離子的有機溶液^[28]。

以上四類都含氟離子是共同的特性^[29]，這是由於鈦材料特性，氟離子可與鈦基板表面的二氧化鈦層反應形成錯合物而溶解至電解液中，從圖 2-2a.^[30] 可以看到電鍍時電解液沒有氟離子，鈦基材表面將會產生一個平坦的表面；圖 2-2b 則是氟離子存在時會和 Ti^{4+} 形成 $[TiF_6]^{2-}$ ， $[TiF_6]^{2-}$ 這個錯化合物會和電解液溶在一起，最後此化學溶解使奈米管結構可在反應中生成，其他如氯、溴、碘離子卻無此效果^[30]。而整個反應過程以反應式(1)(2)(3)來表示^[31]，反應式(1)(2)幾乎是同時發生，而當鈦基材表面形成一緻密層後，最後反應式(3)就會接著產生，圖 2-3 就是詳細的管狀物產生過程^[24]。



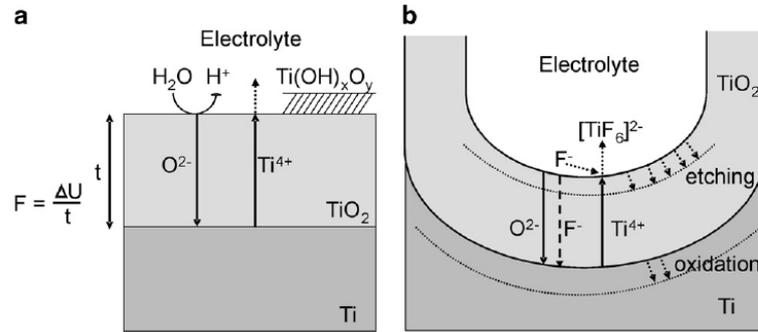
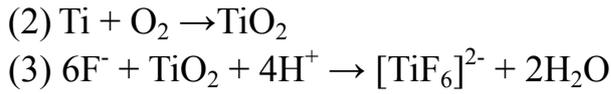


圖2-2. 鈦基材反應圖a. 無氟離子(產生平坦表面)b. 存在氟離子 (管狀結構產生)^[30]

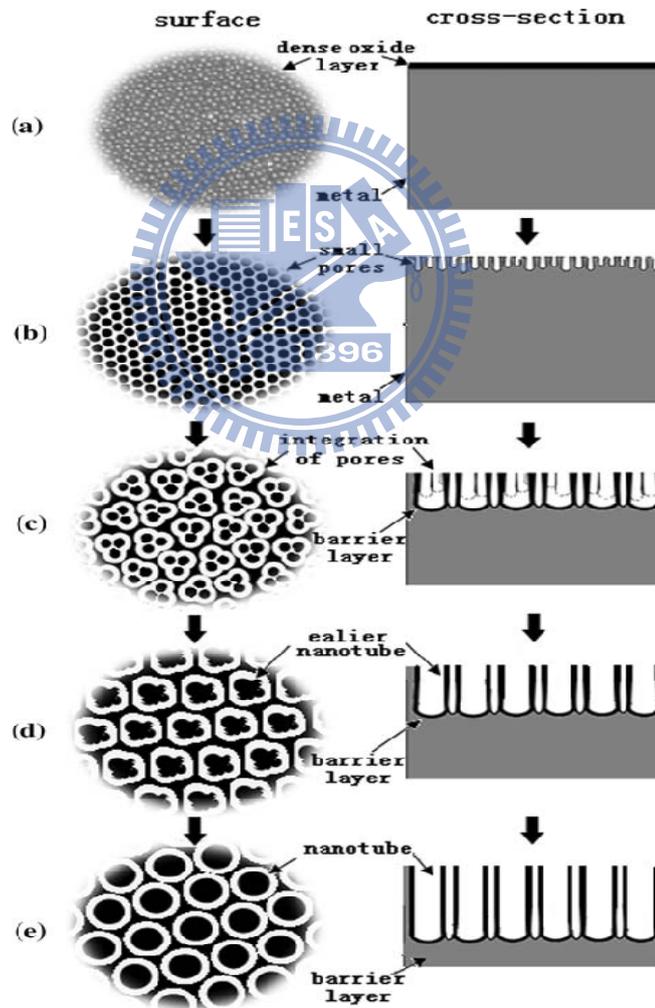


圖2-3. 在常壓下二氧化鈦奈米管形成的概略圖 (a)緻密氧化層， (b)孔洞形成並慢慢加深， (c)管狀物旁形成小孔洞， (d)管狀層完全成形前， (e)理想的管狀層生成^[24]

2-2. 水分解系統

太陽能是一種源源不絕且乾淨的能源，不會引起汙染更不會對環境造成影響，長期以來，科學家一直希望能以太陽能來分解水製造氫氣。光分解水製造氫氣的價值在於氫氣燃燒時只產生水，不會汙染環境，且相較於時下使用的石化燃料，氫能蘊藏了較大的能量(119kJ/g)，是極為理想的能源。而光分解水製氫最大的問題就是轉換效率太低由於電子-電洞對的再結合率太高。為了要克服這個問題，我們需先了解光觸媒半導體與水的氧化還原電位的關係。

2-2-1. 光分解水的原理

製造一莫耳氫氣所需的自由能是 237.2kJ，反應式(4)，然而氫氣與氧氣形成水的逆反應非常容易發生，因此光分解的困難度較一般的光觸媒催化反應更高。



當半導體材料受到一個大於此半導體能隙 E_g 的 $h\nu$ 能量的光子激發，電子會被從價帶激發到導帶上，當半導體的能帶結構，導帶位置負於水的還原電位(0V vs NHE)，價帶位置正於水的氧化電位(+1.23V vs NHE)。光激發半導體生成電子-電洞對會對水造成氧化還原反應，類似電解反應，電子由導帶還原水分子，電洞則由價帶氧化水分子完成光分解水，如圖 2-4 所示^[32]。

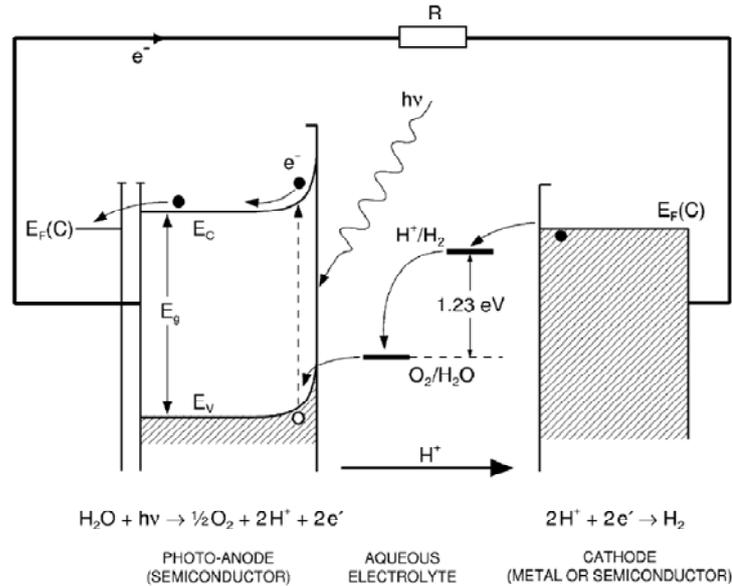


圖2-4. PEC cell電荷傳遞示意圖^[32]

半導體能帶的結構、能隙的寬度、導帶與價帶的位置及相對於水的氧化還原電位程度，都是影響半導體的重要因素。然而，能帶的電位結構只是熱力學的需求，其他如電荷分離、電子電洞對的再結合率、材料的結晶性、表面積與其表面結構都是影響的重要因素之一。

圖2-5為二氧化鈦奈米管分解水的反應機制^[33]。將二氧化鈦奈米管照光後，會導致其價帶的電子-電洞分離，當奈米管柱吸收足夠能量使電子從價帶激發至導帶的光子後，電子會流向外部電路，達到陰極；同時電洞會與奈米管柱表面的電解質水溶液氧化產生氫離子(H⁺)，在這個過程中，氧氣會逐漸在陽極形成，而外部使用電位計用來幫助氫離子移動至陰極表面，並與電子結合產生氫氣。

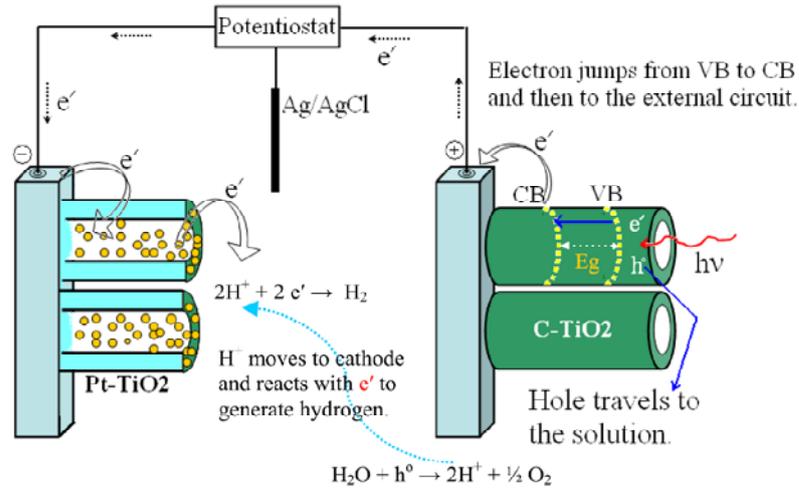


圖2-5. 光照射二氧化鈦奈米管分解水示意圖^[33]

2-3. 染料敏化太陽能電池的基本架構

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

2-3-1. 染料敏化劑

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

1. 緊密吸附在二氧化鈦表面。也就是說能夠快速的達到吸附平衡且

不易脫落，所以染料分子母體中，一般應該要含有易與奈米半導體表面

結合的基團，如-COOH、-SO₃H、-PO₃H₂。如染料上之-COOH官能基會與二氧化鈦膜上的-OH官能基形成成酯類，而增強了二氧化鈦導帶3d軌域和色素染料能階電子的耦合，使電子轉移更為容易。

2. 對可見光具有很好的吸收特性，即是能吸收大部份的入射光。
3. 敏化劑其氧化態(S⁺)和激發態(S^{*})要具有較高的穩定性和活性。
4. 激發態壽命足夠長，並具有很高的電荷(電子、電洞)傳輸效率。
5. 具有足夠的激發態氧化還原電位，以保證染料激發態電子注入二氧化鈦導帶。
6. 在氧化還原過程(包括基態和激發態)中要有相對低的勢位，以便在初級和次級電子轉移過程中的自由能損失最小。

目前已知效果最好的是以鈦的多吡啶錯合物為主的染料^[34, 35]，其結構最早是由Grätzel的團隊所研發出來，此類型的染料因其具有較強的可見光吸收能力、良好的光電化學性質、激發態穩定性高及與二氧化鈦表面具有強的作用力，且可接受約 5×10^7 次的氧化還原反應，因此成為廣泛使用的染料敏化劑，如圖2-6、圖2-7^[36]。近年來中央大學化學系吳春桂教授實驗室也合成出一系列以鈦金屬為主的染料，接在金屬的ligand上是用thiophene，如圖2-8。在2009年吳春桂教授團隊與Grätzel團隊合作用CYC-B11染料做出來的DSSC效率是目前最高的，達到11.5%^[2]。

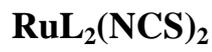
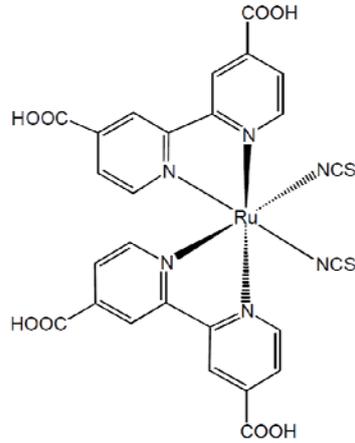


圖2-6. N3染料的化學結構式

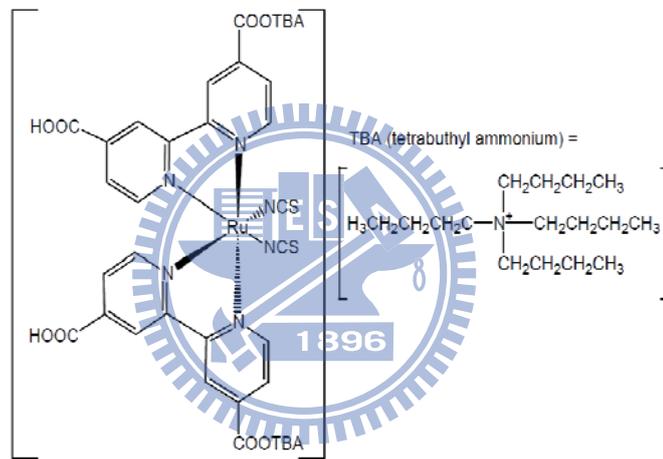


圖2-7. N719染料的化學結構式

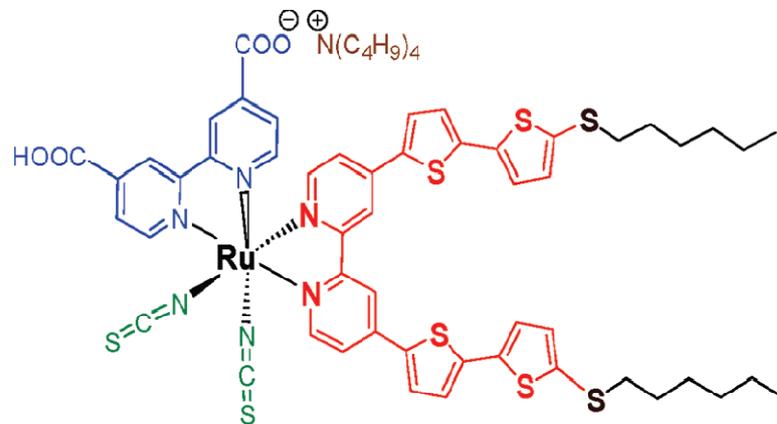


圖2-8. CYC-B11染料分子結構

2-3-2. TiO₂ 奈米管

在DSSC中的工作電極主要是負責傳遞與收集電子，需要兼具透光、導電以及有效收集電子的功能，因此在以鈦金屬為基材上面成長二氧化鈦奈米管時，必須使用背向照光(back-illumination)使電池能得到最大的光能量。

多孔性TiO₂奈米顆粒粒子膜在接受電子後，電子的傳輸必須經過雜亂無序的TiO₂奈米薄膜，在擴散過程中將會受到許多局部界面(grain boundary)的阻礙，無法有效地將電子傳至導電基材；具有方向性且高效率傳輸電子的一維奈米管是一個非常好的結構與材料，可以有效的減少電子-電洞再結合以及暗電流的發生。根據Yanagida, S. et al.^[37]的研究結果顯示，此將有助於染料分子在TiO₂ nanotubes表面吸附量進而增進太陽光的補獲能力。此外，奈米管的結構有比較好的光散射效應，因此在製程方面無須再製作一層散射層。

2-3-3 電解質溶液

DSSC電解質(Electrolyte)目前一般採用液態電解質，而其中最為廣泛採用的是I⁻/I₃⁻體系，其作用是還原被氧化的染料分子。電解質在電池內，碘三根離子(I₃⁻)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，所以好電解質能增加元件之氧化還原性。液態電解質的高離子導電度，是其擁有高效率的原因，但其還是有元件密封不易，

而使得電解質揮發或乾涸之缺點，因此有了固態電解質的發展和研究，例如：改用P型半導體(CuSCN、CuI)^[38-41]或電洞傳輸材料 triphenyl-diamideOMeTDA(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene)^[38,42]等，以取代液態電解質，但高的製備成本與低的光電轉換效率都是其缺點；而另一型膠態高分子電解質，其目的是希望能夠達到在常溫狀態下提供較高的導電度，故能兼顧耐用性和效率。因此，近期研究中，為了有效改善液態電解質漏液及穩定性的問題，於是將含有碘離子的離子性液體(Ionic Liquid)添加入液態電解質中，例如：

1-ethyl-3-methylimidazolium iodide(EMImI)、

1-methyl-3-propylimidazolium iodide(MPII)、1,2-dimethyl-3-propyl

imidazolium iodide(DMPII)^[43-45]。

離子性液體具備無毒、低熔點、揮發性很低、不易燃、熱穩定性佳、寬廣的液態工作範圍、高介電常數，因此必然成為未來的使用趨勢。

2-3-4. 染料敏化太陽能電池工作原理

染料敏化太陽能電池基本結構包含了導電氧化物(Transparent Conducting Oxide, TCO)、工作電極(Working electrode)、多孔性奈米二氧化鈦半導體薄膜、光敏染料(Photosensitizer)、電解質(Electrolyte)，以及對電極(Counter electrode)，工作原理圖 2-9 所示。染料分子(dye)吸收光能(hv)之後，電子從染料分子的基態(S^0)躍升到激發態(S^*)，由於染料分子與二氧化鈦乃

是以化學鍵結合，能把染料分子激發的電子迅速注入 TiO₂ Conduction Band，接著傳到外部電路對負載做功，在此同時，染料分子在基態形成的電洞可從電解液中氧化反應獲得電子，而還原回基態；電解液中的 I₃⁻則可以從對電極表面鉑(Pt)的催化進行還原反應。以下針對五個 DSSC 的基本工作原理做介紹：

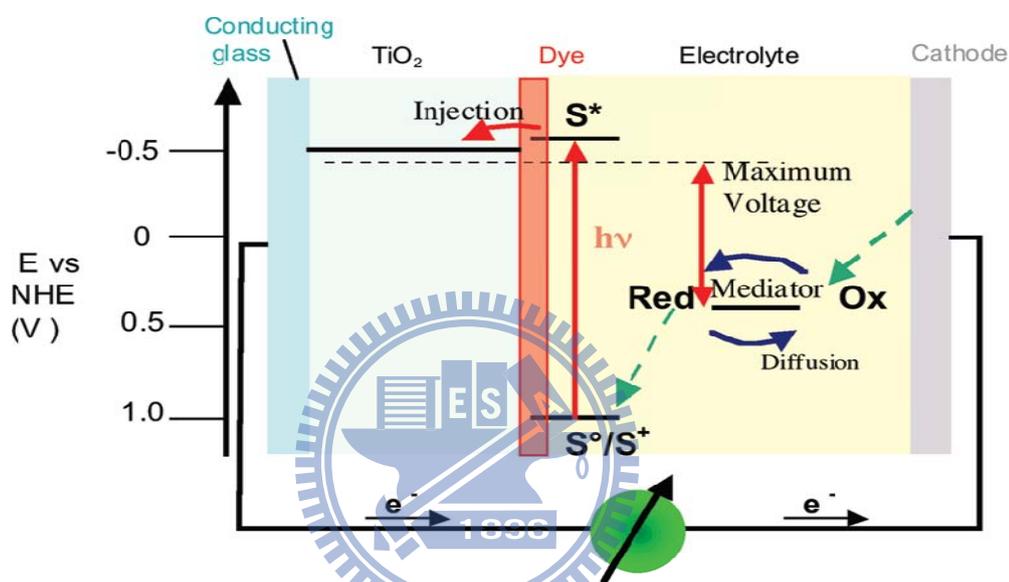


圖2-9. DSSC工作原理示意圖^[46]

1. Photoexcitation, $\text{Dye} + h\nu \rightarrow \text{Dye}^*$ ：此步驟非常快速，大約不到 10^{-15} 秒的時間染料分子便可再吸收光能激發電子，而在基態則形成電洞，最後形成電子-電洞對(electron-hole pairs)。因為電路傳導是電子在流動，而電子的來源是經由染料分子的激發，因此染料分子的光吸收係數要盡可能的接近太陽光譜的近紅外光區，以達到最有效的太陽光利用^[46]。
2. Electron injection, $\text{Dye}^* \rightarrow \text{Dye}^+ + e^-$ (電子轉移到 TiO₂)：激發的電子必須很快速地轉移到 TiO₂ 薄膜半導體層中。此步驟發生在氧化物半導體與

染料的界面，激發態的電子注入 TiO_2 的速度取決於染料與半導體導帶的能階是否匹配、染料與 TiO_2 的鍵結強度與染料分子的能量轉移，一般而言這個過程發生的時間約為 $10^{-15} \sim 10^{-12}$ 秒。

3. Electron diffusion：注入二氧化鈦顆粒的電子在會在顆粒與顆粒之間擴散，最後會擴散到透明導電玻璃基材上，在傳到外電路上。由於電子在粒子間的傳遞是無方向性的，因而拖延了電子的傳遞，這個電荷收集步驟所需要的時間大約在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 秒才能完成。要如何加快電子的傳輸速率是許多科學家有興趣的領域，可以改變二氧化鈦的形貌，如一維結構的奈米管、奈米棒等奈米結構，就是一種提供電子單一方向傳輸路徑，提供了電子方向性，避免電子掉入陷阱(trap)。
4. Dye regeneration, $2\text{Dye}^+ + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{Dye} + \text{I}_3^-$ ：氧化的染料離子被電解液中的氧化還原對($\text{I}^- / \text{I}_3^-$)還原到基態。此步驟為染料分子的再生步驟，反應時間約為 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 秒。
5. Redox couple regeneration, $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$ ：氧化態的電解質(I_3^-)擴散至對電極的表面，接受由對電極傳回的電子後被還原，完成全電路循環。由於 3I^- 在導電玻璃還原的反應較差，所形成的陰極過電位大^[47]，此將會造成電池效能的損失，因此我們必須在導電玻璃上塗布一層鉑(Pt)觸媒層，以催化 I_3^- 的還原反應，加速此再生步驟的進行。

第三章 實驗步驟與分析方法

3-1. 藥品與儀器

表 3-1. 實驗化學藥品

藥品名稱	英文藥名	純度	廠商
鈦片	Titanium foil	99.7%	Aldrich
乙醇	Ethanol	99.5%	Aldrich
氟化銨	Ammonium fluoride	98%	Aldrich
乙二醇	Ethylene glycol	100%	J. T. Baker
磷酸	phosphoric acid	98%	J. T. Baker
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 吳春桂團隊
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. 實驗儀器與設備

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
掃瞄式電子顯微鏡 (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. 水分解實驗方法

3-2-1. 磷摻雜二氧化鈦奈米管前處理

本實驗使用高純度的鈦片 (99.7% Ti foil, 0.25mm)，在水分解 (water-splitting) 實驗中所使用的鈦片與染料敏化太陽能電池(DSSC)實驗中使用的鈦片，對於前處理的方法有區別。

為了去除鈦片表面可能有的雜質，作者把鈦片經過酒精、去離子水、丙酮等洗滌溶劑放在超音波震盪機裡清洗各 20 分鐘，之後在氮氣裡乾燥，即可作為水分解電化學實驗的鈦片，作為陽極氧化法生長二氧化鈦奈米管的起始物。

3-2-2. 分解水系統磷摻雜二氧化鈦奈米管製備

經過前處理過的鈦片，就可接著進行陽極氧化法，去生長二氧化鈦奈米管。在水分解系統中實驗組是成長磷摻雜二氧化鈦奈米管，使用的電解液配方為 0.5% NH_4F + 10.9(v)% DI water + 0.3(v)% H_3PO_4 ，溶解在 Ethylene Glycol(EG)中；而比較組則是成長沒有磷摻雜二氧化鈦奈米管，電解液組成為 0.5% NH_4F +10.9(v)% DI water 溶解在 EG 中。探討有磷摻雜之後對水分解的效應。

實驗組的電解液放置在超音波震盪機中，如圖 3-1^[48]，外加電壓定 70V，溫度控制在 25⁰C，實驗完成後以酒精沖洗，再使用氮氣乾燥，之後的燒結條件是 450⁰C 持溫三小時。退火完成後的磷摻雜二氧化鈦奈米管需泡入在乙

醇中以超音波震盪器震盪 2-5 分鐘來清除二氧化鈦奈米管表面上的沉澱氧化物。

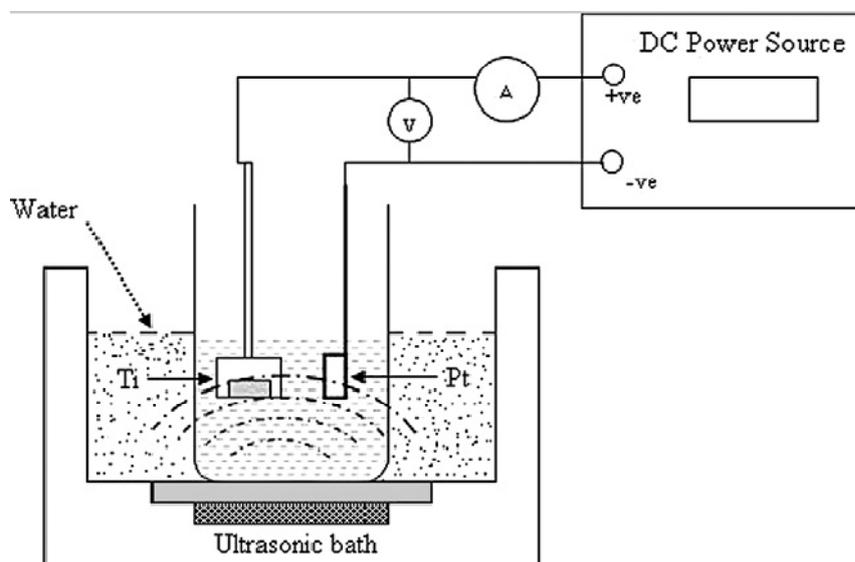


圖3-1. 陽極氧化製作二氧化鈦奈米管使用超聲波實驗裝置圖^[48]

3-2-3. 光電化學裝置與分析之水分解系統

光電化學分析是利用 CHI611C 電化學儀器以三極式系統進行，分別以二氧化鈦奈米管為工作電極(Working electrode)，鉑電極為相對電極(Counter electrode)，Ag/AgCl 為參考電極(Reference electrode)；電解液為 1M KOH 水溶液，光照光源為 1000W 的高能 Xe 燈，並搭配使用 UV filter ($330\pm 70\text{nm}$)，光源強度到達二氧化鈦奈米管為 9.28 mW/cm^2 與 Visible filter ($520\pm 46\text{nm}$)，光源強度到達二氧化鈦奈米管為 55 mW/cm^2 ，光電化學反應槽正面照光在 TiO_2 nanotubes，照光面材質為石英玻璃，其餘為 PYREX 玻璃，實驗裝置為圖 3-2。

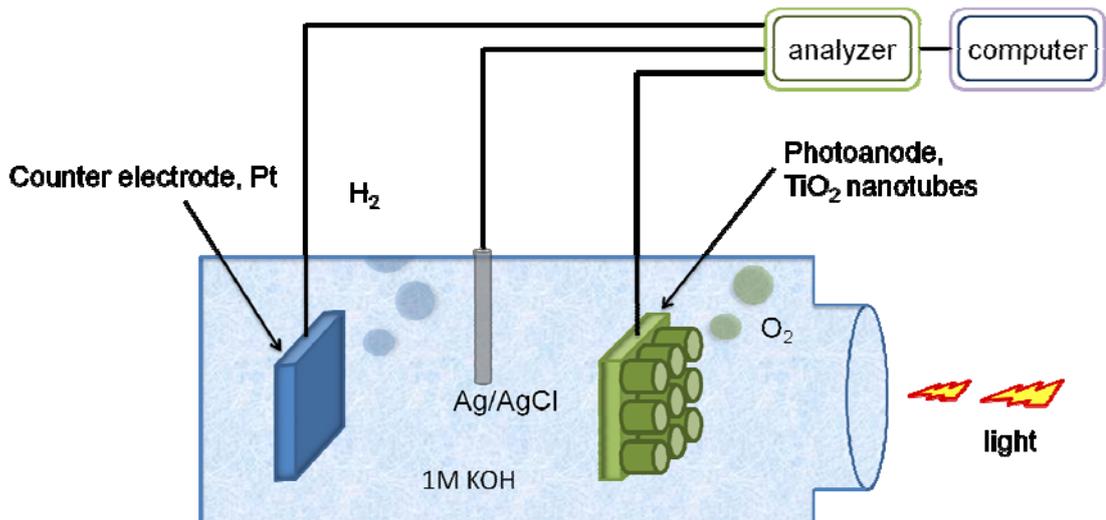


圖3-2. 光電化學反應裝置圖

3-3. 染料敏化太陽能電池實驗方法

3-3-1. 磷摻雜二氧化鈦奈米管製備

在染料敏化太陽能電池方面，為了使鈦片保持更高的平整度與清潔度，首先把鈦片泡在酒精、去離子水、丙酮等溶劑中，利用超音波震盪機去清洗各 20 分鐘。清洗過後的鈦片再利用氮氣把溶劑帶走。後來會再經過熱處理步驟。熱處理後的鈦片接著再進行蝕刻(etching)的步驟，把鈦片放進 15% 的 HF 水溶液蝕刻 20 秒，之後在放到去離子水中超音波震盪 30 分鐘，把鈦片表面上的雜質清洗乾淨，之後再用丙酮把水分帶走，讓鈦片乾燥。鈦片前處理目的是讓鈦片表面形成平整的二氧化鈦，這將有助於接下來的電化學成長奈米管的實驗。

實驗組的磷摻雜二氧化鈦電解液組成為 0.4% NH_4F + 2(v)% DI water + 0.07% H_3PO_4 、0.14% H_3PO_4 、0.28% H_3PO_4 ，溶解在 Ethylene Glycol(EG) 中；而對照組則是 0.4% NH_4F + 2(v)% DI water 溶解在 Ethylene Glycol(EG) 中。

實驗完成後以酒精沖洗，再使用氮氣乾燥，之後的燒結條件是 450°C 恆溫三小時。退火完成後的二氧化鈦奈米管需放在乙醇中以超音波震盪器震盪 2-5 分鐘來清除二氧化鈦奈米管表面上的沉澱氧化物。

成長完成後的二氧化鈦奈米管為了增加表面積，會再浸泡 0.2M 與 0.1M 的四氯化鈦(TiCl_4)。浸泡完成之後再進行退火處理，其目的是讓泡四氯化鈦之後吸附在二氧化鈦奈米管上的二氧化鈦顆粒可以有晶格的連續。當退火到 150°C 時將二氧化鈦奈米管放入 N3 染料中浸泡 24 小時，即完成染料敏化太陽能電池中的工作電極。

3-3-2. 染料敏化太陽能電池鉑電極製備

利用 10 ohm/SQ 之 FTO 導電玻璃，利用旋轉塗佈機塗佈氯鉑酸(H_2PtCl_6)，並放置於烤箱退火 385°C 15 分鐘，此步驟重複 2 次即完成鉑電極之製備。

3-3-3. 電解液的配置

二氧化鈦奈米管與透光鉑電極中間必須有一個氧化還原物質，通常大多使用 I^-/I_3^- ，原因是配製簡單與氧化還原速度快，而且能階低可以增加開路電壓。這次碘液使用的配方為 0.1M LiI + 0.05M I_2 + 0.5M TBP + 0.6M BMII + 0.1M GuNCS 溶解在酒精中。封裝時，滴加少量碘液即可。

3-3-4. 染料敏化太陽能電池之封裝

1. 製備好的磷摻雜二氧化鈦奈米管 (PTNT) 工作電極與鉑電極組成電池元

- 件。
2. 利用刀片把 25 μm 的熱縮膜裁切成 0.45cm \times 0.45cm 的大小，做為墊片 (spacer)，阻隔二氧化鈦奈米管與鉑電極接觸避免短路的現象發生。
 3. 之後再把鉑電極蓋上，形成一個三明治式的封裝。再加上適當的夾子固定元件。而電解液的注入則是用虹吸現象即可讓碘液充滿工作電極與鉑電極之間，步驟可參考圖 3-3。

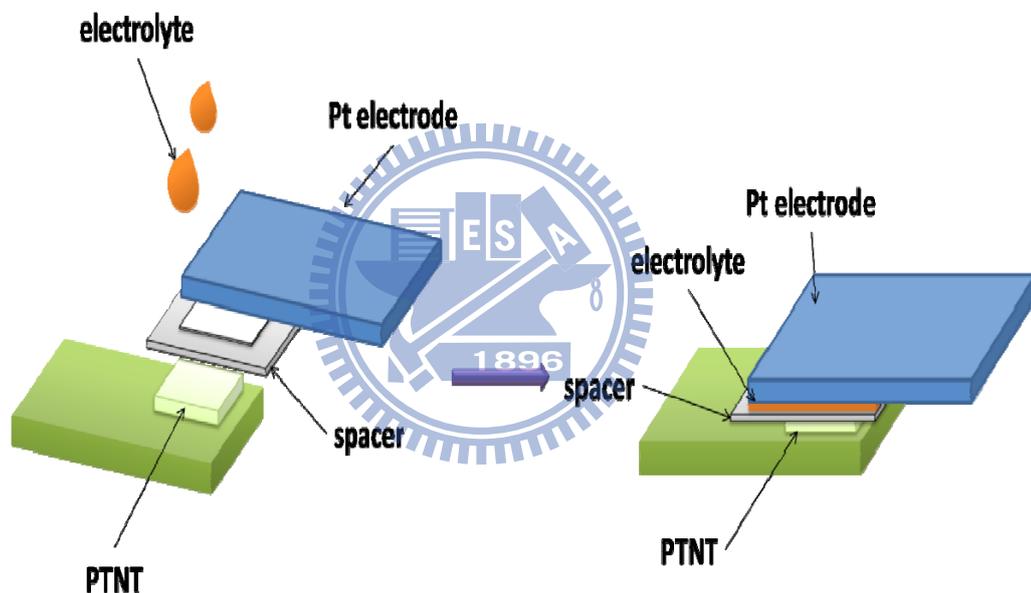


圖3-3. 染料敏化太陽能電池封裝示意圖

3-4. 分析儀器簡述

3-4-1. 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):

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad \text{Equation 1.}$$

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

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:

$$D=0.9\lambda/B \cos\theta \quad \text{Equation 2.}$$

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)

3-4-2. 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。

3-4-3. 紫外光/可見光反射式吸收光譜儀(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。

3-4-4. 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，藉由光電效應將某一能階的電子激發出來成為光電子，然後再分析這些光電子的能量，可以獲得關於表面元素組成以及元素的化學環境。當數個原子鍵結成一化合物時，其在化合物中的結合能明顯與純原子時不同，其內核層電子的束縛能也會有不同的

變化，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來不同氧化態之元素。偵測深度約為 5nm(除氫元素外皆可偵測)。

3-4-5. 高解析度場發射電子微探儀 (Electron Probe X-ray Micro-Analysis, EPMA)

電子探測光顯微分析技術源自 1984 年,為法國 R.Castaing (巴黎大學 A. Guinier 之學生)首創. 最出他將一具穿透式電子顯微鏡裝在一光學台上,利用 TEM 之電子束打擊在試片上而產生 X 光。X 光經由一圓弧形單晶分解成 X 光光譜，被電子束打擊到的區域，可藉一光儀系統來觀測。藉此裝置系統，可將目視的晶相分析與顯微化學分析合在一起。以後，再經偵測技術及資訊處理的改進後，演變成今天的電子微探儀 (electron probe micro-analysis)。

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 10nm 至 1 μ m 直徑之試片上，產生反射及二次電子之二次反射(圖 3-4)，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(Equation 1.)，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。

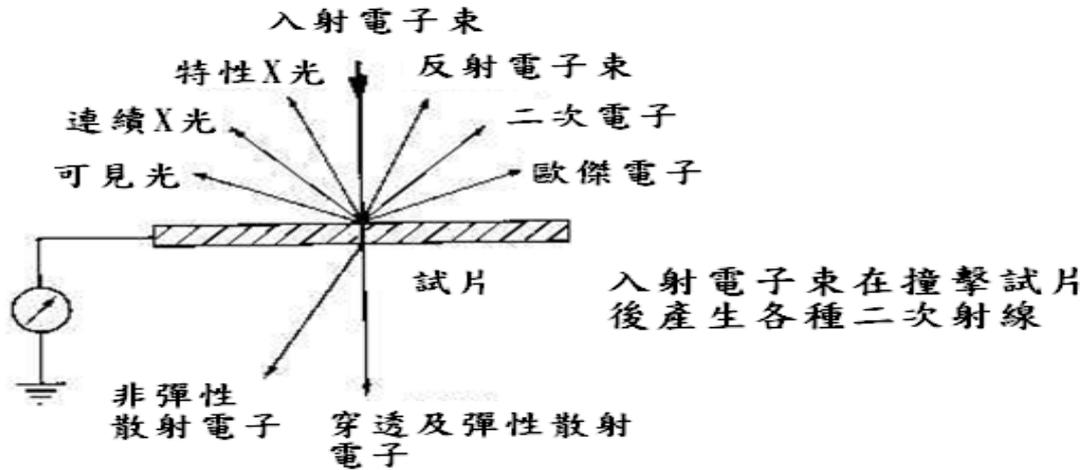


圖3-4. 電子束打在試片上產生的各種不同能量光與不同方向的電子

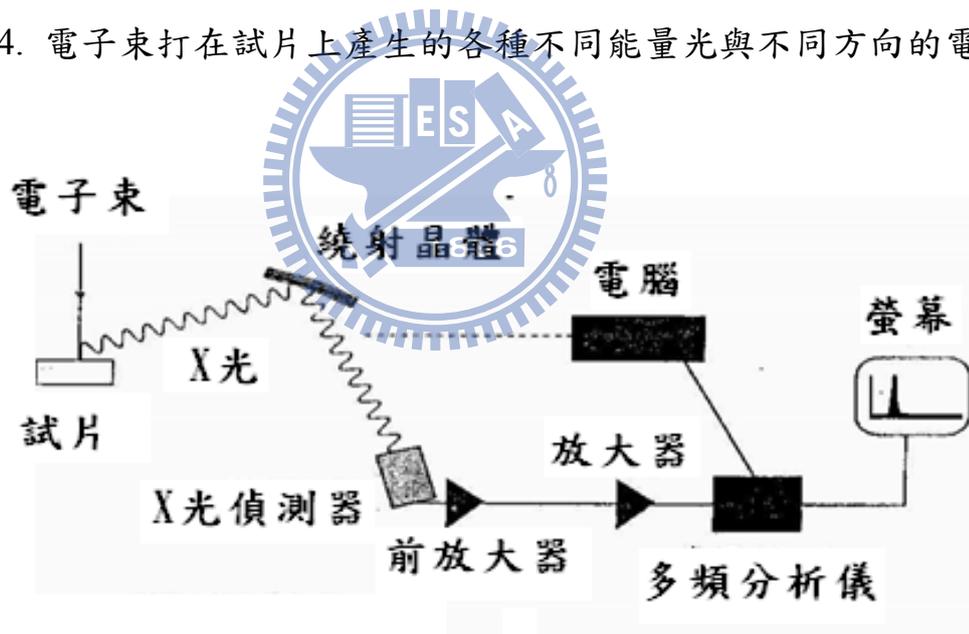


圖3-5. 電子微探儀分析示意圖

3-4-6. 太陽光模擬器(Solar Simulator AM 1.5)

太陽的能量是來自太陽內部中心(溫度約 1500~2000 萬 K)，此處充滿著高速運動的原子核和自由電子，當高速的原子核互相碰撞時，它們產生融

合反應而釋放出極大的能量產生高溫。但這並非太陽表面的黑體(black body)輻射溫度，因為大部分的電磁輻射會被太陽表面的氫原子層再吸收，所以太陽的表面溫度會比內部溫度低許多，大約在 6000 K 左右。圖 3-6 為太陽光譜圖^[49]，其中包括 6000K 黑體輻射光譜以及 AM 0、AM 1.5 太陽光譜。

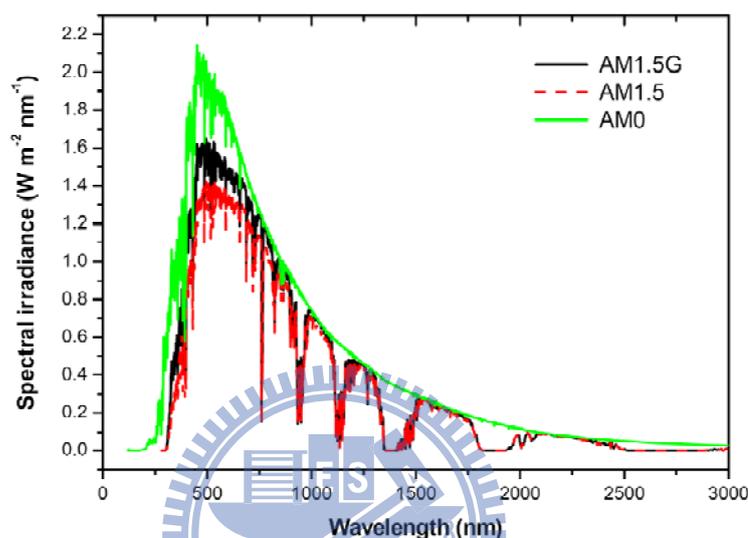


圖3-6. 太陽光譜圖(solar spectrum)。AM1.5G：單位入射強度定義為 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，AM1.5：考慮環境因素的干擾，強度較AM1.5G 低

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，如圖(3-7)所示。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。

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。

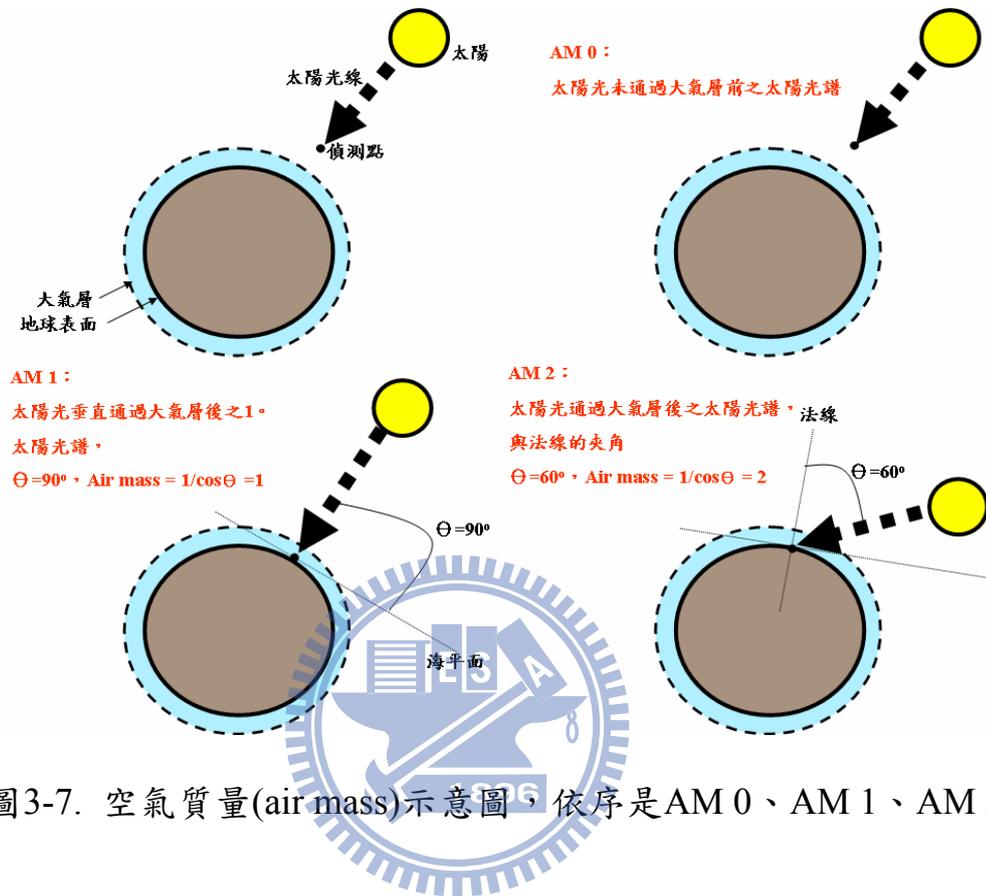


圖3-7. 空氣質量(air mass)示意圖，依序是AM 0、AM 1、AM 2

第四章 結果與討論

4-1. 水分解陽極化表面形貌與元素分析

做完陽極氧化法之後，從 SEM 圖結果會發現有許多氧化雜質覆蓋在奈米管的表面，如果不清除的話會影響到奈米管在傳輸電子的能力，增加電子被 trap 的機率，影響到水分解效率與染料敏化太陽能電池的效率。所以在 P-doped TiO₂ nanotubes (PTNT) 退火完成之後，將其浸入酒精並使用超音波震盪機震盪 2-5 分鐘，將表面的氧化雜質去除掉。以下是水分解條件下長的 PTNT，如圖 4-1-1，用超音波震盪機處理完之後，奈米管的表面變得非常乾淨，氧化雜質都可以有效的被清除乾淨。

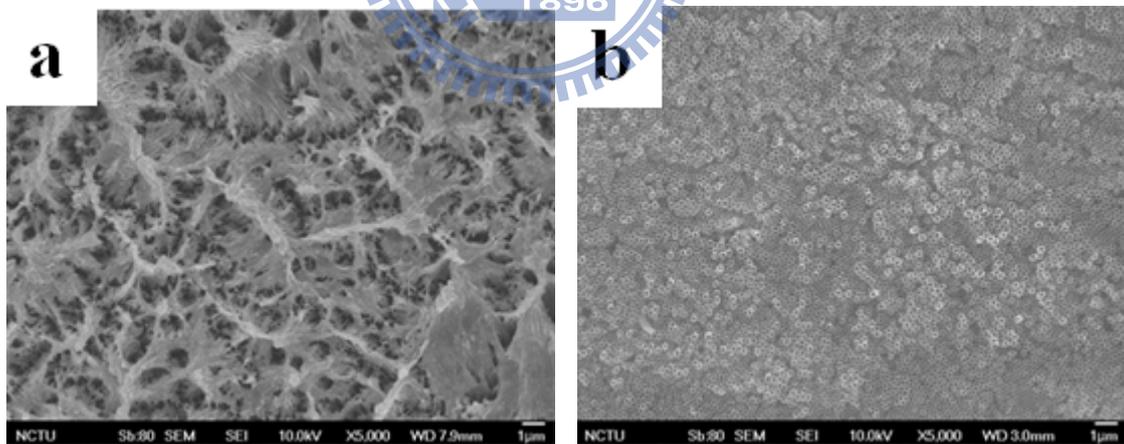


圖4-1-1. a.清洗前 b.酒精震盪清洗後

接下來作者探討奈米管管壁和孔徑大小與施加電壓的關係。作者使用水分解電解液的配方為 0.5% NH₄F + 10.9(v)% DI water + 0.3(v)% H₃PO₄，反

應溫度控制在 25⁰C，反應時間為 30 分鐘。可以發現當施加的電壓越大，孔徑會隨之增大，但是管壁厚度卻幾乎不變^[25, 50, 51]，如圖 4-1-2。這是由於當陽極氧化法剛開始反應時，在陽極的鈦片表面的氧化層(oxide layer)受到相對大的電壓，會產生相對大的電場，結果使鈦片釋放出 Ti⁴⁺ 的量加大，形成 [TiF₆]²⁻ 錯離子的濃度變高，所以溶到電解液裡的速率變快，孔徑才會變大。管壁厚度影響的變數則是溫度，溫度越高則會讓反應加快，管壁則會越薄^[52]，因為在反應時都使用恆溫槽固定 25⁰C，所以管壁厚度幾乎不變。

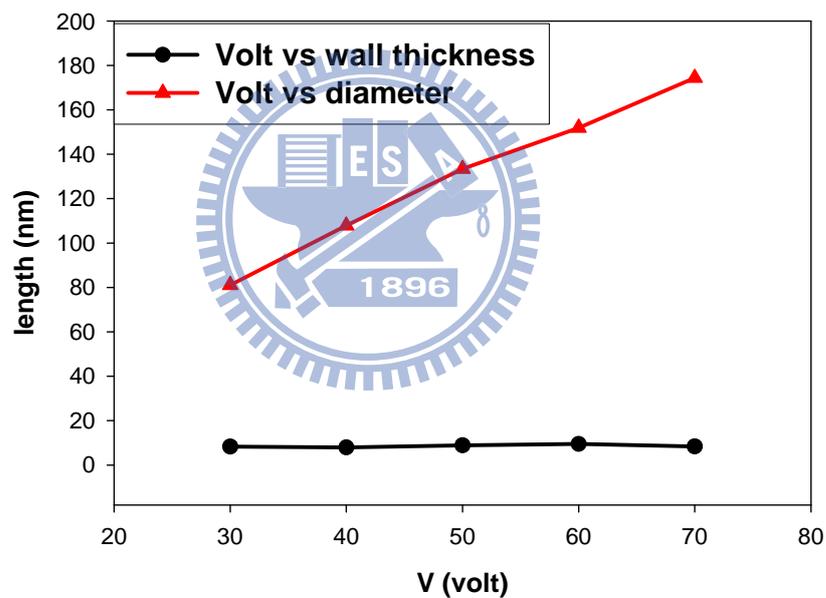


圖4-1-2. 施加電壓和管壁與孔徑關係圖

表 4-1. 不同外加電壓之管壁厚度與孔洞半徑表

Volt (V)	Thickness(nm)	Diameter(nm)
30	8.3	81.1
40	8.0	107.8
50	8.9	133.4
60	9.5	151.9
70	8.4	174.4

當陽極氧化法的反應時間拉長，管壁厚度與孔徑大小已經不會再改變，會改變的是管長的長度，如圖 4-1-3。

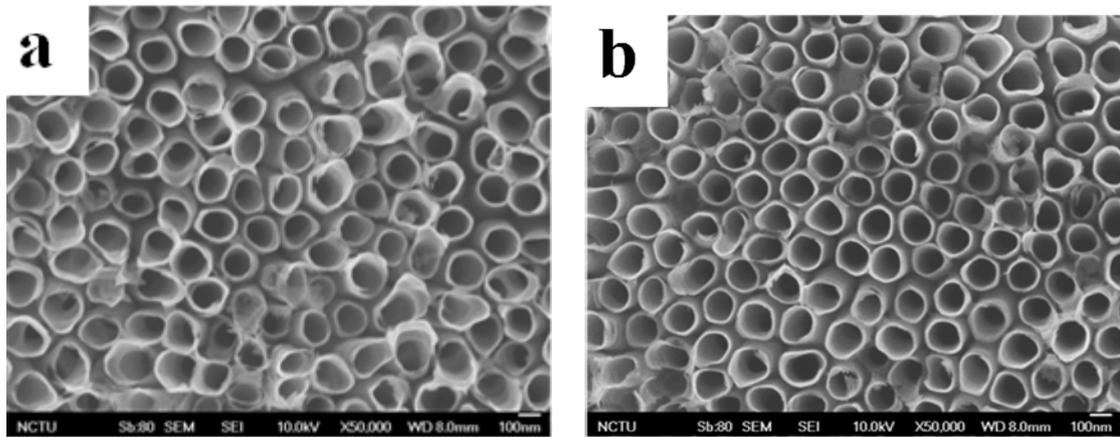


圖4-1-3. a.反應30分鐘；b.反應60分鐘

接下來作者針對在水分解成長完成的 PTNT 做定性的量測。圖 4-1-4 為元素分析儀(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)量測的結果，作者認為打 EDX 的範圍如果只針對一個小區域或是一個小點，分析結果可能有誤差，所以作者做了大範圍的 EDX 量測，得到的結果可以把誤差降到最小。從表 4-2 可以看到磷原子占整個二氧化鈦的重量百分比是 0.15%，原子百分比為 0.12%。然而，EDX 的定量(Quantitative)功能並不準確，但是有幫助作者定性(Qualitative)磷存在二氧化鈦奈米管內。

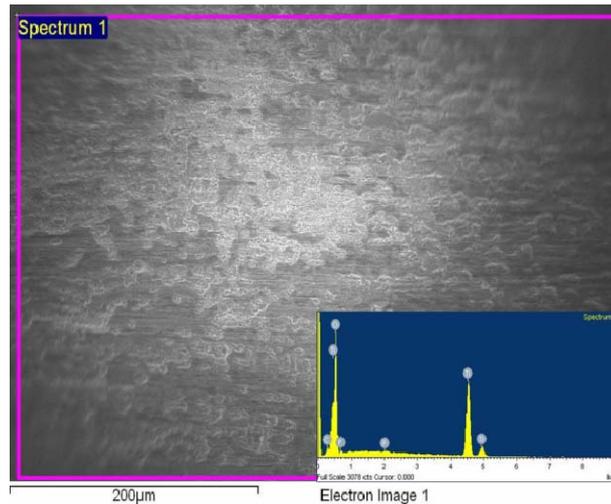


圖4-1-4. EDX分析P-doped TiO₂的結果

表 4-2. 元素分析結果

Element	Weight (%)	Atomic (%)
C K	1.35	2.79
O K	43.67	67.62
F K	1.42	1.85
P K	0.15	0.12
Ti K	53.41	27.62
Total	100.00	-

4-2. 染料敏化太陽電池陽極化表面形貌與元素分析

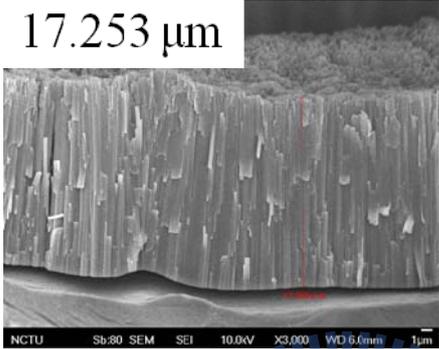
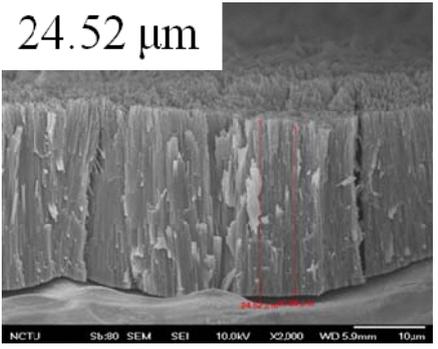
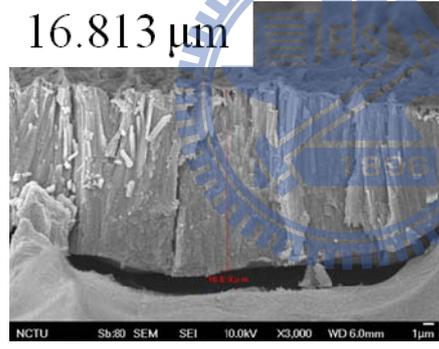
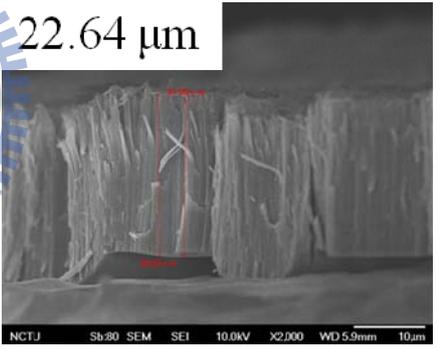
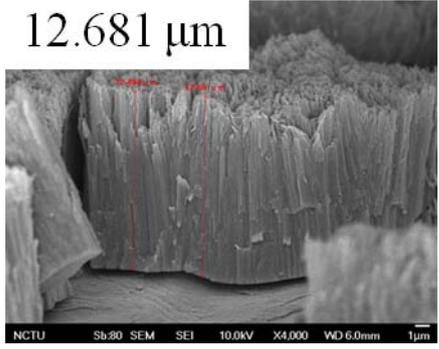
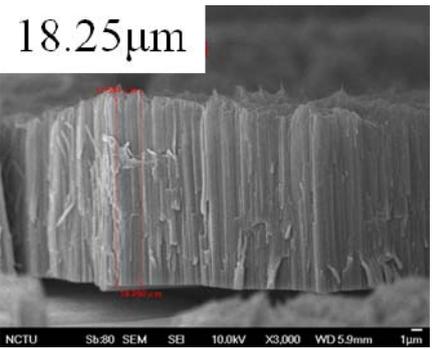
接下來作者使用 DSSC 不同磷酸濃度的電解液配方去成長 PTNT，配方為 0.4% NH₄F + 2(v)% DI water + 0.07% H₃PO₄、0.14% H₃PO₄、0.28% H₃PO₄。可以了解到添加 H₃PO₄ 量越多，以高倍率來看管子的變化其實並不大，如圖 4-2-1。但是當添加 0.14% H₃PO₄ 時，因為 pH 值過低，奈米管開始發生龜裂的現象，電解液的環境已經越來越不利於成長奈米管；到了添加量為 0.28% 時大規模的龜裂已經很明顯了。

毫升(ml)	Top View (倍率 50K)	Top View (倍率 10K)
0% H ₃ PO ₄		
0.07% H ₃ PO ₄		
0.14% H ₃ PO ₄		
0.28% H ₃ PO ₄		

圖4-2-1. 添加不同濃度H₃PO₄的高倍率與低倍率SEM圖

接下來看圖 4-2-2 SEM 側面圖，去了解在不同濃度時管長的變化。可以發現當 H₃PO₄ 添加量越多，管長會越短^[25]。原因是 pH 過低時，會影響在

奈米管形成的速率與 $[\text{TiF}_6]^{2-}$ 溶解的速率，使得管長漸漸變短。概括來說，對於製作 DSSC 的二氧化鈦奈米管應該要越長越好，才能吸附越多的 Dye 分子，太陽光激發電子的量增多，最後增加整個電池的輸出電流。

毫升(ml)	Cross-Section rxn time = 1hr	Cross-Section rxn time = 2hr
0% H_3PO_4	17.253 μm 	24.52 μm 
0.07% H_3PO_4	16.813 μm 	22.64 μm 
0.14% H_3PO_4	12.681 μm 	18.25 μm 

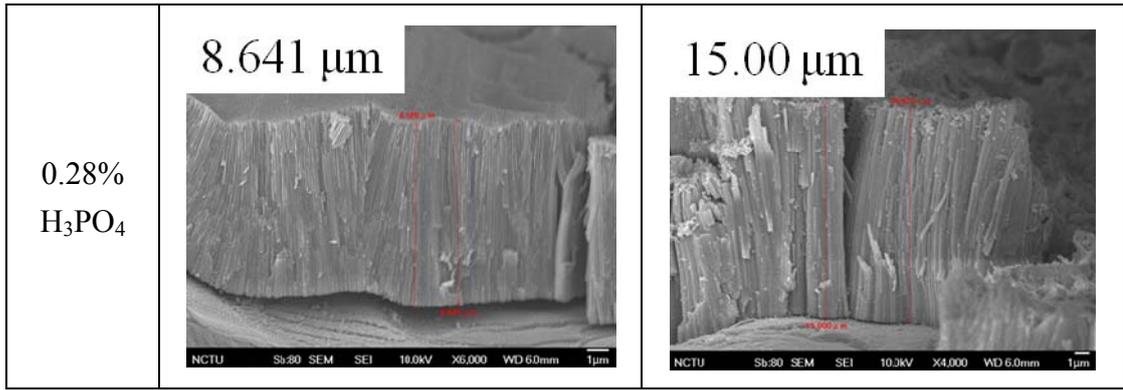


圖4-2-2. 添加不同量磷酸的SEM側面圖

接下來作者想去準確的定量磷原子在二氧化鈦中占了多少的量，所以去測了 EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analysis) 。

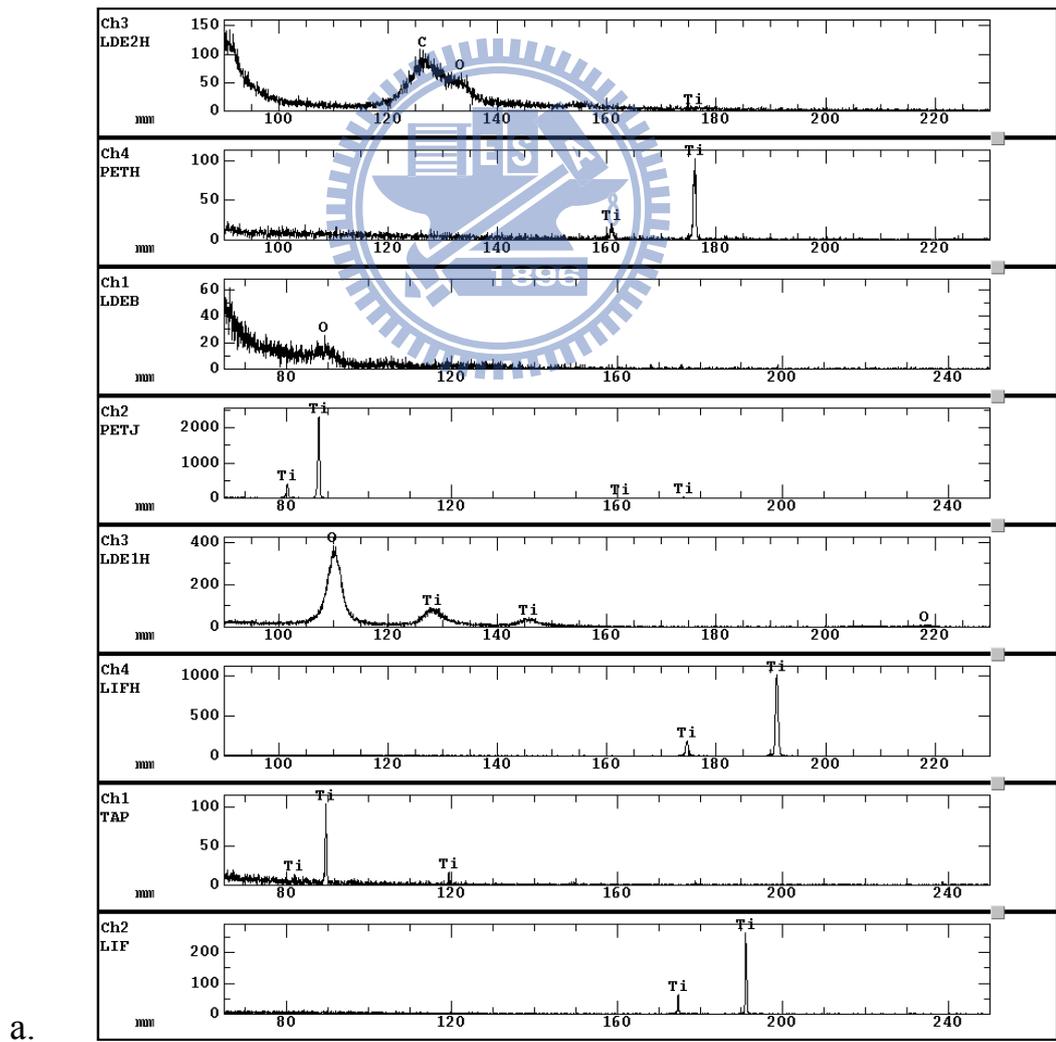
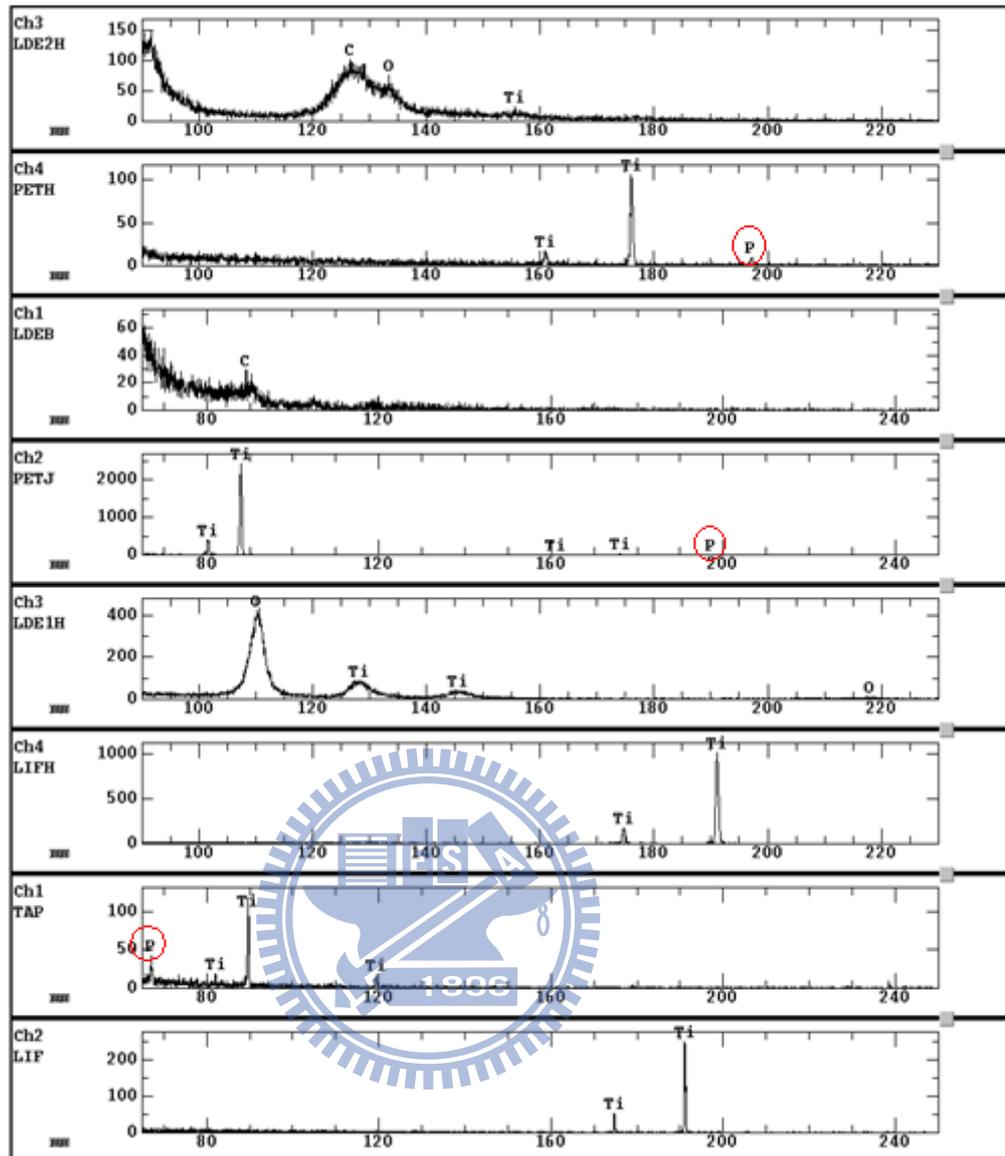


圖4-2-3a. 沒有摻雜磷的二氧化鈦奈米管EPMA圖



b.

圖4-2-3b. 有摻雜磷的二氧化鈦奈米管EPMA圖

從圖 4-2-3a.來看，在沒有磷摻雜的條件下，在八個晶體的繞射圖譜中都沒有磷的訊號；反之在圖 4-2-3b ch4PETH 和 ch1TAP 都出現了磷原子的訊號，表示在 EPMA 晶體的布拉格繞射下，出現了磷原子的訊號，而重量百分比可以看表 4-3 與表 4-4

表 4-3. 未摻雜磷 EPMA 結果

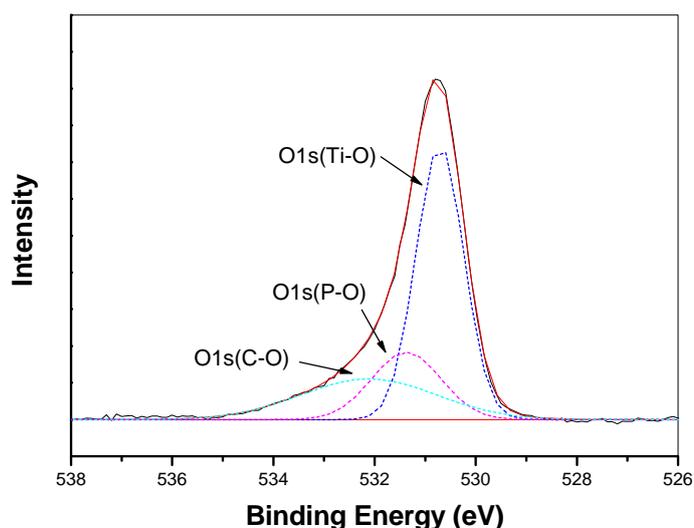
Element	Mass%
C	2.244
O	45.476
Ti	52.28
Total=100.00	
Norm.F=1.081	

表 4-4. 摻雜磷 EPMA 結果

Element	Mass%
C	1.988
O	46.354
P	0.516
Ti	51.146
Total=100.00	
Norm.F=1.011	

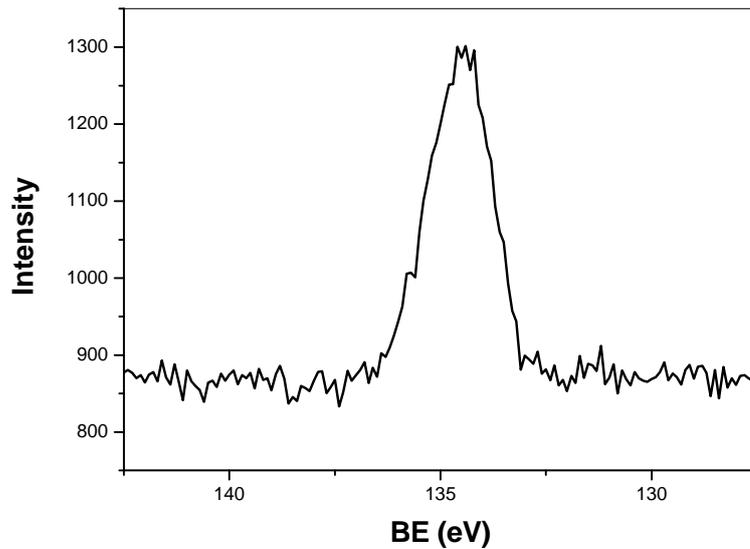
4-3. XPS 與 XRD 結果探討

將 PTNT 做 XPS 的量測，期望了解有磷摻雜的情況下，TiO₂ 晶格會產生甚麼樣的變化，對光電子會有甚麼影響。圖 4-3-1 分別是 O 1s 與 P 2p 在 0.5% NH₄F+10.9(v)% DI water+0.3(v)% H₃PO₄ 電解液下生長奈米管所量測出來的 XPS 圖譜。看圖 4-3-1a，O 1s 整根 peak 可以分峰成三根 peaks，包含了 Ti-O bond(530.6 eV)、P-O bond(531.4 eV)、C-O bond(532.1 eV)。



a.

圖4-3-1a. O1s XPS圖譜



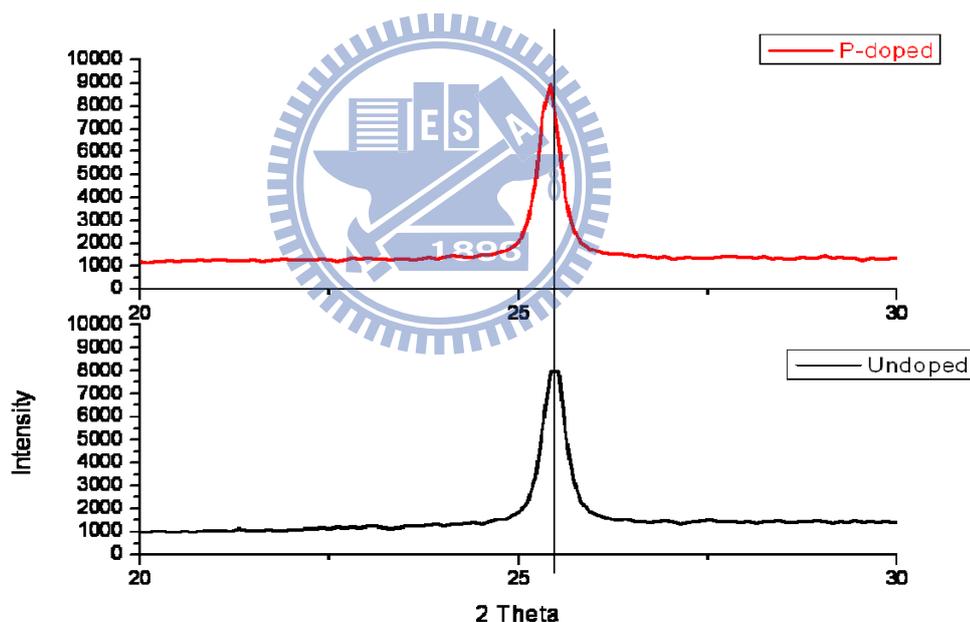
b.

圖4-3-1b. P2p XPS圖譜

接下來看圖 4-3-1b，對於磷離子摻雜在 TiO_2 晶格中的環境而言，Ti-P bond 的位置是在 129 eV，然而從圖 4-3-1b 來看，在 129 eV 的位置沒發現有 peak 出現，明顯的 peak 出現在 134 eV^[11]。表示磷離子是在一個 pentavalent-oxidation state (P^{5+})。因此， P^{5+} 會取代部分 TiO_2 中的 Ti^{4+} ，與 O^{2-} 鍵結，在晶格中形成 charge imbalance，使晶格帶有部分正電，而電荷不平衡的結果會讓電子-電洞的再結合機率降低。

從 XRD 更可以佐證 pentavalent-oxidation state (P^{5+}) 的存在。實驗完成後退火的溫度皆為 450°C 三小時。從圖 4-3-2a 比較 PTNT 與 TNT 的 XRD 圖，明顯的可以看到位於 anatase ($2\theta=25.4^\circ$) peak 會往低角度位移。這表示在平行的 TiO_2 晶體平面之間因為有 P^{5+} 的存在，讓晶體有擴大的現象，使晶格產生了缺陷(defect)，才會造成 anatase peak 往低角度位移。 P^{5+} 的離子半徑是 35pm，

而 Ti^{4+} 的離子半徑是 68pm，兩者之間的離子半徑差了快一倍，就離子大小來看， P^{5+} 有可能溶入(dissolved)在 TiO_2 晶格中(Interstitial)，但是也有少部分的 P^{5+} 是取代了 Ti^{4+} 形成了一個結構性的 defect (Substitutional)。從以上結果來看 Interstitial 與 Substitutional 都有可能，但是從圖 4-3-1 XPS 圖來看，Substitutional 的機會比較大，在光分解水與染料敏化太陽能電池的效率來看都有提高的效果，因為 Substitutional defect 的形成會使得部分晶格形成電荷不平衡的情形，降低電子-電洞再結合機率。



a.

圖4-3-2a. PTNT vs TNT在antase相的XRD比較圖

由圖 4-3-2b 可以看得出來，隨著磷酸的量加的越多，anatase peak 的強度會隨之遞減^[53]，defect 的情形就越多。然而，defect 越多並不會對效率的提升有幫助，因為 defect 的增加會造成電子被 trap 的機會增加，最後形成

熱能散失在系統。所以磷酸加的量是需要最佳化(optimization)的，太多或太少都不好。然而，磷原子與二氧化鈦確切的作用到目前為止學界並不是非常地清楚，仍然需要各個研究團隊的努力。

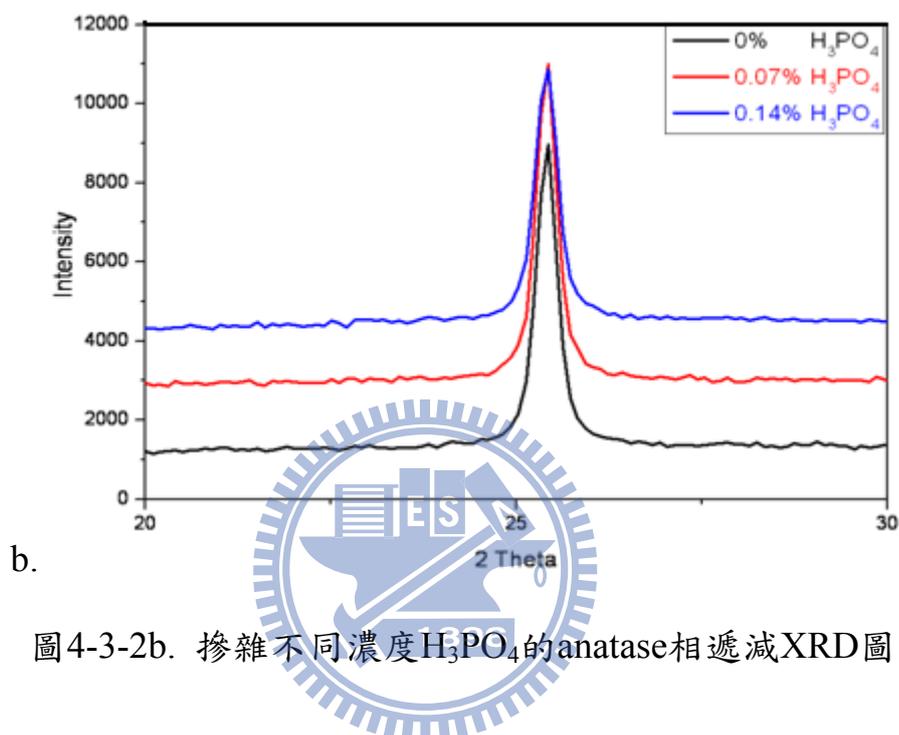


圖4-3-2b. 摻雜不同濃度 H_3PO_4 的anatase相遞減XRD圖

4-4. 水分解結果探討

本實驗所做的水裂解效率實驗主要是參考Misra的論文^[54]，

The photoconversion efficiency (η) of the photoanode

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

$$= J_p [E_{0rev} - E_{app}] / I_0] \times 100\%$$

J_p = photocurrent density (mA/cm^2)

$J_p E_{0rev}$ = total power output

$J_p E_{app}$ = electrical power input

I_0 = power density of incident light (mW/cm^2)

η (%) = $J_p [E_{0rev} - E_{app}] / I_0 \times 100\%$

E_{0rev} = 1.23 V_{NHE} , standard rev. potential

E_{app} = $E_{meas} - E_{aoc}$

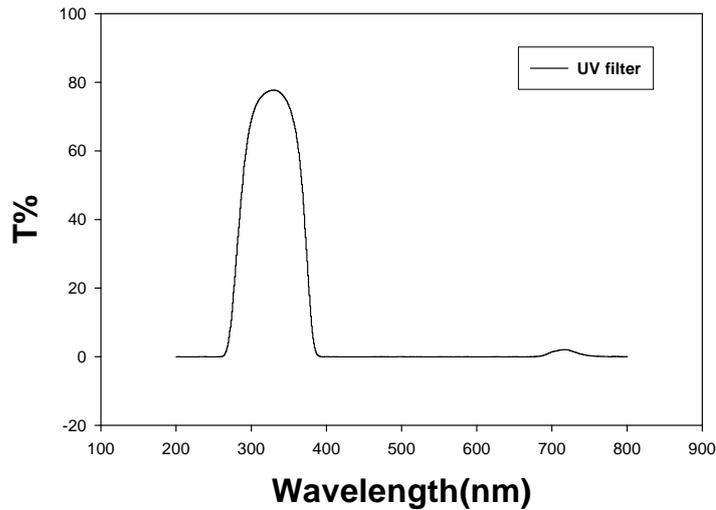
E_{meas} = electrode potential (vs Ag/AgCl) of the working electrode

E_{aoc} = electrode potential (vs Ag/AgCl) of the working electrode at

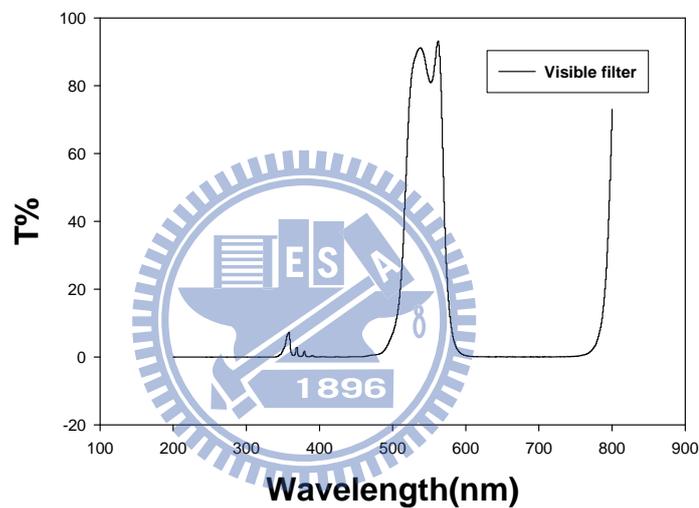
open circuit condition



在分解水實驗中，實際上利用太陽光全光譜光源的水分解效率仍然偏低，因為太陽光裡占有UV區段的波長太少，所以我們分為UV光區與Visible光區來量測。UV光區是大家已知二氧化鈦本來就會吸收的區域，大約是330nm~400nm之間；因為要測試含磷的二氧化鈦奈米管是否真的會紅位移至可見光區以增加我們水分解效率，所以會在測試Visible光區的吸收，Visible光區則大約在500nm~600nm之間。圖4-4-1是我們選擇的UV(330nm±70nm)與Visible(520nm±46nm) filter的穿透率，實驗的光源為1000W的Xe燈，在通過UV filter與Visible filter後到達奈米管的光強度為9.28mW/cm²與55mW/cm²。



a.



b.

圖4-4-1. a. UV filter波長穿透率圖；b. VIS filter波長穿透率圖

4-4-1. PTNT 與 TNT 的水分解效率比較

摻雜磷的實驗電解液配方為 0.5% NH_4F + 10.9(v)% DI water + 0.3(v)% H_3PO_4 ；沒有摻雜磷實驗電解液配方為 0.5% NH_4F + 10.9(v)% DI water，外加電壓都固定為 70V，反應實驗都是 30 分鐘，溫度控制在 25°C ，實驗完成之後的燒結條件為 450°C 三小時。燒結完成之後再泡在酒精中，用超音波震盪機震 2-5 分鐘清洗表面氧化雜質，即可進行分解水實驗，分解水的電解

液為 1M KOH。從圖 4-4-2a 可以知道 P-doped TiO₂ nanotubes (PTNT) 在 UV 區水分解效率是比 TiO₂ nanotubes (TNT) 要來的高；在 Vis 區的結果也是相同。PTNT 在 UV 區與 Vis 區效率變高是由於 TiO₂ 能階變小，增加光吸收範圍使得光電子的數量變多，所以效率才會提高。

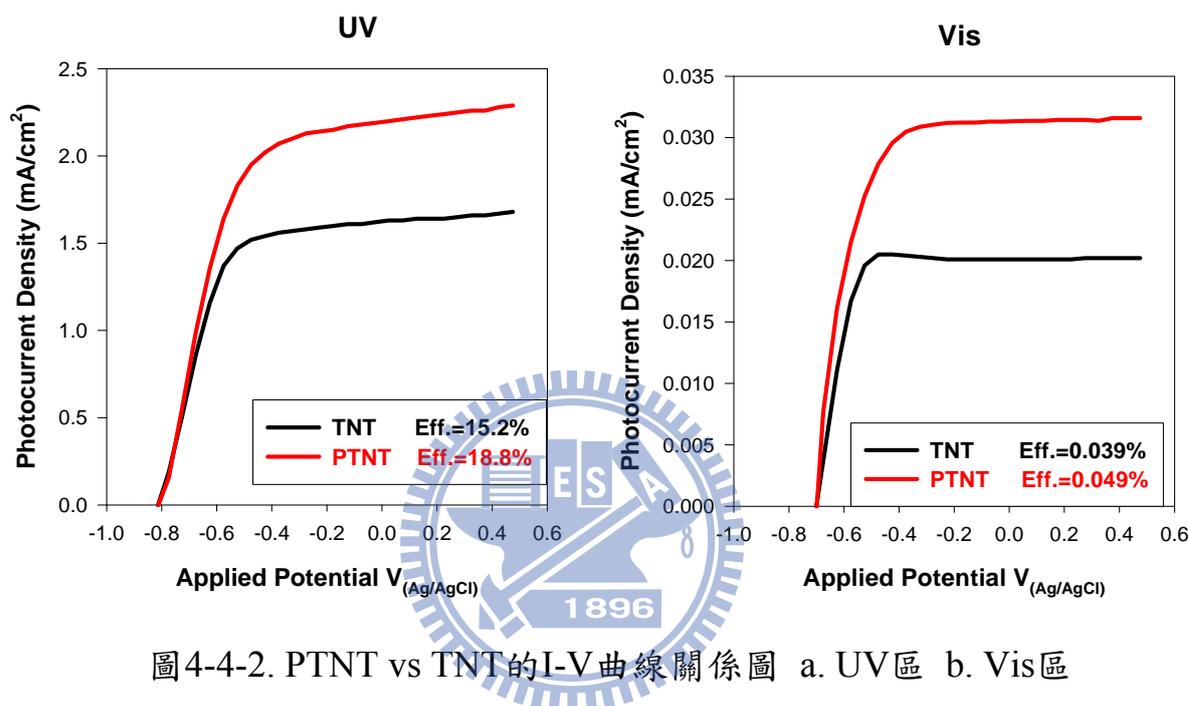


圖4-4-2. PTNT vs TNT的I-V曲線關係圖 a. UV區 b. Vis區

4-4-2. 不同成長 PTNT 時間對水分解的影響

當知道 PTNT 的確對分解水效率有幫助後，接下來便測試在不同成長時間下造成的不同管長對分解水效率關係。實驗電解液配方為 0.5% NH₄F + 10.9(v)% DI water + 0.3(v)% H₃PO₄，外加電壓固定為 70V，溫度控制在 25⁰C。其他條件如燒結溫度、清洗氧化層條件都與上述相同，只把時間改為變數，時間變數為 10 分鐘、20 分鐘、30 分鐘、60 分鐘。

從表 4-5 與圖 4-4-3 可以知道當反應時間只有 10 分鐘時，因為奈米管

還沒有明顯的形狀，還只是孔洞的階段，所以水分解效率還偏低，UV 區效率只有 14.1%，Visible 區效率為 0.05%；當反應時間達到 20 分鐘時，奈米管形狀已經成長得非常完整，但是管長還不夠長，所以水分解效率比 10 分鐘來得好，UV 區效率達到 17.2%，而 Visible 區效率為 0.04%；當反應時間為 30 分鐘時，管長達到了適合電洞的擴散距離，能與水中的 O^{2-} 快速的進行氧化反應，使得水分解效率在 UV 區有 18.8%，而 Visible 區效率為 0.049%。接著當反應時間為 60 分鐘時因為奈米管長度過長，使得電洞難以擴散到表面與 O^{2-} 反應，所以水分解效率有稍微降低，UV 區效率到 14.8%，而 Visible 區效率到 0.042%。

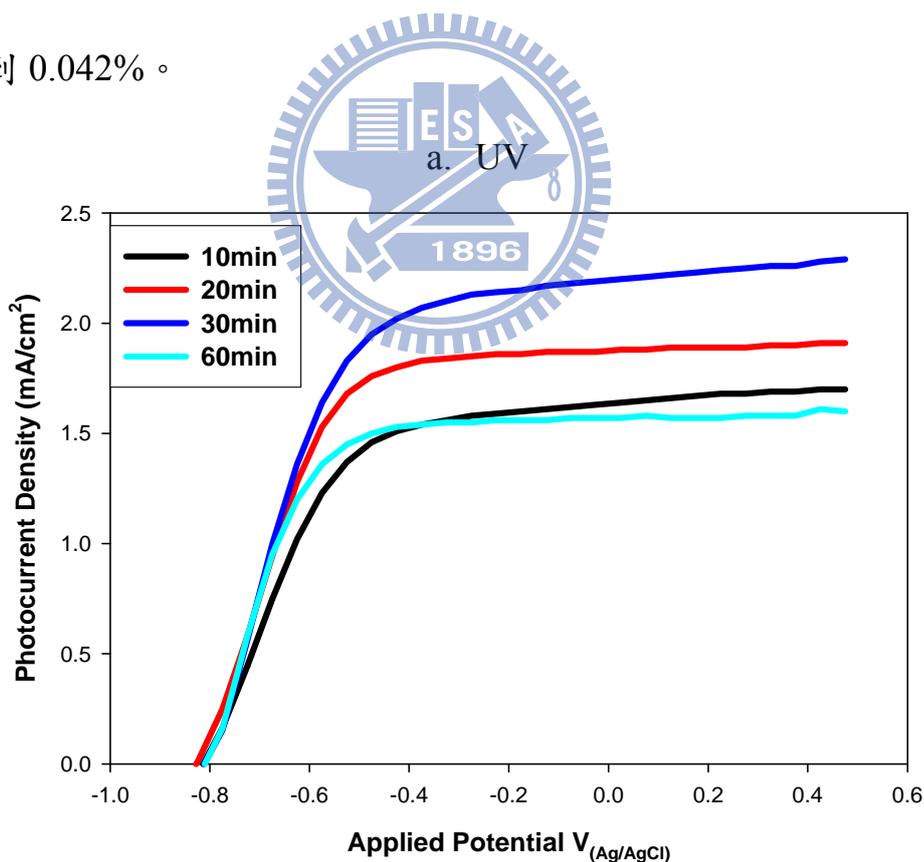


圖4-4-3a. UV區不同時間I-V曲線圖

b. Vis

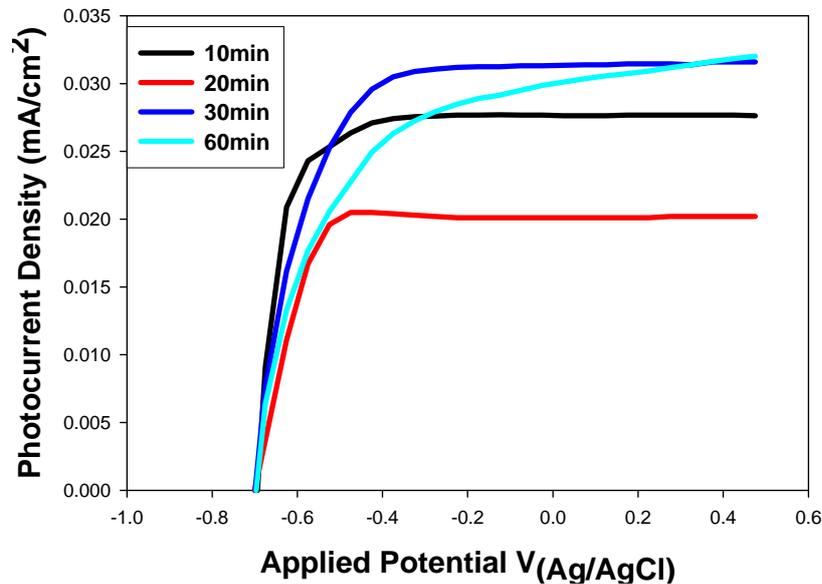


圖4-4-3b. Visible區不同時間I-V曲線圖

表 4-5. 外加電壓 70V 之 Visible 區與 UV 區時間對水分解效率

Time	Visible(%)	UV(%)
10min	0.05%	14.1%
20min	0.04%	17.2%
30min	0.049%	18.8%
60min	0.042%	14.8%

奈米管管長與水分解效率非常有關係，因為當光打到奈米管產生電子-電洞對之後，電洞會有一段擴散距離，這段擴散距離不超過 200nm^[55-57]。管子過長會使得電洞達到一定的擴散距離之後，但還未能與 O²⁻反應，造成電洞被環境 trap 住，也有可能與電子再結合變成熱能散失在系統裡，使得電洞與 O²⁻離子的反應減少，降低了分解水的效率。

以上的結果可以推論為奈米管越長在水分解系統中反而會增加電子-電

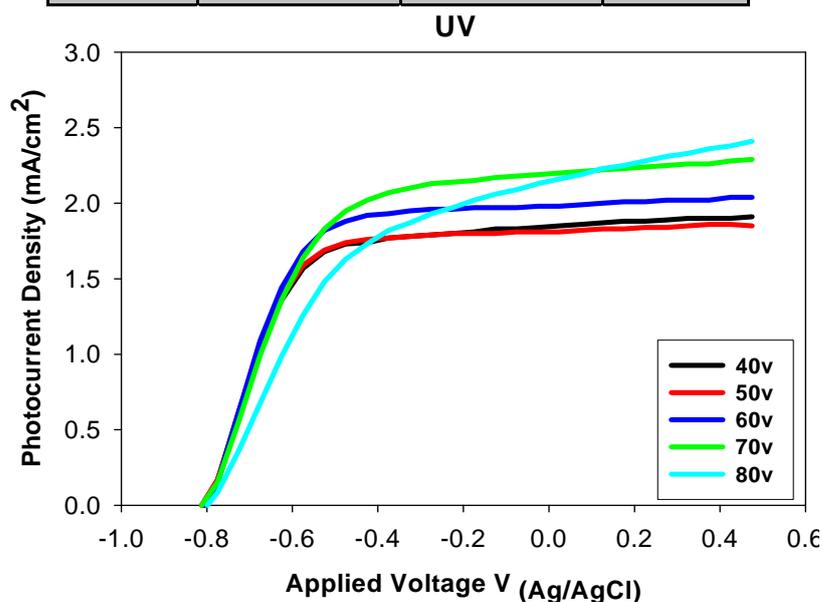
洞對再結合的機會，且從水分解原理可以得知我們並不需要像染料敏化太陽電池一樣需要大表面積來吸附染料，所以我們並不需要做太長的二氧化鈦奈米管，因此我們可以說水分解實驗中最適合的反應時間為 30 分鐘。

4-4-3. 不同外加電壓對分解水的影響

作者接下來把實驗的施加電壓定為變數，想了解奈米管孔洞大小的不同對水分解效率的變化。電解液配方與其他條件與時間變數實驗都相同，只改變外加電壓，電壓變數為 40V、50V、60V、70V、80V。

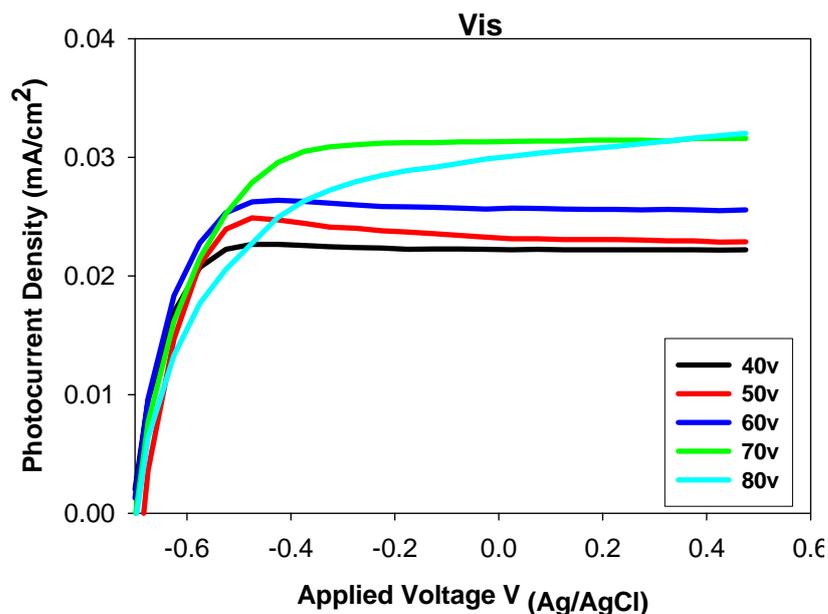
表 4-6. Visible 區 與 UV 區之不同伏特數對水分解效率

Volt(V)	Tube diameter	Visible(%)	UV(%)
40V	107nm	0.0425%	17.0%
50V	133nm	0.0467%	17.2%
60V	152nm	0.0500%	18.3%
70V	174nm	0.0488%	18.8%
80V	192nm	0.0421%	15.2%



a.

圖4-4-4a. UV區不同外加電壓的I-V曲線



b.

圖4-4-4. b. Visible區不同外加電壓的I-V曲線圖

由圖4-4-4可以看到當我們用70V陽極氧化反應時有著較佳的光電流。當施加電壓達到80V時，奈米管的孔洞是最大的(如圖4-2)，造成單位面積的奈米管數變少，所以產生的光電流最小。此外由於伏特數增加，在奈米管與鈦片中間的氧化層會越厚，造成電阻上升，也會影響到光電流，進而影響到水分解效率。而當施加電壓在40V、50V、60V時，孔洞都比70V來的小，單位面積的奈米管數都比70V多，但是效率還是70V最高，作者推測在40V、50V、60V產生的光電子比較多，但是電子-電洞的再結合機率也大大地增加，造成能量的損耗，所以效率會偏低。

4-4-4. PTNT 與 TNT 的 UV-Visible 吸收光譜

接下來我們去測試反射式UV-Visible吸收光譜，比較PTNT與TNT在各

個光區之間的吸收。從圖4-4-5可以知道光波長200nm到380nm之間，這個波長區域對照到電子伏特能量大概是3.2 eV以上，大約是二氧化鈦的吸收區域，PTNT的吸收度比TNT強，表示在這個波長區域摻雜磷之後，對於吸收光能量是比較強的；繼續看到380nm到540nm這個波長區域，PTNT的吸收度還是比較強，而且還有一點紅位移的現象。但是在540nm之後吸收幾乎都一樣，因此我們可以推論，這就是使水分解在可見光區效率很低的原因。

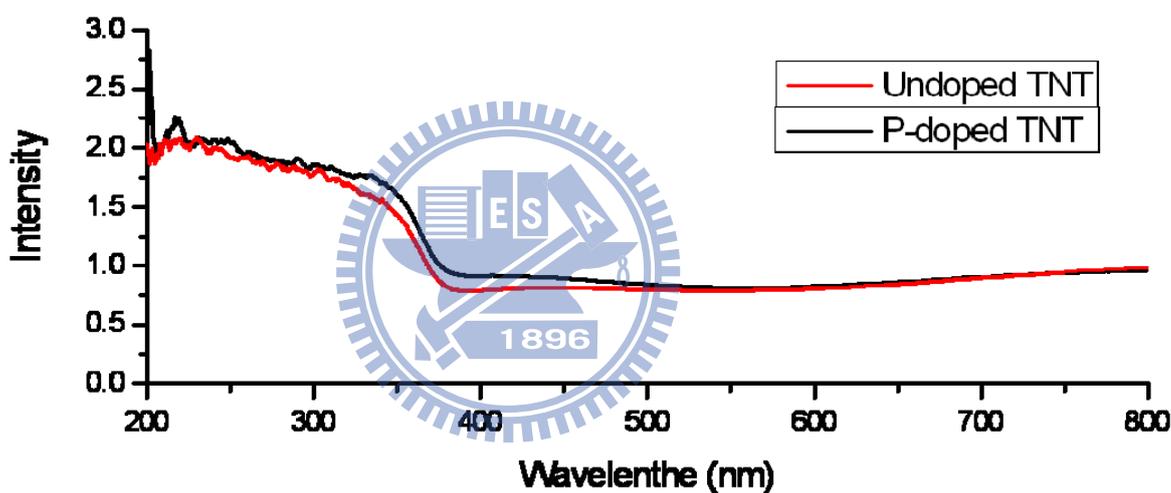


圖4-4-5. P-doped TNT v.s. TNT的UV-Visible反射式吸收光譜

Misra^[54]先前發表在Visible光區使用碳摻雜二氧化鈦奈米管分解水可達到8.5%，Murphy^[58]針對這樣的結果提出質疑，認為Misra有計算上的瑕疵，Visible的水分解效率應該接近0%，與本實驗結果相符。

4-5. 染料敏化太陽能電池結果探討

作者想了解把 PTNT 應用在 DSSC 上面，會有甚麼樣結果。實驗中對照組 TNT 的電解液配方為 0.4% NH_4F + 2(v)% DI water；實驗組中 PTNT 電解液配方為再依序加不同量的 H_3PO_4 ，分別為 0.07% H_3PO_4 、0.14% H_3PO_4 、0.28% H_3PO_4 。外加電壓都固定為 60V，實驗溫度為 25⁰C。使用的染料為 N3 dye，都固定泡 24 小時。

成長完成的 PTNT 作者也會去做 TiCl_4 的處理，泡完 TiCl_4 之後會讓奈米管的管壁上吸附許多 TiO_2 奈米顆粒，這些奈米顆粒可以增加原本奈米管吸收染料的面積，讓光電流變強，有效的增加光電轉換效率。實驗中使用 0.2M 與 0.1M 的 TiCl_4 ，浸泡 TiCl_4 溫度固定恆溫 60⁰C，泡完之後都使用酒精清洗。

4-5-1. P-doped TiO_2 nanotubes 泡 TiCl_4 的結果

4-5-1-1. Anneal one time V.S. Anneal two times

泡完 TiCl_4 之後必須進行燒結的動作，目的是可以讓奈米顆粒與奈米管進行晶相的連續性，有利於電子的傳輸。因此，在此次實驗中作者有做了一次燒結與兩次燒結的比較。以下為實驗條件：

Anneal one time : 0.2M → dry in air → 0.1M → anneal 450⁰C
30mins 120mins

Anneal two times : 0.2M → anneal 350⁰C → 0.1M → anneal 450⁰C
30mins 120mins

從圖 4-5-1 來看，無論在光電轉換 Efficiency、Voc、Jsc、fill factor 一次燒結都比二次燒結來的好。作者推測原因是在泡完高濃度 TiCl_4 之後會形成較大顆粒的 amorphous TiO_2 附著在奈米管上；接著再泡低濃度的 TiCl_4 ，會在大顆粒 amorphous TiO_2 上繼續上堆積小顆粒 amorphous TiO_2 ，這樣的最密堆積方式再進行 450°C 的燒結可以使得全部 TiO_2 晶相最後變成 anatase，成為最少的堆積缺陷且最適合電子傳輸的晶相。然而，原本以為泡完高濃度 TiCl_4 之後，中間經過 350°C 燒結處理，大顆粒 TiO_2 已經有初步 anatase 晶相，之後接著再泡低濃度 TiCl_4 經過第二次 450°C 的燒結可以有利晶相連續。但是發現在燒結 350°C 時可能會有一些 TiO_x 的雜晶相形成，這時再泡入低濃度的 TiCl_4 ，堆積上小顆粒 amorphous TiO_2 ，進行 450°C 的燒結，晶相的不連續的機會反而大大提高，阻礙了電子的傳輸，所以一次燒結的效率才會比二次燒結低。

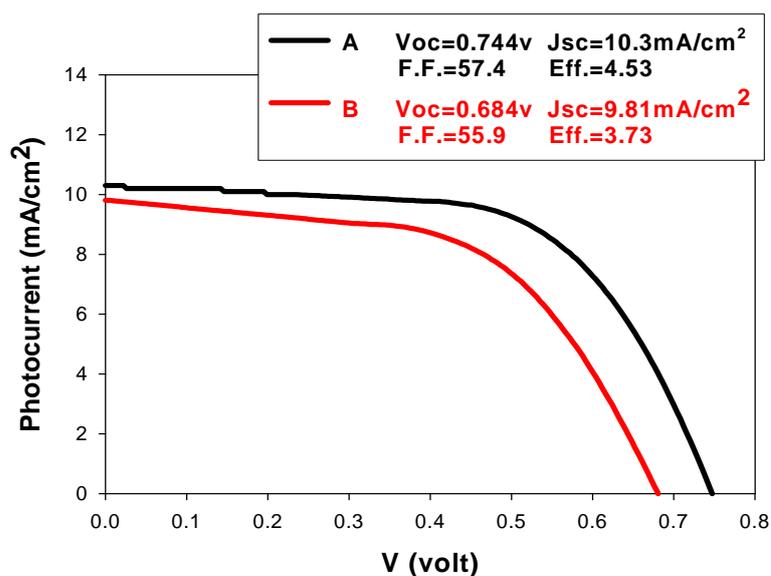


圖4-5-1. 一次燒結(A)與兩次燒結(B)的I-V曲線圖

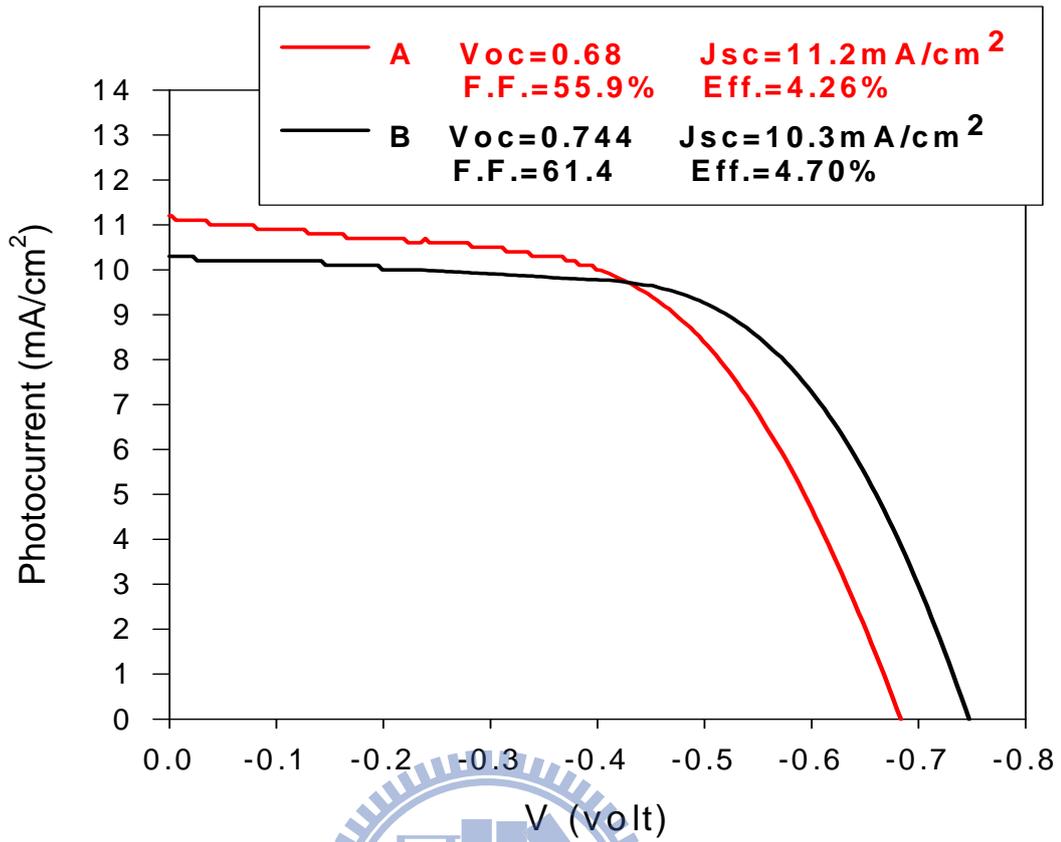


圖4-5-3. 燒結350°C(A)與450°C(B)的I-V曲線圖

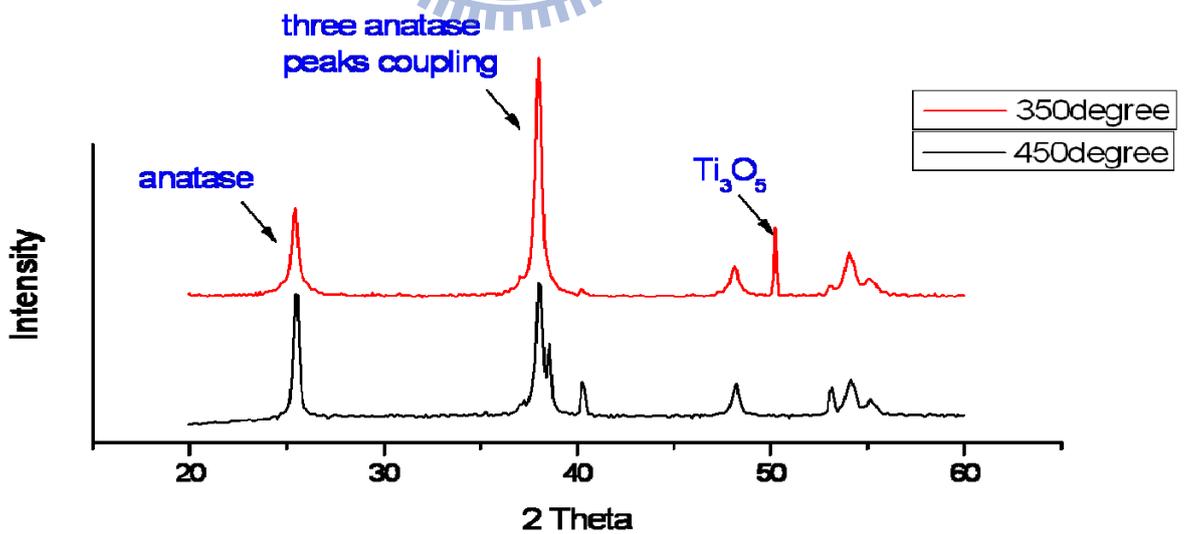


圖4-5-4. 燒結350°C與450°C的XRD圖

4-5-1-3. 浸泡一次 TiCl_4 V.S. 浸泡兩次 TiCl_4

從以上的燒結處理，作者認為只燒結一次 450°C 為最好條件。作者接下來測試泡一次 TiCl_4 直接 anneal 與泡兩次 TiCl_4 中間在空氣下乾燥再去 anneal 的差別。實驗條件有(i)、(ii)兩組為：

(i) 0.2M \rightarrow anneal 450°C
150mins

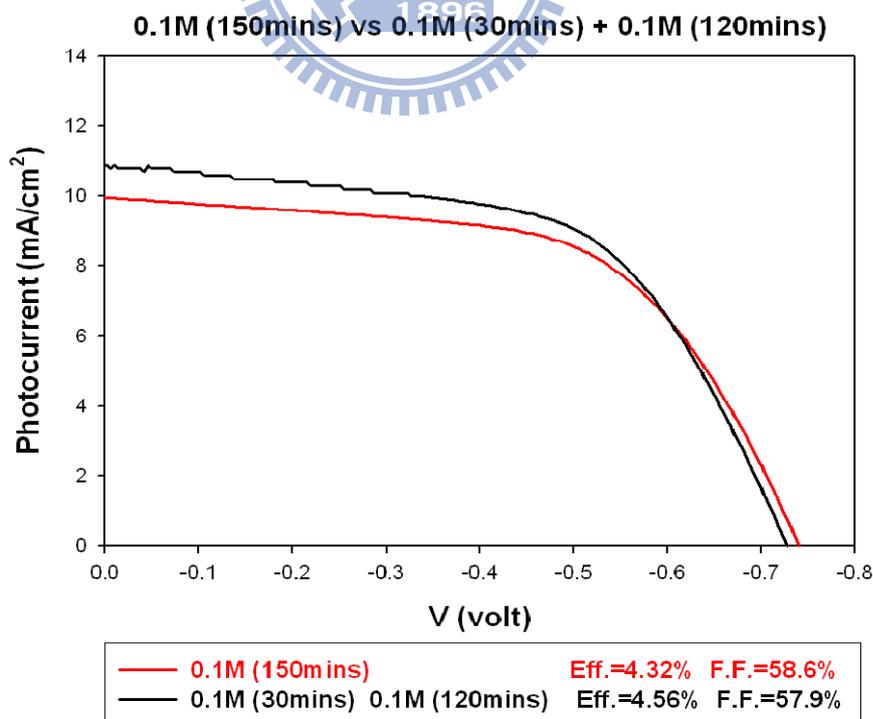
V.S.

0.2M \rightarrow dry in air \rightarrow 0.2M \rightarrow anneal 450°C
30mins 120mins

(ii) 0.1M \rightarrow anneal 450°C
150mins

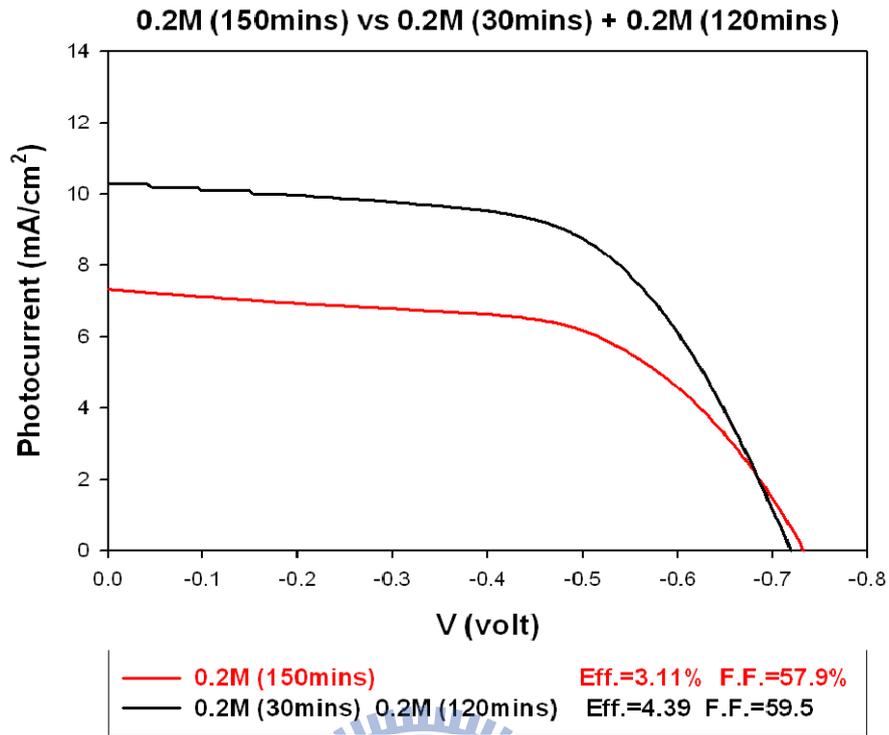
V.S.

0.1M \rightarrow dry in air \rightarrow 0.1M \rightarrow anneal 450°C
30mins 120mins



a.

圖4-5-5a. 0.1M (150mins) vs 0.1M (30mins) + 0.1M (120mins) I-V 曲線圖



b.

圖4-5-5b. 0.2M (150mins) vs 0.2M (30mins) + 0.2M (120mins) I-V曲線圖

從圖 4-5-5 來看，浸泡的總時間都是 150 分鐘，不論是用 0.1M vs 0.1M/0.1M 或者是 0.2M vs 0.2M/0.2M TiCl_4 ，浸泡兩次都比浸泡一次來的好。浸泡兩次會比較好的原因可能是 TiO_2 顆粒堆積的方式比較好，使得表面積變大，增加染料吸附量。而且中間會換過一次新的 TiCl_4 ，會增加堆積 TiO_2 顆粒的來源，然而只泡一次 TiCl_4 會造成堆積 TiO_2 顆粒的來源會逐漸減少，而且如果加大量 TiCl_4 的話，其餘還未吸附在奈米管的 TiO_2 顆粒在溶液中的 aggregation 會變得很嚴重，造成奈米管孔洞的阻塞(圖 4-5-6)，影響到效率。

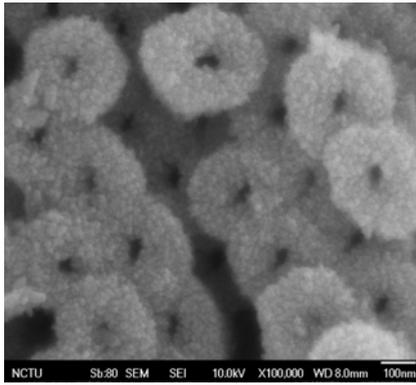


圖4-5-6. 孔洞阻塞的SEM圖

4-5-1-4. 浸泡不同濃度 TiCl_4 的比較

從以上的結果來看浸泡兩次的 TiCl_4 會是比较有好的結果，所以接下來

作者繼續做了不同濃度泡法的測試，實驗條件為：

- (i) **0.2M** → dry in air → **0.2M** → anneal 450°C
30mins 120mins
- (ii) **0.1M** → dry in air → **0.1M** → anneal 450°C
30mins 120mins
- (iii) **0.2M** → dry in air → **0.1M** → anneal 450°C
30mins 120mins

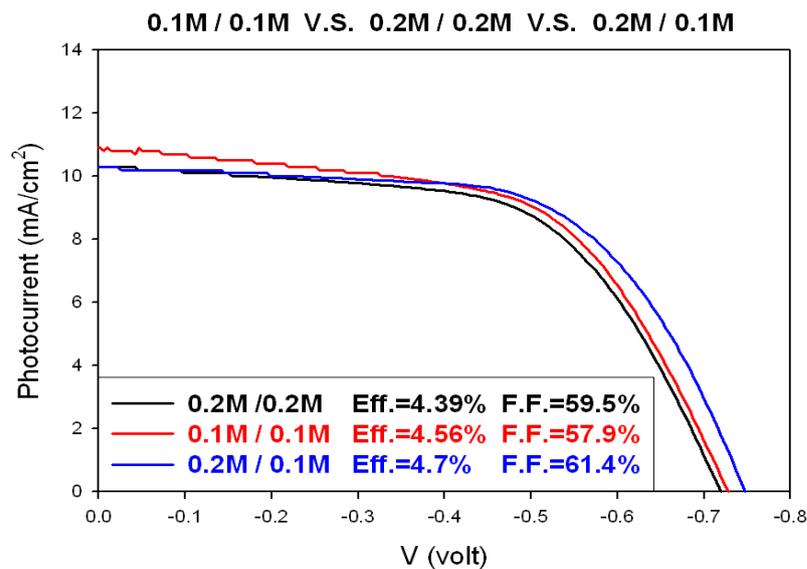


圖4-5-7. 浸泡兩次濃度變化0.1M/0.1M vs 0.2M/0.2M vs 0.2M/0.1M TiCl_4 I-V曲線圖

由圖 4-5-7 可以知道是先泡 0.2M，空氣乾燥之後接著再泡入 0.1M 這個條件可以達到最高效率，而且 fill factor 最高。先堆積大顆粒 TiO_2 再堆積小顆粒 TiO_2 顯然可以達到最密堆積，所以光電轉換效率最高。

4-5-1-5. 浸泡時間的比較

了解泡 TiCl_4 的最佳濃度為 0.2M/0.1M，作者接下來測試泡不同時間的差異性。時間變因條件為(30min,120min)、(75min,75min)、(120min, 30min)。

由圖 4-5-8 可以知道(30min,120min)比其他條件都來的高出許多。表示這樣長度的時間不會讓浸泡溶液 TiCl_4 aggregation 太嚴重，可以讓奈米管附著最多量的奈米顆粒，而且奈米顆粒的堆積方式是最好的。

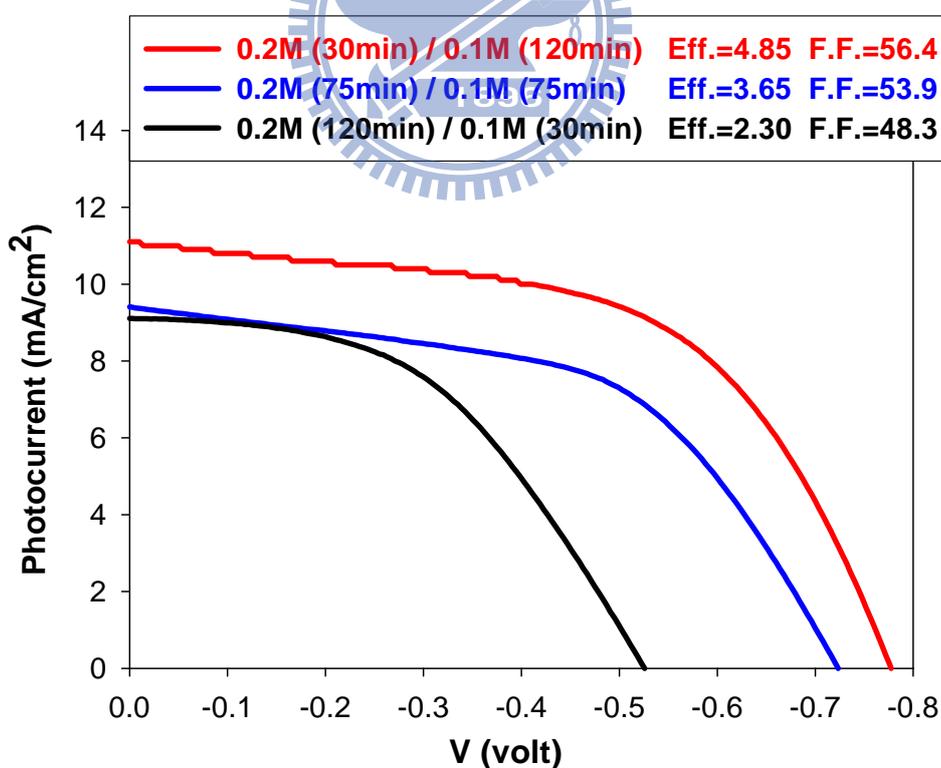


圖4-5-8. 0.2M/0.1M TiCl_4 浸泡不同時間I-V曲線圖

4-5-2. P-doped TiO₂ nanotubes 結果討論

4-5-2-1. 不同磷酸濃度對光電轉換效率的關係

作者配置不同磷酸濃度之電解液，分別為 0%、0.07%、0.14%、0.28%，成長時間為兩小時，製作出四組不同的 P-doped TiO₂ nanotubes(PTNT)，去測試光電轉換效率，從圖 4-5-10a 來看，短路電流有隨著磷酸濃度的增加而減少，恰好奈米管長度也是隨著磷酸的濃度增加而遞減(圖 4-2-2)，兩種趨勢是吻合的。0% H₃PO₄ 奈米管長度高達 24.52μm，是四組比較中長度最長的，因此吸附的染料最多，所以才有最高的短路電流。但是 0% H₃PO₄ 的 fill factor 很明顯的是四組中最低的，表示沒有磷的摻雜無法有效的降低電子-電洞的再結合能力，使得許多光能都浪費變成熱能，光電轉換效率無法提高；相反的在有磷的摻雜下，P⁵⁺可以在 TiO₂ 晶格造成 charge imbalance，讓電子-電洞再結合能力降低。因此有磷摻雜的 fill factor 都將近快 60%，比沒有摻雜磷的 fill factor 高，表示有磷摻雜的光電轉換能力較好。但是將磷酸的濃度提高到 0.14%以上，電解液的 pH 值已經影響到二氧化鈦奈米管的最適合成長條件，使得奈米管長度變短、大區域奈米管龜裂(圖 4-2-1,圖 4-2-2)，所以光電轉換效率又比 0%來的低。作者把一系列不同濃度磷酸與效率做圖，濃度在 0.07%有最高效率 5.54%(圖 4-5-10b.)。

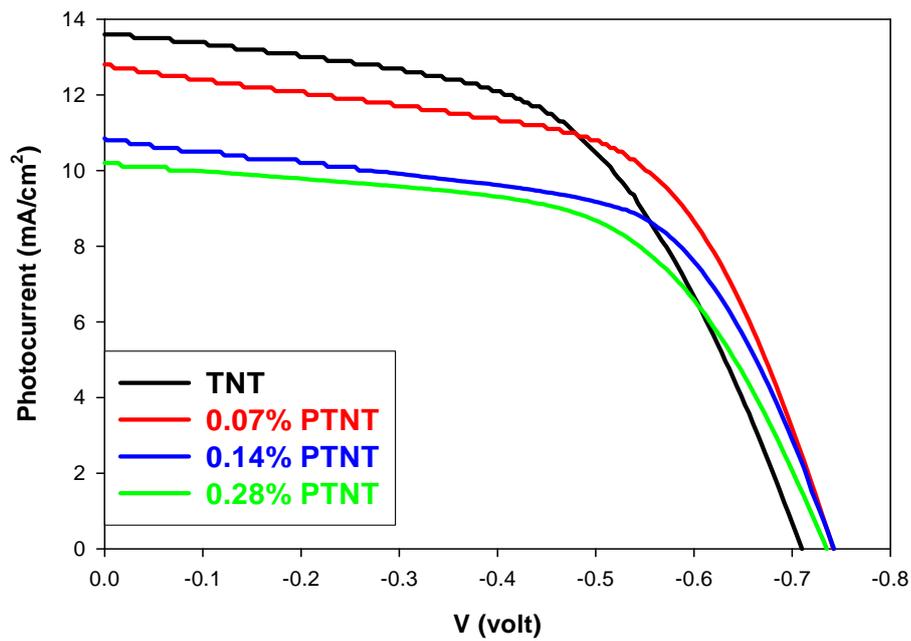


圖4-5-10a.不同磷酸濃度I-V曲線圖

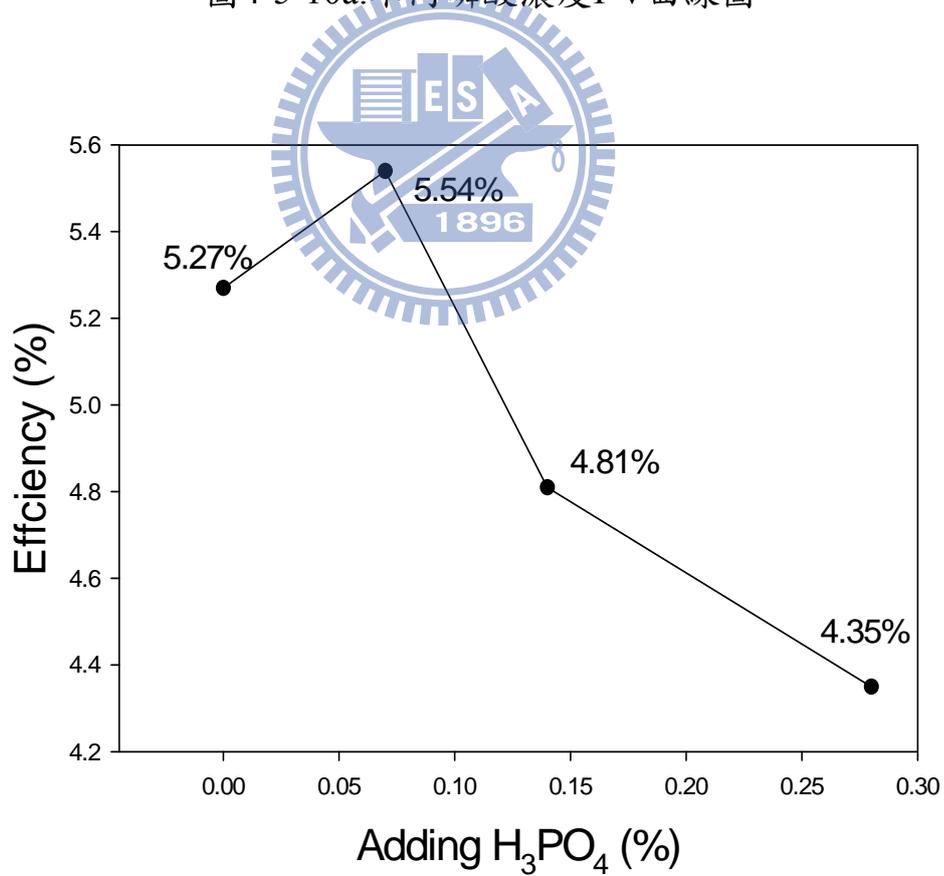


圖4-5-10b.不同磷酸濃度對效率關係圖

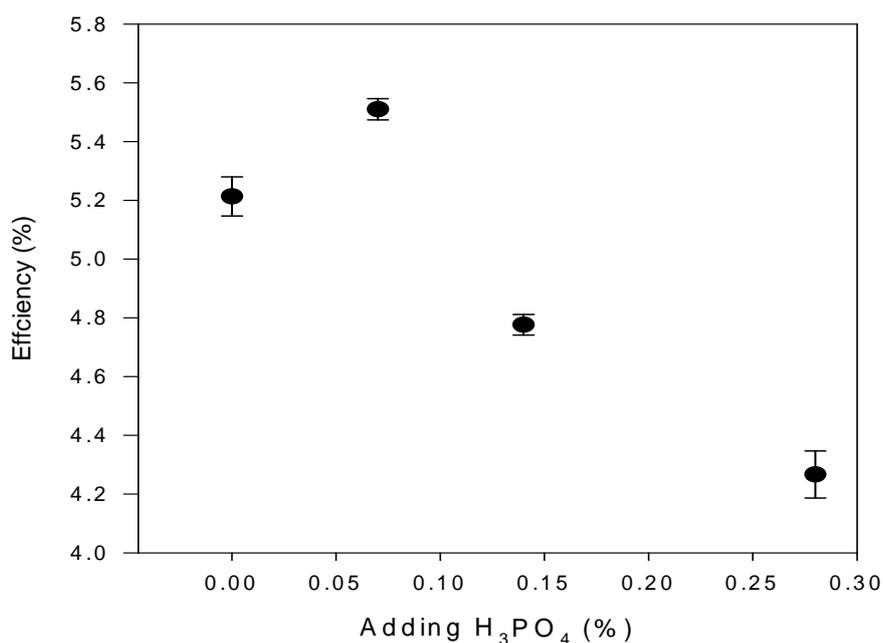


圖4-5-10c.不同磷酸濃度效率誤差圖

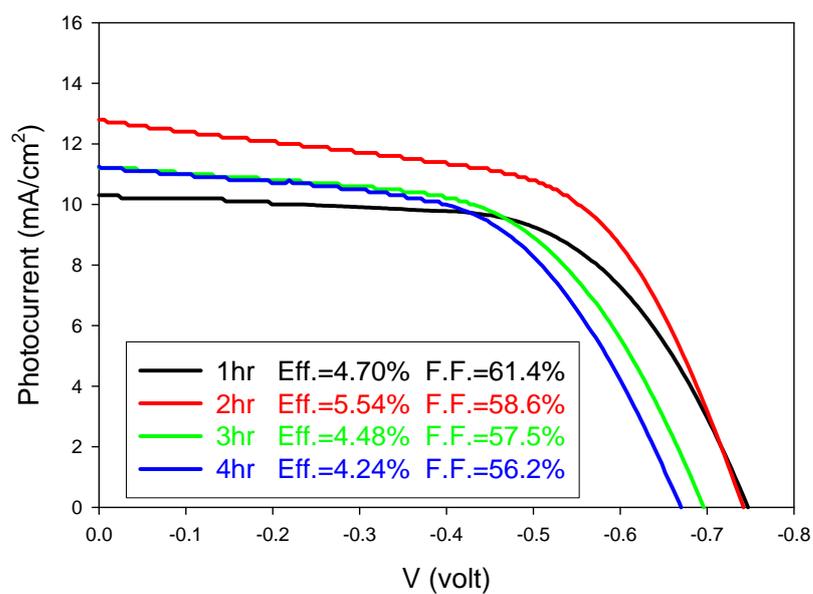
圖4-5-10c則是在量測效率時相對誤差的關係圖，從圖中得知量測誤差大約落在0.15%上下。

表 4-7. 不同磷酸濃度的電池參數值

Conc. H ₃ PO ₄	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	F.F.	Eff.(%)
0%	0.71	13.6	0.55	5.27
0.07%	0.74	12.8	0.59	5.54
0.14%	0.74	10.9	0.60	4.81
0.28%	0.73	10.2	0.59	4.35

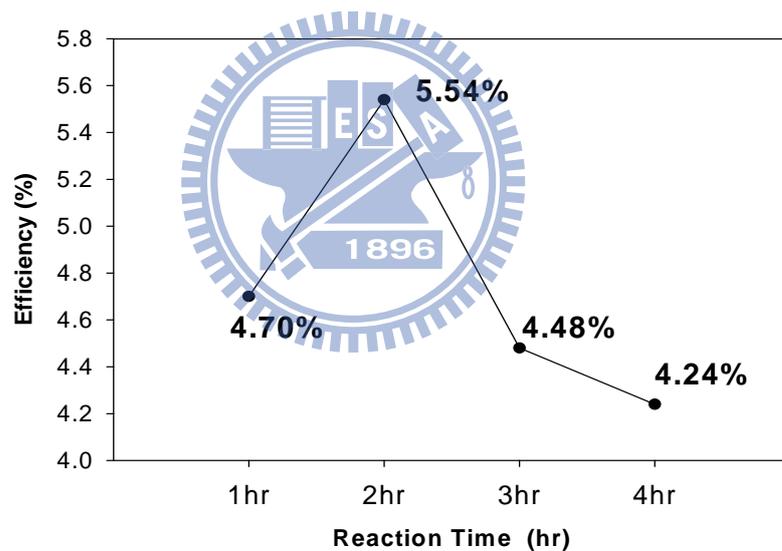
4-5-2-2. 不同反應時間對效率的關係圖

作者接下來想了解如果把陽極氧化反應時間加長是否可以再提高效率，所以接下來作者分別做了 1 hour、2 hours、3 hours、4 hours 的不同反應時間對效率的關係圖。如圖 4-5-11。



a.

圖4-5-11 a.不同反應時間I-V曲線關係圖



b.

圖4-5-11. b.不同反應時間對效率關係圖

表 4-8. 不同成長時間的電池參數

Time	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	F.F.	Eff.(%)
1 hr	0.744	10.3	0.61	4.70
2 hrs	0.744	12.8	0.59	5.54
3 hrs	0.696	11.2	0.58	4.48
4 hrs	0.668	11.3	0.56	4.24

從圖 4-5-11a.可以知道在 2 hours 有最高短路電流。理論上來說 3 hours 和 4 hours 理應有最長的奈米管，原因是可以吸附更多的染料分子，但是透過 SEM 剖面圖來看，3 hours 和 4 hours 反而沒有 2 hours 長。作者推測原因可能是因為在做後製地固定照光面積處理，需要用刀片刮除發生震動會使奈米管斷裂；另外放入酒精用超音波震盪處理會也會使得奈米管斷裂、或是產生 porous 的狀況會使得奈米管的洞口被塞住(如圖 4-5-12)減少了染料分子的吸附。一旦染料分子吸附減少，勢必會影響到光電轉換效率。不同時間對效率關係整理如圖 4-5-11b 與表 4-7。

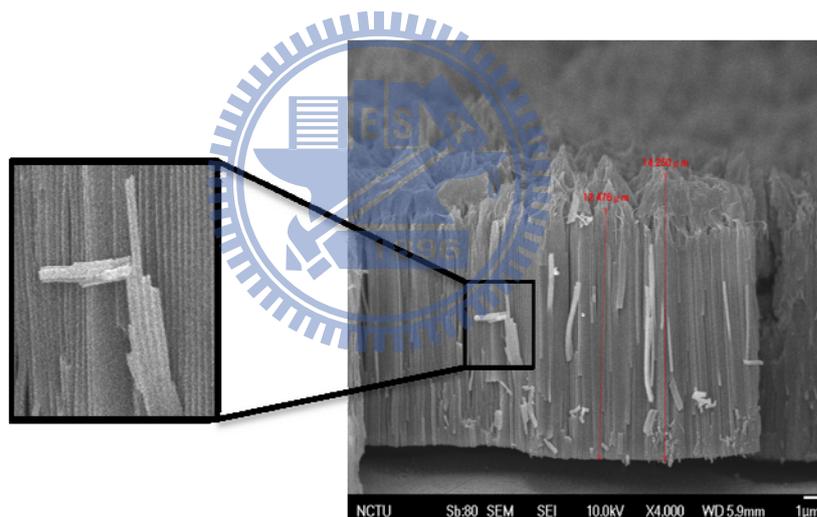


圖4-5-12. 管壁的斷裂與奈米管porous現象

4-5-3-3. 使用 CYC-B1 染料應用在 P-doped TiO₂ nanotubes

接下來作者想測試用不同的染料去測試 PTNT，會得到甚麼樣的結果。使用的染料是中央大學化學系吳春桂老師實驗室合成 CYC-B1^[59]。這支染料是把 N3 的其中一個雙螯基團(4,4'-Dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine ,dcbpy)

用 alkyl bithiophene groups 取代。CYC-B1 的優點在於比起其他以 Ru 的光敏染料吸收係數要來的高，所以會有較高的光電轉換效率。

從圖 4-5-13 看到使用 CYC-B1 的短路電流高出 N3 許多，達到 $13.8\text{mA}/\text{cm}^2$ ，但是開路電壓卻是非常的低只有 0.660V ，造成整體的光電轉換比 N3 來的低只有 5.05% 。其他的電池參數可參考表 4-8。

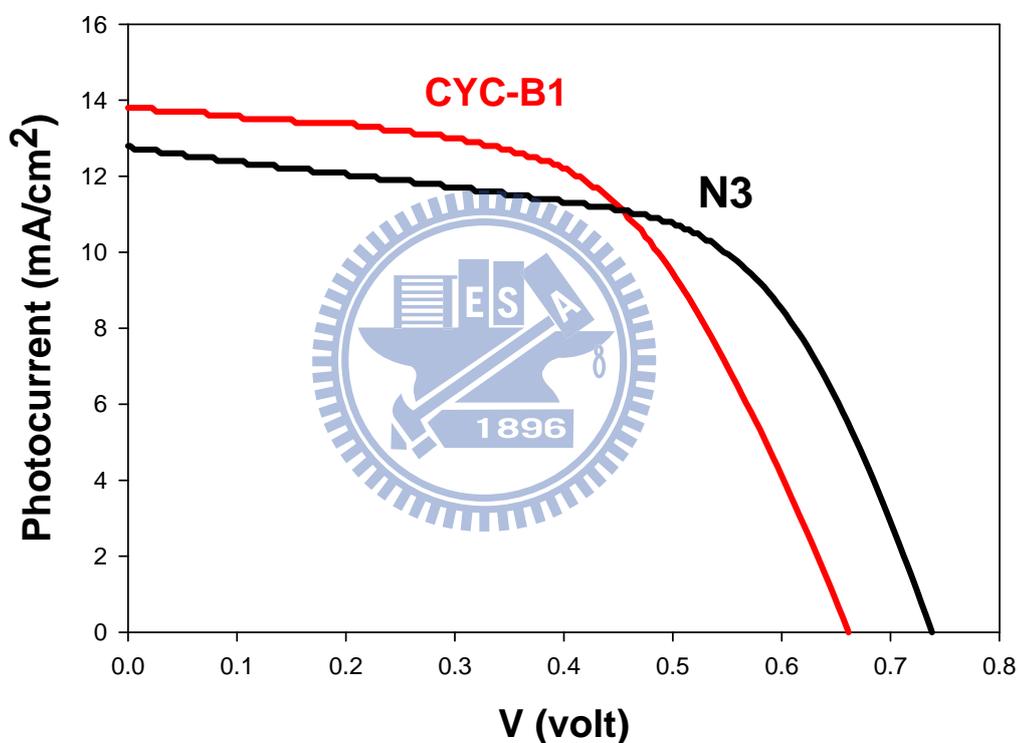


圖4-5-13. 在摻雜磷濃度為0.07%的N3與CYC-B1染料I-V曲線圖

表 4-9. CYC-B1 與 N3 利用 PTNT 製作 DSSC 的電池參數

	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	F.F.	Eff.(%)
CYC-B1	0.660	13.8	0.55	5.05
N3	0.744	12.8	0.59	5.54

4-6. 沉積 III-V 半導體氧化銦(InN)的結果探討

接下來作者使用 TiCl_4 處理過後的 PTNT，利用 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)去沉積一層 $\text{InN}^{[60]}$ ，In 的前驅物是 Trimethyl Indium(TMIn)；N 的前驅物是 ammonia gas，利用微波裂解 ammonia gas discharge 成電漿與 TMIn 反應形成 InN，反應溫度是 85°C ，反應時間為 10 分鐘，沉積完之後的 SEM 圖如圖 4-6-1，管壁上會出現有小小顆粒的 InN。

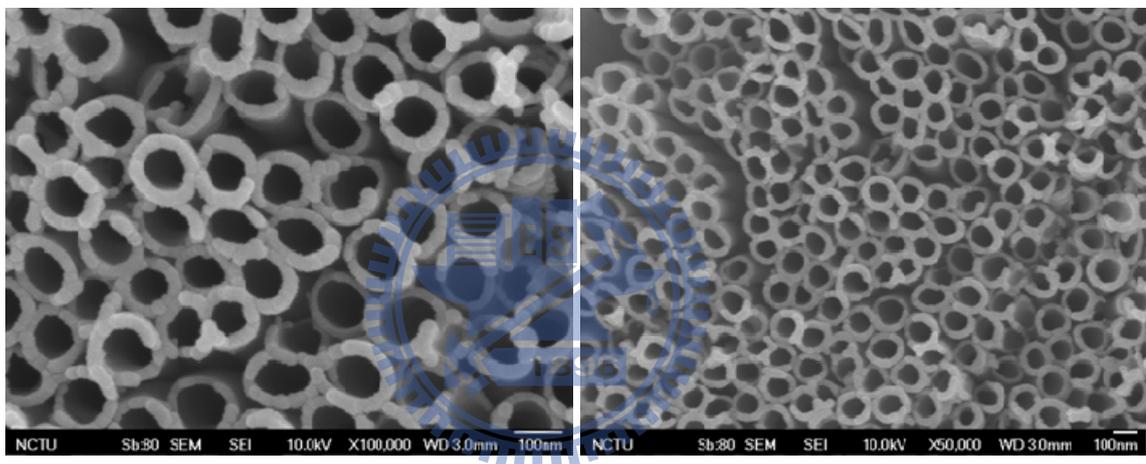


圖4-6-1. 沉積InN在PTNT上的SEM圖

沉積上 InN 之後再進行浸泡染料的動作，想了解光電轉換效率有無提升的效果。圖 4-6-2 的一個數據點代表一組實驗數據，在每一組實驗數據中都各有一個對照組與實驗組做比較。對照組都是 TiCl_4 處理過後 PTNT 加上泡 dye 24hours；實驗組則是 TiCl_4 處理過後 PTNT 再去沉積不同流量 InN，接著再泡 dye 24hours。

此外，從圖 4-6-2 來看，沉積上 InN 都會使光電效率有增加，尤其是當

TMIn 流量達到 8 sccm 時有約 11%最高的相對增加。各種不同流量的對照組與實驗組完整的比較如表 4-9。

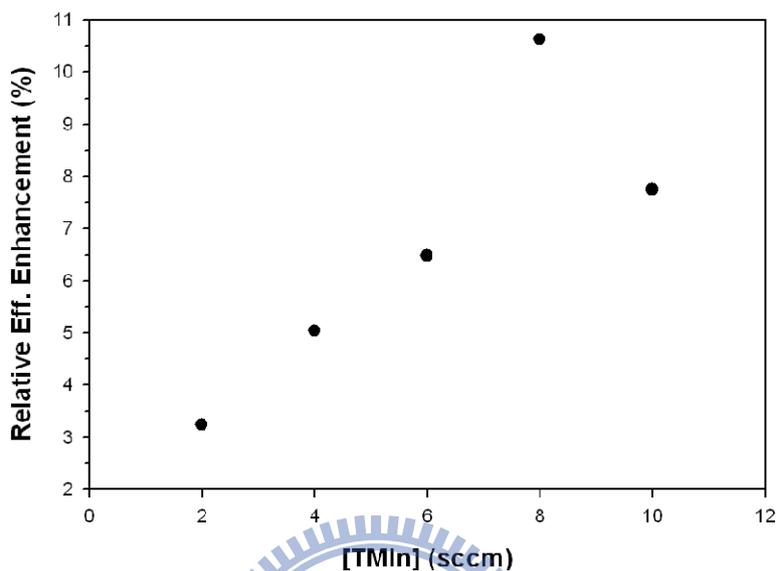


圖4-6-2. 不同流量trimethyl-Indium(TMIn)的相對效率增加率

表 4-10.不同流量的對照組與實驗組數據表

	Voc	Jsc(mA/cm ²)	F.F.	Eff.(%)	rel. enhancement(%)
PTNT	0.74	12.8	0.59	5.54	0
InN/PTNT					
2 sccm	0.71	13.5	0.60	5.73	3.43
4 sccm	0.71	13.4	0.61	5.83	5.23
6 sccm	0.72	13.3	0.61	5.91	6.68
8 sccm	0.70	14.8	0.59	6.14	10.83
10 sccm	0.71	14.4	0.59	5.98%	7.94%

從圖 4-6-2 與表 4-10 可以知道 TMIn 在 8sccm 時有最高的相對增加效率。

圖 4-6-3 是對照組與實驗組的 I-V 曲線關係圖。

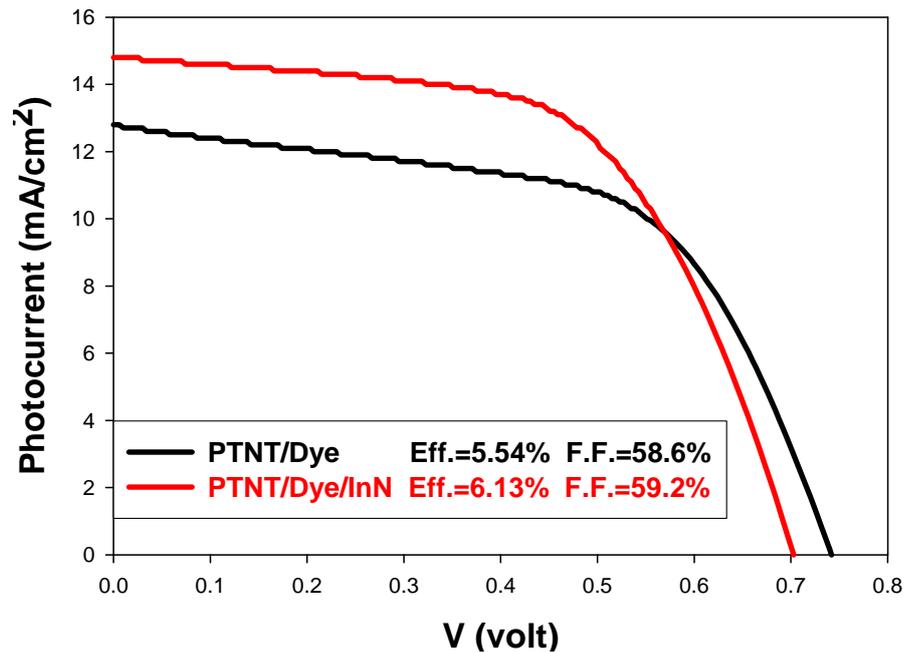


圖4-6-3. 沉積上InN與沒有沉積InN在P-doped TiO₂ nanotubes(PTNT)的I-V 曲線關係圖

從圖 4-6-2 可以知道有沉積上 InN 之後短路電流有明顯的增加，開路電壓有下降的現象產生。但是真正的電子轉移路徑不確定，有待未來可以得到正確的電子轉移光譜。

在圖 4-6-4 是不同實驗條件下測出來的 UV-Visible 吸收光譜圖。作者做出以下光譜的解析：

1. PTNT vs TNT 比較：PTNT 在波長大約 320nm~470nm 之間有明顯的小波峰，表示在 DSSC 與分解水(Page 52.圖 4-4-5)的電解液配方成長出的磷摻雜二氧化鈦奈米管，也有明顯的紅位移現象產生。
2. PTNT vs PTNT/InN 比較：沉積上 InN 之後，在短波長部分的吸收強度有明顯的增強，原因可能是 InN 的 CB 比 TiO₂ 的 CB 位置來的高^[61]，可以

增加吸收短波長的光。

3. PTNT/Dye vs PTNT/Dye/InN 比較：有了 Dye 的吸附，在可見光區的吸收非常明顯，但是在沉積上 InN 之後，吸收強度從 200nm~750nm 的範圍都有明顯的增強，證明有了 InN 之後的確可以有效的增加光吸收的能力，因此光電轉換效率才有 11% 的增加。

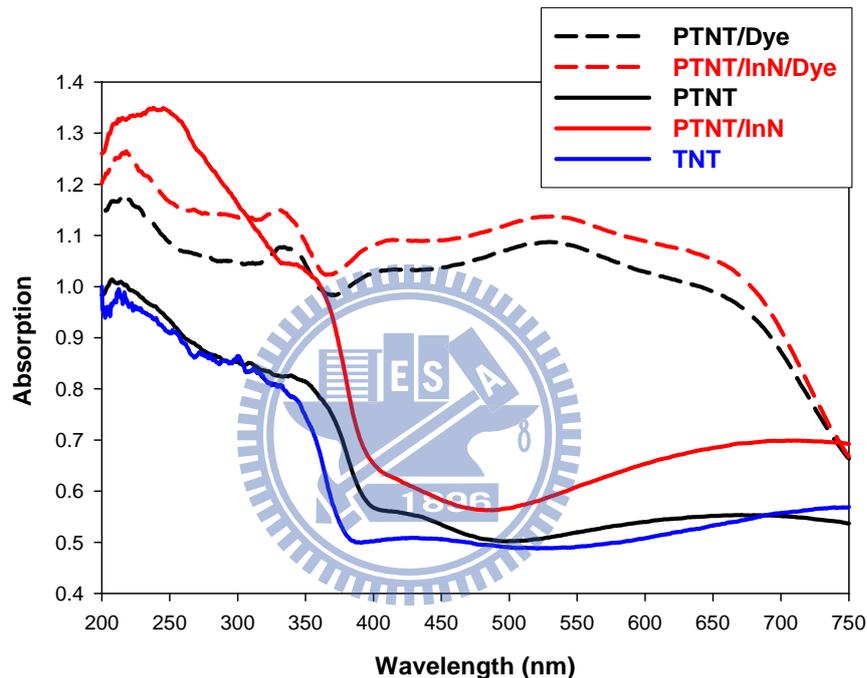


圖4-6-4. PTNT處理優化條件的UV-Visible反射式吸收光譜

有 InN 的幫助下可以使得光電轉換效率有 11% 的增加，可能是增加光電子注入(injection)TiO₂ 量進而增加光電流；或是可能降低光電子中和(neutralization)碘液的機會減少暗電流發生，各種電子轉移機制至今尚未了解透徹，未來可利用 Femtosecond Laser 去解析正確的電子轉移光譜。

第五章 結論

在這一系列的實驗中，作者利用陽極氧化法去成長磷摻雜的二氧化鈦奈米管，控制實驗的外加電壓及陽極處理時間便可調整我們所需要的物理特性，如奈米管半徑、管壁厚度、管子長度等。把磷摻雜二氧化鈦奈米管應用在分解水與染料敏化太陽能電池。

從 SEM 圖來看，當磷酸濃度在 0.14% 以上，奈米管會有龜裂與變短的現象。在 EPMA 圖，可以看到有顯著的 P 訊號，重量百分比達到 0.516%。在 XPS 與 XRD 圖來看，P 摻雜可以使得一部分的 TiO_2 晶格裡 P^{5+} 取代 Ti^{4+} ，這樣會造成 charge imbalance，可以降低電子-電洞再結合能力。而在 UV-Visible 吸收光譜中，可以看出磷的摻雜有明顯的紅位移現象。

在分解水實驗磷摻雜二氧化鈦奈米管在 UV 區的效率達到 18.8%，Visible 區則只有 0.05%，不如 Misra 在 J. Phys. Chem. C 2007^[54] 所發表的 8.5%。磷摻雜二氧化鈦奈米管在 Visible 區的低效率卻與 Murphy^[58] 的結果相似，此外本實驗室學長學姊也做過碳摻雜^[51] 與碳氮共摻雜^[50] 的二氧化鈦奈米管分解水效率實驗，實驗結果在 Visible 區之效率也都偏低。

染料敏化太陽能電池方面，摻雜 0.07% 磷酸的條件是最好成長 PTNT 的條件。此外也作者測試了燒結溫度、燒結次數、浸泡時間、濃度變化等條件，找到最好浸泡 TiCl_4 的最好條件，使得磷摻雜二氧化鈦奈米管的光電

轉換效率達到 5.54%；使用 CYC-B1 染料去測試 PTNT 光電轉換效率則是 5.05%。

作者也利用 PECVD 沉積了 III-V 半導體 InN 在磷摻雜二氧化鈦奈米管上，從 UV-Visible 光譜來看，在 400nm~470nm 有明顯的紅位移現象，330nm~380nm 有藍位移現象，而且有效的增加光吸收強度，讓光電轉換效率有 11%的相對增加率。最終沉積 InN 之後測到的光電轉換效率達到 6.14%，但是確切的電子轉移機制尚未了解透徹，有待未來電子轉移光譜的解析。

目前以二氧化鈦奈米顆粒做成的 DSSC，光電轉換效率已達到約 11.5%^[2]；以二氧化鈦奈米管做成的 DSSC，光電轉換效率則是達到 7.6%^[62]，而本實驗達到約 6.1%，所以未來還需要相當的努力去改善我們奈米管的製程、電池封裝的方式、以及最重要摻雜的方法，期許能達到更高光電轉換效率。

第六章 參考文獻

- [1] J. Larminie, A. Dicks, M. S. McDonald. **2003**.
- [2] C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Gra tzel, C. G. Wu *Nano letters*. **2009**, 9, 3262-3267.
- [3] S. Sakthivel, H. Kisch *Angewandte Chemie International Edition*. **2003**, 42, 4908-4911.
- [4] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann *Chemical Reviews*. **1995**, 95, 69-96.
- [5] T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura *Chemistry Letters*. **2003**, 32, 364-365.
- [6] M. Anpo *Catalysis surveys from Japan*. **1997**, 1, 169-179.
- [7] A. Fujishima *Nature*. **1972**, 238, 37-38.
- [8] M. Matsumura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2533.
- [9] B. O'Regan, M. Gratzel. **1991**.
- [10] A. Ghicov, P. Schmuki *Chemical Communications*. **2009**, 2009, 2791-2808.
- [11] Q. Shi, D. Yang, Z. Jiang, J. Li *Journal of Molecular Catalysis. B, Enzymatic*. **2006**, 43, 44-48.
- [12] 王政凱 國立交通大學. **2009**, 碩士論文.
- [13] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, S. Yoshikawa *Chemistry Letters*. **2000**, 29, 942-943.
- [14] S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, H. Haneda, S. Awatsu *J. Phys. Chem. B*. **2003**, 107, 6586-6589.
- [15] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes *Nano letters*. **2006**, 6, 215.
- [16] R. L. Kurtz, R. Stock-Bauer, T. E. Msdey, E. Roman, J. L. De Segovia *Surface Science*. **1989**, 218, 178-200.
- [17] S. Iijima *Nature*. **1991**, 354, 56-58.
- [18] H. Nakamura, Y. Matsui *Journal of the American Chemical Society*. **1995**, 117, 2651-2652.
- [19] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick, C. N. R. Rao *Journal of Materials Research*. **1997**, 12, 604-606.
- [20] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2544-2550.
- [21] S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura, H. Shirai, S. Shinkai *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1523-1525.
- [22] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6656-6665.
- [23] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes *Journal of Materials Research*. **2003**, 18, 2588-2593.
- [24] J. Bai, B. Zhou, L. Li, Y. Liu, Q. Zheng, J. Shao, X. Zhu, W. Cai, J. Liao, L. Zou *Journal of Materials Science*. **2008**, 43, 1880-1884.

- [25] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes *Journal of Materials Research*. **2005**, 20, 230-236.
- [26] Q. Cai, L. Yang, Y. Yu *Thin Solid Films*. **2006**, 515, 1802-1806.
- [27] H. Wang, C. C. Oey, A. B. Djuri i, M. H. Xie, Y. H. Leung, K. K. Y. Man, W. K. Chan, A. Pandey, J. M. Nunzi, P. C. Chui *Applied Physics Letters*. **2005**, 87, 023507.
- [28] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, A. J. Frank *Nano Lett.* **2007**, 7, 69-74.
- [29] K. S. Raja, M. Misra, K. Paramguru *Electrochimica Acta*. **2005**, 51, 154-165.
- [30] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **2007**, 11, 3-18.
- [31] J. Tao, J. Zhao, C. Tang, Y. Kang, Y. Li *New Journal of Chemistry*. **2008**, 32, 2164-2168.
- [32] J. Nowotny, C. C. Sorrell, T. Bak, L. R. Sheppard *Solar Energy*. **2005**, 78, 593-602.
- [33] S. K. Mohapatra, V. K. Mahajan, M. Misra *Nanotechnology*. **2007**, 18, 445705.
- [34] M. Gratzel *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. **1999**, 4, 314-321.
- [35] K. Kalyanasundaram, M. Gratzel *Coordination Chemistry Reviews*. **1998**, 177, 347-414.
- [36] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Gratzel *J. Phys. Chem. B*. **2003**, 107, 8981-8987.
- [37] S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, S. Yanagida *J. Phys. Chem. B*. **2002**, 106, 10004-10010.
- [38] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Gratzel *Nature*. **1998**, 395, 583-585.
- [39] B. O'Regan, D. T. Schwartz *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1501-1509.
- [40] B. O'Regan, D. T. Schwartz *Journal of Applied Physics*. **1996**, 80, 4749.
- [41] B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel *Advanced Materials*. **2000**, 12, 1263-1267.
- [42] M. Gratzel *Nature*. **2001**, 414, 338-344.
- [43] H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, S. Yanagida, J. Photochem, Photobio. A Chem. **2004**, 164, 145.
- [44] e. a. Dong-Won Kima *chem commun.* **2002**, 2972.
- [45] e. a. Ryoichi Komiya, J. P. Photobio. chem. **2004**, 164, 123-127.
- [46] M. Gratzel *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841-6851.
- [47] N. Papageorgiou *Coordination Chemistry Reviews*. **2004**, 248, 1421-1446.
- [48] S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, K. S. Raja *Journal of Catalysis*. **2007**, 246, 362-369.
- [49] **2005**.
- [50] 朱雅玲 國立交通大學. **2010**, 碩士論文.
- [51] 蕭世明 國立交通大學. **2010**, 碩士論文.
- [52] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes *Nano letters*. **2005**, 5, 191-196.

- [53] L. Lin, W. Lin, Y. Zhu, B. Zhao, Y. Xie *Chemistry Letters*. **2005**, 34, 284-285.
- [54] S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, K. S. Raja. **2007**.
- [55] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, J. A. Glasscock *International Journal of Hydrogen Energy*. **2006**, 31, 1999-2017.
- [56] J. R. Bolton *Sol Energy*. **1996**, 57, 37-50.
- [57] J. R. Bolton, S. J. Strickler, J. S. Connolly *Nature (ISSN 0028-0836)*. **1985**, 316.
- [58] A. B. Murphy *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **2008**, 92, 363-367.
- [59] C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, K. C. Ho *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5822-5825.
- [60] 呂志偉 清華大學. **2007**, 博士論文.
- [61] G. Hodes *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 112, 17778.
- [62] L. L. Li, C. Y. Tsai, H. P. Wu, C. C. Chen, E. W. G. Diau *J. Mater. Chem.*, 20, 2753-2819.

