

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

利用瞬態光電流與光電壓衰減技術
研究染料敏化太陽能電池之電荷轉移動力學

I .不同 TiO₂ 奈米管成長方法(cv, cc and cv/cc Hybrid)

II .不同紫質染料(YD11, YD12 and YD13)

Investigations of Charge-Transport Kinetics in Dye-Sensitized Solar Cells

Using Transient Photocurrent and Photovoltage Decay Techniques

I .Different Anodization Methods

II . Different Porphyrin Sensitizers

研究生：曾珮琪

指導教授：刁維光 教授

中華民國九十九年六月

利用瞬態光電流與光電壓衰減技術

研究染料敏化太陽能電池之電荷轉移動力學

I .不同 TiO₂ 奈米管成長方法(cv, cc and cv/cc Hybrid)

II .不同紫質染料(YD11, YD12 and YD13)

Investigations of Charge-Transport Kinetics in Dye-Sensitized Solar Cells

Using Transient Photocurrent and Photovoltage Decay Techniques

I .Different Anodization Methods(cv, cc and cv/cc hybrid)

II . Different Porphyrin Sensitizers(YD11, YD12 and YD13)

研究生：曾珮琪

Student : Pei-Chi Zeng

指導教授：刁維光博士

Advisor : Dr. Wei-Guang Diao



Submitted to Institute of Molecular Science

College of Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Molecular Science

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

利用瞬態光電流與光電壓衰減技術
研究染料敏化太陽能電池之電荷轉移動力學

I.不同 TiO₂ 奈米管成長方法(cv, cc and cv/cc hybrid)

II.不同紫質染料(YD11, YD12 and YD13)

研究生：曾珮琪

指導教授：刁維光博士

國立交通大學分子科學研究所碩士班

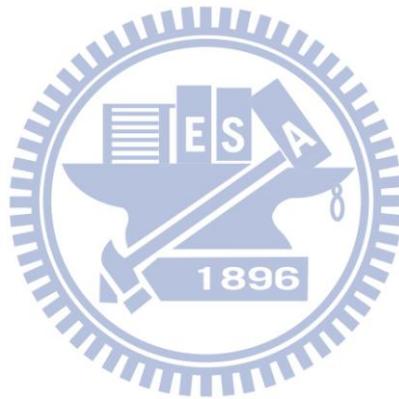
中文摘要

本論文是藉由瞬態光電流/光電壓衰減技術，研究不同陽極處理方法製備之一維二氧化鈦奈米管(TiO₂ nanotube, TNT)光陽極微結構以及 YD11-YD13 系列紫質染料分子結構對於染料敏化太陽能電池(DSSC)元件之電子傳遞及電荷重組過程所造成的影響。

在第一部分，我們採用傳統定電壓、定電流以及本實驗室開發的定電壓-定電流混合陽極處理方法，製備出不同微結構的一維二氧化鈦奈米管，分別標示為 cv-TNT、cc-TNT 及 Hybrid-TNT，將其作為 DSSC 中的光陽極材料。在其吸附 N719 光敏染料後，封裝成背照式的 NT-DSSC 元件。藉由瞬態光電流/光電壓衰減技術的量測分析，我們可以得知電子擴散係數(D_n)之趨勢為：Hybrid-TNT \geq cv-TNT $>$ cc-TNT；而電子生命期(τ_R)之趨勢為：cc-TNT $>$ cv-TNT $>$ Hybrid-TNT。與傳統定電壓陽極處理法相比，本實驗室開發的定電壓-定電流陽極處理法不僅可以縮短陽極處理的成長時間，且 Hybrid-TNT 與 cv-TNT 的電子傳遞速率相近，表示兩者的內部缺陷結構密度及 trap states 分佈情形相近，使得兩者的 J_{SC} 也很相近；反之，cc-TNT 的缺陷結構較多及 trap states 分佈較寬廣，造成其電子傳遞速率降低，但電荷重組速率受限於電子傳遞速率，因此 cc-TNT 的電荷重組速率最慢，且由於 cc-TNT 之導帶 band edge 最高，故其元件之 V_{OC} 最高，但三者差

異不大。而較快的電子傳遞速率，使得 J_{SC} 呈現 Hybrid-TNT \geq cv-TNT $>$ cc-TNT 之趨勢，因而導致整體元件效能呈現相同的趨勢。

在第二部分，我們採用 Hybrid-TNT 作為光陽極，搭配 YD11-YD13 紫質染料封裝成 Porphyrin-based NT-DSSC 元件，藉由瞬態光電流/光電壓衰減技術的量測分析，得知電子擴散係數(D_n)之趨勢為：YD12 \geq YD11 $>$ YD13；而電子生命期(τ_R)之趨勢為：YD12 $>$ YD11 $>$ YD13，顯示 YD13 的電荷收集效率最差。經由估算可知，YD13 的電子注入效率最低，推測是由於 YD13 染料分子間容易因自身的 π - π 作用力而堆疊聚集，發生能量轉移，導致其電子注入效率大幅降低，其不僅使 J_{SC} 降低，也會使 TiO₂ 導帶的 band edge 降低；此外，YD13 的電荷重組速率最快，使 TNT 內電子密度降低，TiO₂ 費米能階因而往正電位移動，因此 YD13 的 V_{OC} 最低，整體元件效率最差。



Investigations of Charge-Transport Kinetics in Dye-Sensitized Solar Cells

Using Transient Photocurrent and Photovoltage Decay Techniques

I .Different Anodization Methods(cv, cc and cv/cc hybrid)

II . Different Porphyrin Sensitizers(YD11, YD12 and YD13)

Student : Pei-Chi Zeng

Advisor : Dr. Wei-Guang Diao

Institute of Molecular Science

National Chiao Tung University

Abstract

In this work we studied electron transport and charge recombination kinetics of one-dimensional TiO_2 nanotubes (TNT) photoanodes and YD11-YD13 porphyrin sensitizers in dye-sensitized solar cells using transient photocurrent and photovoltage decay techniques.

In first part, 1D TNT arrays were fabricated by conventional potentiostatic anodic method (cv-TNT), galvanostatic anodic method (cc-TNT) and a novel hybrid anodic method (Hybrid-TNT) developed in the laboratory. We fabricated back-illuminated NT-DSSC after the TNT films adsorbed with N719 sensitizer. By means of the transient photocurrent and photovoltage decay techniques, we found that the electron diffusion coefficients show the order of Hybrid-TNT \geq cv-TNT > cc-TNT and the electron lifetimes show the order of cc-TNT > cv-TNT > Hybrid-TNT. Compared to the conventional potentiostatic anodic method, the hybrid anodic method has the advantage to produce TNT with high charge collection efficiency in a short anodization period. In addition, the electron diffusion coefficient of Hybrid-TNT is comparable to that of cv-TNT, implying that the state density and the potential distribution of the trap states are similar for both TNT. Therefore, the resulting J_{SC} values are similar too. In contrast, the electron diffusion coefficient of cc-TNT is

slower than the other two TNT due to the existence of more defect states for cc-TNT. Furthermore, charge recombination of cc-TNT is the slowest due to its lower electron transport rate. The high V_{OC} of cc-TNT is attributed to the upward shift of the conduction band edge and slower charge recombination, but the discrepancy is small. However, the faster electron transport leads to the variation of J_{SC} showing the order of Hybrid-TNT \geq cv-TNT $>$ cc-TNT, eventually resulting in the overall cell performance to have the same order.

In second part, we fabricated back-illuminated porphyrin-based NT-DSSC after the TNT films adsorbed with YD11-YD13 sensitizers. Investigating using the transient photocurrent and photovoltage decay techniques, we found the electron diffusion coefficients show the order of YD12 \geq YD11 $>$ YD13 and electron lifetimes show the order of YD12 $>$ YD11 $>$ YD13. Charge collection efficiency of YD13 is the lowest. Under estimations, we found electron injection efficiency of YD13 is the lowest due to dye aggregation resulting in energy transfer. The downward electron injection efficiency of YD13 would lower J_{SC} and induce downward shift of TiO₂ conduction band edge. In addition, the low V_{OC} of YD13 is attributed to the faster charge recombination and the downward shift of the TiO₂ conduction band edge. This would reduce efficiency of YD13 dramatically.

謝 誌

耶!雖然碩班生涯充滿許多心酸與困境，終究還是完成這本論文了。由於許多人的支持鼓勵下，我才能順利完成這本論文。首先要感謝我的指導教授刁維光老師讓我進入這間實驗室，謝謝您在課業上給予我的教導，使我學習到很多學業上以及人生的道理。

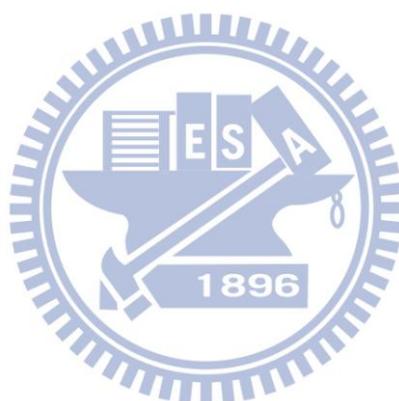
實驗室的歡樂氣氛，一直是我碩班作研究的最大動力。有很多要感謝的人，首先我要謝謝阿龐跟啟銘學長，謝謝您們帶領我進入這間實驗室，跟妳們一起熬夜實驗的日子真的很愉快，感謝你們原諒當初我的不懂事，常想著如果時間能夠重來就好了!接著，我要感謝我們的大家長媽咪在學術上給予我的指導，謝謝妳即使很忙碌，還是願意給予我們實驗上的建議，要當我們大家一輩子的媽咪唷!謝謝駱老大、佳蓉、巧克力、小四四、廖俊等光譜組的夥伴，不僅給予我實驗上的建議，也讓我當你們固定的球友班底；還有肉粽三人組的大肚奕跟笨蛋順，雖然我曾經有想要離開的念頭，謝謝妳們陪在我身邊，一起實驗一起玩樂，很開心認識妳們兩個麻吉，雖然妳們一個大肚子、一個是笨蛋，讓我這個十分正常人也同化了，但是我們還是要當一輩子的肉粽喔^^!感謝 NT 組的學弟大偉、大乖的陪伴，感謝你們聽我訴苦，希望以後還有機會一起出遊，也預祝你們順利畢業唷!NP 組的學沛學長，謝謝你常帶我們三人組和曉眉去吃臭豆腐；一路搞笑到底自以為是帥哥的豆哥、小哈哈和海綿哥，你們也是笑點 10 分拉!還有西平塞乎、大寶弟弟、娘泰及二寶師傅笨蛋四人組，謝謝你們常常容忍我當游擊人，侵略你們的食物，也謝謝普烏給予我實驗上的指教以及滿滿的食物，以後就沒游擊人了，你們大可安心嚕!!哈哈~還有已經離開實驗室的四人幫昔日戰友鄭元暢和阿喬，謝謝你們曾經給予我的指導，來這間實驗室最大的收穫就是可以帶著這兩年滿滿的快樂回憶離開這裡，雖然要各奔前程了，願大家之後萬事順心、實驗順利、身體勇健喔!!

最後，我要感謝我的爸媽、老哥和過世的爺爺，感謝你們一路陪伴我、栽培我、支持我，沒有你們，就沒有現在的我。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
謝誌	V
目錄	VI
表目錄	IX
圖目錄	XI
第一章 文獻回顧及研究目的	1
1.1 染料敏化太陽能電池之簡介	1
1.1.1 染料敏化太陽能電池的發展回顧	1
1.1.2 染料敏化太陽能電池之工作原理及組成架構	2
1.1.3 影響 DSSC 光電轉化效率的因素及其最佳化條件	10
1.1.4 電子傳遞動力學研究在 DSSC 上的探討	13
1.2 一維二氧化鈦奈米管陣列作為 DSSC 工作電極的應用	38
1.2.1 定電壓陽極處理成長方法及其成長機制的探討	39
1.2.2 定電流陽極處理成長方法	47
1.2.3 定電壓-定電流混合陽極處理成長方法(Hybrid)	50
1.3 紫質衍生物在 DSSC 上的應用	53
1.3.1 紫質簡介及其四軌域混成理論	53
1.3.2 紫質分子的聚集(aggregation)效應	57
1.3.3 以紫質作為 DSSC 上的光敏染料之應用	59
1.4 本論文研究目的	59
第二章 實驗方法與鑑定分析	61
2.1 實驗儀器與藥品	61

2.2	不同陽極處理方法製備的二氧化鈦奈米管的電子傳遞動力學研究	63
2.2.1	鈦片前處理	63
2.2.2	以不同陽極處理方法製備二氧化鈦奈米管陣列	65
2.2.3	二氧化鈦奈米管之後處理	68
2.2.4	NT-DSSC 之組成元件及封裝方式	69
2.2.5	NT-DSSC 光陽極染料吸附量之測試	73
2.3	YD 紫質染料在 NT-DSSC 上的電子傳遞動力學研究	74
2.3.1	Porphyrin-based NT-DSSC 之組成元件及封裝方式	74
2.3.2	Porphyrin-based NT-DSSC 染料吸附量之測試	75
2.4	鑑定分析	75
2.4.1	螢光光譜簡介	76
2.4.2	IV 及 IPCE 的量測	77
2.4.3	瞬態光電流/光電壓衰減技術之量測方法	79
2.4.4	瞬態光電流/光電壓衰減技術之數據分析	83
第三章	結果與討論	88
3.1	不同陽極處理方法製備的二氧化鈦奈米管的電子傳遞動力學研究	88
3.1.1	陽極處理法對二氧化鈦奈米管微結構影響之探討	88
3.1.2	光電轉換效率與染料吸附量之比較	94
3.1.3	瞬態光電流/光電壓衰減技術量測分析	96
3.2	YD 紫質染料在 NT-DSSC 上的電子傳遞動力學研究	125
3.2.1	由穩態光譜探討 YD11-YD13 的聚集效應	125
3.2.2	染料吸附速率及吸附量之測試	133
3.2.3	光電轉換效率與染料吸附量之比較	134
3.2.4	瞬態光電流/光電壓衰減技術量測分析	136
第四章	結論	158
第五章	參考文獻	161



表目錄

表 1.1	採用定電壓陽極處理法製備二氧化鈦奈米管(TNT)陣列的相關文獻。.....	40
表 1.2	採用定電流陽極處理法製備二氧化鈦奈米管(TNT)陣列的相關文獻。.....	48
表 2.1	實驗藥品。.....	61
表 2.2	NT-DSSC 光電轉換效率量測之電解液(F')配方。.....	71
表 2.3	Porphyrin-based NT-DSSC 光電轉換效率量測之電解液(#7)配方。.....	75
表 3.1	不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下、元件作用面積 0.16 cm^2 之光電流特性參數及 N719 染料吸附量之比較。.....	95
表 3.2	在未加 probe light 進行微擾前，不同陽極處理方法製備之 NT-DSSC 元件 (元件作用面積為 0.16 cm^2)於不同 bias light 強度下的光電特性參數： V_{OC} 、 I_{SC} 及 bias 強度。.....	97
表 3.3	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，擬合瞬態光電流衰減圖譜所得到的電子擴散係數(D_n)。.....	101
表 3.4	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，擬合瞬態光電壓衰減圖譜所得到的電子生命期(τ_R)。.....	105
表 3.5	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件，其 τ_C v.s J_{sc} 曲線可藉由 power-law 公式： $\tau_C = A(J_{sc})^n$ 進行擬合，再進一步推導出 α 及 m_C 值。.....	115
表 3.6	圖 3.21 使用電化學方法將 Li^+ 嵌入 TiO_2 薄膜的實驗參數，左圖為 TiO_2 奈米粒電極浸入 $0.5 \text{ M LiClO}_4/\text{acetonitrile}$ 溶液中，以 6 mV/s 的掃描速率的循環伏安法進行 Li^+ 嵌入 TiO_2 薄膜的反應。.....	118
表 3.7	高 bias light 強度下，不同陽極處理方法製備的 TNT-DSSC 元件之 $IPCE$ 、 LHE 、 η_{cc} 及 Φ_{inj} 。.....	124

表 3.8	低 bias light 強度下，不同陽極處理方法製備的 TNT-DSSC 元件之 $IPCE$ 、 LHE 、 η_{cc} 及 Φ_{inj} 。	124
表 3.9	量測 YD11-YD13 溶液的吸收及螢光光譜，其 Q(0,0) 譜帶之吸收波長與放射波長的差值即為 Stokes shift。	128
表 3.10	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下、元件作用面積 0.16 cm^2 之光電流特性參數及染料吸附量之比較。	135
表 3.11	在未加 probe light 進行微擾前，Porphyrin-based NT-DSSC 元件(元件作用面積為 0.16 cm^2)於不同 bias light 強度下的光電特性參數： V_{OC} 、 I_{SC} 及 bias 強度。	137
表 3.12	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，擬合瞬態光電流衰減圖譜所得到的電子擴散係數(D_n)。	141
表 3.13	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，擬合瞬態光電壓衰減圖譜所得到的電子生命期(τ_R)。	145
表 3.14	Porphyrin-based NT-DSSC 元件，其 τ_C v.s J_{SC} 曲線可藉由 power-law 公式： $\tau_C = A(J_{SC})^n$ 進行擬合，再進一步推導出 α 及 m_C 值。	153
表 3.15	高 bias light 強度下，YD11-YD13/NT-DSSC 元件之 $IPCE$ 、 LHE 、 η_{cc} 及 Φ_{inj} 。	157
表 3.16	低 bias light 強度下，YD11-YD13/NT-DSSC 元件之 $IPCE$ 、 LHE 、 η_{cc} 及 Φ_{inj} 。	157

圖目錄

圖 1.1	染料敏化太陽能電池工作原理之示意圖。.....	2
圖 1.2	三維 NP-DSSC 之電子傳遞途徑示意圖。.....	5
圖 1.3	常見的一維 TiO ₂ 奈米結構：(a) nanotubes (b) nanorods (c) nanowires。....	6
圖 1.4	光敏染料設計必須使吸收波長必須延伸至紅外光波段，以匹配太陽光譜。.....	7
圖 1.5	DSSC 元件的電子傳遞途徑。其中 D 為染料的 donor，A 為染料的 acceptor。.....	7
圖 1.6	以 Ru 金屬為中心的錯合物染料結構，TBA = tert-butylammonium。.....	7
圖 1.7	應用於 DSSC 之有機染料結構：(a) indoline ($\eta\%=9\%$) (b) porphyrin ($\eta\%=7.1\%$) (c) coumarin ($\eta\%=6.5\%$)。.....	8
圖 1.8	各種製作對電極觸媒層材料的效率比較。.....	9
圖 1.9	DSSC 之工作機制與損耗機制。.....	13
圖 1.10	不同照光強度下，NP-DSSC 元件的 (a) 瞬態光電流衰減圖譜 (b) 收集電荷 v.s 照光強度趨勢圖。.....	16
圖 1.11	以不同照光方向照射不同厚度 TiO ₂ 奈米薄膜之 NP-DSSC 元件 (a) 從陰極那端(EE side)照光得到的瞬態光電流衰減圖譜 (b) 從 TiO ₂ 收集電極那端(SE side)照光得到的瞬態光電流衰減圖譜。.....	17
圖 1.12	不同厚度 TiO ₂ 奈米薄膜之 NP-DSSC 元件的瞬態光電流衰減圖譜。.....	18
圖 1.13	不同孔隙率之 TiO ₂ 奈米薄膜對於 NP-DSSC 元件之電子擴散係數的影響。.....	19
圖 1.14	不同尺寸的 TiO ₂ 奈米粒子對於電子擴散係數及電子生命期的影響。.....	20
圖 1.15	不同 TiO ₂ 材料結構：NP、NR、NT，對於 DSSC 元件電子傳遞速率的影響。.....	23

圖 1.16	(a) 電解液中陽離子吸附於 TiO_2 表面，對於電子生命期的影響。(b) TiO_2 與電解液形成的電雙層距離，會影響 TiO_2 導帶的 band edge 位置。.....	25
圖 1.17	含 Li^+ 、 TBA^+ 之電解液中加入 TBP，對於 DSSC 元件電荷重組過程的影響。.....	26
圖 1.18	(a) K19 及 TG6 染料分子結構 (b) K19 及 TG6 的吸收光譜 (c) K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 $\log(n)$ v.s V_{OC} 的曲線圖 (d) K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 τ_R v.s V_{OC} 及 τ_R v.s n 的曲線圖 (e) K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 V_{OC} v.s $\log(I_0)$ 的曲線圖。.....	27
圖 1.19	(a) 在固定光注入電荷密度下， TiO_2 band edge movement 對於元件 V_{OC} 的影響；(b) TBP 及 NH_3 對 TiO_2 表面進行修飾，對元件 V_{OC} 造成的影響。.....	31
圖 1.20	TiO_2 導帶 band edge movement 及改變電荷重組速率，對 V_{OC} 產生的綜合效應。.....	33
圖 1.21	描述 TCO/ TiO_2 界面因為施加電壓 $dV = -d\bar{\mu}_n/q$ ，對於 TiO_2 奈米薄膜電極內導帶上的自由電子密度(dn_C)及 band gap states 內定域化的電子密度(dn_L)造成的影響。.....	35
圖 1.22	描述照光狀態下，DSSC 受到微弱瞬態或周期性擾動發生反應的等效電路示意圖。.....	38
圖 1.23	TNT 陽極處理方法及背照式 NT-DSSC 元件的結構示意圖。.....	41
圖 1.24	以加入 2 vol% H_2O 的 0.3 wt% NH_4F /EG 電解液，進行 17 h 陽極處理反應，製備 TNT 陣列：(a-c) 60 V (d) 65 V。.....	41
圖 1.25	本實驗室採用定電壓陽極處理法，(a) 製備出不同管長的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件之染料吸附量與 I-V 特性曲線之比較；(b) 管長 19 μm TNT 有無 TiCl_4 後處理之 NT-DSSC 對效能的影響。.....	42
圖 1.26	陽極處理過程之電流隨時間變化曲線。.....	45

圖 1.27	TNT 陣列形成過程的示意圖。(1) Creation of loose layer; (2) 形成 compact layer; (3) 因 TiO_2 體積膨脹產生裂縫; (4) 裂縫成長; (5) 形成坑洞; (6) 坑洞膨脹; (7) 附加坑洞進行間歇性的化學溶解反應; (8) 內部坑洞進行連續性的化學溶解反應; (9) 附加坑洞再度進行間歇性的化學溶解反應; (10) 形成有序排列的 TNT 陣列。.....	46
圖 1.28	(a) 以高定電流密度進行陽極處理製備 TNT, 造成 TNT 剝落的 SEM 顯微影像(b) 隨著定電流密度增加, 陽極處理反應的電壓值抖動越劇烈。.....	48
圖 1.29	定電流陽極處理法的 TNT 成長機制。.....	49
圖 1.30	以定電壓-定電流混合陽極處理法製備 TNT 陣列的成長模式。.....	51
圖 1.31	不同定電流密度下, 定電壓-定電流混合陽極處理法之 TNT 成長速率比較圖。.....	51
圖 1.32	定電壓-定電流陽極處理法製備不同管長 TNT 的 SEM 顯微影像。.....	52
圖 1.33	定電壓-定電流陽極處理法製備不同管長 TNT, (a) I-V 特性曲線 (b) IPCE 光譜。.....	53
圖 1.34	紫質的基本結構。.....	53
圖 1.35	(a)原血紅素 (b)葉綠素的分子結構。.....	54
圖 1.36	四軌域模型中紫質的 LUMOs(上列)及 HOMOs(下列), 藍色與紅色分別表示不同相之 π 軌域。.....	55
圖 1.37	紫質中電子在不同 (a)軌域 (b)能態間的躍遷示意圖。.....	56
圖 1.38	聚集體偶極矩與分子中心連線間的夾角 θ 。.....	57
圖 1.39	激子模型中各種排列方式的雙分子聚集體能階圖。.....	58
圖 1.40	YD11-YD13 紫質衍生物染料分子的結構。.....	60
圖 2.1	鈦基材前處理流程。.....	64
圖 2.2	陽極處理法製備 TNT 陣列實驗設備示意圖。.....	66
圖 2.3	定電壓陽極處理法控制條件示意圖。.....	67

圖 2.4	Hybrid 陽極處理法控制條件示意圖。.....	67
圖 2.5	定電流陽極處理法控制條件示意圖。.....	68
圖 2.6	陽極處理後 TNT 陣列晶相轉換的高溫燒結溫度程控條件。.....	69
圖 2.7	DSSC 元件中 Pt 對電極之製備流程圖。.....	71
圖 2.8	N719-based NT-DSSC 元件簡易封裝步驟。.....	73
圖 2.9	N719-based NT-DSSC 光陽極染料吸附量檢測之流程圖。.....	74
圖 2.10	螢光光譜的 Jablonski diagram。.....	77
圖 2.11	不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件，採用的瞬態光 電流/光電壓衰減技術量測系統圖。.....	80
圖 2.12	不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件，採用的瞬態光 電流/光電壓衰減技術量測系統測得的瞬態光電流/光電壓衰減圖譜示 意圖。.....	81
圖 2.13	Porphyrin-based NT-DSSC 元件採用的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測 系統圖。.....	82
圖 2.14	Porphyrin-based NT-DSSC 元件採用的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測 系統測得的瞬態光電流/光電壓衰減圖譜示意圖。.....	82
圖 2.15	瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統示意圖。.....	83
圖 2.16	瞬態光電流/光電壓衰減技術量測方法，以及擬合所得到的動力學參 數。.....	85
圖 2.17	NT-DSSC 元件之(a) 瞬態光電流 (b) 瞬態光電壓衰減圖譜。.....	86
圖 3.1	鈦基材經由定電壓陽極處理 10 hr 的 SEM 顯微影像，圖(a) 上視圖，(b) 底視圖，(c) 側視圖，(d) TNT 頂部緻密層。.....	89
圖 3.2	定電壓及定電壓-定電流混合陽極處理法之 TNT 成長速率比較圖。.....	90
圖 3.3	不同陽極處理方法製備之 TNT 的電壓、電流密度對陽極處理時間的變 化圖。.....	92

圖 3.4	不同陽極處理方法製備之 TNT 的電阻對陽極處理時間的變化圖。.....	92
圖 3.5	不同陽極處理方法製備之 TNT 的 SEM 顯微影像。(a) cv-TNT 之上視圖， (b) Hybrid-TNT 之上視圖，(c) cc-TNT 之上視圖，(d) cv-TNT 之底視圖， (e) Hybrid-TNT 之底視圖，(f) cc-TNT 之底視圖。.....	93
圖 3.6	不同陽極處理方法製備 TNT 的染料吸附量之比較。.....	95
圖 3.7	不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於 AM-1.5G 照射 下之 I-V 特性曲線及 IPCE 光譜。.....	95
圖 3.8	定電壓-定電流混合陽極處理法成長之 Hybrid-TNT 之瞬態光電流衰減 圖譜。.....	98
圖 3.9	定電壓陽極處理法成長之 cv-TNT 之瞬態光電流衰減圖譜。.....	99
圖 3.10	定電流陽極處理法成長之 cc-TNT 之瞬態光電流衰減圖譜。.....	100
圖 3.11	定電壓-定電流混合陽極處理法成長之 Hybrid-TNT 之瞬態光電壓衰減 圖譜。.....	102
圖 3.12	定電壓陽極處理法成長之 cv-TNT 之瞬態光電壓衰減圖譜。.....	103
圖 3.13	定電流陽極處理法成長之 cc-TNT 之瞬態光電壓衰減圖譜。.....	104
圖 3.14	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， $\log(I_{SC})$ v.s V_{OC} 之曲線圖。.....	107
圖 3.15	藉由在 TiO_2 表面塗佈上阻障層(barrier layer)以提高 V_{OC} 的效應。.....	107
圖 3.16	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，電荷流通量 v.s 光子流通量之曲線圖。.....	109
圖 3.17	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) V_{OC} v.s $\log I(0)$ 之曲線圖 (b)相同 $I(0)$ 下，元件 band edge 位置對 V_{OC} 造成的影響。.....	110
圖 3.18	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， D_n v.s $I(0)$ 之曲線圖。.....	111

圖 3.19	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_R v.s V_{OC} (b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖。.....	112
圖 3.20	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_C v.s J_{SC} (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖。.....	114
圖 3.21	使用電化學方法將 Li^+ 嵌入 TiO_2 奈米粒電極，對於電子收集時間(τ_C)及電子生命期(τ_R)造成的影響。.....	118
圖 3.22	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， η_{CC} v.s J_{SC} 之曲線圖。.....	121
圖 3.23	不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， C_μ v.s V_{OC} 之曲線圖。.....	123
圖 3.24	以 D-P-B-A 結構為基礎，設計新型紫質染料分子(YD1)。.....	126
圖 3.25	YD11-YD13 紫質衍生物染料分子的結構。.....	126
圖 3.26	YD11-YD13 在乙醇中的校正吸收光譜。.....	127
圖 3.27	YD11-YD13 染料溶液在濃度同為 2×10^{-4} M 下之吸收與螢光穩態光譜。.....	129
圖 3.28	不同濃度下，YD11-YD13 溶液之吸收光譜。.....	130
圖 3.29	不同濃度下，YD11-YD13 溶液之螢光光譜(non-normalized and normalized)。.....	131
圖 3.30	不同濃度的 YD11-YD13 染料吸附在 Hybrid-TNT(1+2 hr；約 30 μ m)上之螢光光譜(non-normalized and normalized)。.....	132
圖 3.31	YD11-YD13 在不同浸泡時間下，染料吸附速率及吸附量之比較。.....	133
圖 3.32	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線及 IPCE 光譜。.....	134
圖 3.33	YD11-based NT-DSSC 之瞬態光電流衰減圖譜。.....	138
圖 3.34	YD12-based NT-DSSC 之瞬態光電流衰減圖譜。.....	139

圖 3.35	YD13-based NT-DSSC 之瞬態光電流衰減圖譜。	140
圖 3.36	YD11-based NT-DSSC 之瞬態光電壓衰減圖譜。	142
圖 3.37	YD12-based NT-DSSC 之瞬態光電壓衰減圖譜。	143
圖 3.38	YD13-based NT-DSSC 之瞬態光電壓衰減圖譜。	144
圖 3.39	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， $\log(I_{SC})$ v.s V_{OC} 之曲線圖。	146
圖 3.40	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，電荷流通量 vs 光子流通量之曲線圖。	148
圖 3.41	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， V_{OC} v.s $\log I(0)$ 之曲線圖。	149
圖 3.42	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， D_n v.s $I(0)$ 之曲 線圖。	150
圖 3.43	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_R v.s V_{OC} (b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖。	151
圖 3.44	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_C v.s J_{SC} (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖。	153
圖 3.45	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， η_{CC} v.s J_{SC} 之曲 線圖。	155
圖 3.46	Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， C_{μ} v.s V_{OC} 之曲 線圖。	156
圖 A2-1	DSSC 照光後，電子擴散至 TCO 收集電極對 TiO_2 Fermi level 造成的影 響。	174

第一章 文獻回顧及研究目的

1.1 染料敏化太陽能電池之簡介

1.1.1 染料敏化太陽能電池的發展回顧

1837 年時，Becquerel 發現了光伏效應(photovoltaic effect)，而半導體染料敏化技術最早可以回溯到 19 世紀末的攝影顯像術(photography)。應用在 photography 上的鹵化銀之能隙 $2.7 \sim 3.2\text{eV}$ ，無法有效吸收波長大於 460nm 的光能。在 1883 年 Vogel 藉由染料敏化後的鹵化銀感光乳劑，利用染料分子去捕捉可見光區的光能，有效地將底片的響應光譜擴大到紅光及紅外光範圍，即為染料敏化技術。¹ 在 1965 年到 1968 年，Namba 和 Hishiki，²Tributsch 和 Gerischer³⁻⁵ 等人利用氧化鋅作為吸附染料的半導體。在 1980 年後 Brad 等人開始探討半導體薄膜上面的染料敏化性質，發現 metallophthalocyanines 在 TiO_2 及 WO_3 上有 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 的光電轉換效率。⁶Gleria 和 Memming 兩人首次將 ruthenium polypyridine complexes 和高能隙的 SnO_2 搭配，^{7,8}Clark 和 Sutin 則選用 TiO_2 作為吸附染料的半導體材料。⁹ 由於此時的研究主要都集中在平板電極上，染料對半導體表面的附著力較差(大部分為物理吸附)，故半導體僅能吸附一層染料分子，且由於相對表面積較小，半導體表面單層染料分子無法有效捕獲光能，因此光電轉換效率大約都在 0.1% 以下。但是若試圖將染料層變厚(多層吸附)，則內層染料分子會阻礙外層染料的電子轉移過程，反而會增加系統的電阻，卻無法增加光電流，光電轉換效率始終在 1% 以下，這也是 20 世紀 90 年代以前限制染料敏化太陽能電池發展的主因之一。

1991 年瑞士洛桑工科學的 M. Gratzel 利用了奈米粒二氧化鈦半導體薄膜電極有效地提升可吸附的表面積，克服了平板電極因為吸附表面積小而造成光捕獲效率差的缺點。以 $10\mu\text{m}$ 的二氧化鈦奈米粒薄膜為例，其總表面積可增加 2000 倍以上。1991 年 M. Gratzel 將金屬鈦錯合物染料吸附在奈米粒二氧化鈦薄膜上，製成電池，其光電轉換效率高達 7.1%，也因此種染料敏化太陽能電池的成本低廉、製備簡單，便開始吸引眾多研究者的目光，近年來更被視作下一代太陽能電池的代表。

1.1.2 染料敏化太陽能電池之工作原理及組成架構

DSSC 為三明治的結構，其基本組成結構包含了：1. 透明導電氧化物(transparent conducting oxide, TCO) /多孔性 TiO_2 奈米薄膜(nanocrystalline semiconductor)作為工作電極 2.光敏染料(photosensitizer) 3. 電解質(electrolyte) 4. 鉑對電極(Pt counter electrode)。

電子在 DSSC 各界面的傳遞過程如圖 1.1 所示。圖中 ①-⑤ 為工作機制，⑥-⑧ 為損耗機制。① 染料分子以化學鍵的方式吸附於多孔性無機 TiO_2 半導體薄膜，當其吸收光能後，染料上的電子會從基態躍升至激發態；② 染料激發態的電子迅速注入 TiO_2 之導帶(conduction band, CB)，而形成染料正離子(S^+)；③ TiO_2 導帶上的電子傳至 TCO 後經由外部電路傳遞至鉑對電極；④ 失去電子的染料正離子可從電解液的氧化反應獲得電子而還原至基態；⑤ 電解質在此扮演電洞傳媒(hole-transport material, HTM)的角色，在獲得由外部電路傳至鉑對電極的電子藉由對電極上鉑的催化而進行電解質的還原反應。此五步驟稱為 DSSC 的工作機制，以下會分別詳細介紹各工作機制所需的反應時間^{11,12}：

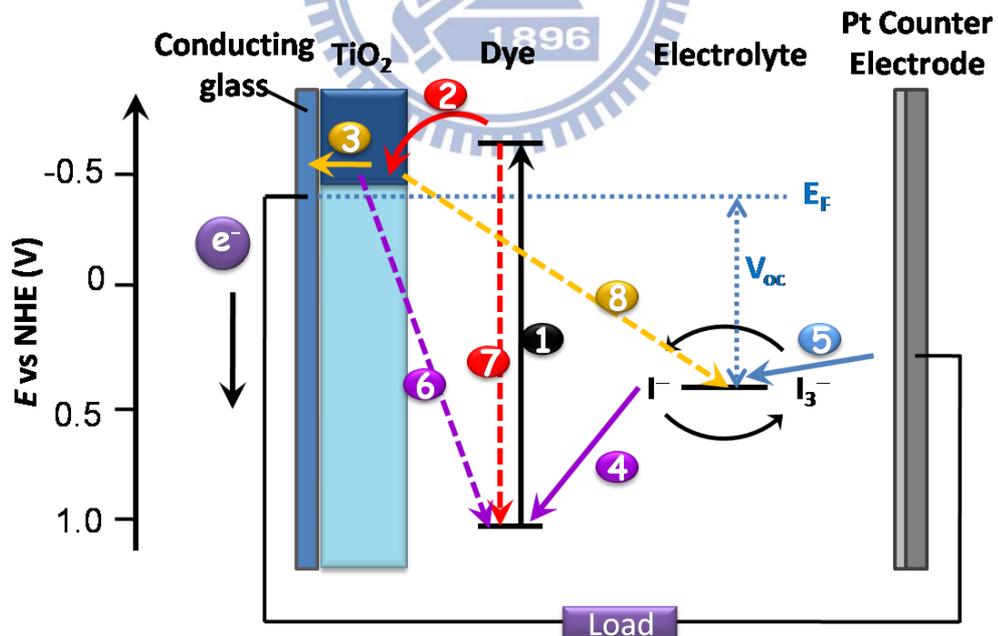
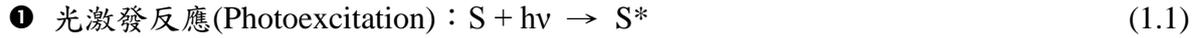
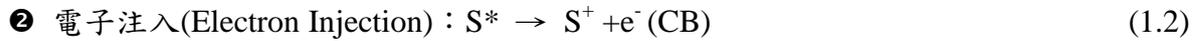


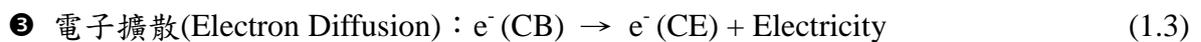
圖 1.1 染料敏化太陽能電池工作原理之示意圖。¹⁰



吸附在 TiO_2 上的染料，吸收太陽光後，約只需小於 10^{-15} s 的時間，電子即可自染料分子的基態激發至激發態而形成電子-電洞對(electron-hole pairs 或是 excitons)。



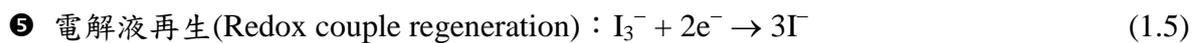
染料激發態中的電子會快速的注入到 TiO_2 的導帶(conduction band；CB)中，此過程發生的時間一般約為 10^{-15} - 10^{-12} 秒。而電子注入的速率會取決於染料與多孔性奈米 TiO_2 薄膜層能階的匹配性、 TiO_2 與染料的鍵結強度、染料吸附量及染料聚集程度。



注入 TiO_2 CB 中的電子會在半導體層之間擴散至透明導電玻璃基材(TCO)，再經由外電路傳回電池的鉑對電極。早期研究顯示，由於 TiO_2 奈米粒子(NP)的排列較散亂無方向性且粒子間的晶界(grain boundary)較多，會延遲電子的擴散時間，其電荷收集的過程必須耗時 10^{-4} - 10^{-3} s 才能完成。因此，在半導體層的材料設計上，必須要能提供電子一個較單向且有效的傳輸途徑，例如：一維結構 TiO_2 奈米管、奈米棒等奈米結構。



氧化態的染料離子可藉由電解液中的氧化還原對(Γ^-/I_3^-)還原至基態，完成染料分子的再生步驟，其反應時間範圍約 10^{-9} - 10^{-6} s。



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，即完成全電路循環，電池得到再生。但由於 I_3^- 在導電玻璃上還原的反應較差，所形成的陰極過電位大，此將會造成電池效能的損失，¹³ 因此我們必須在導電玻璃上塗佈一層鉑觸媒層進行修飾，以加速催化 I_3^- 的還原反應，縮短電解液的再生步驟所需時間。陰極上的電子藉由鉑的催化將 I_3^- 還原成 Γ^- 耗時約 12 ns。

此外，電子在傳遞過程中也可能因為以下的損耗機制而損失，進而影響 DSSC 的整體效率：

⑥ 電荷重組(charge recombination)：

注入 TiO_2 導帶的電子與氧化態的染料離子再結合所造成的電子損失，此過程耗時約為 10^{-6} - 10^{-3} s。

⑦ 電子-電洞再結合(non-radiative relaxation)：

激發態染料分子藉由釋放光或熱的過程回到基態，而無法將電子成功注入 TiO_2 導帶中，染料分子本身的電子-電洞再結合而造成電子收集上的損失。此步驟的發生時間約為 10^{-9} - 10^{-7} s。

⑧ 電解質攔截電子反應(interception)或反向電子轉移(back electron transfer)：

TiO_2 導帶上的電子被氧化態的電解質攔截，因而無法傳至外電路回到對電極，此步驟發生時間約為 10^{-3} 秒。

我們必須提高工作機制的效能，並且盡可能降低損耗機制發生的機率，才可有效地提升 DSSC 元件的效率。④染料再生與⑥電荷重組為相互競爭的反應，若染料再生步驟太慢且電子在 TiO_2 導帶上之傳輸速率不佳而使導帶電子無法有效地傳至導電玻璃電極上，則在此情況下會增加電荷重組之機會而降低元件的效率。但因電荷重組步驟通常慢於染料再生步驟，因此對 DSSC 的整體效率影響較小。②電子注入及⑦電子-電洞再結合為競爭反應，但由於電子-電洞再結合發生速率慢於電子注入速率，因此對元件效率影響亦較小。而⑤電子擴散與⑧電解質攔截電子反應為競爭反應，電子若在 TiO_2 內的擴散時間太長而被電解質攔截進行還原反應，形成反向電流(暗電流)，則會大幅地降低整體元件的效能。因為電子擴散速率和電解質攔截電子速率相近，故必須盡量減少電解質攔截電子的損耗機制，例如選用一維結構的陽極材料來提升 DSSC 元件的擴散係(diffusion coefficient)及擴散長度(diffusion length)等，才能有效提升 DSSC 元件的整體效率。

以下會分別針對 DSSC 中各元件作詳細的介紹：

I. 電子傳輸層陽極材料：TiO₂

由於 TiO₂ 具有較寬能隙(3.2 eV)，可以有效減少電子發生電荷重組發生的機會，且 TiO₂ 和 Ru complex 染料的能階匹配性很好，因此常應用於 DSSC 作為光陽極材料。而 TiO₂ 具有板鈦礦(Eg = 3.26 eV)、銳鈦礦(Eg = 3.23 eV)、金紅石(Eg = 3.05 eV) 三種同質異形體。板鈦礦最難合成，不常用在 DSSC 研究。金紅石相具有散射作用以及化學穩定性佳的優點，^{14,15} 但金紅石其比表面積較銳鈦礦少，故染料吸附量少，造成其 J_{SC} 比銳鈦礦的 J_{SC} 少了 30%，因此，最常用於 DSSC 研究的 TiO₂ 晶相為銳鈦礦。

TiO₂ NP 具有高比表面積及高孔隙率，光敏染料吸附量較高，可以有效提升 J_{SC} ，所以早期研究主要是以 TiO₂ NP 作為 DSSC 光陽極材料，目前最高的光電轉換效率已達 11%。¹⁶⁻¹⁷ 如圖 1.2 所示，由於 TiO₂ NP 為三維的零散結構，存在著許多 grain boundary，會使電子在 TiO₂ NP 的擴散較無方向性，電子的傳遞速率也會大幅降低，¹⁸⁻¹⁹ 這是造成目前 NP-DSSC 的效率無法進一步提升的主因之一。目前已研發出許多一維的 TiO₂ 奈米結構，如圖 1.3 所示，有奈米管^{21,22}、奈米棒^{23,24} 及奈米線²⁵ 等結構，都可以使電子在 DSSC 中的傳遞方向較為單向性，可以減少 charge recombination 及 interception 發生的機率，有效地提升 TiO₂ 電極的電荷收集效率(η_{cc})及電子壽命(electron lifetime)。

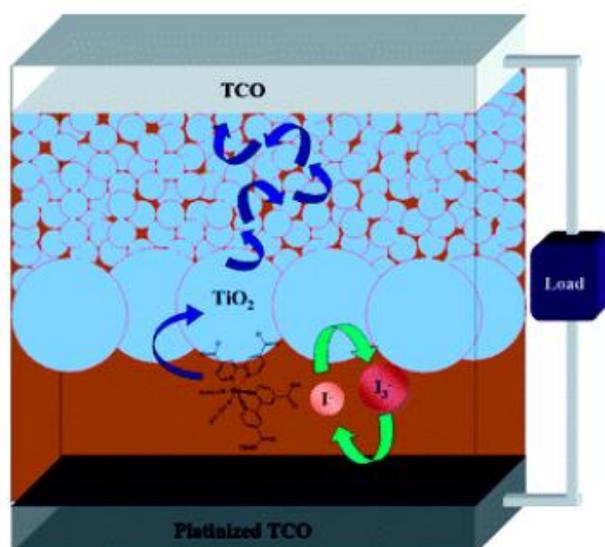


圖 1.2 三維 NP-DSSC 之電子傳遞途徑示意圖。²⁰

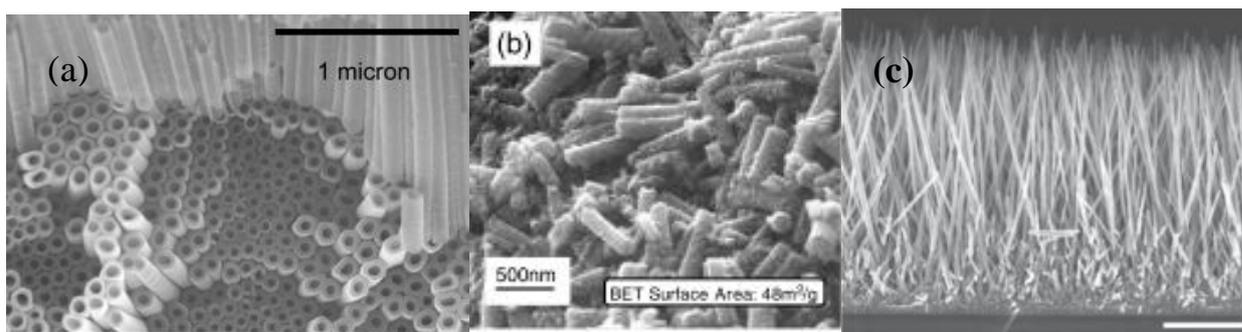


圖 1.3 常見的一維 TiO_2 奈米結構：(a) nanotubes (b) nanorods (c) nanowires。

II. 光敏染料：Ru complexes dyes、organic dyes

光敏染料藉由吸收可見光及近紅外光，染料激發態的電子可以快速地傳至 TiO_2 的導帶，並同時接受電解液中的電子來還原氧化態的染料離子。理想的光敏染料必須具備以下幾個條件：(1) 具高消光係數，且對太陽光譜有很好的響應範圍，吸收波長能延至近紅外光波段，如圖 1.4 所示。(2) 染料的激發態能階(LUMO)要高於 TiO_2 的導帶，以確保激發態的電子能有效注入 TiO_2 。(3) 染料的基態能階(HOMO)要低於電解液的氧化還原電位，才能使氧化的染料離子能快速被還原。(4) 能有效吸附於 TiO_2 表面，因此染料必須具有易與 TiO_2 薄膜結合的官能基，如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等，此類官能基可以加強 TiO_2 的 3d 軌域與染料分子 π 軌域的電子耦合，利於電子的傳遞。²⁶(5) 染料的氧化態(S^+)及激發態(S^*)具有高活性及穩定性。(6) 染料的激發態壽命長，不易有其他緩解途徑與電子注入過程競爭。

如圖 1.6 所示，鈦錯合物染料(Ru complexes dye)具有 $-\text{COOH}$ 官能基，可以和 TiO_2 薄膜形成穩定的化學鍵結，藉由 MLCT (metal-to-ligand charge transfer) 過程驅使中心金屬 Ru 傳遞一個電子至 bipyridyl rings 上，因 $-\text{COOH}$ 與 Ti(IV) 離子相互作用使得 bipyridyl rings 的 π 反鍵結軌域與 TiO_2 導帶的 3d 軌域有很好的電子耦合，²⁷ 電子可在極短時間內(50 fs ~1.7 ps)注入 TiO_2 導帶，且其逆反應使電子返回染料基態的再結合過程需較長的時間(ns-ms)，因此在染料與 TiO_2 界面上可達到有效的電荷分離；又因其 $-\text{NCS}$ 官能基亦利於吸收可見光，其氧化態穩定度高，故 Ru complexes dye 在 DSSC 的光電轉換效率高達 10% 以上。²⁸ 雖然 Ru complexes dye 具有高效率，但 Ru 為貴重金屬成本高昂，且其

消光係數較低($\epsilon_{\max} \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 故無法有效利用太陽光能。目前已有許多新型染料正在開發當中, 例如: organic dyes, 如圖 1.7 所示, 這種染料可藉由導入 anchoring group 及適當地增加取代基來延長染料分子的 π 共軛長度,²⁹ 可以將吸收波長拓展至近紅外光區域, 亦可提升莫耳吸收度及染料對光與熱的穩定度。³⁰ Porphyrin 染料吸收光譜具有 Soret band 和 Q band 兩個高吸收譜帶, 吸收波長可以延伸至近紅外光波段, 為高潛力的染料結構。³¹

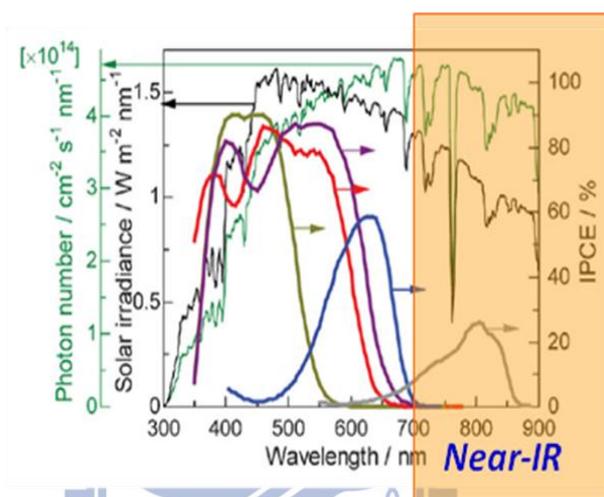


圖 1.4 光敏染料設計必須使吸收波長必須延伸至紅外光波段, 以匹配太陽光譜。

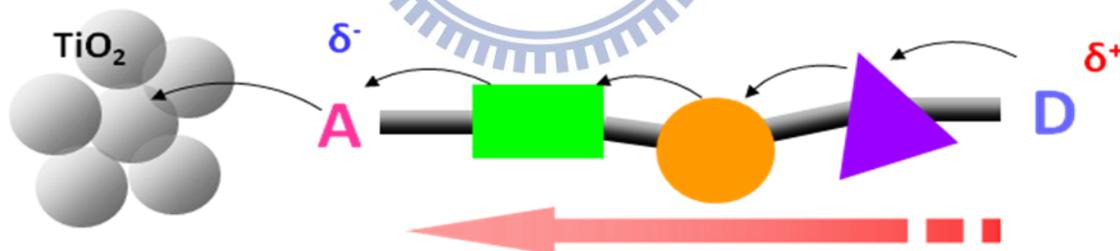


圖 1.5 DSSC 元件的電子傳遞途徑。其中 D 為染料的 donor, A 為染料的 acceptor。

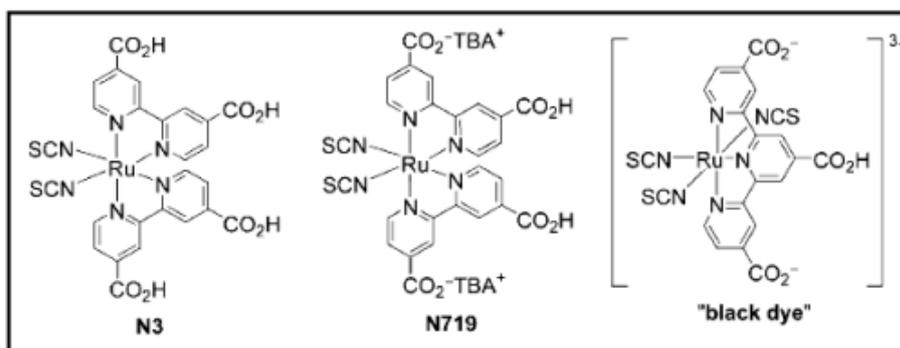
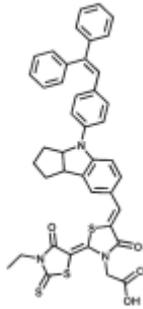
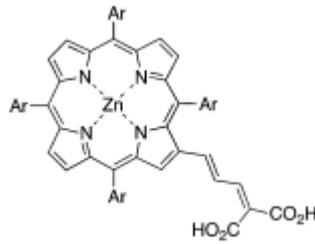


圖 1.6 以 Ru 金屬為中心的錯合物染料結構, TBA = tert-butylammonium。³²

(a)



(b)



(c)

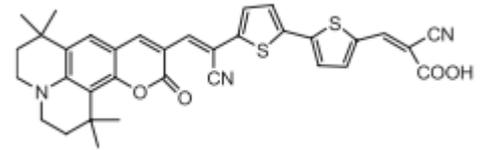


圖 1.7 應用於 DSSC 之有機染料結構：(a) indoline ($\eta\%=9\%$)³³ (b) porphyrin ($\eta\%=7.1\%$)³⁴ (c) coumarin ($\eta\%=6.5\%$)³⁵。

III. 電解質： Γ/I_3^- 氧化還原對

理想的電解質必須具備以下條件：(1) 電解質的氧化還原電位需高於染料的基態能階(HOMO)，如此才能快速提供電子以再生染料，以防止氧化態的染料離子和注入 TiO_2 導帶的電子發生再結合。(2) 電解質不容易攔截 TiO_2 導帶上的電子。(3) 電解液的氧化還原反應是可逆性的，盡量不要吸收可見光。(4) 電解質所使用的有機溶劑，必須使電荷能在電池中快速擴散，且不易揮發。

目前用於 DSSC 之電解質可分為三類：液態電解質、膠態電解質及固態電解質。其中目前以液態電解質最應用於 DSSC 上，液態電解質依照所使用溶劑的不同可分為有機溶劑電解質及離子性液體電解質。有機溶劑電解質具有黏度低、離子擴散快、光電轉換效率高、對奈米多孔膜的滲透性好等優點。

而目前最常應用於 DSSC 中的液態電解液為 Γ/I_3^- 氧化還原對，因其具備良好的穩定性及氧化還原可逆性的優點。³⁶ 但是由於 I_3^- 具有顏色，因此 Γ/I_3^- 電解質在高濃度時，會吸收一部分入射光，而且較容易發生 interception，會增加暗電流。故必須適當地調整 Γ/I_3^- 的濃度比例，才可以有效地提升 DSSC 的整體效率。

此外，由於開路電壓(V_{OC})定義為 TiO_2 的 Fermi level 與電解液氧化還原電位之間的電位差，因此適當地將電解液的氧化還原電位往正電位作調整，或將 E_F 往負電位作調

整，即可有效地提升 DSSC 元件的 V_{OC} 。^{37,38}

IV. 對電極：Pt counter electrode

理想的對電極材料必須具備以下條件：(1) 接收來自外電路的電子後，可有效地將游離至對電極表面的 I_3^- 離子還原。(2) 由於 I_3^- 離子游離至 ITO 或 FTO 導電玻璃進行還原反應的過程很緩慢，^{39,40} 為了減少此還原反應的過電壓，必須再對電極表面均勻塗佈具有高催化效果的材料。

目前 Pt 材料常應用在 DSSC 中對電極研究上，其製作方式有可分為：(1) 熱分解法 (Thermal Cluster Platinum catalyst, TCP)³⁹: 將 5mM 的氯鉑酸/無水異丙醇溶液旋轉塗佈在 FTO 玻璃上，在空氣中陰乾 3 min 後，置入高溫爐 385°C，進行 10 min 熱處理，即完成 Pt 對電極的製備。此方法具有較低 Pt 塗佈量、高催化活性及高物理穩定性等優點。(2) 以奈米碳管(CNT)作為對電極的觸媒層。⁴¹ (3) 以高分子聚合物作為對電極的觸媒層。⁴² 方法(2)及(3)雖然單位成本較 Pt 低廉，但需塗佈更大量於對電極材料上，才有足夠催化效果，反而提高成本，且高厚度的觸媒層亦會降低對電極的光穿透度，將不利於背照式 DSSC 元件的測量。圖 1.8 為各種對電極觸媒層的效率比較，可以得知 Pt 觸媒層的催化效果最佳。⁴¹

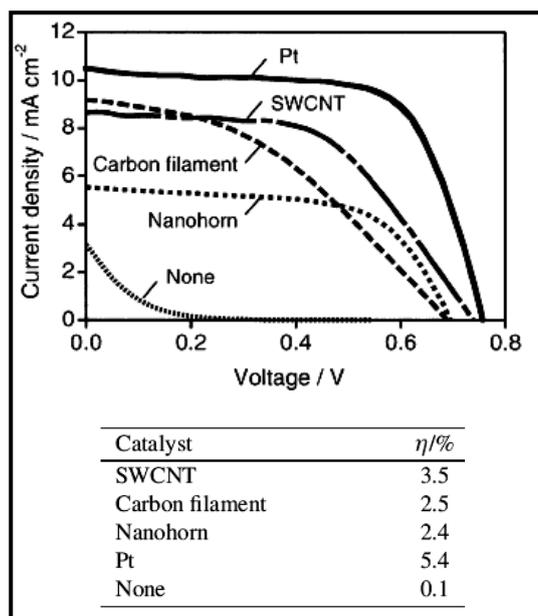


圖 1.8 各種製作對電極觸媒層材料的效率比較。⁴¹

1.1.3 影響 DSSC 光電轉化效率的因素及其最佳化條件

2.1.2 章節已介紹電子在 DSSC 元件中的理想傳遞途徑，並且提出可以增加光電流的工作機制以及減少光電流的損耗機制。要有效地提升 DSSC 元件光電轉換效率，就必須提高工作機制的效能，並且盡可能減少損耗機制。而目前常用於探討 DSSC 元件效能的量測技術有：電壓電流特性曲線(photovoltaic current-voltage; I-V)、入射光子-光電流轉換效率(incident photon to conversion efficiency; IPCE)。

(A) I-V：光電轉換效率公式為：
$$\eta = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (1.6)$$

J_{SC} ：當電路處於短路(即電阻為零)時所偵測到單位面積下的電流。

V_{OC} ：當電路處於電阻為無窮大時(電流為零)時所偵測到的電壓。

FF ：填充因子，是測量元件的理想度，定義為電池的最大輸出功率與 J_{SC} 及 V_{OC} 乘

積的比值。 FF 公式為：
$$FF = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (1.7)$$

I_{mp} 和 V_{mp} 分別表示 I-V 曲線中最大功率點處的電流及電壓； P_{max} 為輸出的最大功率； P_{in} 為入射光功率。

DSSC 各組成結構都可能影響 J_{SC} 、 V_{OC} 及 FF ，而有效地增加 J_{SC} 、 V_{OC} 及 FF ，是提升 DSSC 元件的光電轉換效率的關鍵。

I. 影響 J_{SC} 的因素：

(1) TiO_2 上染料的吸附量。(2) 染料分子結構。⁴³(3) TiO_2 薄膜的結構及散射效果，是否利於電子傳遞與否。⁴⁴(3) 染料、 TiO_2 及電解質三者能階的匹配性。

II. 影響 V_{OC} 的因素：

(1) 若發生 charge recombination 或 interception 反應，則 V_{OC} 降低。(2) 染料吸收模式⁴⁵
(3) 電解質內離子成分會影響 TiO_2 conduction band edge 的位置，進而影響 V_{OC} 。

III. 影響 FF 的因素：

(1) 電池中通常具有分流電阻(shunt resistance)來防止 charge recombination 或 interception 反應發生，若分流電阻太小，則 FF 會降低。(2) 電池外部電路接面上串聯電阻(series resistance)若太大，亦會降低 FF 。

(B) *IPCE*：為外電路中產生的電子數(N_e)與總入射單色光子數(N_p)之比。其公式為

$$IPCE = \frac{N_e}{N_p} = \frac{1240 I_{sc} A(\text{cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \times P_{in} W(\text{cm}^2)} \quad (1.8)$$

λ 為入射單色光的波長， P_{in} 為入射單色光的功率。

而 *IPCE* 又可定義為⁴⁶： $IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{CC}$ (1.9)

$LHE(\lambda)$ 為光捕獲效率， ϕ_{inj} 為電子注入的量子效率， η_{CC} 為注入 TiO_2 電子被 TCO 電極收集的效率。從材料觀點而論，下列原因會降低 *IPCE* 值。⁴⁷

I. 低 $LHE(\lambda)$ 原因：

- (1) 染料消光係數太小。
- (2) 染料濃度過低。
- (3) TiO_2 薄膜太薄，無法吸附足夠的染料。
- (4) TiO_2 薄膜的散射效果不佳。
- (5) 光被 TiO_2 或電解液吸收。
- (6) 染料發生降解反應。

II. 低 ϕ_{inj} 的原因：

- (1) 染料脫附。
- (2) 染料聚集。
- (3) 染料的激發態能階(LUMO)低於 TiO_2 的導帶能階。

III. 低 η_{CC} 的原因：

- (1) 注入 TiO_2 的電子在被收集前，就跟氧化態的染料離子發生電荷再結合(charge recombination)反應。
- (2) 注入 TiO_2 的電子在被收集前，先被氧化態的電解液攔截，發生 interception 反應。
- (3) 電子在 TiO_2 內的傳遞速率太慢，即電子擴散係數(D_n)太小。

換言之，欲改善 DSSC 元件的效率，可藉由提升 $LHE(\lambda)$ 、 ϕ_{inj} 、 η_{CC} ，即可有效地增加產生的光電流。

最後，我們結合材料特性及光譜參數觀點來探討 DSSC 的電子傳遞途徑對於光電轉換效率的增益機制及損耗機制，如圖 1.9 所示：

I. 增益機制：

(1) 光激反應：

此步驟效能取決於染料的吸收係數及吸光波長範圍，通常會採用吸收係數高且吸光範圍可延伸至近紅外光區域的染料，以提升光捕獲效率(LHE)。

(2) 電子注入(k_{inj})：

電子注入的速率(k_{inj})取決於染料激發態能階與 TiO_2 導帶能階的匹配性、染料結構、 TiO_2 與染料之間鍵結強度、在 TiO_2 上染料的吸附量及聚集程度。

(3) 電子擴散(k_{ed})：

電子在 TiO_2 中的傳遞速率(k_{ed})，取決於電子的擴散係數(D_n)。 D_n 越大，則電子在 TiO_2 的傳遞速率越快，電子的收集效率(η_{cc})越高。通常一維的陽極結構，有助於提升電子的傳遞速率(D_n)，進而提升電子的收集效率(η_{cc})。

(4) 染料再生：

取決於 $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ 電解液氧化還原電位與染料基態能階的匹配性。

II. 損耗機制：

(1) 電子-電洞再結合(k_r)：

此步驟會和電子注入過程相互競爭，通常 k_r 必須小於 k_{inj} ，才能利於電子的正向傳遞。文獻指出， $k_{inj}/k_r \sim 1000$ ，表示激發態染料的電子能迅速傳至 TiO_2 導帶，且不易回到染料基態發生電子電洞再結合，故此步驟對於 DSSC 效能的影響不大。

(2) 電荷重組($k_{rec.}$)：

此步驟會和染料再生過程相互競爭，電解液再生染料的過程若太慢，或是 TiO_2 的缺陷、晶界太多導致電子傳遞速率太慢(D_n 小)，則電荷重組發生的機率會變大，會降低電子生命期(τ_R)及電子的收集效率(η_{cc})，光電轉換效率也隨之降低。

(3) 電解液攔截電子反應(k_{et})：

此步驟會和電子擴散過程相互競爭，若 TiO_2 的缺陷、晶界太多而導致電子傳遞速率太慢(D_n 小)，或是 TiO_2 的表面未被染料完全覆蓋而接觸到電解液，則電子就容易發生 interception 反應，會降低電子生命期(τ_R)及電子的收集效率(η_{cc})，進而降低光電轉換效率。

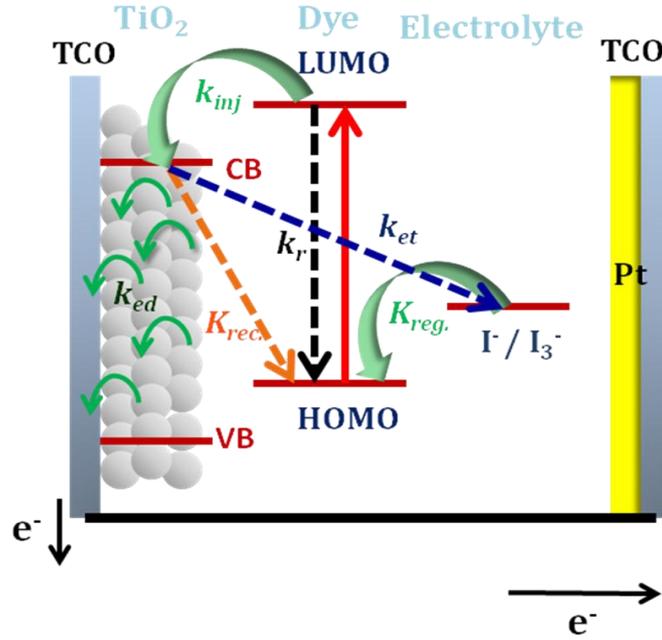


圖 1.9 DSSC 之工作機制與損耗機制。

1.1.4 電子傳遞動力學研究在 DSSC 上的探討

在 1.1.3 章節已提及到 DSSC 的三個競爭反應、動力學參數與 DSSC 元件效能的相關性。在第三個競爭過程中，TiO₂ 中的電子擴散係數若較大，表示激發態染料電子注入 TiO₂ 導帶後，電子在 TiO₂ 內的傳遞速率會較快，電子較快被 TCO 電極收集，可提升元件的 J_{SC} ；而電子生命期若較長，表示 TiO₂ 電子在 DSSC 元件中不容易發生 interception 及 charge recombination 的背向反應，可以提升元件的 V_{OC} ，並減少光電流的損失。整體而言，電子擴散係數及電子生命期越大，電子的收集效率越高，可增加元件 J_{SC} ，提升元件效率。

而 $IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{CC}$ ，定義為外電路中產生的電子數(N_e)與總入射單色光子數(N_p)之比率，是判斷元件產生光電流(J_{SC})的重要依據。其中 $LHE(\lambda)$ 為不同波長下的光捕獲效率，藉由量測吸收光譜得到吸收值(A)，代入公式 1.10：

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-A} \quad (1.10)$$

即可估算出不同波長下的 $LHE(\lambda)$ ； ϕ_{inj} 為照光後染料激發態注入 TiO₂ 內的電子注入效率，藉由螢光上轉移技術(femtosecond fluorescence up-conversion；FOG)量測擬合分析

可估算出 ϕ_{inj} ；而 η_{CC} 為 TiO_2 內電子傳遞至外電路被收集的電荷收集效率，藉由瞬態光電流/光電壓衰減技術量測擬合分析可估算出 η_{CC} 。以下會著重在探討 η_{CC} 對元件的影響。

瞬態光電流/光電壓衰減技術是目前常用來探討 DSSC 元件的電子傳遞及電荷重組動力學的方法之一，會以一道 bias light 照射在 DSSC 元件上提供穩態的光電荷密度，再以一道微弱的 probe light 照射在 DSSC 元件，重疊在 bias light 之上提供微擾，會產生額外的瞬態光電流及光電壓值 (ΔI_{SC} 及 ΔV_{OC})，可測得瞬態光電流及光電壓衰減光譜。^{47,48} 從瞬態光電流衰減圖譜可以提供 DSSC 元件中電子傳遞的資訊，而瞬態光電壓衰減圖譜則可以提供 DSSC 元件中電荷重組的資訊。

$$\text{通常會藉由單一指數(single exponential)方程式：}^{48} \Delta I_{SC} = A \exp(-t/t_C) \quad (1.11)$$

$$\text{或時間相關的擴散方程式：}^{49} \Delta I_{SC}(t) = \frac{qL\Delta N}{2\sqrt{\pi Dt}^{3/2}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right) \quad (1.12)$$

對瞬態光電流衰減光譜進行擬合，可以得到電子收集時間 (τ_C) 及電子擴散係數 (D_n) 等動力學參數。

$$\text{而會藉由單一指數(single exponential)方程式：} \Delta V_{OC} = A \exp(-t/t_R) \quad (1.13)$$

對瞬態光電壓衰減光譜進行擬合，可以得到電子生命期 (τ_R) 的動力學參數。⁴⁸

以下會分別針對電子傳遞及電荷重組的動力學機制作深入探討：

I. 電子傳遞動力學機制

DSSC 元件中有許多會影響電子傳遞動力學的因素，包含：光照強度、probe light 的照光方向、 TiO_2 奈米薄膜的形貌、 TiO_2 內的缺陷結構、電解液組成及染料分子結構。

以下會分別作深入介紹：

(A) 光照強度

許多文獻認為 DSSC 中的電子傳遞是受 diffusion 控制的，帶電的 TiO_2 粒子也可能導致 band edge shift 發生，^{50,51} 由於電子濃度會隨位置而變，會使 TiO_2 產生內建電場，此內建電場可作為電子傳遞過程中額外的驅動力。因此在探討電子傳遞過程時，必須同

時考慮濃度梯度及電場所造成的影響，以熱力學觀點，可將電子電流密度(J_n)表示為式 1.14：^{52,53}

$$J_n = -nm_n \frac{\nabla \bar{\mu}_n}{q} \quad (1.14)$$

其中 m_n 為電子移動性； $\bar{\mu}_n$ 為電化學電位； $\nabla = \partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z$ 。

而電子傳遞的驅動力 F_n 可表示為：
$$F_n = \frac{\nabla \bar{\mu}_n}{q} \quad (1.15)$$

在定溫定壓下，電子傳遞的驅動力會受到濃度相關的電化學電位及電子濃度梯度兩者的影響，如式 1.16 所示：^{51,52,54}

$$F_n = \frac{kT}{q} \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{\mu}_n / kT}{\partial \ln n} \right)_{P,T}}_{\text{thermodynamic factor } T_n} \frac{\nabla n}{n} \quad (1.16)$$

若 TiO_2 導帶 band edge 沒有發生明顯 band bending，則 Helmholtz layer 帶電性會造成 TiO_2 薄膜內粒子電位降低 qn/c_H 倍，⁵¹ c_H 為電容密度，等於薄膜表面積密度(表面積/單位體積)與 TiO_2 表面 Helmholtz 電容(F cm^{-2})的乘積。而指數分佈侷限能階(trap states)的熱力學因子(T_n)可表示為下式 1.17：

$$T_n = \frac{(\partial \bar{\mu}_n / kT)}{\partial \ln n} = \frac{1}{\alpha} + \frac{q^2 n}{kTc_H} \quad (1.17)$$

式 1.17 中的 $1/\alpha$ 為描述 trap states 分佈的情形相關的參數，與光強度無關；⁴⁸ 而 $q^2 n/kTc_H$ 則強烈取決於光注入電荷密度，和光強度有關，^{51,55} 也是造成在高光強度下，電子傳遞速率變快的原因之一，因此照光強度也可能會造成 TiO_2 發生導帶 band edge shift。圖 1.10 即為光強度影響電子傳遞速率的例子。⁵⁶

圖 1.10(a)為厚度 10.0 μm 的 TiO_2 NP-DSSC 電極浸入 0.1M KI 的 propylene carbonate 的電解液中，其參考電極為 Ag/AgCl 電極，輔助電極為 Pt，施加電位 300 mV vs Ag/AgCl，並以不同強度的雷射自 DSSC 陰極那端(EE side)照光，量測得到的瞬態光電流衰減圖譜。可以觀察到隨著照光強度降低，瞬態光電流值(ΔI_{SC})會變小且電子收集時間(τ_c)也會變長，這是由於低照光強度下，染料照光後激發態的電子數目較少，導致注入 TiO_2 薄

膜內的電子數目隨之減少，這會導致 trap states 填滿的速率變慢，造成電子在 TiO₂ 薄膜內的傳遞速率變慢且電子收集時間(τ_c)增長。而圖 1.10(b)為不同照光強度下，收集電荷與照光強度的相關圖，可以發現收集電荷線性正比於照光強度，照光強度並不會造成電子收集上的損失。⁵⁶

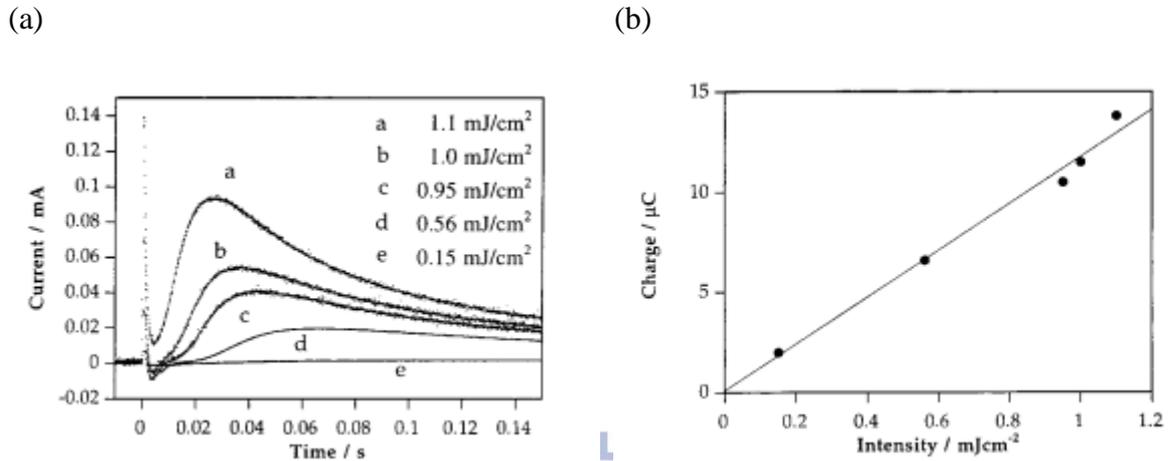


圖 1.10 不同照光強度下，NP-DSSC 元件的 (a) 瞬態光電流衰減圖譜 (b) 收集電荷 vs 照光強度趨勢圖。⁵⁶

(B) Probe light 的照光方向

早期已有文獻提出 probe light 的照光方向會影響電子在元件中的 diffusion 過程，^{56,57} 圖 1.11 為不同厚度的 TiO₂ NP-DSSC 電極浸入 0.1M KI 的 propylene carbonate 的電解液中，其參考電極為 Ag/AgCl 電極，輔助電極為 Pt，以不同照光方向照射元件，量測得到的瞬態光電流衰減圖譜。⁵⁶

可以觀察到若 probe light 是從陰極那端(EE side)進入，則隨著 TiO₂ 薄膜厚度增加，瞬態光電流會有逐漸變小、衰減變慢的規律性趨勢，這是由於當 TiO₂ 薄膜厚度增加時，會延長電子傳輸距離，這會大幅地增加 TiO₂ 導帶上電子被侷限在深層侷限能態(trap states)或缺陷(defects)及和電解液發生 interception 的機率，會使電子在 TiO₂ 內的傳遞速率變慢，收集到的電荷量也隨之減少了；然而若 probe light 是從 TiO₂ 收集電極(SE side) 那端進入，可發現瞬態光電流衰減圖譜的曲線會扭曲掉，且瞬態光電流並不會隨著 TiO₂ 薄膜厚度增加，有規律性的降低及衰減變慢的現象。推測是因為從 SE side 照光時，若

TiO₂ 薄膜在 TCO 玻璃上分佈不夠均勻，會影響在 TCO 界面的染料吸附量，進而影響到瞬態光電流衰減的曲線形狀；且由於激發電子起初主要分佈在 TCO 界面，造成瞬態光電流最大值出現在 TCO 界面，並隨著電子傳至 TiO₂ 電極表面而逐漸衰減。但從 EE side 照光時，由於電子傳遞方向是正向的，因此不會影響瞬態光電流衰減的曲線形狀。^{56,57}

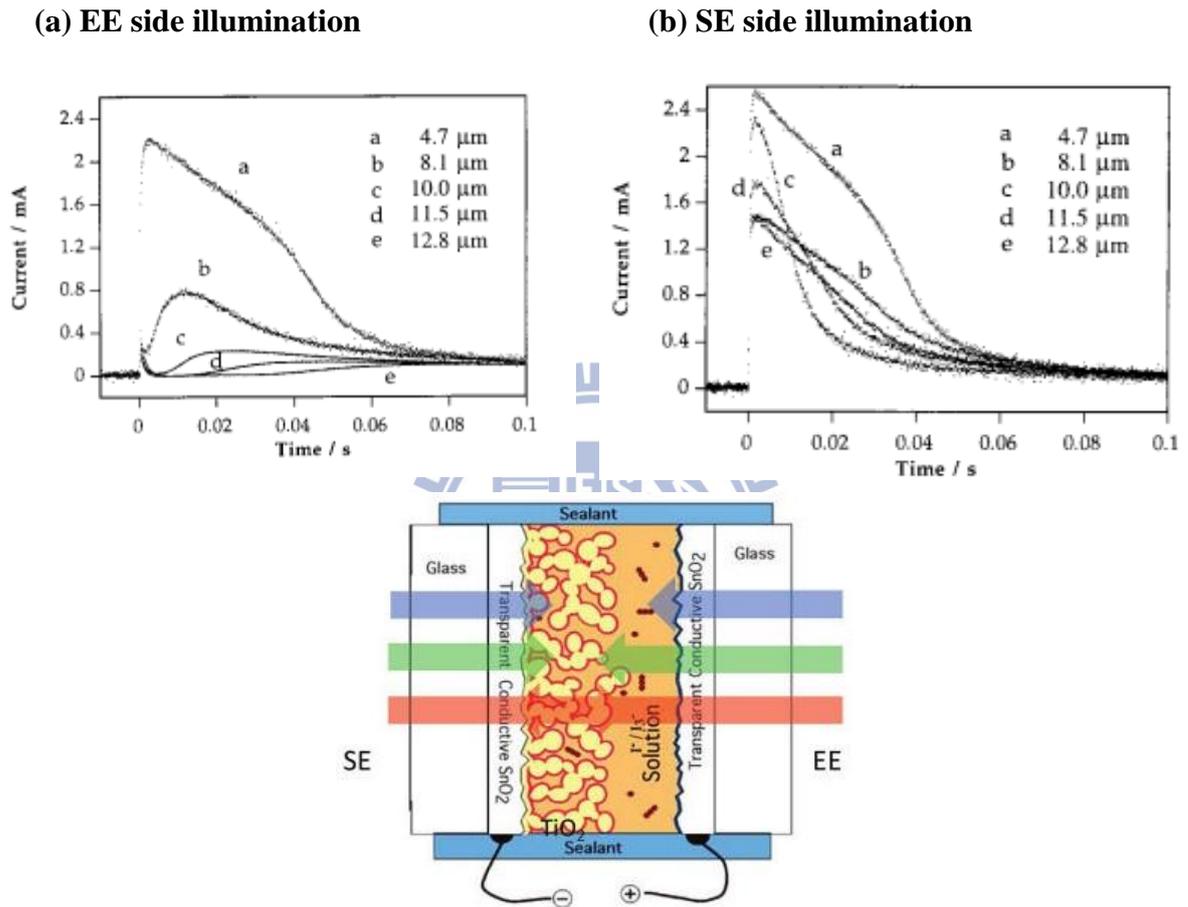


圖 1.11 以不同照光方向照射不同厚度 TiO₂ 奈米薄膜之 NP-DSSC 元件 (a) 從陰極那端 (EE side)照光得到的瞬態光電流衰減圖譜 (b) 從 TiO₂ 收集電極那端(SE side)照光得到的瞬態光電流衰減圖譜。⁵⁶

(C) TiO₂ 奈米薄膜的形貌

TiO₂ 奈米薄膜的形貌也會影響電子傳遞動力學過程，其中包含：(1) TiO₂ 奈米薄膜厚度 (2) TiO₂ 奈米薄膜的孔隙率 (3) TiO₂ 奈米薄膜表面積及奈米粒子尺寸 (4) TiO₂ 奈米薄膜中的電子傳遞途徑。以下會分別作介紹：

(1) TiO₂ 薄膜厚度

圖 1.12 為不同厚度的 TiO₂ NP-DSSC 電極浸入 700 mM LiClO₄ 的乙醇電解液中，其參考電極為 Ag/AgCl 電極，輔助電極為 Pt，施加電位 300 mV vs Ag/AgCl，以雷射自 DSSC 陰極那端(EE side)照光，量測得到的瞬態光電流衰減圖譜。可以觀察到隨著 TiO₂ 薄膜厚度增加，由於電子傳遞的距離會變長，這會增加 TiO₂ 導帶上電子發生 trapping 及和電解液電洞發生再結合(interception)的機率，因此電子傳遞速率變慢，電子收集時間(τ_c)變長，並且降低瞬態光電流值(ΔI_{SC})。^{49,56}

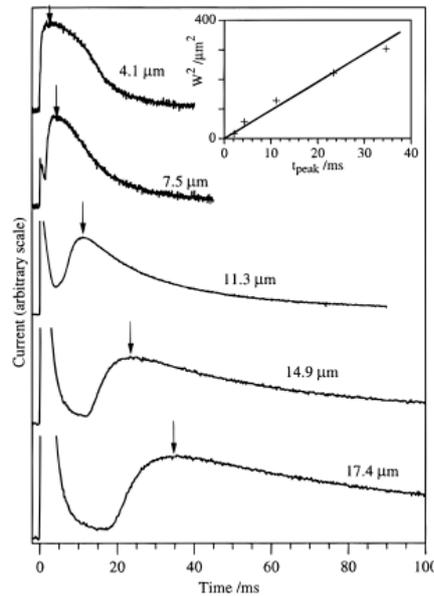


圖 1.12 不同厚度 TiO₂ 奈米薄膜之 NP-DSSC 元件的瞬態光電流衰減圖譜。⁴⁹

(2) TiO₂ 奈米薄膜的孔隙率

文獻已指出若奈米粒子之間的交聯面積變小，也會減慢電子傳遞速率。而各別奈米粒子之間的 coordination number(C.N)會強烈取決於孔洞率，若孔隙率越大，則 C.N 越小，表示薄膜中有許多奈米粒子連結不夠緊密，造成隔絕的面積增加，因此較容易發生 trapping，減慢電子的傳遞速率。^{47,58}

此外，已發現電子擴散係數(D_n)和 TiO₂ 奈米薄膜的孔隙率呈指數相關，如式 1.18

所示：^{47,58}

$$D_n \propto |P_c - P|^{\mu} \quad (1.18)$$

式 1.18 中的 P_c 為臨界孔隙率； P 為薄膜的孔隙率； μ 為 power-law 的指數項。

由圖 1.13 可以觀察到隨著薄膜孔隙率增加，電子擴散係數(D_n)會降低，雖然高孔隙率表示單位體積面積下的奈米粒子較少，但是由於電子傳遞的途徑變長，電子的傳遞速率也會隨之變慢。⁵⁸

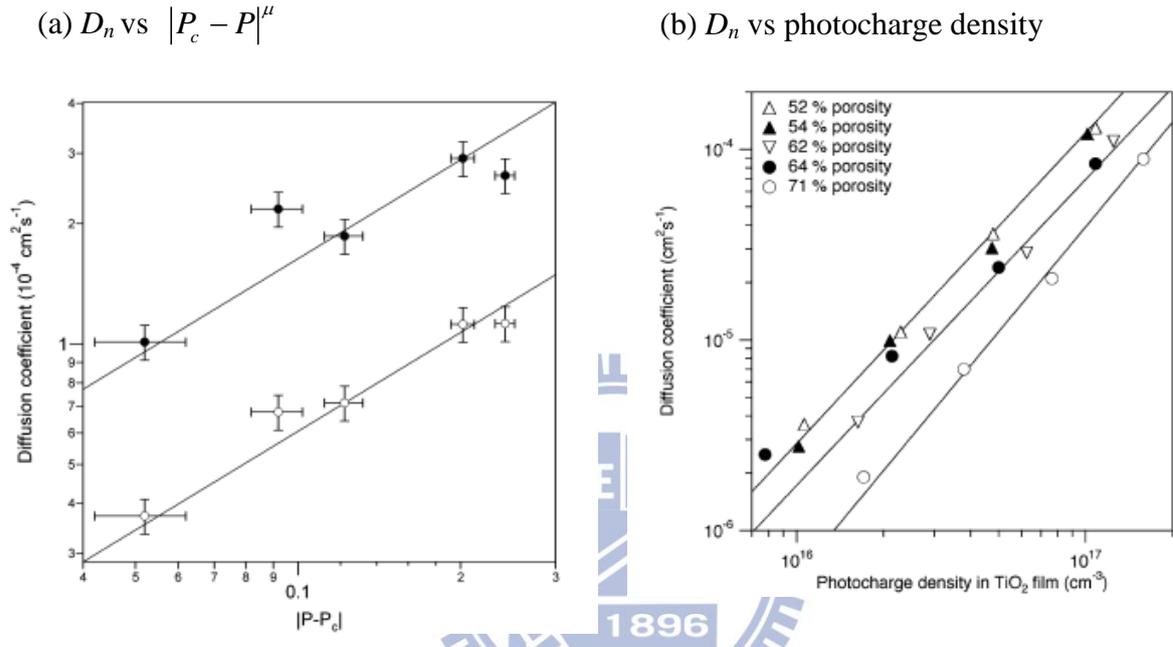


圖 1.13 不同孔隙率之 TiO_2 奈米薄膜對於 NP-DSSC 元件之電子擴散係數的影響。⁵⁸

(3) TiO_2 奈米薄膜表面積及奈米粒子尺寸

奈米薄膜中的電子擴散係數取決於 charge trap sites 的分佈情形以及 trap states 的密度。charge trap sites 可能是由晶體缺陷、雜質、表面非晶相層及化學環境影響而產生的。由於 TiO_2 奈米粒子的比表面積很大，因此 traps 可能大多分佈在奈米粒子的表面。^{59,60,61}

基於 trap model 的理論，電子擴散係數(D_n)和 traps 數目呈反比。若 traps 是分佈在奈米粒子表面， D_n 會反比於 $r^{2/3}$ ， r 為奈米粒子的半徑。若 traps 和 grain boundary 的數目呈正比，則 D_n 會反比於 r^3 。⁵⁹

圖 1.14 在探討不同尺寸的奈米粒子之 NP-DSSC，其表面積對於 TiO_2 薄膜電子擴散係數(D_n)及電子生命期的影響。從圖中表格可以發現並無法判別 trap sites 的主要分佈位

置。必須同時考慮奈米粒子中 trap sites 及 grain boundary 對於電子傳遞造成的影響，當奈米粒子尺寸越小時，晶界越多，越容易對電子傳遞過程造成影響。^{59,60}

當奈米粒子尺寸越小，其表面積越大，trap sites 及 grain boundary 都會變多，因此會降低電子擴散係數(D_n)。但是當奈米粒子尺寸越小時，理論上因為 trap sites 及 grain boundary 變多，電子生命期(τ_R)應該會變短，但是圖 1.14 的實驗卻顯示，當奈米粒子尺寸越小時，電子生命期(τ_R)會變長。這是典型的 transport-limited recombination 機制，因為奈米粒子尺寸較小時，因為 trap sites 及 grain boundary 變多，使得電子擴散速率變慢，這也會限制 TiO₂ 內電子和電解液發生再結合的速率，因此反而使電荷重組速率變慢，電子生命期(τ_R)也因而提升。⁵⁹

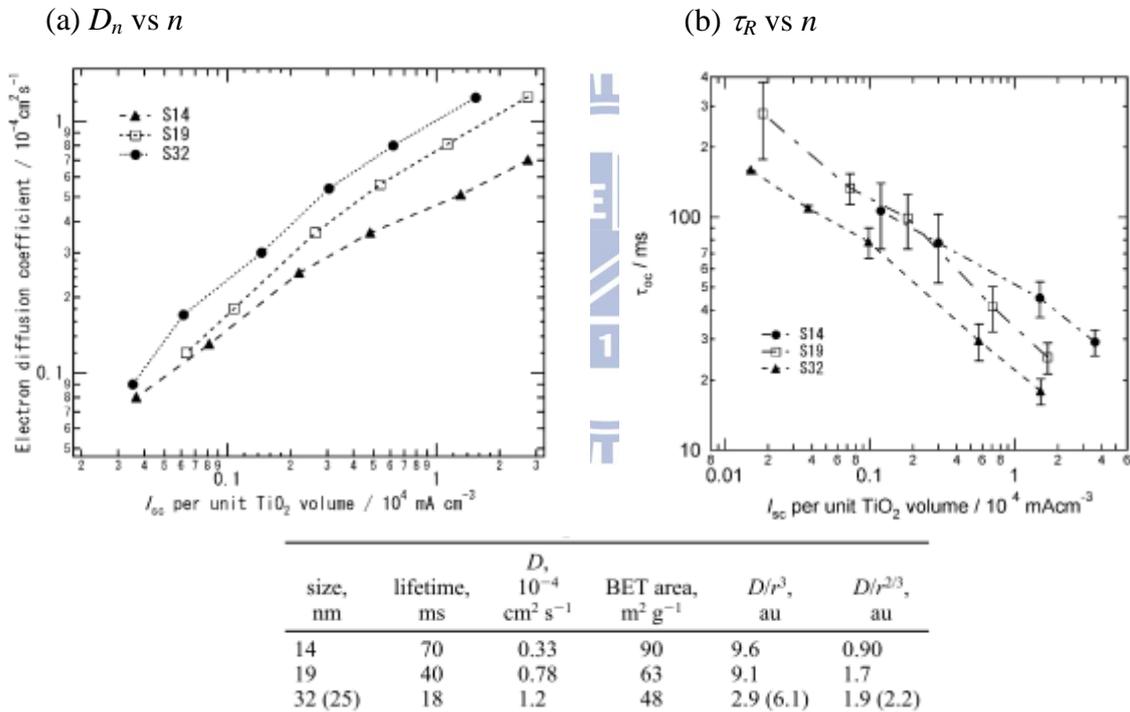


圖 1.14 不同尺寸的 TiO₂ 奈米粒子對於電子擴散係數及電子生命期的影響。⁵⁹

(4) TiO₂ 奈米薄膜中的電子傳遞途徑

已有許多文獻提出 TiO₂ 光陽極材料的維度、結構缺陷及孔隙率都會影響電子傳遞的途徑，進而影響電子傳遞的速率。圖 1.15 為不同 TiO₂ 材料結構：NP、NR、NT，對於 DSSC 元件電子傳遞速率的影響。由於 TiO₂ 奈米粒(NP)為三維結構，因此電子在 NP

的傳遞途徑會變長，且電子容易被 trap 在 NP 的 grain boundary 及 trap sites，導致電子傳遞速率(D_n)變慢，電子收集效率(η_{cc})也隨之降低。^{49,59} 而 TiO₂ 奈米棒(NR)及 TiO₂ 奈米管(NT)為一維結構，可有效縮短電子傳遞途徑，且由於一維材料結構的 grain boundary 較少，電子傳遞速率會變快，增加電子收集效率(η_{cc})，可產生較高的光電流(J_{SC})。

NP-DSSC vs NR-DSSC

圖 1.15(b)為 TiO₂ 奈米粒(NP)及 TiO₂ 奈米棒(NR)之電子傳遞及電荷重組動力學的比較，這是由強度調控光電流光譜(IMPS)及強度調控光電壓光譜(IMVS)量測分析得到的結果。IMPS 可藉由式 1.19 求出注入 TiO₂ 光陽極的電子傳遞時間(τ_c)：⁶²

$$\tau_c = \frac{\pi f_{C\min}}{2} \quad (1.19)$$

其中 $f_{C\min}$ 為 IMPS 虛部頻率最小值。

$$\text{可再藉由式 1.20 求出電子的擴散係數}(D_n) : ^{57} D_n = \frac{L^2}{2.35\tau_c} \quad (1.20)$$

其中 L 為 TiO₂ 薄膜厚度。

而 IMVS 可藉由式 1.21 求出電子生命期(τ_R)：

$$\tau_R = \frac{\pi f_{R\min}}{2} \quad (1.21)$$

其中 $f_{R\min}$ 為 IMVS 虛部頻率最小值。

由於 TiO₂ 奈米結構中 trap states 呈指數分佈，因此電子傳遞速率和 TiO₂ 中 trap states 呈非線性相關。因此 D_n 、 τ_c 、 τ_R 都和入射光強度(I_0)呈 power-law 關係，如式 1.22：⁵⁷

$$\tau_c \propto (I_0)^{\alpha-1} \quad (1.22)$$

其中 α 為描述 TiO₂ 薄膜中 trap states 分佈情形的參數，通常在 0~1 之間。

TiO₂ NR 為一維結構，且 NR 的粒子間連結性較差，NR 的 grain boundary 少於 NP，理論上 NR-DSSC 的電子傳遞速率會高於 NP-DSSC，但從圖 1.15(b)中 NP-DSSC、NR-DSSC 及 P-NR-DSSC 的電子擴散係數(D_n)對入射光強度(I_0)之曲線圖，可以觀察到 NR-DSSC 的電子擴散係數卻沒有比 NP-DSSC 高，推測是由於 NR 的孔洞體積(pore volume)

高於 NP，因此 NR-DSSC 的電子傳遞途徑較曲折，容易發生電子 trapping/detrapping，反而導致電子傳至 TCO 的傳遞時間變長，因此 NR-DSSC 及 NP-DSSC 的整體電子擴散係數很相近。但是若對 NR 進行 TiCl_4 後處理(為 P-NR-DSSC)，即可藉由沉積的 TiO_2 奈米粒去填補 NR 的孔洞，因此 P-NR-DSSC 的電子擴散係數會高於 NR-DSSC。⁶²

而由圖 1.15(b) NP-DSSC、NR-DSSC 及 P-NR-DSSC 的電子生命期(τ_R)對入射光強度(I_0)之曲線圖，可以觀察到 P-NR-DSSC 及 NR-DSSC 的電子生命期接近，並且都大於 NP-DSSC。這是由於 TiO_2 NR 的 grain boundary 較少於 TiO_2 NP，可以降低在粒子與粒子間界面發生的 trapping/detrapping 機率。⁶²

NP-DSSC vs NT-DSSC

雖然 TiO_2 NT 為一維結構，NT 的 grain boundary 少於 NP，理論上 NT-DSSC 的電子傳遞速率會高於 NP-DSSC，^{63,64} 而由圖 1.15(c) NP-DSSC 及 NT-DSSC 的電子傳遞時間(τ_C)對入射光強度(I_0)之曲線圖，卻觀察到 NP-DSSC 及 NT-DSSC 的電子傳遞速率很相近，但是兩者斜率不同，藉由式 1.22： $\tau_C \propto (I_0)^{\alpha-1}$ 擬合數據，可以推導出 NT 的 α 值為 0.14，NP 的 α 值為 0.40，意味著 NT 中的態密度(density of states；DOS)高於 NP，因此若欲達到相同的 V_{OC} ，NT 中必須注入較多光電子才能填滿 trap states。⁶⁵

而由圖 1.15(c) NP-DSSC 及 NT-DSSC 的電子生命期(τ_R)與入射光強度(I_0)之曲線圖，可以觀察到 NT-DSSC 的電子生命期明顯高於 NP-DSSC，代表 NT 中表面 trap sites 可能較少，不易和電解液發生電荷重組，且 NT 在陽極處理過程中，奈米管底部會生成一層薄的阻障層(barrier layer)，也可以有效防止電解液和鈦基材直接接觸，因而降低電荷重組的機率。⁶⁵

而電荷收集效率(η_{cc})為電子傳遞和電荷重組兩者競爭的結果，可以得知 NT-DSSC 和 NP-DSSC 的電子傳遞速率相近，但 NT-DSSC 的電荷重組速率明顯慢於 NP-DSSC，因此整體而言，NT-DSSC 的電荷收集效率高於 NP-DSSC。⁶⁵

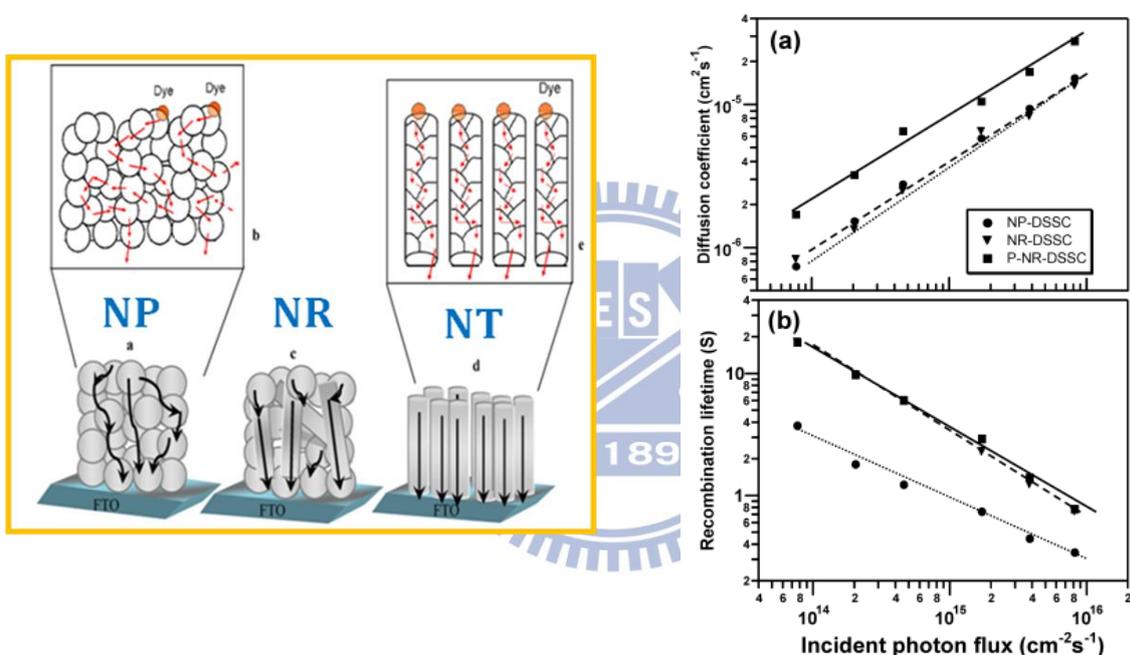
$$\text{再者，光電流密度}(J_{SC})\text{可以表示為式 1.23：} J_{SC} = q LHE \phi_{inj} \eta_{CC} I_0 \quad (1.23)$$

其中 q 為元素電荷， LHE 為光捕獲效率， ϕ_{inj} 為電子注入效率， η_{CC} 為電荷收集效率。

LHE 取決於染料吸附量、 TiO_2 薄膜厚度、 TiO_2 薄膜的散射效果及電解液濃度等因素。

由於都採用 N719 染料，故假設 ϕ_{inj} 為定值。而 η_{CC} 則為電子傳遞和電荷重組兩者競爭的結果。由於 NT 具有很好的光散射效果，故其 LHE 較高於 NP；且由上述結果顯示，NT 的 η_{CC} 高於 NP。因此整體而言，NT-DSSC 產生的光電流會比 NP-DSSC 高。

(a) NP、NR 及 NT 的電子傳遞途徑之比較 (b) NP vs NR



(c) NP vs NT

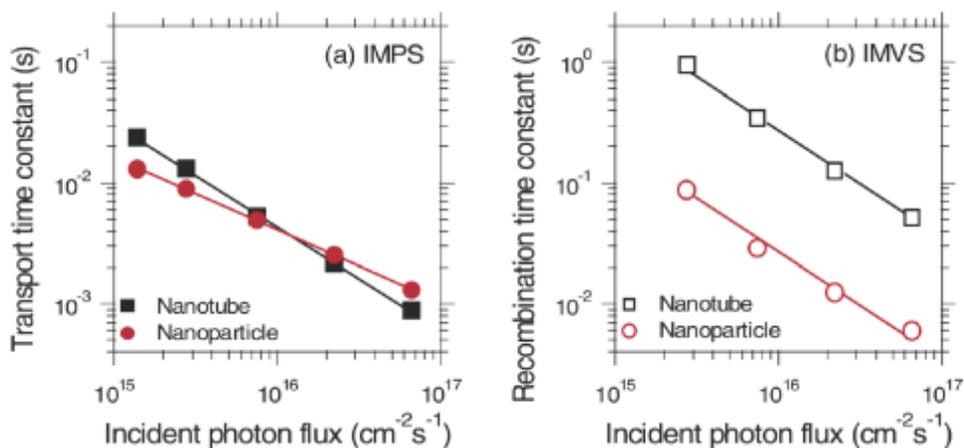


圖 1.15 不同 TiO_2 材料結構：NP、NR、NT，對於 DSSC 元件電子傳遞速率的影響。^{62,65}

(D) TiO₂ 內的缺陷結構

已有文獻研究指出電子傳遞過程會強烈取決於光強度，且由於 TiO₂ 奈米薄膜中 trap states 呈指數分佈，因此 TiO₂ 中的電子傳遞速率和 TiO₂ 內的光電荷密度會呈 power-law 的非線性關係，如下式 1.24 所示：^{47,48,57}

$$D_n \propto N^{(1-\alpha)} \quad (1.24)$$

其中 α 為描述 TiO₂ 薄膜內 trap states 分佈情形的參數； N 為光電荷密度，為短路光電流密度(J_{SC})及電子收集時間(τ_C)兩者的乘積。而通常 α 在 0~1 之間。 α 越接近 1，表示 TiO₂ trap states 分佈較狹窄，注入光電子容易填滿，電子傳遞速率較快； α 越接近 0，TiO₂ trap states 分佈較寬廣，注入光電子很難填滿，電子傳遞速率極慢。^{47,48,57}

而 TiO₂ 奈米薄膜內的 trap states(density of states ; DOS)的能量分佈如下式 1.25：^{47,57}

$$g(E) = g_0 \exp\left(\alpha \frac{E - E_C}{kT}\right) \quad (1.25)$$

其中 E 為 trap 能量， E_C 為導帶 band edge 的能量， g_0 為一常數項。如前所述， α 為描述 TiO₂ 薄膜內 trap states 分佈情形的參數，和 trap 能量(m_C)呈反比關係，如下式 1.26：^{47,48}

$$\alpha = k T / m_C \quad (1.26)$$

若 m_C 越大，表示 TiO₂ 薄膜內缺陷較多，會使 TiO₂ 的導帶 band tail 變寬廣，而 TiO₂ 的導帶 band tail 是來自於結構缺陷、晶界、帶電缺陷等。因此 TiO₂ 的導帶 band tail 變寬廣，意指 trap states 的分佈較寬廣，在 trap states 內發生的 multiple trapping 會限制 TiO₂ 中的電子傳遞速率。^{47,48,51,66}

在穩態下，未填滿的態和填滿的態會達到平衡，建立 quasi-Fermi level。可藉由 Fermi-Dirac equation 來描述電子填滿 trap level 的情形，如下式 1.27 所示：

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - \bar{\mu}_n}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (1.27)$$

其中 $f(E)$ 為 Fermi-Dirac 函數， $\bar{\mu}_n$ 為電子電化學電位，等於 quasi-Fermi level。高光電荷密度下，trap states 會被填滿至較高能階(quasi-Fermi level)，且只有高於此能階的 traps 會參與電子傳遞過程。若深層的 trap 較少，則電子傳遞速率會變快。

文獻中指出若 TiO_2 奈米薄膜中嵌入 Li^+ ，會大幅降低電子傳遞速率。可以發現其 D_n vs N 之曲線圖的斜率會急遽增加，由式 1.24 可知，這意指 α 會變小， TiO_2 導帶 band tail 會因為 TiO_2 內的缺陷變多而變廣， TiO_2 內部 trap states 的分佈較深廣，因此電子傳遞速率會變慢。⁴⁸

(E) 電解液組成

電解液的組成對 DSSC 元件的電子傳遞及電荷重組過程具有很大的影響，改變電解液加入的吸附陽離子，會影響 DSSC 元件的電子擴散係數(D_n)及電子生命期(τ_R)。^{67,68} 由圖 1.16(a)可觀察到 Γ^-/I_3^- 電解液加入吸附陽離子，DSSC 元件的電子生命期(τ_R)趨勢為： $\text{TBA}^+ > \text{DMPI}^+ > \text{Li}^+$ ， Li^+ 為 adsorptive hard 陽離子， DMPI^+ 為 adsorptive soft 陽離子，而 TBA^+ 為 less-adsorptive soft 陽離子。推測是因為 DMPI^+ 及 Li^+ 吸附在 TiO_2 表面時，會降低 TiO_2 導帶 band edge 往正電位移動，造成 DMPI^+ 及 Li^+ 之 V_{OC} 較低於 TBA^+ 。⁶⁷

而圖 1.16(b)指出 TiO_2 表面和電解液形成的電雙層距離，會影響 TiO_2 導帶的 band edge 位置。由於 TBA^+ 較大，很難滲入 TiO_2 表面及染料分子之間， TiO_2 與含 TBA^+ 的電解液形成的電雙層距離較厚，因此電解液中含 TBA^+ ，較不會改變 TiO_2 導帶的 band edge 位置；然而 Li^+ 很容易滲入 TiO_2 表面及染料分子之間，減少了 TiO_2 表面的負電荷，因此造成 TiO_2 導帶的 band edge 位置往正電位移動，降低 V_{OC} 。⁶⁷

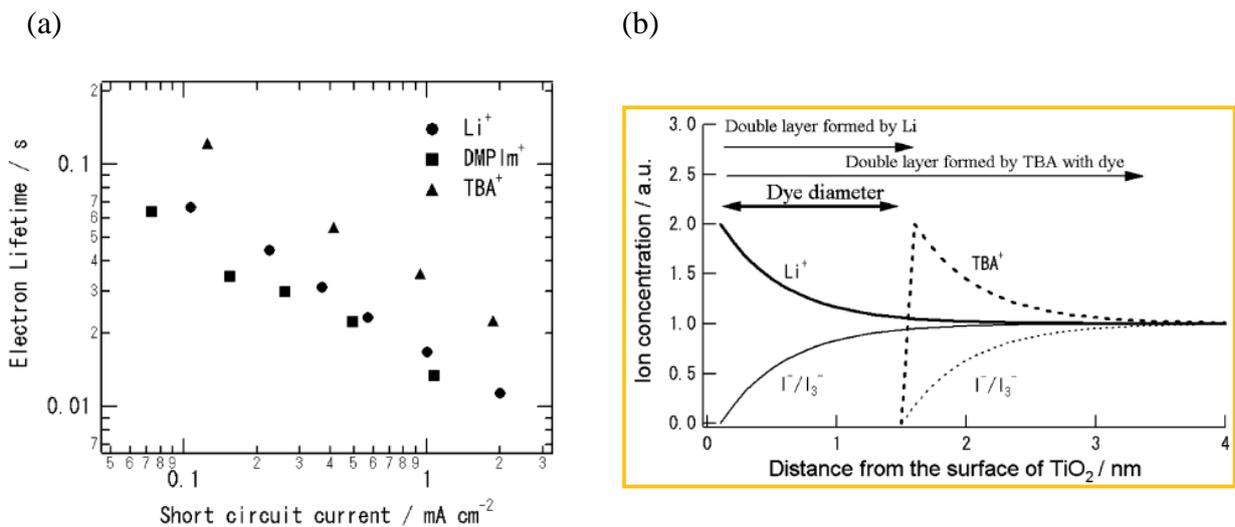


圖 1.16 (a) 電解液中陽離子吸附於 TiO_2 表面，對於電子生命期的影響。

(b) TiO_2 與電解液形成的電雙層距離，會影響 TiO_2 導帶的 band edge 位置。⁶⁷

此外，含 Li^+ 電解液加入 4-*tert*-butylpyridine(TBP)或含 TBA^+ 電解液加入 TBP，都不會對電子生命期太大的影響，如圖 1.17 所示。因此電解液加入 TBP 造成 V_{OC} 提升，並非來自於降低電荷重組速率，而是藉由加入 TBP 來減少吸附在 TiO_2 表面的 Li^+ 含量，造成 TiO_2 導帶的 band edge 位置往負電位移動而提升元件 V_{OC} 。⁶⁷

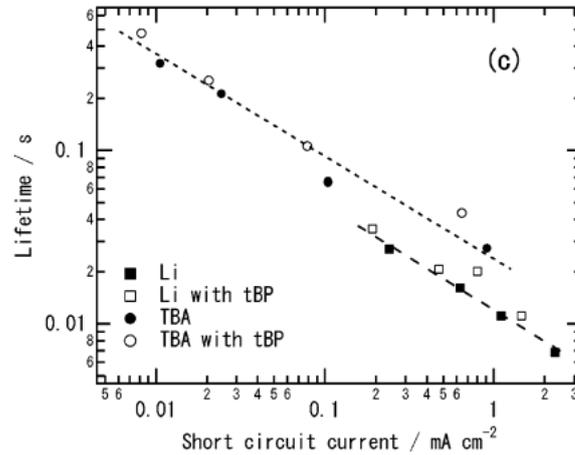


圖 1.17 含 Li^+ 、 TBA^+ 之電解液中加入 TBP，對於 DSSC 元件電荷重組過程的影響。⁶⁷

(F) 染料分子結構

文獻中已提出染料分子結構也會影響 DSSC 元件的電子傳遞及電荷重組過程，若染料分子的官能基可提供 I^-/I_3^- 電解液和 TiO_2 表面鍵結的位置，會加速 I^-/I_3^- 電解液和 TiO_2 發生電荷重組的速率，降低元件 V_{OC} 。⁶⁹ 以下以 K19 及 TG6 為例，兩者結構差異僅在於 O/S 原子，如圖 1.18(a)所示。K19 及 TG6 染料分子結構差異可能會影響 I^-/I_3^- 電解液和 TiO_2 表面的距離，會改變兩者元件的電荷重組速率。而圖 1.18(b)顯示 K19 及 TG6 染料的吸收係數皆高於 N719。⁷⁰

K19 及 TG6 作為 NP-DSSC 的光敏染料，可發現 K19 的 V_{OC} 比 TG6 高了約 20 mV。染料結構造成 V_{OC} 降低有很多種原因：染料分子聚集、加速電荷重組速率、使 TiO_2 導帶 band edge 往正電位移動(surface dipole effect)。兩個染料加入共吸附劑 chenodeoxycholic acid (Cheno)對於兩個染料的 V_{OC} 都沒有太大的影響，證實兩者 V_{OC} 的差異並非來自於染料聚集。⁷⁰

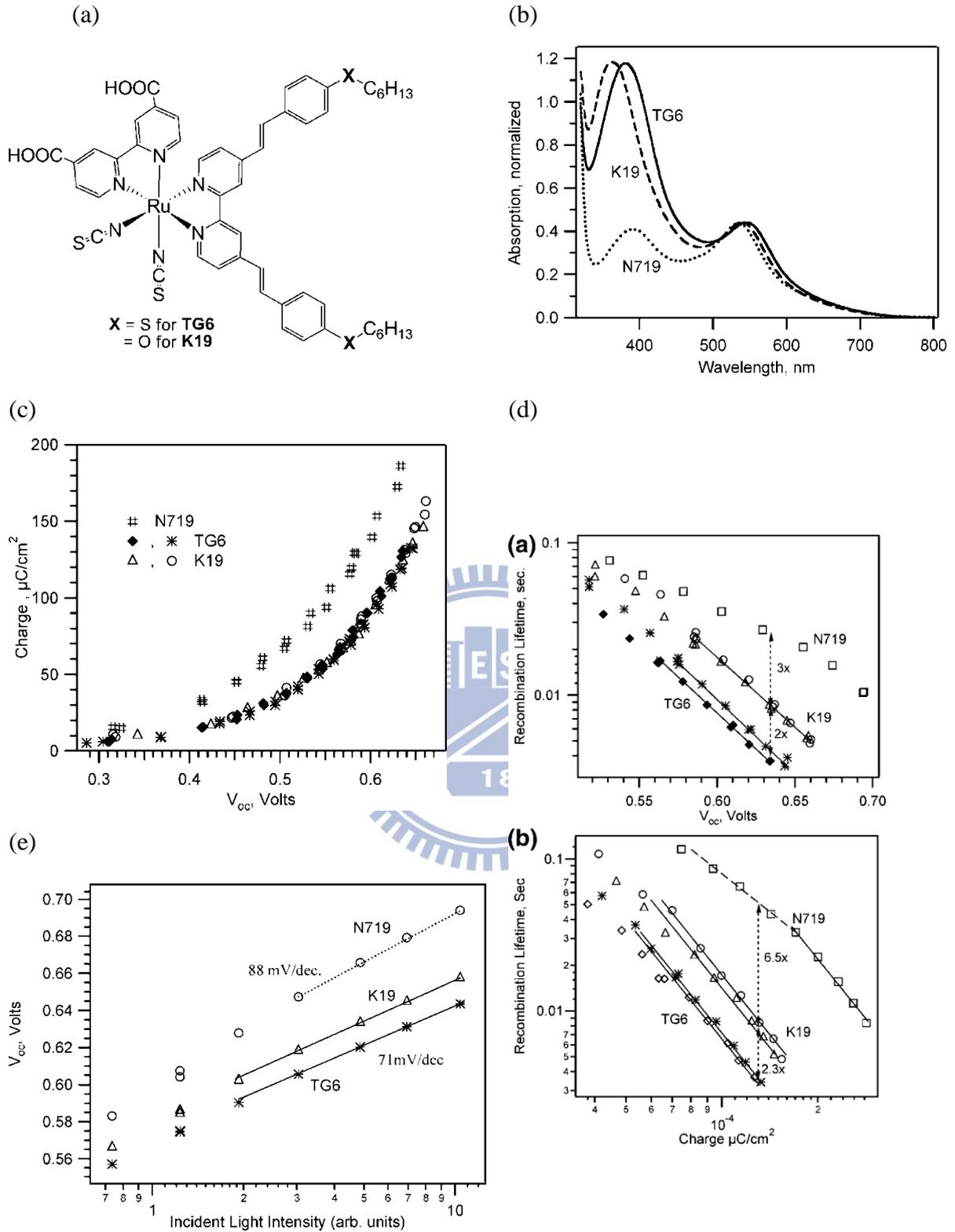


圖 1.18 (a) K19 及 TG6 染料分子結構 (b) K19 及 TG6 的吸收光譜 (c) K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 $\log(n)$ v.s V_{oc} 的曲線圖 (d) K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 τ_R v.s V_{oc} 及 τ_R v.s n 的曲線圖 (e) K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 V_{oc} v.s $\log(I_0)$ 的曲線圖。⁷⁰

圖 1.18(c)為 K19 及 TG6 的 DSSC 元件之額外電荷對不同強度下的 V_{OC} 之曲線圖，可觀察到 K19 及 TG6 在 V_{OC} 下，兩者的電荷是相等的，暗示兩元件的 TiO_2 導帶 band edge 位置是相等的。而兩元件之 TiO_2 導帶 band edge 比 N719 之 DSSC 元件高了約 60 mV。這是由於 K19 及 TG6 具有較巨大的取代基，可防止 TiO_2 表面和電解液接觸。因此，K19 及 TG6 的 DSSC 元件 V_{OC} 的差異並非來自於 TiO_2 導帶 band edge 位置發生改變。⁷⁰

圖 1.18(d)為 K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 τ_R vs V_{OC} 的曲線圖，可以觀察到在任何 V_{OC} 下，TG6 的電子生命期(τ_R)都約為 K19 的 1/2 倍，且 N719 的電子生命期(τ_R)遠高於 TG6 及 K19。而 K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 τ_R v.s n 的曲線圖，由於 K19 及 TG6 的額外電荷相同，兩者位置只有些微移動，但是可以觀察到 N719、K19 及 TG6 三者的差異性變大了，整體電子生命期的趨勢為：N719 > K19 > TG6。由此可知，TG6 的 DSSC 元件之 V_{OC} 低於 K19 的 DSSC 元件，主要是因為 TG6 的 DSSC 元件的 TiO_2 表面和電解液較容易發生電荷重組，而降低了電子生命期。⁷⁰

由 V_{OC} v.s $\log(I_0)$ 的曲線圖的斜率可推測 DSSC 元件的理想度。”理想度”是指隨著光強度及 V_{OC} 值降低，元件的電荷重組速率常數降低的速率，意即 V_{OC} v.s $\log(I_0)$ 的曲線圖的斜率越大時，其電荷重組速率會隨著光強度變弱而快速降低，這有助於提升元件之 V_{OC} 。因此從圖 1.18(e)為 K19 及 TG6 的 DSSC 元件之 V_{OC} v.s $\log(I_0)$ 的曲線圖，可以觀察到 N719 之 DSSC 元件的理想度最高，而 K19 之 DSSC 元件與 TG6 之 DSSC 元件兩者的理想度相近。再度證實 K19 之 DSSC 元件與 TG6 之 DSSC 元件兩者 V_{OC} 的差異，來自於 TG6 之 DSSC 元件的電荷重組速率較快。⁷⁰

以上以簡介完所有影響 DSSC 元件之電子傳遞動力學的因素，接下來會針對 DSSC 元件的電荷重組動力學機制及其影響因素作深入探討。

II. 電荷重組動力學機制

在 DSSC 中，由於電解液為高濃度的 I^-/I_3^- 氧化還原對，可以忽略注入 TiO_2 中的電子與染料發生電荷重組的過程，只探討注入 TiO_2 中的電子與電解液發生電荷重組的過程。⁷¹ 在照光下，DSSC 的電子生命期約為 ms~min，取決於照光強度。一般而言，電子

傳遞時間(τ_C)會大於電子生命期(τ_R)一個級數以上，因此在一個太陽光下，電荷收集效率會接近 1。⁷²

理論上，電荷重組可能會發生在 TiO₂/電解液界面、TiO₂/TCO 界面及 TCO/電解液界面。因此，電荷重組過程會取決電解液及 TCO 基材和 TiO₂ 表面的性質。照光後染料激發態注入 TiO₂ 內的電子會內建電荷，並且造成 TiO₂ 的 quasi-Fermi level 位置改變，而影響 V_{OC} 。而已有文獻顯示在 TiO₂ 奈米薄膜上還原 I⁻/I₃⁻ 的過電壓較小於在 TCO 界面上的過電壓，⁷¹ 可以推測電荷重組主要發生在 TiO₂/電解液界面，而非 TCO/TiO₂ 界面。

以下會針對電荷重組的動力學機制、TiO₂ 導帶 band edge movement 及 TiO₂ 奈米薄膜中的化學電容作深入介紹：

(A) 電荷重組動力學機制

一般認為 DSSC 元件的電荷重組速率和 TiO₂ 薄膜中的電子濃度呈二級反應，^{73,74} 以下式 1.28 到式 1.31 為電荷重組發生的所有反應式：



式(1.28)為 I₃⁻、I⁻ 和 I₂ 間的化學平衡反應；式(1.29)為注入 TiO₂ 中電子將 I₂ 還原成 I₂^{•-} 的反應；式(1.30)及式(1.31)為 I₂^{•-} 的進一步反應。文獻中較常見式(1.30)及式(1.31)為速率決定步驟，若式(1.30)為速率決定步驟，電荷重組速率 R ，可表示成下式 1.32：^{48,73}

$$R = K_1^2 K_2^2 k_3 \frac{[I_3^-]^2 N^2}{[I^-]^2} \quad (1.32)$$

式 1.32 中， N 為光注入電荷密度或 TiO₂ 薄膜中的電子濃度。

而若式(1.31)為速率決定步驟，電荷重組速率 R ，可表示成下式 1.33：^{48,73}

$$R = K_1 K_2 k_4 \frac{[I_3^-] N^2}{[I^-]} \quad (1.33)$$

然而，某些研究也指出其他類型的電荷重組機制，當少量 Li^+ 嵌入 TiO_2 奈米薄膜內時會同時降低電子傳遞及電荷重組的速率，意即電荷重組速率會受限於電子傳遞速率，為 transport-limited recombination，為了合理解釋此類型的電荷重組機制，必須假設下式 1.34 為速率決定步驟：⁴⁸



又由於電荷重組速率會受限於電子傳遞至 recombination site 前的粒子間傳遞過程，因此 k_5 正比於電子擴散係數(D_n)，如下式 1.35：⁴⁸

$$R \propto D_n^{-1/\alpha} \quad (1.35)$$

而由式 1.24： $D_n \propto N^{(1-\alpha)/\alpha}$ ，可知 D_n 和 N 為非線性指數相關，因此 R 也和 N 成非線性指數相關。假設為 pseudo-first-order，即 $R = N/\tau_R$ ，故可以得到下式 1.36：⁴⁸

$$\tau_R \propto \frac{1}{D_n} \propto \tau_C \quad (1.36)$$

(B) TiO_2 導帶 band edge movement

文獻已提出有兩種常見能提升的 V_{OC} 的方法，第一種為 passivaton(or shielding)；^{75,76} 第二種為 band edge movement。⁷⁴

passivaton(or shielding)

文獻已提出許多 TiO_2 進行表面修飾的方法，可以減慢電荷重組的速率，藉此提升元件 V_{OC} 。^{75,76,77}

- (1) 在 TiO_2 奈米薄膜表面沉積一層無機阻障層(例如： Al_2O_3 ⁷⁵ 及 Nb_2O_5 ⁷⁷)：會減慢電荷重組的速率，藉此提升 V_{OC} 。但阻障層若太厚，反而會降低電子注入效率。⁷⁵
- (2) 在 TiO_2 奈米薄膜表面吸附特定有機分子，可以隔絕 TiO_2 與電解液接觸，減慢電荷重組速率，例如：兩性吸附劑(hexadecylmalonic acid⁷⁸、decylphosphonic acid⁷⁹)，當

其連結光敏染料及 TiO_2 表面，由於分子中的 $-\text{COOH}$ 及 $-\text{PO}_3\text{H}$ 會鍵結在 TiO_2 表面，其疏水端可以有效防止 TiO_2 及電解液接觸，藉此提升 V_{OC} 。

band edge movement

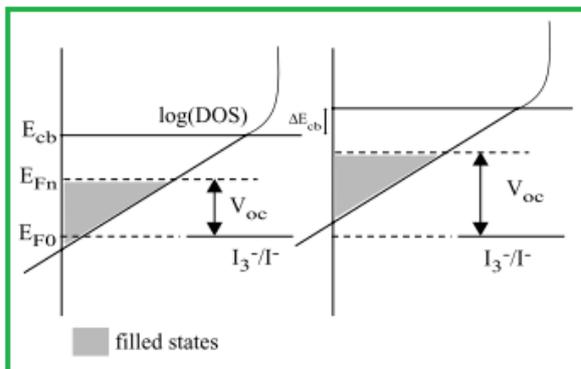
此外， TiO_2 導帶 band edge movement 也會影響 V_{OC} 。⁷⁴ 而 band edge movement 是來自於 TiO_2 表面累積足夠負電荷，而電解液電洞越帶正電性，會造成 surface dipole 變大，會使 TiO_2 導帶 band edge 往負電位移動，造成 V_{OC} 增加。⁷⁴ 以下舉出幾個例子：

- (1) 將吸附染料的 TiO_2 光陽極以 4-*tert*-butylpyridine(TBP)或 NH_3 進行修飾，會造成 TiO_2 導帶 band edge 往負電位移動，因此在固定光注入電荷密度下，元件 V_{OC} 會增加，推測是由於 NH_3 會將 TiO_2 去質子化，使 TiO_2 薄膜表面更帶負電性，⁷⁴ 如圖 1.19 所示。
- (2) 在 carboxylated bipyridylruthenium 染料中加入共吸附劑 chenodeoxycholate(CDCA)，吸附於 TiO_2 薄膜表面，也會造成 TiO_2 導帶 band edge 往負電位移動，提升 V_{OC} 。⁸⁰
- (3) 在染料中加入 zwitterionic 分子，例如：4-guanidinobutyric acid，在吸附於 TiO_2 薄膜表面，也會造成 TiO_2 導帶 band edge 往負電位移動，提升 V_{OC} 。⁸¹

但若 TiO_2 表面越帶正電性，會使 TiO_2 導帶 band edge 往正電位移動，造成 V_{OC} 降低。

例如： TiO_2 薄膜表面若吸附上電解液中的陽離子 Li^+ ，會降低 V_{OC} 。⁷²

(a)



(b)

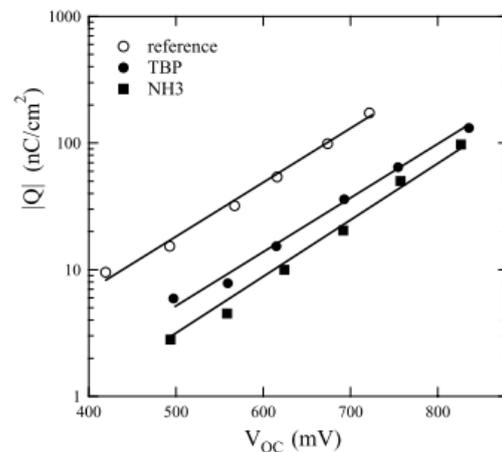


圖 1.19 (a)在固定光注入電荷密度下， TiO_2 band edge movement 對於元件 V_{OC} 的影響；

(b) TBP 及 NH_3 對 TiO_2 表面進行修飾，對元件 V_{OC} 造成的影響。⁴⁷

可藉由以下方式判斷元件 V_{OC} 的提升是來自於 passivation(or shielding)或 band edge movement :⁸²

TiO₂ conductionband edge movement 對於元件 V_{OC} 的影響

若 DSSC 元件採用相同的光敏染料，則照光下，染料激發注入 TiO₂ 奈米薄膜內的電子數是固定的，因此在各材料中填滿的 trap states 密度是相同的，若元件 V_{OC} 提升，表示其 TiO₂ 導帶 band edge 往負電位移動。圖 1.20(a) $\log(n)$ vs V_{OC} 之曲線圖，在固定光注入電荷密度下，若在 TiO₂ 內加入特定吸附分子會導致 V_{OC} 提升，表示 TiO₂ 導帶 band edge 往負電位移動；而若使 V_{OC} 降低，則表示 TiO₂ 導帶 band edge 往正電位移動。^{74,80,81,82}

改變電荷重組速率對於元件 V_{OC} 的影響

在固定照光強度時，元件處於開路條件下，電荷重組電流密度(J_r)等於電子注入電流密度(J_{inj})；而在短路條件下，可忽略電荷重組，因此電子注入電流密度(J_{inj})等於短路光電流密度(J_{SC})。綜合以上條件，可得到下式 1.37：⁸²

$$J_{SC} = J_{inj} = |J_r| = k_{et} c_{ox} n^\gamma \quad (1.37)$$

其中 c_{ox} 為電解液濃度； k_{et} 為電荷重組速率常數；指數項 γ 的值一般在 2 到 3 之間，甚至更大。因此在開路下若固定入射光強度時， $J_{SC} = |J_r|$ 。式 1.37 表示電荷重組速率(k_{et})及 TiO₂ 薄膜內的電子濃度(n)，都會影響元件的 J_{SC} 。⁸²

如圖 1.20(b) $\log(n)$ vs $\log(J_{SC})$ 之曲線圖，在固定 J_{SC} 下，若在 TiO₂ 內加入特定吸附分子會減慢電荷重組速率(k_{et})，則 TiO₂ 薄膜內的電子濃度(n)會增加，進而提升 V_{OC} ；而若會加速電荷重組速率(k_{et})，則 TiO₂ 薄膜內的電子濃度(n)會減少，進而降低 V_{OC} 。因此改變電荷重組速率也會影響元件 V_{OC} 。⁸²

TiO₂ 導帶 band edge movement 及改變電荷重組速率，對 V_{OC} 產生的綜合效應

已知 TiO₂ 導帶 band edge movement 及改變電荷重組速率，都會影響 DSSC 元件的

V_{OC} ，因此我們必須考慮兩者加乘的效應對 V_{OC} 的影響。如圖 1.20(c) $\log(J_{SC})$ vs V_{OC} 之曲線圖，在固定 TiO_2 薄膜內的電子濃度(n)下，band edge shift(ΔV)會導致 $\log(J_{SC})$ vs V_{OC} 之曲線圖往水平方向移動 ΔV ；而改變電荷重組速率(R)會改變 J_{SC} ，會導致 $\log(J_{SC})$ vs V_{OC} 之曲線圖往垂直方向移動 $\log(R)$ ，因此在固定 J_{SC} 下，結合 ΔV 及 $\log(R)$ 移動造成 V_{OC} 改變了 ΔV_{tot} ，若電荷重組速率會改變，則 ΔV 不等於 ΔV_{tot} 。⁸²

(a) $\log(n)$ vs V_{OC}

(b) $\log(n)$ vs $\log(J_{SC})$



(c) $\log(J_{SC})$ vs V_{OC}

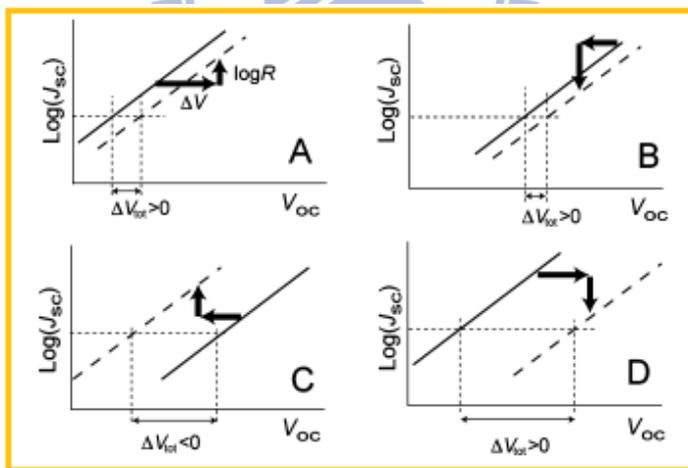


圖 1.20 TiO_2 導帶 band edge movement 及改變電荷重組速率，對 V_{OC} 產生的綜合效應。⁸²

(1) A 圖：可以觀察到 band edge 往負電位移動 ΔV ，但加速了電荷重組速率(R)，因此元件整體 V_{OC} 提升了 ΔV_{tot} ，常見的例子為，吸附染料的 TiO_2 光陽極以 4-*tert*-butylpyridine

(TBP)或 NH_3 進行修飾，會使 TiO_2 導帶 band edge 往負電位移動，但電荷重組速率也會加速，但元件整體 V_{OC} 也會提升。^{74,80}

(2) B 圖：可以觀察到 band edge 往正電位移動 ΔV ，但減慢了電荷重組速率(R)，也會使元件整體 V_{OC} 提升了 ΔV_{tot} 。

(3) C 圖：可觀察到 band edge 往正電位移動 ΔV ，亦加速了電荷重組速率(R)，會大幅降低元件 V_{OC} ，為最不理想的情形。

(4) D 圖：則可觀察到 band edge 往負電位移動 ΔV ，亦減慢了電荷重組速率(R)，會大幅增加元件 V_{OC} ，為最理想的情形。

(C) TiO_2 奈米薄膜中的化學電容

研究 TiO_2 奈米薄膜中的化學電容，可深入了解光產生載子儲存的自由能及其在外電路產生的光電壓及光電流的機制。^{83,84}

一般而言，電容取決於兩個帶著電荷相等但電性相反的兩金屬平板之間的電場強度。而因電位差異誘發產生的額外電荷只侷限在平板的狹窄區域，且產生的額外電荷會累積電場，並造成 Fermi level 的變化。^{83,84}

而能態密度(density of states ; DOS)也會影響化學電容，如式 1.38 所示：^{83,84}

$$C_{DOS} = \frac{dQ}{dV} = q^2 \frac{dN}{dE} \quad (1.38)$$

其中 q 為元素電荷， dN/dE 為平板間的總 DOS。

在 DSSC 元件中，兩平板由 TiO_2/TCO 電極及電解液/Pt 電極組成，如圖 1.21 所示。當 TCO/TiO_2 界面因為施加電壓 $dV = -d\bar{\mu}_n/q$ ，電子電化學電位 $\bar{\mu}_n$ 會產生變化， TiO_2 奈米薄膜內電子電位改變了 $d\mu_n$ ，連帶改變了導帶上的自由電子密度(dn_C)及 band gap states 內定域化的 trap 電子密度(dn_L)，會使 TiO_2 薄膜的 Fermi level 往負電位移動。⁸³

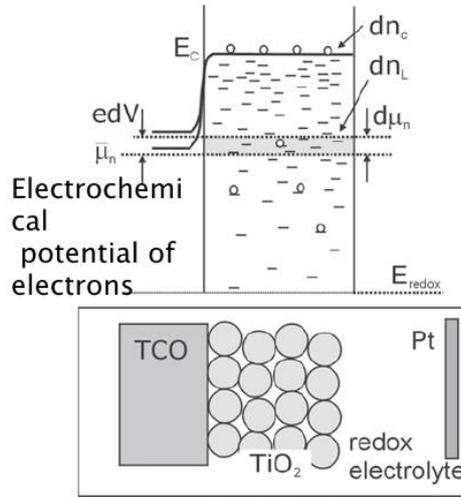


圖 1.21 描述 TCO/TiO₂ 界面因為施加電壓 $dV = -d\bar{\mu}_n/q$ ，對於 TiO₂ 奈米薄膜電極內導帶上的自由電子密度 (dn_c) 及 band gap states 內定域化的電子密度 (dn_L) 造成的影響。⁸³

若將化學電容視為儲存化學能量的 ideal element，可以熱力學型式表示，如式 1.39：

$$C_\mu = q^2 \frac{\partial N_i}{\partial \mu_i} \quad (1.39)$$

化學電容亦可反映因化學電位改變 (μ_i)，系統接收或釋出電子密度為 N_i 的載子的能力。而化學電位以熱力學型式可表示為式 1.40：⁸⁵

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln N_i \quad (1.40)$$

其中 k 為波茲曼常數， T 為溫度。

結合式 1.39 及 1.40，又可將化學電容轉換成式 1.41：

$$C_\mu^{(i)} = q^2 \frac{N_i}{kT} \quad (1.41)$$

而 TiO₂ 導帶中電子數目又可以波茲曼分佈函數表示，如式 1.42：

$$n_c = N_c e^{(\mu_n - E_c)/kT} \quad (1.42)$$

其中 N_c 為 TiO₂ 導帶的能態密度(DOS)，因此 TiO₂ 導帶的化學電容可表示為式 1.43：

$$C_\mu^{(cb)} = q^2 \frac{n_c}{kT} \quad (1.43)$$

而 DSSC 元件的總化學電容必須同時考慮自由電子及 trap 電子的貢獻，如下式 1.44：

$$C_{\mu} = q^2 \frac{\partial(n_C + n_L)}{\partial\mu_n} = C_{\mu}^{(cb)} + C_{\mu}^{(trap)} \quad (1.44)$$

而 trap states 的化學電容如式 1.45 所示：

$$C_{\mu}^{(trap)} = q^2 \frac{\partial n_L}{\partial\mu_n} = q^2 g(\bar{\mu}_n) \quad (1.45)$$

結合式 1.43-1.45，可將 DSSC 元件的總化學電容表示為式 1.46：

$$C_{\mu} = q^2 \frac{\partial(n_C + n_L)}{\partial\mu_n} = q^2 \frac{n_C}{kT} + q^2 g(\bar{\mu}_n) \quad (1.46)$$

其中 $g(E)$ 為 trap states 的態密度，由於 trap states 呈指數分佈，處於溫度 T_C (tailing parameter)， $g(E)$ 可表示為下式 1.47：

$$g(E) = \frac{N_L}{kT_C} \exp\left[\frac{E - E_C}{kT_C}\right] \quad (1.47)$$

因此，trap states 的化學電容又可表示為式 1.48：

$$C_{\mu}^{(trap)} = q^2 \frac{\alpha N_L}{kT} \exp\left[\frac{\alpha(\bar{\mu}_n - E)}{k}\right] \quad (1.48)$$

其中 $\alpha = T/T_C$ ，而由式 1.48 也指出化學電容和施加電位呈指數相關。

此外，式 1.41 也可視為擴散電容，意指當兩鄰近元素其電位有差異時，才會發生擴散過程。⁸⁵

如圖 1.22(a)所示，當 DSSC 元件照光時，由於染料激發後的電子會注入 TiO_2 薄膜內，使電子和電洞的 quasi-Fermi level 分離為 ϕ_n 及 ϕ_p ，而電子濃度守恆公式如式 1.49 所示：

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_R} \quad (1.49)$$

其中 G 為電子產生速率， τ 為電子生命期， n/τ_R 即為電荷重組速率。

電子電位可表示為式 1.50：

$$\phi_n = -\mu_n/q \quad (1.50)$$

而 n 、 G 及 ϕ_n 為穩態背景值。

當 DSSC 元件受到微擾時，會在穩態背景值之上產生微擾值，電子濃度會增加 ρ_n ；電子產生速率會增加 g ；電子電位會增加 ϕ_n 。因此 DSSC 在照光下受到微擾後，電子濃度變為： $n + \rho_n(t)$ ；電子電位變為： $\phi_n + \phi_n(t)$ 。由於穩態值不會隨著時間改變，因此 DSSC 在照光下受到微擾後，電子濃度守恆公式可改寫為式 1.51：

$$\frac{d\rho_n}{dt} = g - \frac{\rho_n}{\tau_R} \quad (1.51)$$

藉由將式 1.42 線性化後，可得到下式 1.52：

$$\rho_n = -\frac{qn}{kT}\phi_n \quad (1.52)$$

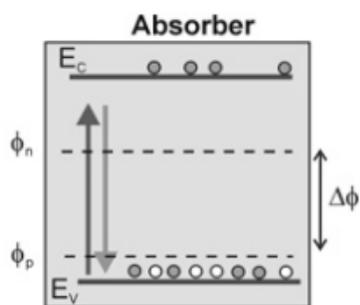
再將式 1.51 乘以 q ，再代入式 1.52，可得到電流守恆公式，如式 1.53 所示：

$$\frac{nq^2}{kT} \frac{d\phi_n}{dt} + qg + \frac{nq^2}{\tau_R kT} \phi_n = 0 \quad (1.53)$$

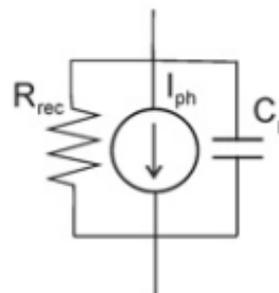
式 1.53 第一項 $\left(\frac{nq^2}{kT} \frac{d\phi_n}{dt}\right)$ 為電容電流值 ($I = C dV/dt$)；第二項代表染料激發過程產生的電流值 ($i_{ph} = qg$)；第三項為電荷重組電流值，可寫成 ϕ_n/R_{rec} ，其中電荷重組電阻值： $R_{rec} = kT\tau_R/nq^2$ 。式 1.53 的等效電路如圖 1.22(b)所示。

而 DSSC 元件在照光下，受到微弱瞬態或周期性擾動發生反應的整體等效電路如圖 1.22(c)所示，是由許多圖 1.22(b)的等效電路連結而成，等效電路中的 i_{ph} 代表染料照光後激發至較高能階產生光電流的過程；化學電容 C_μ 代表注入 TiO_2 薄膜內電子的儲存能量；電阻 r_{ct} 代表電荷轉移；而 TiO_2 和電解液界面有擴散電阻 (r_t)。染料激發過程 (i_{ph}) 可將電子注入 TiO_2 薄膜內，提高 TiO_2 的 Fermi level；而電荷重組電阻 (R_{rec}) 變小，則會增加光電流的損失。^{83,86}

(a) DSSC 照光後，TiO₂ 薄膜內電子和電洞分佈情形



(b) 描述照光狀態下，DSSC 受到微弱瞬態或周期性擾動發生反應的等效電路示意圖



(c) 照光下 DSSC 受到微弱瞬態或周期性擾動發生反應的等效電路示意圖

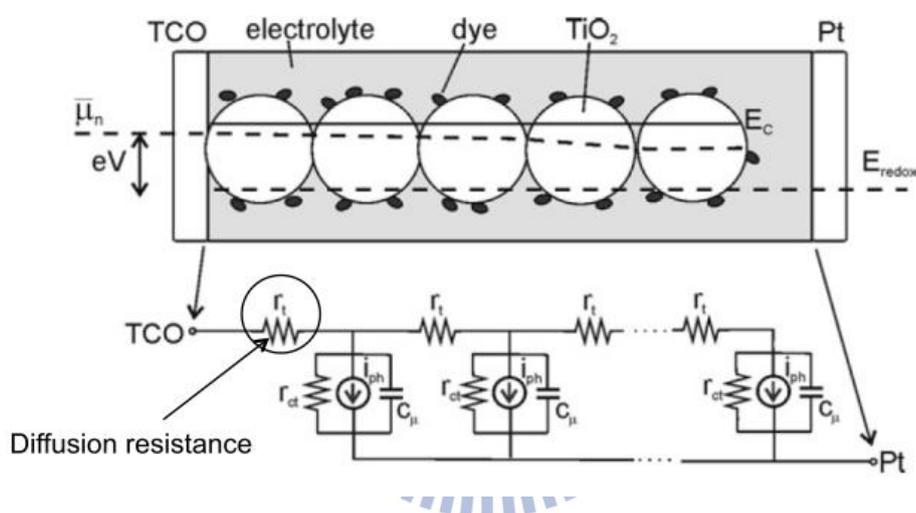


圖 1.22 照光狀態下，DSSC 受到微弱瞬態或周期性擾動發生反應的等效電路示意圖。⁸³

1.2 一維二氧化鈦奈米管陣列作為 DSSC 工作電極的應用

目前常見的製備一維 TiO₂ 奈米管的方法有：模板法⁸⁷、溶膠凝膠法⁸⁸及陽極處理法。^{89,90}

1996 年 Patrick Hoyer 以多孔陽極氧化鋁片當作模版，製備出二氧化鈦奈米管。首先將鋁以酸氧化成氧化鋁並使其呈多孔狀，再把 PMMA (Polymethyl Methacrylate) 填滿孔槽，接著以鹼將氧化鋁去除，最後以電化學沈積法將鈦沈積於孔槽內部表面並以稀鹽酸沖洗，最後以丙酮將 PMMA 溶解，即可得二氧化鈦奈米管。⁸⁷

1998 年 Tomoko Kasuga 提出了溶膠凝膠法來製備二氧化鈦奈米管，其方法比起以

往的模版製造法更加簡易，且製備出之奈米管的管徑較小（約 8 nm）。Kasuga 首先以溶膠凝膠法製備得到 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 粉末，然後藉由化學方法將 SiO_2 的結晶性破壞，只留下具 anatase 晶相 TiO_2 粉末，接著將其加入濃度 10M 的氫氧化鈉溶液，在 110°C 的溫度下攪拌 20 小時，再以稀鹽酸和去離子水洗滌之後，即可得到二氧化鈦奈米管。⁸⁸

2001 年 Grimes 等人首先提出以陽極處理法製備二氧化鈦奈米管(TNT)陣列，以 0.5 wt.% 氫氟酸(HF)水溶液為陽極處理電解液，在反應溫度 18°C 下施加 20 V 工作電壓，反應 20 min 後，可於純鈦基材上得到長度為 250 nm 的 TNT 陣列。⁹¹ 藉由調控工作電壓、電解液濃度、反應溫度及反應時間等參數，即可製備出不同管長、不同微結構之 TNT 陣列。因此陽極處理法目前最常用在製備 TNT 陣列。

本論文採用不同陽極處理法去製備不同微結構的 TNT 陣列，分別為定電壓陽極處理法、定電流陽極處理法，以及我們實驗室研發的定電壓-定電流混合陽極處理法。以下會分別針對陽極處理法的成長機制以及三種不同陽極成長方法作介紹。

1.2.1 定電壓陽極處理成長方法及其成長機制的探討

製備 TNT 陣列之定電壓陽極處理方法

表 1.1 為近年來採用定電壓陽極處理法製備二氧化鈦奈米管(TNT)陣列的相關文獻。許多文獻已指出陽極處理法製備 TNT 陣列之表面型態，會因為各種陽極處理的條件參數而改變。例如，陽極處理電壓、陽極處理環境溫度、電解液組成成分、電解液含水量或電解液 pH 值等，皆會改變 TNT 的形貌。已知 TNT 管徑會隨著陽極處理電壓的增加而變大。而目前陽極處理法製備 TNT 的電解液最常使用含氟離子的電解液，TNT 管長通常會隨著電解液離子濃度或陽極處理時間的增加而加長，但由於 TNT 成長反應過程中，鈦陽極水會電解而產生氧氣，在鈦陽極表面進行氧化反應而生成緻密的 TiO_2 陽極氧化膜，而電解液中的氟離子會對此氧化膜進行蝕刻反應。因此，陽極處理過程中為電化學成長氧化膜反應與化學溶解反應的競爭過程，當成長反應的速度高於溶解反應，則 TNT 管長可隨反應時間而增加，反之則無法成功製備有序結構之 TNT。關於 TNT

陣列的生成機制稍後會詳細討論。

表 1.1 採用定電壓陽極處理法製備二氧化鈦奈米管(TNT)陣列的相關文獻。^{91,92,93,94,20,89,95}

Year	Author	Electrolyte	Bias potential	Anodization time	TNT length
2001	Grimes	0.5% HF aq.	20 V	20 min	250 nm
2003	Schmuki	1 M H ₂ SO ₄ aq. + HF	60V	6 hr	580 nm
2007	Schmuki	0.5% NH ₄ F/ glycerol	20V	20 sec	7 μm
2007	Grimes	0.1 M KF + 1 M NaHSO ₄ + 0.2 M trisodium citrate (pH = 5)	25V	17 hr	6 μm
2007	Frank	0.5% NH ₄ F/ glycerol	20 V	70 hr	5.7 μm
2007	Grimes	8 % TBAF/ formamide	20 V	24 hr	20 μm
2008	Diau	0.5% NH ₄ F/ ethylene glycol	60 V	3 hr	19 μm

早期所製備之 TNT 管長皆小於 1 μm，這是因為 TNT 管口處的 pH 值會有很大的變化(氟離子聚集)，而增加了 TNT 上端溶解速率；⁹³ 因此 Schmuki 於 2005 年選擇了黏度較高的甘油(Glycerol)作為溶劑並加入 0.5 wt.% NH₄F、以 20 V 工作電壓以及 1 V s⁻¹ 的升壓速率，可得到較長且外觀平滑的 TNT 陣列(7 μm)。⁹³ 2006 年 Grimes 採用 0.1 M 氟化鉀(KF)/ 1 M 硫酸氫鈉(NaHSO₄)/ 0.2 M 檸檬酸鈉(trisodium citrate)水溶液，以氫氧化鈉(NaOH)將電解液調至 pH = 5 作為陽極處理電解液，施加 25 V 電壓，成長時間為 17 h，製備出 6 μm 之 TNT 陣列作為 DSSC 的光陽極材料，TNT 陽極處理方法及背照式 NT-DSSC 元件結構如圖 1.23 所示，以 N719 染料作為光敏染料，其元件效率為 4.24 %。⁹⁴

文獻指出一維的 TNT 陣列結構，可加速 DSSC 元件中的電子傳遞速率，提升電荷

收集效率(η_{cc})；⁶⁵且 TNT 陣列具有高光散射效果，亦可增加光捕獲效率(LHE)，兩者效應皆有利於提升 NT-DSSC 元件的光電流(J_{SC})。然而由於 NT-DSSC 光陽極為 TNT/Ti，無法透光，通常採用背面照光， I^-/I_3^- 電解液會吸收光能，造成 NT-DSSC 元件光電流降低，這也是目前限制 NT-DSSC 元件效能的主因之一。

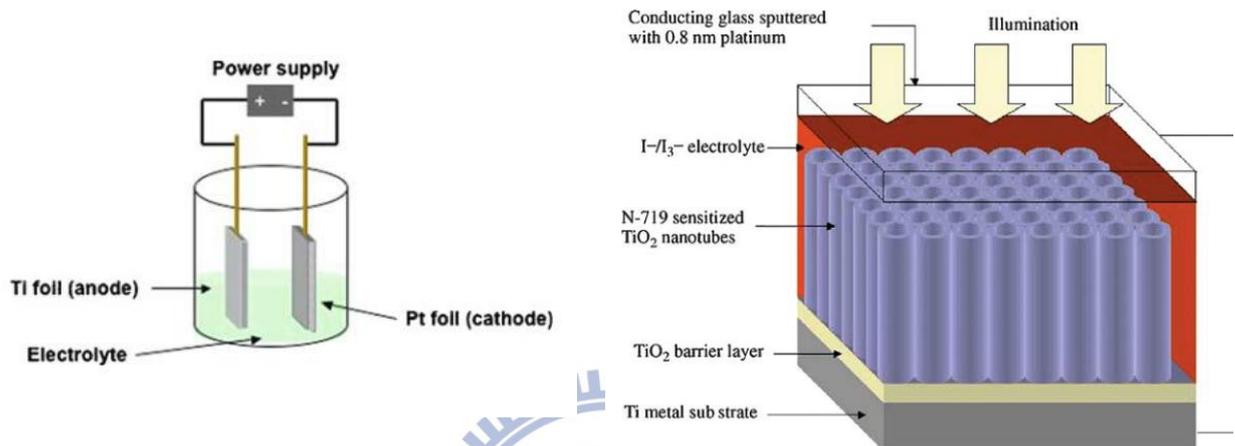


圖 1.23 TNT 陽極處理方法及背照式 NT-DSSC 元件的結構示意圖。⁹⁴

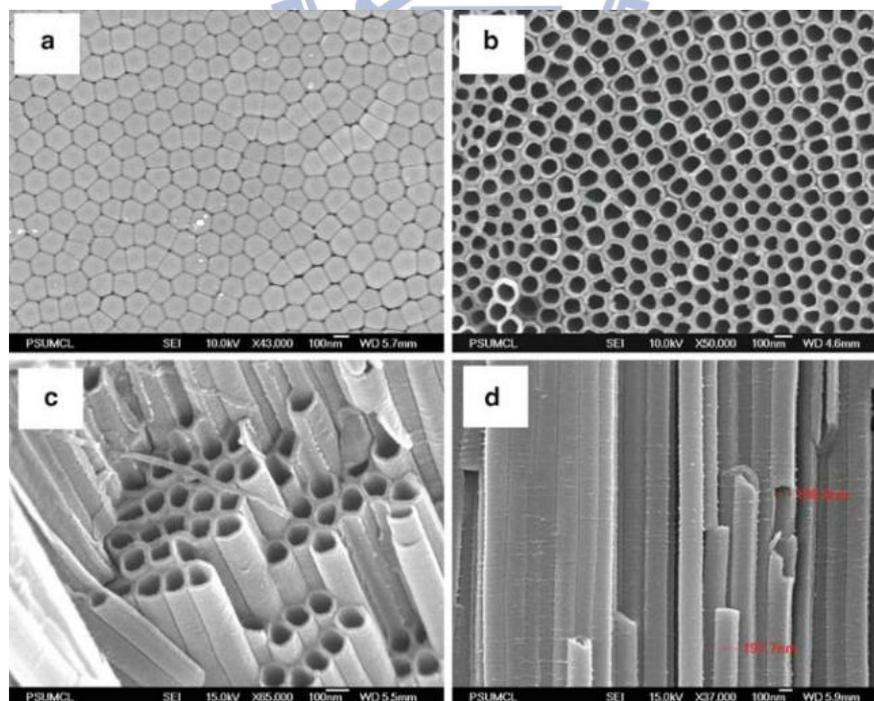


圖 1.24 以加入 2 vol% H_2O 的 0.3 wt% NH_4F /EG 電解液，進行 17 h 陽極處理反應，製備 TNT 陣列：(a-c) 60 V (d) 65 V。⁹⁶

Grimes 團隊研究已指出 TNT 管長和施加工作電壓(20 到 60 V 之間)會呈 power-law 關係。以加入 2 vol% H₂O 的 0.3 wt% NH₄F/EG 電解液，分別施加工作電壓 20, 40, 50, 60 and 65 V，進行 17 h 陽極處理反應，製備的 TNT 管長分別為 5, 30, 45, 165 及 106 μm。圖 1.24 為其 SEM 顯微影像，可以發現形成很有序排列的 TNT 結構，圖 1.24(a)為 TNT 底視圖，顯示 TNT 底部為封口的阻障層結構；圖 1.24(b)正面影像顯示陽極膜表面為有序排列之一維孔洞結構陣列；圖 1.24(d)側面影像顯示陽極膜為有序排列之一維管狀結構。⁹⁶

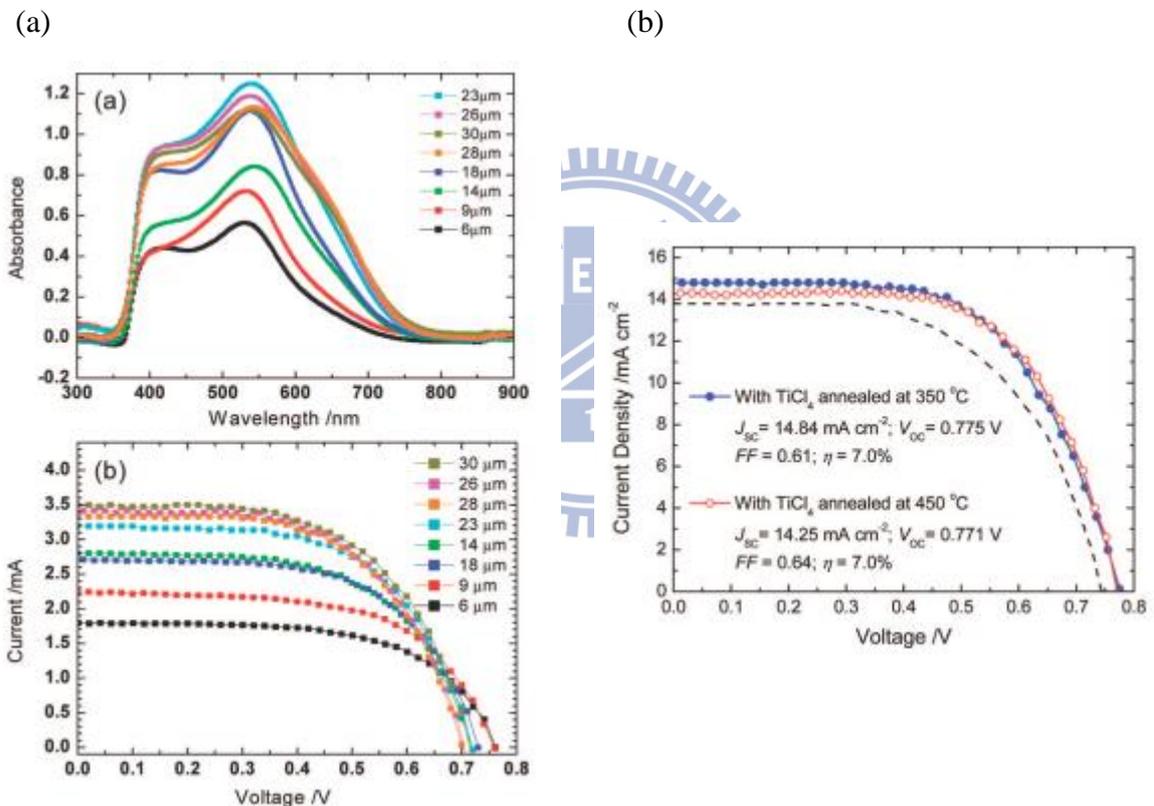


圖 1.25 本實驗室採用定電壓陽極處理法，(a) 製備出不同管長的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件之染料吸附量與 I-V 特性曲線之比較；(b) 管長 19 μm TNT 有無 TiCl₄ 後處理之 NT-DSSC 對效能的影響。⁹⁵

圖 1.25 為本實驗室於 2008 年本實驗室發表於 *J. Phys. Chem. C* 的文獻，使用 0.5 wt.% NH₄F/EG 電解液以定電壓陽極處理法製備不同管長之 TNT(0.28 cm²) 吸附 N₃ 光敏

染料後，搭配 I^-/I_3^- 電解液封裝成 NT-DSSC 元件，可達到的光電轉換效率。由圖 1.25(a) 可以觀察到隨著管長增加，由於 TNT 陣列具有高光散射效果，管長增加可有效增加 N719 染料吸附量，以提升光捕獲效率(LHE)，因此光電流(J_{SC})會隨著管長增加而提升。如圖 1.25(b)所示，本實驗室亦使用 0.5 wt.% NH_4F/EG 電解液，施加 60 V 工作電壓，可在 3 h 製備出 19 μm 之 TNT，其 0.28 cm^2 作用面積之光陽極經過 $TiCl_4$ 表面粗糙化後再吸附 N_3 染料，搭配 I^-/I_3^- 電解液封裝成 NT-DSSC 元件，可達到 7 % 的之元件效率，可觀察到 TNT 光陽極經過 $TiCl_4$ 進行後處理，可有效增加 TNT 表面粗糙度，以提升染料吸附量，進而提升整體光電流(J_{SC})。⁹⁵

定電壓陽極處理法製備 TNT 陣列之成長機制

二氧化鈦陽極處理膜(Anodic titanium oxide, ATO)的成長可由兩個機制來說明： TiO_2 氧化膜成長機制與化學溶解反應機制。以下會針對兩個成長機制分別討論：⁹⁷

一、 TiO_2 氧化膜成長機制

(a) TiO_2 奈米管陣列(TNT)的基本成長機制^{22,97}

- (1) 因為 Ti 金屬和 O^{2-} 或 OH^- 離子作用，會使 Ti 金屬表面形成氧化物。
- (2) 金屬離子(Ti^{4+})在金屬/氧化層(metal/oxide, MO)界面移動；在外加電場下， Ti^{4+} 會自 MO 界面釋出，並移至氧化層/電解液(oxide/electrolyte, OE)界面。
- (3) 在 OE 界面的氧化物會發生場致溶解效應。
- (4) 在陽極處理成長過程中，酸性電解液會同時對金屬或氧化層進行化學溶解反應。

故 TNT 的成長機制即為氧化膜的成長反應和化學溶解反應兩者競爭所得到的結果。

(b) TNT 陣列成長過程可細分為 10 個步驟，見圖 1.27，且必須滿足以下三個假設：⁹⁷

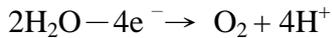
- (1) 因為 TiO_2 的介電常數較高，因此氧化層內部電場強度會隨距離變大而驟減。
- (2) 阻障層(barrier layer)夠薄，足以使離子在電場作用下自由移動。
- (3) 在陽極處理過程中，陽離子移動的最大能障出現在 MO 界面，而陰離子移動的最大能障出現在 OE 界面。離子若在阻障層內，因外加高電場，離子的轉移速率會變快。

(c) 圖 1.26 為典型的陽極處理之電流隨時間變化曲線，因為陽極處理為一化學反應，會

連帶產生電子轉移，因此我們可從反應過程中觀察電流的變化。圖中顯示出四個階段的電流值變化：(1) P₀-P₁：起始電流值的驟降；(2) P₁-P₂：於 75-60 s 中快速的升高；(3) P₂-P₃：到了 160-600 s 則緩慢的下降；(4) P₃ 以後：最後保持穩定的電流值。⁹⁷

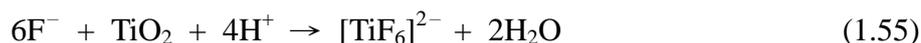
(d) 若結合電流隨時間變化的曲線(圖 1.26)及 TNT 陣列形成過程(圖 1.27)，則 TNT 的成長機制如以下所述：⁹⁷

(1) 反應一開始(在 P₀ 以前，step1-2)會形成雙層薄膜，Ti 由於電場以及電解液中 O²⁻ 或 OH⁻ 離子的作用下，會使 Ti 金屬表面形成氧化層。且由於電場作用以及 Ti 表面局部能量較高，因此會有選擇性氧化層形成。因此，在 step 1 時一開始微小的 TiO₂ 團簇會分散性成長在 Ti 基板上，形成鬆散的阻障層(barrier layer)；step 2 時，TiO₂ 團簇會沿任一方向成長，最後彼此連結成一層緊密的氧化層(compact layer)。此過程發生得很迅速，其化學反應如下所示：



由於在陽極處理過程開始時的介電電流值很高，表示阻障層夠薄，可使 O₂ 輕易地通過阻障層並和內層 Ti 金屬反應。而由於 Ti-Ti 鍵長為 0.189 nm，而 Ti-O 鍵長為 0.185 nm，當形成 TiO₂ 氧化層時，由於 O 原子參與反應，因此 TiO₂ 氧化層體積會有些微膨脹，便進一步形成緊密層。

(2) 在 step 3-6(P₀-P₁)中，體積壓力隨著緊密氧化層薄膜厚度變厚而逐漸變高，同時反應熱也越來越難釋出，無論是體積膨脹或是反應熱釋出，都會使內部能量增加，為了降低內部能量，表面能量必須要增加，因此會產生大量的微裂痕，如 step 3 所示。微裂痕的生成在 TNT 陣列的成長過程中，扮演著很重要的角色，因為它是產生坑洞、形成 TNT 的開端。⁹⁸ 微裂痕會改變氧化層的電場分佈，在微裂痕的頂端的電場會急遽增加，因靜電吸引作用，會聚集大量的陰離子(如 F⁻ 及 O²⁻)，故裂痕處的化學溶解反應較劇烈。而由於高電場作用，Ti-O 鍵結力會變弱，⁹⁹Ti⁴⁺ 會更容易穿過氧化層溶解於電解液中。化學溶解反應如下所述：



Step 4 中，因為局部的微裂痕的溶解反應速率會加速，會產生坑洞，坑洞的底部會連著阻障層。坑洞一方面會增加電場強度，另一方面提供陰離子更容易通過阻障層的途徑，使 Ti^{4+} 更容易進行氧化反應。在 step 5 中，坑洞會繼續向下延伸，而氧化層會隨陽極處理時間而向上增長。故 step 6 中，Ti 金屬的凹面及凸面的電荷分佈會產生差異。在這個階段，因為產生坑洞會導致電流值急遽下降(見圖 1.26 P₀-P₁)。

(3) 由 step 7 顯示，Ti 金屬的凸面處電荷容易集中，陰離子會較容易進入此電荷集中處而進行化學溶解反應，因此在坑洞之間會產生附加孔洞，如圖 1.26 P₁-P₂。此外，由於電荷集中造成瞬間的化學溶解反應，因此在附加孔洞處產生脊狀結構。

(4) 由 step 8-10 顯示，TNT 的成長過程存在於兩個部分的化學溶解反應之間：往下延伸的內部孔洞是進行連續性的溶解反應，而附加孔洞則是進行間歇性的溶解反應。而此附加孔洞的間歇性溶解反應則造成電流的瞬變(圖 1.26 P₂-P₃ 局部放大圖)。

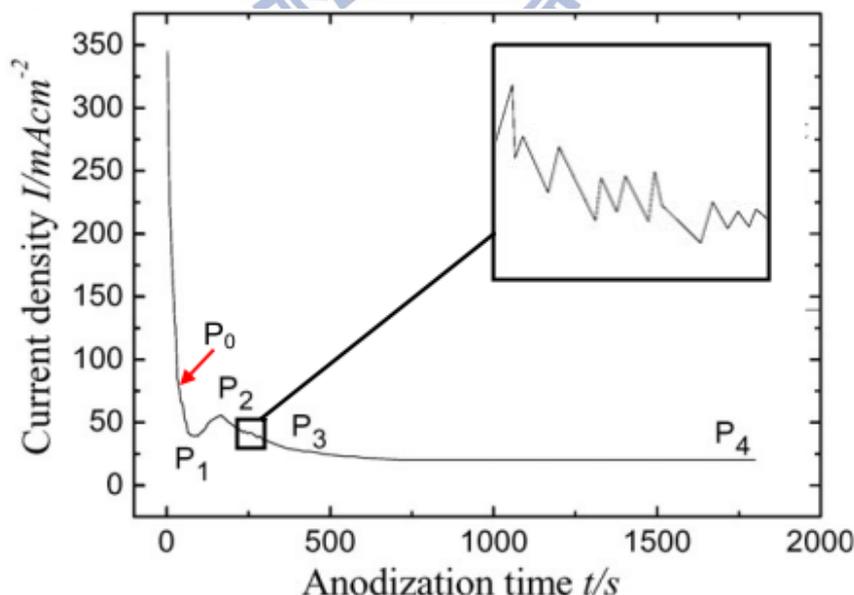


圖 1.26 陽極處理過程之電流隨時間變化曲線。⁹⁷

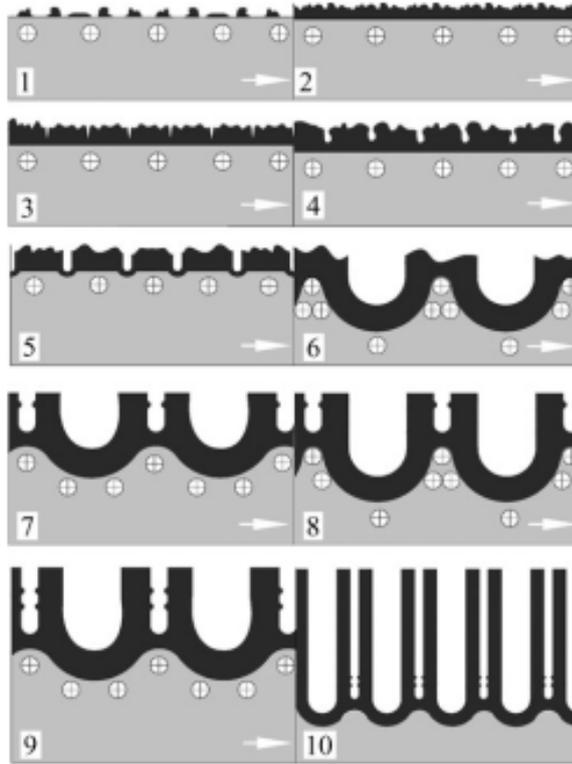


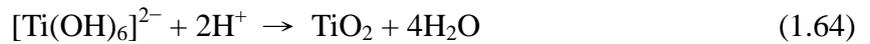
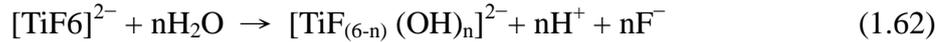
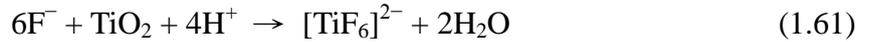
圖 1.27 TNT 陣列形成過程的示意圖。(1) Creation of loose layer; (2) 形成 compact layer; (3) 因 TiO_2 體積膨脹產生裂縫; (4) 裂縫成長; (5) 形成坑洞; (6) 坑洞膨脹; (7) 附加坑洞進行間歇性的化學溶解反應; (8) 內部坑洞進行連續性的化學溶解反應; (9) 附加坑洞再度進行間歇性的化學溶解反應; (10) 形成有序排列的 TNT 陣列。⁹⁷

二、化學溶解反應機制

ATO 的電化學反應中，陽極為氧化膜的成長反應，陰極為電解水反應。陰極反應可由下式表示：



自式 1.56 中，電解液中的水在施加電場的作用下，會解離成 O_2 與 H^+ 離子後，在陰極產生氫氣後溶解於電解液或散逸。電化學反應中需消耗 O_2 以形成 TiO_2 薄膜，因此，為了增加 TNT 的成長速率，可在電解液中添加 1-3 vol.% H_2O 。而陽極部分的鈦板在含水與氟離子電解液中的所有反應式如以下所述：



其中，式 1.57：Ti 在陽極處理過程中會解離成 Ti^{4+} ；式 1.58：電解液中的水解離產生 H^{+} 與 O^{2-} 離子；式 1.59 及式 1.60： Ti^{4+} 和 O^{2-} 或 H_2O 反應後，會在鈦基材表面形成緻密的 TiO_2 氧化膜；式 1.61： TiO_2 受到 F^{-} 局部蝕刻後形成 $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ；式 1.62 及式 1.63： $[\text{TiF}_6]^{2-}$ 和 H_2O 反應後，形成 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ ，會受正電場吸引而附著於 TiO_2 表面；式 1.64： $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 和 H^{+} 反應使 TiO_2 氧化層的厚度增加。

由以上反應式可得知， Ti^{4+} 與 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 有助於緻密 TiO_2 氧化層的形成，而 $[\text{TiF}_6]^{2-}$ 的產生則會對緻密性 TiO_2 氧化層進行局部蝕刻，兩者競爭的結果，會使最終陽極處理之 TiO_2 具有一微奈米管陣列的結構。

1.2.2 定電流陽極處理成長方法

製備 TNT 陣列之定電流陽極處理方法

目前以定電流陽極處理法製備 TNT 陣列的相關文獻較少，如表 1.2 所示。

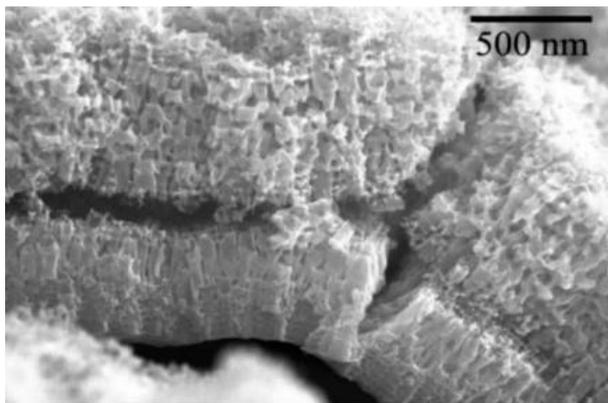
2006 年 Schmuki 等人提出使用 $1\text{M} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ wt\% } \text{NH}_4\text{F}$ 電解液，進行定電流陽極處理法製備 TNT 陣列。¹⁰⁰ 定電流陽極處理過程中，固定的定電流密度值對於 TNT 微結構影響很大，若定電流密度值達某個極限值時，可觀察到定電流陽極處理過程，電壓對陽極處理時間的曲線圖中，電壓值會發生劇烈抖動，隨著定電流密度增加，電壓值

的抖動會更劇烈。推測是由於 TNT 成長過程會伴隨著 TNT 的剝落反應，如圖 1.28 所示。

表 1.2 採用定電流陽極處理法製備二氧化鈦奈米管(TNT)陣列的相關文獻。^{100,101,102}

Year	Author	Electrolyte	Current density	Anodization time	TNT diameter
2006	Schmuki	1M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.5 wt% NH ₄ F	0.5-7 mA cm ⁻²	3 hr	30-100 nm
2006	Crittenden	(1) H ₂ O + 1wt.% HF (2) 50 vol.% or 90 vol.% Methanol + 1wt.% HF	10-30 mA cm ⁻²	30 min	30-145 nm
2009	Falaras	0.2M NH ₄ F/ glycerol	0.5 mA cm ⁻²	60 min (Sputter Ti film for anodization)	25-50 nm

(a)



(b)

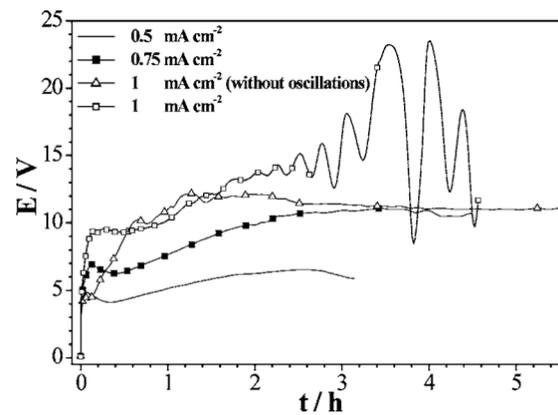


圖 1.28 (a) 以高定電流密度進行陽極處理製備 TNT，造成 TNT 剝落的 SEM 顯微影像。

(b) 隨著定電流密度增加，陽極處理反應的電壓值抖動越劇烈。¹⁰⁰

而定電流陽極處理法製備之 TNT 的管徑及管長，會取決於定電流密度及其反應電壓值。^{100,101} 定電流密度增加時，TNT 成長速率會增加，故管長會隨之增加；而定電流密度增加同時也會加速電解液中 F^- 對 TNT 的蝕刻反應，故 TNT 管徑也會變大。¹⁰¹ 然而，若定電流密度過高時，TNT 管長增加會造成阻值增加，反應電壓值因而急遽增加，這會造成 TNT 陣列底部結構剝落，故定電流陽極處理法製備的 TNT 結構排列較無序且缺陷較多。¹⁰⁰

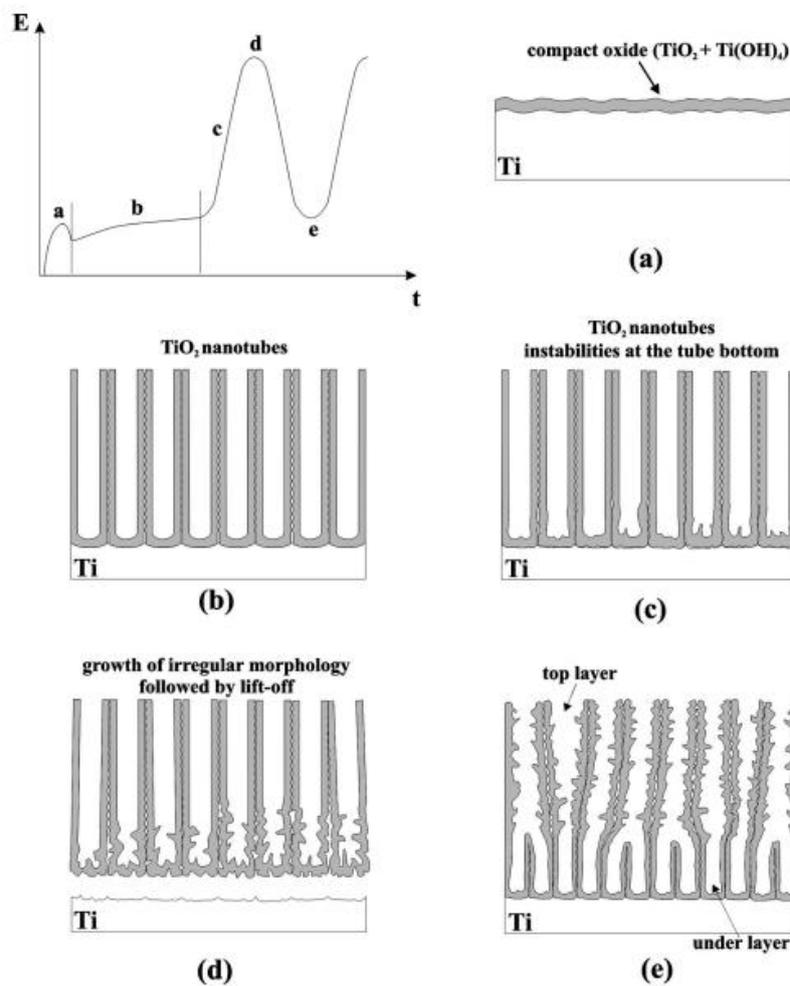


圖 1.29 定電流陽極處理法的 TNT 成長機制。¹⁰⁰

定電流陽極處理法製備 TNT 陣列之成長機制

Schmuki 等人也提出定電流陽極處理法製備 TNT 的成長機制，¹⁰⁰ 如圖 1.29 所示。由定電流陽極處理法的電壓對陽極處理時間之曲線圖的變化，可以觀察到(a)點：電壓突

然增加，是由於阻障層(barrier layer)生成。(b)點：成長出有序排列的 TNT 陣列，電壓的變化較穩定。(c)點：TNT 陣列底部結構在成長時較不穩定，此段電壓值會急遽增加。(d)點：由於 TNT 陣列的底部形成較無序的結構，造成 TNT 陣列剝落，此時電壓值增至最高值。(e)點：此時開始形成第二段的 TNT 結構，連結第一段剝落的 TNT 結構，因此電壓值會快速降低。

雖然定電流法具備加速 TNT 成長速率的優點，但由於也加速了 TNT 蝕刻反應的速率，TNT 容易剝落，因此定電流法製備的 TNT 應用在 NT-DSSC 上的效能較差。

1.2.3 定電壓-定電流混合陽極處理成長方法(Hybrid)

雖然本實驗室使用 0.5 wt.% NH_4F /EG 電解液，施加 60 V 工作電壓進行定電壓陽極處理，在 3 h 製備出 19 μm 之 TNT，經過 TiCl_4 表面粗糙化再吸附 N719 染料，此 NT-DSSC 元件已可達到 7 % 之元件效率，⁹⁵ 文獻亦指出 NT-DSSC 具有高電荷收集效率及光散射效果。^{19,65} 若欲藉由定電壓陽極處理法製備較長管長的 TNT 陣列，必須增加 F^- 濃度或提升施加工作電壓，並延長陽極處理時間。 F^- 濃度且陽極處理時間增加，都會加遽 TiO_2 /電解液界面發生化學溶解反應速率，造成多孔性(porous)結構，例如：TNT 倒塌、聚集、與蝕刻孔的情形；而提升施加工作電壓則會造成 TNT 產生裂縫，造成 TNT 容易自鈦基材剝落。而隨著定電壓陽極處理時間增加，由於鈦基材表面形成一層氧化層，會造成電流密度急遽下降，這會限制 TNT 的成長速率。

因此，本實驗室在 2010 年 *J. Mater. Chem.* 發表了新型的定電壓-定電流混合陽極處理法(Hybrid anodic method)，是先以定電壓模式進行陽極處理 1h，使鈦基材上先成長出一層較穩固的 TNT，再將定電壓成長模式轉換成定電流成長模式，以加速 TNT 的成長速率，利於製備出更長管長的 TNT，如圖 1.30 所示。¹⁰³

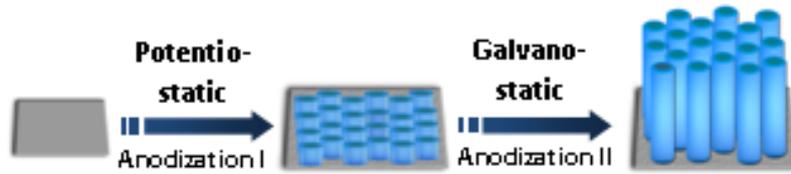


圖 1.30 以定電壓-定電流混合陽極處理法製備 TNT 陣列的成長模式。¹⁰³

實驗室也採用不同定電流密度進行第二段陽極成長，可以發現 TNT 管長成長速率會隨著定電流密度增加而增加，如圖 1.31 所示，且 TNT 成長速率(v)和定電流密度(J)呈 power-law 的關係，如式 1.65：¹⁰³

$$v = aJ^b \quad (1.65)$$

由 power-law 進行 Hybrid 陽極處理法之 TNT 成長速率(v)和定電流密度(J)之曲線的數據擬合分析，可以得到指數項為 2.04 ± 0.15 ，而 TNT 成長速率(v)正比於電能強度。因此 Hybrid 陽極處理法在定電流階段時，可以大幅縮短陽極處理所需時間，減少 TiO_2 /電解液界面發生化學溶解反應，造成多孔性(porous)結構，例如：TNT 倒塌、聚集、與蝕刻孔的情形。並且克服定電壓陽極處理法製備 TNT 管長的限制。

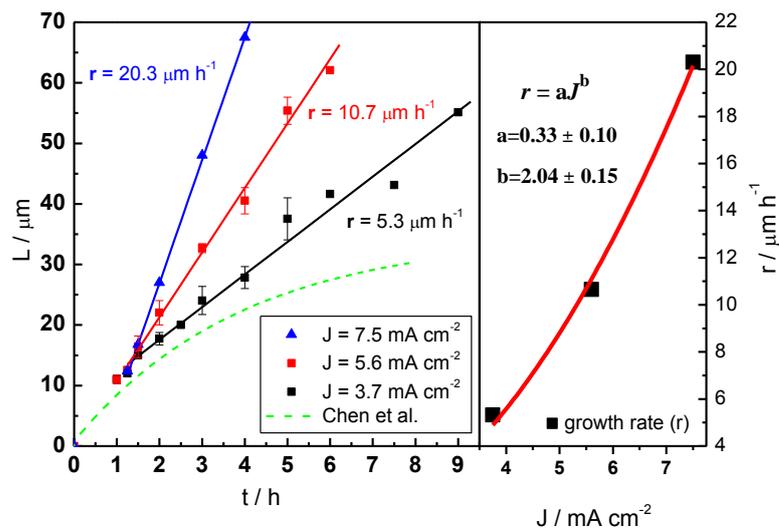


圖 1.31 不同定電流密度下，定電壓-定電流混合陽極處理法之 TNT 成長速率比較圖。¹⁰³

本實驗室使用加入 2 vol% 的 H_2O 之 0.4 wt.% NH_4F /EG 電解液，以 Hybrid 陽極處理法，先進行定電壓 60 V 1 h 成長出穩固 TNT 模板後，再轉成定電流密度 5.6 mA cm^{-2} 加速 TNT 成長速率，藉由改變定電流模式的陽極處理時間，製備不同管長之 TNT，其 SEM 顯微影像如圖 1.32 所示。¹⁰³

如圖 1.33 所示，以 Hybrid 陽極處理法製備不同管長之 TNT (0.25 cm^2) 經由 $TiCl_4$ 後處理進行 TiO_2 表面粗糙化後再吸附 N719 染料，封裝成 NT-DSSC 元件的光電轉換效率及 IPCE 光譜。可以觀察到隨著管長增加，由於 TNT 陣列具有高光散射效果，管長增加會使吸收波長紅移，可有效增加 N719 染料吸附量，以提升光捕獲效率 (LHE)，因此光電流 (J_{sc}) 會隨著管長增加而提升。

由圖 1.33 的結果顯示，定電壓-定電流混合陽極處理法製備之 TNT 應用在 DSSC 上，不僅同時具有定電壓陽極處理法製備之 TNT 的高光散射效果及高電荷收集效率，還具有縮短陽極處理時間以防止因 TiO_2 /電解液界面發生化學溶解反應而產生的多孔性結構，例如：TNT 倒塌、聚集、與蝕刻孔的情形。

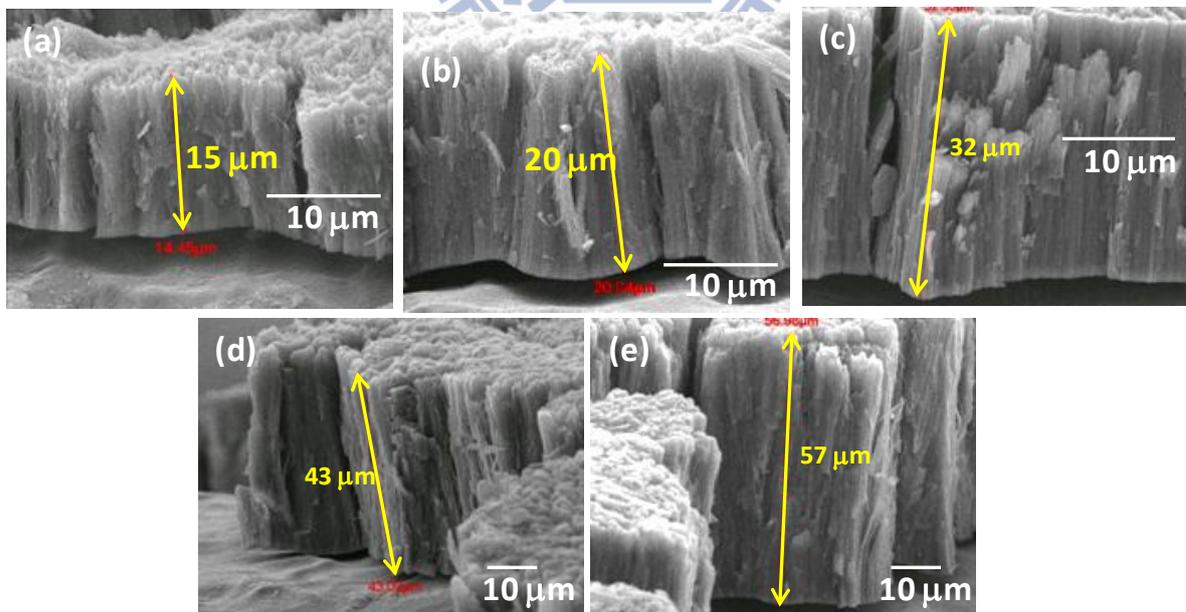
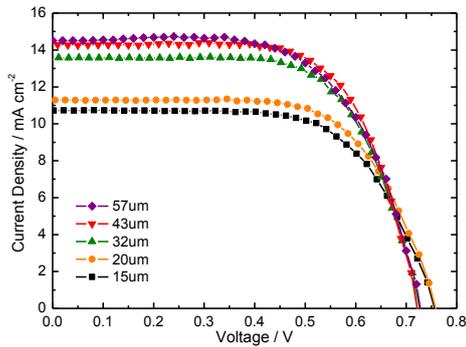


圖 1.32 定電壓-定電流陽極處理法製備不同管長 TNT 的 SEM 顯微影像。¹⁰³

(a)



(b)

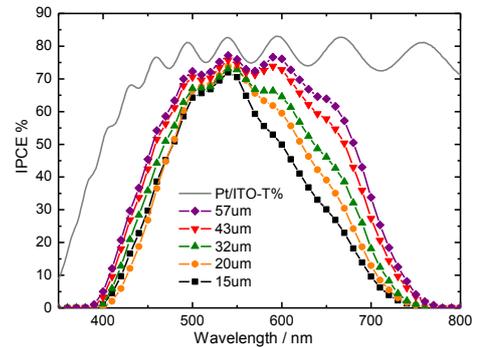


圖 1.33 定電壓-定電流陽極處理法製備不同管長 TNT，(a) I-V 特性曲線 (b) IPCE 光譜。¹⁰³

1.3 紫質衍生物在 DSSC 上的應用

1.3.1 紫質簡介及其四軌域混成理論

紫質(porphyrin)其英文單詞源自於希臘文，意即紫色。其基本結構由四個 pyrrole 以及四個未飽和的碳橋連接而成一個含有 18 個 π 電子的環狀共軛系統，如圖 1.34 所示。命名上習慣將 5,10,15,20 位稱為 meso 位，1,4,6,9,11,14,16,19 位稱為 α 位，而 2,3,7,8,12,13,17,18 位稱為 β 位。通常天然型式的紫質環則是在 β 的位置被取代，而人工的紫質環會在 meso 的位置加上取代基。

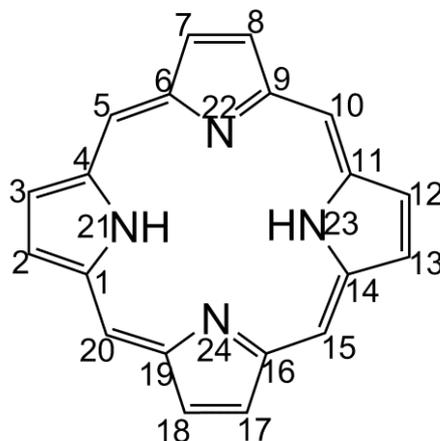


圖 1.34 紫質的基本結構。

若在紫質環分子環的中央以氮原子上的孤對電子與金屬離子嵌合形成錯合物，我們稱之為金屬離子紫質(metalloporphyrin)，而這類反應也是紫質最顯著的化學特性。大多數具有生理功能的紫質都是屬於金屬離子紫質，例如以二價的鐵離子為中心的金屬離子紫質稱為原血紅素(Heme)，存在於血紅素及肌紅蛋白中；而若是以二價鎂離子為中心的金屬離子紫質則稱為葉綠素(Chlorophyll)，存在於高等植物的葉肉細胞中，參與光合作用，如圖 1.35 所示。

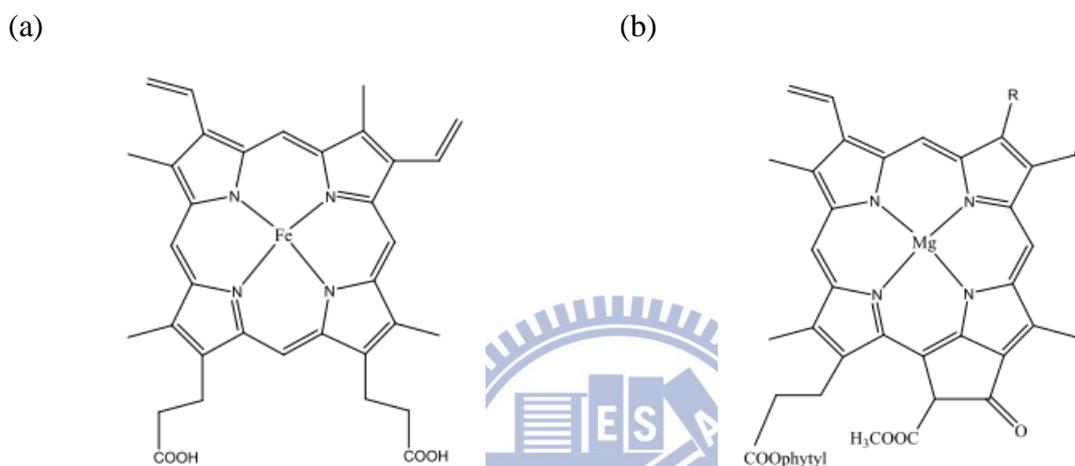


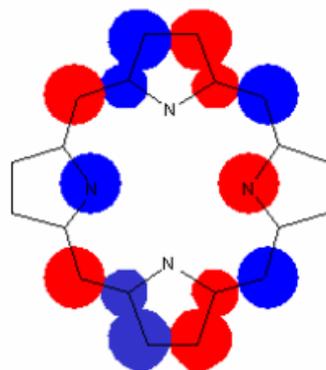
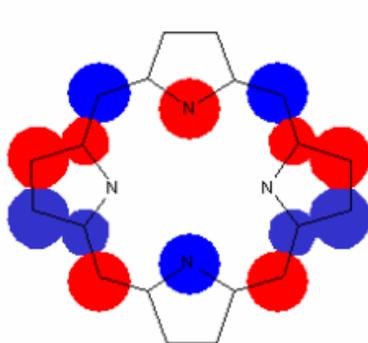
圖 1.35 (a)原血紅素 (b)葉綠素的分子結構。

紫質的吸收光譜是由一個較強的 Soret 譜帶，以及另一個較弱的 Q 譜帶所組成。其中 Soret 譜帶的吸收波長在 300~400 nm 之間，Q 譜帶的吸收波長在 500~600 nm 之間，而吸收波長會依取代基不同而位移。

紫質環是一個含有 18 個 π 電子的共軛系統，其吸收躍遷與共軛環多烯(cyclic polyene)類似，屬於 $\pi-\pi^*$ 躍遷。1960年代 M. Gouterman 提出四軌域混成理論(four-orbital mixing model)來解釋紫質的吸收光譜特徵。¹⁰⁴ 四軌域指的是兩個 HOMO 及兩個 LUMO 軌域，圖 1.36 為四個分子軌域的對稱性示意圖。經由理論計算可得知，HOMO 分別為能量相近的 $a_{1\mu}$ 、 $a_{2\mu}$ 兩軌域，而 LUMO 則分為兩個能量相等(degenerate)的 e_g 軌域，紫質的吸收來自於這四個軌域間的電子躍遷。HOMO 的兩個分子軌域，將 $a_{2\mu}$ 對稱的分子軌域指定代號為 b_1 ， $a_{1\mu}$ 對稱的分子軌域指定代號為 b_2 。而 LUMO 軌域中具有 x 軸對稱面的分子軌域指定為 c_1 ，具有 y 軸對稱面的分子軌域指定為 c_2 。 b_1 及 b_2 的分子軌域有四個節面，

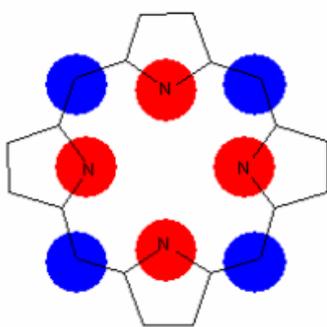
而 c_1 及 c_2 的分子軌域有五個節面，因此 c_1 及 c_2 的分子軌域具有較高能量。而從理論計算的結果可得到 b_1 軌域的能量高於 b_2 軌域，故 Soret band 或 Q band 是由 b_1 軌域激發到 c_1 或 c_2 軌域的電子躍遷。以金屬離子紫質而言，中心金屬離子以自身的 p 軌域電子與外圍紫質環上的 π 電子發生共軛現象，而金屬離子的 p 軌域的電荷密度會影響 a_{1g} 分子軌域的能量，若金屬離子越帶正電性，會提高 a_{2g} 分子軌域的能量，造成 Q band 之紅位移。

LUMOs

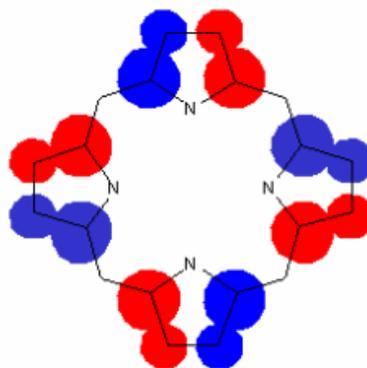


e_g

HOMOs



a_{2u}



a_{1u}

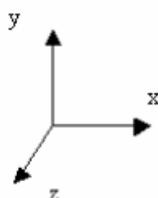


圖 1.36 四軌域模型中紫質的 LUMOs(上列)及 HOMOs(下列)

藍色與紅色分別表示不同相之 π 軌域。

而紫質分子的吸收躍遷以線性組合的方式，會形成兩個吸收譜帶。吸收躍遷能量會分裂成兩個對稱性均為 E_u 的激發態，較高的態的振子強度(oscillator strength)較強，其吸收峰即為 Soret band，而另一個較低能量態的振子強度較低，其吸收峰為 Q band。紫質的吸收躍遷示意圖如圖 1.37 所示。

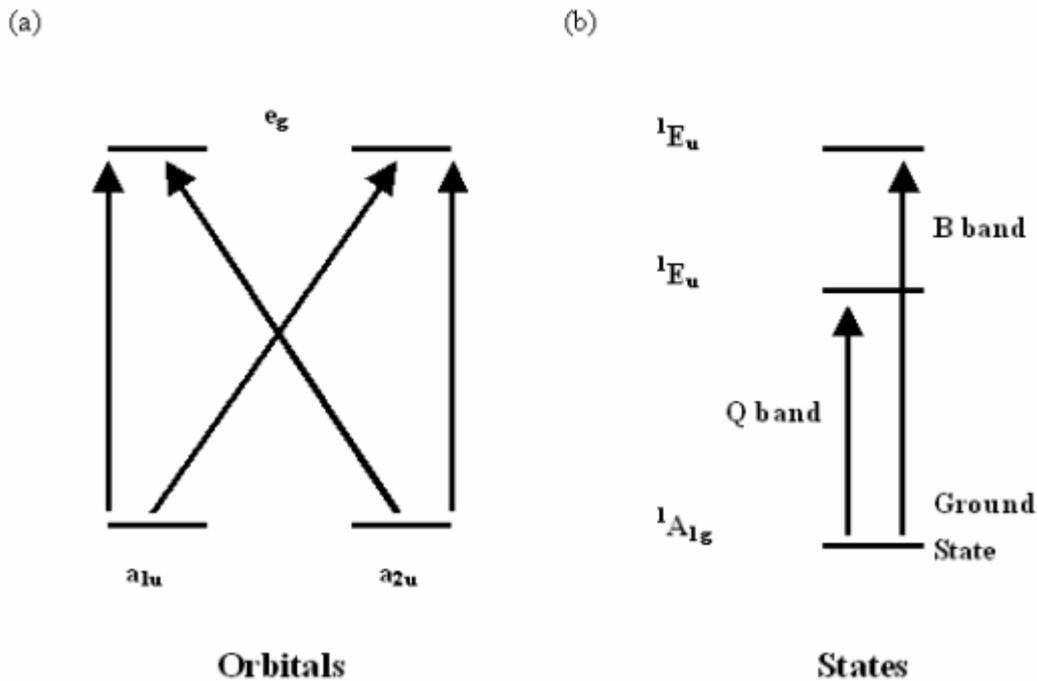


圖 1.37 紫質中電子在不同 (a)軌域 (b)能態 間的躍遷示意圖。

紫質的吸收躍遷作線性組合，其公式如下所示：

$$\begin{aligned} \left. \begin{matrix} B_x^0 \\ Q_x^0 \end{matrix} \right\rangle &= [b_1 c_2 \pm b_2 c_1] / \sqrt{2} \\ \left. \begin{matrix} B_y^0 \\ Q_y^0 \end{matrix} \right\rangle &= [b_1 c_1 \pm b_2 c_2] / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (1.66)$$

($b_1 c_2$) 代表 b_1 軌域到 c_2 軌域的電子單重態躍遷，其餘同理。對於金屬離子紫質的 Soret band 而言， c_1 與 c_2 軌域的能量相等， $b_1 c_2 + b_2 c_1 = b_1 c_1 + b_2 c_2$ ，故 B_x^0 與 B_y^0 能量相等， B_x 及 B_y 兩譜帶不會產生分裂，吸收光譜只會看見單一 Soret band 的吸收峰。而理論上 Q band 為一禁制躍遷，但因電子振動耦合效應，使 Q band 非完全禁制，但相對而

言其吸收比 Soret band 弱很多。

若在紫質環的 meso 位置加入拉電子基，會破壞紫質主環的對稱性，造成 HOMO 軌域能階產生分裂。 $a_{1\mu}$ 軌域能量會上升，而 $a_{2\mu}$ 軌域會較穩定造成能量下降。能階分裂會使 HOMO-LUMO($\pi-\pi^*$)的能隙變小，因此較低能態的振子強度會增強，Q band 相對於 Soret band 的強度也跟著提高。故在金屬離子紫質染料在 meso 位置加上拉電子基團，會加寬可見光波段的吸收並發生吸收波長紅位移的現象。

1.3.2 紫質分子的聚集(aggregation)效應

兩個紫質分子互相靠近時，兩個紫質環間會因 $\pi-\pi$ 作用力形成聚集體，因此以紫質作為光敏染料時，分子間較容易發生能量轉移，無法有效地注入 TiO_2 導帶，因而降低光電流及光電轉換效率。根據 Kasha 提出的理論，¹⁰⁵當兩個分子的躍遷偶極矩以平行的方式排列時，二分子中心的連線會與偶極矩間會形成一個夾角 θ ，如圖 1.38 所示。

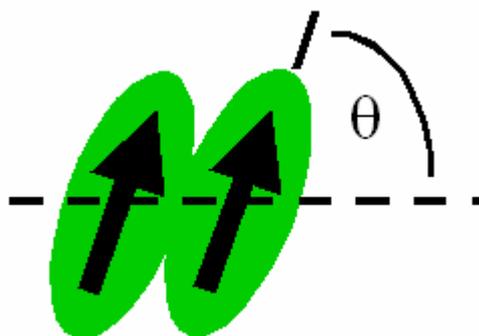


圖 1.38 聚集體偶極矩與分子中心連線間的夾角 θ 。

當夾角 $\theta > 54.7^\circ$ 時，分子是屬於面對面(face-to-face)的排列，稱作 H 聚集體，吸收光譜相對於單體分子會有藍位移(blue shift)現象；若是 $\theta < 54.7^\circ$ ，分子是屬於頭對尾(head-to-tail)的排列，稱作 J 聚集體，其吸收光譜則會有紅位移(red shift)現象。而其波長位移的程度取決於紫質分子間的 $\pi-\pi$ 作用力。圖 1.39 是以激子模型(exciton model)來描

述各種排列方式的雙分子聚集體的能階及躍遷示意圖，¹⁰⁶激子即為聚集體的激發態。

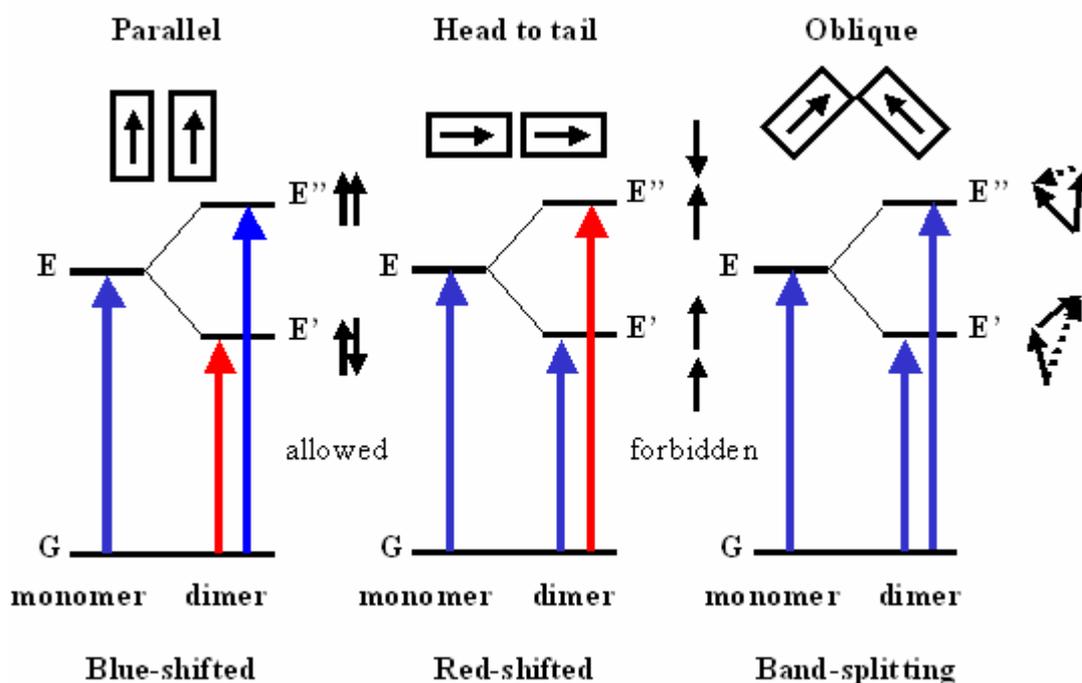


圖 1.39 激子模型中各種排列方式的雙分子聚集體能階圖。

當聚集體雙分子的偶極矩以平行(parallel)的方式排列時，偶極矩方向相反的組合方式能量會較穩定，而方向相同的組合方式能量則較高，依據選擇法則(selection rule)，前者的躍遷屬於禁制(forbidden)躍遷，後者為允許(allowed)躍遷，因此吸收光譜會有藍位移；而當聚集體雙分子的偶極矩以頭對尾的方式排列時，方向相同的組合方式能量較低，方向相反的組合方式能量較高，因此會發生紅位移；若雙分子的排列介於兩者之間，兩種排列皆為允許躍遷，故吸收光譜會出現兩個吸收峰。

我們可以利用激子模型去探討紫質分子吸附在 TiO_2 上的聚集現象，若吸收光譜的吸收峰發生藍位移，即為 H 聚集體；若吸收峰發生紅位移，即為 J 聚集體。因此可以吸收光譜有效地推論紫質分子的聚集型態，紫質的聚集效應會影響元件的電子注入效率或是電荷收集效率，進而影響元件的整體效能。

1.3.3 以紫質作為 DSSC 上的光敏染料之應用

由於紫質分子在光譜上具有四軌域混成的特性，可以在其結構上修改取代基的種類或位置，會破壞紫質環的對稱性，藉此增加紫質染料在可見光波段的吸收，甚至延伸至紅外光波段，可有效地提升跟太陽光譜的匹配性；且紫質分子的吸收係數高於 Ru complexes 染料，因此相當適合作為 DSSC 的光敏染料。

通常紫質分子結構上會設計結合基團(anchoring group)，藉此有效地與 TiO₂ 形成化學鍵結；¹⁰⁷ 而且這類結合基團一般為拉電子基，可以使染料激發態上的電子順向傳導至 TiO₂ 薄膜上，並且可延伸紫質分子的共軛結構長度，使其吸收波長延伸至紅外光波段。

目前紫質常見的結合基團有碳酸根(-COOH)、硫酸根(-SO₃H)和磷酸根(-PO₃H₂)，其中碳酸根為 sp² 混成軌域，硫酸根及磷酸根為 sp³ 混成軌域。而 sp³ 混成軌域和紫質中心金屬離子的 p_π 軌域耦合性較差，因此金屬離子的能量不易以 MLCT 的方式轉移至結合基團上，因此染料吸光後激發的電子無法有效地注入 TiO₂ 薄膜上。所以常用作光敏染料的紫質分子是以碳酸根作為結合基團，而結合基團通常是鍵結在紫質環的 meso 或 β 位置。

但由於紫質吸附於 TiO₂ 薄膜上，因為分子密度提高，分子間容易堆疊產生聚集效應，會降低電子注入 TiO₂ 薄膜的效率，這是目前限制紫質染料效率的主因之一。

1.4 本論文研究目的

瞬態光電流/光電壓衰減光譜是目前常用於探討 DSSC 元件電子傳遞及電荷重組動力學機制的量測技術。研究 DSSC 中電子傳遞及電荷重組機制有利於改善元件的整體效能。通常一個高效率的電池必須滿足以下三要件：(1) 染料照光後激發態產生的電子注入 TiO₂ 薄膜的速率要大於激發態染料電子回到基態發生電子電洞再結合的速率。(2) 染料正離子藉由電解液還原的速率要大於 TiO₂ 導帶上電子與染料基態正離子再結合的速率。(3) 染料激發態注入的電子在 TiO₂ 中傳遞至外電路的速率要大於 TiO₂ 導帶上電子被電解液攔截的速率。

目前已有許多文獻分別針對不同光陽極材料、染料及電解液作電子傳遞動力學的研究，本論文著重於對光陽極材料及染料兩部分進行分析研究。在光陽極材料部分，由於傳統定電壓陽極處理法製備 TNT 所需時間過於冗長，故本實驗室研發新型的定電壓-定電流混合陽極處理法，可有效縮短陽極處理時間；文獻指出定電流陽極處理法製備的 TNT 缺陷較多，因此較少應用於 DSSC。我們採用此三種陽極處理方法：定電壓、定電流及定電壓-定電流混合陽極處理法，成長出不同微結構的一維 TiO₂ 奈米管陣列，藉由瞬態光譜動力學分析來探討三種材料微結構對於電子傳遞及電荷重組過程造成的影響；而在染料部分，因為紫質染料具有高吸光係數、可藉由調控共軛結構長度使吸收波長拓展至紅外光波段以及分子間容易堆疊造成聚集等特性，極具有動力學探討的價值，因此我們採用中興大學葉鎮宇老師實驗室合成的三種紫質染料：YD11、YD12 及 YD13，三者結構差異在於結合基團連接的官能基，YD11-YD13 分別為 Benzene、Naphthalene 及 Anthracene，如圖 1.40 所示。欲藉由增加連結結合基團的官能基之拉電子能力，來達到良好的電荷分離效果，然而卻發現 YD13 的光電轉換效率極低。因此我們藉由穩態光譜來探討三種染料的聚集效應對於其光電轉換效率的影響，並以瞬態光譜動力學分析來探討三種染料結構對元件電子傳遞及電荷重組過程造成的影響。

藉由瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測技術進行 DSSC 元件的電子傳遞動力學分析，可以使我們對於元件效能及機制有更進一步了解，並且能提供更深入的解釋，有助於往後改善光陽極、染料及電解液等各元件的效能。

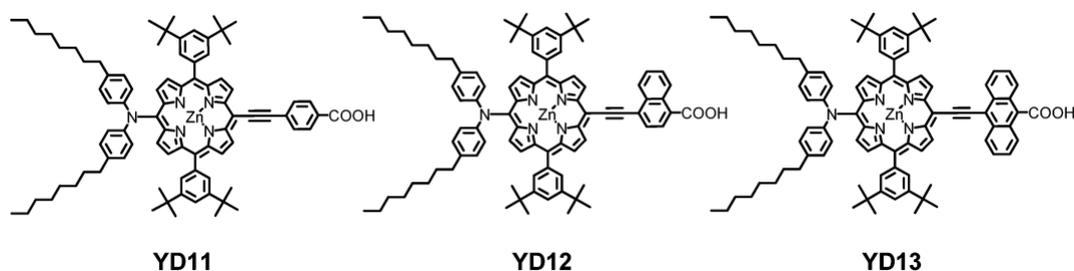


圖 1.40 YD11-YD13 紫質衍生物染料分子的結構。

第二章 實驗方法與鑑定分析

2.1 實驗藥品與儀器

本研究所使用到的實驗藥品如表 2.1 所示。

表 2.1 實驗藥品

藥品名稱	純度/規格	廠牌
Acetone, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$	95 %	景明化工
Hydrofluoric acid, HF	50 %	聯工化工
Ammonium fluoride, NH_4F	97 %	SHOWA
Ethylene glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	99.9 %	CMFC
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95 %	景明化工
Denatured alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.5 %	景明化工
Ruthenium 535 bis-TBA, N719		Solaronix
Acetonitrile, CH_3CN	99.9 %	TEDIA
tert-Butanol, synthesis grade, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$		Scharlan
Sodium hydroxide, NaOH	99 %	Mallinckrodt
Dihydroger hexachloroplatinate(IV) hexahydrate		Alfa Aesar
2-Propanol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$		J.T.Baker
Lithium iodide, LiI		Merck
Iodine, I_2		Riedel-deHaën
4-tert-butylpyridine, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	98 %	Fluka
1-Butyl-3- methyl imidazolium iodide, BMII		Merck
Guanidine thiocyanate, GuNCS		Sigma-Aldrich
Valeronitrile, n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$	99.9 %	Aldrich

本研究所使用到的實驗儀器如下：

(1) 電源供應器(Power Supply)

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

(2) 恆溫水槽(Temperature Controlled Container)

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

(3) 高溫爐(Muffle Furnaces)

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

(4) 電子天平

電子天平可供陽極處理電解液中 NH₄F 或其他藥品稱重用，廠牌為 Sartorius，規格為 BL60S。

(5) 精密電子分析天平

精密電子分析天平可以用於配製 N719 染料及 YD 紫質染料，廠牌為 Sartorius，規格為 CPA225D。

(6) 旋轉塗佈機(Spin coater)

DSSC 元件中對電極表面需塗佈一層鉑，將利用 SWIENCO 廠牌內徑 26 cm 規格的旋轉塗佈機來完成。其轉速範圍約 200-800 rpm。

(7) 太陽光模擬器(Solar simulator)

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

(8) 光電轉換效率光譜儀(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, IPCE)

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

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

(7) 數位電源電錶(digital source meter)

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

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

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

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

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

2.2 陽極處理方法製備二氧化鈦奈米管陣列

本研究是利用各種不同的陽極處理方法來製備 DSSC 陽極的一維的二氧化鈦奈米管陣列(TNT)，利用高解析度 SEM 光譜儀來進行 TNT 微結構差異性的探討，並以瞬態光電流/光電壓量測來探討各種陽極 TNT 陣列結構的電子傳遞及電荷重組動力學分析。為了使陽極處理成長過程中電解液環境的電場均勻，我們設計了一個方型陽極處理模具，固定陰陽兩極的距離，來進行陽極處理的步驟。陽極處理的步驟又可以細分為鈦基材表面清潔及確定晶相之前處理、電化學陽極處理成長反應及二氧化鈦奈米管之熱處理，並且以超音波震盪方式除去 TNT 表面緻密層及缺陷結構，以下會詳細介紹 TNT 陣列的製備流程。

2.2.1 鈦片前處理

我們選用厚度約 150 μm 之純鈦片(純度 99.9% Grade 1, Kobe steel)，必須先進行鈦片前處理步驟，來提升鈦基材的平整度及粗糙度。鈦基材前處理的步驟如圖 2.1 所示：

- (1) 因為鈦片陽極處理反應面積為 6×6 cm²，故將鈦片剪裁成 7×7.5 cm²，並以丙酮先沖洗鈦片表面並烘乾之。

- (2) 將剪裁好的 $6 \times 6 \text{ cm}^2$ 鈦片以鋁箔紙密合地包覆，置於兩片平整表面的不鏽鋼板之間，並在其上端重壓 5 公斤鐵塊，放置於高溫爐內進行退火熱處理(Annealing)，其退火條件為： $580 \text{ }^\circ\text{C}$ 、3 小時。藉此熱處理方式可以有效消除鈦片內應力，使鈦片平整，並且可達到欲求的鈦片晶粒大小及晶界密度。
- (3) 以#240 水砂紙研磨退火熱處理後鈦片，研磨方式必須先以水平方向研磨鈦片上氧化層，再以垂直方向研磨鈦片上氧化層，即可有向性磨去鈦片上大部分的氧化層。
- (4) 使用 12.5 vol.% 之氫氟酸水溶液蝕刻鈦片表面氧化層，可以有效地增加鈦片粗糙度，但必須精密地控制粗糙度。粗糙度太小時，則 TNT 陣列無法穩固地成長；而粗糙度若太大，則 TNT 陣列易崩塌。而實驗最佳理想的蝕刻時間約為 1 分鐘。
- (5) 將蝕刻後的鈦片置入裝滿去離子水(DI water)的燒杯，利用超音波震盪器清洗鈦片 10 分鐘，最後再以丙酮清洗鈦片表面，烘乾鈦片，即完成陽極鈦片的前處理過程。清潔完成後的鈦片即可立即用來進行電化學陽極處理成長 TNT 陣列之反應。

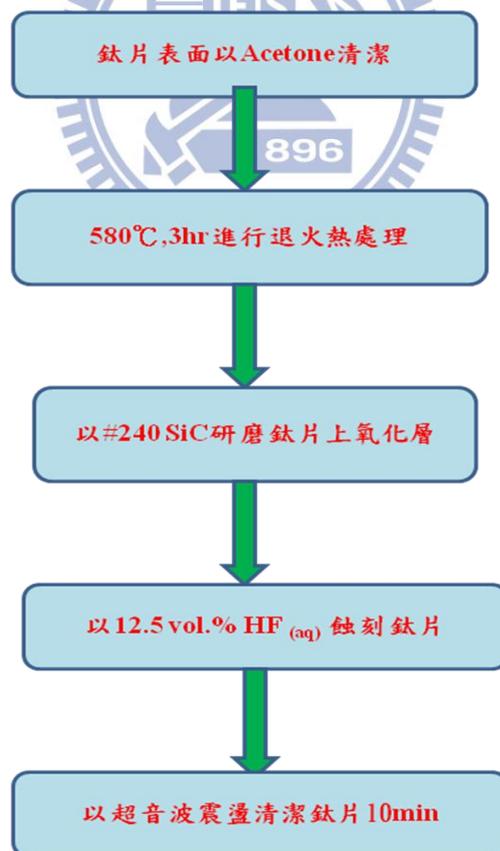


圖 2.1 鈦基材前處理流程。

2.2.2 以不同陽極處理方法製備二氧化鈦奈米管陣列

採用陽極處理法來製備二氧化鈦奈米管(TNT)，實驗步驟如下：

- (1) 配置陽極處理電解液：以 EG 作為溶劑，在 EG 溶劑中加入 0.4 wt% 的 NH_4F ，為了提高電解液的流動性，會再添加 2 vol.% 的去離子水(DI water)。
- (2) 陽極模具封裝方法：將前處理過後的鈦片以變性酒精沖洗烘乾後，置入反應面積為 $6 \times 6 \text{ cm}^2$ 的方形陽極模具(陰極為鈦片，實驗最佳理想的陰陽兩極距離為 2.7 cm)，並以膠帶封好模具。
- (3) 進行電化學陽極處理反應：

陽極處理法製備 TNT 陣列實驗設備如圖 2.2 所示：

- I. 取約 550mL 的電解液，置入 $12 \times 12 \text{ cm}^2$ 的陽極處理反應容器內。
 - II. 將置入鈦片之模具及吐氣管置入陽極處理的反應容器之中，而加入吐氣管是為了增加電解液中的含氧量。
 - III. 將陽極處理反應容器置入恆溫水槽中，藉此控制電化學反應的環境溫度，以下實驗設定為 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。等待恆溫水槽水溫降至 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ，方可進行電化學反應。
 - IV. 最後陽極模具的陰陽極接上直流可程控式的電源供應器，設定欲程控之電壓或電流及成長時間，並可以製備出一維結構的二氧化鈦奈米管。
- (4) 結束電化學陽極處理反應後，將其自模具中取出，以大量變性酒精沖去 TNT 陣列薄膜上殘留的乙二醇，並立即烘乾 TNT 陣列，避免因為乙二醇回滲而造成 TNT 陣列局部產生管狀結構崩塌的現象。
 - (5) 熱處理轉換 TNT 陣列的晶相：由於陽極處理過後的 TNT 陣列幾乎都是 amorphous 相，因為 anatase 相的光電催化活性及穩定性遠大於其他晶相。因此必須將 TNT 陣列置入高溫爐中，以 $460 \text{ }^\circ\text{C}$ 進行 1 h 的熱處理，藉此熱處理方式將 TNT 陣列轉為 anatase 相，便可以有效地提高 NT-DSSC 的光電催化活性及光電轉化效率。

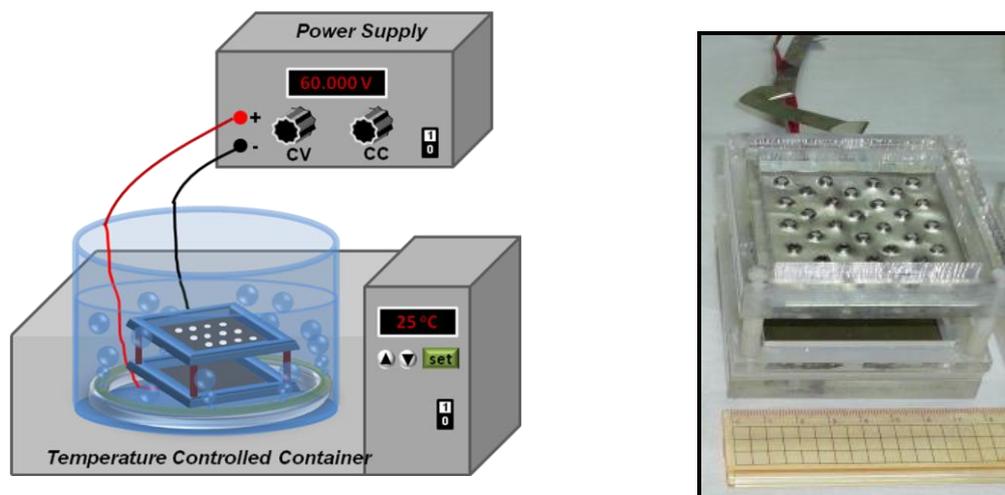


圖 2.2 陽極處理法製備 TNT 陣列實驗設備示意圖。

目前已經知道有許多會影響電化學陽極處理成長的 TNT 陣列微結構的變因，例如：工作電壓、電流密度、反應時間以及電解液濃度等。但根據文獻及本實驗室的研究數據，以下實驗採用的工作電壓為 60 V，電流密度為 5.6 mA cm^{-2} ，電解液濃度為 0.4 wt.% NH_4F / 2 vol.% H_2O / EG 溶液，而反應時間則視各種實驗條件而定。以下實驗會對不同陽極處理成長方法製備的 TNT 陣列，進行微結構、成長機制、染料吸附量、NT-DSSC 封裝方式及 NT-DSSC 瞬態光電流/光電壓衰減技術的詳細探討。

(a) 定電壓陽極處理法(Potentiostatic)

定電壓陽極處理過程如圖 2.3 所示。Step1：先以 4 V/min(T1)的上升速率將電壓升至 60 V(V1)，即 15 min 內升電壓至 60V；Step2：維持 60 V 進行定電壓 10 hr(T2)的陽極處理；Step3：最後在 1 min(T3)時間內將電流降至零。即完成定電壓陽極處理步驟。定電壓 60 V-10 hr 的陽極處理法可製備出 20 μm 的 TNT 陣列。可將此種定電壓陽極處理法製備 TNT 簡稱為 cv-TNT。

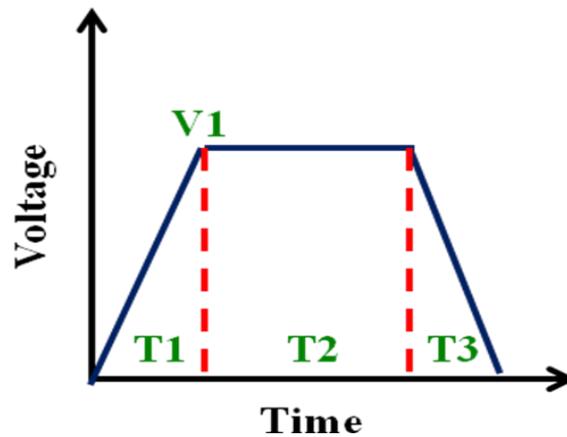


圖 2.3 定電壓陽極處理法控制條件示意圖。

(b) 定電壓-定電流混合陽極處理法(Hybrid Anodic Method)

定電壓-定電流混合陽極處理過程如圖 2.4 所示。Step1：以 4 V/min (T1)的上升速率將電壓升至 60 V (V1),即 15 min 內升電壓至 60 V ；Step2:維持 60V 進行定電壓 1hr (T2)的陽極處理；Step3：在 5 sec (T3)時間內將定電壓轉換成定電流控制，並設定定電流密度值 5.6 mAcm^{-2} (A1)；Step4：維持此電流密度進行 1 hr (T4)之定電流陽極處理；Step5：最後在 1 min (T5)時間內將電流降至零(A2)。即完成定電壓-定電流混合陽極處理步驟。定電壓 60 V-1 hr + 定電流 $5.6 \text{ mA cm}^{-2}\text{-1 hr}$ (簡稱為 $1+1\text{h}$)的混合式陽極處理法可製備出 $20 \mu\text{m}$ 的 TNT 陣列。可將此種定電壓-定電流混合陽極處理法製備的 TNT 簡稱為 Hybrid-TNT。

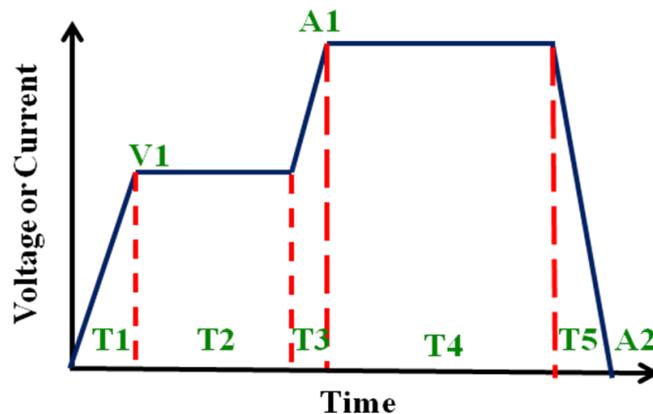


圖 2.4 Hybrid 陽極處理法控制條件示意圖。

(c) 定電流陽極處理法(Galvanostatic)

定電流陽極處理過程如圖 2.5 所示。Step1：先以 0.01 A/min(T1)的上升速率將電流密度升至 5.6 mAcm⁻² (A1)；Step2：維持定電流密度值：5.6 mAcm⁻² 進行定電流 80 min(T2)的陽極處理；Step3：最後在 1 min(T3)時間內將電流降至零(A2)。即完成定電流陽極處理步驟。定電流 5.6 mAcm⁻²-80 min 的陽極處理法可製備出 20 μm 的 TNT 陣列。可將此種定電流陽極處理法製備的 TNT 簡稱為 cc-TNT。

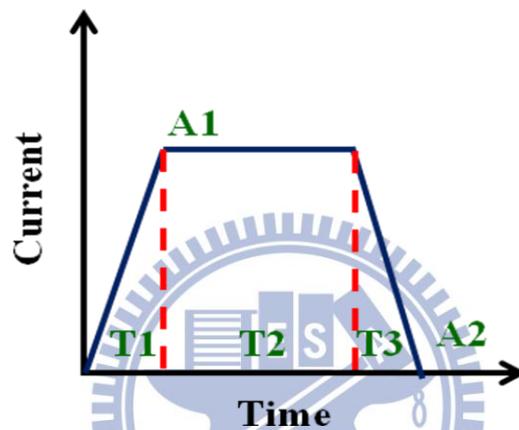


圖 2.5 定電流陽極處理法控制條件示意圖。

2.2.3 二氧化鈦奈米管之後處理

陽極處理後的 TNT 陣列為非晶相(amorphous)，必須經由高溫燒結過程使其具有結晶相(anatase(101))。高溫燒結時 TNT 陣列可能會因為升溫速率及降溫速率太快而造成局部 TNT 陣列結構因體積膨脹而導致崩塌，故必須嚴密地控制溫控條件。本實驗之熱處理溫度程控條件如圖 2.6 所示：Step1 為 50 °C：持溫 30min，此溫度是為了除去 TNT 陣列上大部份的溶劑(ex：EG 及 ethanol)；Step2 為 150 °C：升溫 30 min、持溫 30 min；Step3 為 280 °C：升溫 30 min、持溫 30 min；Step4 為 460 °C：升溫 1hr、持溫 1hr，此溫度是將非晶向的 TNT 陣列轉為 anatase 相的 TNT 陣列的關鍵步驟；Step5(final Step) 為 50 °C：降溫 30 min。高溫燒結結束後即可將非晶相的 TNT 陣列轉為 anatase 相的 TNT 陣列，可有效提高 NT-DSSC 的光電催化活性及光電轉化效率。

TNT 陣列經過高溫燒結後，其表面存在一些緻密層及缺陷結構，我們將試片浸入內

含變性酒精的燒杯內，並將燒杯置入超音波震盪器內振盪 15-30 min，即可去除掉 TNT 陣列表面上的緻密層及雜質，最後再以變性酒精沖洗 TNT 陣列的表面並烘乾之，即可得到頂端無緻密層的一維 TNT 陣列結構。此結構可作為 DSSC 陽極，可以直接應用於 DSSC 元件的封裝，進行光譜的形貌鑑定及電子傳遞動力學的分析。

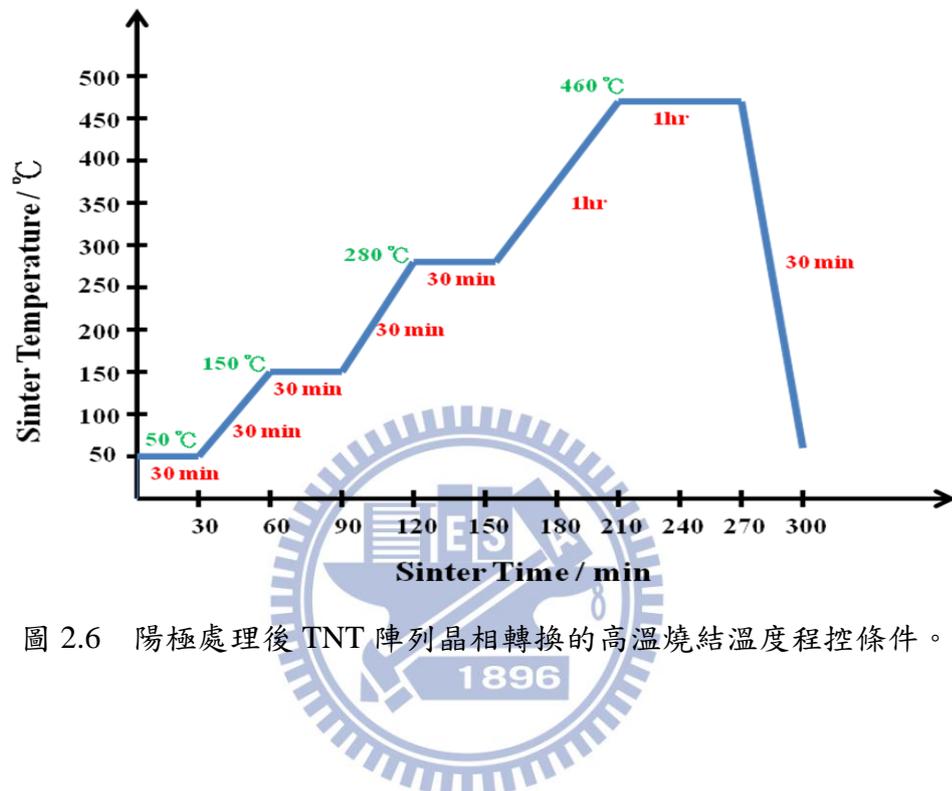


圖 2.6 陽極處理後 TNT 陣列晶相轉換的高溫燒結溫度程控條件。

2.2.4 NT-DSSC 之組成元件及封裝方式

第一部分實驗在探討不同陽極處理方法製備的 TNT，其微結構對於 NT-DSSC 元件效能及電子傳遞/電荷重組動力學造成的影響。NT-DSSC 元件封裝主要可以分為三大部分：(a) TNT 光陽極 (b) 對電極 (c) 電解液。DSSC 各元件都和 DSSC 光電轉換效率有極大關聯性，以下會分別介紹各元件的製備方法及元件封裝方法。

一、NT-DSSC 元件的製備方法

(a) cv-TNT、Hybrid-TNT 及 cc-TNT 光陽極(皆為 20 μm)

(1) 將三種 TNT 裁剪成 $2 \times 1 \text{cm}^2$ 的尺寸後，先定義出 $0.4 \times 0.4 \text{cm}^2$ 的作用面積，以研磨刀將除了作用面積以外多餘的 TNT 部份磨除掉。

(2) 磨除後的 TNT 試片，置入高溫爐進行 460°C 進行熱處理 4-5hr(其熱處理溫控條件

為升溫 30min、持溫 4-5hr、降溫 30min)，使磨除掉裸露的鈦金屬基材部分形成一層氧化層，才可有效地防止短路。

- (3) TNT 試片的吸收能力有限，必須吸附染料才能有效地吸收可見光區的光子能量，故我們將三種 TNT 光陽極浸入 2×10^{-4} M 之 N719 染料中(溶劑為體積比 1:1 acetonitrile / *tert*-butanol 溶液)，浸泡 18 hr，使 TNT 光陽極能有效地吸附足夠 N719 染料。
- (4) 待要量測 NT-DSSC 的光電轉換效率時，便可將 TNT 光陽極自染料中取出，以變性酒精沖洗掉未吸附的染料並以吹風機烘乾，即完成 TNT 光陽極的製程。

(b) 對電極

本實驗是使用傳統的 TCP 法來製備 DSSC 鍍 Pt 對電極。製備方法如圖 2.7 所示：

- (1) 先配製氯鉑酸溶液： $2 \text{ mg H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 1 \text{ ml iPA}$
- (2) 將 ITO 玻璃($5.5 \Omega \text{ cm}$)裁切成 $2 \times 1 \text{ cm}^2$ 的尺寸後，進行清洗的步驟。
清洗步驟為：
 - I. 先將裁切好的 ITO 玻璃置入清潔劑中，超音波震盪 15 min。
 - II. 接著置入 DI water 內，超音波震盪 15 min。
 - III. 最後再置入變性酒精中，超音波震盪 15 min，並以氮氣槍吹乾。
- (3) 將清洗好的 ITO 玻璃置入 UV / O_3 內，徹底清潔 ITO 上的雜質及灰塵。
- (4) 以旋轉塗佈儀(spin-coating)製備 Pt film: 取 55 μL 的氯鉑酸溶液，滴在 ITO 玻璃上，以 2000 rpm 的轉速進行旋轉塗佈 10 sec。
- (5) TCP 還原 Pt 法：立即將旋轉塗佈上氯鉑酸溶液的 ITO 玻璃置入高溫爐，進行 360°C 燒烤 15 min，使氯鉑酸還原成 Pt 並有效地附著在 ITO 玻璃上。
- (6) 必須等待熱處理爐冷後，才取出 ITO，以免 ITO 上的 Pt 鍵結性不夠強。之後再重複作步驟(4)~(5)一次，如此便可以增加 ITO 表面觸媒層的含量。製備完的 ITO 即可作為 DSSC 元件中的對電極，而其電阻約為 $10\text{-}15 \Omega \text{ cm}$ 。

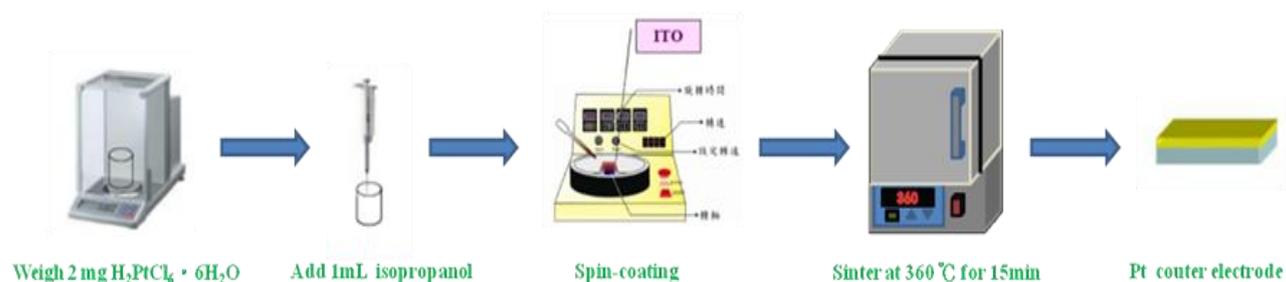


圖 2.7 DSSC 元件中 Pt 對電極之製備流程圖。

(c) 電解液

本論文採用 I^-/I_3^- 離子液體配方，必須注意測效率用的 I^-/I_3^- 電解液濃度要適中，若電解液濃度過高，會遮掉太多小於 450 nm 的光，使短路電流 (J_{SC}) 降低，效率也隨之降低。而電解液濃度過低時，則 I^-/I_3^- 氧化還原對傳遞電子給染料的速率過慢，氧化態的染料離子再生速率不夠快， J_{SC} 亦會降低，效率亦隨之降低。本實驗 NT-DSSC 採用的光電轉換效率量測之電解液為 F'。其組成成分及配方如表 2.2 所示。

表 2.2 NT-DSSC 光電轉換效率量測之電解液(F')配方。

藥品	I_2	LiI	GuNCS	BMII	$CH_3CN : n-C_4H_9CN$	TBP
濃度	0.01 M	0.1 M	0.1 M	0.6 M	85 : 15	0.5 M

以下簡述電解液中各種成分的功用：

- (1) I_2 及 LiI： I_2 可提供 I_3^- ，LiI 可提供 I^- ，兩者可形成 I^-/I_3^- 氧化還原對。一般而言，LiI 的濃度要高於 I_2 ，才有足夠的 I^- 進行氧化反應並丟出 e^- ，以還原氧化態的染料離子，使染料能不斷再生。
- (2) GuNCS：具有 -NCS 官能基，可以增加具有 -NCS 官能基的 Ruthenium complex 類型染料的正向電子傳遞速率。
- (3) BMII：為離子液體，可增加離子飽和度及防止電解液溶劑揮發。

- (4) TBP：可以填補染料分子和 TNT 的縫隙，增加染料吸附量，提升短路電流 J_{SC} ，亦可以藉由吡啶環上的 N 原子與 TiO_2 膜表面上的 Ti 配位，阻礙在 TiO_2 膜表面的電子與電解質中的 I_3^- 復合，有效地提升開路電壓 V_{OC} 。
- (5) $CH_3CN / n-C_4H_9CN$ ：作為溶劑，由於 CH_3CN 的 b.p 較低、容易揮發，故加入 b.p 較高的 $n-C_4H_9CN$ ，降低電解液溶劑揮發的機率。

二、 NT-DSSC 元件元件的封裝方法

DSSC 元件結構為光陽極、電解液及 Pt 對電極組合而成的三明治結構。本實驗採用簡易封裝方法封裝試片，隨即進行 NT-DSSC 光電轉換效率及瞬態電子傳遞動力學光譜的量測。NT-DSSC 元件封裝步驟如圖 2.8 所示。

DSSC 元件封裝步驟如下：

- (1) 取出浸泡 N719 染料之 TNT 試片，以變性酒精沖洗掉 TNT 表面未吸附的染料，並以吹風機烘乾 TNT 試片。
- (2) 製備 $0.45 \times 0.45 \text{ cm}^2$ 的 $25 \text{ }\mu\text{m}$ spacer：利用切割刀將 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 的熱塑膜(SX1170, Solaronix)裁切成外框 $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$ 、內框 $0.45 \times 0.45 \text{ cm}^2$ 的中空正方形 spacer。
- (3) 組裝成 DSSC 元件：將吸附 N719 染料的 TNT 光陽極及 Pt 對電極錯位封裝，在兩電極之間置入 $0.45 \times 0.45 \text{ cm}^2$ 的 $25 \text{ }\mu\text{m}$ spacer，以防止兩電極接觸造成短路，最後以長尾夾固定兩電極。
- (4) 注入 F' 電解液：稍微打開電池，藉由毛細作用注入電解液，注意兩電極之間必須灌滿電解液，不能有氣泡，以減少電解液的漏失。注入電解液後，必須立即以長尾夾固定 DSSC 元件，即完成 DSSC 元件的封裝步驟。

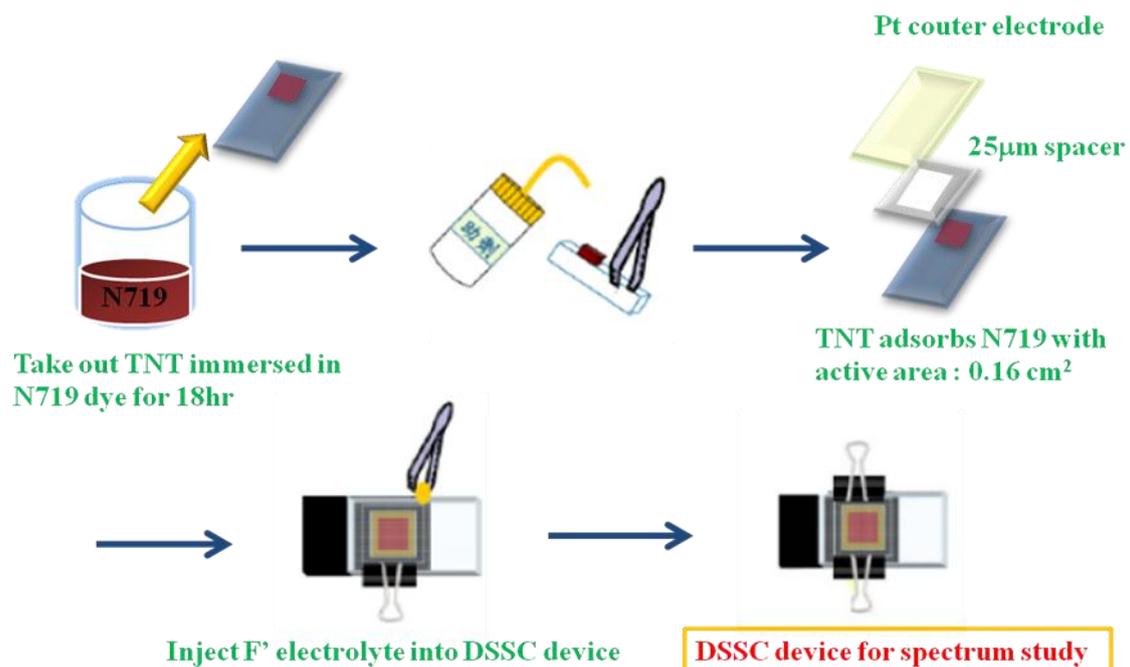


圖 2.8 N719-based NT-DSSC 元件簡易封裝步驟。

2.2.5 NT-DSSC 光陽極染料吸附量之測試

TNT 光陽極上的染料吸附量會影響短路光電流(J_{SC})，進而影響光電轉換效率。而且 TNT 長度若不同，則染料可吸附的表面積也會有所不同，會間接影響染料吸附量，故本實驗採用三種相同長度(20 μm)的 TNT 光陽極進行染料吸附量的量測。

進行 TNT 光陽極染料吸附量檢測時，我們配置 0.1M NaOH 水溶液作為光敏染料的脫附劑。染料吸附量檢測的步驟如下：

- (1) 分別將作用面積為 0.16 cm² 的 cv-TNT、Hybrid-TNT 及 cc-TNT 三種光陽極浸泡於 2×10^{-4} M 之 N719 染料中，浸泡 18hr 後，取出三種 TNT 試片，以變性酒精沖洗掉 TNT 試片上未吸附的 N719 染料，再以吹風機烘乾 TNT 試片。
- (2) 將 TNT 試片置入樣品瓶，注入 1mL 0.1M NaOH 水溶液，搖晃約 10 秒，鹼液會脫附掉 TNT 試片上的 N719 染料。
- (3) 以 2 mm 石英管裝入脫附後的 N719/ NaOH 水溶液，藉由紫外-可見光光譜儀量測其吸收值，並以吸收值去換算出 TNT 光陽極試片上染料的吸附量。(實驗的 baseline

為 NaOH 水溶液的吸收值)。

TNT 光陽極染料吸附量檢測的步驟如圖 2.9 所示：

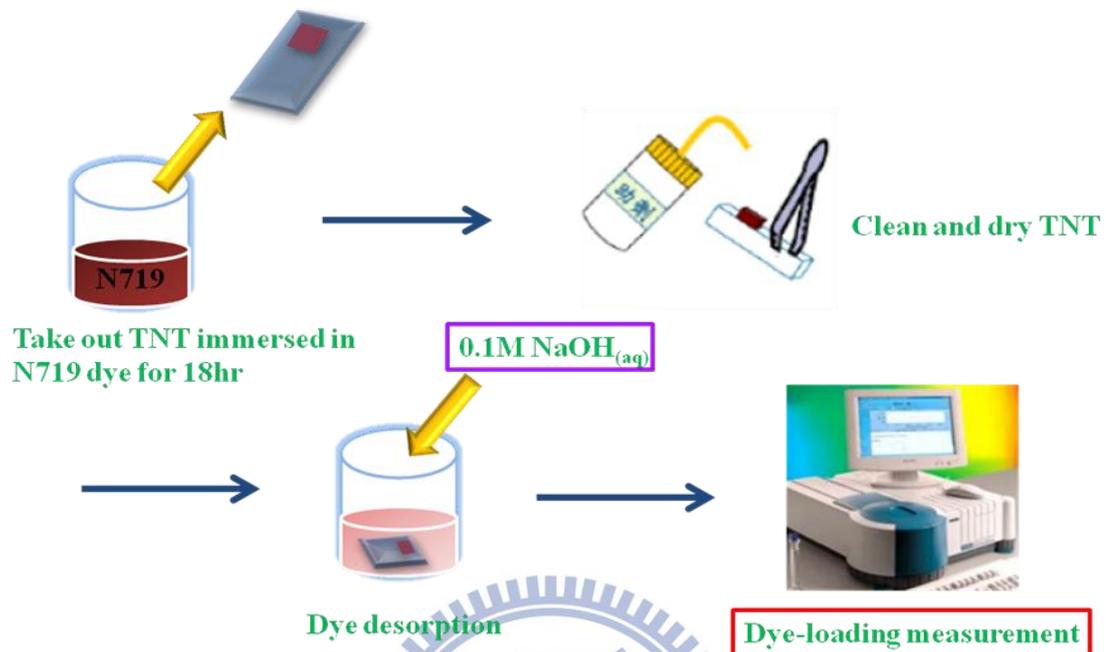


圖 2.9 N719-based NT-DSSC 光陽極染料吸附量檢測之流程圖。

2.3 YD 紫質染料在 NT-DSSC 上的電子傳遞動力學研究

第二部分實驗在探討 YD11-YD13 系列的紫質染料，其結構特性對於 Porphyrin-based NT-DSSC 元件效能及電子傳遞/電荷重組動力學造成的影響。Porphyrin-based NT-DSSC 元件封裝主要可以分為三大部分：(a) Hybrid-TNT 光陽極 (b) 對電極 (c) 電解液。DSSC 各元件都和 DSSC 光電轉換效率有極大關聯性，以下會分別介紹各元件的製備方法及元件封裝方法。

2.3.1 Porphyrin-based NT-DSSC 之組成元件及封裝方式

一、 Porphyrin-based NT-DSSC 元件的製備方法

(a) Hybrid-TNT 光陽極(皆為 30 μm)

採用 2.2.4 章節的光陽極浸泡染料方式，將三片 Hybrid-TNT(cv 60 V 1 hr + cc 5.6 mA cm^{-2} 2 hr ; 30 μm)光陽極，浸入 2×10^{-4} M 之 YD11-YD13 紫質染料中(溶劑為 Ethanol 溶

液)，分別浸泡 15、16、17 hr 後，將 TNT 光陽極自染料中取出，以變性酒精沖洗掉未吸附的染料，並以吹風機烘乾，即完成 Hybrid-TNT 光陽極的製程。

(b) 對電極

此部分實驗採用和 2.2.4 章節相同的對電極，使用傳統的 TCP 法來製備 DSSC 鍍 Pt 對電極。其製作流程如圖 2.7 所示。

(c) 電解液

本論文採用 Γ/I_3^- 離子液體配方，由於紫質染料沒有一 NCS 官能基，電解液可不加入 GuNCS，經由一系列 Γ/I_3^- 濃度比例測試後，得到最佳化的電解液配方如表 2.3 所示。

表 2.3 Porphyrin-based NT-DSSC 光電轉換效率量測之電解液(#7)配方。

藥品	I ₂	LiI	PMII	CH ₃ CN : n-C ₄ H ₉ CN	TBP
濃度	0.025 M	0.05 M	0.6 M	85 : 15	0.5 M

二、 Porphyrin-based NT-DSSC 元件元件的封裝方法

採用 2.2.4 章節的 DSSC 元件封裝方式，但注入電解液改為#7。

2.3.2 Porphyrin-based NT-DSSC 染料吸附量之測試

本實驗採用 30 μ m 的 Hybrid-TNT 光陽極進行 YD11-YD13 染料吸附量的量測。我們配置莫耳數 1:1000 的 tetra-butyl ammonium hydroxide(TBA)/EtOH 溶液作為 YD11-YD13 紫質光敏染料的脫附劑。而染料吸附量測試細節如 2.2.5 章節所示。

2.4 鑑定分析

這一章節會先簡介本論文中所使用到的儀器原理及操作方法，包含了螢光穩態光譜、IV 及 IPCE 效能量測以及瞬態光電流/光電壓衰減光譜。

2.4.1 螢光光譜簡介

螢光光譜適用於研究光致變色分子的結構及動力學特徵，當分子照光後激發至激發態時，可經由兩種方式回到基態而釋放能量：放光以及非放光型式。當分子以放光型式放射出光子時，可以提供我們關於放射波長(能量)、放射強度及極化方向等資訊。藉由分析螢光光譜，可以提供我們螢光發光基團分子是否發生能量轉移及其周遭環境如何影響其能量等資訊。已知在高極性環境下，因為螢光發光基團分子激發態之極性較高，比較容易受極性作用影響，而極性吸引作用會使其位能稍微降低，造成螢光光譜產生紅移現象。

圖 2.10 為 Jablonski diagram 圖，描述一個螢光發光基團分子在照光後，吸收光子躍遷至激發態，可經由多種不同的去激發途徑緩解回到基態。

- (1) 分子吸收光子後，由基態(S_0 , singlet state)躍遷至第一激發態或更高的激發態(S_n)。
- (2) 若分子躍遷至第二激發態以上能階，大多會藉由內轉換(Internal conversion, IC)過程，將能量轉移到第一激發態(S_1)。
- (3) 在 S_1 某個振動能階上(v_n)的分子會經由緩解鬆弛(Vibrational Relaxation, VR)過程，緩解到 S_1 的最低振動能階上(v_0)。
- (4) 接著分子可經由下列可能發生的途徑回到基態：
 - I. 自 S_1 的最低振動能階上(v_0)放射螢光，回到基態(S_0)的某個振動能階，再經由振動緩解回到基態的最低振動能階。
 - II. 經由內轉換從激發態緩解到基態，為非放光的過程。
 - III. 經由系統間跨越(Intersystem crossing, ISC)的方式轉移到三重態($T_{1,2,\dots,n}$, Triplet state)，再回到基態，放射出磷光。由於三重態躍遷回到基態(S_0 , 單一態)為禁制躍遷，因此磷光放光過程很慢，生命期可達 ms~s。

剛性結構的螢光發光基團分子的螢光放光波長相對於吸收波長而言，會發生紅位移現象，稱為 Stoke's shift。產生 Stoke's shift 的原因有兩種：

- (1) 高振動態激發態分子快速振動緩解回到靈振動態態。

(2) 激發態分子快速離開 FC 區域，轉移至較低能量的穩定態。

以上兩個途徑，都會使分子損失能量，造成螢光光子的能量小於吸收光子的能量，因而發生 Stoke's shift。

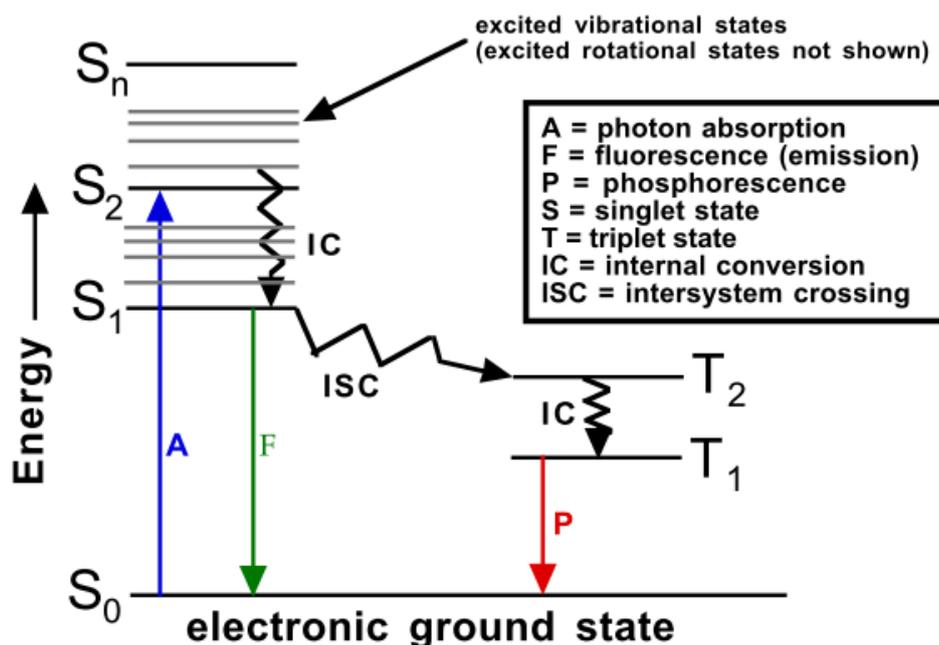


圖 2.10 螢光光譜的 Jablonski diagram。

本實驗量測螢光光譜是使用脈衝式的二極體雷射作為激發光源，光打至樣品後，在 90 度方向收集放出的螢光，並且加上 long pass filter 以去除掉激發光源自身的干擾。激發後產生的螢光經過透鏡收集至光纖，再傳遞 ccD 光譜儀加以分光及偵測，即可得到螢光光譜。

2.4.2 IV 及 IPCE 的量測

DSSC 元件的量測有幾個重要參數。本論文中主要利用兩個基本的元件量測方法：

(1) 電流-電壓(I-V)特性曲線量測與 (2) IPCE 光譜量測，以下將各別說明其曲線的相關參數。

(1) I-V 特性曲線量測

首先測得 DSSC 元件最大的開路電壓，之後施予元件一負載電壓，在 1 個太陽光強度(100 mW cm^{-2})，AM-1.5G 之模擬太陽光照射下，量測不同負載下所能產生的光電流，最後得到一完整的 I-V 特性曲線量測。由此曲線量測得到的參數，可進一步計算出光電轉換效率，其公式如式 1.6 所示：

$$\eta = \frac{J_s \times V \times FF}{P_{in}} \quad (1.6)$$

其中 J_{SC} ：當電路處於短路(即電阻為零)時所偵測到單位面積下的電流。

V_{OC} ：當電路處於電阻為無窮大時(電流為零)時所偵測到的電壓。

FF ：填充因子，是測量元件的理想度，定義為電池的最大輸出功率與 I_{SC} 及 V_{OC} 乘積的比值，代表元件實際所能提供之最大功率與理想上所能輸出功率之比值。

而 FF 公式如式 1.7 所示：

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{mp} \times V_m}{I_s \times V_c} \quad (1.7)$$

其中 I_{mp} 和 V_{mp} 分別表示 I-V 曲線中最大功率點處的電流及電壓； P_{max} 為輸出的最大功率； P_{in} 為入射光功率，為 AM-1.5G 之模擬太陽光照射下的太陽光強度(100 mW cm^{-2})。

而影響元件 FF 有兩個因素：(1) 電池中通常具有分流電阻(shunt resistance)來防止 charge recombination 或 interception 反應發生，若分流電阻太小，則 FF 會降低。(2) 電池外部電路接面上串聯電阻(series resistance)若太大，亦會降低 FF 。

(2) IPCE 光譜量測

$IPCE$ 光譜量測系統的光源為 150W 氙燈(PTI, Model: LPS220)，可涵蓋紫外光到紅外光的吸收波段，在測量前必須先開冷卻水槽以防止氙燈過熱，熱機 15 分鐘後即可進行量測，會藉由單光分光儀選取特定波長，再經由 Shutter 控制出光的間隔時間，光再藉由透鏡組聚焦之後經由反射鏡將單色光源投射在電池的有效面積上，此時，電腦便可計錄在不同波長下 DSSC 電池所產生出的電流值，測量完畢後，依上述步驟量測標準電池(THORLABS, Model: LB1723-A)的 $IPCE$ 值，並將 DSSC 以及標準電池的 $IPCE$ 值帶入公式中，便可得到實際的 $IPCE$ 光譜。

而 $IPCE$ 又可定義為外電路中產生的電子數(N_e)與總入射單色光子數(N_p)之比。其公式如式 1.8 所示：

$$IPCE = \frac{N_e}{N_p} = \frac{1240 I_{sc} A(\text{cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \times P_{in}(\text{W}) \text{dm}^2} \quad (1.8)$$

其中 λ 為入射單色光的波長， P_{in} 為入射單色光的功率。

$$IPCE \text{ 又可定義為：} \quad IPCE(\%) = LHE(\%) \times \phi_{inj} \times \eta_{cc} \quad (1.9)$$

$LHE(\lambda)$ 為光捕獲效率， ϕ_{inj} 為電子注入的量子效率， η_{cc} 為注入 TiO_2 電子被 TCO 電極收集的效率。

2.4.3 瞬態光電流/光電壓衰減技術之量測方法

本論文著重於對光陽極材料及染料兩部分進行分析研究。在光陽極材料部分，採用三種不同的陽極處理方法製備不同微結構的一維 TiO_2 奈米管陣列，藉由瞬態光電流/光電壓衰減技術量測分析來探討三種材料結構缺陷的多寡、trap states 的深度對於電子傳遞及電荷重組過程造成的影響；而在染料部分，則採用中興大學葉鎮宇老師實驗室合成的 YD 系列紫質染料：YD11、YD12 及 YD13，藉由穩態光譜來探討三種染料結構及其聚集效應對於其光電轉換效率的影響，並藉由瞬態光電流/光電壓衰減技術量測分析來探討三種染料結構對元件電子傳遞及電荷重組過程造成的影響。

I. 不同陽極處理法製備二氧化鈦奈米管的電子傳遞動力學研究

此部分實驗採用圖 2.11 的瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測系統，本套系統是使用連續性的 diode laser 光源作為 bias light (for N719, $\lambda = 532\text{nm}$) 照射在 DSSC 元件上，使 TiO_2 產生很大的穩態背景值 (I_{sc} or V_{oc})，以模擬太陽光下 DSSC 的運作行為；再採用微弱的 430 nm 脈衝雷射 (NT342, EKSPLA, pulse duration ~ 10 ns 的 Nd-YAG/OPO laser) 照射在 DSSC 元件，重疊在 bias light 上提供微擾，產生 ΔI_{sc} or ΔV_{oc} 值，必須控制 probe light 的強度小於 bias light 的 1/100 倍，如圖 2.12 所示。藉由調整 neutral density filters 改變

bias light 的強度，以下會採用不同的 bias light 強度，導致注入 TiO_2 電子數目不同，可使 TiO_2 處於不同的穩態，再以 probe light 進行微擾，產生額外電子的電流或電壓值(ΔI_{sc} 及 ΔV_{oc})，瞬態光電流及光電壓都會隨時間衰減。由於 NT-DSSC 為背照式元件，因此 bias light 及 probe light 皆自 EE side 照光。

在短路下測量 I_{sc} decay 得到的瞬態光電流衰減圖譜數據，會藉由電流放大器(SR570, SRC)放大訊號後，轉由示波器(LeCroy 9350)紀錄讀出訊號，即可得到 11 個不同強度下的瞬態光電流衰減圖譜。藉由適當的動力學模型去擬合瞬態光電流衰減圖譜數據，可以得到不同光強度下，NT-DSSC 元件的電子擴散係數(D_n)，再藉由動力學公式，去推導出 NT-DSSC 元件中的各項動力學參數： ΔQ 、 τ_c 、 k_{ed} 。

而外加無限大電阻($R \rightarrow \infty$)後，在開路下測量 V_{oc} decay 得到的瞬態光電壓衰減圖譜數據，會藉由電壓放大(SR560, SRC)放大訊號後，轉由示波器(LeCroy 9350)紀錄讀出訊號，即可得到不同強度下的瞬態光電壓衰減圖譜。藉由適當的動力學模型去擬合瞬態光電壓衰減圖譜數據，可以得到不同光強度下，NT-DSSC 元件的電子生命期(τ_R)，再藉由動力學公式，去推導出 NT-DSSC 元件中的各項動力學參數： k_{et} 、 C_{μ} 。

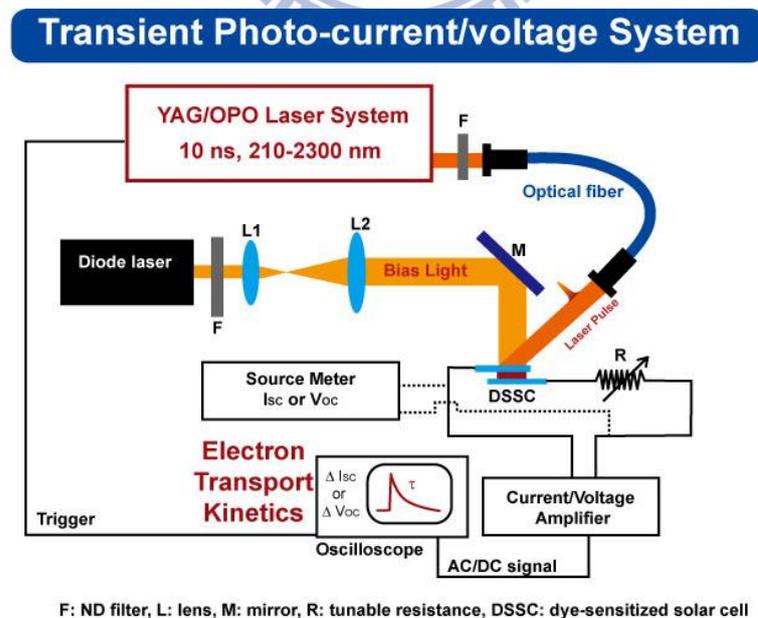


圖 2.11 不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件，採用的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統圖。

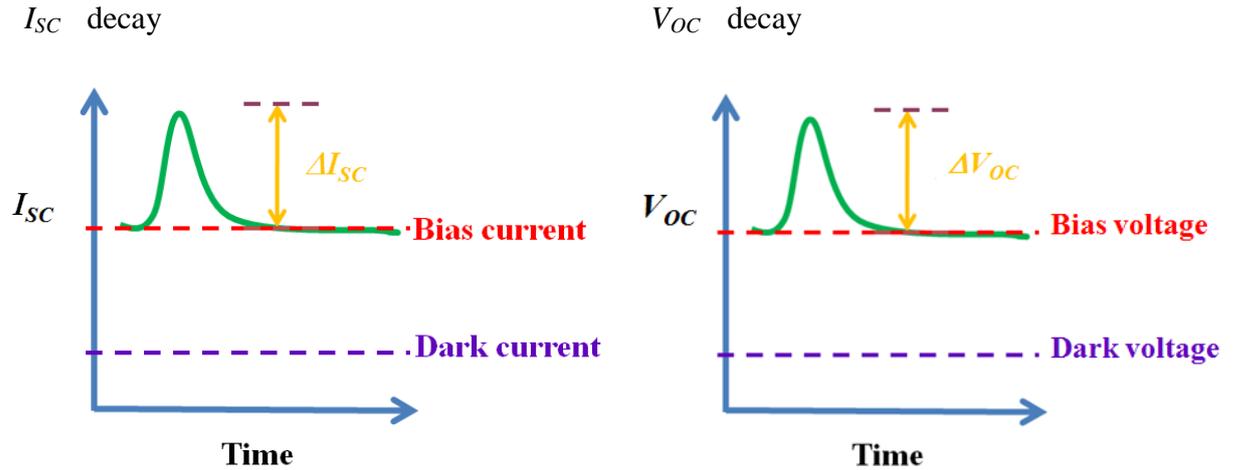


圖 2.12 不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件，採用的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統測得的瞬態光電流/光電壓衰減圖譜示意圖。

II. YD 紫質染料在 NT-DSSC 上的電子傳遞動力學研究

此部分實驗採用圖 2.13 的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統，本套系統是使用連續性的 diode laser 光源作為 bias light (for Porphyrin dye, $\lambda = 635\text{nm}$) 照射在 DSSC 元件上，使 TiO_2 產生很大的穩態背景值 (I_{sc} or V_{oc})，以模擬太陽光下 DSSC 的運作行為；而 probe light 波長則取用 532 nm 的連續性 diode laser 光源連接上 pulse generator (產生 1Hz 的 pulse)，並以 shutter 控制 probe light 的開關的間隔時間，必須控制 probe light 的強度，使其強度小於 bias light 的 1/100 倍，藉此提供 DSSC 元件一道微擾，在穩態背景值之上產生 ΔI_{sc} or ΔV_{oc} 值，如圖 2.14 所示。藉由調整 neutral density filters 可改變 bias light 的強度，以下會採用不同的 bias light 強度，導致注入 TiO_2 電子數目不同，可使 TiO_2 處於不同的穩態，再以 probe light 進行微擾，提供額外電子的電流及電壓值 (ΔI_{sc} 及 ΔV_{oc})。由於 NT-DSSC 為背照式元件，因此 bias light 及 probe light 皆自 EE side 照光。

在短路下測量 I_{sc} decay 得到的瞬態光電流衰減圖譜數據，會藉由電流放大器 (SR570, SRC) 放大訊號後，轉由示波器 (LeCroy 9350) 紀錄讀出訊號，即可得到不同強度下的瞬態光電流衰減圖譜。藉由適當的動力學模型去擬合瞬態光電流衰減圖譜數據，可以得到不同光強度下，NT-DSSC 元件的電子收集時間 (τ_c)，再藉由動力學公式，去推導出 NT-DSSC

元件中的各項動力學參數： D_n 、 k_{ed} 、 ΔQ 。

而外加無限大電阻($R \rightarrow \infty$)後，在開路下測量 V_{OC} decay 得到的瞬態光電壓衰減圖譜數據，會藉由電壓放大(SR560, SRC)放大訊號後，轉由示波器(LeCroy 9350)紀錄讀出訊號，即可得到 11 個不同強度下的瞬態光電壓衰減圖譜。藉由適當的動力學模型去擬合瞬態光電壓衰減圖譜數據，可以得到不同光強度下，NT-DSSC 元件的電子生命期(τ_R)，再藉由動力學公式，去推導出 NT-DSSC 元件中的各項動力學參數： k_{et} 、 C_{μ} 。

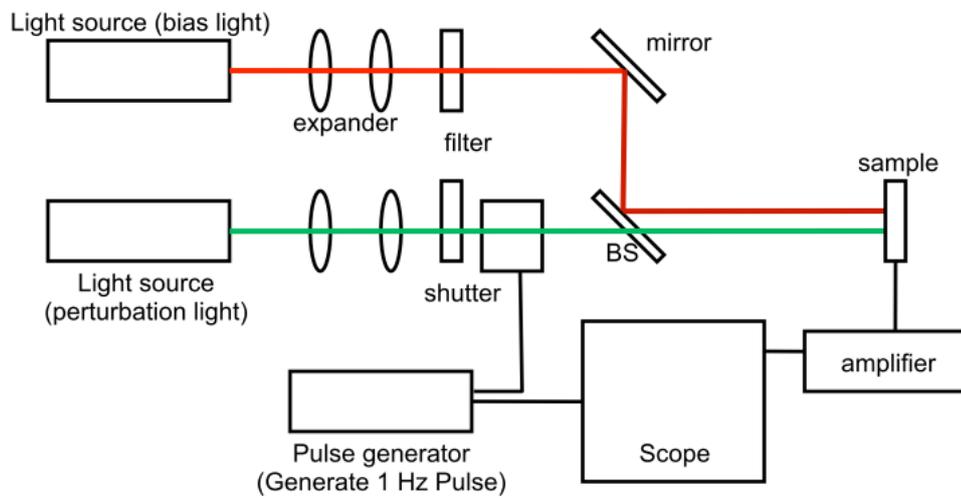


圖 2.13 Porphyrin-based NT-DSSC 元件採用的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統圖。

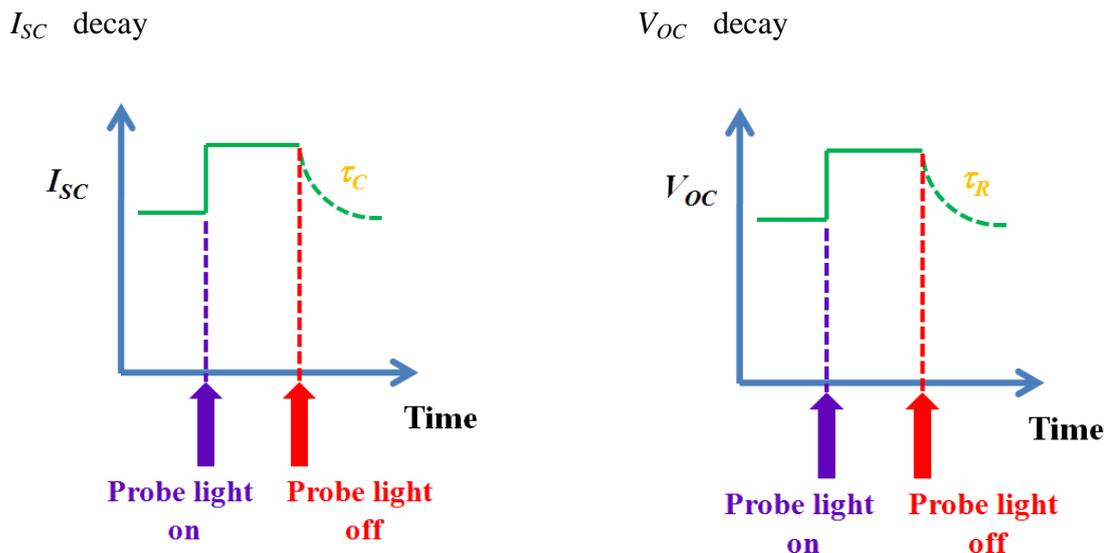


圖 2.14 Porphyrin-based NT-DSSC 元件採用的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統測得的瞬態光電流/光電壓衰減圖譜示意圖。

2.4.4 瞬態光電流/光電壓衰減技術之數據分析

I. 瞬態光電流/光電壓衰減技術之量測

圖 2.15 為瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統示意圖，適用於 NP-DSSC 結合 N719 染料的系統。⁴⁸ 此系統會採用兩道光源，第一道為 bias light，此光源照射於 TiO₂ 收集電極那端，其目的在於提供 TiO₂ 穩態的光電荷密度；第二道為 probe light，此光源自陰極那端照射進去，會通過電解液再抵達 TiO₂ 電極，其目的在於外加一個微擾，使 TiO₂ 在穩態之上產生額外的光電荷密度。而 bias light 及 probe light 的波長及強度會有限制，bias light 為 680 nm 波長的連續性雷射光源，染料消光係數(ϵ)在波長 680 nm 較低($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$)，因此光幾乎不會被 N719 染料吸收，可以提供 TiO₂ 穩定的光電荷密度；而 probe light 則由 Nd:YAG laser (532 nm, pulse duration $\sim 10 \text{ ns}$)作為 trigger pulse，重疊在 bias light 上，染料吸收係數在 532 nm (ϵ)高達 5000 cm^{-1} ，會被 N719 染料強烈吸收，故激發態染料的電子只會被注入 TiO₂ 狹窄的區域，提供 TiO₂ 微擾產生額外電子。一般而言，probe light 產生的電荷($\Delta Q = \text{瞬態光電流衰減圖譜的積分值} : \Delta I_{sc} \times \tau_c$)必須小於 bias light 產生穩態總電荷($Q_{tot} = J_{sc} \tau_c$)的 1/100 倍，才可作為微擾。最後，藉由 neutral density filters 去改變 bias light 強度，使 TiO₂ 處於不同穩態能階，再以 probe light 提供 TiO₂ 能階一道微擾，產生額外電子。測量不同 bias light 強度下，probe light 額外產生的光電流及光電壓衰減圖譜，擬合數據可得到電子擴散係數(D_n)、電子生命期(τ_R)等動力學參數。

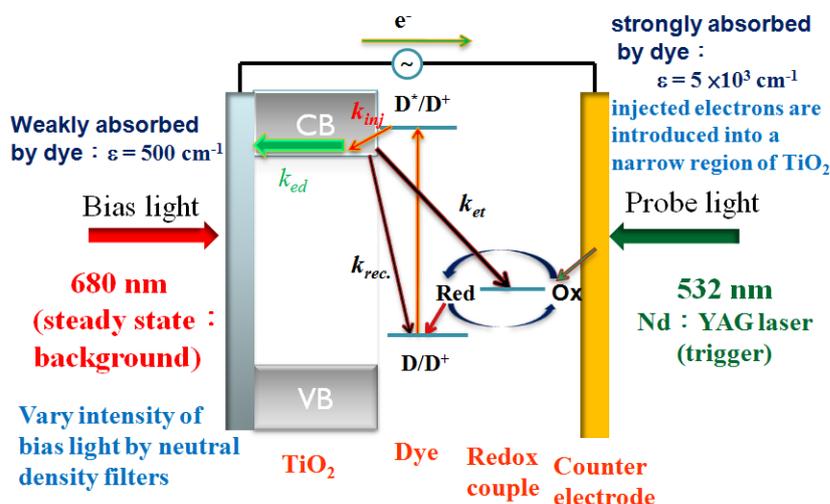


圖 2.15 瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統示意圖。

II. 藉由瞬態光電壓/光電流衰減圖譜擬合分析，得到電子傳遞及電荷重組的動力學參數

圖 2.16 為瞬態光電壓/光電流衰減技術的量測方法， I_{sc} decay 是在短路下進行量測，雖然仍會發生電荷重組(charge recombination and interception)，但是由於短路下測得電子在 TiO_2 中的擴散速率(k_{ed})會遠大於和染料、電解液發生電荷重組的速率(k_{et})，因此可忽略電荷重組對電子傳遞造成的影響，⁷¹ 故 I_{sc} decay 主要目的在於探討元件中電子傳遞的過程，測量到的瞬態光電流值和元件厚度及電子擴散係數相關，會以式 2.1 的時間相關擴散公式或單一指數的式 2.2 對數據進行擬合：⁴⁹

$$\Delta I_{sc}(t) = \frac{qL\Delta N}{2\sqrt{\pi Dt}^{3/2}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right) \quad (2.1)$$

$$\Delta I_{sc}(t) = A \exp(-t/\tau) \quad (2.2)$$

元件厚度(L)為定值，因此瞬態光電流值會取決於電子密度(N)及電子擴散係數(D)，以下實驗會藉由調整 neutral density filters 去改變 bias light 強度，我們採用不同 bias light 強度，使 TiO_2 處於不同穩態能階，再以 probe light 進行微擾，產生額外電流，藉由電流放大器放大訊號，再轉由示波器讀取出數據，即可得到不同 bias light 強度下的瞬態光電流衰減圖譜，便可擬合出不同 bias light 強度下的電子擴散係數(D_n)。而由於 TiO_2 內部的 trap states 會限制電子傳遞，在高光強度時，由於染料激發態注入 TiO_2 內的電子數目增加，trap states 會快速被電子填滿，加速電子傳遞速率，亦即 TiO_2 內的電子擴散係數會變大，故可以觀察到 D_n 會隨著光強度提升而增加的趨勢。而由式 2.3 可推導出 TiO_2 中電子擴散的速率常數(k_{ed})及電子傳遞至 TCO 電極的收集時間(τ_c)兩項動力學參數：⁴⁸

$$k_{ed} = \frac{1}{\tau_c} = \frac{2 \cdot 3D}{L^2} \quad (2.3)$$

藉由擬合瞬態光電流衰減圖譜的數據，可得到電子擴散係數、電子擴散速率常數及電子收集時間三項動力學參數，有利於了解 DSSC 元件電子傳遞的動力學機制。

而 V_{oc} decay 則是外加一無限大電阻，使元件處於開路下進行量測，由於外加無限大電阻，因此注入 TiO_2 內電子無法傳出外電路，只能在電池內流動，因此大多數電子會被電解液的電洞攔截而再結合(interception)或和染料基態發生電荷重組(charge

recombination), 但一般會忽略後者不計,⁷¹ 故 V_{OC} decay 主要目的是在探討元件中電荷重組(interception)的過程, 測量到的瞬態光電壓值和元件的電子生命期(τ_R)相關, 會以單一指數的式 2.4 對數據進行擬合:⁴⁸

$$\Delta V_{OC}(t) = A \exp(-t/\tau_R) \quad (2.4)$$

我們同樣採用不同 bias light 強度, 使 TiO_2 處於不同穩態能階, 再以 probe light 進行微擾, 產生額外電子, 藉由電壓放大器放大訊號, 再轉由示波器讀取出數據, 即可得到不同 bias light 強度下的瞬態光電壓衰減圖譜, 便可擬合出不同 bias light 強度下的電子生命期(τ_R)。而由於在高光強度下, 產生電子變多, TiO_2 導帶上電子被電解液的電洞攔截而再結合(interception)的機率會變高, 導致電子生命期(τ_R)變小, 故可以觀察到 τ_R 會隨著光強度提升而降低的趨勢。而由式 2.5 可推導出電荷重組的速率常數(k_{et}):

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_R} \quad (2.5)$$

藉由擬合瞬態光電壓衰減圖譜的數據, 可以得到電子生命期、電子轉移的速率常數兩項動力學參數, 有利於了解 DSSC 元件電荷重組的動力學機制。

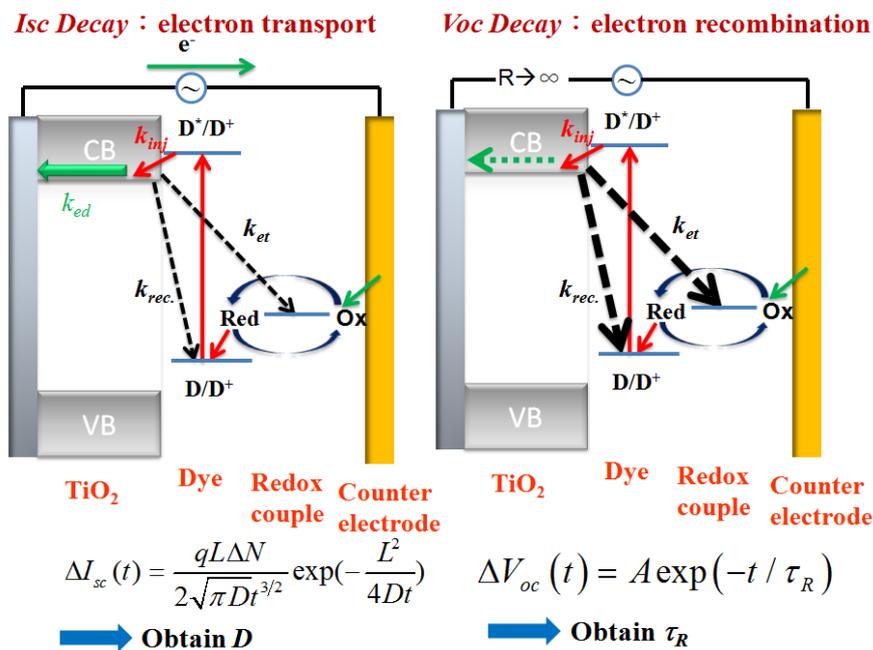


圖 2.16 瞬態光電流/光電壓衰減技術量測方法, 以及擬合所得到的動力學參數。

瞬態光電流/光電壓衰減技術主要是用來探討 DSSC 中的第三個競爭反應，即染料激發態注入的電子在 TiO_2 中傳遞至外電路的反應會和 TiO_2 導帶上電子被電解液電洞攔截而發生再結合的反應互相競爭，電荷收集效率(η_{CC})即為 TiO_2 中電子能有效傳遞至 TCO 電極收集的效率，公式如式 2.6 所示， η_{CC} 為探討 DSSC 元件電子傳遞及電荷重組整體機制的重要參數。⁷²

$$\eta_{CC} = \frac{k_{ed}}{k_{ed} + k_{et}} = \frac{\tau_R}{\tau_C + \tau_R} \quad (2.6)$$

圖 2.17 為測量得到的瞬態光電流/光電壓衰減圖譜，除了上述提到擬合可得到的幾項動力學參數，在瞬態光電流衰減圖譜中，藉由積分 $\Delta I_{SC}(t)$ 與時間的面積，即可得到受到 probe light 微擾後，激發態染料注入 TiO_2 中電子的電荷量(ΔQ)：

$$\Delta Q = \Delta I_{SC} \times t \quad (2.7)$$

高光強度時，瞬態光電流值較高，且染料激發態注入 TiO_2 內的電子數目增加，trap states 會快速被電子填滿，加速電子在 TiO_2 內的傳遞速率，可縮短電子收集時間；而低光強度時，則瞬態光電流值較低，且電子在 TiO_2 內的傳遞速率變慢，因此電子收集時間較長。

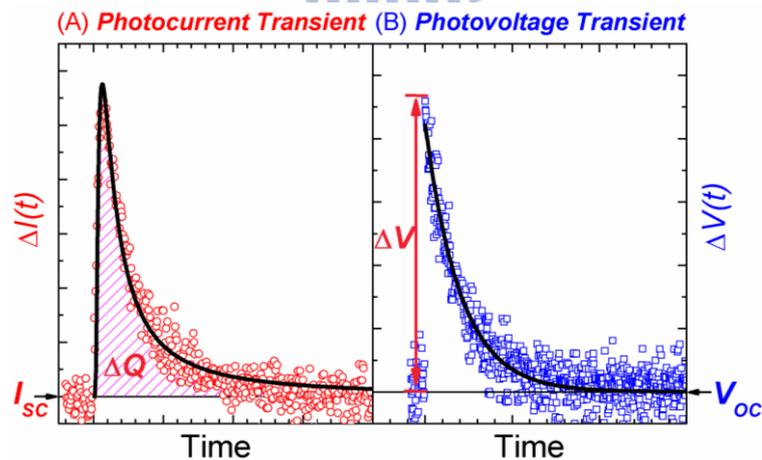


圖 2.17 NT-DSSC 元件之(a) 瞬態光電流 (b) 瞬態光電壓衰減圖譜。

而 DSSC 元件的化學電容(C_{μ})可表示為式 2.8：⁸³

$$C_{\mu} = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (2.8)$$

式中的 ΔQ 為不同光強度下注入 TiO_2 中電子的平均電荷量， ΔV 為瞬態光電壓衰減圖譜的瞬態光電壓值。故化學電容定義為可儲存在 TiO_2 trap states 中的電荷量。一般而言，在 DSSC 中化學電容可直接轉換成 TiO_2 內的能態密度(density of states；DOS)。

而根據 TiO_2 奈米結構中化學電容的熱力學模型，可發現化學電容和 bias light 提供的電位呈指數相關，可以單一指數的式 2.9 去擬合 C_{μ} v.s V_{OC} 曲線：⁸³

$$C_{\mu}(V_{OC}) = C_0 \exp\left(\frac{V_{OC} - V_0}{m_C}\right) \quad (2.9)$$

式中的 V_0 為 TiO_2 導帶的 band edge， m_C 為描述 DOS 分布曲率的特徵能量， C_0 為 $V_{OC} = V_0$ 時的化學電容(pre-exponential factor)。藉由觀察 C_{μ} v.s V_{OC} 曲線，有利於探討 TiO_2 導帶 band edge shift 的程度以及 TiO_2 內 trap states 的分布狀況。



第三章 結果與討論

3.1 不同陽極處理法製備二氧化鈦奈米管的電子傳遞動力學研究

第一部分實驗採用三種不同的陽極處理方法，分別為定電壓、定電流及定電壓-定電流混合陽極處理法，來製備出不同微結構的一維 TiO_2 奈米管陣列(TNT)。以下實驗會針對三種 TNT 微結構的差異作深入探討，再結合 I-V 特性曲線的量測、染料吸附量的檢測以及瞬態光電流/光電壓衰減技術的電子傳遞動力學分析，經由擬合數據所得到的電子擴散係數(D_n)、電子生命期(τ_R)、電荷收集效率(η_{cc})及化學電容(C_{μ})等動力學參數，來推論三種不同陽極處理方法製備的 TNT 微結構，例如：表面缺陷、內部缺陷或孔徑尺寸等，對於 DSSC 元件電子傳遞及電荷重組過程造成的影響。

3.1.1 陽極處理法對二氧化鈦奈米管微結構影響之探討

圖 3.1 為鈦基材經由定電壓陽極處理法 10 hr 的 SEM 顯微影像：(a) 正面影像顯示陽極膜表面為有序排列之一維孔洞結構陣列，(b) 背面影像顯示陽極膜底部為封口狀之阻障層(barrier layer)，(c) 側面影像顯示陽極膜為有序排列之一維管狀結構，而陽極膜厚度為 $20\ \mu\text{m}$ ，(d) 頂部 TNT 因為 F^- 會對 TNT 進行化學溶解反應產生表面緻密層(bundle layer)。奈米管徑與外加電壓呈正比，而改變電解液中 F 濃度及 pH 值則可調控成長速率。

由文獻回顧 TNT 陣列成長機制可得知，以陽極處理法製備 TNT 陣列的過程中，存在著兩個競爭反應：(1) 電化學成長反應及 (2) 化學溶解反應。圖 3.1(d) 為 TNT 的表面的顯微影像，可以觀察到 TNT 陣列會存在表面緻密層(bundle layer)及多孔性(porous)的缺陷結構。緻密層的產生有兩個原因：(1) 電解液中 F^- 對 TNT 進行化學溶解反應，會使奈米管口周圍的部分 TNT 崩垮。(2) 鈦基材中的雜質元素或部分的 TiO_2 ，在陽極處理過程中會被氫氣自奈米管帶出，堆積於奈米管口周圍。此外，緻密層與奈米管之間，有時會因為溶解反應進行不完全，不會直接造成管壁的崩塌，而是形成多孔性缺陷結構。

緻密層覆蓋住 TNT 頂部的管口，會降低管內的染料吸附量，可經由超音波振盪方式將緻密層去除掉。而多孔性結構則會改變電子傳遞的路徑，影響電子傳遞的速率。

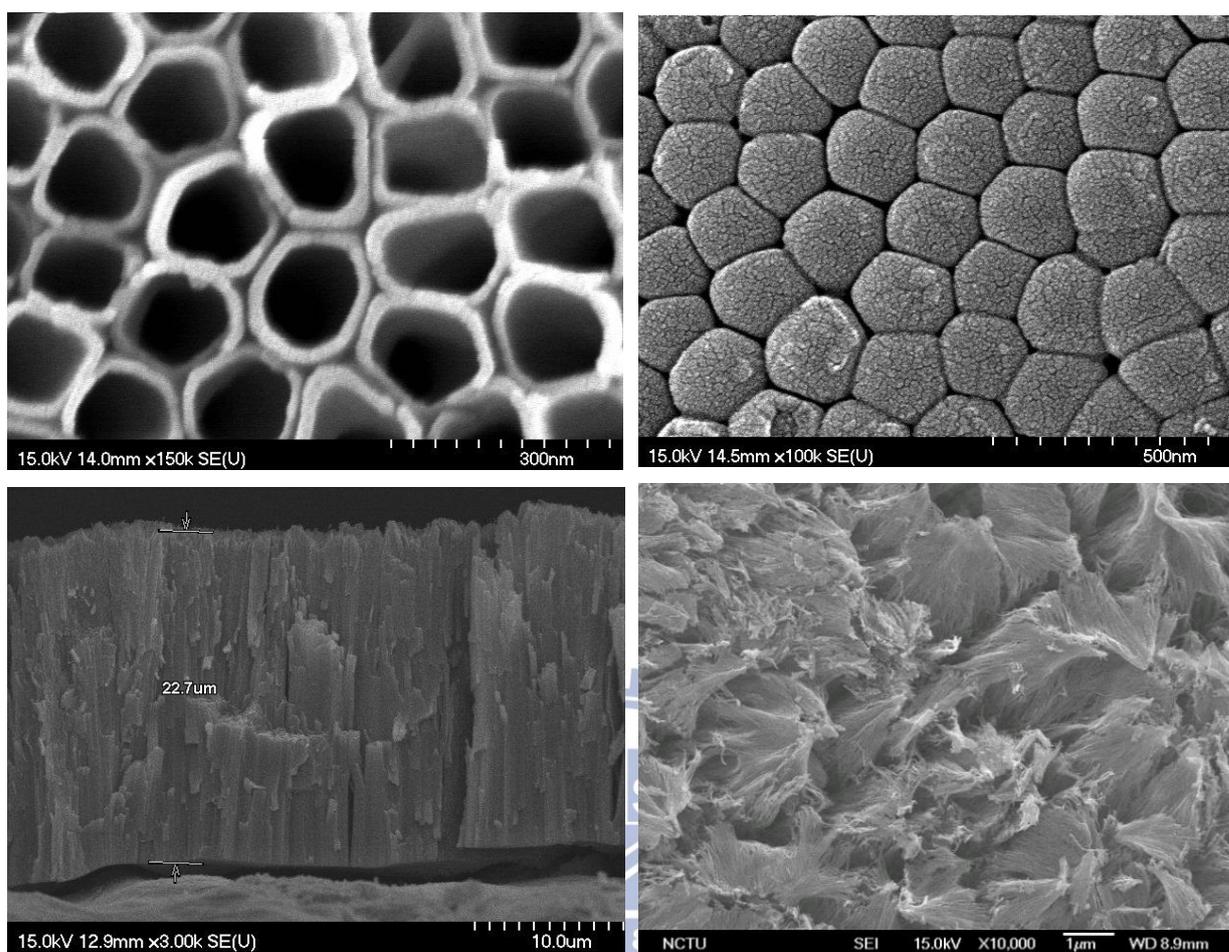


圖 3.1 鈦基材經由定電壓陽極處理 10 hr 的 SEM 顯微影像，圖(a) 上視圖，(b) 底視圖，(c) 側視圖，(d) TNT 頂部緻密層。

傳統上常用於製備一維 TiO_2 奈米管陣列(TNT)的陽極處理法為定電壓式。然而在定電壓陽極處理過程後期，TNT 的成長速率會越來越緩慢，為了增加染料在 TiO_2 上的吸附量，必須耗費長時間進行陽極處理以製備出較長管長的 TNT。為了彌補此缺點，我們實驗室設計了一種新型的陽極處理法：定電壓-定電流混合陽極處理法(Hybrid 陽極處理法)，¹⁰³ 此方法是先進行定電壓一小時，使鈦基板上先成長出一層較穩固的 TNT，再將定電壓成長模式轉換成定電流成長模式，以加速 TNT 的成長速率，利於製備出更長管長的 TNT。圖 3.2 為定電壓陽極處理法及 Hybrid 陽極處理法之 TNT 成長速率的比較，可以得知 Hybrid 陽極處理法(定電壓為 60V；定電流密度為 5.6 mA cm^{-2})的 TNT 之成長

速率約為 $10.7 \mu\text{m h}^{-1}$ ，且管長會隨陽極處理時間呈線性上升；而定電壓陽極處理法的 TNT 成長速率會隨陽極處理時間增加而越來越慢，管長會有所限制。1.2.3 章節也提及 TNT 成長速率和施加的定電流密度呈指數關係，若施加定電流密度增加，則反應速率呈指數上升。此外，本實驗亦採用文獻較少見的定電流陽極處理法，直接以定電流密度模式快速成長 TNT。

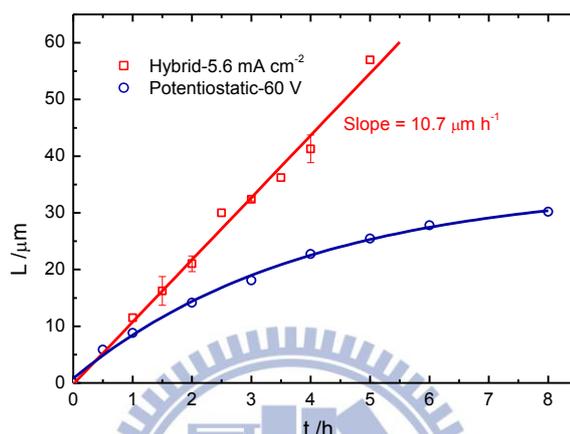


圖 3.2 定電壓及定電壓-定電流混合陽極處理法之 TNT 成長速率比較圖。¹⁰³

此三種陽極處理方法製備的 TNT，定電壓成長模式簡稱為 cv-TNT，定電壓-定電流混合成長模式簡稱為 Hybrid-TNT，而定電流成長模式簡稱作 cc-TNT。以下會藉由觀察三種不同陽極處理方法的電壓、電流密度及內電阻值隨陽極處理時間增長而變化的趨勢，去探討其成長機制的差異性。

首先綜合圖 3.3 及圖 3.4 來看，定電壓法的電流值會隨陽極處理時間增長而越來越小，這是因為陽極氧化層會隨反應時間增長而變厚，會增加陽極處的內電阻值，為了遵守歐姆定律： $V=IR$ ，則電流值會逐漸下降；另一方面，進行 ATO 電化學成長反應時， F^- 易於陽極處理過程中對 TiO_2 氧化層進行蝕刻反應，故電解液中 F^- 會逐漸減少 (NH_4F 濃度會降低)，表示隨著反應時間的增長，陽極導電度會降低，限制了 TNT 的成長速率，這是目前定電壓法成長 TNT 厚度的限制。若想要得到更大長度的 TNT，就必須延長陽極處理時間，這會造成陽極鈦基材浸於 NH_4F 電解液時間過久，很容易產生許多多孔性

(porous)結構，例如：TNT 倒塌、聚集、與蝕刻孔的情形。

本實驗亦採用定電流法(5.6 mA cm^{-2})製備 TNT，此法製備 TNT 的成長速率最快，內電阻值最小，但是因為成長過程處於高電壓狀態下，提高了陽極處的電場強度，容易吸引電解液中的 F^- 對 TNT 進行化學蝕刻反應，雖然全反應 TNT 成長速率仍會大於蝕刻速率，但是我們推測定電流法的 TNT 電化學成長反應和化學溶解反應較難達到平衡，因此較容易產生多孔性缺陷或是較無序的結構。

為了克服定電壓法 TNT 成長速率緩慢及定電流 TNT 缺陷結構較多的缺點，Hybrid 法先進行定電壓一小時，使鈦基板上先成長出一層較穩固的 TNT(約 $10 \mu\text{m}$)，再轉換成定電流成長模式以加速 TNT 成長速率，可以有效縮短陽極處理所需時間，可避免 TNT 受到電解液中 F^- 長時間蝕刻而產生過多多孔性的缺陷結構，而 Hybrid 法在定電流(5.6 mA cm^{-2})成長階段，可以觀察到陽極處的內電阻值明顯降低，有利於製備更長管長的 TNT；但是此階段電壓值也會稍微增加，提高了陽極處的電場強度，故會吸引更多電解液中的 F^- 對陽極氧化層進行化學蝕刻反應，加速 TNT 的蝕刻速率，造成 TNT 頂部有倒塌現象。但整體而言，TNT 成長速率仍會大於蝕刻速率，且由於反應前期進行定電壓一小時，已先成長出一層排列較有序、孔徑尺寸較均勻的 TNT 作為後期進行定電流成長的模板，因此推測 Hybrid-TNT 和 cv-TNT 的微結構無顯著差異。

最後，藉由積分電流密度(J)對反應時間(t)的面積($J \times t$)，即為單位面積下，進行電化學反應的總電量。為了製備管長同為 $20 \mu\text{m}$ 的 TNT，可以觀察到三種不同陽極處理方法所需要的反應時間及反應電量各有差異，其中定電壓法所需的反應電量為 48745 C cm^{-2} ，Hybrid 法為 34299 C cm^{-2} ，而定電流法則為 30060 C cm^{-2} 。定電壓法進行陽極處理成長反應所需的反應電量最多，這表示部分電量沒有運用於 TNT 電化學成長反應中，而是消耗在其他副反應，例如：轉換成熱能逸失掉了，這也是造成定電壓法 TNT 成長速率受限的原因之一；相對而言，Hybrid 法及定電流法進行陽極處理所需的反應電量較

少，表示其電量可有效應用在 TNT 電化學成長反應中，較少電量消耗在其他副反應。

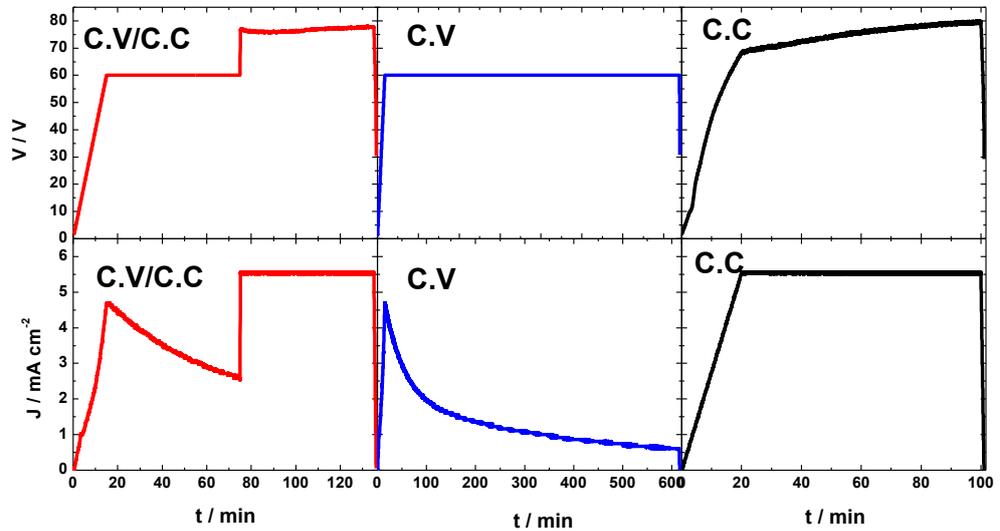


圖 3.3 不同陽極處理方法製備之 TNT 的電壓、電流密度對陽極處理時間的變化圖。

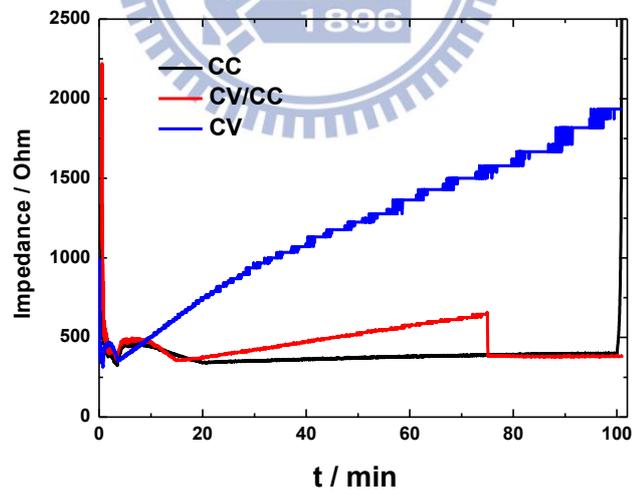


圖 3.4 不同陽極處理方法製備之 TNT 的電阻對陽極處理時間的變化圖。

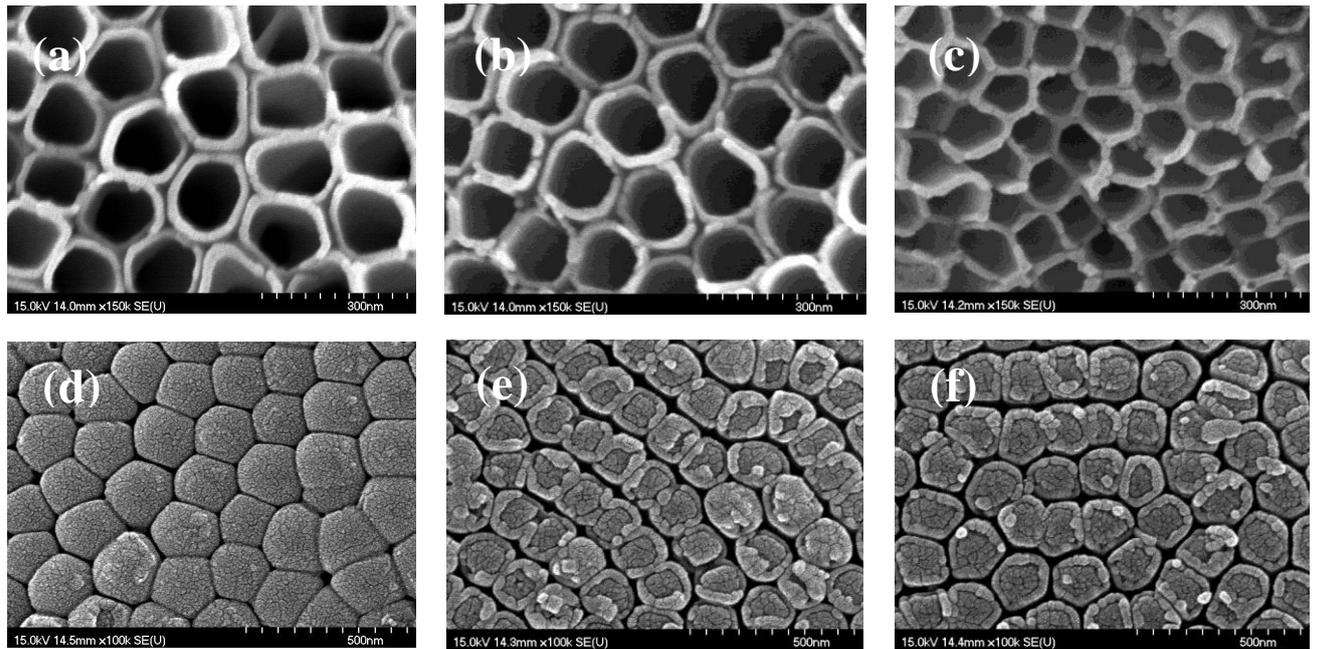


圖 3.5 不同陽極處理方法製備之 TNT 的 SEM 顯微影像。(a) cv-TNT 之上視圖，(b) Hybrid-TNT 之上視圖，(c) cc-TNT 之上視圖，(d) cv-TNT 之底視圖，(e) Hybrid-TNT 之底視圖，(f) cc-TNT 之底視圖。

最後，我們藉由 SEM 顯微影像來觀察定電壓法、Hybrid 法及定電流法製備之 TNT 的微結構差異，如圖 3.5 所示。由圖 3.5 上視圖(a)-(c)可以發現 cv-TNT 及 Hybrid-TNT 頂部 TNT 微結構很相近，cv-TNT 及 Hybrid-TNT 的排列較均勻有序，管徑大小皆約為 100-130 nm 左右；但奈米管之間連結較為鬆散，管壁之間的縫隙較大，因此可以推斷 F^- 對 cv-TNT 及 Hybrid-TNT 進行蝕刻反應的程度很相近。而 cc-TNT 的排列則較為無序，管徑大小較不均勻，約為 60-110 nm；其奈米管之間連結性大致上較為緊密，奈米管單位密度較高，管壁之間的縫隙較小，且缺陷結構多於 cv-TNT 及 Hybrid-TNT，推測是由於定電流法的 TNT 電化學成長反應和化學溶解反應速率快速，兩個競爭反應很難達到平衡，TNT 底部結構在成長時較不穩定，電壓值會隨著管長變長而急遽增加，導致 cc-TNT 頂端產生許多缺陷結構及多孔性結構。¹⁰⁰ 圖 3.5 (d)-(f)為 cv-TNT、Hybrid-TNT 及 cc-TNT 的底視圖，是利用二次陽極處理方法來進行 TNT 的剝除。由於 cv-TNT 底部

與鈦基材的連結較穩固，所以底部為完全封口狀的阻障層；而 Hybrid-TNT 及 cc-TNT 底部與鈦基材的連結性可能較差，導致底部阻障層會被剝除掉。由底視圖可以呈現三種不同方法起初成長出陽極氧化層的結構形貌，可發現三種 TNT 的底部結構並無太大差異。

以下 3.1.2 章節會先針對三種方法製備之 TNT 的光電轉換效率及染料吸附量進行初步檢測，推測 TNT 材料結構對 DSSC 元件效能及染料吸附量所造成的影響。

3.1.2 光電轉換效率與染料吸附量之比較

我們將三種不同陽極處理法製備之 TNT：cv-TNT、Hybrid-TNT、cc-TNT 光陽極(皆為 20 μm)定義元件作用面積為 0.16 cm^2 ，分別吸附 N719 染料 18 小時，封裝成 NT-DSSC 元件以進行元件效能的量測，並檢測其染料吸附量。

在染料吸附量檢測部分，分別以 1mL 的 0.1M NaOH 水溶液脫附三種光陽極上的 N719 染料，將其注入寬度為 2 mm 的石英槽，量測其 UV/VIS 吸收光譜得到吸收值，如圖 3.6 所示。而 N719 染料進行檢量線的測試，可知在最大吸收波長 500 nm 的吸收係數 $\epsilon = 10690 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，利用式 3.1 的 Beer's law：

$$A = \epsilon b C \quad (3.1)$$

其中 A 為吸收度； ϵ 為莫耳消光係數； b 為石英管徑； C 為染料溶液濃度。將脫附後的染料吸收值、染料消光係數及石英管徑代入 Beer's law 公式，即可分別求出三種不同陽極處理法製備之 TNT 的染料吸附量(單位為 nmol cm^{-2})，如表 3.1 所示。

在元件效能的量測部分，將吸附 N719 染料的 TNT 作為光陽極，而熱還原法(360°C)製作的鉑對電極作為陰極，再搭配 Γ^- / I_3^- 電解液(F^-)以及 25 μm 熱縮膜，封裝成 NT-DSSC 元件後，在 AM-1.5G 太陽光模擬器($P=100 \text{ mW cm}^{-2}$)下進行元件效能的測試。其元件 I-V 特性曲線、IPCE 光譜及光電流特性參數如圖 3.7 與表 3.1 所示。

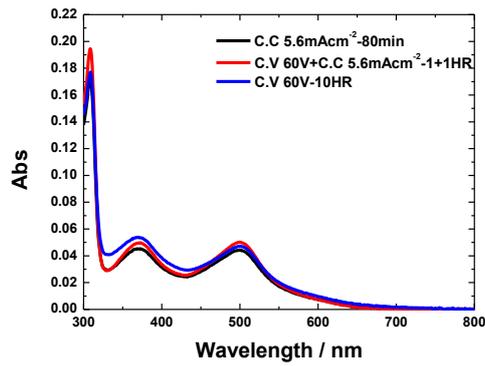


圖 3.6 不同陽極處理方法製備 TNT 的染料吸附量之比較。

(a) I-V 特性曲線

(b) IPCE 光譜

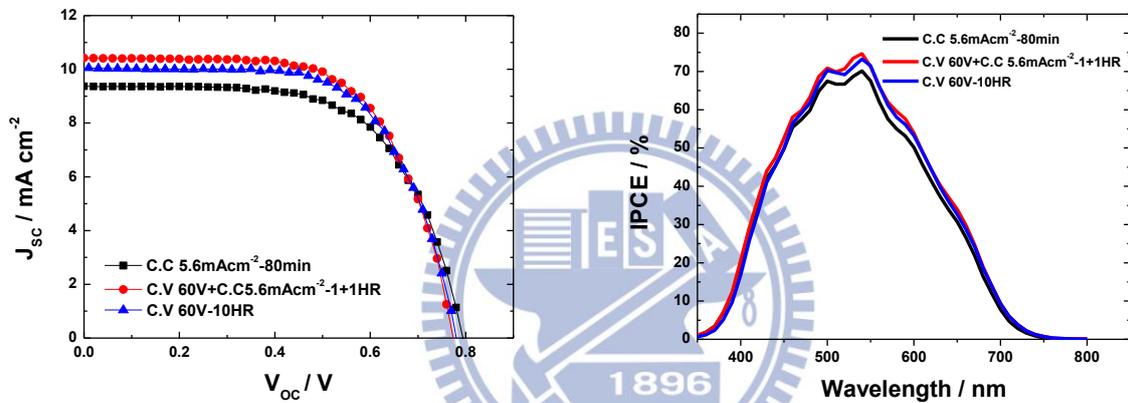


圖 3.7 不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下之 I-V 特性曲線及 IPCE 光譜。

表 3.1 不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下、元件作用面積 0.16 cm^2 之光電流特性參數及 N719 染料吸附量之比較。

<i>Method</i>	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	<i>FF</i>	$\eta / \%$	Dye-load $/\text{nmol cm}^{-2}$	<i>IPCE</i> (532nm)
cv60V+cc5.6mAcmm⁻² 1+1 hr	10.421	0.774	0.64	5.20	146.91	0.735
cv60V-10 hr	10.036	0.78	0.65	5.07	137.95	0.712
cc0.2A-80 min	9.366	0.794	0.63	4.71	129.75	0.687

由表 3.1 得知，三種不同陽極處理法製備的 TNT 在相同管長條件下，固定吸附 N719 染料時間皆為 18 小時，可以觀察到三種 TNT 的染料吸附量： $\text{Hybrid-TNT} > \text{cv-TNT} > \text{cc-TNT}$ ，推測是由於 cc-TNT 的頂部結構較緊密且孔徑較小，管內可吸附的染料量相對較少，但三者染料吸附量並無明顯差異。而 TNT 染料吸附量較多，可以捕捉更多光子能量，有效地提高光子捕獲效率(LHE)，進而提升短路光電流(J_{SC})。由表 3.1 可知， J_{SC} 的趨勢為： $\text{Hybrid-TNT} > \text{cv-TNT} > \text{cc-TNT}$ ，推測是因為 cc-TNT 的缺陷結構多於 cv-TNT 及 Hybrid-TNT，造成電子在 TiO_2 內傳遞至外電路的速率較慢，導致 cc-TNT 的 J_{SC} 略低，而 IPCE 也和 J_{SC} 有相同的趨勢；表中觀察到 V_{OC} 的趨勢為： $\text{cc-TNT} > \text{cv-TNT} > \text{Hybrid-TNT}$ 。推測是由於 cc-TNT 的頂部結構較緊密且孔徑較小，電解液和 TNT 底部阻障層較不容易接觸，因此可降低 TNT 導帶上電子被電解液攔截而發生 interception 的機率，因此 cc-TNT 的 V_{OC} 較高，而 Hybrid-TNT 及 cv-TNT 頂部結構則較鬆散且孔徑較大，會增加 TNT 導帶上電子和電解液發生 interception 的機率，造成 V_{OC} 較低。整體而言，三者光電轉換效率趨勢為： $\text{Hybrid-TNT} \geq \text{cv-TNT} > \text{cc-TNT}$ ，cc-TNT 光電轉換效率會略低。以下會藉由瞬態光電流/光電壓衰減光譜的動力學量測分析，進一步推論三種不同陽極處理方法製備的 TNT 微結構，對於 DSSC 元件電子傳遞及電荷重組過程造成的影響。

3.1.3 瞬態光電流/光電壓衰減技術量測分析

此實驗採用的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統如圖 2.11 所示。由於此實驗採用 N719 作為光敏染料，因此 bias light 波長取用 532 nm 的連續性 diode laser 光源，使 TiO_2 產生很大的穩態背景值(I_{SC} or V_{OC})，而 probe light 波長則取 430 nm(NT342, EKSPLA, pulse duration ~10ns 的 Nd-YAG/OPO laser)作為微擾，產生額外的 ΔI_{SC} or ΔV_{OC} 。

不同 bias light 強度下，計算得到的 photon flux($I(0)/10^{14} \text{ s}^{-1}$)如下所示：(A) 114.81 (B) 105.71 (C) 81.63 (D) 66.37 (E) 64.50 (F) 44.43 (G) 35.59 (H) 26.23 (I) 19.80 (J) 16.59 (K) 11.24。表 3.2 顯示在未加 probe light 進行微擾前， I_{SC} 趨勢為： $\text{Hybrid-TNT} \geq \text{cv-TNT} > \text{cc-TNT}$ ；而 V_{OC} 趨勢為： $\text{cc-TNT} > \text{cv-TNT} > \text{Hybrid-TNT}$ 。

表 3.2 在未加 probe light 進行微擾前，不同陽極處理方法製備之 NT-DSSC 元件(元件作用面積為 0.16 cm^2)於不同 bias light 強度下的光電特性參數： V_{OC} 、 I_{SC} 及 bias 強度。

Anodization method						
	cc-TNT		Hybrid-TNT		cv-TNT	
V_{OC}	0.794 V		0.774 V		0.780 V	
J_{SC}	9.366 mA cm^{-2}		10.421 mA cm^{-2}		10.036 mA cm^{-2}	
FF	0.63		0.64		0.65	
η	4.71 %		5.20 %		5.07 %	
angle Power	V_{OC} / V	$I_{SC} / \mu\text{A}$	V_{OC} / V	$I_{SC} / \mu\text{A}$	V_{OC} / V	$I_{SC} / \mu\text{A}$
220 (A) 4.29mW	0.806	1147	0.762	1250	0.783	1176
190 (B) 3.95 mW	0.802	1055	0.758	1154	0.778	1077
155 (C) 3.05 mW	0.789	819	0.748	894	0.765	835
125 (D) 2.48 mW	0.779	664	0.739	726	0.754	679
100 (E) 2.41 mW	0.777	634	0.737	674	0.750	660
65 (F) 1.66 mW	0.757	435	0.721	476	0.725	448
30 (G) 1.33 mW	0.746	363	0.712	396	0.713	371
360 (H) 0.98 mW	0.728	265	0.696	293	0.694	282
325 (I) 0.74 mW	0.711	207	0.682	225	0.678	209
290 (J) 0.62 mW	0.70 V	174	0.671	189	0.666	175
255 (K) 0.42mW	0.676	125	0.649	133	0.641	125

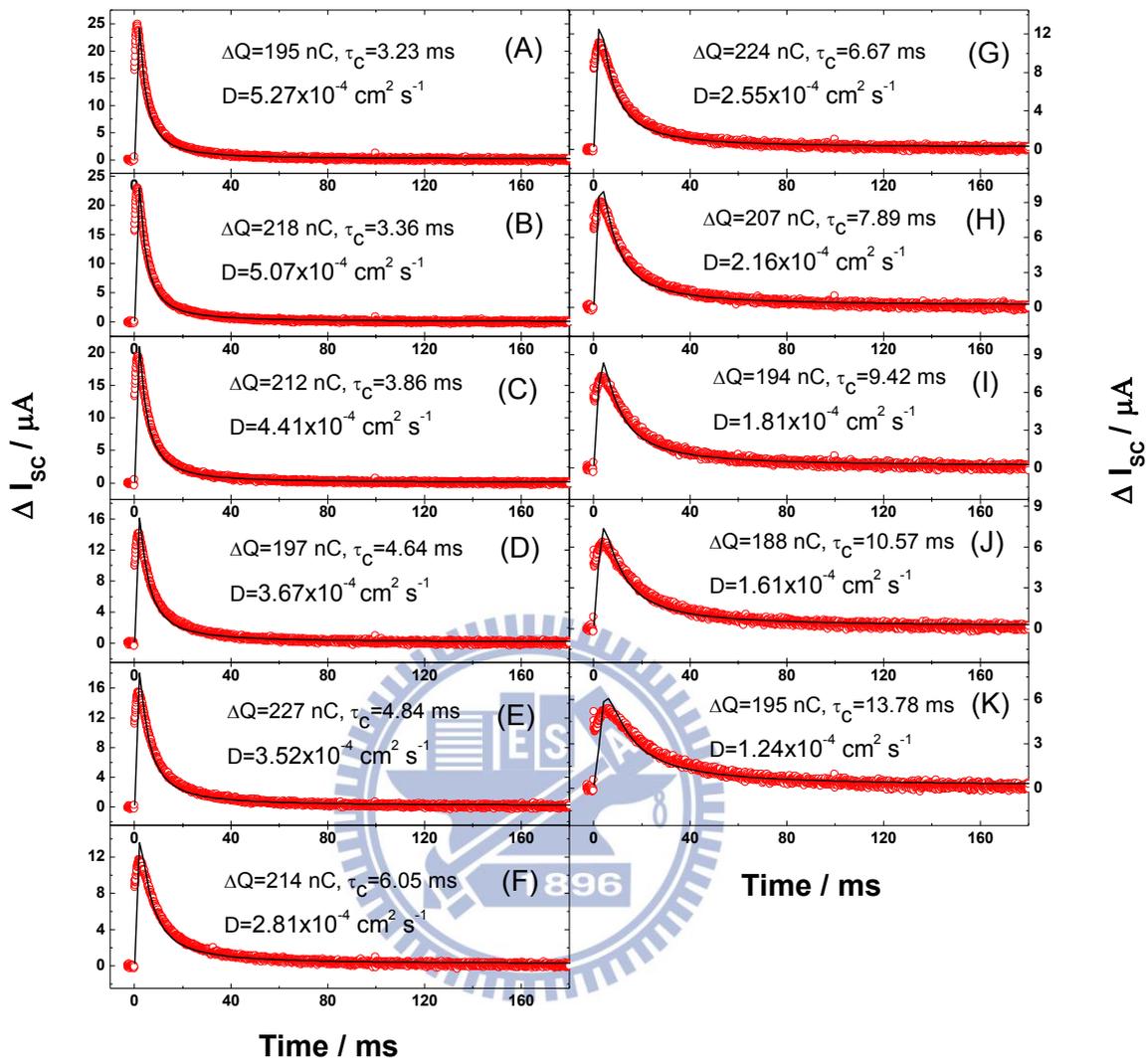


圖 3.8 定電壓-定電流混合陽極處理法成長之 Hybrid-TNT 之瞬態光電流衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 532 nm ; probe light : 430 nm(YAG laser)。

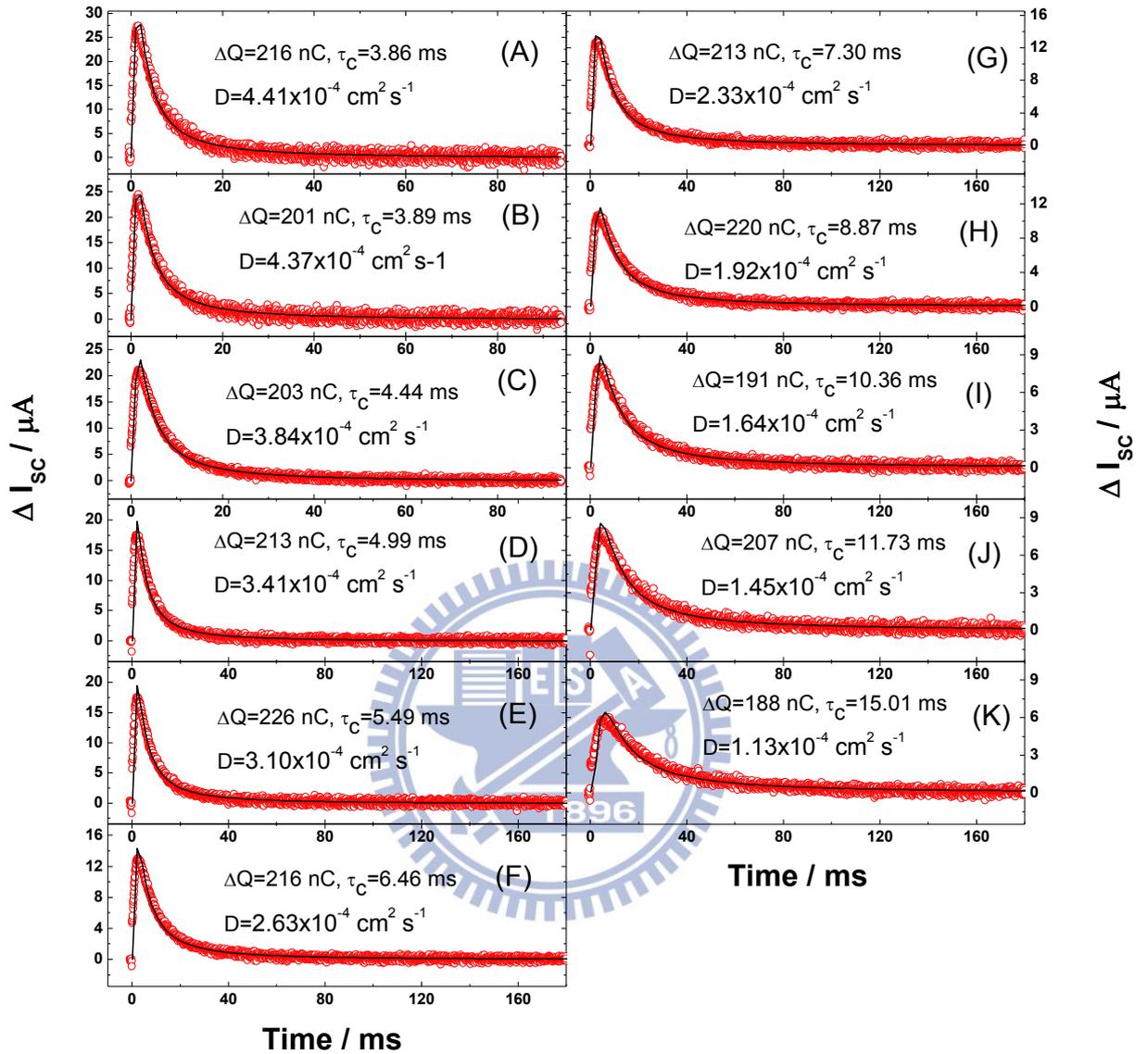


圖 3.9 定電壓陽極處理法成長之 cv-TNT 之瞬態光電流衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 532 nm ; probe light : 430 nm(YAG laser)。

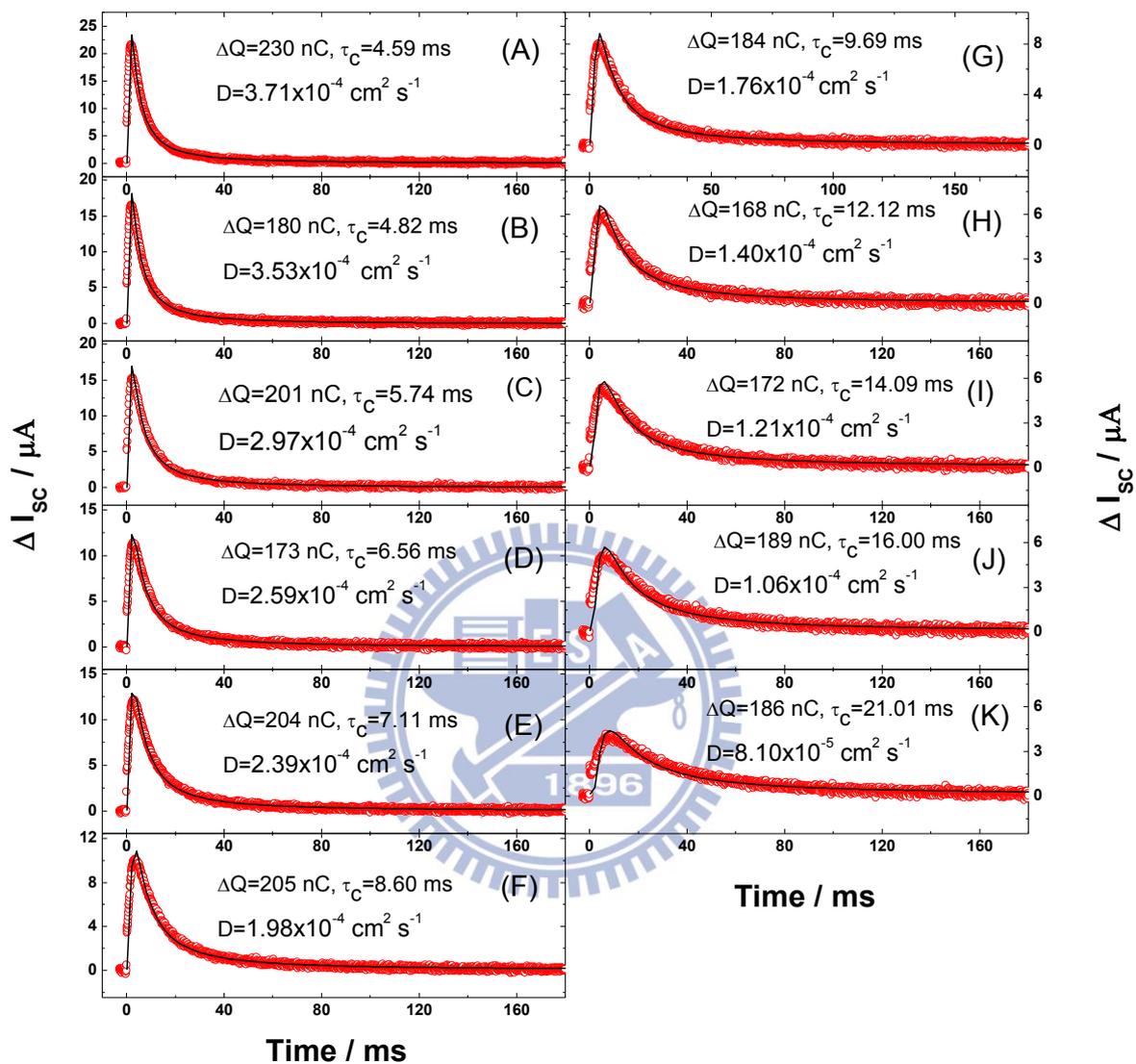


圖 3.10 定電流陽極處理法成長之 cc-TNT 之瞬態光電流衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 532 nm ; probe light : 430 nm(YAG laser)。

以下圖 3.8-3.10 為不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件的瞬態光電

流衰減圖譜，會先藉由式 2.1：
$$\Delta I_{sc}(t) = \frac{qL\Delta N}{2\sqrt{\pi Dt}^{3/2}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right)$$
 進行數據擬合，得到不同

光強度下的電子擴散係數(D_n)，再套用式 2.3 計算得到電子擴散速率常數(k_{ed})及電子收集時間(τ_c)，最後藉由式 2.7 積分 $\Delta I_{sc}(t)$ 與時間的面積，即可得到受到 probe light 微擾後，激發態染料注入 TiO₂ 中電子的電荷量(ΔQ)，可以觀察到 ΔQ 無太大變化。如前所述，由於在高光強度時，染料激發態注入 TiO₂ 內的電子數目增加，trap states 會快速被電子填滿，加速電子傳遞速率，亦即 TiO₂ 內的 D_n 會變大，故可觀察到 D_n 會隨著光強度提升而增加的趨勢。

表 3.3 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，擬合瞬態光電流衰減圖譜所得到的電子擴散係數(D_n)。

$I(0) / 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$D_n / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$		
	cc-TNT	Hybrid-TNT	cv-TNT
(A) 114.81	3.71×10^{-4}	5.27×10^{-4}	4.41×10^{-4}
(B) 105.71	3.53×10^{-4}	5.07×10^{-4}	4.37×10^{-4}
(C) 81.63	2.97×10^{-4}	4.41×10^{-4}	3.84×10^{-4}
(D) 66.37	2.59×10^{-4}	3.67×10^{-4}	3.41×10^{-4}
(E) 64.50	2.39×10^{-4}	3.52×10^{-4}	3.10×10^{-4}
(F) 44.43	1.98×10^{-4}	2.81×10^{-4}	2.63×10^{-4}
(G) 35.59	1.76×10^{-4}	2.55×10^{-4}	2.33×10^{-4}
(H) 26.23	1.40×10^{-4}	2.16×10^{-4}	1.92×10^{-4}
(I) 19.80	1.21×10^{-4}	1.81×10^{-4}	1.64×10^{-4}
(J) 16.59	1.06×10^{-4}	1.61×10^{-4}	1.45×10^{-4}
(K) 11.24	8.10×10^{-5}	1.24×10^{-4}	1.13×10^{-4}

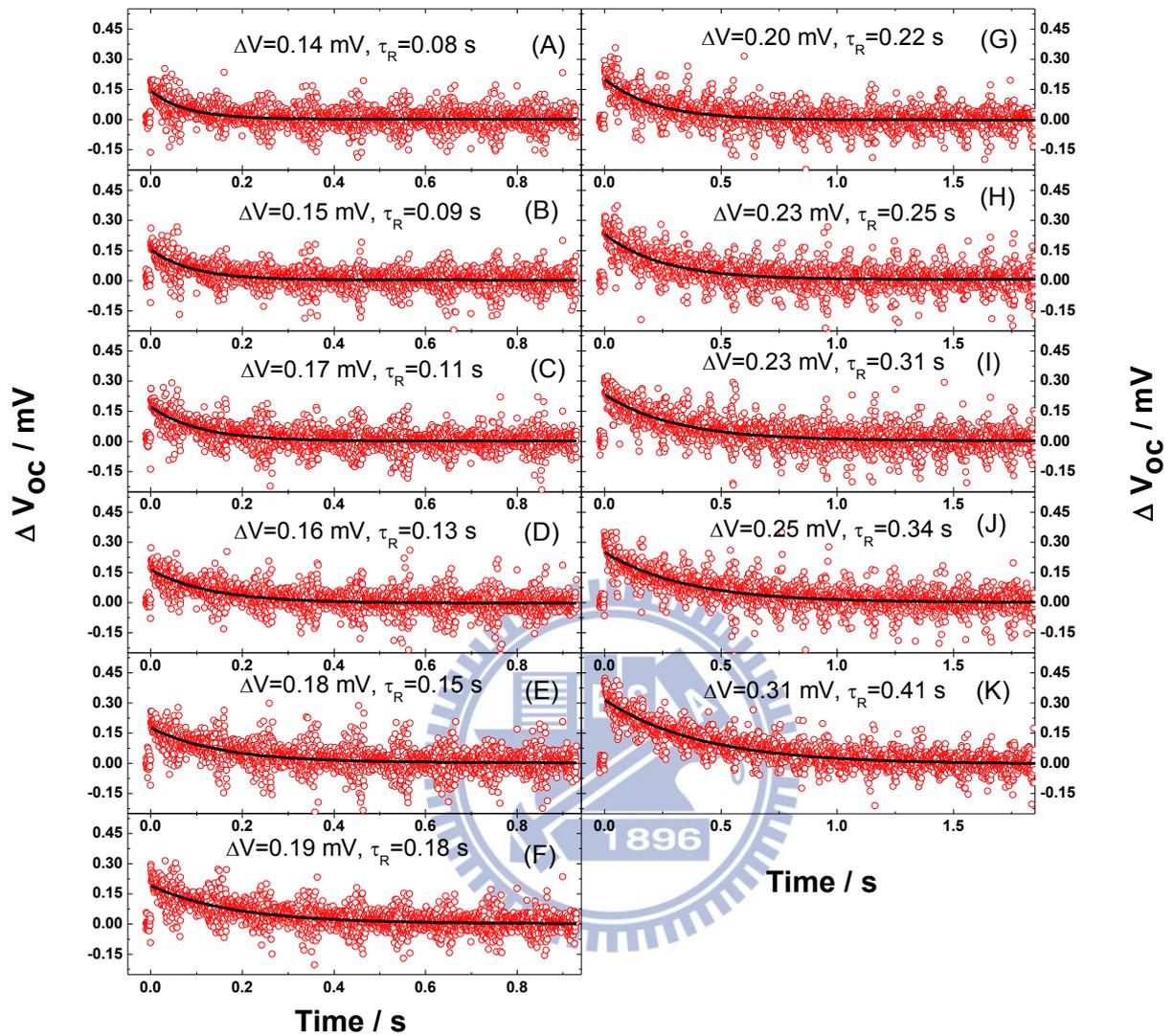


圖 3.11 定電壓-定電流混合陽極處理法成長之 Hybrid-TNT 之瞬態光電壓衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 532 nm ; probe light : 430 nm(YAG laser)。

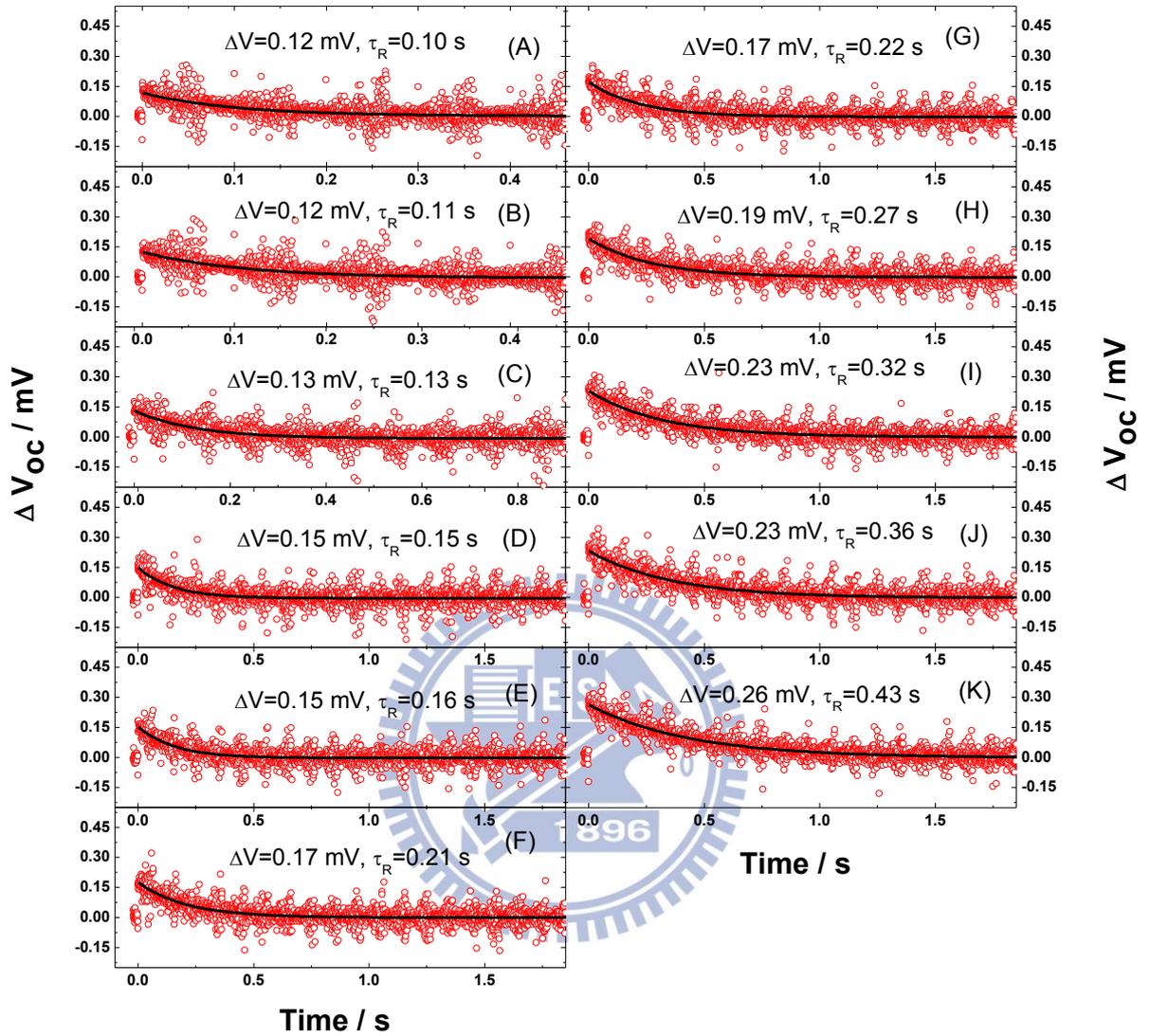


圖 3.12 定電壓陽極處理法成長之 cv-TNT 之瞬態光電壓衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 532 nm ; probe light : 430 nm(YAG laser)。

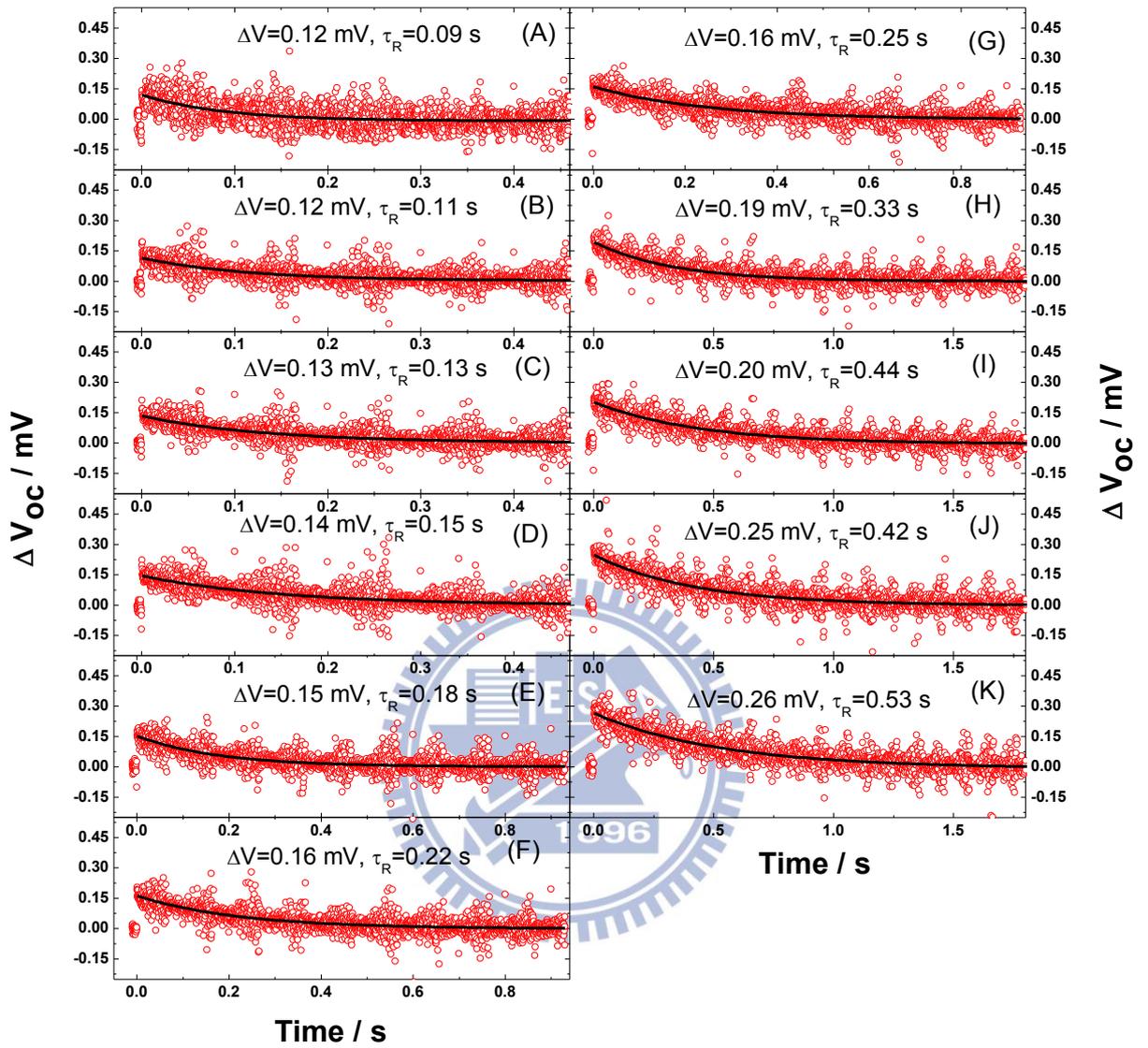


圖 3.13 定電流陽極處理法成長之 cc-TNT 之瞬態光電壓衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 532 nm ; probe light : 430 nm(YAG laser)。

以下圖 3.11-3.13 為不同陽極處理方法製備之 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件的瞬態光電壓衰減圖譜，會先藉由式 2.4： $\Delta V_{OC}(t) = A \exp(-t/\tau_R)$ 進行數據擬合，得到不同光強度下的電子生命期(τ_R)，再套用式 2.5 計算得到電荷重組速率(k_{et})，如前所述，由於在高光強度時，染料激發態注入 TiO_2 內的電子數目增加，也會增加電荷重組發生的機率，亦即 TiO_2 內的 τ_R 會變小，故可觀察到 τ_R 會隨著光強度提升而降低的趨勢。

表 3.4 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，擬合瞬態光電壓衰減圖譜所得到的電子生命期(τ_R)。

$I(0) / 10^{14} \text{ s}^{-1}$	τ_R / s		
	cc-TNT	Hybrid-TNT	cv-TNT
(A) 114.81	0.09	0.08	0.10
(B) 105.71	0.11	0.09	0.11
(C) 81.63	0.13	0.11	0.13
(D) 66.37	0.15	0.13	0.15
(E) 64.50	0.18	0.15	0.16
(F) 44.43	0.22	0.18	0.21
(G) 35.59	0.25	0.22	0.22
(H) 26.23	0.33	0.25	0.27
(I) 19.80	0.44	0.31	0.32
(J) 16.59	0.42	0.34	0.36
(K) 11.24	0.53	0.41	0.43

以上藉由擬合瞬態光電流衰減圖譜數據所得到的電子擴散係數(D_n)範圍在 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 之間；而擬合瞬態光電壓衰減圖譜數據所得到的電子生命期(τ_R)範圍則在 $10^{-2} \sim 1$ sec 之間，和文獻中 TNT/ N719/iodine electrolyte 元件的擬合數值相當吻合。

不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，在未加 probe light 進行微擾前，元件產生的穩態短路電流值為 I_{SC} ，而元件產生的穩態開路電壓值為 V_{OC} 。圖 3.14 為 $\log(I_{SC})$ v.s V_{OC} 之曲線圖。在固定 I_{SC} 下，可以觀察到 cc-TNT 比 Hybrid-TNT 的 V_{OC} 高了約 30-45 mV，而 cc-TNT 比 cv-TNT 的 V_{OC} 高了約 20-30 mV。整體而言，在相同的 I_{SC} 下，cc-TNT 的 V_{OC} 最高。

文獻中有提及到在開路下若固定入射光強度時，電荷重組電流密度(J_r)會等於電子注入電流密度(J_{inj})。又由於在短路下，電荷重組可忽略，因此可得到下式 3.2：⁸²

$$J_{SC} = J_{inj} = k_{et} c_{ox}^\gamma \quad (3.2)$$

其中 c_{ox} 為電解液濃度； k_{et} 為電荷重組速率常數；指數項 γ 的值一般在 2 到 3 之間，甚至更大。因此在開路下若固定入射光強度時， $J_{SC} = |J_r|$ 。而在固定光強度下， V_{OC} 的提升可能來自於兩效應：

- (1) 降低電荷重組速率：若在 TiO_2 表面塗佈上阻障層，則照光激發染料注入 TiO_2 的電子就只能藉由穿越此阻障層才能和電解液電洞發生再結合。假設在一個太陽光照射下，自染料注入 TiO_2 的電子數目是固定的，因阻障層能有效地降低電荷重組的速率(k_{et})， TiO_2 中電子濃度會增加，使 Fermi level 往負電位移動，因而提升 V_{OC} ，但不會造成 band edge movement，如圖 3.15 (a)所示。
- (2) band edge shift(surface dipole effect)： TiO_2 和電解液電洞界面的電荷分布改變，若電解液越帶正電，而 TiO_2 越帶負電，會提高 TiO_2 和電解液電洞之間的 band offset，此效應不會直接降低電荷重組的速率(k_{et})，所以不會改變照光下 TiO_2 中的電子濃度， V_{OC} 的提升來自於 band edge 往負電位移動，如圖 3.15 (b)所示。

必須進一步推斷 cc-TNT 的 V_{OC} 提升，是來自於哪個效應。

而在固定 V_{oc} 下，可以觀察到 I_{sc} 的趨勢為：Hybrid-TNT \geq cv-TNT $>$ cc-TNT，推測是因為相同 V_{oc} 下，染料激發後注入的電子在 Hybrid-TNT 及 cv-TNT 中的傳遞速率較快，因此 Hybrid-TNT 及 cv-TNT 中的電子傳至 TCO 玻璃被收集的電子數目較多，可以得到較高 I_{sc} 值。

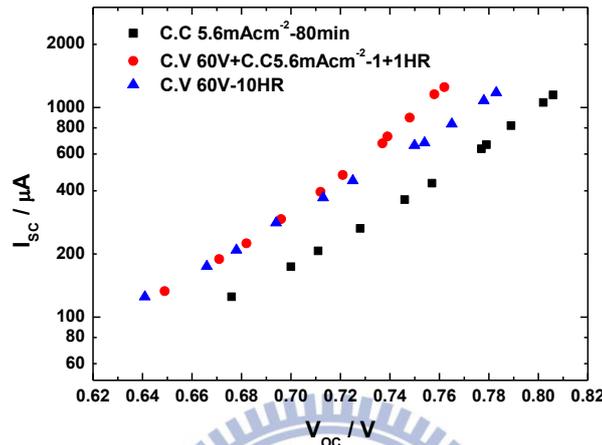


圖 3.14 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， $\log(I_{sc})$ v.s V_{oc} 之曲線圖。Bias light：532 nm。

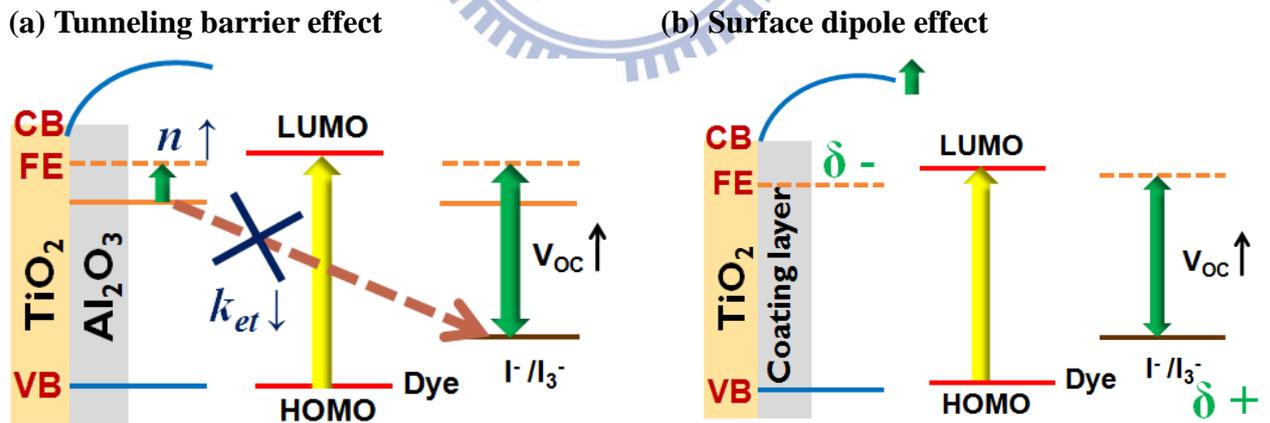


圖 3.15 藉由在 TiO_2 表面塗佈上阻障層 (barrier layer) 以提高 V_{oc} 的效應。

圖 3.16 為不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，在未加 probe light 進行微擾前，電荷流通量 v.s 光子流通量之曲線圖。這兩個圖的物理意義是相同的，其中 photon flux 為入射光子流通量 ($I(0)$)，charge flux 為照光後

染料激發態注入 TiO₂ 中的電子被 TCO 電極收集到的電荷流通量。Photon flux 的公式如式 3.3 所示：

$$Photon\ flux = \frac{P}{\Delta E} = \frac{\lambda P}{hc} \quad (3.3)$$

由於 photon flux 定義為入射光子的數目， P 為光子總功率， ΔE 為一個光子的能量，因此 $\frac{P}{\Delta E}$ 即為 photon flux。其中 P 為不同 bias light 強度下的光子總功率(因染料為 N719，bias light 採用 532 nm)，而 $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ 為一定值， h 為浦朗克常數(6.626×10^{-34} J·s)， c 為真空下的光速(3×10^8 m/s)， λ 為光子波長(因染料為 N719，bias light 採用 532 nm)。因此由 $\frac{P}{\Delta E}$ 公式，我們可以得到不同 bias light 強度下的 photon flux 值。

而 charge flux 的公式如式 3.4 所示：

$$charge\ flux = \frac{I_{sc}\ (C/s)}{1.6 \times 10^{-19}\ (C)} \quad (3.4)$$

由於 charge flux 為照光後染料激發態注入 TiO₂ 中的電子被 TCO 電極收集到的電子數目；而 I_{sc} 為在未加 probe light 進行微擾前，元件於不同 bias light 強度下產生的穩態短路電流值， I_{sc} 又等於每秒能產生的總電子電量，而一個電子電量等於 1.6×10^{-19} C，因此由 $\frac{I_{sc}}{1.6 \times 10^{-19}\ (C)}$ 公式即可得到不同 bias light 強度下的 charge flux 值。

從圖 3.16 顯示隨著 bias light 強度變高，即入射光子的流通量($I(0)$)變大，TiO₂ 中的電子傳遞至 TCO 電極被收集而產生的電子數目也會隨之增加，因此電荷流通量 vs 光子流通量曲線之斜率值就約等於 IPCE 值。藉由線性擬合圖 3.16 的數據，可以得知 Hybrid-TNT 的斜率為 0.674，cv-TNT 斜率為 0.633，而 cc-TNT 斜率為 0.618，雖然都稍小於 IPCE 值，但趨勢仍是 Hybrid-TNT > cv-TNT > cc-TNT。推測是由於在相同光強度下，Hybrid-TNT 及 cv-TNT 中的電子傳遞至 TCO 玻璃被收集的電子數目較多，可以得到較高 I_{sc} 值。然而，由於光電流(I_{sc})的增加是來自於 IPCE 提升，而 $IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{cc}$ ，因此在相同光強度下，必須分別考慮 $LHE(\lambda)$ 、 ϕ_{inj} 及 η_{cc}

三者對光電流(I_{SC})的貢獻。由於三種 TNT 的 N719 染料吸附量差異不大，故光捕獲效率 ($LHE(\lambda)$)相近；本實驗會著重在探討三種 TNT 微結構，對於電荷收集效率(η_{CC})造成的影響。

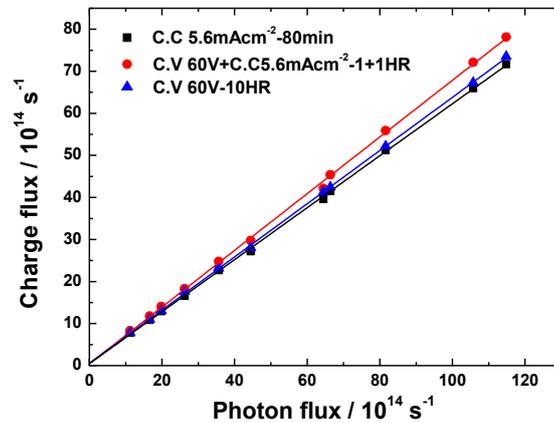


圖 3.16 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，電荷流通量 v.s 光子流通量之曲線圖。Bias light : 532 nm。

由於不同光強度下，光激發染料注入 TiO_2 的電子密度(n)會改變，因此會造成 TiO_2 Fermi level 移動，進而影響元件的 V_{OC} 及 I_{SC} 。由式 A1-2: $J_{inj} = qAI_0$ 可得知，光強度越高，元件 I_{SC} 也越高，且從式 A1-7: $V_{OC} = \frac{kT}{q\alpha} \ln \frac{AI_0}{n_0^{u\alpha} k_{et} C_{ox}^m}$ 可知，由於高光強度下，染料注入 TiO_2 的電子密度(n)會變多，電子能快速填滿 trap states，將 TiO_2 的 Fermi level 往負電位移動，提升元件的 V_{OC} ，因此可知 V_{OC} 和 photon flux($I(0)$)呈指數相關。

圖 3.17(b)顯示在固定光強度下，元件 band edge shift 對於 V_{OC} 造成的影響，由於固定光強度下，若染料是相同的，激發態注入 TiO_2 的電子數目是固定的，因此填滿的 trap states 密度也會固定，可以觀察到右圖 V_{OC} 的提升是由於 band edge 往負電位移動。⁴⁷ 而圖 3.17(a)即為不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，在未加 probe light 微擾前，元件產生的穩態開路電壓對光子流通量(V_{OC} v.s $\log I(0)$)之曲線圖，在固定光強度下，可以觀察到 cc-TNT 比 Hybrid-TNT 的 V_{OC} 高了約 20-45 mV，

而 cc-TNT 比 cv-TNT 的 V_{OC} 高了約 25-35 mV。

此外，文獻提出由 V_{OC} v.s $\log(I_0)$ 的曲線圖的斜率可推測 DSSC 元件的理想度。⁷⁰ ”理想度”是指隨著光強度及 V_{OC} 值降低，元件的電荷重組速率常數降低的速率，意即 V_{OC} v.s $\log(I_0)$ 的曲線圖的斜率越大時，其電荷重組速率會隨著光強度變弱而快速降低，這有助於提升元件之 V_{OC} 。可以觀察到 cv-TNT 的斜率較大，意即其電荷重組速率隨著光強度提升而快速減慢，因此 cv-TNT 在高光強度時， V_{OC} 會明顯提升。

以下會藉由擬合瞬態光電流/光電壓衰減圖譜數據，得到不同光強度下的電子擴散係數(D_n)及電子生命期(τ_R)，來探討三種不同陽極處理方法製備的 TNT 元件微結構對於電子傳遞及電荷重組過程的影響。並藉此判斷 cc-TNT 之 V_{OC} 的提升是來自於 band edge movement 或是電荷重組速率(k_{et})降低。

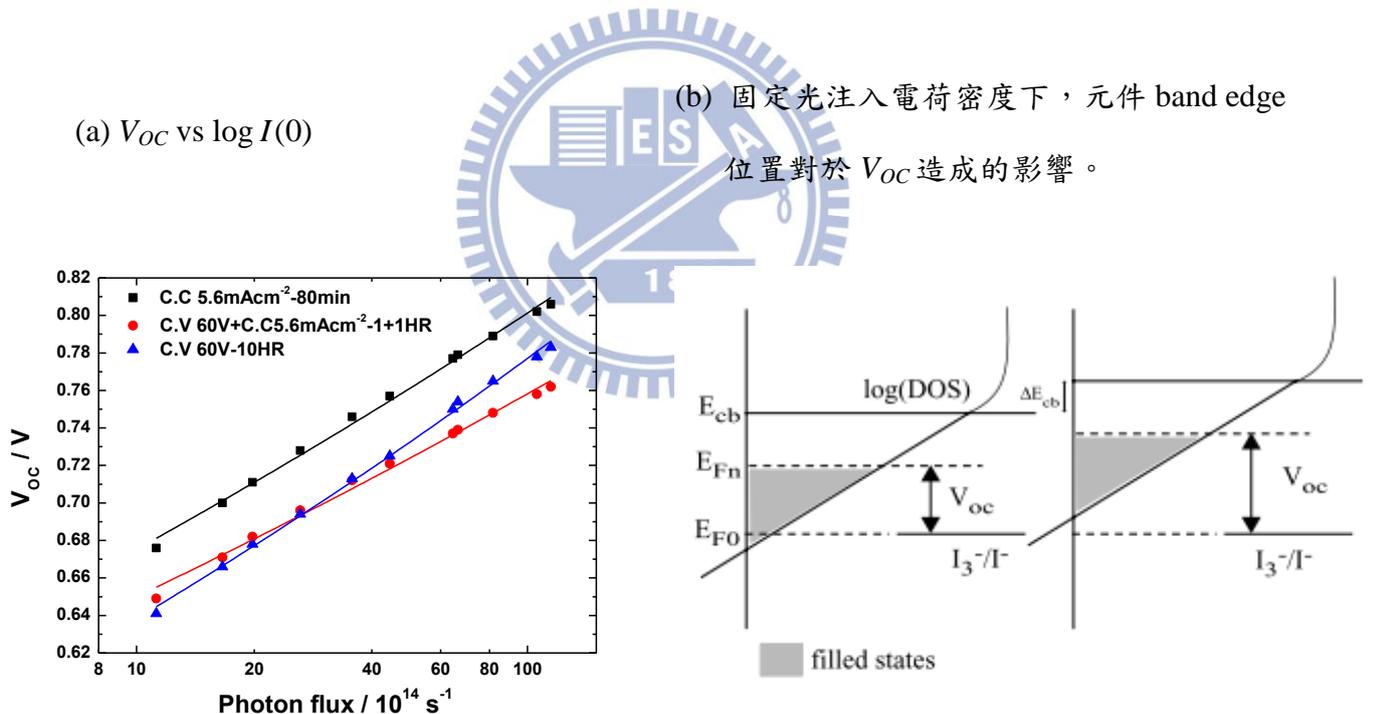


圖 3.17 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，
 (a) V_{OC} v.s $\log I(0)$ 之曲線圖 (b) 相同 $I(0)$ 下，元件 band edge 位置對 V_{OC} 造成的影響。⁴⁷
 Bias light : 532 nm。

圖 3.18 為不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， D_n v.s $I(0)$ 之曲線圖。由式 A2-24 的 power-law 關係式： $D_n \propto \tau_c^{-1} \propto J_{SC}^{1-\alpha} \propto N^{(1-\alpha)/\alpha}$ 可知 D_n 和 $I(0)$ 為 power-law 關係。藉由式 2.1： $\Delta I_{SC}(t) = \frac{qL\Delta N}{2\sqrt{\pi Dt}^{3/2}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right)$ 去擬合不同 bias light 強度下，probe 給予微擾後的瞬態光電流衰減圖譜，可以得到電子擴散係數。最大光強度時，Hybrid-TNT 的 D_n 為 $5.27 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，cv-TNT 的 D_n 為 $4.41 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，cc-TNT 的 D_n 則為 $3.71 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，無論在任何光強度下， D_n 的趨勢皆為：Hybrid-TNT \geq cv-TNT $>$ cc-TNT。推測是因為 Hybrid-TNT 及 cv-TNT 表面缺陷及內部缺陷(trap states or defects)較少且管徑較大，照光後染料激發態注入電子能快速填滿 Hybrid-TNT 及 cv-TNT 內部的 trap states，因此電子能在較短時間(τ_c)傳遞至 TCO 電極，再傳至外電路形成光電流，故 Hybrid-TNT 及 cv-TNT 元件的 I_{SC} 值高於 cc-TNT。

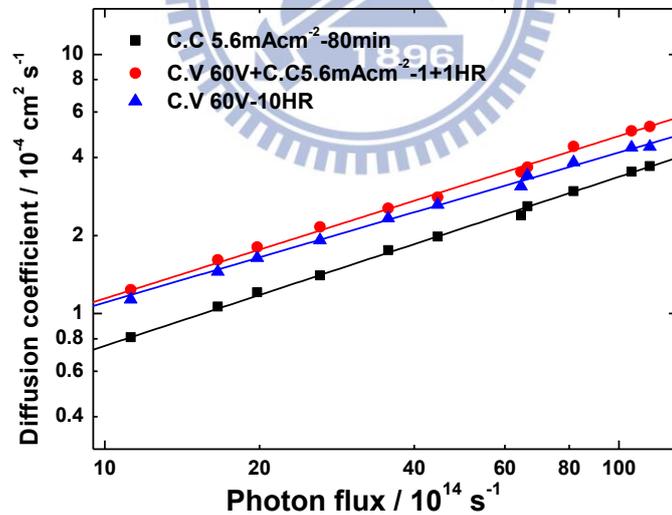


圖 3.18 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， D_n vs $I(0)$ 之曲線圖。Bias light：532 nm；probe light：430 nm(YAG laser)。

圖 3.19 為不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_R v.s V_{OC} (b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖。藉由式 2.4： $\Delta V_{OC}(t) = A \exp(-t/\tau_R)$ 去擬合不同 bias light 強度下，probe 給予微擾後的瞬態光電壓衰減圖譜，可以得到電子生命期 (τ_R)。最低光強度時，Hybrid-TNT 的 τ_R 為 0.41 s，cv-TNT 的 τ_R 為 0.43 s，cc-TNT 的 τ_R 則為 0.53 s，隨著光強度變高，三種 TNT 的 τ_R 都會變低。但整體而言， τ_R 的趨勢為：cc-TNT > cv-TNT \geq Hybrid-TNT。而藉由式 2.5： $k_{et} = \frac{1}{\tau_R}$ 去計算出不同 bias light 強度下，三種 TNT 的電荷重組速率 (k_{et})， k_{et} 的趨勢為：cc-TNT > cv-TNT \geq Hybrid-TNT。因此 cc-TNT 的 V_{OC} 增加，可能是來自於其電荷重組速率 (k_{et}) 較慢。文獻中已提出由 k_{et} v.s V_{OC} 的曲線斜率可以探討電荷重組機制，若斜率相近，表示各元件電荷重組機制相同。⁷⁵ 由圖 3.19 (b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖，可以觀察到 Hybrid-TNT 及 cc-TNT 的斜率相近，而 cv-TNT 的斜率較平緩，代表光強度提升時，染料激發態注入 TiO_2 內的電子數目雖然增加，但 cv-TNT 電荷重組的速率並不會大幅度增加，因此在高光強度下，cv-TNT 的 V_{OC} 會提升。而這也暗示著 cv-TNT 的電荷重組機制與 Hybrid-TNT 及 cc-TNT 兩者有些微差異。

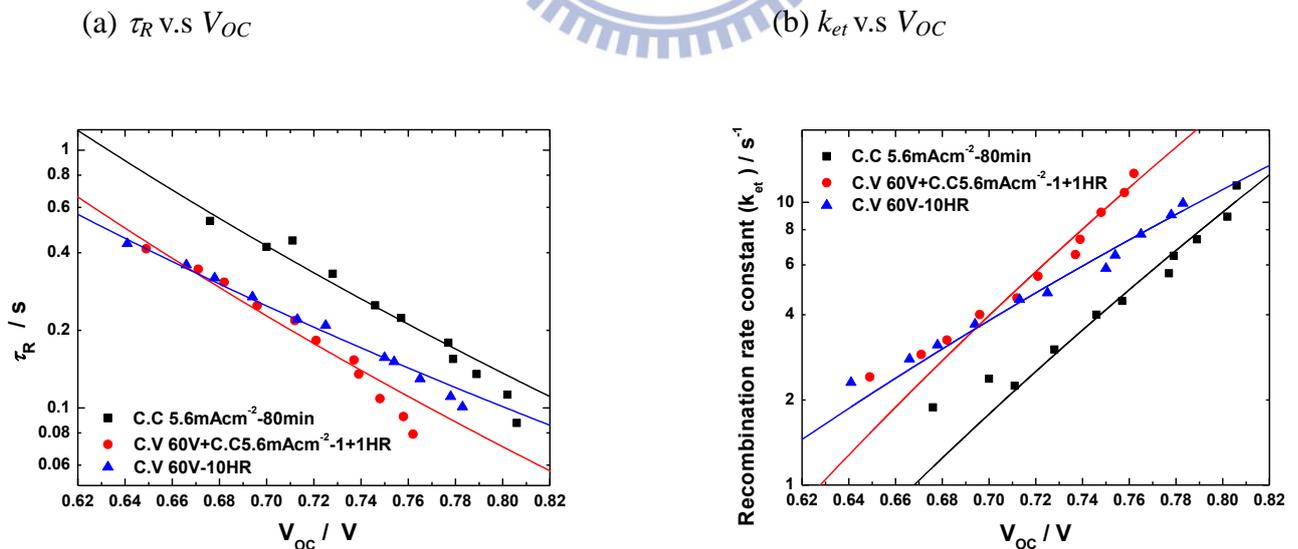


圖 3.19 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_R v.s V_{OC} (b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖。Bias light: 532 nm; probe light: 430 nm(YAG laser)。

在前面量測分析原理部分已提到 DSSC 中，由於 TiO₂ 中表面能階及內部 trap states 呈指數分佈，導致 DSSC 為非線性電子傳遞動力學。由式 A2-24： $D_n \propto \tau_C^{-1} \propto J_{SC}^{1-\alpha} \propto N^{(1-\alpha)/\alpha}$ ，可得知電子擴散係數(D_n)及電子收集時間(τ_C)與短路電流(J_{SC})及光電荷密度(N)皆呈 power-law 關係。式 3.5 為 τ_C 及 τ_R 與 J_{SC} 的 power-law 關係式：

$$\tau_C \text{ or } \tau_R = A(J_{SC})^n \quad (3.5)$$

式 3.5 中， A 為指數前因子(pre-exponential factor)， n 為 power-law 的指數項。由式 3.41 可以得知 $\alpha=n+1$ ， α 為描述 TiO₂ 中 trap state 分佈的參數，又由式 3.39： $\alpha=kT/m_C$ 可求出 m_C ， m_C 則為 TiO₂ 表面能態分布曲線的斜率或 trap states 能量。

圖 3.20(a)為不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， τ_C v.s J_{SC} 之曲線圖，其中 τ_C 是由式 2.2： $k_{ed} = \frac{1}{\tau_C} = \frac{2.35D}{L^2}$ 計算而得到的。藉由式 3.5 去擬合圖 3.20(a) τ_C v.s J_{SC} 之曲線，可以得到 n 值，再進一步推導出 α 及 m_C 值，表 3.5 即為不同陽極處理方法製備的 TNT 的 α 及 m_C 值。Hybrid-TNT 的 α 值為 0.352 ± 0.011 ， m_C 值約為 72.92 mV；cv-TNT 的 α 值為 0.373 ± 0.013 ， m_C 值約為 68.92 mV；cc-TNT 的 α 值為 0.312 ± 0.013 ， m_C 值約為 82.36 mV。 α 的趨勢為：cv-TNT > Hybrid-TNT > cc-TNT；而 m_C 的趨勢為：cc-TNT > Hybrid-TNT > cv-TNT。藉由擬合數據推導得到的 α 及 m_C 數值都和文獻中 TNT/ N719/iodine electrolyte 元件的數值相近。

已有文獻提出，若 α 越大，表示 TiO₂ 中缺陷較少或 trap states 分佈較窄，故元件中電子傳遞速率較快。而 m_C 和 α 成反比，若 m_C 越大，表示 TiO₂ 中缺陷變多，會使 TiO₂ 導帶變寬，並減慢電子傳遞速率。而 TiO₂ 中的表面缺陷或內部 trap states 會造成 TiO₂ 導帶 band tail 呈現指數分佈。因此從 α 及 m_C 的趨勢，不僅可以得知 TiO₂ 中的表面缺陷或內部 trap states 的多寡及分布情形，亦可以觀察到 TiO₂ 導帶 band edge 的形狀及曲率。

由 α 及 m_C 的趨勢，可以得知 cv-TNT 表面缺陷或內部 trap states 最少，且表面缺陷或內部 trap states 分佈較狹窄，因此推測 cv-TNT 的電子傳遞速率最快(D_n 、 k_{ed} 較大)；Hybrid-TNT 的 α 略低於 cv-TNT，表示 Hybrid-TNT 表面缺陷或內部 trap states 略多於

cv-TNT，且 Hybrid-TNT 表面缺陷或內部 trap sates 分佈比 cv-TNT 稍微寬廣一些，因此 Hybrid-TNT 的電子傳遞速率應該略低於 cv-TNT，但藉由擬合瞬態光電流圖譜得到電子擴散係數(D_n)，Hybrid-TNT 及 cv-TNT 的 D_n 相當接近，因此推測兩者表面缺陷或內部 trap sates 多寡及分佈情形很相近；而 cc-TNT 表面缺陷或內部 trap sates 最多，且表面缺陷或內部 trap sates 分佈最寬廣，因此 cc-TNT 電子傳遞速率最慢(D_n 、 k_{ed} 最小)，藉由瞬態光電流圖譜擬合分析得到電子擴散係數(D_n)，證實 cc-TNT 的 D_n 最小。

由式 A2-24： $D_n \propto N^{(1-\alpha)/\alpha}$ ，由於 cc-TNT 的 α 最小，推測 cc-TNT 的電子擴散係數(D_n)會強烈取決於其照光注入電荷(N)，若注入電荷(N)多，cc-TNT 的電子擴散係數(D_n)也會變高；而由式 A2-23： $Photoinjected\ charge(N) \propto J_{SC}^\alpha$ ，可以推測隨著光強度提升，cc-TNT 的光注入電荷(N)不會顯著增加。因此整體而言，無論在任何光強度下，cc-TNT 的電子傳遞速率都最慢。

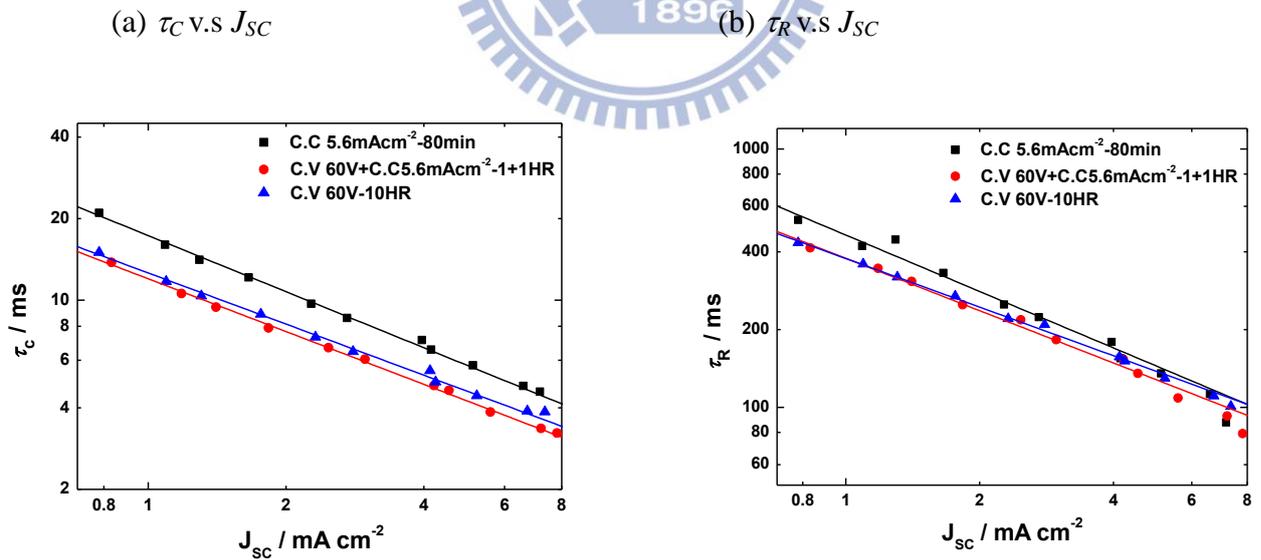


圖 3.20 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，

(a) τ_c v.s J_{SC} (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖。Bias light : 532 nm ; probe light : 430 nm(YAG laser)。

表 3.5 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件，其 τ_c v.s J_{SC} 曲線可藉由

power-law 公式： $\tau_c = A(J_{SC})^n$ 進行擬合，再進一步推導出 α 及 m_c 值。

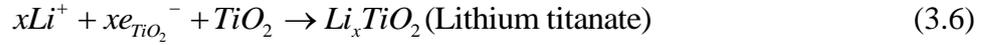
<i>Method</i>	<i>n</i>	<i>α</i>	<i>m_c</i>
cv60V+cc5.6mAcm⁻² 1+1 hr	-0.648± 0.011	0.352± 0.011	~ 72.92 mV
cv60V-10 hr	-0.627 ± 0.013	0.373± 0.013	~ 68.92 mV
cc0.2A-80 min	-0.688± 0.013	0.312± 0.013	~ 82.36 mV

而由圖 3.20 (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖，可以觀察到整體而言，電子生命期(τ_R)的趨勢為：cc-TNT > cv-TNT ≥ Hybrid-TNT，這意味著 cc-TNT 電荷重組速率(k_{ei})小於 cv-TNT 及 Hybrid-TNT，而由圖 3.25(a) V_{OC} vs $\log(I(0))$ 之曲線圖，在固定光強度下，可以觀察到 cc-TNT 比 Hybrid-TNT 的 V_{OC} 高了約 20-45 mV，而 cc-TNT 比 cv-TNT 的 V_{OC} 高了約 25-35 mV。驗證了 cc-TNT 導帶電子較不容易和電解液電洞發生電荷重組(interception)，能有效提升 cc-TNT 元件的 V_{OC} 。

但由於 cc-TNT 表面缺陷或內部 trap sates 較多，且表面缺陷或內部 trap sates 分佈較寬廣，理論上相對於 cv-TNT 及 Hybrid-TNT 而言，cc-TNT 會較容易發生電荷重組(interception)，會降低其電子生命期(τ_R)。但是藉由擬合瞬態光電壓衰減圖譜得到的電子生命期(τ_R)趨勢卻是相反的，綜合圖 3.20 (a) τ_c v.s J_{SC} 及 (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖兩者的結果，可以發現 cc-TNT 的 trap sates 較多且分佈較廣，導致其電子傳遞速率較慢，而其電荷重組速率受限於電子傳遞速率，故 cc-TNT 的電荷重組速率也較慢，這是典型的 transport-limited recombination 機制，J. Frank 等人在 2003 年針對此機制作了深入探討。

J. Frank 等人在 2003 年發表一篇文獻，⁴⁸ 是藉由瞬態光電流/光電壓衰減圖譜量測技術，探討少於 5 atom% 的 Li^+ 嵌入 TiO_2 奈米粒子薄膜電極中，對於 DSSC 元件電子傳遞

及電荷重組動力學造成的影響。藉由循環伏安電化學方法，在 AM1.5 光源照光下，以特定掃描速率施加循環電位，由於 TiO₂ 奈米粒子薄膜表面會累積許多電子，容易吸引 Li⁺ 嵌入 TiO₂ 奈米粒子薄膜，其電化學嵌合反應如下式 3.6：



若嵌合的 Li⁺ 大於 5 atom%，在 anatase 相 TiO₂ 中的 Li 固態溶液(Li:TiO₂)會轉相成 Lithium titanate(Li_xTiO₂)，此相轉換可能會導致光譜吸收改變。但若嵌合的 Li⁺ 小於 5 atom% 時，Lithium titanate 又會轉相回 anatase 相 TiO₂ 中的 Li 固態溶液。但是一旦嵌合的 Li⁺ 曾大於 5 atom% 而轉相成 Lithium titanate(Li_xTiO₂)，便無法藉由循環伏安法將 TiO₂ 中的 Li⁺ 完全去除掉，殘留在 TiO₂ 中的 Li⁺ 會增加 TiO₂ 內的 defects 及亂度，Li⁺ 嵌入 TiO₂ 的電化學反應為不可逆的，此過程會同時減慢電子傳遞及電荷重組速率。

表 3.6 左圖為為 TiO₂ 奈米粒電極浸入 0.5 M LiClO₄/acetonitrile 溶液中，以 6 mV/s 的掃描速率的循環伏安法進行 Li⁺ 嵌入 TiO₂ 奈米薄膜的反應。當掃描至負電位時，出現陰極波峰即表示 Li⁺ 已嵌入 TiO₂ 中，而掃描至正電位時，出現陽極波峰則表示 Li⁺ 又自 TiO₂ 中脫附。表 3.6 右表為此文獻中使用電化學方法將 Li⁺ 嵌入 TiO₂ 奈米薄膜的各種實驗參數。而圖 3.21 則是藉由瞬態光電流/光電壓衰減圖譜量測分析，探討 TiO₂ 薄膜嵌入 Li⁺ 對於電子傳遞及電荷重組造成的影響。採用的 Probe light 為波長 532 nm laser，自輔助電極(EE side)照射給予微擾；而 bias light 為波長 680 nm 連續光源，自 TCO/TiO₂ 收集電極(SE side)照射給於穩態能階。其橫坐標的 J_{SC} 為 bias light 照射在 DSSC 元件後，產生的短路光電流，其左圖縱軸為擬合瞬態光電流衰減圖譜所得到的電子收集時間(τ_C)，右圖則為擬合瞬態光電壓衰減圖譜所得到的電子生命期(τ_R)。圖 3.21(a) τ_C v.s J_{sc} 及(b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖皆以式 3.5 的 power-law：τ_C or τ_R = A(J_{SC})ⁿ 進行數據擬合，由 α=n+1 得到 α 及 m_C 值。其中圓圈曲線代表 TiO₂ 奈米粒電極未浸入含 Li⁺ 的溶液中(表 4.6 中的 cell#1)；三角形曲線代表 TiO₂ 奈米粒電極在吸附染料前，先浸入 0.5 M LiClO₄/acetonitrile 溶液中，以 3 mV/s 的掃描速率進行 0 V 到-0.6 V, 0 V 到-0.8 V, 0 V 到-1.0 V, 0 V 到-1.5 V 四次漸進式循環掃描(表 4.6 中的 cell#3)；倒三角形曲線代表 TiO₂ 奈米粒電極在

吸附染料前，先浸入 0.5 M LiClO₄/acetonitrile 溶液中，以 6 mV/s 的掃描速率進行 0 V 到 1.5 V 四次循環掃描(表 4.6 中的 cell#4)。

藉由式 3.5 的 power-law 擬合圖 3.21(a) τ_C v.s J_{SC} 之曲線圖，可觀察到有嵌合 Li⁺ 的 TiO₂ 奈米薄膜的斜率較大，表示其 power-law 的指數項(n)較大，故 α 較小、 m_C 較大(從 61 增加到 400 mV)，暗示 TiO₂ 奈米薄膜中若嵌合進入 Li⁺ 會大幅增加 TiO₂ 內部的亂度及缺陷，使 TiO₂ 導帶 band tail 變寬。且由式 A2-24： $D_n \propto N^{(1-\alpha)/\alpha}$ ，因有嵌合 Li⁺ 的 TiO₂ 奈米薄膜的 α 變小，推測有嵌合 Li⁺ 的 TiO₂ 奈米薄膜的電子擴散係數(D_n)會強烈取決於其光注入電荷(N)，若注入 TiO₂ 電荷變多，可提升電子擴散係數(D_n)；而由式 A2-23 $Photoinjected\ charge(N) \propto J_{SC}^\alpha$ ，可以推測隨著光強度提升，有嵌合 Li⁺ 的 TiO₂ 奈米薄膜的光注入電荷(N)不會顯著增加。

由圖 3.21(a) τ_C v.s J_{SC} 之曲線亦可觀察到有嵌合 Li⁺ 的 TiO₂ 奈米薄膜的電子收集時間(τ_C)會變長，這是由於其 trap states 較多且分佈較廣，導致電子傳遞速率減慢。理論上，有嵌合 Li⁺ 的 TiO₂ 奈米薄膜的 trap states 較多且分佈較廣，其電荷重組速率應該會變快，會導致電子生命期(τ_R)變短，但由圖 3.21(b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖觀察到有嵌合 Li⁺ 的 TiO₂ 奈米薄膜的電子生命期(τ_R)卻變長了，代表其電荷重組速率可能會受限於其電子傳遞速率，意即有嵌合 Li⁺ 的 TiO₂ 奈米薄膜因其缺陷較多，電子會被 trap 在 TiO₂ 內部的缺陷或 trap states，照光產生的電子很難填滿其 trap states 傳至外電路，會造成電子傳遞速率減慢，但同時也降低電荷重組發生的機率。

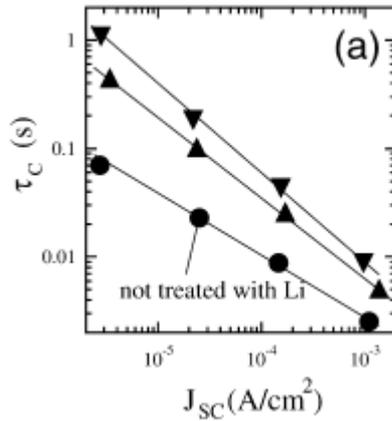
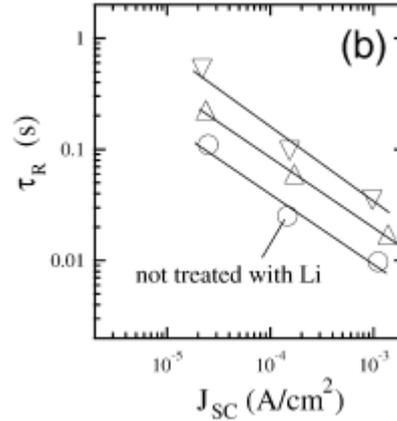
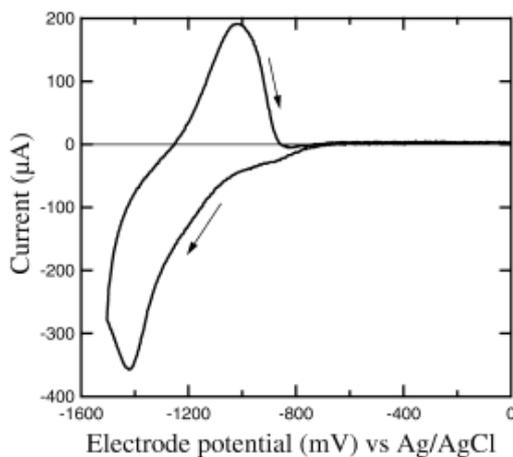
(a) τ_C v.s J_{SC} (b) τ_R v.s J_{SC} 

圖 3.21 使用電化學方法將 Li^+ 嵌入 TiO_2 奈米粒電極，對於電子收集時間(τ_C)及電子生命期(τ_R)造成的影響。⁴⁸

表 3.6 為圖 4.28 使用電化學方法將 Li^+ 嵌入 TiO_2 薄膜的實驗參數，左圖為 TiO_2 奈米粒電極浸入 0.5 M $\text{LiClO}_4/\text{acetonitrile}$ 溶液中，以 6 mV/s 的掃描速率的循環伏安法進行 Li^+ 嵌入 TiO_2 薄膜的反應。⁴⁸



cell #	electrode treatment before studies	electrolyte composition ^b
1	dye-stained TiO_2 not exposed to a lithium electrolyte	0.8 M C6DMII/0.05 M I_2
2	TiO_2 cycled once between 0 and -1.3 V before dye staining	0.8 M C6DMII/0.05 M I_2
3	TiO_2 in 0.5 M $\text{LiClO}_4/\text{acetonitrile}$ cycled (3 mV/s) ^d to -0.6 V, 0 to -0.8, 0 to -1.0 V, and 0 to -1.5 V before dye staining	0.8 M C6DMII/0.05 M I_2
4	TiO_2 in 0.5 M $\text{LiClO}_4/\text{acetonitrile}$ cycled four times (6 mV/s) between 0 and -1.5 V before dye staining	0.8 M C6DMII/0.05 M I_2
5	dye-stained TiO_2 exposed to light ^c at open circuit for total of 0 min, 30 min, and 3 1/2 h before transient measurement	0.8 M LiI/0.05 M I_2
6	4- <i>tert</i> -butylpyridine-treated dye-stained TiO_2 exposed to light ^c at open circuit for a total of 0 min, 30 min, 5 1/2 h, and 3 days 5 1/2 h before transient measurement	0.8 M LiI/0.05 M I_2

J. Frank 等人提出 transport-limited recombination 的機制，去解釋 TiO_2 奈米薄膜中嵌入 Li^+ 對 DSSC 元件電子傳遞動力學造成的影響。⁴⁸

如圖 3.21 所示， TiO_2 奈米薄膜中若嵌入 Li^+ ，會增加電子收集時間(τ_C)及電子生命

期(τ_R)，表示電荷重組是受到電子傳遞控制的。探討 transport-limited recombination 機制時，必須假設因嵌入 Li^+ 形成的 trap states 只會影響電子的傳遞，而不會造成界面間電子轉移至電解液過程(recombination)太大的影響。

已有文獻提出 DSSC 中電荷重組的速率為 second order，且電荷重組與 TiO_2 薄膜中的電子濃度相關。以下式 3.7 到式 3.10 為電荷重組發生的所有反應式：



式(3.7)為 I_3^- 、 I^- 和 I_2 間的化學平衡反應；式(3.8)為注入 TiO_2 中電子將 I_2 還原成 $I_2^{\bullet -}$ 的反應；式(3.9)及式(3.10)為 $I_2^{\bullet -}$ 的進一步反應。文獻中較常見式(3.9)及式(3.10)為速率決定步驟，但為了解釋 transport-limited recombination 機制，必須假設式(3.8)為速率決定步驟，從式(3.7)及式(3.8)推導出電荷重組速率 R ，可表示成下式 3.11：

$$R = K_4 k_5 \frac{[I_3^-]}{[I^-]} N \quad (3.11)$$

式 3.11 中， N 為光注入電荷密度。

由於 k_5 速率常數會受限於電子傳遞至 recombination site 前的粒子間傳遞過程，因此 k_5 正比於電子擴散係數(D_n)，式 3.11 中的電荷重組速率 R ，又可表示成下式 3.12：

$$R \propto D_n \quad (3.12)$$

而由式 A2-24： $D_n \propto N^{(1-\alpha)/\alpha}$ ，可知 D_n 和 N 為非線性指數相關，因此 R 也和 N 成非線性指數相關。假設為 pseudo-first-order 動力學，即 $R = N/\tau_R$ ，因此可以得到下式 3.13：

$$\tau_R \propto \frac{1}{D_n} \propto \tau_C \quad (3.13)$$

由於電子傳遞速率會限制電荷重組速率，導致電子收集時間和電子生命期成正比關係。

以上即為 transport-limited recombination 基本機制，雖然 TiO_2 奈米薄膜中若嵌入 Li^+ ，會使電子傳遞速率變慢，但同時電荷重組速率也會變慢，兩項效應加乘的結果反映在效能上，通常會使有嵌合 Li^+ 的 TiO_2 奈米薄膜短路電流(J_{SC})變小，而開路電壓(V_{OC})增加。

J. Frank 等人在 2003 年發表的 transport-limited recombination 基本機制的文獻，⁴⁸ 可以套用在不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件，進行電子傳遞及電荷重組動力學的分析結果。此實驗的結果同樣可以觀察到 cc-TNT 的 trap states 較多且分佈較廣，導致其電子傳遞速率較慢，但由於電荷重組速率會受限於電子傳遞速率，故 cc-TNT 的電荷重組速率也較慢，這也驗證了不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件進行效能量測，觀察到的光電參數趨勢。

相對於 Hybrid-TNT 及 cv-TNT 而言，cc-TNT 由於管徑較小，染料吸附量較低，導致 LHE 值略低；而其表面及內部缺陷較多，電子傳遞速率較慢，導致電子擴散係數(D_n)較小且電子收集時間(τ_c)較長，因此其產生的光電流值(J_{SC})較低，cc-TNT 的 J_{SC} 比 Hybrid-TNT 降低了約 11.26%，而 cc-TNT 的 J_{SC} 比 cv-TNT 降低了約 7.15%。

由圖 3.17 (a) V_{OC} vs $\log(I(0))$ 之曲線圖，也可以觀察到在固定光強度下，可以觀察到 cc-TNT 比 Hybrid-TNT 的 V_{OC} 高了約 20-45 mV，而 cc-TNT 比 cv-TNT 的 V_{OC} 高了約 25-35 mV。由圖 3.20(b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖，已知 cc-TNT 的電子生命期(τ_R)較長，其電荷重組速率較慢，是造成 cc-TNT 的 V_{OC} 較高的原因之一。若從材料微結構觀點而論，因為 cc-TNT 頂部結構較緊密且管徑較小，電解液和 TNT 底部阻障層較不容易接觸，因此可降低 TNT 導帶上電子被電解液攔截而發生 interception 的機率，有效提高了 cc-TNT 的 V_{OC} ，而 Hybrid-TNT 及 cv-TNT 頂部結構則較鬆散且孔徑較大，會增加 TNT 導帶上電子和電解液發生 interception 的機率，造成 V_{OC} 降低。I-V 效能量測也觀察到 cc-TNT 的 V_{OC} 比 Hybrid-TNT 提升了約 20 mV(2.58%)，而 cc-TNT 的 V_{OC} 比 cv-TNT 提升了約 14 mV (1.79%)。綜合不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件進行效能檢測及瞬態光電流/光電壓衰減圖譜擬合分析的結果，可以確認此實驗結果符合 transport-limited recombination 的機制。

由式 3.5： τ_C 、 τ_R 與 J_{SC} 的 power-law 關係式： τ_C or $\tau_R = A(J_{SC})^n$ ，去擬合圖 3.20 (a) τ_C v.s J_{SC} 及 (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖，亦可得到三種 TNT 各別的 τ_C v.s J_{SC} 及 τ_R v.s J_{SC} 的公式而由式 2.6： $\eta_{CC} = \frac{k_{ed}}{k_{ed} + k_{et}} = \frac{\tau_R}{\tau_C + \tau_R}$ ，將三種 TNT 各別的 τ_C 及 τ_R 的公式套入式 2.6，即可分別求出三種 TNT 各別的電荷收集效率(η_{CC})與 J_{SC} 的關係式。

圖 3.22 為不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， η_{CC} v.s J_{SC} 之曲線圖。可以觀察到 Hybrid-TNT 及 cc-TNT 都有隨著光強度提升，電荷收集效率反而降低的趨勢；而 cv-TNT 的電荷收集效率卻會隨著光強度提升而增加的趨勢。在低光強度時，cv-TNT 的電荷收集效率小於 Hybrid-TNT，但在高光強度時，由式 A2-23： $Photoinjected\ charge(N) \propto J_{SC}^\alpha$ 可知，由於 cv-TNT 的 α 值最高，trap states 最少，在高光強度下，染料照光後注入 TiO_2 的光電荷密度會急遽增加，可快速填滿 trap states，加速電子傳遞速率；且從圖 3.19(b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖，也可觀察到在高光強度下，cv-TNT 的電荷重組速率會比 Hybrid-TNT 慢，因此在高光強度下，cv-TNT 的電荷收集效率會高於 Hybrid-TNT。整體而言，cv-TNT 及 Hybrid-TNT 的電荷收集效率很相近，產生的光電流(J_{SC})值也很相近。而 cc-TNT 無論在任何光強度下，電荷收集效率都最小，因此 cc-TNT 產生的光電流值(J_{SC})最小。

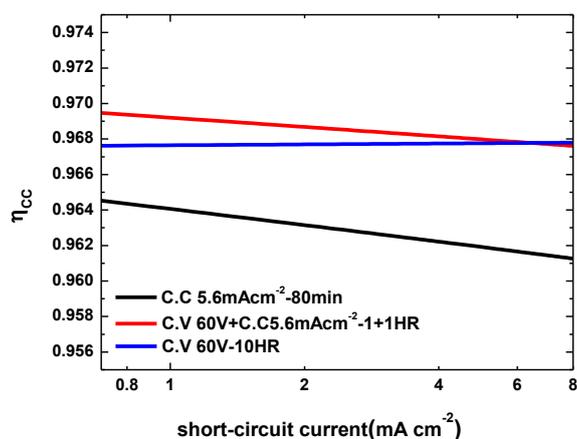


圖 3.22 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， η_{CC} v.s J_{SC} 之曲線圖。Bias light：532 nm；probe light：430 nm(YAG laser)。

如式 2.7： $\Delta Q = \Delta I_{SC} \times t$ ，藉由積分三種不同 TNT 的瞬態光電流衰減圖譜中縱座標 $\Delta I_{SC}(t)$ 與橫坐標時間的面積，即可得到受到 probe light 微擾後，激發態染料注入三種 TNT 內電子的電荷量 (ΔQ)，經由積分得到的三種 TNT 內的平均電子電荷量 (ΔQ) 分別為： $\Delta Q_{\text{hybrid}}=206 \text{ nC}$ ； $\Delta Q_{\text{cv}}=208 \text{ nC}$ ； $\Delta Q_{\text{cc}}=190 \text{ nC}$ 。而三種 TNT 的化學電容 (C_{μ}) 又可以式 2.8 計算： $C_{\mu} = \frac{\Delta Q}{\Delta V}$ ，其中 ΔV 為瞬態光電壓衰減圖譜的瞬態光電壓值。故化學電容定義為可儲存在 TiO_2 trap states 中的電荷量。一般而言，在 DSSC 中化學電容 (C_{μ}) 可直接轉換成 TiO_2 內的態密度 (density of states；DOS)。因此觀察 C_{μ} vs V_{OC} 之曲線的趨勢，就等同於觀察 DOS vs V_{OC} 的趨勢。由 C_{μ} vs V_{OC} 之曲線圖可觀察到 TiO_2 導帶 band edge shape，藉此得知 TiO_2 中 trap states 的分佈情形及導帶 band edge shift 情況。

圖 3.23 為不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， C_{μ} v.s V_{OC} 之曲線圖。在固定化學電容 (C_{μ}) 下，即為固定 DOS 下，光注入 TiO_2 薄膜的電荷密度是固定的，填滿的 trap states 密度也是固定的，可直接觀察到 TiO_2 導帶 band edge 位置： $\text{cc-TNT} > \text{Hybrid-TNT} > \text{cv-TNT}$ ， cc-TNT 的導帶 band edge 比 Hybrid-TNT 高了 15 mV，而 cc-TNT 的導帶 band edge 比 cv-TNT 高了 35 mV。然而，圖 3.17(a) V_{OC} v.s $\log I(0)$ 之曲線圖，在固定光強度下， V_{OC} 的趨勢為： $\text{cc-TNT} > \text{cv-TNT} > \text{Hybrid-TNT}$ ， cc-TNT 比 Hybrid-TNT 的 V_{OC} 高了約 20-45 mV， cc-TNT 比 cv-TNT 的 V_{OC} 高了約 25-35 mV。代表在固定光強度下， cc-TNT 的導帶 band edge 最高且電荷重組速率最慢，其元件的 V_{OC} 最高；雖然 cv-TNT 的導帶 band edge 位置比 Hybrid-TNT 低了約 20 mV，但由圖 3.21(b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖可知， Hybrid-TNT 的電荷重組速率比 cv-TNT 快，因此整體而言， cv-TNT 的 V_{OC} 反而略高於 Hybrid-TNT 。因此可以推斷三種 TNT 元件的 V_{OC} 會同時受到 TiO_2 導帶 band edge 位置及電荷重組速率兩者的影響。

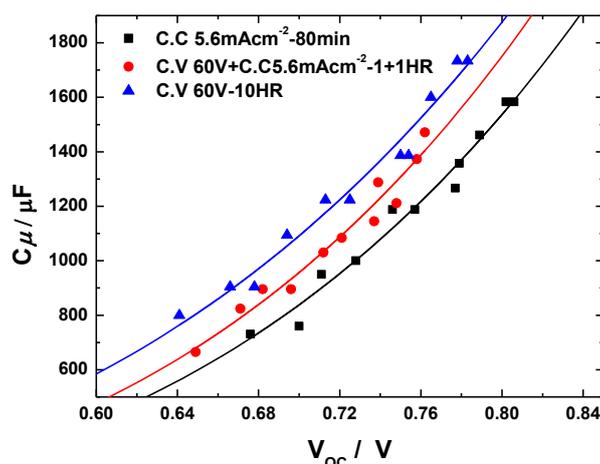


圖 3.23 不同陽極處理方法製備的 TNT 封裝成 NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，

C_{μ} v.s V_{OC} 之曲線圖。Bias light : 532 nm ; probe light : 430 nm(YAG laser)。

最後，我們以染料吸附量分別計算出三種 TNT 元件的光捕獲效率(LHE)，由於為背照式 DSSC 元件，bias light(532 nm)必須由陰極那端照光，光會穿過陰極及電解液，因此 LHE 必須乘以陰極穿透度(在 532 nm，陰極穿透度為 0.85)，才是準確的 LHE 值(如表 3.7 及表 3.8 中 LHE 括號所示)；藉由瞬態光電流/光電壓衰減光譜的擬合分析得到三種 TNT 的電荷收集效率(η_{CC})。已知各別的 LHE、 η_{CC} 值，由 $IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{ij} \times \eta_{CC}$ ，便可估算出高低光強度下，三種 TNT 元件的電子注入效率(ϕ_{inj})值。

由表 3.7 及表 3.8 可以觀察到在低光強度下，三種 TNT 的光捕獲效率(LHE)、電子注入效率(ϕ_{inj})及電荷收集效率(η_{CC})的趨勢皆為：Hybrid-TNT > cv-TNT > cc-TNT。因此光電流(J_{SC})趨勢為：Hybrid-TNT > cv-TNT > cc-TNT。

表 3.7 高 bias light 強度下，不同陽極處理方法製備的 TNT-DSSC 元件之 $IPCE$ 、 LHE 、 η_{cc} 及 Φ_{inj} 。

<i>Method</i>	<i>IPCE</i> (532nm)	<i>LHE</i> (532 nm)	η_{cc} (<i>high J_{SC}</i>)	Φ_{inj}
Hybrid-TNT	0.735	0.973 (0.827)	0.967	0.919
cv-TNT	0.712	0.966 (0.821)	0.968	0.896
cc-TNT	0.687	0.959 (0.815)	0.961	0.877

表 3.8 低 bias light 強度下，不同陽極處理方法製備的 TNT-DSSC 元件之 $IPCE$ 、 LHE 、 η_{cc} 及 Φ_{inj} 。

<i>Method</i>	<i>IPCE</i> (532nm)	<i>LHE</i> (532 nm)	η_{cc} (<i>low J_{SC}</i>)	Φ_{inj}
Hybrid-TNT	0.735	0.973 (0.827)	0.970	0.916
cv-TNT	0.712	0.966 (0.821)	0.967	0.897
cc-TNT	0.687	0.959 (0.815)	0.966	0.873

3.2 YD 紫質染料在 NT-DSSC 上的電子傳遞動力學研究

第一部份實驗已藉由瞬態光電流/光電壓衰減光譜去探討三種不同的陽極處理方法製備出不同微結構的一維 TiO₂ 奈米管陣列(TNT)，對於電子傳遞及電荷重組過程造成的影響。整體而言，由於定電壓-定電流混合陽極處理法製備的 Hybrid-TNT 有先進行定電壓模式成長出穩固模板，再以定電流模式加速成長 TNT 陣列，因此 Hybrid-TNT 同時具備定電壓陽極處理法的穩固性以及定電流陽極處理法快速成長的優勢。雖然 Hybrid-TNT 雖然其電荷重組機率稍高於 cc-TNT，但 Hybrid-TNT 具有最高的電子擴散係數(D_n)，能有效地提高電荷收集效率(η_{cc})。因此第二部分實驗會採用 Hybrid-TNT 作為 DSSC 元件中的光陽極，進行 YD 紫質染料在 NT-DSSC 上的電子傳遞動力學研究。以下實驗會先進行三支紫質染料：YD11、YD12、YD13 的穩態光譜(吸收光譜及螢光光譜)量測，來探討紫質染料結構對於染料分子間聚集效應的影響。再結合 I-V 特性曲線的量測、染料吸附量的檢測以及瞬態光電流/光電壓衰減光譜的電子傳遞動力學分析，經由擬合數據所得到的電子擴散係數(D_n)、電子生命期(τ_R)、電荷收集效率(η_{cc})等動力學參數，來推論三支紫質染料的結構，對於 NT-DSSC 元件電子傳遞及電荷重組過程造成的影響。

3.2.1 由穩態光譜探討 YD11-YD13 的聚集效應

1.3.1 章節已提及到紫質分子的吸收躍遷以線性組合的方式，會形成兩個吸收譜帶。吸收躍遷能量會分裂成兩個對稱性均為 E_μ 的激發態，較高的態的振子強度(oscillator strength)較強，其吸收峰即為 Soret band，而 Soret 譜帶的吸收波長在 300~400nm 之間；另一個較低能量態的振子強度較低，其吸收峰為 Q band，Q 譜帶的吸收波長在 500~600nm 之間，而吸收波長會依取代基不同而位移。

首先介紹銻紫質衍生物染料分子的結構設計，紫質染料分子設計是以 P-B-A 結構為基礎，其中 B 代表 π 共軛橋狀結構(bridge)，作為紫質捕捉光能中心(P)及 -COOH 結合官能團(A)之間的橋梁。文獻中提到 DSSC 元件中的紫質染料分子設計，常將 B-A 官能基連接在 β 位置，可以達到 7.1% 的光電轉換效率；若將 B-A 官能基連接在 meso 位置，則

會降低光電轉換效率。已有許多研究顯示，紫質染料在 TiO_2 薄膜上的聚集效應、紫質染料共軛橋狀結構(bridge)的長度及 B-A 官能基連接的位置，都會影響 DSSC 元件的效能。而中興大學化學系葉鎮宇教授實驗室已合成出新型的紫質染料分子結構，¹⁰⁹ 以圖 3.24 的 YD1 紫質染料結構為例，其結構設計是以 D-P-B-A 結構為基礎，其紫質捕捉光能中心(P)的 meso 位置原先已連接 phenylethynylcarboxyl 的結合基團，又在紫質捕捉光能中心(P)反向的 meso 位置在連接上 diarylamino group 的推電子基(D)，此種 push-pull 類型的紫質染料分子，可以拓展吸收波長至紅外光區域，且因紫質染料的吸收係數很高，因此 Porphyrin-based DSSC 的光電轉換效率與 Ru-based DSSC 相近。

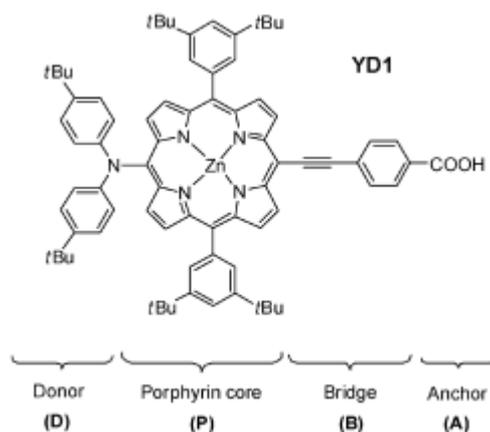


圖 3.24 以 D-P-B-A 結構為基礎，設計新型紫質染料分子(YD1)。¹⁰⁹

而本實驗所採用的鋅紫質衍生物染料分子：YD11、YD12 及 YD13 是由中興大學化學系葉鎮宇教授實驗室所提供的。YD11、YD12 及 YD13 紫質染料分子的設計也是以 D-P-B-A 結構為基礎，只是將 YD1 中 Donor 的 diarylamino 取代基上的兩個 tert-butyl 官能基改成兩個長碳鏈，來增加 DSSC 元件的光化學穩定性。YD11、YD12 及 YD13 的結構如圖 3.25 所示：

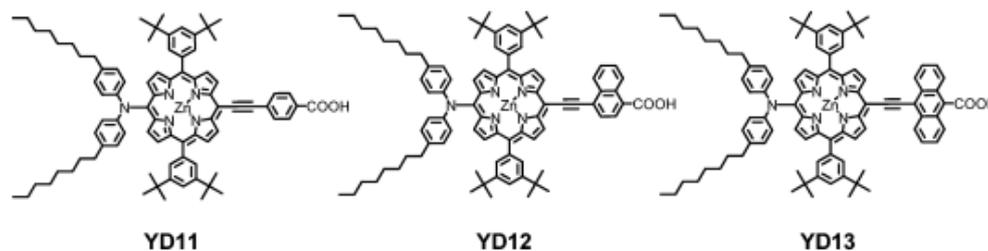


圖 3.25 YD11-YD13 紫質衍生物染料分子的結構。

而 YD11、YD12 及 YD13 染料結構差異在於共軛橋狀結構(bridge; B)，YD11 為 Benzene 連接在 $-COOH$ 結合基團上；YD12 為 Naphthalene 連接在 $-COOH$ 結合基團上；而 YD13 則為 Anthracene 連接在 $-COOH$ 結合基團上。此系列染料的設計是為了增加延長 π 共軛系統的長度，使吸收波長紅移，可以有效提升光捕獲效率，並且藉由推拉電子基的設計，增加電荷分離的效果，使染料激發後電子能快速注入 TiO_2 薄膜中，以提升元件整體效能。由圖 3.26 為 YD11-YD13 在乙醇中的校正吸收光譜，可觀察到從 YD11 至 YD13， Q_y 譜帶吸收位置越來越紅移且變寬廣一點，且 Q_y 譜帶消光係數的趨勢為：YD13 > YD12 > YD11；而 B 譜帶消光係數的趨勢：YD11~YD12 > YD13，但 YD13 的 B 譜帶較寬廣。理論上從染料吸收特徵而言，預期光電轉換效率：YD13 > YD12 > YD11，然而由於紫質染料分子結構很大，染料分子間容易發生堆疊，造成聚集現象，而紫質染料的聚集效應在 TiO_2 薄膜上更加明顯，染料分子的聚集會造成分子間的能量轉移，會降低染料電子注入 TiO_2 薄膜的效率，1.3.2 章節已提及紫質染料聚集的兩種模式：(1) 當夾角 $\theta > 54.7^\circ$ 時，分子是屬於面對面(face-to-face)的排列，稱作 H 聚集體，吸收光譜相對於單體分子會有藍位移(blue shift)現象。(2) 當夾角 $\theta < 54.7^\circ$ ，分子是屬於頭對尾(head-to-tail)的排列，稱作 J 聚集體，其吸收光譜則會有紅位移(red shift)現象。以下實驗會先進行 YD11-YD13 穩態光譜(吸收光譜及螢光光譜)的量測，來判斷 YD11-YD13 紫質染料分子是否發生染料聚集現象，並從吸收波長位移量去判斷其聚集類型及聚集程度。

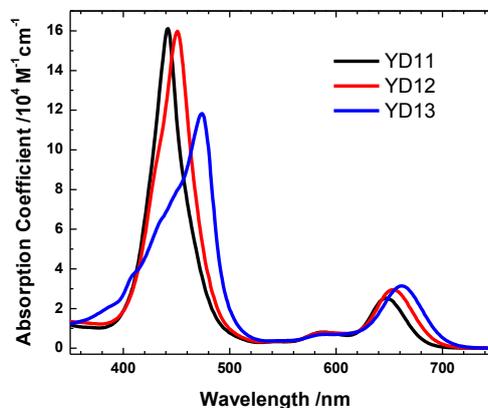


圖 3.26 YD11-YD13 在乙醇中的校正吸收光譜。

I. YD11-YD13 在乙醇溶液中的穩態吸收及螢光光譜

我們以乙醇作為溶劑，分別配製濃度為 2×10^{-4} M 的 YD11-YD13 紫質染料溶液，並以超音波振盪 YD11-YD13 染料溶液 5 分鐘，以確保染料分子完全溶解。接著將 YD11-YD13 的染料溶液置入管徑為 2 mm 的石英管中，量測 YD11-YD13 染料溶液的穩態吸收及螢光光譜。圖 3.27 左圖為 YD11-YD13 染料溶液的吸收光譜，在紫質染料溶液的吸收光譜中有三個明顯的波峰，YD11 的 B 譜帶吸收波長：439 nm，Q(1,0) 譜帶吸收波長：585 nm，Q(0,0) 譜帶吸收波長：650 nm；YD12 的 B 譜帶吸收波長：443 nm，Q(1,0) 譜帶吸收波長：587 nm，Q(0,0) 譜帶吸收波長：655 nm；而 YD13 的 B 譜帶吸收波長：469 nm，Q(1,0) 譜帶吸收波長：588 nm，Q(0,0) 譜帶吸收波長：661 nm。其中 B 譜帶為 $S_0 \rightarrow S_2$ 的吸收躍遷，屬於允許躍遷，故其消光係數很高；而 Q(1,0) 及 Q(0,0) 為 $S_0 \rightarrow S_1$ 的吸收躍遷，屬於禁制躍遷，故 Q 譜帶消光係數較低。可以明顯觀察到由 YD11 到 YD13，隨著 π 共軛系統長度變長，吸收波長有逐漸紅移的現象。

而圖 3.27 右圖為 YD11-YD13 染料溶液的螢光光譜，採用波長 430 nm 的激發光源將電子激發至 S_2 能態，理論上會看到 $S_2 \rightarrow S_0$ 及 $S_1 \rightarrow S_0$ 所放出的螢光，但由於紫質在 S_2 能態的衰減速率很快，在穩態螢光光譜強度很弱不易觀測到，我們只觀察到 $S_1 \rightarrow S_0$ 的放光。YD11 的 Q(1,0) 放射譜帶波長為 695 nm；YD12 的 Q(1,0) 放射譜帶波長為 700 nm；而 YD13 的 Q(1,0) 放射譜帶波長為 711 nm，同樣可以明顯觀察到由 YD11 到 YD13，放光波長也有逐漸紅移的現象。

表 3.9 量測 YD11-YD13 溶液的吸收及螢光光譜，其 Q(0,0) 譜帶之吸收波長與放射波長的差值即為 Stokes shift。

Q(0,0)	YD11	YD12	YD13
Abs. WL.	650 nm	655 nm	661 nm
Fluo. WL.	695 nm	700 nm	711 nm
Stokes shift	996.13 cm^{-1}	981.46 cm^{-1}	1063.89 cm^{-1}

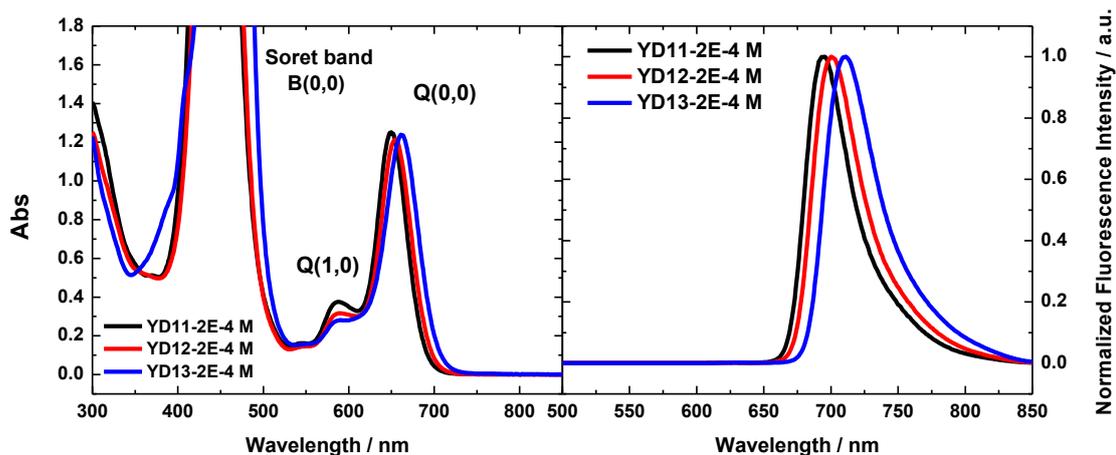


圖 3.27 YD11-YD13 染料溶液在濃度同為 2×10^{-4} M 下之吸收與螢光穩態光譜。
螢光激發波長為 430 nm。

II. 不同濃度之 YD11-YD13 溶液的穩態吸收及螢光光譜

為了探討 YD11-YD13 紫質染料的聚集效應，我們以乙醇為溶劑，分別配製了 4 個不同濃度： 1×10^{-4} M、 5×10^{-5} M、 1×10^{-5} M 及 5×10^{-6} M 的 YD11-YD13 染料溶液，同樣以超音波振盪 YD11-YD13 染料溶液 5 分鐘，以確保染料分子完全溶解。接著將 YD11-YD13 的染料溶液置入管徑為 2 mm 的石英管中，量測不同濃度的 YD11-YD13 染料溶液的穩態吸收及螢光光譜。圖 3.28 為不同濃度下，YD11-YD13 溶液的吸收光譜，可以觀察到隨著濃度增加，YD11-YD13 的吸收值都會隨之變高，但吸收波長不會隨著濃度增加而發生明顯位移。

然而，圖 3.29 為不同濃度下 YD11-YD13 溶液之螢光光譜，可觀察到濃度由 5×10^{-6} M 增加至 5×10^{-5} M 時，YD11-YD13 的螢光強度都會隨著染料濃度增加而提高，但是當濃度為 1×10^{-4} M 時，卻發現螢光強度反而下降了；而且可觀察到 YD11-YD13 的放光波長都有隨著濃度增加而紅位移的現象，推論是發生自消光現象。

自消光 (Self-Quenching) 現象是指當紫質染料濃度較稀薄時，紫質分子之間較無交互作用，螢光強度會隨其染料濃度增加而升高。但當染料濃度累積到一定程度時，其螢光強度不但不會增強，反而會隨濃度增加而減弱。而發生自消光現象是來自於下列兩

種原因：(M 為染料分子)

(1) 極性交互作用(dipole-dipole interaction)或電子轉換(Charge transfer)

M 基態 \rightarrow $h\nu$ 激發光 $\rightarrow M^*$ 激發態 $+ M \rightarrow$ 無放射 $\rightarrow M$ 基態 $+ M$ 基態。

(2) 雙子複合物形成(eximer or exciplex Formation)

M^* 激發態 $+ M \rightarrow MM^*$ 雙子複合物 $\rightarrow h\nu$ "放射更紅移螢光 $\rightarrow M$ 基態 $+ M$ 基態。

前者(1)會將能量在接近之交互作用距離將能量轉移掉，而無螢光放射。後者(2)則會因分子間碰撞形成複合物，激發狀態位能降低，而使放射波長紅移，形成另一個比較寬廣的紅移放射光譜。

因此我們可以得知，在 YD11-YD13 紫質染料濃度較高時，可能會加遽染料分子之間的交互作用，染料分子之間會發生能量轉移，因而降低放光強度，又因發生能量轉移，也會使放光波長發生紅移現象。由 YD11-YD13 紫質染料的放光波長紅移趨勢可以判斷其染料分子的聚集型態是屬於頭對尾(head-to-tail)的排列方式，形成 J 聚集體。既然在高濃度下，YD11-YD13 的紫質染料就會發生自消光現象，間接暗示此系列紫質染料分子吸附在 TiO_2 薄膜上，發生聚集的效應可能會更明顯。

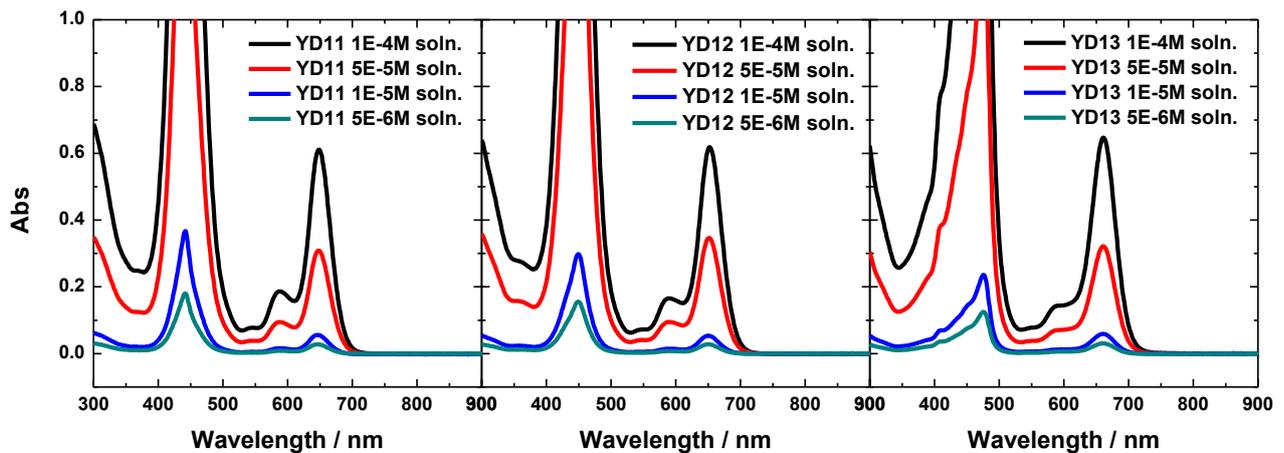


圖 3.28 不同濃度下，YD11-YD13 溶液之吸收光譜。

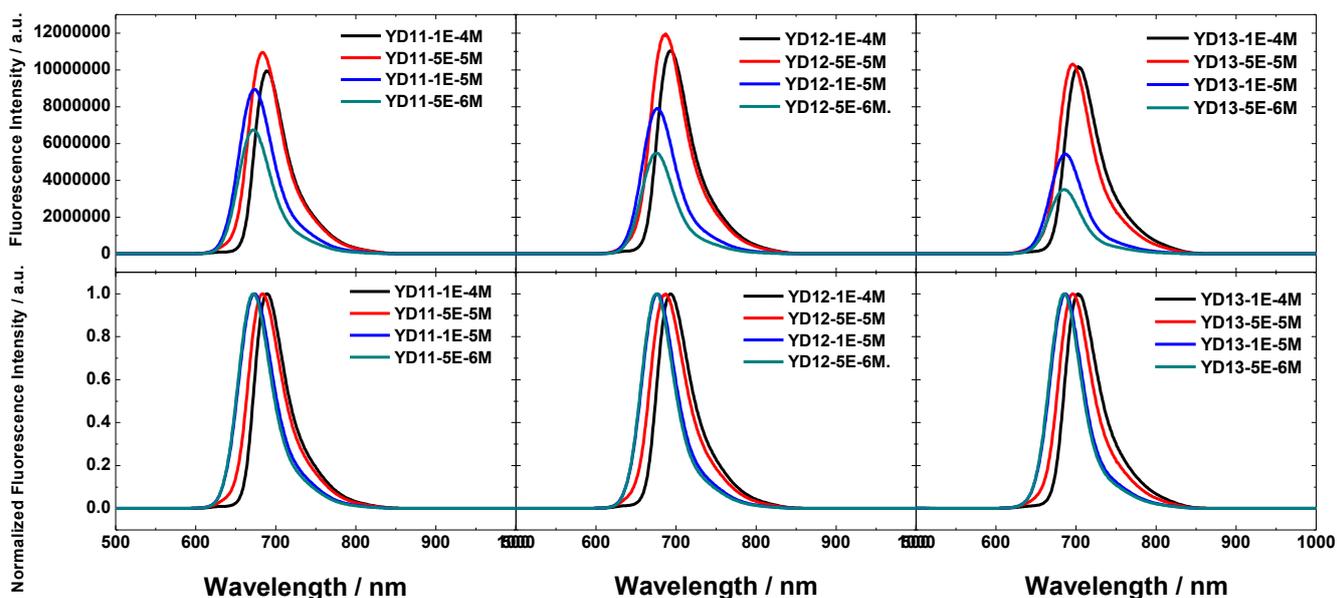


圖 3.29 不同濃度下，YD11-YD13 溶液之螢光光譜(non-normalized and normalized)。螢光激發波長為 430 nm。

III. 不同濃度之 YD11-YD13 染料吸附在 TiO_2 薄膜上的穩態螢光光譜

為了探討 YD11-YD13 紫質染料吸附在 TiO_2 薄膜上的聚集效應，我們以乙醇為溶劑，分別配製了 4 個不同濃度： $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 及 $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 的 YD11-YD13 染料溶液，同樣以超音波振盪 YD11-YD13 染料溶液 5 分鐘，以確保染料分子完全溶解接著採用以定電壓-定電流混合陽極處理法(cv 60V 1hr+ cc 5.6 mAc m^{-2} 2hr)成長的 $30 \mu\text{m}$ Hybrid-TNT，裁剪成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的 TNT 作用面積，將 Hybrid-TNT 浸泡在各種不同濃度的 YD11-YD13 紫質染料中，放入烘箱中以 40°C 溫度浸泡染料 45 分鐘，再取出吸附不同濃度的 YD11-YD13 染料的 Hybrid-TNT 試片，以助劑沖洗 Hybrid-TNT 上殘留的紫質染料並烘乾試片，即可進行不同濃度之 YD11-YD13 染料吸附在 TiO_2 薄膜上的穩態螢光光譜的量測，如圖 3.30 所示。由於染料吸附在 TiO_2 薄膜上，因電子注入過程會使螢光淬熄，降低染料的螢光強度，因此 TiO_2 薄膜上 YD11-YD13 染料的螢光光譜訊雜比較差，不易判斷放射特徵峰正確的位置。我們可以觀察到 YD11 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上時，

隨著 YD11 濃度增加至 1×10^{-4} M 時，螢光強度會因自消光效應而變弱，然而無論在任何濃度下，幾乎沒有發生放光波長紅移的現象，推測 YD11 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上時，較不易發生染料分子堆疊聚集的現象。而 YD12 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上時，隨著 YD12 染料濃度增加，螢光強度會因自消光效應而逐漸變弱，且其放光波長發生些微紅移，因此推測 YD12 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上時，相對於 YD11 而言，較容易發生染料堆疊聚集效應。而 YD13 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上時，由於在染料濃度為 5×10^{-6} M 時，染料濃度過低，無法使 YD13 有效地吸附於 Hybrid-TNT 薄膜之上，因此此濃度下的螢光強度最低，這也暗示著 YD13 的結構使其較難吸附於 Hybrid-TNT 薄膜之上；隨著 YD13 染料濃度增加，螢光強度會因自消光效應而逐漸變弱，且其放光波長會發生嚴重紅移，因此推測 YD13 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上時，非常容易發生染料堆疊聚集效應，YD13 染料分子之間容易發生能量轉移，會嚴重影響染料照光後，染料激發態電子注入 TiO_2 的效率。

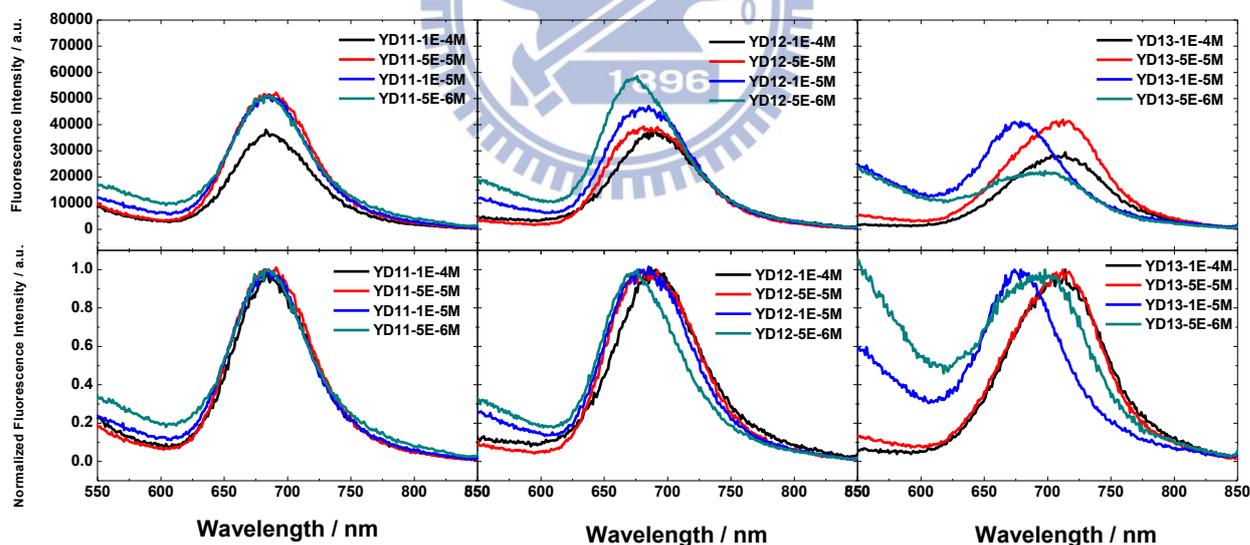


圖 3.30 不同濃度的 YD11-YD13 染料吸附在 Hybrid-TNT(1+2 hr；約 $30 \mu\text{m}$)上之螢光光譜 (non-normalized and normalized)。螢光激發波長為 430 nm 。

3.2.2 染料吸附速率及吸附量之測試

進行瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測時，必須控制樣品的染料吸附量在相近範圍，這是由於染料吸附量會影響光捕獲效率((*LHE*))、電子注入效率(ϕ_{inj})、電荷收集效率

(η_{cc})，進而嚴重影響 *IPCE* 值。且由式 A1-8： $V_{oc} = C_0 + \frac{kT}{q\alpha} \ln\left(\frac{IPCE}{k_{et}}\right) + \frac{kT}{q\alpha} \ln(I_0)$ ，

可得知 *IPCE* 值改變時，也會連帶影響開路電壓 V_{oc} 值。我們採用以定電壓-定電流混合陽極處理法(cv 60V 1hr+ cc 5.6mAcm⁻² 2hr)成長的 30 μ m Hybrid-TNT，定義作用面積 0.4 cm \times 0.4 cm，在室溫下將 Hybrid-TNT 浸泡在濃度為 2×10^{-4} M 的 YD11-YD13 紫質染料中，觀察不同浸泡時間下，YD11-YD13 染料吸附速率及吸附量的差異，如圖 3.31 所示。可以觀察到 YD11 的吸附速率很快，YD12 的吸附速率稍慢於 YD11，而 YD13 的吸附速率最慢，推測是由於 YD13 結構中共軛橋狀結構(bridge)為 Anthracene 連接在 -COOH 結合基團上，造成 YD13 染料分子結構太過巨大，不容易吸附進入 TNT 管內，故 YD13 的染料吸附速率及吸附量和 YD11 及 YD12 差距較大。

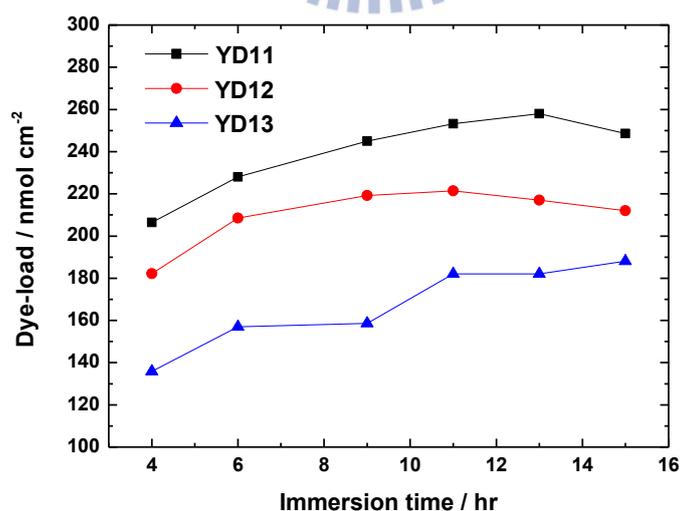


圖 3.31 YD11-YD13 在不同浸泡時間下，染料吸附速率及吸附量之比較。

光陽極為 Hybrid-TNT(1+2 hr；約 30 μ m)。

3.2.3 光電轉換效率與染料吸附量之比較

我們以定電壓-定電流混合陽極處理法(cv 60V 1hr+cc 5.6mAcm⁻² 2hr)成長的 30 μm Hybrid-TNT 定義元件作用面積為 0.16 cm²，取三個 30 μm Hybrid-TNT 光陽極，分別吸附 YD11 紫質染料 15 小時、YD12 紫質染料 16 小時、YD13 紫質染料 17 小時，再封裝成 NT-DSSC 元件以進行元件效能的量測，並檢測其紫質染料吸附量。在元件效能的量測部分，將吸附 YD11-YD13 紫質染料的 Hybrid-TNT 作為光陽極，而熱還原法(360°C)製作的鉑對電極作為陰極，再搭配 I⁻/I₃⁻ 電解液(#7)以及 30 μm 熱縮膜，封裝成 Porphyrin-based NT-DSSC 元件後，在 AM-1.5G 太陽光模擬器(P=100 mW cm⁻²)下進行元件效能的測試。其元件 I-V 特性曲線、IPCE 光譜及光電流特性參數如圖 3.32 與表 3.10 所示。而在染料吸附量檢測部分，分別以 1mL 的莫耳數 1:1000 的 TBA/EtOH 溶液溶液脫附三種光陽極上的 N719 染料，將其注入寬度為 2 mm 的石英槽，量測其 UV/VIS 吸收光譜得到吸收值，再利用式 3.1 的 Beer's law: $A = \epsilon b C$ ，其中 A 為吸收度； ϵ 為 YD11-YD13 的莫耳吸收係數； b 為石英管徑； C 為 YD11-YD13 染料溶液濃度。將脫附後的染料吸收值、染料吸收係數及石英管徑代入 Beer's law 公式，即可分別求出 YD11-YD13 紫質染料吸附在 Hybrid-TNT 上的染料吸附量(單位為 nmol cm⁻²)。

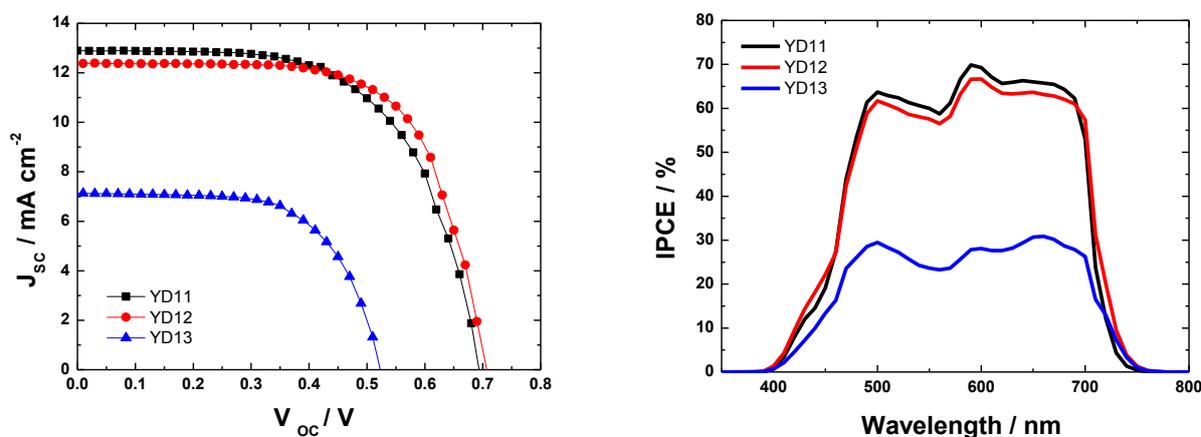


圖 3.32 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下的 I-V 特性曲線及 IPCE 光譜。

表 3.10 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下、元件作用面積 0.16 cm^2 之光電流特性參數及染料吸附量之比較。

Dye	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$\eta / \%$	Dye-load $/\text{nmol cm}^{-2}$	$IPCE$
Hybrid 1+2h-YD11	12.949	0.694	0.62	5.53	228.01	0.659
Hybrid 1+2h-YD12	12.432	0.706	0.66	5.78	221.41	0.633
Hybrid 1+2h-YD13	7.139	0.524	0.63	2.36	188.1	0.282

由表 3.10 可以得知，由於 YD11-YD13 紫質染料在相同管長 $30 \mu\text{m}$ 的 Hybrid-TNT 光陽極試片上，吸附速率為：YD11 > YD12 > YD13，因此我們分別吸附 YD11 紫質染料 15 小時、YD12 紫質染料 16 小時、YD13 紫質染料 17 小時，盡可能達到相近的染料吸附量，YD11-YD13 量測得到的染料吸附量分別為：228.01 nmol cm^{-2} 、221.41 nmol cm^{-2} 及 188.1 nmol cm^{-2} ，其中 YD11 與 YD12 染料吸附量很相近，而 YD13 可能因其結構太巨大，較難吸附在 Hybrid-TNT 光陽極試片上，因此染料吸附量略少於 YD11 及 YD12。

短路光電流(J_{SC})與染料吸附量有相同的趨勢，由於 YD11 與 YD12 染料在 Hybrid-TNT 光陽極試片上的吸附量很相近，可以捕捉較多光子能量，有效提高光子捕獲效率(LHE)，會提升光電流(J_{SC})；而 YD13 染料吸附量較少，因此其光子捕獲效率(LHE)會較低，會降低其光電流(J_{SC})。由表 3.10 可知， J_{SC} 的趨勢為：YD11 \geq YD12 > YD13， $IPCE$ 的趨勢與 J_{SC} 的趨勢相同。由圖 3.40 YD11-YD13 的 $IPCE$ 光譜可以觀察到 YD12 的吸收位置雖比 YD11 稍微紅移，但 $IPCE$ 仍略低於 YD11，而 YD13 的 $IPCE$ 值則遠低於 YD11 及 YD12，YD13 相對於 YD11 而言，光電流(J_{SC})大幅地降低了 81.38%。已知 $IPCE$ 可分解成三部分： $IPCE = LHE \times \phi_{inj} \times \eta_{CC}$ ，必須同時考慮三者對於光電流的貢獻。首先先探討 LHE 的貢獻，YD13 染料吸附量較少，但 YD13 的染料吸附量相對於 YD11 而言只降低了 21.22%，代表其光子捕獲效率(LHE)僅降低一些，因此可以推測還有其他原因造成 YD13 的 J_{SC} 大幅降低。在 3.2.1 章節中，已提及 YD13 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上聚集效應很嚴重，YD13 染料分子彼此堆疊聚集，會發生能量轉移的現象，導致 YD13

染料照光後激發態產生的電子，無法有效地注入 Hybrid-TNT 光陽極內，因而降低電子注入效率(ϕ_{inj})，這也是 YD13 染料光電流極低的原因之一。此外，以下會藉由瞬態光電流/光電壓衰減光譜的動力學量測分析，進一步推論 YD11-YD13 染料結構，對於 DSSC 元件電子傳遞及電荷重組過程造成的影響，並可藉由數據擬合，得到 YD11-YD13 染料在 Hybrid-TNT 薄膜上的電荷收集效率(η_{cc})，便可對三個染料的光電轉換效率(IPCE)差異作進一步的解釋。

而 V_{OC} 的趨勢為：YD12 \geq YD11 $>$ YD13，可以明顯觀察到 YD13 的 V_{OC} 明顯遠低於 YD11 及 YD12，如前所述，YD13 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上產生嚴重的聚集效應而發生染料分子間的能量轉移，導致 YD13 染料激發態電子無法快速注入 Hybrid-TNT 薄膜中，因此吸附 YD13 的 Hybrid-TNT 薄膜之 Fermi level 較低， V_{OC} 也會隨之降低。以下會藉由瞬態光電流/光電壓衰減光譜的動力學量測分析，也會探討 YD11-YD13 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上，對於元件電子傳遞及電荷重組過程造成的影響。

3.2.4 瞬態光電流/光電壓衰減技術量測分析

圖 2.13 為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件採用的瞬態光電流/光電壓衰減技術量測系統圖。由於此實驗採用 YD11-YD13 紫質作為光敏染料，因此 bias light 波長取用 635 nm 的連續性 diode laser 光源，使 TiO₂ 薄膜處於穩態背景值(I_{SC} or V_{OC})，而 probe light 波長則取用 532 nm 的連續性 diode laser 光源連接上 pulse generator(產生 1Hz 的 pulse)，並以 shutter 控制 probe light 的開關，藉此給予 DSSC 元件一道微擾，在穩態背景值之上，產生額外的 ΔI_{SC} or ΔV_{OC} 。表 3.11 為不同 bias light 強度下，在未加 probe light 進行微擾前，紀錄的 Porphyrin-based NT-DSSC 元件的光電特性參數： V_{OC} 、 I_{SC} 及 bias 強度。 I_{SC} 趨勢為：YD11 \geq YD12 $>$ YD13；而 V_{OC} 趨勢為：YD12 \geq YD11 $>$ YD13。

不同 bias light 強度下，計算得到的 photon flux($I(0)/10^{14}$ s⁻¹)為：(A) 22.04 (B) 20.44 (C) 15.97 (D) 12.78 (E) 9.26 (F) 8.30 (G) 6.71 (H) 5.11 (I) 4.15 (J) 3.19 (K) 2.55。

表 3.11 在未加 probe light 進行微擾前，Porphyrin-based NT-DSSC 元件(元件作用面積為 0.16 cm^2)於不同 bias light 強度下的光電特性參數： V_{OC} 、 I_{SC} 及 bias 強度。

Porphyrin dyes						
	YD11		YD12		YD13	
V_{OC}	0.698 V		0.706 V		0.524 V	
J_{SC}	12.717 mA cm^{-2}		12.432 mA cm^{-2}		7.139 mA cm^{-2}	
FF	0.62		0.66		0.63	
η	5.54%		5.78%		2.36%	
angle Power	V_{OC}/V	$I_{SC}/\mu\text{A}$	V_{OC}/V	$I_{SC}/\mu\text{A}$	V_{OC}/V	$I_{SC}/\mu\text{A}$
220 (A) 0.69mW	0.605	260	0.650	224	0.438	109
190 (B) 0.64 mW	0.602	243	0.648	209	0.435	102
155 (C) 0.50 mW	0.600	190	0.639	163	0.424	78
125 (D) 0.40 mW	0.580	157	0.631	136	0.415	64
100 (E) 0.29 mW	0.564	114	0.618	100	0.400	46
65 (F) 0.26 mW	0.560	104	0.614	90	0.396	41
30 (G) 0.21 mW	0.550	87	0.605	76	0.388	35
360 (H) 0.16 mW	0.535	64	0.591	57	0.375	26
325 (I) 0.13 mW	0.523	50	0.579	45	0.364	20
290 (J) 0.10 mW	0.514	42	0.569	37	0.356	17
255 (K) 0.08 mW	0.500	31	0.554	28	0.343	13

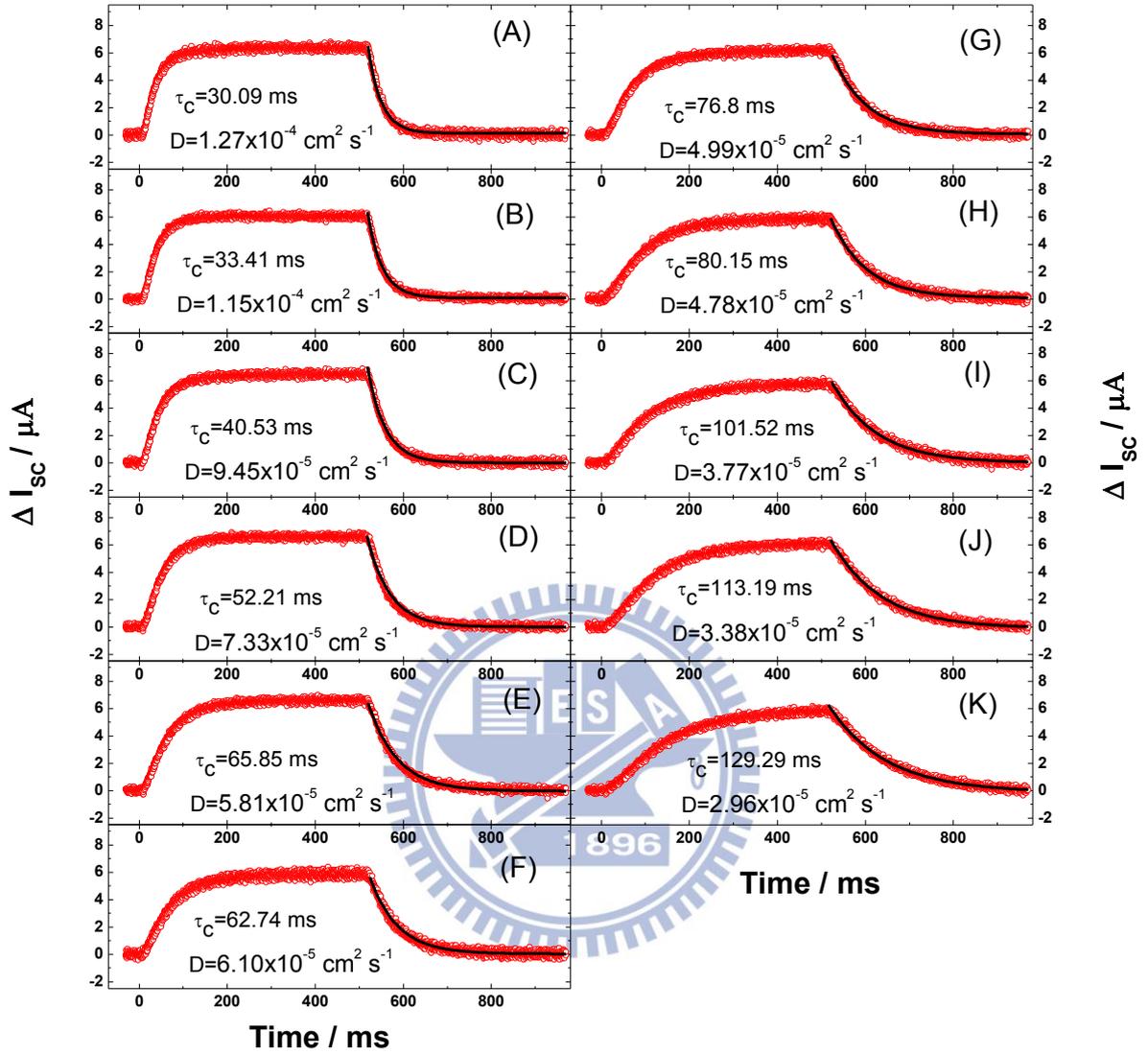


圖 3.33 YD11-based NT-DSSC 之瞬態光電流衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

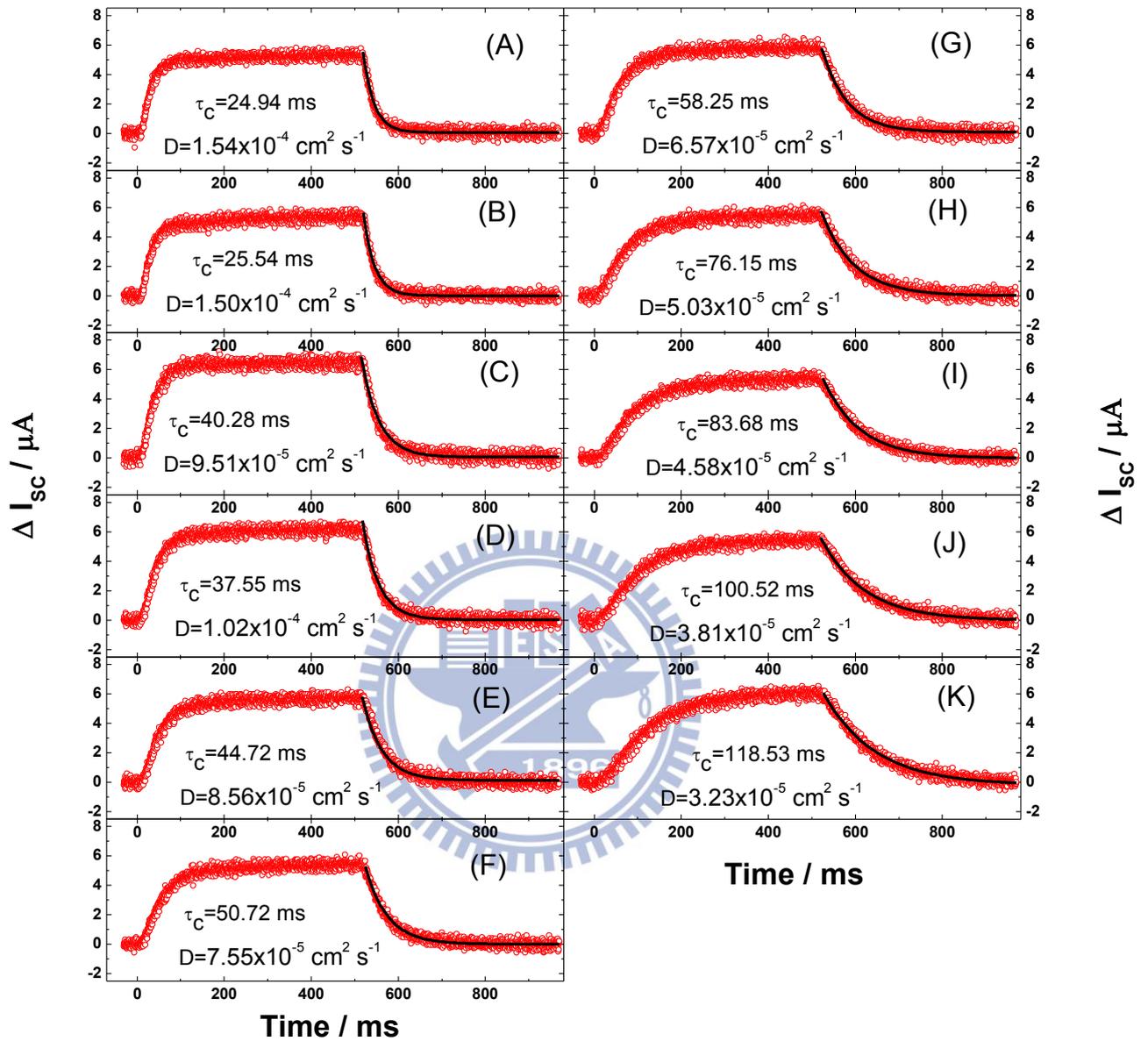


圖 3.34 YD12-based NT-DSSC 之瞬態光電流衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

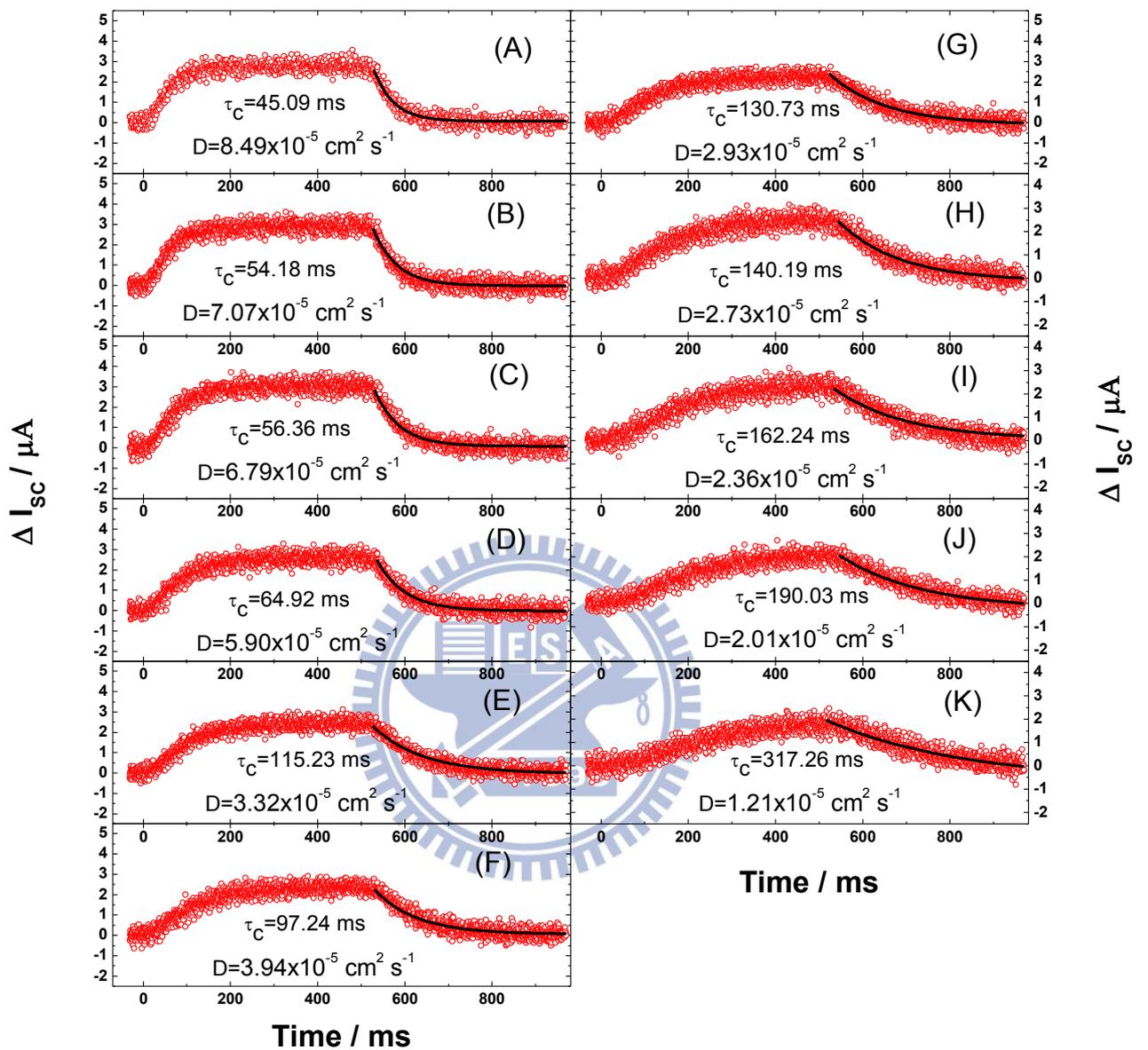


圖 3.35 YD13-based NT-DSSC 之瞬態光電流衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

表 3.12 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，擬合瞬態光電流衰減圖譜所得到的電子擴散係數(D_n)。

$I(0) / 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$D_n / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$		
	YD11	YD12	YD13
(A) 22.04	1.27×10^{-4}	1.54×10^{-4}	8.49×10^{-5}
(B) 20.44	1.15×10^{-4}	1.50×10^{-4}	7.07×10^{-5}
(C) 15.97	9.45×10^{-5}	9.51×10^{-5}	6.79×10^{-5}
(D) 12.78	7.33×10^{-5}	1.02×10^{-4}	5.90×10^{-5}
(E) 9.26	5.81×10^{-5}	8.56×10^{-5}	3.32×10^{-5}
(F) 8.30	6.10×10^{-5}	7.55×10^{-5}	3.94×10^{-5}
(G) 6.71	4.99×10^{-5}	6.57×10^{-5}	2.93×10^{-5}
(H) 5.11	4.78×10^{-5}	5.03×10^{-5}	2.73×10^{-5}
(I) 4.15	3.77×10^{-5}	4.58×10^{-5}	2.36×10^{-5}
(J) 3.19	3.38×10^{-5}	3.81×10^{-5}	2.01×10^{-5}
(K) 2.55	2.96×10^{-5}	3.23×10^{-5}	1.21×10^{-5}

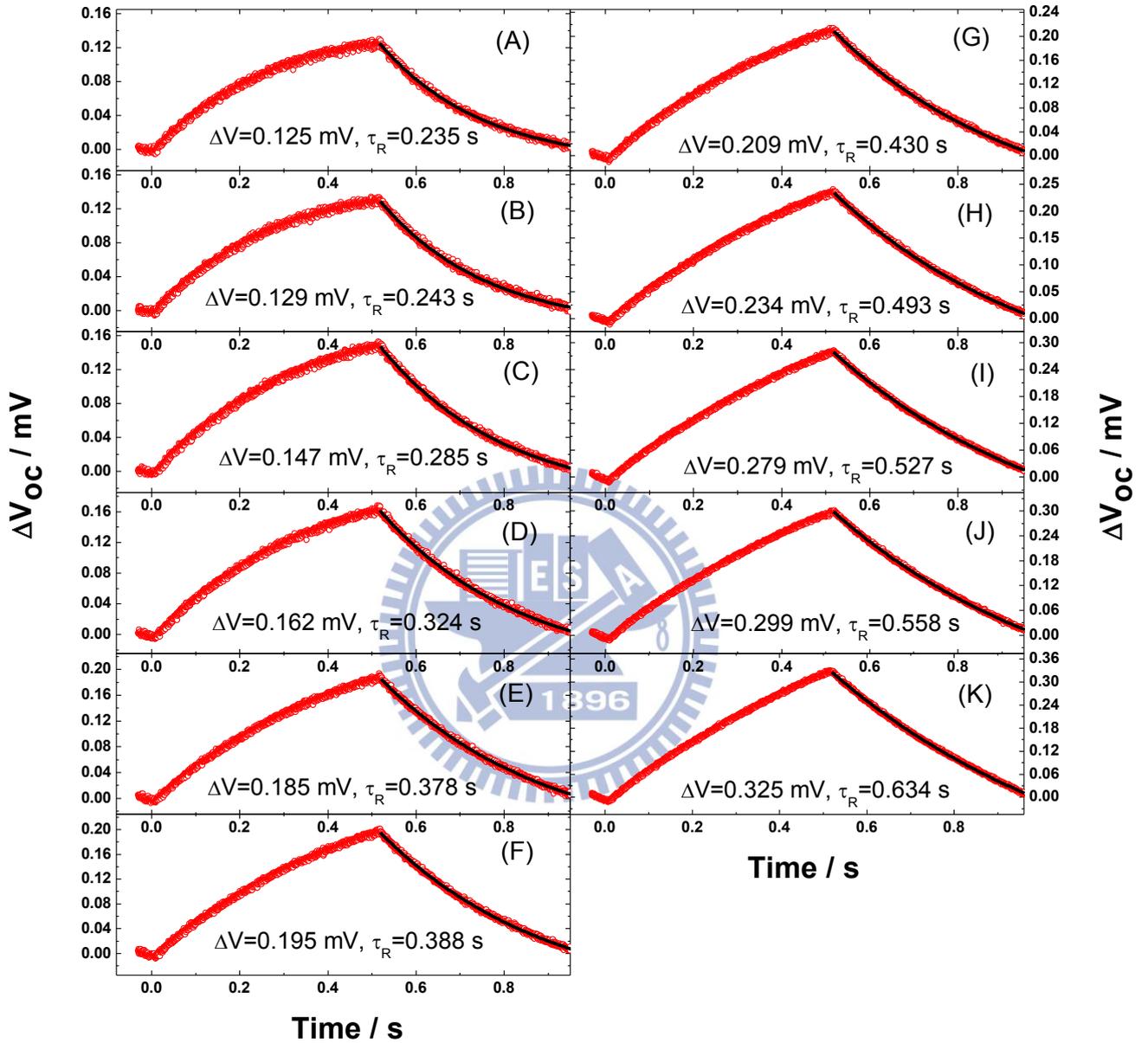


圖 3.36 YD11-based NT-DSSC 之瞬態光電壓衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

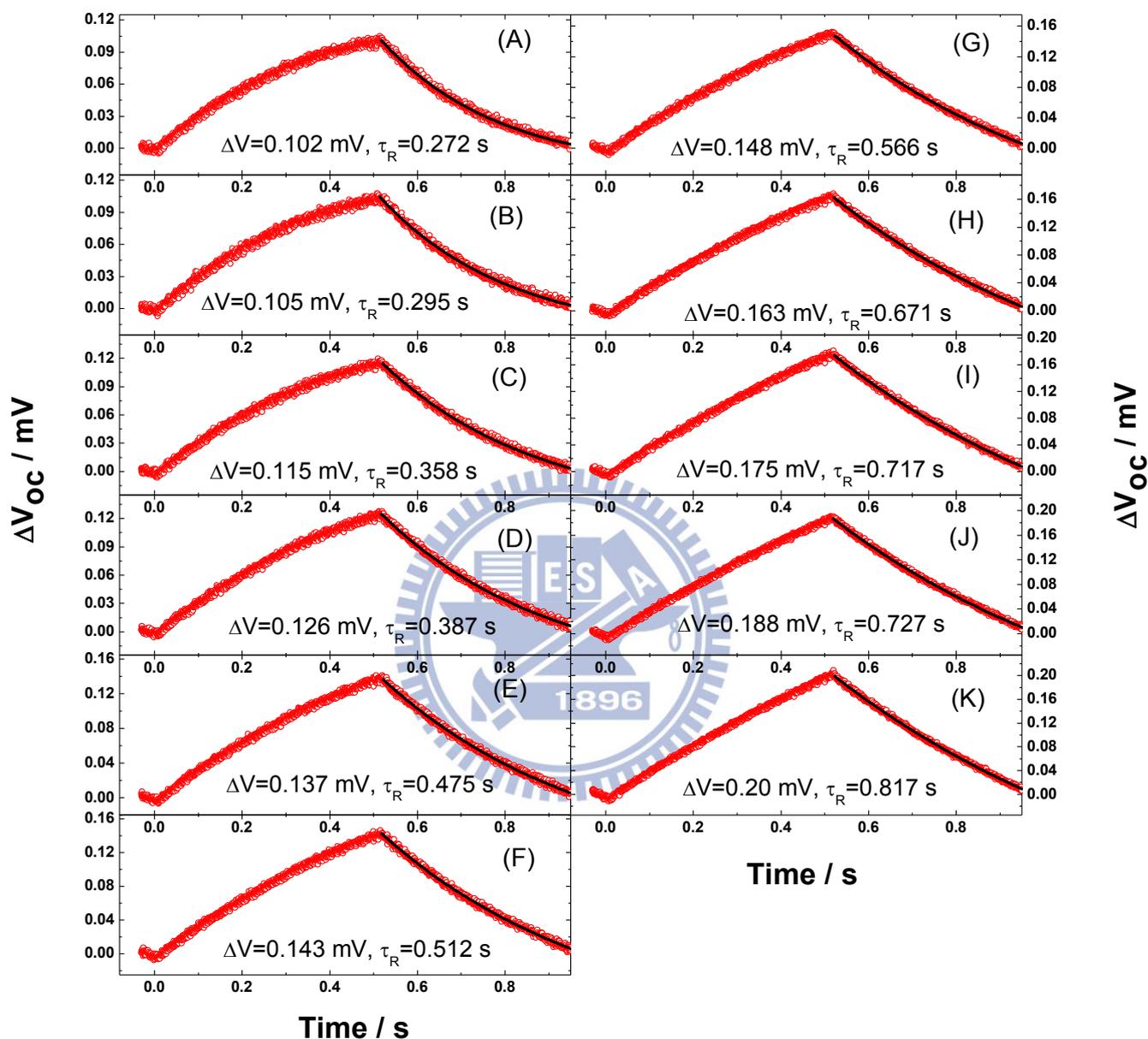


圖 3.37 YD12-based NT-DSSC 之瞬態光電壓衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

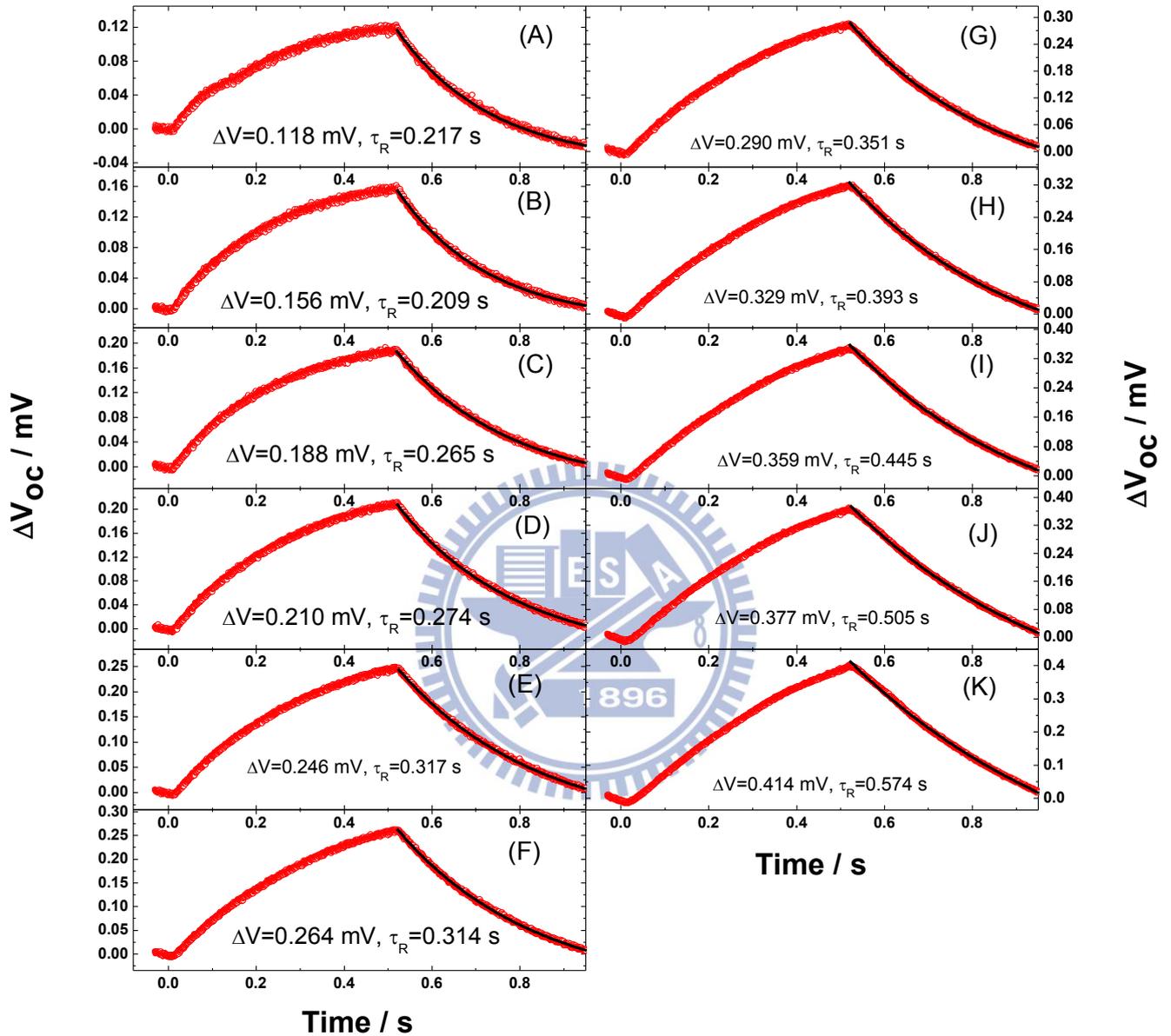


圖 3.38 YD13-based NT-DSSC 之瞬態光電壓衰減圖譜。

紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合所得到的數據。

Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

表 3.13 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，擬合瞬態光電壓衰減圖譜所得到的電子生命期(τ_R)。

$I(0) / 10^{14} \text{ s}^{-1}$	τ_R / s		
	YD11	YD12	YD13
(A) 22.04	0.235	0.272	0.217
(B) 20.44	0.243	0.295	0.209
(C) 15.97	0.285	0.358	0.265
(D) 12.78	0.324	0.387	0.274
(E) 9.26	0.378	0.475	0.317
(F) 8.30	0.388	0.512	0.314
(G) 6.71	0.430	0.566	0.351
(H) 5.11	0.493	0.671	0.393
(I) 4.15	0.527	0.717	0.445
(J) 3.19	0.558	0.727	0.505
(K) 2.55	0.634	0.817	0.574

以上藉由擬合瞬態光電流衰減圖譜數據所得到的電子擴散係數(D_n)範圍在 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 之間；而擬合瞬態光電壓衰減圖譜數據所得到的電子生命期(τ_R)範圍則在 $10^{-1} \sim 1 \text{ sec}$ 之間，和文獻中 TNT/ Porphyrin/iodine electrolyte 元件的擬合數值相當吻合。

Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，在未加 probe light 進行微擾前，元件產生的穩態短路電流值為 I_{SC} ，而元件產生的穩態開路電壓值為 V_{OC} 。圖 3.39 為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， $\log(I_{SC})$ vs V_{OC} 之曲線圖。

可以觀察到無論在任何光強度下，YD13 的 J_{SC} 及 V_{OC} 都遠小於 YD11 及 YD12，而

YD11 及 YD12 的 J_{SC} 值很相近，但 YD12 的 V_{OC} 略高於 YD11。在固定 I_{SC} 下，可以觀察到 YD12 比 YD11 的 V_{OC} 高了約 58 mV，而 YD12 比 YD13 的 V_{OC} 高了約 180 mV。紫質染料在相同的光強度下， V_{OC} 的趨勢為：YD12 > YD11 > YD13。如前所述，式 3.42： $J_{SC} = J_{inj} = |J_r| = k_{et} c_{ox} n^\gamma$ 顯示，在固定光強度下， V_{OC} 的提升可能來自於兩效應：(1) band edge shift (2) 降低電荷重組速率。

在相同 I_{SC} 下，YD13 的 V_{OC} 遠低於 YD11 及 YD12，有兩個可能原因：

- (1) 由於 YD11 及 YD12 染料較不易產生聚集，故電子注入效率較高，能快速填滿 TiO_2 內的 trap states，使 Fermi level 往負電位移動，提升 V_{OC} ；而 YD13 染料分子間容易產生聚集而發生能量轉移，會降低其電子注入效率，因為注入 TiO_2 內電子太少造成無法快速填滿 TiO_2 內的 trap states，因此 Fermi level 位置較低，造成 V_{OC} 降低。
- (2) YD13 的電荷重組速率較快，導致 TiO_2 內電子密度變少，Fermi level 隨之降低，也會造成 V_{OC} 降低。

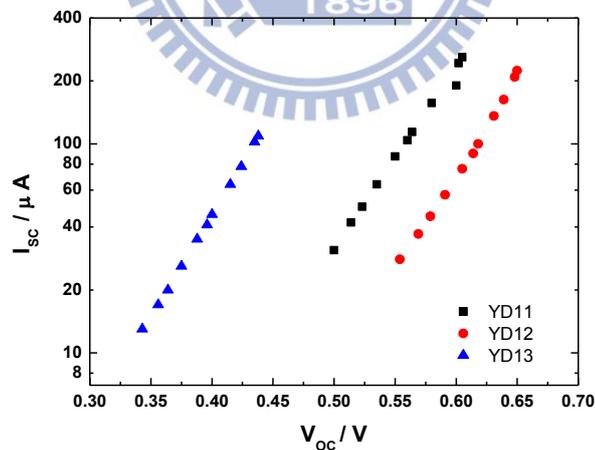


圖 3.39 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， $\log(I_{SC})$ vs V_{OC} 之曲線圖。

Bias light : 635 nm。

圖 3.40 為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，在未加 probe light 進行微擾前，電荷流通量 vs 光子流通量之曲線圖。其中 photon flux 為入射光子流通量

($I(0)$), charge flux 為照光後染料激發態注入 TiO_2 中的電子被 TCO 電極收集到的電荷流通量。Photon flux 的公式如式 3.3 所示： $Photon\ flux = \frac{P}{\Delta E} = \frac{\lambda P}{hc}$ ，由於 photon flux 定義為入射光子的數目， P 為光子總功率， ΔE 為一個光子的能量，因此 $\frac{P}{\Delta E}$ 即為 photon flux。其中 P 為不同 bias light 強度下的光子總功率(因染料為 Porphyrin，bias light 採用 635nm)，而 $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ 為一定值， h 為普朗克常數(6.626×10^{-34} J·s)， c 為真空下的光速(3×10^8 m/s)， λ 為光子波長(因染料為 Porphyrin，bias light 採用 635nm)。因此由 $\frac{P}{\Delta E}$ 公式，我們可以得到不同 bias light 強度下的 photon flux 值。

而 charge flux 的公式如式 3.4 所示： $charge\ flux = \frac{I_{SC}(C/s)}{1.6 \times 10^{-19}(C)}$ ，由於 charge flux 為照光後染料激發態注入 TiO_2 中的電子被 TCO 電極收集到的電子數目；而 I_{SC} 為在未加 probe light 進行微擾前，元件於不同 bias light 強度下產生的穩態短路電流值， I_{SC} 又等於每秒能產生的總電子電量，而一個電子電量等於 1.6×10^{-19} C，因此由 $\frac{I_{SC}}{1.6 \times 10^{-19}(C)}$ 公式即可得到不同 bias light 強度下的 charge flux 值。

從圖 3.40 顯示隨著 bias light 強度變高，即入射光子的流通量($I(0)$)變大， TiO_2 中的電子傳遞至 TCO 電極被收集而產生的電子數目也會隨之增加，因此電荷流通量 vs 光子流通量曲線之斜率值就約等於 $IPCE$ 值。藉由線性擬合圖 3.40 的數據，可以得知 YD11 的斜率為 0.730，YD12 的斜率為 0.622，而 YD13 的斜率為 0.307，其中 YD11 較高於 $IPCE$ 值，但趨勢仍是 $YD11 \geq YD12 > YD13$ 。推測是由於在相同光強度下，YD11 及 YD12 注入 Hybrid-TNT 的電子，傳遞至 TCO 玻璃被收集的電子數目較多，可以得到較高 I_{SC} 值。然而，由於光電流(I_{SC})的增加是來自於 $IPCE$ 提升，而 $IPCE$ 可分解成：

$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{mj} \times \eta_{CC}$ ，因此在相同光強度下，必須分別考慮 $LHE(\lambda)$ 、 ϕ_{mj} 及 η_{CC} 三者對光電流(I_{SC})的貢獻。由於 YD11 及 YD12 染料吸附量差異不大，故光捕獲效率 ($LHE(\lambda)$)相近，但 YD13 染料吸附量較小，其 LHE 會稍低；且 YD13 因為容易產生聚

集，電子注入效率較低，也會導致其光電流較低於 YD11 及 YD12。而以下瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測分析會著重在探討三種紫質染料結構，對於 Porphyrin-based NT-DSSC 元件電荷收集效率(η_{CC})對元件效能造成的影響。

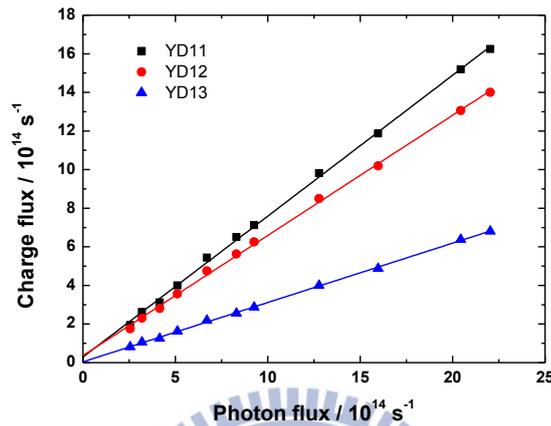


圖 3.40 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，電荷流通量 vs 光子流通量之曲線圖。Bias light : 635 nm。

圖 3.41 即為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，在未加 probe light 微擾前，元件產生的穩態開路電壓對光子流通量(V_{OC} vs $\log I(0)$)之曲線圖。在固定光強度下，同樣可以觀察到 V_{OC} 的趨勢為：YD12 > YD11 > YD13；YD12 比 YD11 的 V_{OC} 高了約 53 mV，而 YD12 比 YD13 的 V_{OC} 高了約 215 mV。

此外，文獻提出由 V_{OC} v.s $\log(I_0)$ 的曲線圖的斜率可推測 DSSC 元件的理想度。⁷⁰ 可以觀察到 YD11-YD13 染料的斜率差異不大，意即三支染料的電荷重組速率都不會隨著光強度提升而出現顯著差異。

以下會藉由擬合瞬態光電流/光電壓衰減圖譜的數據，得到不同光強度下的電子擴散係數(D_n)及電子生命期(τ_R)等動力學參數，來探討 YD11-YD13 染料結構對於電子傳遞及電荷重組過程的影響。並藉此判斷 YD13 之 V_{OC} 的降低是來自於 band edge shift 或是電荷重組速率(k_{et})增加。

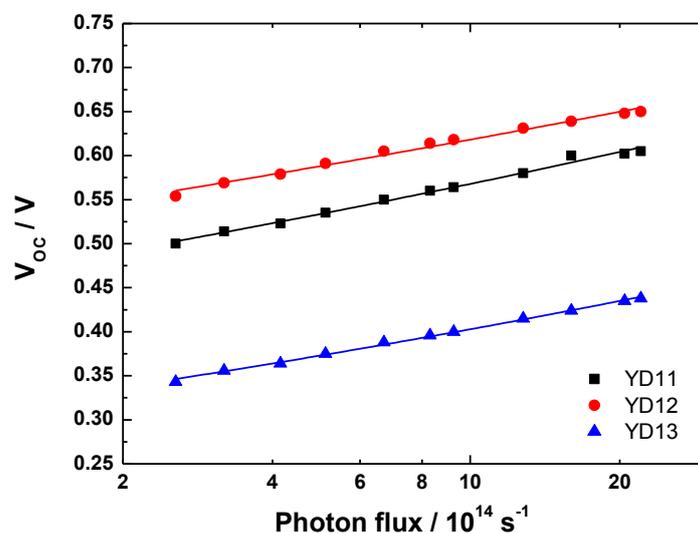


圖 3.41 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， V_{OC} vs $\log I(0)$ 之曲線圖。Bias light：635 nm。

圖 3.42 為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， D_n vs $I(0)$ 之曲線圖。由式 A2-24 的 power-law 關係式： $D_n \propto \tau_c^{-1} \propto J_{SC}^{1-\alpha} \propto N^{(1-\alpha)/\alpha}$ ，可知 D_n 和 $I(0)$ 為 power-law 關係。藉由式 2.2： $\Delta I_{SC}(t) = A \exp(-t/\tau_c)$ 去擬合不同 bias light 強度下，probe 給予微擾後的瞬態光電流衰減圖譜，可以得到電子收集時間(τ_c)。再藉由式 2.3： $k_{ed} = \frac{1}{\tau_c} = \frac{2.35D}{L^2}$ ，計算出不同強度下的電子擴散係數(D_n)。在最大光強度時，擬合出來 YD11/NT-DSSC 元件的 D_n 為 $1.27 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，YD12/NT-DSSC 元件的 D_n 為 $1.54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，YD13/NT-DSSC 元件的 D_n 則為 $8.49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。可以觀察到 YD12/NT-DSSC 的電子傳遞速率(k_{ed})稍快於 YD11/NT-DSSC，推測是因為 YD12 的共軛系統較長，其吸收光譜較紅移，理論上 YD12 的光捕獲效率(LHE)會略高於 YD11，但是由於 YD11 吸附在 Hybrid-TNT 薄膜上的染料吸附速率比 YD12 快，故 YD11 及 YD12 的 LHE 很相近；另一方面，YD12 為 Naphthalene 連接在 -COOH 結合基團上，而 YD11 是以 Benzene 連接

在-COOH 結合基團上，Naphthalene 拉電子能力勝於 Benzene，因此 YD12 的電荷分離效果優於 YD11，故整體而言，YD12/NT-DSSC 中的電子擴散速率僅稍快於 YD11/NT-DSSC。

而先前已提及，YD13/NT-DSSC 的光電轉換效率很低，推測有兩個原因：(1)由於 YD13 結構中共軛橋狀結構(bridge)為 Anthracene 連接在-COOH 結合基團上，造成 YD13 染料分子結構太過巨大，不容易吸附進入 TNT 管內，故 YD13 的染料吸附速率及吸附量和 YD11 及 YD12 差距較大，造成光捕獲效率(LHE)略低，但從染料吸附量檢測，可知 LHE 的影響不大。(2) YD13 染料分子容易產生聚集而造成染料分子間的能量轉移，YD13 染料照光後激發態的電子無法有效注入 Hybrid-TNT 薄膜內，因而降低其電子注入效率(ϕ_{inj})。

由圖 3.42 可觀察到在低光強度時，YD13/NT-DSSC 的電子擴散係數(D_n)較低；但在高光強度下，其電子擴散係數(D_n)會變高，與 YD11/NT-DSSC 及 YD12/NT-DSSC 相近。推測是由於高光強度時，由 YD13 染料注入 Hybrid-TNT 薄膜內的電子數目會增加，可以有效地提升電子傳遞的速率，並克服 YD13 染料分子因聚集導致電子注入效率低落的缺點。

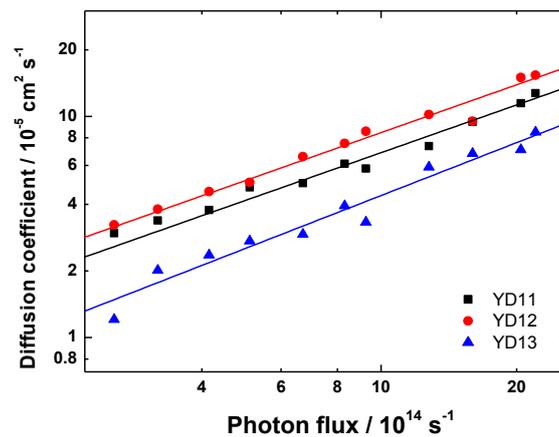


圖 3.42 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， D_n vs $I(0)$ 之曲線圖。

Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

圖 3.43 為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_R v.s V_{OC} (b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖。藉由式 2.4： $\Delta V_{OC}(t) = A \exp(-t/\tau_R)$ 去擬合不同 bias light 強度下，probe light 給予微擾後的瞬態光電壓圖譜，可以得到電子生命期(τ_R)。最低光強度時，YD11/NT-DSSC 的 τ_R 為 0.63 s，YD12/NT-DSSC 的 τ_R 為 0.82 s，YD13/NT-DSSC 的 τ_R 則為 0.57 s，隨著光強度變高，三種 TNT 的 τ_R 都會變低。但基本上 τ_R 的趨勢為：YD12 > YD11 > YD13。而又藉由式 2.5： $k_{et} = \frac{1}{\tau_R}$ 去計算出不同 bias light 強度下，三種 TNT 的電荷重組速率(k_{et})， k_{et} 的趨勢為：YD13 > YD11 > YD12。代表 YD13/NT-DSSC 元件最容易發生電荷重組，這也會降低 YD13 的 V_{OC} 。文獻中已提出由 k_{et} v.s V_{OC} 的曲線斜率可以探討電荷重組機制，若斜率相近，表示各元件電荷重組機制相同。由圖 3.43 (b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖，可以觀察到 YD11-YD13 的斜率都相近，表示這三支染料在 NT-DSSC 元件中的電荷重組機制並無太大差異。

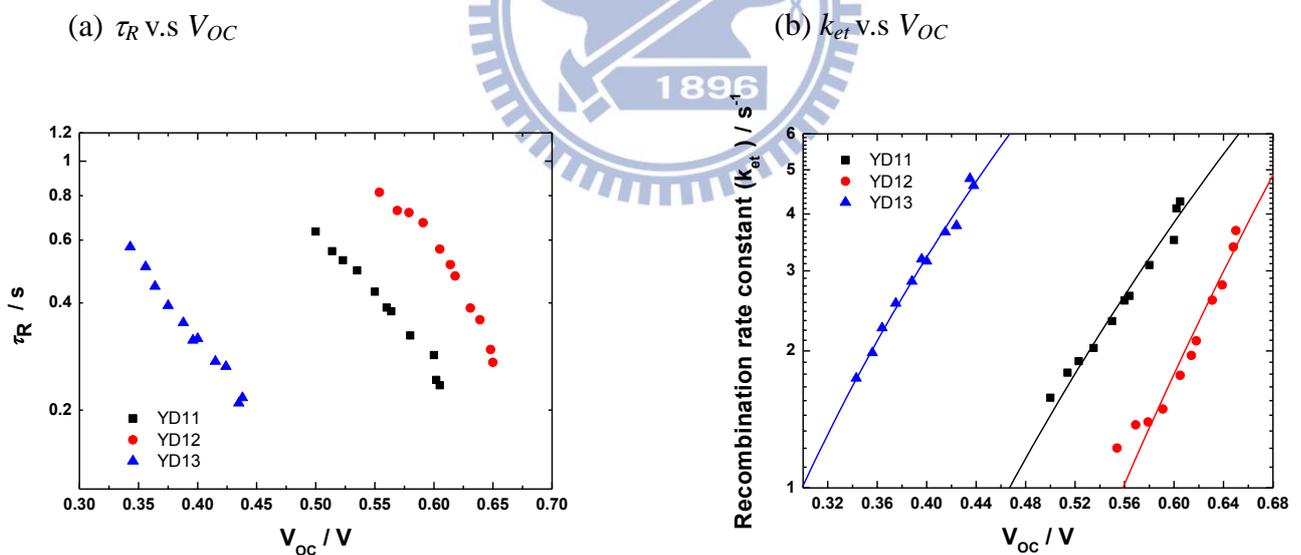


圖 3.43 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_R v.s V_{OC} (b) k_{et} v.s V_{OC} 之曲線圖。Bias light：635 nm；probe light：532 nm(continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

圖 3.44 為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_c v.s J_{SC} (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖。藉由式 3.5： τ_c or $\tau_R = A(J_{SC})^n$ 去擬合圖 3.44(a) τ_c v.s J_{SC} 之曲線，可以得到 n 值，再進一步推導出 α 及 m_c 值，表 3.14 即為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件的 α 及 m_c 值。YD11/NT-DSSC 的 α 值為 0.385 ± 0.031 ， m_c 值約為 66.75 mV；YD12/NT-DSSC 的 α 值為 0.279 ± 0.027 ， m_c 值約為 92.17 mV；YD13/NT-DSSC 的 α 值為 0.097 ± 0.092 ， m_c 值約為 265.49 mV。 α 的趨勢為：YD11 > YD12 > YD13；而 m_c 的趨勢為：YD13 > YD12 > YD11。

而染料吸附在 TiO_2 薄膜上，也會影響 TiO_2 內部 trap states 的分佈情形，進而影響導帶 band edge 的高低及形狀曲率。由 α 及 m_c 的趨勢，可以得知 YD11/NT-DSSC 元件的 TiO_2 薄膜內部 trap states 最少且分佈較狹窄，因此推測 YD11/NT-DSSC 元件的電子傳遞速率最快(D_n 、 k_{ed} 較大)；YD12/NT-DSSC 元件的 α 略低於 YD11/NT-DSSC 元件，表示 YD12/NT-DSSC 元件的 TiO_2 薄膜內部 trap states 略多於 YD11/NT-DSSC 元件，且 YD12/NT-DSSC 元件的 TiO_2 薄膜內部 trap states 分佈比 YD11/NT-DSSC 稍微寬廣一些，因此 YD12/NT-DSSC 元件的電子傳遞速率應該略低於 YD11/NT-DSSC 元件，但藉由擬合瞬態光電流光譜得到電子擴散係數(D_n)，YD11/NT-DSSC 元件及 YD12/NT-DSSC 元件的 D_n 相當接近，因此推測 YD11 及 YD12 影響 TiO_2 內部 trap states 多寡及分佈情形差異不大；而 YD13/NT-DSSC 元件的 TiO_2 薄膜內部 trap states 最多且分佈最寬廣，因此 YD13/NT-DSSC 元件的電子傳遞速率最慢(D_n 、 k_{ed} 最小)，藉由瞬態光電流光譜擬合分析得到電子擴散係數(D_n)，證實 YD13/NT-DSSC 元件的 D_n 最小。

由式 A2-24： $D_n \propto N^{(1-\alpha)/\alpha}$ ，由於 YD13/NT-DSSC 元件的 α 最小，推測 YD13/NT-DSSC 元件的電子擴散係數(D_n)會強烈取決於其光注入電荷(N)的多寡，若照光後 YD13 染料激發態注入 TiO_2 內電荷(N)變多，則 YD13/NT-DSSC 元件的電子擴散係數(D_n)會變高；但由式 3.40： $Photoinjected\ charge(N) \propto J_{SC}^\alpha$ ，可以推測隨著光強度提升，YD13/NT-DSSC 元件的光注入電荷(N)較無顯著變化。

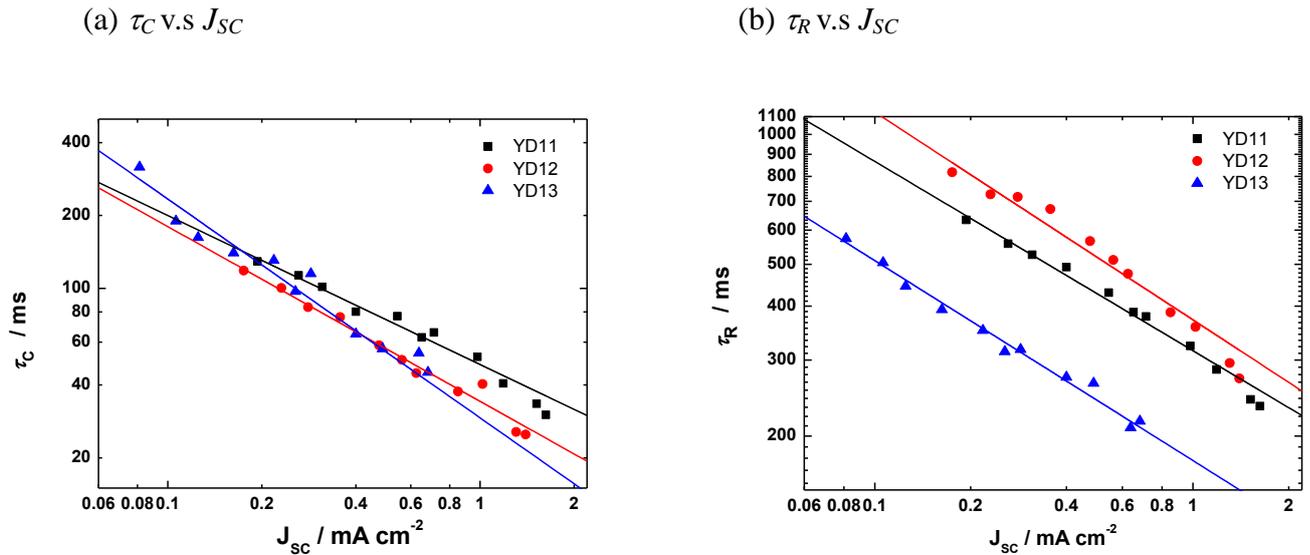


圖 3.44 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下，(a) τ_C v.s J_{SC} (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖。Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

表 3.14 Porphyrin-based NT-DSSC 元件，其 τ_C v.s J_{SC} 曲線可藉由 power-law 公式：

$\tau_C = A(J_{SC})^n$ 進行擬合，再進一步推導出 α 及 m_C 值。

Dye	n	α	m_C
YD11	-0.615 ± 0.031	0.385 ± 0.031	~ 66.75 mV
YD12	-0.721 ± 0.027	0.279 ± 0.027	~ 92.17 mV
YD13	-0.903 ± 0.092	0.097 ± 0.092	~ 265.49 mV

由圖 3.44 (a) τ_C v.s J_{SC} 之曲線圖，可以觀察到在低光強度下，電子收集時間(τ_C)的趨勢為：YD13 > YD11 \geq YD12，YD13 的電子傳遞速率最慢；但在高光強度下，電子收集時間(τ_C)的趨勢會變為：YD11 > YD12 > YD13，由於高光強度下 YD13 染料注入 Hybrid-TNT 薄膜的電子數目會遽增，能快速填滿 TiO₂ 內部的 trap states，因此有效提升了

YD13/NT-DSSC 元件的電子傳遞速率，再度驗證 YD13/NT-DSSC 元件光電流會受限於 YD13 染料分子容易聚集，因而降低其電子注入效率。而由圖 3.44 (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖，可以觀察到電子生命期(τ_R)的趨勢為：YD12 > YD11 > YD13，這意味著 YD13/NT-DSSC 元件的電荷重組速率(k_{et})最快，而由圖 3.41 (a) V_{OC} v.s $\log(I(0))$ 之曲線圖，由於固定光強度下，電子填滿 trap state 的速率是固定的，因此填滿的 trap states 密度也會固定，可以觀察到 V_{OC} 的趨勢為：YD12 > YD11 > YD13；YD12 比 YD11 的 V_{OC} 高了約 53 mV，而 YD12 比 YD13 的 V_{OC} 高了約 215 mV。如前所述，推測第一個原因是由於 YD13 紫質染料吸附在 Hybrid-TNT 上時，由於 YD13 染料分子間容易產生聚集而發生能量轉移，降低電子注入效率，會導致 TiO₂ Fermi level 較低，因而降低 V_{OC} 。第二個原因則是由於 YD13 的電荷重組速率最快，TiO₂ 內電子密度減少，而降低 V_{OC} 。

由式 3.5： τ_C 、 τ_R 與 J_{SC} 的 power-law 關係式： τ_C or $\tau_R = A(J_{SC})^n$ ，去擬合圖 3.44 (a) τ_C v.s J_{SC} 及 (b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖，亦可得到三種 Porphyrin-based NT-DSSC 各別的 τ_C v.s J_{SC} 及 τ_R v.s J_{SC} 的公式，而由式 2.6： $\eta_{CC} = \frac{k_{ed}}{k_{ed} + k_{et}} = \frac{\tau_R}{\tau_C + \tau_R}$ ，將三種 TNT 各別的 τ_C 及 τ_R 的公式套入式 2.6，即可分別求出三種三種 Porphyrin-based NT-DSSC 各別的電荷收集效率(η_{CC})與 J_{SC} 的關係式。

圖 3.45 為 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， η_{CC} v.s J_{SC} 之曲線圖。可以觀察到 YD11/NT-DSSC、YD12/NT-DSSC 及 YD13/NT-DSSC 都有隨著光強度提升，電荷收集效率增加的趨勢；無論在任何強度下，YD12/NT-DSSC 元件的電荷收集效率都最高，在低光強度時，電荷收集效率的趨勢為：YD12 > YD11 > YD13，但在高光強度下，電荷收集效率的趨勢轉變為：YD12 > YD13 > YD11，這是由於高光強度時，由 YD13 染料注入 Hybrid-TNT 薄膜內的電子數目會增加，能快速填滿 TiO₂ 內部的 trap states，因此有效提升了 YD13/NT-DSSC 元件的電子傳遞速率，並且克服 YD13 染料分子因聚集發生能量轉移而導致電子注入效率低落的缺點。

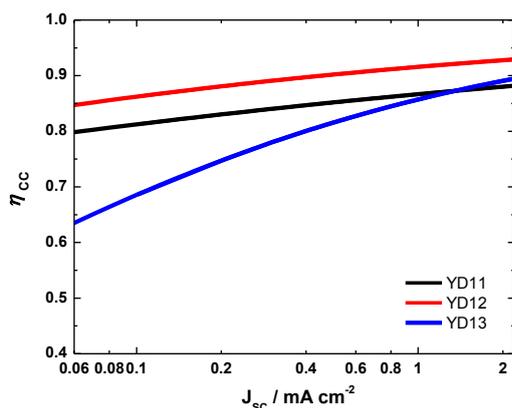


圖 3.45 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， η_{CC} v.s J_{SC} 之曲線圖。
Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

圖 3.46 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， C_{μ} v.s V_{OC} 之曲線圖。在固定化學電容 (C_{μ}) 下，即為固定 DOS 下，光注入 TiO_2 薄膜的電荷密度是固定的，填滿的 trap states 密度也是固定的，可直接觀察到 TiO_2 導帶 band edge 位置：YD12 > YD11 > YD13，YD12 的導帶 band edge 比 YD11 高了 25-30 mV，而 YD12 的導帶 band edge 比 YD13 高了 110 mV。然而，圖 3.17(a) V_{OC} v.s $\log I(0)$ 之曲線圖，在固定光強度下， V_{OC} 的趨勢為：YD12 > YD11 > YD13，YD12 比 YD11 的 V_{OC} 高了約 53 mV，而 YD12 比 YD13 的 V_{OC} 高了約 215 mV。且由圖 3.44(b) τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖可知，電荷重組速率：YD13 > YD11 > YD12，可推斷出 TiO_2 導帶 band edge 位置及電荷重組速率都會影響元件 V_{OC} 。YD13 染料分子容易聚集會降低電子注入效率，同時造成其元件 TiO_2 導帶 band edge 較低；且 YD13 容易發生電荷重組現象，使 TNT 內電子密度降低， TiO_2 費米能階因而往正電位移動，這也會大幅降低其元件 V_{OC} 。

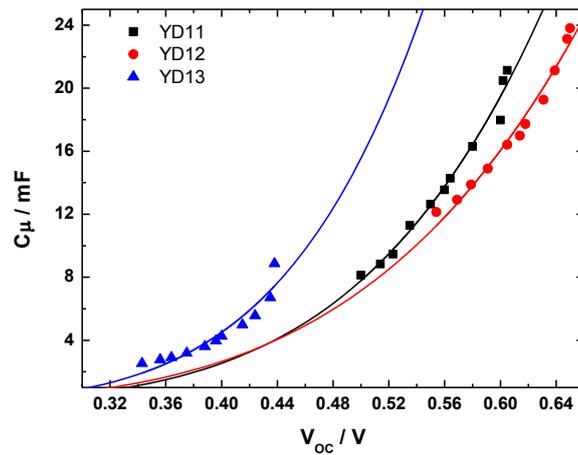


圖 3.46 Porphyrin-based NT-DSSC 元件於不同 bias light 強度下， C_{μ} v.s V_{OC} 之曲線圖。

Bias light : 635 nm ; probe light : 532 nm (continuum laser 加 pulse generator 及 shutter 產生微擾)。

最後，我們以染料吸附量分別計算出 YD11-YD13 的光捕獲效率 (LHE)，由於為背照式 DSSC 元件，bias light (635 nm) 必須由陰極那端照光，光會穿過陰極及電解液，因此 LHE 必須乘以陰極穿透度 (在 635 nm，陰極穿透度為 0.77)，才是準確的 LHE 值 (如表 3.15 及表 3.16 中 LHE 括號所示)；藉由瞬態光電流/光電壓衰減圖譜的擬合分析得到 YD11-YD13 的電荷收集效率 (η_{CC})，由於高低光強度下，電荷收集效率趨勢會改變，故必須分別討論。已知各別的 LHE 、 η_{CC} 值，由 $IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{CC}$ ，便可估算出高低光強度下，YD11-YD13 之 ϕ_{inj} 值。

由表 3.15 及表 3.16 可以觀察到在低光強度下，YD13 的電子注入效率 (ϕ_{inj}) 非常低，這是由於 YD13 染料分子容易產生聚集而發生能量轉移，這會大幅降低染料激發態注入 TiO_2 內的電子密度，導致 YD13 之 V_{OC} 降低；但在高光強度下，由於 YD13 激發態電子密度增加，會快速填滿 TiO_2 內 trap states，加速 YD13 的電子傳遞速率，且提升電荷收集效率，改善 YD13 因染料聚集造成 V_{OC} 低落的缺點。

表 3.15 高 bias light 強度下，YD11-YD13/NT-DSSC 元件之 $IPCE$ 、 LHE 、 η_{cc} 及 Φ_{inj} 。

<i>Dye</i>	<i>IPCE</i> (635 nm)	<i>LHE</i> (635 nm)	η_{cc} (<i>high</i> J_{SC})	Φ_{inj}
YD11	0.659	0.985 (0.758)	0.84	~1.0
YD12	0.633	0.982 (0.756)	0.92	0.910
YD13	0.282	0.951 (0.732)	0.88	0.438

表 3.16 低 bias light 強度下，YD11-YD13/NT-DSSC 元件之 $IPCE$ 、 LHE 、 η_{cc} 及 Φ_{inj} 。

<i>Dye</i>	<i>IPCE</i> (635 nm)	<i>LHE</i> (635 nm)	η_{cc} (<i>low</i> J_{SC})	Φ_{inj}
YD11	0.659	0.985 (0.758)	0.84	~1.0
YD12	0.633	0.982 (0.756)	0.90	0.930
YD13	0.282	0.951 (0.732)	0.76	0.507

第四章 結論

此部分實驗目的在於探討不同陽極處理方法製備的 TNT 光陽極微結構及紫質染料分子結構，對於 NT-DSSC 元件的電子傳遞及電荷重組動力學造成的影響。我們結合 I-V 效能、染料吸附量的檢測及瞬態光電流/光電壓衰減技術的量測分析，可歸納出以下結論。

I. 不同陽極處理法製備二氧化鈦奈米管的電子傳遞動力學研究

- (1) I-V 效能及染料吸附量之檢測： J_{SC} 趨勢為：Hybrid-TNT > cv-TNT > cc-TNT，推測是由於 cv-TNT 及 Hybrid-TNT 的管徑較大且管壁縫隙較鬆散，可容納較多 N719 染料，且其表面及內部缺陷較少，可加速電子傳遞速率；而 V_{OC} 趨勢為：cc-TNT > cv-TNT > Hybrid-TNT，推測是由於 cc-TNT 的頂部結構較緊密且管徑較小，電解液不容易和底部的阻障層接觸，可減慢電荷重組的速率。
- (2) 瞬態光電流/光電壓衰減技術之量測分析：藉由擬合瞬態光電流衰減圖譜，得知電子擴散係數(D_n)趨勢為：Hybrid-TNT \geq cv-TNT > cc-TNT；而擬合瞬態光電壓衰減圖譜，得知電子生命期(τ_R)趨勢為：cc-TNT > cv-TNT > Hybrid-TNT。cc-TNT 雖然具有電子傳遞速率較慢的缺點，但其電荷重組速率也較慢，因此整體效能只略低於 Hybrid-TNT 及 cv-TNT。此實驗結果符合 transport-limited recombination 機制。
- (3) 藉由分析 τ_C v.s J_{SC} 之曲線圖，可以推導出 Hybrid-TNT 的 α 值為 0.352 ± 0.011 ， m_C 值約為 72.92 mV；cv-TNT 的 α 值為 0.373 ± 0.013 ， m_C 值約為 68.92 mV；cc-TNT 的 α 值為 0.312 ± 0.013 ， m_C 值約為 82.36 mV。由此可知，cc-TNT 的 trap states 較多且 TiO₂ 導帶 band tail 較寬廣，因而造成 cc-TNT 的電子傳遞速率較慢，但由於其電荷重組速率會受限於電子傳遞速率，因此 cc-TNT 的電荷重組速率也較慢。
- (4) 在不同光強度下，電荷收集效率(η_{CC})有不同趨勢。低光強度下，趨勢為：Hybrid-TNT \geq cv-TNT > cc-TNT；而高光強度下，趨勢為：cv-TNT \geq Hybrid-TNT > cc-TNT。推測是由於在高光強度下，由於 cv-TNT 的 trap states 最少，光注入電荷增多可快速填

滿 trap states，因此 cv-TNT 的電子傳遞速率變快，且其電荷重組速率慢於 Hybrid-TNT，因此在高光強度下，cv-TNT 的電荷收集效率會高於 Hybrid-TNT。

- (5) 由 C_{μ} v.s V_{OC} 之曲線圖，觀察到 TiO_2 導帶 band edge 位置： $\text{cc-TNT} > \text{Hybrid-TNT} > \text{cv-TNT}$ ；而 τ_R v.s J_{SC} 之曲線圖， τ_R 的趨勢為： $\text{cc-TNT} > \text{cv-TNT} > \text{Hybrid-TNT}$ 。整體而言，由 V_{OC} v.s $\log I(0)$ 之曲線圖，觀察到 V_{OC} 的趨勢為： $\text{cc-TNT} > \text{cv-TNT} \geq \text{Hybrid-TNT}$ ，雖然 Hybrid-TNT 的導帶 band edge 高於 cv-TNT，但 Hybrid-TNT 的電荷重組速率較快，會導致其 Fermi level 較低， V_{OC} 隨之降低。因此，元件 V_{OC} 會取決於其 TiO_2 導帶 band edge 位置及電荷重組速率。

整體而言，Hybrid-TNT 的電子傳遞速率最快 (D_n 最大)，雖然電荷重組速率也最快 (τ_R 小)，但其電荷收集效率最高，整體效率與 cv-TNT 相近，表示 Hybrid-TNT 的內部缺陷較少，且 Hybrid-TNT 可有效縮短陽極處理成長時間，減少因 TiO_2 /電解液界面發生化學溶解反應而產生的多孔性 (porous) 結構，例如：TNT 倒塌、聚集、與蝕刻孔的情形。

II. YD 紫質染料在 NT-DSSC 上的電子傳遞動力學研究

- (1) I-V 效能及染料吸附量之檢測：染料吸附速率： $\text{YD11} \geq \text{YD12} > \text{YD13}$ ，因此 YD13 的 LHE 略低。 J_{SC} 的趨勢為： $\text{YD11} \geq \text{YD12} > \text{YD13}$ ，而 V_{OC} 的趨勢為： $\text{YD12} \geq \text{YD11} > \text{YD13}$ 。YD13 的 I_{SC} 及 V_{OC} 都遠低於 YD11 及 YD12。
- (2) 吸收及螢光穩態光譜：自 YD11 到 YD13，吸收波長會逐漸紅位移，理論上預期 YD13 的 LHE 會最高。然而相對於 YD11 及 YD12 而言，YD13 在 Hybrid-TNT 薄膜上的紅移現象較明顯，暗示 YD13 在 TiO_2 薄膜上很容易因為染料自身的 π - π 作用力而堆疊聚集，因而發生染料分子間的能量轉移，會降低 YD13 電子注入效率，導致 YD13/NT-DSSC 元件的 V_{OC} 較低。
- (3) 瞬態光電流/光電壓衰減技術之量測分析：藉由擬合瞬態光電流衰減圖譜，得知電子擴散係數 (D_n) 趨勢為：在低光強度時， $\text{YD12} \geq \text{YD11} > \text{YD13}$ ；但在高光強度下，

YD12 \geq YD13>YD11，推測是由於高光強度時，由 YD13 染料注入 Hybrid-TNT 薄膜內的電子數目會遽增，可以有效地提升電子傳遞的速率，並克服 YD13 染料分子因聚集導致電子注入效率低落的缺點。而擬合瞬態光電壓衰減圖譜，得知電子生命期(τ_R)趨勢為：YD12>YD11>YD13，YD13 的電荷重組速率最快。

- (4) 藉由分析 τ_C v.s J_{SC} 之曲線圖，可以推導出 YD11/NT-DSSC 的 α 值為 0.385 ± 0.031 ， m_C 值約為 66.75 mV；YD12/NT-DSSC 的 α 值為 0.279 ± 0.026 ， m_C 值約為 92.17 mV；YD13/NT-DSSC 的 α 值為 0.097 ± 0.092 ， m_C 值約為 265.49 mV。由此可知，YD13/NT-DSSC 的 TiO₂ 內 trap states 最多且 TiO₂ 導帶 band tail 最寬廣，因而造成 YD13/NT-DSSC 的電子傳遞速率最慢。
- (5) 在不同光強度下，電荷收集效率(η_{CC})有不同趨勢。低光強度下，趨勢為：YD12>YD11>YD13；而高光強度下，趨勢為：YD12>YD13>YD11。推測是由於高光強度時，YD13 染料注入 Hybrid-TNT 薄膜內的電子數目會增加，能快速填滿 TiO₂ 內部的 trap states，因此有效提升了 YD13/NT-DSSC 元件的電子傳遞速率，改善 YD13 染料分子因聚集發生能量轉移而導致電子注入效率低落的缺點。
- (6) YD13/NT-DSSC 元件的 V_{OC} 降低有兩個原因：① 因 YD13 染料聚集使得電子注入效率降低，導致 TiO₂ 內 trap states 無法快速填滿，Fermi level 因而降低。② 電荷重組速率太快，TiO₂ 內電子密度較少，造成 Fermi level 降低。

YD13 由於染料分子間容易因自身的 π - π 作用力而堆疊聚集，會發生能量轉移，導致其電子注入效率大幅降低，這會造成 V_{OC} 降低；且 YD13 的電荷重組速率最快，也會降低 V_{OC} 。而 YD13 的 J_{SC} 較低，主因是由於其電子注入效率太低。在高光強度下，由於光注入 TiO₂ 內電子密度變多，會快速填滿 TiO₂ 內 trap states，加速 YD13 的電子傳遞速率，YD13/NT-DSSC 元件的 J_{SC} 及 V_{OC} 因而提升。

第五章 參考文獻

- [1] West, W. *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, *18*, 35.
- [2] Namba, S.; Hishiki, Y. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 774.
- [3] Nelson, R.C. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 714.
- [4] Bourdon, J. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 705.
- [5] Gerscher, H.; Tributsch, H. *Ber. Bunsenges., Phys. Chem.* **1968**, *72*, 437.
- [6] Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(6), 5137.
- [7] Gleria, M.; Memming, R. *Phys. Chem.* **1975**, *98*, 303.
- [8] Memming, R. *Surf. Sci.* **1980**, *101*, 551.
- [9] Clark, W. D.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4676.
- [10] 李陸玲，陳建仲，刁維光，「染料敏化太陽能電池的基本原理與元件最佳化策略研究」，台灣化學工程學會會刊，第五十六卷第二期，3–15 頁，**2009**。
- [11] Martinson, A. B. F.; Hamann, T. W.; Pellin, M. J. and Hupp J. T. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4458–4467.
- [12] Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841–6851.
- [13] Papageorgiou, N. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1421–1446.
- [14] Park, N. G.; Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 8989.
- [15] Park, N. G.; Schlichthorl, G.; Lagemaat, J.; Cheong, H. M.; Mascarenhas, A.; Frank, A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3308.
- [16] Gao, F.; Wang, Y.; Zhang, J.; Shi, D.; Wang, M., Baker, R. H.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M. and Grätzel, M. *ChemComm* **2008**, 2635–2637.
- [17] Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Baker, R. H.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M. and Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720–10728.
- [18] Zúkalová, M.; Zúkal, A.; Kavan, L.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P. and Grätzel, M. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1789–1792.

- [19] Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K. and Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 215–218,.
- [20] Jennings, J. R.; Ghicov, A.; Peter, L. M.; Schmuki, and Walker, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13364–13372.
- [21] Zúkalová, M.; Zúkal, A.; Kavan, L.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P. and Grätzel, M. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1789–1792.
- [22] Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2006**, *90*, 2011–2075.
- [23] Liu, B. and Aydil, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985–3990.
- [24] Fujihara, K.; Kumar, A.; Jose, R.; Ramakrishna, S. and Uchida, S. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 365709.
- [25] Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R. and Yang, P. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 455–459.
- [26] Campbell, W. M.; Burrell, A.; Officer, D. L. and Jolley, K. W. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1363.
- [27] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- [28] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145.
- [29] Kroon, J.; Bakker, N.; Smit, H.; Liska, P.; Thampi, K.; Wang, P.; Grätzel, M. *Photovoltaics Res. Appl.* **2007**, *15*, 1.
- [30] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402.
- [31] Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Baker, R. H.; Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397.
- [32] Robertson, N. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2338-2345.
- [33] Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Baker, R. H.; Liska, P.; Charvet, R.; Comte, P.;

- Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Takata, M.; Miura, H.; Uchida, S. and Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202-1205.
- [34] Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Mende, L. S.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; and Officer, D. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760-11762.
- [35] Wang, Z. S.; Cui, Y.; Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C. and Shinpo, A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1138-1141.
- [36] Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. and Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6561-6567.
- [37] Laurence, M. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2630-2642.
- [38] Hamann, T. W.; Jensen, R. A.; Martinson, A. B. F.; Ryswyk, H. V. and Hupp, J. T. *Energy Environ. Sci.*, **2008**, *1*, 66-78.
- [39] Papageorgiou, N.; Maier, W. F. and Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 876-884.
- [40] Hauch, A. and Georg, A. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3457-3466.
- [41] Suzuki, K.; Yamaguchi, M.; Kumagai, M. and Yanagida S. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 28-29.
- [42] Saito, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y. and Yanagida, S. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 1060-1061.
- [43] Yong, J. K.; Yoon, H. L. *Langmuir* **2008**, *24*, 13225.
- [44] Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 49.
- [45] Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Garcia-Belmonte, G.; Barea, E. M.; Palomares, E. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 684.
- [46] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N. and Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390.
- [47] Frank, A.J.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J. *Coordination Chemistry Reviews.* **2004**, *248*, 1165-1179.

- [48] Kopidakis, N.; Benkstein, K. D.; Lagemaat, J. and Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11307-11315.
- [49] Solbrand, A.; Lindstrom, H.; Rensmo, H.; Hagfeldt, A. and Lindquist S. E. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 2514-2518.
- [50] Schlichthörl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141.
- [51] Vanmaekelbergh, D.; Jongh, P. E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 747.
- [52] Onsager, L.; Fuoss R. M. *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 2689.
- [53] Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688.
- [54] van der Ven, A.; Ceder, G.; Asta, M.; Tepeš, P. D. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*.
- [55] Ferber, J.; Luther, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4895.
- [56] Solbrand, A.; Henningsson, A.; Södergren, S.; Lindstrom, H.; Hagfeldt, A. and Lindquist. S. E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1078-1083.
- [57] Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11194-11205.
- [58] Benkstein, K. D.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J. and Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7759-7767.
- [59] Nakade, S.; Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y. and Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8607-8611.
- [60] Nakade, S.; Saito, Y.; Kubo, W.; Kanzaki, T.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 804-808.
- [61] Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K. G. U. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 658.
- [62] Lee, B. H.; Song, M. Y.; Jang, S. Y.; Jo, S. M.; Kwak, S. Y. and Kim, D. Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21453 – 21457.
- [63] Zhu, K.; Vinzant, T. B.; Neale, N. R. and Frank A. J. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3739-3746.
- [64] Ohsaki, Y.; Masaki, N.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Okamoto, T.; Sekino, T.; Niihara, K. and

- Yanagida, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 4157-4163.
- [65] Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A. and Arthur Frank A. *J. Nano Lett.* **2007**, *7*, 69-74.
- [66] Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4292-4294.
- [67] Nakade, S.; Kanzaki, T.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y. and Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3480-3487.
- [68] Nakade, S.; Makimoto, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y. and Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3488-3493.
- [69] O' Regan, B. C.; Lo'pez-Duarte, I.; Martinez-Diaz, M. V.; Forneli, A.; Albero, J.; Morandiera, A.; Palomares, E.; Torres, T.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2907.
- [70] O' Regan, B. C.; Walley, K.; Juozapavicius, M.; Anderson, A.; Matar, F.; Ghaddar, T.; Zakeeruddin, S. M.; Klein, C. and Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3541-3548.
- [71] Gregg, B.A.; Pichot, F.; Ferrere, S.; Fields, C.L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1422.
- [72] Lagemaat, J.; Park, N. G.; Frank, A.J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2044.
- [73] Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B. and Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 949-958.
- [74] Schlichthorl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J. and Frank A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141-8155.
- [75] Palomares, E.; Clifford, J.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 475.
- [76] Kay, A.; Gratzel, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930.
- [77] Chen, S. G.; Chappel, S.; Diamant, Y.; Zaban, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4629.
- [78] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet, R.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336.
- [79] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Moser, J. E.; Gratzel, M.

Adv. Mater. **2003**, *15*, 2101.

- [80] Neale, N. R.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23183.
- [81] Zhang, Z.; Zakeeruddin, S. M.; O' Regan, B. C.; Humphry-Baker, R.; Graätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21818.
- [82] Kopidakis, N.; Neale, N. R. and Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12485-12489.
- [83] Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5360-5364.
- [84] Büttiker, M.; Thomas, H. and Preître, A. *Phys. Lett. A* **1993**, *180*, 364.
- [85] Jamnik, J. and Maier, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1668.
- [86] Zhao, X.; Wang, J.; Guo, H. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 16730.
- [87] Hoyer, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 1411-1413.
- [88] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 3160-3163.
- [89] Shankar, K.; Mor, G. K.; Prakasam, H. E.; Yoriya, S.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 065707.
- [90] Park, J. H.; Lee, T.-W.; Kang, M. G. *Chem. Comm.*, **2008**, 2867-2869.
- [91] Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Chen, Z. ; Hu, W. ; Dickey, E. C. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331-3334.
- [92] Berank, R.; Hildebrand , H. and Schmuki, P. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, B12-B14.
- [93] Macák, J. M.; Tsuchiya, H.; Taveira, L.; Aldabergerova, S. and Schmuki, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7463-7465.
- [94] Paulose, M.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Hardin, B. and Grimes, C. A. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1446-1448.
- [95] Chen, C. C.; Chung, H. W.; Chen, C. H.; Lu, H. P.; Lan, C. M.; Chen, S. F.; Luo, L.; Hung, C. S. and Diau, E. W. G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19151-19157.

- [96] Prakasam, H. E.; Shankar, K.; Paulose, M.; Grimes, C. A. *J Phys Chem C* **2007**, *111*, 7235-7241.
- [97] Tao, J.; Zhao, J.; Tang, C.; Kang, Y. and Li, Y. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 2164-2168.
- [98] Denise, M. N. *PhD Thesis*, Texas A&M University, **1994**.
- [99] Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Taveria, L.; Ghicov, A. and Schmuki, P. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2005**, *75*, 928.
- [100] Taveira, L. V.; Macak, J. M.; Sirotna, K.; Dick, L. F. P., and Schmuki P. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153(4)*, B137-B143.
- [101] Kaneco, S.; Chen, Y.; Westerhoff, P. and Crittenden, J. C. *Scripta Materialia* **2007**, *56*, 373-376.
- [102] Stergiopoulos, T.; Valota, A.; Likodimos, V.; Speliotis T.; Niarchos, D.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. and Falaras, P. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 365601.
- [103] Li, L.-L.; Tsai, C.-Y.; Wu, H.-P.; Chen, C.-C.; Diao, E. W.-G. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2753.
- [104] Gouterman, M. J. *Mol. Spectroscopy* **1961**, *6*, 138.
- [105] Mdrae, E. G.; Kasha, M. *Physical processes in radiation biology*; Academic Press, New York, **1964**.
- [106] Kasha, M. *Radiation Research* **1963**, *20*, 55.
- [107] Rochford, J.; Galoppini, E.; *Langmuir* **2008**, *24*, 5366-5374.
- [108] Huang, S. Y.; Schlichthorl, G.; Nozik, A. J.; Graitzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576-2582.
- [109] Lu, H.-P.; Mai, C.-L.; Tsai, C.-Y.; Hsu, S.-J.; Hsieh, C.-P.; Chiu, C.-L.; Yeh, C.-Y.; Diao, E. W.-G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10270-10274.

第六章 附錄

A1. V_{OC} 和入射光子流通量及 IPCE 的相關性

首先，我們先從開路電壓 V_{OC} 理論及公式推導，去了解 V_{OC} 與入射光子流通量 (I_0 ; $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) 及照光後染料激發注入 TiO_2 的電子電流密度 (J_{inj}) 之間的關聯性。在 DSSC 中，由於 I^-/I_3^- 電解液濃度很高，因此可以忽略 TiO_2 內電子和染料分子發生電荷重組 (charge recombination)。⁷¹ 因此觀察到的光電流密度 (J_{ph}) 可寫作式 A1-1：¹⁰⁸

$$J_{ph} = J_{inj} - J_r \quad (\text{A1-1})$$

其中 J_{inj} 為照光後染料激發態注入 TiO_2 的電子電流密度， J_r 則為 TiO_2 表面電荷重組的電流密度。而 J_{inj} 和入射光子流通量 (I_0 ; 單位為 $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) 成正比關係，如式 A1-2 所示：

$$J_{inj} = q A I_0 \quad (\text{A1-2})$$

其中 q 為電子電荷，而 A 為吸收光子流通量對 I_0 的比率。當光源的光譜分佈不會隨照光強度 P_0 (單位為 mW/cm^2) 而改變時，則 I_0 會正比於 $P_0 = (kT)^{-1} \int_0^\infty h\nu I(h\nu) d\nu$ ，其中 $I(h\nu)$ 為特定量子能量下的入射光子流通量。

而電荷重組電流密度 (J_r) 則取決於 TiO_2 導帶中電子被電解液電洞攔截發生再結合 (interception) 的速率常數 (k_{et})、電解液 I_3^- 氧化物濃度 (c_{ox}) 及 TiO_2 照光前後電子密度的差異，如式 A1-3 所示：

$$J_r = q k_{et} c_{ox}^m (n^{u\alpha} - n_0^{u\alpha}) \quad (\text{A1-3})$$

其中 n 為照光下 TiO_2 內的電子密度； n_0 為在未照光下 TiO_2 內的電子密度； m 為 I_3^- 的反應速率級數； u 為電子的反應速率級數； α 為電子轉移係數。而已知電子密度 n 和光電壓 V 呈指數相關，如式 A1-4 所示：

$$n = n_0 \exp\left[\frac{qV}{kT}\right] \quad (\text{A1-4})$$

其中 $qV = E_f - E_{f0}$ ， E_f 為照光下 TiO_2 的 Fermi level， E_{f0} 為未照光下 TiO_2 的 Fermi level。

在開路下 ($V=V_{OC}$)， $J_{ph}=0$ ，因此 $J_{inj}=J_r$ ，套用式 A1-2 及式 A1-3，可得式 A1-5：

$$qAI_0 = qk_{et}c_{ox}^m (n^{ua} - n_0^{ua}) \quad (A1-5)$$

再結合式 A1-4 及式 A1-5，即可得到式 A1-6:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q\alpha} \ln \frac{AI_0}{n_0^{ua} k_{et} c_{ox}^m} + 1 \quad (A1-6)$$

而一般而言， $AI_0 \gg n_0^{ua} k_{et} c_{ox}^m$ ，所以式 A1-6 又可簡化為式 A1-7 及式 A1-8：

$$V_{OC} = \frac{kT}{q\alpha} \ln \frac{AI_0}{n_0^{ua} k_{et} c_{ox}^m} \quad (A1-7)$$

可分解成

$$V_{OC} = C_0 + \frac{kT}{q\alpha} \ln \left(\frac{IPCE}{k_{et}} \right) + \frac{kT}{q\alpha} \ln(I_0) \quad (A1-8)$$

由式 A1-7 及式 A1-8 可得知，開路電壓 V_{OC} 和入射光子流通量 (I_0 ; 單位為 $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) 及 $IPCE$ 呈指數相關，而 J_{inj} 又和 I_0 成正比關係，因此 V_{OC} 和 J_{inj} 亦呈指數相關。

由於不同光強度下，光激發染料注入 TiO_2 的電子密度 (n) 會改變，因此會造成 TiO_2 Fermi level 移動，進而影響元件的 V_{OC} 及 I_{SC} 。由式 A1-2 可得知，光強度越高，元件 I_{SC} 也越高，且從式 A1-7 可知，由於高光強度下，染料注入 TiO_2 的電子密度 (n) 會變多，電子能快速填滿 trap states，將 TiO_2 的 Fermi level 往負電位移動，提升元件的 V_{OC} 。又因 V_{OC} 和 I_{SC} 呈指數相關，在 $\log(I_{SC})$ vs V_{OC} 之曲線中，若固定 I_{SC} 值，便可以觀察到各 DSSC 元件的 V_{OC} 高低，但 V_{OC} 的提升有兩種主因：(1) 受到 surface dipole 影響， TiO_2 導帶 band edge 往負電位移動。(2) DSSC 元件的電荷重組速率降低，使 TiO_2 Fermi level 往負電位移動。^{82,108}

A2. 非線性電子傳遞動力學：指數分佈的表面能階對於 DSSC 電子傳遞動力學的影響

文獻中已提出 D_n 和 I_{SC} 、 J_{SC} 呈 power-law 關係，暗示奈米薄膜中的電子傳遞速率和薄膜中的電子的穩態分布情形呈非線性相關。 TiO_2 導帶的電子 continuity equation 可以模擬 DSSC 元件中的電子濃度分布情形，其公式如式 A2-1：^{51,66}

$$\frac{d n_{cb}(x)}{dt} = \alpha \eta_{inj} I(x) + \frac{1}{q} \frac{d J(x)}{dx} - U_r(x) - U_e(x) \quad (A2-1)$$

其中 n_{cb} 為導帶中的電子密度， α 為有效吸收係數， η_{inj} 為電子注入效率， $I(x)$ 為光子流

通量或照光強度， q 為電荷單位， J_n 為電子電流密度。式 A2-1 右式第一項($\alpha n_{inj} I(x)$) 為染料激發態電子注入 TiO_2 的速率，第二項($\frac{1}{q} \frac{dJ_n(x)}{dx}$) 為電子傳遞速率，第三項($U_t(x)$) 為電子被 traps 捕捉的速率(trapping)，第四項($U_e(x)$) 為 traps 中的電子熱發射回到導帶的速率(detraping)。 $U_t(x) - U_e(x)$ 為 TiO_2 表面能階電子和電解液電洞發生電荷重組速率。

由於光照下， TiO_2 的 Fermi level 會產生梯度差，成為光照後激發的電子能在 TiO_2 中傳遞的驅動力。如圖 A2-1 所示，以強度為 $I(0)$ 的單色光自電解液那端(EE side； $x=0$) 照光，電子和電洞產生速率為 $\alpha I(x,t)$ ，光照後產生的電洞會快速被還原物還原，而光照後產生的電子會在 TiO_2 內擴散傳遞至 TCO 收集電極，過程中電子可能會 trap 在 TiO_2 內的 trap states 或是和電解液電洞發生電荷重組而造成電子收集的損失。而在距離 TCO 收集電極($d-x$) 處，自由電子的濃度記作 $n(x,t)$ ， TiO_2 中的電子 Fermi level 可以式 A2-2 表示：⁵¹

$$E_{F,n}(x,t) - E_{F,n}^{ref} = -q[\varphi(x,t) - \varphi^{ref}] + kT \ln \frac{n(x,t)}{n^{ref}} \quad (A2-2)$$

式 A2-2 中 $E_{F,n}^{ref}$ 為標準 Fermi level，其電子濃度為 n^{ref} ，標準位能為 $-q\varphi^{ref}$ 。 e 為正元素電荷； k 為波茲曼常數。

而電子電流密度可記作 $J_n(x,t)(cm^{-2}s^{-1})$ ，其公式為式 A2-3：⁵¹

$$J_n(x,t) = q \mu_n n(x,t) \left(-\frac{1}{q} \frac{\partial E_{F,n}(x,t)}{\partial x} \right) \quad (A2-3)$$

式 A2-3 中的 μ_n 為 TiO_2 中自由電子的移動性，可解釋 TiO_2 晶格、表面晶界內的自由電子散射效應；而 $(-1/q)(\partial E_{F,n}(x,t)/\partial x)$ 為電子傳遞的驅動力。可由式 A2-2 對 x 微分得到：

51

$$-\frac{1}{q} \frac{\partial E_{F,n}(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} - \frac{kT}{q} \frac{1}{n(x,t)} \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \quad (A2-4)$$

在穩態條件下，電子傳遞的驅動力可分解為兩項，式 A2-4 右式第一項 $\left(\frac{d\varphi(x)}{dx} \right)$ 為電場效應，第二項 $\left[(-kT/q)(1/n(x))(dn(x)/dx) \right]$ 是因為電子傳遞至外電路，而導致自由電子

數目在 TCO 收集電極界面較少，亦即自由電子濃度在 TiO₂ 內分佈不均勻的化學效應。考慮穩態條件下，令邊界 $x=0$ 作為電子的 ideal reflector，其邊界條件為在最外層的 TiO₂/氧化還原電解液界面，沒有電流通過或離開 TiO₂ ($J_n(0)=0$)。如下式 A2-5 所示：⁵¹

$$\left. \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \text{ 且 } \left. \frac{dE_{F,n}(x)}{dx} \right|_{x=0} \equiv 0 \quad (\text{A2-5})$$

考慮在短路條件下，不會發生電荷重組 ($U_i(x)=U_e(x)$)，再結合式 A2-1 及式 A2-5，可以得到電子電流密度，如式 A2-6 所示：⁵¹

$$J_n(x) = I(0)\eta_i \left[\frac{1}{\alpha} - e^{-\alpha x} \right] \quad (\text{A2-6})$$

接著討論電子只藉由擴散驅動力傳遞，假設式 A2-4 中電場效應 $\left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)$ 為零，結合式 A2-3 及式 A2-4，電子電流密度可簡化成式 A2-7，為 Fick's first law：⁵¹

$$J_n(x) = -\frac{kT}{q} \mu_n \frac{dn(x)}{dx} = -D_n \frac{dn(x)}{dx} \quad (\text{A2-7})$$

其中 D_n 為自由電子的擴散係數，可以 Einstein relation 計算： $D_n = (kT/q)\mu_n$ (A2-8)

式 A2-8 中 k 為波茲曼常數， T 為溫度。

結合式 A2-6 及式 A2-7，可得下式 A2-9：⁵¹

$$-D_n \frac{dn(x)}{dx} = I(0)\eta_{inj} [1 - e^{-\alpha x}] \Rightarrow \frac{dn(x)}{dx} = -\frac{I(0)\eta_{inj}}{D_n} [1 - e^{-\alpha x}] \quad (\text{A2-9})$$

因此，可藉由積分式 A2-9 得到距離 TCO 收集電極 ($d-x$) 處，額外產生的自由電子濃度，如下式 A2-10 所示：⁵¹

$$n(x) - n(d) = \frac{I(0)\eta_{inj}}{D_n} \left[(d-x) + \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha(d-x)} \right] = \frac{I(0)\eta_{inj}}{\alpha D_n} \left[\alpha(d-x) + e^{-\alpha d} - e^{-\alpha x} \right] \quad (\text{A2-10})$$

可再轉換為^{51,66}

$$n_{cb}(x) = n_{cb}(0) + \frac{\eta_i n_j I(0)}{\alpha D_n} \left[-\alpha x e^{-\alpha d} - e^{-\alpha x} \right] \quad (\text{A2-11})$$

此外，已知照光下，表面能階的能量分佈 ($N_{SS}(E)$) 為單一指數分佈，如下式 A2-12：⁶⁶

$$N_{SS}(E) = N_{SS0} e^{(E-E_{F0})/m_C} \quad (\text{A2-12})$$

式 A2-12 中 N_{SS0} 為未照光下 (Fermi level 為 E_{F0}) 的 TiO₂ 表面能態密度， m_C 為 TiO₂ 表面能

態分布曲線的斜率。

而照光前後 TiO₂ Fermi level 的差異，可表示為下式 A2-13：⁶⁶

$$E_F - E_{F0} = kT \ln \frac{n_{cb}(x)}{n_{cb}(0)} \quad (\text{A2-13})$$

可藉由積分式 A2-12，得到 traps 中的電子密度($n_t(x)$)，如下式 A2-14 所示：⁶⁶

$$\begin{aligned} n_t(x) &= \int_{E_0}^{E_F} N_{SS}(E) dE = \int_{E_0}^{E_F} N_{SS0} e^{(E-E_0)/m_C} dE \\ &= N_{SS0} \int_{E_0}^{E_F} e^{(E-E_0)/m_C} dE = N_{SS0} \cdot m_C \cdot e^{(E-E_0)/m_C} \Big|_{E_0}^{E_F} \\ &= N_{SS0} \cdot m_C \cdot e^{(E_F-E_0)/m_C} - N_{SS0} \cdot m_C \cdot e^{(E_0-E_0)/m_C} \\ &= N_{SS0} \cdot m_C \cdot \left[e^{(E_F-E_0)/m_C} - 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{A2-14})$$

$$\text{而 } E_F - E_{F0} = kT \ln \frac{n_{cb}(x)}{n_{cb}(0)} \Rightarrow e^{(E_F-E_0)/m_C} = \left(\frac{n_{cb}(x)}{n_{cb}(0)} \right)^{kT/m_C} \quad (\text{A2-15})$$

將式 A2-15 代入式 A2-14，traps 中的電子密度($n_t(x)$)即可表示成式 A2-16：⁶⁶

$$n_t(x) = N_{SS0} \cdot m_C \cdot \left[e^{(E_F-E_0)/m_C} - 1 \right] = N_{SS0} \cdot m_C \cdot \left[\left(\frac{n_{cb}(x)}{n_{cb}(0)} \right)^{kT/m_C} - 1 \right] \quad (\text{A2-16})$$

而因 $n_{cb}(x) / n_{cb}(0) \gg 1 \Rightarrow n_{cb}(x) \propto n_t(x)^{m_C/kT}$ ， $n_t(x) \gg n_{cb}(x) \Rightarrow n(x) = n_{cb}(x) + n_t(x) \cong n_t(x)$

故 $n_{cb}(x)$ 和 $n(x)$ 為 power-law 關係， $n_{cb}(x) \propto n(x)^{m_C/kT}$ ⁶⁶ (A2-17)

又因 $n(x) \approx n_t(x)$ ，故 TiO₂ 薄膜中總電子數目 Q ： $Q \approx Q_t$ (Q_t 為 trapped 電子數目)，又可藉由積分式 A2-16，再代入式 A2-11 而得到 Q ，而在短路條件下， $n_{cb}(x) \gg n_{cb}(0)$ ：⁶⁶

$$Q \approx Q_t = \int_0^d n_t(x) dx = m_C \cdot N_{SS0} \cdot \int_0^d \left[\left(\frac{n_{cb}(x)}{n_{cb}(0)} \right)^{kT/m_C} - 1 \right] dx$$

$$\text{先積分式 A2-16：} \quad = m_C \cdot N_{SS0} \cdot \int_0^d (n_{cb}(x))^{kT/m_C} (n_{cb}(0))^{-kT/m_C} dx \quad (\text{A2-18})$$

$$= m_C \cdot N_{SS0} \cdot (n_{cb}(0))^{-kT/m_C} \int_0^d (n_{cb}(x))^{kT/m_C} dx$$

因 $n_{cb}(x) \gg n_{cb}(0)$ ，再代入 $n_{cb}(x) = \frac{\eta_{inj} I(0)}{\alpha D_n} [1 - \alpha x e^{-\alpha d} - e^{-\alpha x}]$ 於式 A2-18，得到式 A2-19：

$$\begin{aligned}
Q \approx Q_t &= m_c \cdot N_{SS0} \cdot (n_{cb}(0))^{-kT/m_c} \int_0^d (n_{cb}(x))^{kT/m_c} dx \\
&= m_c \cdot N_{SS0} \cdot (n_{cb}(0))^{-kT/m_c} \left(\frac{\eta_{inj} I(0)}{\alpha D_n} \right)^{kT/m_c} \int_0^d [1 - \alpha x e^{-\alpha d} - e^{-\alpha x}]^{kT/m_c} dx
\end{aligned} \tag{A2-19}$$

$$\text{從式 A2-19 可以得知，} Q \propto I(0)^{kT/m_c} \text{，而 } J_{SC} \propto I(0) \text{，因此 } J_{SC} \propto Q^{m_c/kT} \tag{A2-20}$$

式 A2-12 顯示 trap states 與能量呈指數相關，導致短路電流密度(J_{SC})和薄膜中電子數目(Q)呈指數相關。^{48,51,66}

$$\text{又因 } Q = J_{SC} \cdot \tau_c \Rightarrow \tau_c \propto J_{SC}^{(kT/m_c)-1} \tag{A2-21}$$

$$\text{而 } \alpha = kT/m_c \Rightarrow \tau_c \propto J_{SC}^{\alpha-1} \tag{A2-22}$$

$$\text{Photoinjected charge}(N) \propto J_{SC}^\alpha \tag{A2-23}$$

$$\text{故 } D_n \propto \tau_c^{-1} \propto J_{SC}^{1-\alpha} \propto N^{(1-\alpha)/\alpha} \tag{A2-24}$$

Q 為薄膜中產生的電子數目，為元件經 bias light 照射後產生的短路電流(J_{SC})與電子收集時間(τ_c)兩者的乘積。而 N 為光注入電荷，和光強度 $I(0)$ 及 J_{SC} 呈指數關係。 α 為描述 TiO_2 中 trap state 分佈的參數， m_c 為 TiO_2 表面能態分布曲線的斜率。而通常 α 在 0~1 之間。 α 越接近 1，表示 TiO_2 中缺陷較少或 trap states 分佈較狹窄，注入光電子容易填滿，電子傳遞速率較快； α 越接近 0， TiO_2 中缺陷較多或 trap states 分佈較寬廣，注入光電子很難填滿，電子傳遞速率變慢。^{47,48,57}

最後，由於 TiO_2 結構上的缺陷、表面晶界及內部缺陷，造成 TiO_2 中的 trap states 為指數分佈，這也造成 TiO_2 導帶的 band tail 為指數分佈的，可藉由計算出 α 及 m_c 去探討 TiO_2 中缺陷的多寡及分布情形。因此，由式 A2-24 可得知電子傳遞過程，取決於 TiO_2 中的 trap states 分佈情形及缺陷多寡。因此電子擴散係數(D_n)及 TiO_2 中電子被 TCO 電極收集時間(τ_c)與短路電流(J_{SC})光電荷密度(N)皆呈現 power-law 的關係。

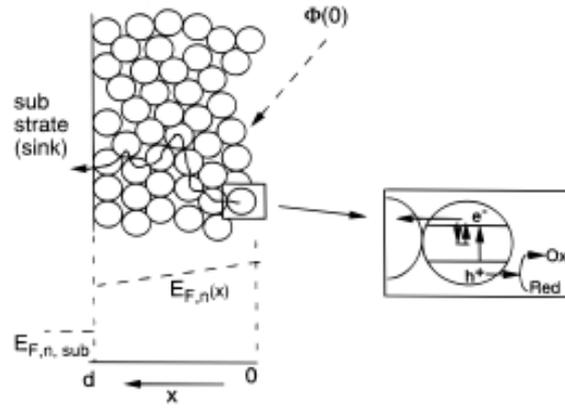


圖 A2-1 DSSC 照光後，電子擴散至 TCO 收集電極對 TiO₂ Fermi level 造成的影響。⁵¹

