

一、介紹

1.1 太陽與能源

隨著人類文明演進，用電量越來越大，諸如煤炭與石油等自然資源的消耗也越來越大，距離石化能源耗盡的倒數也剩不過幾十年了。加以 2011 年日本福島核電廠受地震影響造成全球性的嚴重核能幅射汙染威脅，更加喚起世人的能源危機意識。因此，發展出乾淨，又足以取代石化燃料的替代能源是當今科學與科技領域的一大重點目標。舉凡風力發電、地熱發電、生質能，與太陽能... 等等，都是可再生又低汙染的候選項目。

然而將能源轉換來源供給，與地形、氣候等地理因素限制一併考慮，太陽能是普遍、大量、不受地域限制、無噪音、不需消耗燃料，甚至取之不盡、用之不竭，這些優點讓太陽能有很大的潛力成為未來供應全球用電需求的再生能源〔1〕。一份實用的太陽能潛在價值估計顯示：從太陽整體 1.7×10^5 TW 中有 600 TW 射至地球表面，而人類只需要將當中的 10% 作有效的能量轉換，也就是大約 60 TW，即可滿足全球的用電量。在石化能源逐漸短缺的今日，太陽能的確是解決能源危機的途徑之一。

太陽光能量來自於核融合反應，太陽內部中心溫度大約為 2×10^6 K，但由於大部分電磁輻射會被太陽表面的氫原子層吸收，太陽表面電磁波輻射黑體（black body）溫度會比內部低許多，大約為 6×10^3 K。因此太陽的放射光譜相當是一個 6×10^3 K 的黑體輻射所放射出的光譜。

太陽到地球之間的距離為 1A.U.（absolute unit）時，大約為 1.5×10^8 km，由太陽到地球表面，在真空環境下以電磁波傳送的能量定義為太陽常數（solar constant），在 ASTM（American Standard Testing Method）E490-73a 標準中，美國太空總署（NASA）公布的值為 135 ± 2 mW/cm²，在模擬太陽光時將此強度質定義為 1 個太陽光強度單位（one sun unit）。

當太陽光入射至地球表面時，會受大氣層中氣體分子吸收與塵埃的散射，

因此太陽光會因為在大氣層中行經路徑的長短、入射的角度不同而有不一樣的衰減。因此 ASTM 定義了空氣質量 (air mass)：在晴空萬里的情況下，太陽光入射到海平面在大氣層經過的距離，和垂直入射到海平面在大氣層經過的距離之比值。也就是太陽光垂直入射進入大氣層到達海平面即為 AM 1；而大氣層外太陽輻射不受大氣影響，定義為 AM 0。空氣質量也可用公式 $AM = 1/\cos\phi$ 做為近似，其中 ϕ 是入射太陽光和垂直海平面法線的夾角。若 ϕ 為 48.2° 太陽輻射定義為 AM 1.5。

不過因為除了直接入射的太陽光之外，地表仍存在許多散射的太陽光，因此在模擬太陽光時另外定義了 AM 1.5G 的太陽光譜，它將太陽光入射能量標準化成 100 mW/cm^2 ，此光譜可以用不同的來源模擬〔2〕。圖 1 是 AM1.5G 的太陽光頻譜圖。與大氣外的太陽光譜相較之下，波長低於 190nm 的紫外光受氧氣分子和氮氣分子吸收，臭氧又會吸收較長波長 (200-300nm) 的紫外光與少部分可見光，使的短波長的光波無法到達地表；圖中 760nm 與 940nm 附近的光則是分別受氧氣和水氣的吸收。將頻譜圖中面積積分起來即為總入射光子數，假設全數經由光電轉換成爲電子，便可得到理想上的最大光電流值 (如圖中虛線所示)。

1.2 太陽能電池

太陽能電池 (solar cell) 指的是將太陽能轉變爲電能的物件。第一代的太陽能電池，也就是所謂的傳統太陽能電池，是以矽晶片爲材料基礎，又稱半導體太陽能電池，矽類別還可分爲單晶矽 (single crystal silicon) 和多晶矽

(polycrystalline silicon)。在今日的光伏 (photovoltaic, PV) 市場上有 90% 的市占率。生產成本約爲每峰瓦 (Wp) 3 美元，高度依賴矽材料的價格。

半導體太陽能電池的基本運作原理是將半導體以雙層異質介面 (heterojunction) 結構組成，主動層各別由低電子親和力的電洞傳導層 (donor) 與高電子親和力的電子傳輸層 (acceptor) 結合，產生因爲 donor 和 acceptor 之間的能階差而具有內建電場的介面。當半導體中的電子吸收光能量而躍遷成

為激子 (exciton) 而分離出電洞與自由電子，再由內建電場將電洞與自由電子分別掃至兩側電極收集，最後輸出到外電路成為光電流形成迴路。

第二代的太陽能電池是以薄膜技術為材料基礎，例如非結晶矽 (amorphous silicon, a-Si)、CIGS (銅銦鎳硒)，以及 CdTe。薄膜太陽能電池的優勢除了便於製造以降低生產成本達到約 \$1/Wp，另外由於外觀較具吸引力，加上有使用軟性襯底以製做為可撓式產品的潛力，使得薄膜太陽能電池比起第一代傳統太陽能電池有更加廣泛的應用範圍。其中發展歷史最悠久的薄膜技術是非結晶矽 [3]，雖然光電轉換效率低於晶體系，但由於它具有較低的溫度系數，可降低功率損耗。不過因為昂貴的生產設備，非結晶矽太陽能電池的成本只有略低於晶體矽。另一種有名的薄膜技術是台灣的 CIGS，因為 CIGS 系統具有高光電轉換效率 (實驗室為 27% [4]，子模組為 16.7% [5]，模組為 13.5% [6])。CIGS 其它的優點是它非常耐用，而且儘管銦很稀有，材料成本仍可以保持在較低的水平。

第一代和第二代太陽能電池都是單接面結構的元件。假設每一個吸收的光子皆形成一組電子-電洞對，而且所有過剩的光子能量都散失成為熱能，計算熱力學限制可以得到 31% 的最佳光電轉換效率。這樣的功率限制可以被各種所謂的第三代太陽能電池克服 [7]。基本上，陽光轉換為電能的效率可以根據卡諾定理 (Carnot theorem) 達到接近 95% 之高。能夠使光電轉換效率超過 31% 的元件有 tandem cells, hot carrier cells, multiexciton generation, multiband cells, 以及 thermophotovoltaics [7]。第三代太陽能電池的目標是要提高大規模電力供應的競爭力，也就是將價格壓到 \$0.5/Wp 以下。

染料敏化太陽能電池 (dye sensitized solar cell, DSSC) 可視為一種界於第二代和第三代太陽能電池之間的技術。由於 DSSC 使用的是的元件，所以也有可能成為第三代太陽能電池。在現階段，該技術有以下優點 [8]：

- (1) 因為不使用矽基板，不同於傳統光伏技術，沒有對材料純度的要求限制，因而可以大幅降低投資成本與生產成本。

- (2) 使用非稀有礦物，原料供應可製作元件達到萬億瓦功率規模。
- (3) 能源回收期短（小於一年）。
- (4) 透明度和多色選擇可提供更多的設計可能，增加市場吸引力。
- (5) 具可撓性。
- (6) 重量輕。
- (7) 在光漫射和較高溫度的實際戶外條件下，提供相對優於競爭對手的性能。
- (8) 雙面都能捕捉到從各個角度入射的光線。
- (9) 在室內應用上具有勝過競爭對手的條件。

1.3 染料敏化太陽能電池工作原理

自從 O'Regan 和 Grätzel 於 1991 年在自然期刊 (Nature) 上發表了光電轉換效率高達 7% 的染料敏化太陽能電池後 [9]，許多的研究學者便致力於更進一步提高其效率的方法，研究方向包括最佳化元件結構，例如嘗試將二氧化鈦奈米顆粒以奈米管代替、發展可撓式基板製程...等等；或升級製作技術，例如以不同的條件與配方合成二氧化鈦奈米顆粒、使用固態材料取代液態電解液以增進封裝良率...等等；或改良材料等方式，例如將其他材料與二氧化鈦摻雜以增進導電性並降低再復合率、合成具不同官能機以修飾染料吸收光譜...等等。

然而無論是朝何種方向努力，首要的工作都是必須先了解染料敏化太陽能電池的工作原理，因為唯有對物理機制與材料化學性質初步了解與掌握，才能進一步有效率的針對特性做修正。不斷實驗與分析交替的過程，逐步增進對元件的認識，培養預測趨勢的概念，才能往正確的方向前進，最終獲得成果。

典型的染料敏化太陽能電池元件結構即是當初 O'Regan 和 Grätzel 所建構出的 (如圖 2)：由直徑 10~30nm 左右的二氧化鈦奈米顆粒，經過燒結而連接，組成厚度約為 10 μ m 的多孔隙薄膜作為電子傳導層。將這層二氧化鈦沉積在透明並具導電性氧化物 (transparent conducting oxide, TCO) 的玻璃或塑膠基板上 (通常使用塗佈摻雜氟的氧化錫 (fluorine-doped tin oxide, FTO) 玻璃基板)，即為連接外電路的電池負極。接著有一單層的染料分子附著在二氧化鈦奈米顆

粒上，這是產生光電轉換的關鍵。電池的正極是鍍鉑的玻璃基板，與負極中間夾著一層電解液，電解液的四周則由塑料薄膜構成的封裝材料圍住。電解液通常為含有碘與氧化碘離子 (I/I_3^-) 氧化還原系統的有機溶液。

根據 Grätzel 團隊的研究報告 [10]，染料敏化太陽能電池內部運作原理示意圖如圖 3 表示。首先，處於穩定基態的染料受太陽光激發至氧化態，即反應 0。此光激發反應隨即導致電子從激發態的染料發射注入 (injection) 二氧化鈦的傳導能帶 (conduction band)，即反應 2。雖然截至今日此電子注射的確切機制仍未得到解答，不過學界普遍接受實驗所推論的：當染料直接連皆在二氧化鈦上時，電子注射是以飛秒 (femtosecond) 尺度的反應速度發生的 [11-14]。此處速度在探討整體元件特性時，通常配合激發態染料未將電子注射至二氧化鈦而直接衰變回到基態 (反應 1) 的速度作比較與討論。

氧化態染料的再生 (regeneration) 過程同樣是以非常快的速度進行著：受激發的染料接收來自電解液中給體 (donor, 通常是 I^-) 的電荷並恢復為基態，即反應 3。當擔任給體的 I^- 將電子傳遞給染料分子後，便形成了 I_3^- 離子，這些 I_3^- 離子以擴散的方式通過具有一定距離的電解液後到達陰極，即鉑電極，接收由外電路返回的電子還原為 I^- 離子狀態 (反應 7)，再生過程至此才得以完成。與電子在陽極的注射速度相比，電解液中的離子傳遞速度便成為了對整體光電流輸出效率極具影響力的關鍵，因此有許多研究人員致力於加強電解液的導電能力，減少 I_3^- 離子在擴散過程中與注入至二氧化鈦的電子再復合 (反應 6) 機會以達到更好的光電轉換效率。另外則有一群研究人員試圖發展出固態或膠態等新材料，取代難以封裝的液態電解質。

當電子從激發態的染料注入二氧化鈦之後，電子便能夠以相當高的效率通過二氧化鈦奈米顆粒層，一路傳輸到陽極基板。然而考慮到以下三點事實，電子如何快速在二氧化鈦層傳輸的問題仍無法獲得解答：(1) 二氧化鈦是高能隙 (energy gap) 的半導體，本身物理性質即為低導電率材料。(2) 奈米級維度的二氧化鈦顆粒尺寸不可能發展出內建電場加速電子通過。(3) 二氧化鈦顆粒

與顆粒之間存在龐大的交界面積，勢必造成不連續能帶。目前為止，我們將電子的傳輸行為視作不斷由一顆粒「跳躍」至緊鄰的另一顆粒，進而滲透過整層多孔隙二氧化鈦網絡薄膜的結果。

整體來看，反應 0、2、3、4、7 分別為光激發、電子注入、激發態染料再生（電解液氧化）、電子傳輸通過二氧化鈦層，以及陰極處電解液還原。除了上述光電轉換過程所需的途徑之外，機制中也存在不必要的損失過程如反應 1、5、6。反應 1 誠如之前所提過，是激發態的染料分子壽命(excited state life time) 短暫，來不及注入電子即衰變(decay) 回基態。注入到二氧化鈦的電子在傳輸過程可能與基態染料分子(反應 5) 或電解液離子(反應 6) 復合，而來不及到達陽極輸出至外電路造成效率損失。這些效率損失來源也都是染料敏化電池領域工程中，待優化的重要課題。

元件在光照下的電性如圖 4 所示，染料敏化太陽能電池元件原理是奠基於吸附在二氧化鈦上的染料分子，與電解液中 I^-/I_3^- 氧化還原系統，產生的電位勢(即開路電壓，open circuit voltage, V_{oc})，來自於二氧化鈦層費米能階(Fermi level) 與電解液化學能階的差值。所能產生出的最大電流(即短路光電流，short circuit current, I_{sc})，來自染料收光激發所注入至二氧化鈦的電子。當電流值與電壓值乘積最大時的電壓定義為工作電壓(V_m)，此時的效率是實際應用狀況所能達到的最大功率(P_m)。光電流在量測電壓增加時會逐漸衰減，這是由於上述的電流損失機制，加上製作過程中造成的瑕疵，統稱漏電流所造成的 R_{sh} ；當量測電壓超過工作電壓，電流會急遽降為零，這是因為給定電壓超過元件的電位勢，由於材料與多層次結構對導電性的影響，電流不會立刻降為零，而是以一固定斜率降低，此斜率即可表示為整體串聯電阻 R_d 。將最大功率(P_m) 與開路電壓和短路光電流的乘積(P) 取比值，即圖中兩矩形的比值，稱之為填充因子(fill factor, F.F.) 如 1 式，這是一個用以快速鑑別元件內漏電與阻抗程度的標竿。

$$F.F. = \frac{P_m}{P} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (1)$$

1.4 二氧化鈦奈米管陣列

最初 Grätzel 等人所製作的 DSSC 是由二氧化鈦奈米顆粒組成的多孔隙薄膜作為電子傳輸層。理論上，當電子穿越二氧化鈦顆粒堆疊而成，具有一定厚度的二氧化鈦，沿著顆粒跳躍的路徑必定是蜿蜒曲折，而非直線距離，過程中也必須越過許多顆粒與顆粒間的表面位能屏障。考慮這些因素，我們可以推論這種情況將會減緩電子的移動速度，增加電子與染料或與電解液的再復合機率，影響光電流與光電轉換效率。

隨著奈米碳管的發現 [15]，其高表面與體積比 (surface-to-volume ratio)，以及與尺寸相依 (size dependent) 的特性便一直使人深感興趣。思及二氧化鈦奈米顆粒的缺點，具有管狀特性的二氧化鈦結構提供了一個可能的解決方案。它不僅提供電子不含表面位能障礙的筆直路徑，也兼顧了可供染料吸附的龐大表面積。許多研究已指出，二氧化鈦奈米管在許多應用層面都有較其它形式二氧化鈦更佳的特性，例如光催化 (photocatalysis) [16]、感應偵測 (sensing) [17]、光電效應 (photoelectrolysis) [18]，以及光伏效應 (photovoltaics) [19]。

目前已經發展出許多製作二氧化鈦奈米管的方式，包括在多孔鋁板上沉積 [20]、溶膠-凝膠 (sol-gel) 轉印 [21]、晶種成長 (seeded growth) [22]、以及水熱 (hydrothermal processes) 過程 [23-25]。然而迄今為止，具有最良好特性的二氧化鈦奈米管是由在含氟溶液中進行陽極氧化 (anodization) 所製得的 [26-29]。因此本論文選用陽極氧化法製作的二氧化鈦奈米管，以下首先依據 Gopal 等人對二氧化鈦奈米管的整理 [30]，簡單介紹陽極氧化法的步驟與原理。

陽極氧化法的電化學裝置是以鈦金屬做為陽極電極，鉑金屬做為陰極，浸入含有氫氟酸的電解液中，外接直流電壓 [31]，如圖 5 所示。

當通以穩定直流電壓時，鈦金屬板表面因為與 O_2 或 OH^- 發生反應 [32]，開始形成氧化層。接著在這層氧化層上被電解液侵蝕出許多小孔 (pin)，隨著侵蝕作用持續發生，小洞逐漸擴大成為貝殼型的洞 (pore)，而洞與洞之間的空隙則發展成小洞 (void)，如圖 6-a 所示。在外加電壓的影響之下，這層貝殼狀的氧化物成為具有電場的位障層 (barrier layer)， Ti^{4+} 會被此電場從氧化物與金屬交界面掃至氧化物與電解液交界面；同時在另一方面，電場也助長與電解液交界面的氧化物分解溶至電解液中 [32-33]。因此，隨著內層不斷的氧化，外層不斷的溶解，貝殼狀的氧化物層深度不斷往金屬基板方向下探，形成後來管狀 (tube) 結構的中空處；同時，貝殼狀凹陷的洞之間所形成的小洞也發生相同的化學反應，往金屬基板方向變得更深更長，將管與管之間分離出獨立的管壁，整體結構如圖 6-b 所示。

簡而言之，陽極氧化的原理即為：以酸性電解液與電場相輔相成的化學氧化與溶解作用，將金屬與氧化物侵蝕成高序度的二氧化鈦管狀結構。

透過操控陽極氧化的條件參數，能夠決定二氧化鈦奈米管的特性。例如增加電壓會使管壁厚度、口徑大小皆增加；增加溫度或電解液濃度會使管長增加。特別值得注意的一點是，管長雖然會隨著反應時間增加而增長，但成長速率會隨時間逐漸減緩，終至停止，而不會與時間成正比增加。

1.5 染料分子

由於二氧化鈦是一種具有寬能隙 (3.2 eV) 的半導體，只能吸收非常窄範圍的波長 (388nm 左右)，為了能夠收集地表主要波長 (300~800nm) 的光並轉換成光電流，我們需要結合更有效率的吸光材料。

無論是直接或間接，地球上的能源都來自生產者——綠色植物。原理是藉由細胞中的葉綠體，收集太陽光並轉換成為化學能，也就是眾所皆知的光合作用，然而試圖複製這主宰了全地球能源循環的模式卻不是容易的。近年許多的研究皆致力於合成適用於太陽能電池的新式、高效率敏化物，以擔任葉綠體轉

換光能的工作，其中含鈦（Ruthenium）金屬的敏化物可吸收 300~800nm 以上的太陽光波，並且以超過 11% 的光電轉換效率〔34-37〕受到矚目。

以圖 7-a 所示的 N3 染料 $[\text{Ru}(\text{dc-bpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ 為例，染料分子以鈦金屬原子為中心，除了接有兩支 NCS 官能基，周圍的雙吡啶上分別接有四個羧酸基團（COOH）。許多科學家試圖藉由修飾染料分子雙吡啶上的官能基，以增加染料的光電轉換效率，例如圖 7-b 所示的 N719 染料即是將其中兩個羧酸基團上的氫離子以 TBA 離子取代。

染料分子對光子的吸收是指，當電子由一個能階吸收光子的能量而激發至較高能階。以 N3 染料為例，分子中最高填滿軌域（highest occupied molecular orbital, HOMO）位於中心的鈦金屬，而最低空乏軌域（lowest unoccupied molecular orbital, LOMO）則位於鈦金屬與雙吡啶的鍵結，當吸收發生時，受激發的電子會從 HOMO 往染料分子外側移到 LOMO。而雙吡啶上的羧酸基團在空間位置上與二氧化鈦很接近，也就是染料的 LOMO 能階與二氧化鈦的導帶能階之間存在著波函數的重疊。所以電子會從鈦原子開始，經由雙吡啶與羧酸基團，最後跳到與染料連接在一起的二氧化鈦上。

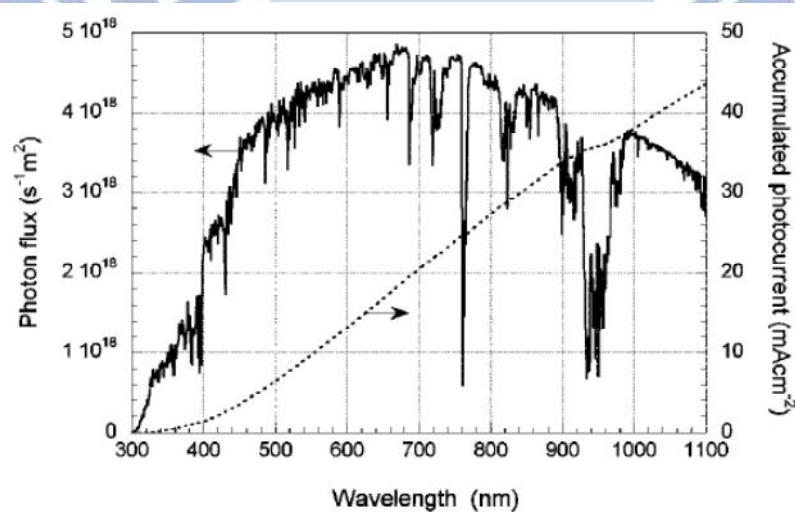


圖 1 在 $1000\text{W}/\text{m}^2$ (ASTM G173-03) 下的 AM1.5G 太陽光通量頻譜，以及累計光電流〔8〕。

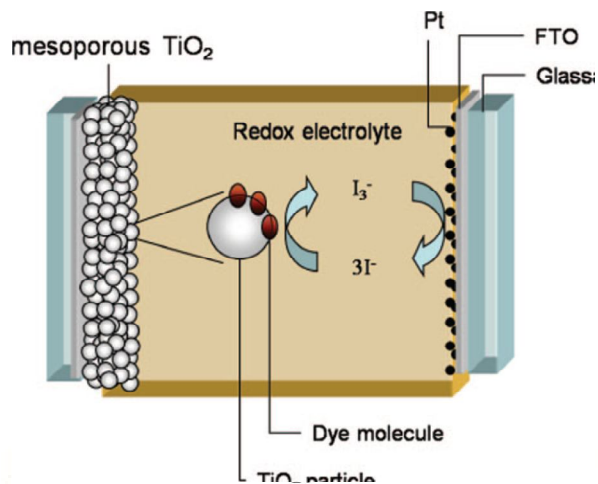


圖 2 染料敏化太陽能電池結構示意圖〔8〕。

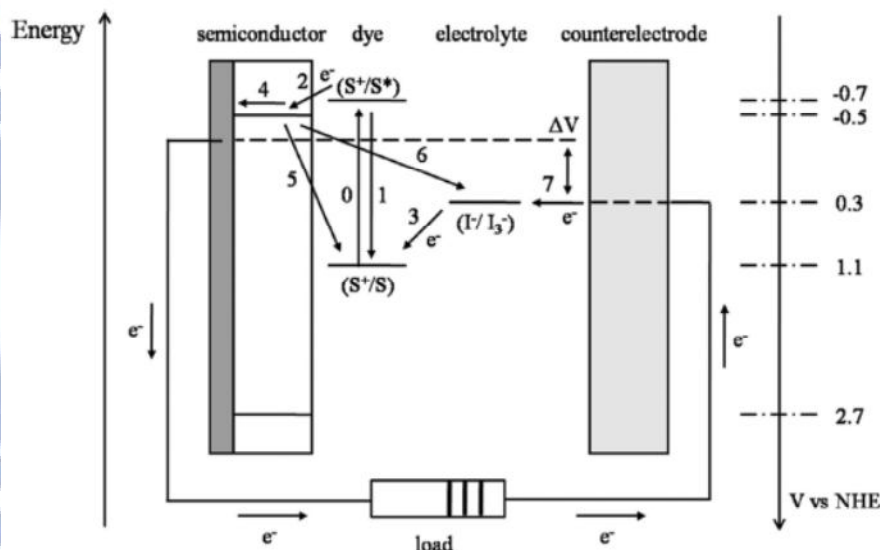


圖 3 染料敏化太陽能電池能帶圖。基本電子傳遞過程以編號1-7標示於圖中。圖中能量標示是依據N3染料，二氧化鈦，以及I⁻/I₃⁻氧化還原系統。〔8〕

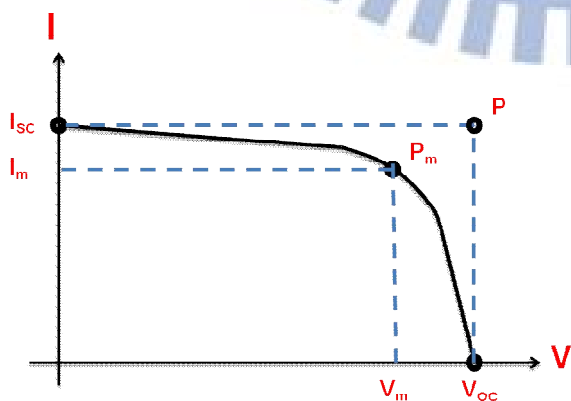


圖 4 太陽能電池 I-V 電性圖與重要參數。

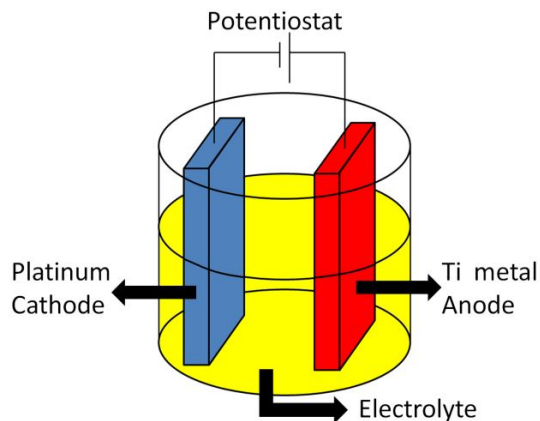


圖 5. 陽極氧化電化學裝置示意圖。

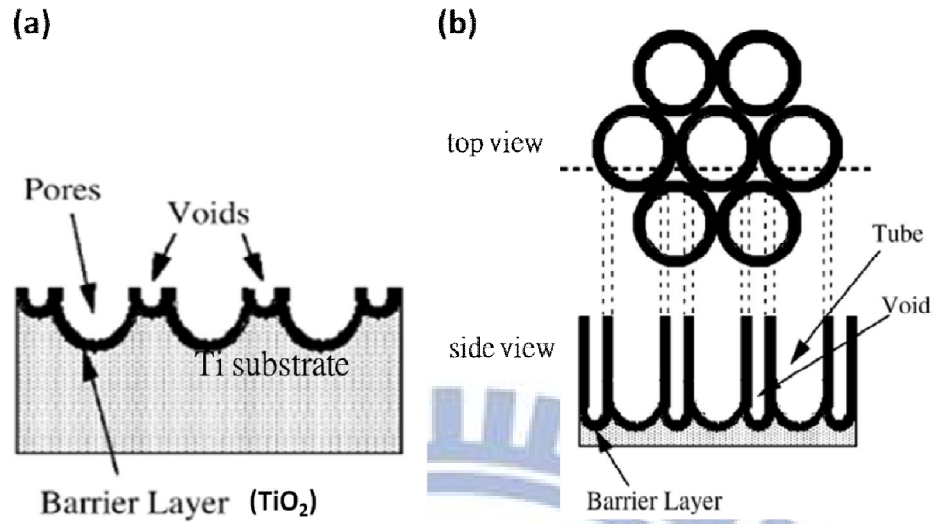


圖 6 鈦基板陽極氧化示意圖 (a) 反應初期 (b) 反應後期。[30]

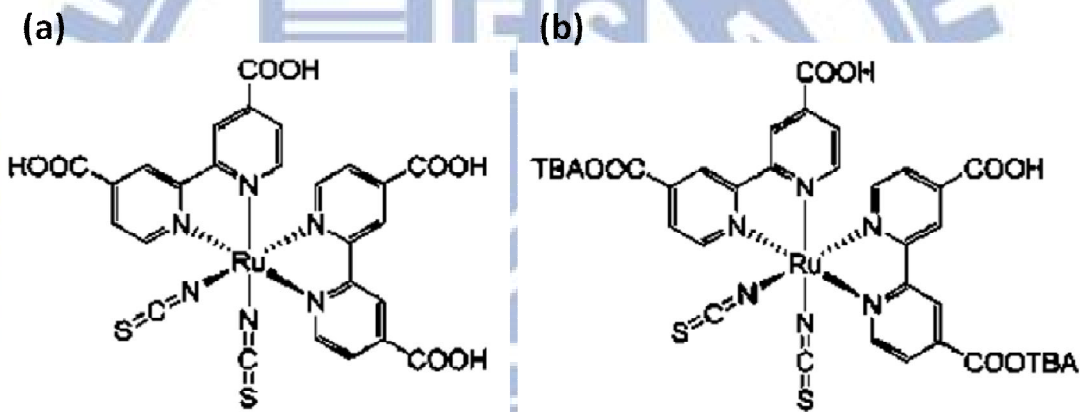


圖 7 染料分子示意圖 (a) N3 染料 (b) N719 染料。[8]

二、研究內容與方法

2.1 動機

低成本、易製作...等優勢讓染料敏化太陽能電池很有潛力成為未來的大宗能源替代品，使許多科學家致力投入在研究提升其光電轉換效率，二十年來已有許多長足的進步與成果。

由於二氧化鈦奈米管陣列與傳統二氧化鈦奈米顆粒最大的不同之處就是它有連續又非常有秩序排列的管狀型態，讓我們對奈米管在光電轉換過程中導電性的增強有許多期待。因此我們特別注意到 Jiaguo Yu 實驗團隊針對不同的結晶方法，對二氧化鈦奈米管陣列的結晶型態與光催化活性所作的研究〔38〕，報告中指出，樣品經過氣熱法（vapor thermal）或水熱法（hydrothermal）處理後，當中的水分子可以提高非晶相轉變為銳鈦礦的效果並增進銳鈦礦晶粒的成長。我們通常採用後段常壓爐管進行高溫燒結，作為二氧化鈦奈米管結晶處理的標準步驟，Jiaguo 等人的研究給了我們一個加強二氧化鈦結晶性的靈感。

雖然 Jiaguo 等人的報告中顯示受過水熱法處理的二氧化鈦奈米管陣列結構上受到摧毀，我們認為這是因為非結晶狀態的二氧化鈦無法承受水熱法中壓力釜內的高壓而破碎斷裂的。因此我們設計了一系列實驗，希望能深入了解水熱法對二氧化鈦奈米管所能達成的最佳效果，並期待能將這樣技術實際應用在染料敏化太陽能電池的製做上，增進光電轉換效率。

首要工作是對二氧化鈦在進行水熱法前以爐管做前處理，使奈米管能承受壓力釜內的高壓下的反應。因此我們測試水熱法前爐管所使用的溫度，並藉著控制水熱法水量改變爐管內壓力，目的是希望得到讓水熱法在二氧化鈦奈米管上可行的參數。

Barnard 等人的研究中曾對不同表面鍵結的二氧化鈦模型以理論計算出表面自由能等材料特性〔39-40〕，說明了不只是二氧化鈦內部的結晶，包括二氧化鈦表面的結晶鍵結差異，也會對光電轉換過程中的化學反應造成影響，例如

與染料的吸附方式，或傳導受激發電子的導電性。因此我們利用水熱法，將水換成不同 pH 值的酸鹼溶液，試圖在結晶過程中改變二氧化鈦奈米管表面的鍵結狀況，希望能藉由本實驗了解二氧化鈦奈米管與染料分子的鍵結狀態，得到有利於染料吸附的條件進而提升染料敏化太陽能電池的性能。

2.2 實驗方法

高度有序的二氧化鈦奈米管陣列製備是使用鈦箔作為陽極（99.5%, 0.25 mm, Alfa Aesar），鍍鉑的玻璃作為陰極，進行陽極氧化電解反應。考慮到兩電極的反應速率匹配，我們使用面積比鈦基板大的鍍鉑玻璃，使二氧化鈦奈米管生長速率不受限於陰極反應。電解液是以 0.03 wt% 的氟化胺和 0.2 wt% 的去離子（DI）水，以乙二醇為溶劑所配製的溶液。

在進行陽極氧化之前，有許多前置作業要先完成。首先對於第一次使用的鈦基板，必須使用去離子水和酒精分別洗滌，在低溫下（10°C）進行陽極氧化 30 分鐘後，以超聲波震盪器除去表面所成長的二氧化鈦薄膜，此步驟是為消除鈦基板上凹凸的現象與汙染物，使材料微觀表面均勻平坦。經過前處理後，將鈦基板在 40°C 的恆溫水箱內，施以 50V 電壓反應 1 到 2 小時，以製備具不同長度的二氧化鈦奈米管。反應結束後以乙醇洗淨殘留的電解液。

陽極氧化完畢後的二氧化鈦奈米管為非結晶狀態，為了增加結構強度以抵抗後續壓力釜內的高壓下的液體張力，將樣品送入爐管內以 400°C 進行燒結 1 小時。

由於受陽極氧化處理過程中的侵蝕，奈米管頂端的部分會特別脆弱，容易產生收束並破裂倒塌，擋住管口。這樣的現象容易造成後續的問題，包括使染料無法進入管內影響吸附度、阻礙光線入射、在電子傳輸時造成額外電阻與再復合機會，所以這一層不完美的奈米管必須被清除。我們使用 CF_4/CHF_3 電漿清理二氧化鈦奈米管末端，消除不規則排列的末端部分。

完成二氧化鈦奈米管陣列的準備後，將該樣本置入 23mL 的聚四氟乙烯壓力釜內，並加入適量的液體後密封。於室溫下放入烘箱內以固定速率（6°C/min）

升溫至 240°C，持續 2 小時反應時間後，再自然降至室溫，取出樣品於 70°C 烘箱內烤乾。

將二氧化鈦奈米管陣與鈦基板分離的方法是在室溫下，以 50V 進行第二次陽極氧化反應。使用與第一次陽極氧化相同的電壓是為了產生相同表面密度的奈米管分布，以利鈦基板下一次進行同條件的使用。反應後將樣本進行濕式蝕刻分離奈米管。

經過去離子水洗去殘留的乙二醇後，二氧化鈦奈米管與鈦基板放入 2M 鹽酸溶液中浸泡。過程中鹽酸會蝕刻第二次陽極氧化所產生的非結晶二氧化鈦層，而第一次陽極氧化所產生的二氧化鈦因為經過爐管與水熱法的燒結，不受鹽酸影響。當整層非結晶二氧化鈦被完全蝕刻後，一層二氧化鈦奈米管陣列薄膜便會自然脫離鈦基板。

將分離後的奈米管薄膜乾燥後，即可切割成 0.3×0.3 平方公分大小的樣本，用含異丙氧基鈦與聚乙二醇之溶膠將奈米管黏貼到摻雜氟的氧化錫玻璃板 (FTO)，隨即在 450°C 的常壓爐管中燒結 1 個小時，二氧化鈦奈米管陣列便與 FTO 形成完整的連結，同時也將前驅物黏劑燒結形成銳鈦礦晶相。

自然冷卻到室溫後，二氧化鈦奈米管陣列薄膜連同 FTO 分別浸入 N3 或 N719 染料 (Solaronix SA, Switzerland) 濃度 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ 的乙醇溶液中 24 小時。

取出已吸附染料的樣本並經抽氣箱乾燥後，和鍍鉑的玻璃電極將厚度 60 μm ，切割成內圈略大於 0.3×0.3 平方公分的環狀封裝材料夾於中間，最後注入含碘電解液 (含有 0.05M I_2 ，0.1M LiI，0.6M 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (PMII)，以及 0.5M 4-tert-butylpyridine (tBP) 溶於 3-methoxypropionit rile (MPN) 1mL 之中) 到封裝材料內圈的空間中，即完成一個完整的染料敏化太陽能電池元件。

2.3 量測與分析

電性量測使用了電化學工作站 (Electrochemistry Station, Model 1025, Potentiostat/Galvanostat Model 273A)，使用太陽模擬器 (69920, Xe lamp with an

optical filter, Oriel) 模擬 AM1.5G (100 mWcm⁻²) 照明，量測出包含開路電壓、短路光電流以及阻抗等電性訊號。

在吸附染料的測定上，將吸附染料的二氧化鈦奈米管陣列浸入 0.005M 氫氧化鉀溶液 2mL 的試管中進行去吸附。24 小時後取出溶入染料的氫氧化鉀溶液，使用紫外線－可見光譜儀 (UV-2450/2550) 分析光吸收度。由於光吸收度峰值與氫氧化鉀溶液內染料濃度成正比，因此準備已知濃度的 N719 氫氧化鉀溶液與 N3 氫氧化鉀溶液作為比較用的參考溶液，代入 2 式並乘上溶液容量，換算出染料吸附量。

$$\frac{\text{量測溶液峰值}}{\text{參考溶液峰值}} = \frac{\text{量測溶液濃度}}{\text{參考溶液濃度}} \quad (2)$$

在奈米管形貌鑑定上，使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 用以分析表面形貌，將浸泡鹽酸水溶液分離後的二氧化鈦奈米管陣列薄膜，烤乾後黏貼到銅膠上，以 FESEM (Hitachi S-4700I) 量測拍攝。

X 光繞射 (XRD) 用以分析結晶性，將二氧化鈦奈米管陣列薄膜切割為 0.9×0.9 平方公分，使用前驅物黏劑黏貼至銦錫氧化物 (ITO) 玻璃，並使用 450°C 後段常壓爐管燒結 1 小時，再進行量測 (PANalytical X'Pert Pro (MRD))。

紅外線光譜 (FTIR) 分析表面分子結構，樣本為 1×1 平方公分二氧化鈦奈米管陣列薄膜，使用前驅物黏劑黏貼至未經摻雜的矽晶圓基板，避免波段受雜訊影響，以紅外線光譜儀 (ASTeX PDS-17 System) 測量。

X 射線光電子能譜 (XPS) 分析，又稱作電子能譜化學分析 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)，樣本是使用 0.6×0.6 平方公分的二氧化鈦奈米管陣列薄膜，使用前驅物黏劑黏貼至無摻雜的普通玻璃基板，經 450°C 後段常壓爐管燒結 1 小時，(VG Scientific Microlab 310F)。

三、燒結溫度與水熱法水量實驗結果與討論

水熱法對於增進二氧化鈦奈米管的結晶性有很大的潛力，但若是直接以未結晶的二氧化鈦奈米管進行水熱法處理，將會摧毀二氧化鈦的管狀結構。因此本章將依序進行水熱法前燒結溫度，與水熱法所使用水量實驗結果討論，目的是希望藉由前處理步驟強化二氧化鈦，使其在水熱法高溫高壓的反應下仍可保持管狀結構；當確立前處理步驟的參數之後，再進一步針對壓力釜中的水量做調變，希望能使水熱法的效果更加凸顯。

3.1 水熱法前燒結溫度

本系列關於水熱法前燒結溫度的實驗，以 400°C 燒結一小時但未使用水熱法的樣本做為對照組，不同溫度 (350°C, 400°C, 450°C, 500°C；以下簡稱 T350, T400, T450, T500) 燒結一小時後再進行水熱法為實驗組。水熱法的參數固定，皆加入 10mL 去離子水，於 240°C 進行反應 2 小時。

圖 8 中呈現的是二氧化鈦奈米管陣列的掃描式電子顯微鏡圖。由於二氧化鈦奈米管的長度主要是由陽極氧化過程中的參數所影響，包括環境溫度、施加電壓，與反應時間，從控制組 (圖 8-a) 的結果得到在 40°C 環境溫度中，施以 50V 的電壓反應 1 小時，將得到二氧化鈦奈米管長度約為 13.2 μm 。

圖 8-b 中 T350 的長度為 3.78 μm ，與相同陽極氧化條件參數的控制組比較之下明顯過短。這是因為水熱法的確如 Jiaguo Yu 等人的研究結果所言，會對非結晶的二氧化鈦奈米管造成結構性的破壞；而水熱法前於常壓爐管進行 350°C 一小時的燒結，對於增強二氧化鈦奈米管的結構穩定度仍是不夠的。

實驗過程中觀察到，T350 進行燒結後在外觀上呈現特別的深褐色，不同於未燒結前的土黃色，也不同於其他燒結條件 (T400, T450, T500) 所呈現的鐵灰色，T350 的特殊性從巨觀的顏色上便可見一斑。

T350 經過第二次陽極氧化，與基板分離之後所得到的薄膜容易破碎，即使靜置在水中，也會逐漸溶解成白色粉末散佈在水中。這個現象可以對照圖 8-c

中進一步放大的 T350 奈米管壁表面結構，此結構不同於其他條件（對照組、T400、T450、T500）的奈米管壁表面是平直的（依序為圖 8-a, d, e, f），T350 的表面有著以顆粒堆疊、不連續的起伏。未結晶的二氧化鈦在水熱法處理下，原本八面體的 TiO_6 彼此會經脫水反應形成銳鈦礦晶相，如圖 9 所示〔41〕。然而當二氧化鈦是以奈米管的形狀發生此脫水反應，將無法形成顆粒狀的結晶，而是會因脫水反應而破壞原本的管狀結構，造成二氧化鈦奈米管分崩離析而溶解至水中。另一方面，據 Jiaguo Yu 等人所提出的解釋〔38〕：由於介面成核反應所需要的活化能最小，因此成核反應可能會最先發生在二氧化鈦奈米管與鈦基板介面，隨著水熱法處理的反應時間遞進，介面上逐漸結晶成更大的銳鈦礦晶體，最終在鈦基板上留下結塊的顆粒晶體，上層的二氧化鈦奈米管也溶解至水中，如圖 10 所示。T350 的表面形貌可以參照 Jiaguo Yu 等人的研究結果，表示經過爐管 350°C 1 小時前處理後的二氧化鈦奈米管，結構中仍有很大一部份是未結晶的，因此在壓力釜中仍會因為脫水反應而破壞管狀結構，進而溶解至水中大幅削減奈米管長度，SEM 下所觀察到的便是已斷裂但尚未溶解所留下顆粒狀的結晶。

T350 二氧化鈦奈米管在水熱法過程中雖然受溫度與壓力的影響進行結晶，卻也由於原本的結晶性不足，受高壓之下水的張力拉扯、破壞造成奈米管壁破裂，同時沿破裂處持續進行結晶便會更進一步使得破裂處各自斷裂形成不連續的顆粒狀結晶，即便二氧化鈦結晶性增加了，管狀結構卻非常不穩定，在後續的處理過程中非常容易折損、崩解，例如分離後在水中即會崩落。

T400、T450，以及 T500 的二氧化鈦奈米管管長分別是 $12.1\mu\text{m}$ ， $12.8\mu\text{m}$ ， $12.9\mu\text{m}$ ，比控制組的長度 $13.2\mu\text{m}$ 稍微短一些。這可能是因為奈米管的頂端，是受陽極氧化中的 NH_4F 侵蝕最強烈的部分，所以較為薄弱，而由長度隨結晶溫度遞增而遞增的趨勢可推論，不同溫度的燒結會造成結構穩定程度上的差異，溫度越高則結構越穩定，而且在奈米管頂端最能表現出結構穩定度不足的影響，因此 T400 受壓力影響以及在電漿開口後所造成的長度折損較 T450 與 T500 大。

如圖 11-a，二氧化鈦奈米管整體具有平直的表面，表示結晶性足夠抵抗壓力釜中高壓下水張力拉扯，但奈米管頂端部位仍有斷裂、倒塌的狀況。

另一方面，陽極氧化後二氧化鈦奈米管頂端會產生結塊（圖 11-b）與倒塌（圖 11-c）的部分，爲了避免後續染料無法進入管內吸附並確保電子傳遞不受影響，在水熱法後使用了電漿開口，這步驟能進一步將水熱法中頂端斷裂、倒塌的狀況一併消除，但也會造成上述的長度折損。

從圖中長度隨結晶溫度遞增而遞增的趨勢推論，不同溫度的燒結會造成結晶性程度上的差異，溫度越高則結晶性越好，而且在奈米管頂端最能表現出結晶性不足的影響，因此 T400 受壓力影響以及在電漿開口後所造成的長度折損較 T450 與 T500 大。

T400、T450，以及 T500 二氧化鈦奈米管都呈現平直整齊的表面狀況，因此我們可以判斷：使用高於 400°C 的溫度在後段常壓爐管中進行燒結一小時，所增加的結晶性對於二氧化鈦奈米管結構強度，足以使其在水熱法 240°C 兩小時的高溫高壓下，能夠不受嚴重破壞，使後續製程順利進行。

圖 12 是對照組 (control) 與實驗組所對應的二氧化鈦奈米管 X 光繞射 (XRD) 結果。從標示的晶格面座標顯示：無論是控制組，或是用不同溫度先做燒結再使用水熱法處理的圖型峰值，都符合二氧化鈦銳鈦礦 (anatase) 晶相。這也是相對金紅石 (rutile) 晶相與非結晶 (amorphous)，二氧化鈦材料對於染料敏化太陽能電池應用最適合的晶相。

由於每組試片上的薄膜面積是相同的，XRD 圖中縱軸強度與結晶程度呈正相關，圖 13 是將對照組與實驗組將峰值強度最大的 (101) 方向 ($2\theta=25.25^\circ$) 放大，並依基準線重疊作圖以便比較。可以清楚的觀察到水熱法結晶強度依次是 T350、T400、T450，最後則是 T500，此結果顯示在 500°C 以下的溫度進行燒結一小時，其結晶性和溫度呈正相關，溫度越高，銳鈦礦結晶就越完整。此結果符合對 SEM 的結果分析。

從對照組和 T400 的差異中得到，經過相同條件 (400°C，1 小時) 的燒結

後，有進行水熱法處理可以得到比較高的結晶強度，甚至連比較低的燒結溫度（T350），在進行水熱法後也能有比對照組更高的峰值強度，證明水熱法對結晶性的確有顯著的增加。

從 T450 和 T500 強度差異極小、幾乎相同的現象，我們可推論以 450°C 後段常壓爐管溫度反應一小時並加上水熱法處理之後，該二氧化鈦奈米管的結晶性已經達到穩定的狀況，即使增加後段常壓爐管溫度對結晶性也不再會有顯著提升。這樣的結果呼應 SEM 圖中 T450 與 T500 長度相當的現象。

將 T400、T450，以及 T500 的薄膜（由於 T350 的樣本不具有完整奈米管狀結構，不適合製作太陽能電池元件，故捨去此樣本條件）分別浸入 N719 與 N3 染料 24 小時後量取染料的光吸收度如圖 14 所示。兩種染料都是在波長 308nm 以及 369nm、498nm 三處有吸收峰值。在介紹章中提過，波長過短（<300nm）的光譜在實際應用上會受大氣分子吸收而無法達到地表進行利用，加上量測儀器在短波長（<250nm）會產生嚴重雜訊，因此圖中 308nm 峰值前的起伏將不列入分析。圖中進一步將 308nm 附近吸收峰值最強的範圍放大表示，並將光吸收度對參考濃度染料做吸收峰值的比值運算，可換算出染料分子在二氧化鈦奈米管上的吸附顆粒數，結果如表 1 所示。

N719 染料（圖 14-a）與 N3 染料（圖 14-b）都是以溫度較高的 T450 和 T500 樣本的吸收度高於溫度較低的 T400，而且 T450 和 T400 的吸收圖型幾乎重疊，這樣的關係對照 SEM 與 XRD 的結果是相互吻合的，我們可以得到關於結晶性質與染料吸附量的趨勢：無論是使用 N719 染料或 N3 染料，二氧化鈦奈米管的結晶程度越好，染料吸附的數量也越多。

無論是 T400、T450 或 T500，在相同條件所製成的二氧化鈦奈米管上，N3 染料的吸附顆粒數都比 N719 染料多。此結果可能是由於 N3 染料分子的大小比 N719 小，在相同表面積上可以達到較高的吸附數量。

將 T400 和 T500 條件的二氧化鈦奈米管陣列薄膜製作成染料敏化太陽能電池元件並測量其電性，結果如圖 15 所示。圖中各項重要電性如開路電壓（Voc）、

短路光電流 (I_{sc})、填充因子 (F.F.)，以及光電轉換功率 (η) 整理於表 2。

對於相同的染料，無論是 N719 或 N3，T500 的短路光電流皆大於 T400。而以相同的燒結溫度來看，無論是 T400 或 T500，N3 染料的短路光電流皆大於 N719 染料。這兩組現象都與染料吸附度的實驗結果相吻合，可以推論電流值的大小和染料的吸附量多寡有明顯正相關。

3.2 水熱法水量

本系列針對水熱法壓力釜內水量的實驗，同樣以 400°C 燒結一小時但未使用水熱法的樣本做為對照組 (control)，使用不同壓力釜內反應水量 (6mL、10mL、14mL，以下分別簡稱 W6、W10、W14) 作為實驗組，同樣於 240°C 進行反應 2 小時。

圖 16 為 X 光繞射結果，從圖中繞射角度峰值對應出的晶格面得到，無論有沒有進行水熱法，或是水熱法壓力釜中水量為何，二氧化鈦奈米管的結晶晶相皆為銳鈦礦。

將峰值強度最強的 (101) 晶格面，也就是繞射角度 (2θ) 24°~26.5° 放大顯示如圖 17，可以清楚的觀察到，壓力釜中的水量越多，峰值強度越大，也就表示其銳鈦礦結晶程度越完整。這個結果是由於水的飽和蒸汽壓在相同溫度下 (240°C) 是固定的，壓力釜 (23mL) 內水量越多，剩餘的氣體空間就越少，能夠蒸發的水分子因此受到限制，由液態水蒸發至空氣中的水分子越少，液態水所釋出的空間 (ΔV) 便越少，以理想氣體方程式 $PV=nRT$ 分析水汽以外的空氣分壓：原本固定的空氣分子密度 (n/V) 在壓力釜內加熱後得到水蒸發額外釋出的體積越少 [$n/(V+\Delta V)$]，則空氣分壓便會越大。我們可以由 XRD 的結果推論：即便是環境溫度相同，水量越多，壓力釜內壓力越大，而壓力有利於銳鈦礦結晶，壓力越高，結晶度越好。

將結晶度最好的 W14 和水熱法前燒結溫度實驗中強度相當的 T450 和 T500 比較 (圖 18)，看出三者最高峰值強度相當，因此對於結晶度可以得到結論：水熱法前的結晶溫度和水熱法時的水量對二氧化鈦奈米管的結晶度有正相關。

當水量為 10mL 時，燒結溫度超過 450°C 即可得到二氧化鈦奈米管最佳結晶性；當水量為 14mL，燒結溫度只需要超過 400°C 即可。

以 W10 和 W14 參數的樣本做染料吸附量實驗，光吸收度如圖 19。圖中清楚的發現 W14 吸附 N719 染料與 N3 染料的情形，明顯高過於 W10 的兩種染料。由此結果可以回推 W14 的二氧化鈦奈米管表面能夠吸附比較多的染料。這表示 W14 不僅能使二氧化鈦整體結晶程度更好，對於二氧化鈦奈米管的表面也有所影響，使得染料易於吸附。

將 W10 和 W14 條件的二氧化鈦奈米管陣列薄膜製作成染料敏化太陽能電池元件並測量其電性，結果如圖 20 所示。圖中各項重要電性如開路電壓 (V_{oc})、短路光電流 (I_{sc})、填充因子 (F.F.)，以及光電轉換效率 (η) 整理於表 4。對於相同染料，W14 的短路光電流與光電轉換效率皆大於 W10，這與 XRD 和染料吸附量的實驗結果相吻合。

對於相同水量，N3 染料的表現優於 N719 染料，這個結果與 XRD 實驗以及水熱法前燒結溫度實驗吻合。N3 染料吸附顆粒數比 N719 染料多，卻只有些微高於 N719 染料，光電轉換效率增加率也不及 0.5%，這些不合比例的差距可推測，對於二氧化鈦奈米管，單位數量 N719 染料的光吸收度與光電轉換效率高於同單位數量的 N3 染料，但是實際應用上卻不同於傳統二氧化鈦奈米顆粒所製作的染料敏化太陽能電池，對奈米管而言，N3 染料整體效率是優於 N719 染料的。

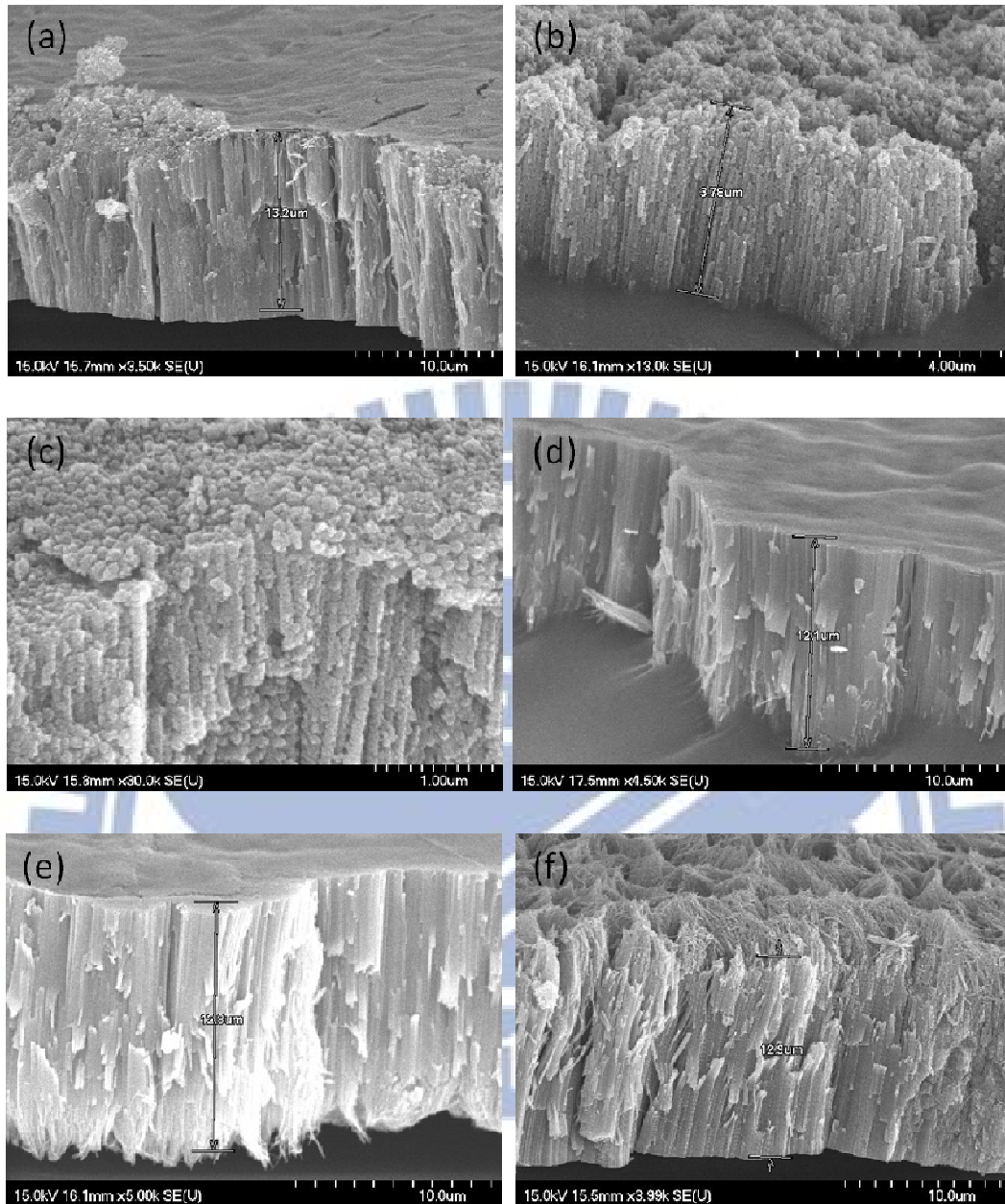


圖 8 燒結溫度實驗 SEM 圖

(a) 對照組 (b) (c) 350°C (d) 400°C (e) 450°C (f) 500°C。

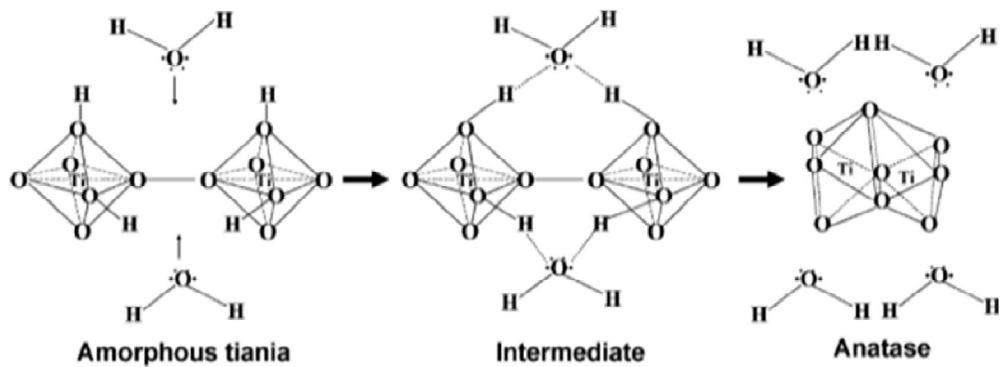


圖 9 水熱法中二氧化鈦分子由非結晶晶相轉變為銳鈦礦示意圖。〔41〕

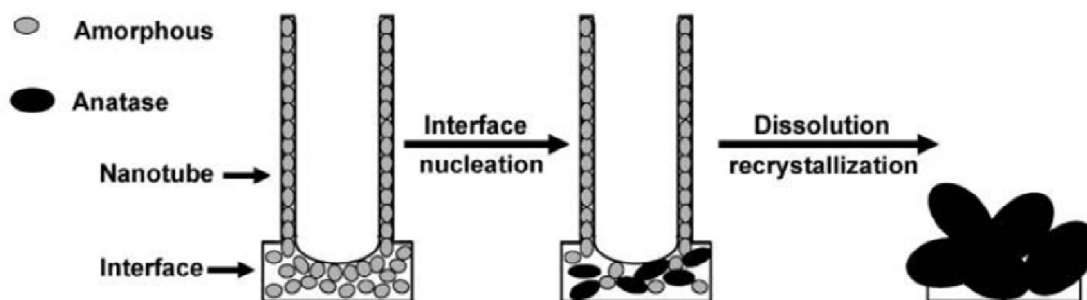


圖 10 水熱法中二氧化鈦奈米管由非結晶晶相轉變為銳鈦礦示意圖。〔 41 〕

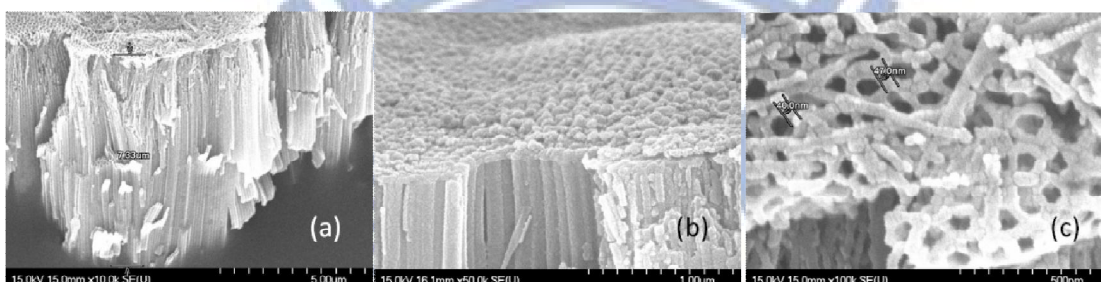


圖 11 各種二氧化鈦奈米管形貌狀況 SEM 圖 (a) 斷裂 (b) 結塊 (c) 倒塌。

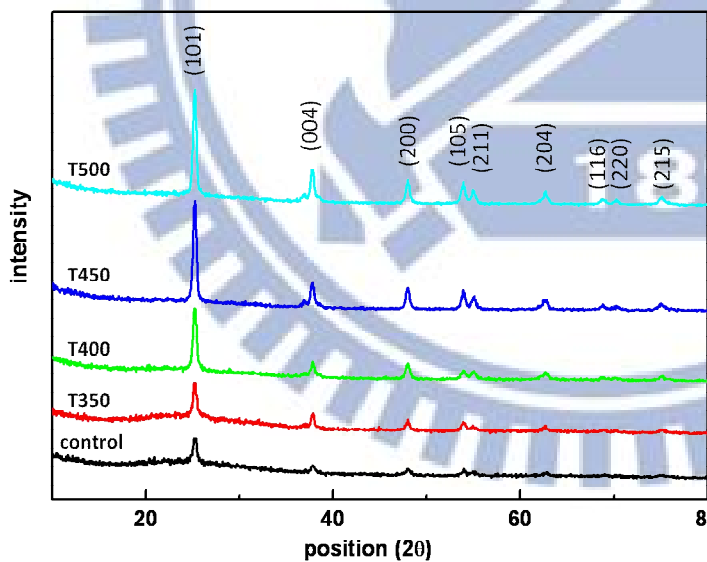


圖 12 燒結溫度實驗 XRD 圖。

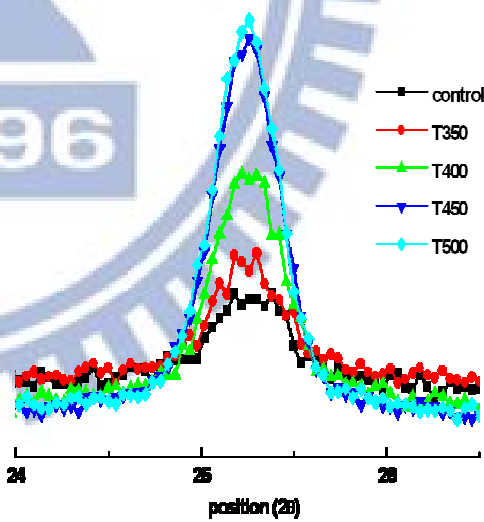


圖 13 (101) 晶格面 XRD 圖。

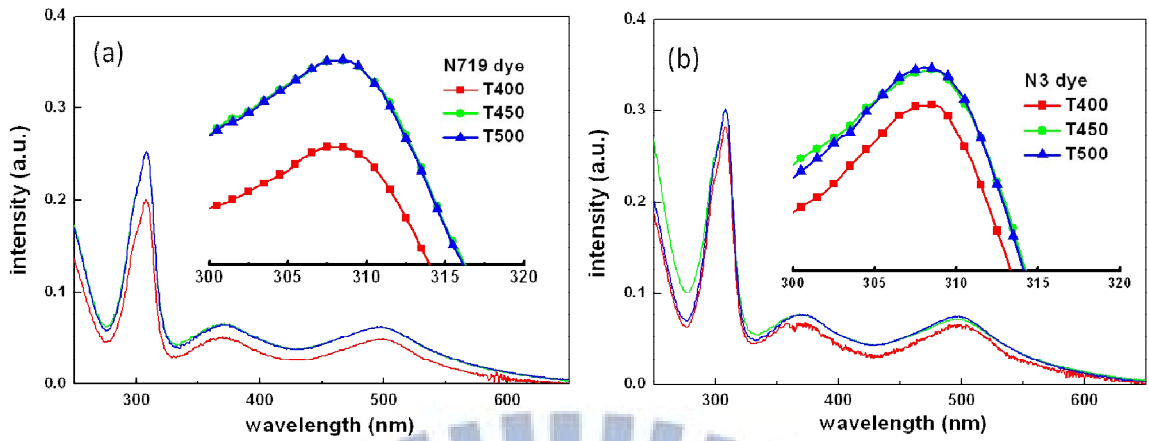


圖 14 燒結溫度實驗染料對光吸收度 (a) N719 染料 (b) N3 染料

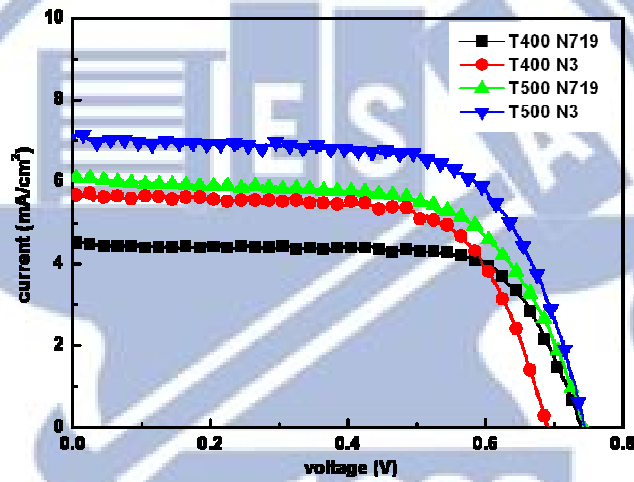


圖 15 燒結溫度實驗 I-V 電性圖。

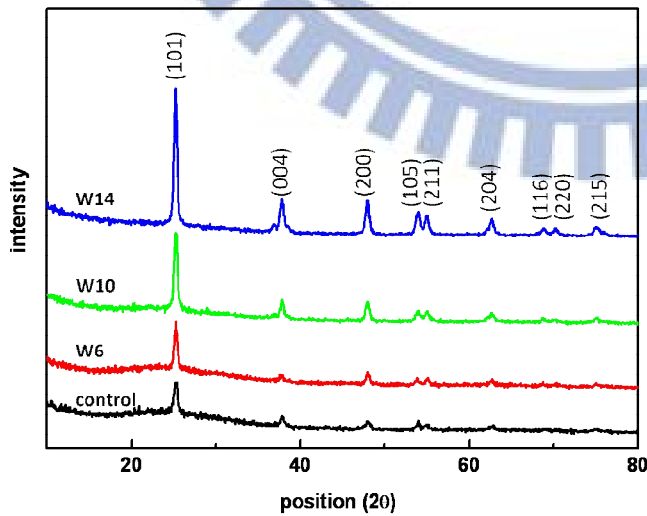


圖 16 水量實驗 XRD 圖。

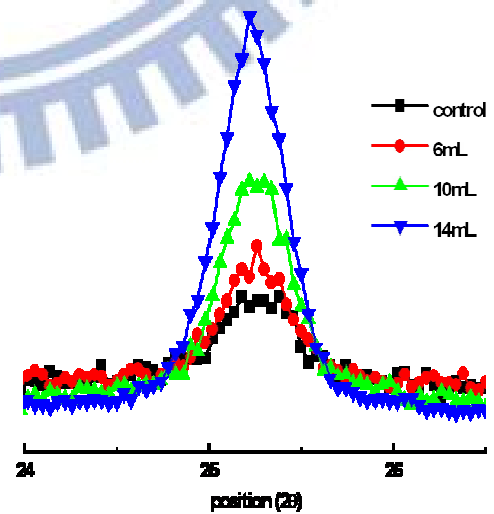


圖 17 (101) 晶格面 XRD 圖。

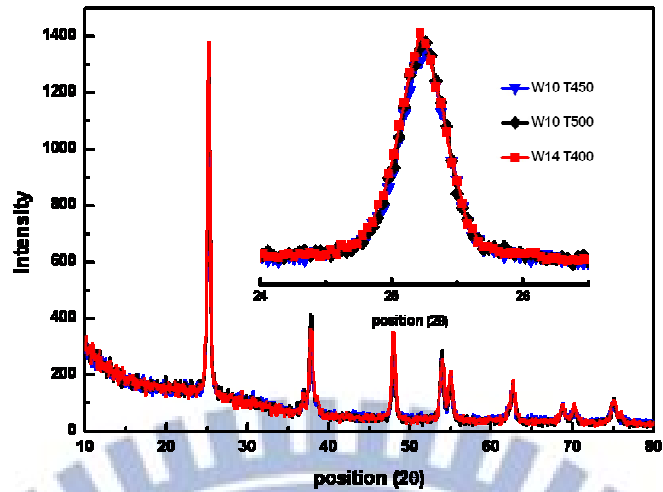


圖 18 燒結溫度與水量實驗 XRD 圖。

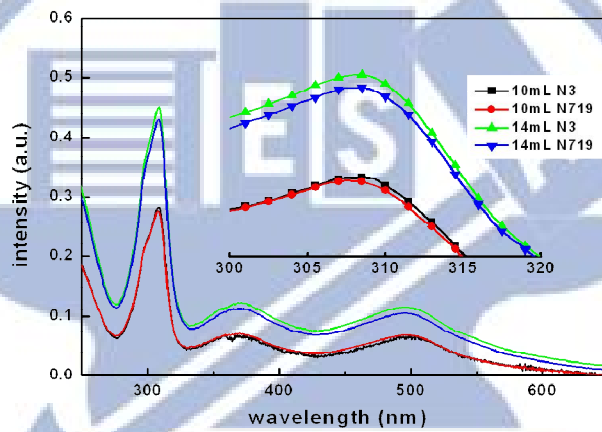


圖 19 水量實驗染料對光吸收度。

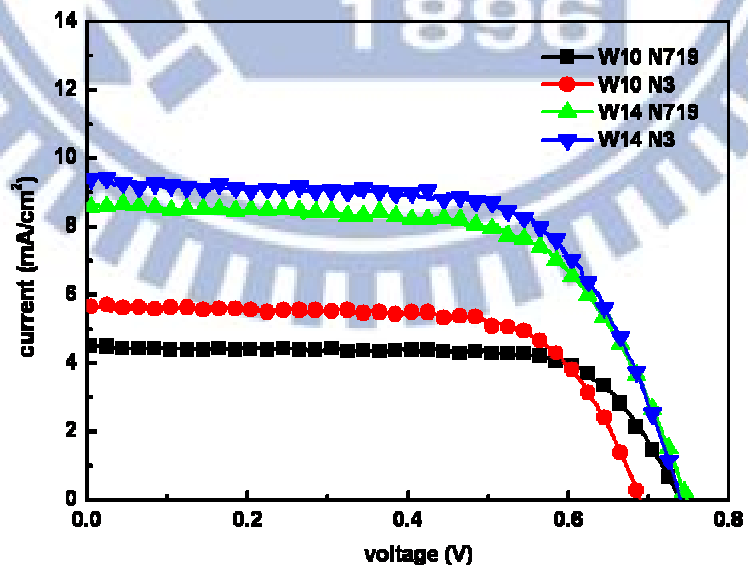


圖 20 水量實驗 I-V 電性圖。

表 1 燒結溫度實驗染料吸附顆粒數

	N719 particle # (10^{-9} mole/cm ²)	N3 particle # (10^{-9} mole/cm ²)
T400	65.10	168.12
T450	81.83	178.54
T500	82.03	179.44

表 2 燒結溫度實驗電性參數

	Voc (Volt)	Isc (mA/cm ²)	F.F.	η (%)
T400 N3	0.69	5.67	0.69	2.70
T400 N719	0.74	4.52	0.72	2.41
T500 N3	0.75	7.10	0.67	3.65
T500 N719	0.75	6.11	0.64	2.92

表 3 水量實驗染料吸附顆粒數

	N719 particle # (10^{-9} mole/cm ²)	N3 particle # (10^{-9} mole/cm ²)
W10	89.71	168.12
W14	139.57	268.97

表 4 水量實驗電性參數

	Voc (Volt)	Isc (mA/cm ²)	F.F.	η (%)
W10 N3	0.69	5.67	0.69	2.70
W10 N719	0.74	4.52	0.72	2.41
W14 N3	0.74	9.40	0.66	4.56
W14 N719	0.75	8.63	0.65	4.19