

#### 四、水熱法溶液酸鹼度實驗結果與討論

本系列採用不同酸鹼值溶液進行水熱法實驗，預測在水熱法過程中，酸鹼溶液中的離子會影響二氧化鈦奈米管表面鍵結，造成後續染料吸附與電子傳遞的改變。本系列實驗皆使用 40°C 恆溫水箱中，50V 陽極氧化 2 小時所成長的二氧化鈦奈米管陣列，希望增加奈米管長度以凸顯變化量。為了將研究重點鎖定二氧化鈦奈米管表面鍵結改變所造成的影響，故參考上一章實驗結果，採用 450°C 水熱法前燒結溫度，水熱法壓力釜中溶液容量使用 14mL，於 240°C 反應 2 小時，使二氧化鈦奈米管形成結晶性最完整的銳鈦礦晶相，同時排除可能的變因。水熱法中使用的溶液分別包含 pH1、pH2、pH3 的硝酸水溶液做為酸性組（以下分別使用 pH1、2、3 簡稱），以及 pH10、pH11、pH12（以下分別使用 pH10、11、12 簡稱）的氫氧化鉀水溶液做為鹼性組，對照組則是使用中性的去離子水（以下使用 water 代表）。

圖 21 中呈現的是各種酸鹼溶液水熱法後二氧化鈦奈米管陣列的俯視 SEM 圖。反應兩個小時的二氧化鈦奈米管長度約為 18 $\mu\text{m}$ （圖 21-a），與反應一個小時所形成的 12 $\mu\text{m}$  比較起來，誠如陽極氧化成長二氧化鈦的介紹中所言，二氧化鈦奈米管的長度並不會與陽極氧化反應時間成正比關係，而是反應速率會隨時間增加而下降，逐漸趨近飽和長度。圖中可清楚看見無論是 water 或 pH1、2、3、11（分別為圖 21-b、c、d、e、f），皆有相同的排列密度與完整的奈米管頂端開口，表示相同陽極氧化電壓條件下將奈米管的密度控制為一致。

特別值得注意的是 pH12（圖 21-g）並沒有如其它條件的環狀開口，反而是完全被破壞成顆粒塊狀的形貌。事實上，即使是以肉眼觀察反應過後與基板分離下的樣本，也會發現 pH12 是飽和的白色平滑表面，不同於其他條件呈現半透明狀的黃白色薄膜。這表示二氧化鈦奈米管在高溫高壓下逐漸結晶的過程中，與環境溶液中的成份會有交互作用，最明顯的是當酸鹼值過大的情況下（pH12），二氧化鈦奈米管結構就會被破壞成顆粒塊狀，微觀與巨觀形貌都與正常管狀結構大不相同。

關於二氧化鈦在鹼性過強的環境中結晶所造成的結構破壞，可參照交通大學應化所

依據密度泛函理論 (density function theory, DFT) 對二氧化鈦奈米管所作的計算與模擬 (圖 22)。在他們的模擬結果中，理論上最理想的二氧化鈦奈米管分子結構如圖 22-a，不具有氫鍵與氫氧鍵；當酸性環境中氫離子附著後 (圖 22-b)，經過燒結能可以保持完整的環狀結構 (圖 22-c)，也就是管狀；當環境的酸性過大，氫離子附著後 (圖 22-d) 經燒結便會使管狀結構崩壞 (圖 22-e)。然而在鹼性的狀況下，二氧化鈦奈米管上的氫氧鍵結 (圖 22-f) 在燒結前便已經使環狀結構造成不同於理想結構的扭曲變形，經過燒結後更是破壞已扭曲的鍵結；當環境的鹼性過大時，二氧化鈦奈米管分子結構在燒結前後鍵結扭曲斷裂的狀況更嚴重 (圖 22-g, h)。總結來說，理論計算與模擬結果顯示在環境酸性過大的情況下，二氧化鈦奈米管結構會在燒結後崩壞、分解；而若是在鹼性環境下，無論鹼性強弱或燒結前後，都會使二氧化鈦奈米管結構扭曲，內部鍵結減少。pH12 樣本與 DFT 模擬結過對照之下，二氧化鈦奈米管可能在如同圖 22-f, g 的狀況之下，受水熱法時脫水反應將管狀結構中的鍵結拉扯斷裂而分崩離析。

圖 23 是使用 450°C 前處理再以不同酸鹼溶液 (pH2、3、11、12，以及去離子水) 14mL 進行水熱法後的 XRD 圖，圖中以只進行 450°C 結晶而未使用水熱法處理的樣本 (none) 作為對照組，以便比較反映結晶性的強度。由晶格位置判定，改變水熱法溶液的酸鹼質並不會影響整體結晶晶相，全部都還是呈現銳鈦礦晶相。將強度最強的 (101) 晶格面放大檢視，各溶液的強度並沒有明顯的區別，表示溶液的酸鹼度也不會影響整體結晶的程度，同樣使用 14mL 的容量便同樣皆達到完全的結晶。這個結果印證實驗設計的目的，排除了整體結晶性差異的變因。

將 pH 1、2、3、10、11、12 以及 water 等條件的二氧化鈦樣本分別浸入 N719 與 N3 染料後量測染料吸附量如圖 24，並進一步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 5 所示。無論吸附 N719 或 N3 染料，都是以 water 條件吸附的顆粒數最多，降低或增加水熱法溶液的 pH 值皆會使吸附率降低，而且酸性/鹼性越強，染料吸附越少。

將 pH1、2、3、10、11、12，以及 water 等不同水熱法溶液條件的二氧化鈦奈米管陣列薄膜，分別吸附 N719 染料與 N3 染料，製作成染料敏化太陽能電池元件並測量其

電性，結果如圖 25 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.)，以及光電轉換功率 ( $\eta$ ) 整理於表 6。比較 N719 與 N3 染料在相同條件下的電性結果，可發現 N3 染料皆優於 N719 染料，這和改變水熱法前結晶溫度，以及改變水熱法液體容量等不同變因下的結果相同，可更加確定相較於 N719 染料，N3 染料更適用於二氧化鈦奈米管陣列所製作的染料敏化太陽能電池。無論對於 N719 或 N3 染料而言，皆是以中性的 water 做為水熱法液體可得到最佳的光電轉換效率(分別為 4.61% 與 5.02%)；降低或增加水熱法溶液的 pH 值皆會使光電轉換效率劣化，而且酸性/鹼性越強，元件表現便越差。

比對電性數據與染料吸附量結果，可發現元件的光電轉換效率大致上與短路光電流成正相關，而短路光電流則和染料吸附量成正相關，即染料吸附量是影響元件工作效率的直接原因。由此可判定改變水熱法溶液酸鹼值所造成的改變不如預期，不僅無法提升元件效率，反而無論是酸性或鹼性都會更加劣化。然而從電性表現的差異與結晶性的等量結果，可以推論水熱法過程中環境的酸鹼性的確會造成二氧化鈦奈米管表面的變化。因此，雖然無法利用水熱法過程中的溶液酸鹼性優化元件特性，針對二氧化鈦表面變化進行分析，仍然有助於了解二氧化鈦奈米管與染料之間的交互作用與鍵結關係。

紅外光譜 (infrared spectroscopy) 是用來偵測分子的振動能量的技術。分子內的電子被激發後，由於電子雲分布改變，產生分子偶極距 (dipole moment) 的改變，因此牽動了分子內原子和原子間距離 (化學鍵鍵長) 以及原子和原子間相對位置 (鍵角) 的改變，利用紅外光和分子作用所產生上述分子振動的原理，來記錄分子吸收紅外光之後所呈的振動模式 (vibrational modes)，記錄吸收光的相對強度對紅外光波長 ( $\lambda$ ) 所得的圖，即稱為紅外光譜，有時也被稱為分子的指紋，作為鑑定分子之用。

為了能夠瞭解二氧化鈦表面的鍵結狀況，將進行過不同水熱法溶液條件的二氧化鈦 (分別以 pH3、water、pH11 代表酸性、中性，與鹼性) 吸附 N719 染料之後進行 FTIR 量測。將數據分為低波數 ( $1200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ ) 段如圖 26 表示，以及高波數 ( $2000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ) 段如圖 27-a 表示。

依低波數頻譜中所標示的吸收峰值所在位置，在  $1717\sim 1720\text{cm}^{-1}$  顯示來自染料羧酸

基 (COOH) 上的羰基  $\nu$  (C=O) 訊號, 同時羧酸根離子 (COO<sup>-</sup>) 振動訊號  $\nu$  (COO<sup>-</sup><sub>asym</sub>)、 $\nu$  (COO<sup>-</sup><sub>sym</sub>)、 $\nu$  (C-O) 也分別在 1601~1607 與 1539~1541、1371~1377 與 1406~1410、1232~1233cm<sup>-1</sup> 被偵測出。

通常在遠紅外線頻譜的研究當中, 會使用羧酸根離子兩種振動模式的波數差值, 即  $\Delta\nu = \nu$  (COO<sup>-</sup><sub>asym</sub>) -  $\nu$  (COO<sup>-</sup><sub>sym</sub>), 作為判斷金屬氧化物表面與吸附物 (諸如感光劑、氣體、聚合物...等等) 分子之間鍵結形式的依據。由於  $\nu$  (COO<sup>-</sup><sub>asym</sub>) 與  $\nu$  (COO<sup>-</sup><sub>sym</sub>) 都有兩處峰值, 因此定義選取  $\nu$  (COO<sup>-</sup><sub>asym</sub>) 的較大波數與  $\nu$  (COO<sup>-</sup><sub>sym</sub>) 的較小波數為標準。其中針對羧酸基團與羧酸根離子, 特別又為吸附前後定義了淨態 (neat state)  $\Delta\nu_{\text{salt}}$  與吸附態 (adsorbed state)  $\Delta\nu_{\text{ads}}$ 。當  $\Delta\nu_{\text{ads}} > \Delta\nu_{\text{salt}}$ , 表示以單牙基 (unidentate) 為鍵結模式, 對應二氧化鈦的染料吸附系統如圖 28 中的 I。當  $\Delta\nu_{\text{ads}} < \Delta\nu_{\text{salt}}$ , 則可能為螯合 (chelate) 或橋接 (bridge) 的雙牙基鍵結模式, 分別對應圖 28 中的 II 與 III。而若  $\Delta\nu_{\text{ads}} \ll \Delta\nu_{\text{salt}}$ , 則可確定是雙牙基螯合鍵結。數據中條件 pH3、water、pH11 的  $\Delta\nu_{\text{ads}}$ , 依序為 232、230、230cm<sup>-1</sup>, 與前人研究結果中純 N719 染料的  $\Delta\nu_{\text{salt}}=235\text{cm}^{-1}$  比較, 差值為 3、5、5cm<sup>-1</sup>, 參考 Kee Eun Lee 等人的研究結果 [42], 三者皆符合雙牙基橋接鍵結模式。

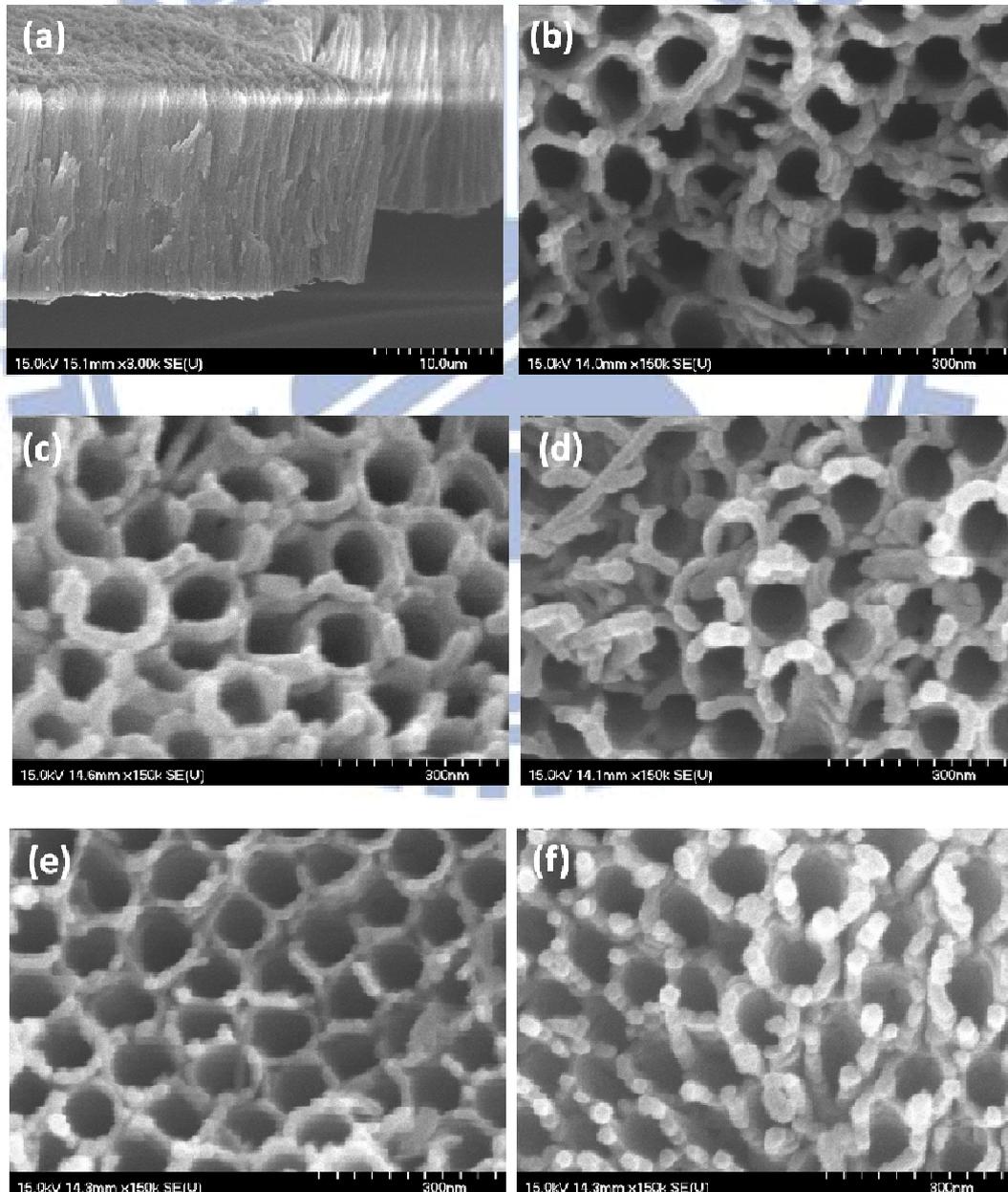
特別值得注意的是, 若 N719 染料中兩支類酯 (ester-like) 官能基都脫去 TBA<sup>+</sup>而形成負離子, 和二氧化鈦表面產生上述的雙牙基共價鍵, 那麼 TBA<sup>+</sup>的振動模式將不會出現在 IR 頻譜之中。但是在低波數 1470、1473、1471cm<sup>-1</sup>, 與高波數 2966、2962、2963cm<sup>-1</sup>, 都偵測到屬於 TAB<sup>+</sup>的分子振動訊號。根據 Hirose 等人的研究推論, 在染料溶液中會自然解離的 TBA<sup>+</sup>必定與二氧化鈦表面 Ti-OH 或 Ti-OH<sub>2</sub>上所帶的質子反應, 因而遺留在二氧化鈦表面 [43-44]。

將高波數頻譜比對染料吸附前的頻譜 (圖 27-b), 除了發現 2342~2349 cm<sup>-1</sup> 來自 CO<sub>2</sub> 的訊號可視作量測雜訊, 也可以很明顯地觀察到染料吸附後 2098~2100 cm<sup>-1</sup> 來自染料 NCS 官能基上的  $\nu$  (NC) 訊號, 另外還有 2962~2963 cm<sup>-1</sup> 來自 TBA<sup>+</sup>的  $\nu$  (CH) 訊號。

高波數頻譜中特別寬的吸收特徵區域是  $\nu$  (OH) 的訊號, 來源可能是染料分子羧酸基團 (COOH), 以及二氧化鈦表面的 Ti-OH 或 Ti-OH<sub>2</sub>, 尤其在染料吸附前的二氧化鈦表

面也有相同的特徵頻譜，屏除了羧基團的可能性，這證明二氧化鈦表面不是只有 Ti-O 鍵結，對於殘留 TBA<sup>+</sup>的推論也獲得了佐證。

酸性、中性，與鹼性樣本中皆偵測出相同的鍵結成分，在針對羧基團與羧酸根離子的定量分析中也同樣顯示與二氧化鈦呈雙牙基橋接的結果。但是 FTIR 並無法由其中分析、證明此雙牙基橋接是發生在二氧化鈦與 N719 染料的脫去 H<sup>+</sup>的羧基團或是脫去 TBA<sup>+</sup>後的羧酸根離子處，也無法分析 N719 染料分子雙吡啶的四個分支中，有幾支與二氧化鈦表面產生共價鍵，然而這些都可能是不同水熱法溶液酸鹼性造成元件特性改變的原因，需要進一步釐清。



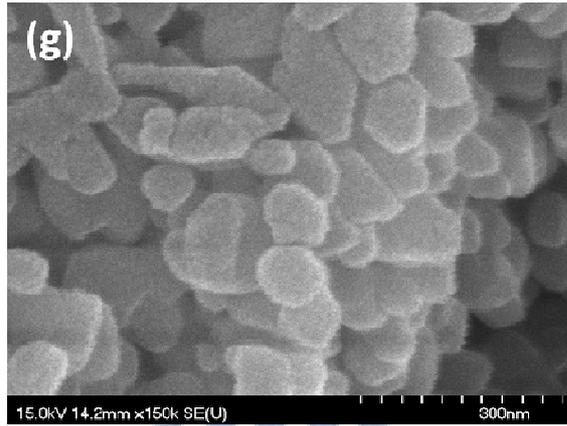


圖 21 酸鹼度實驗 SEM 圖。

(a) 對照組 (b) water (c) pH 1 (d) pH2 (e) pH3 (f) pH11 (g) pH12

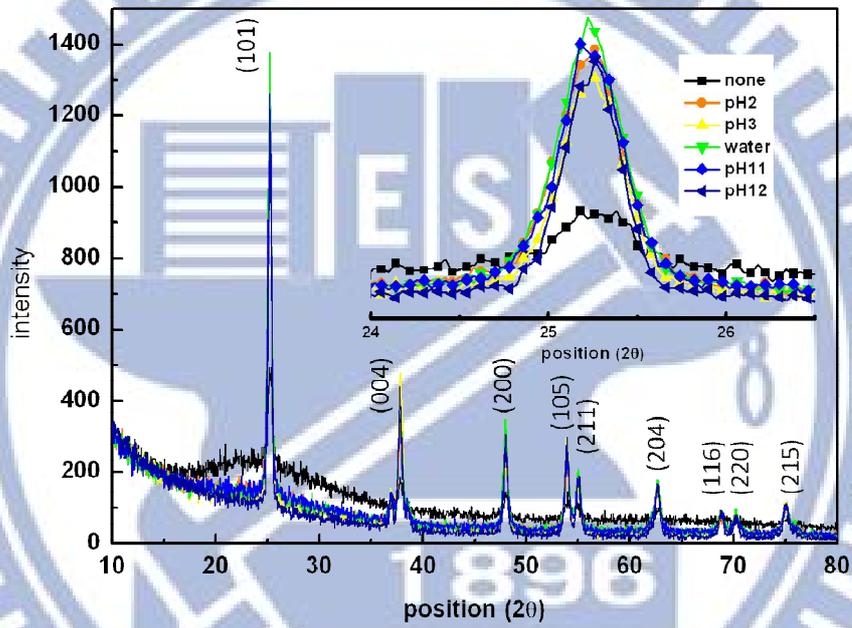
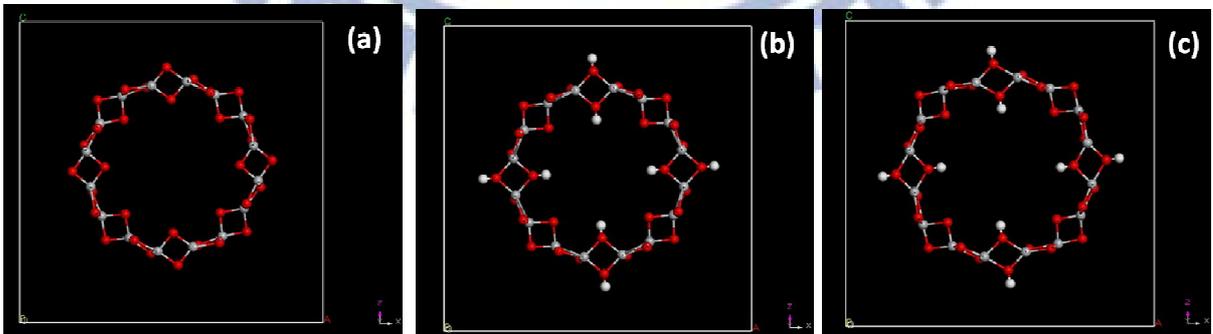


圖 22 酸鹼度實驗 XRD 圖。



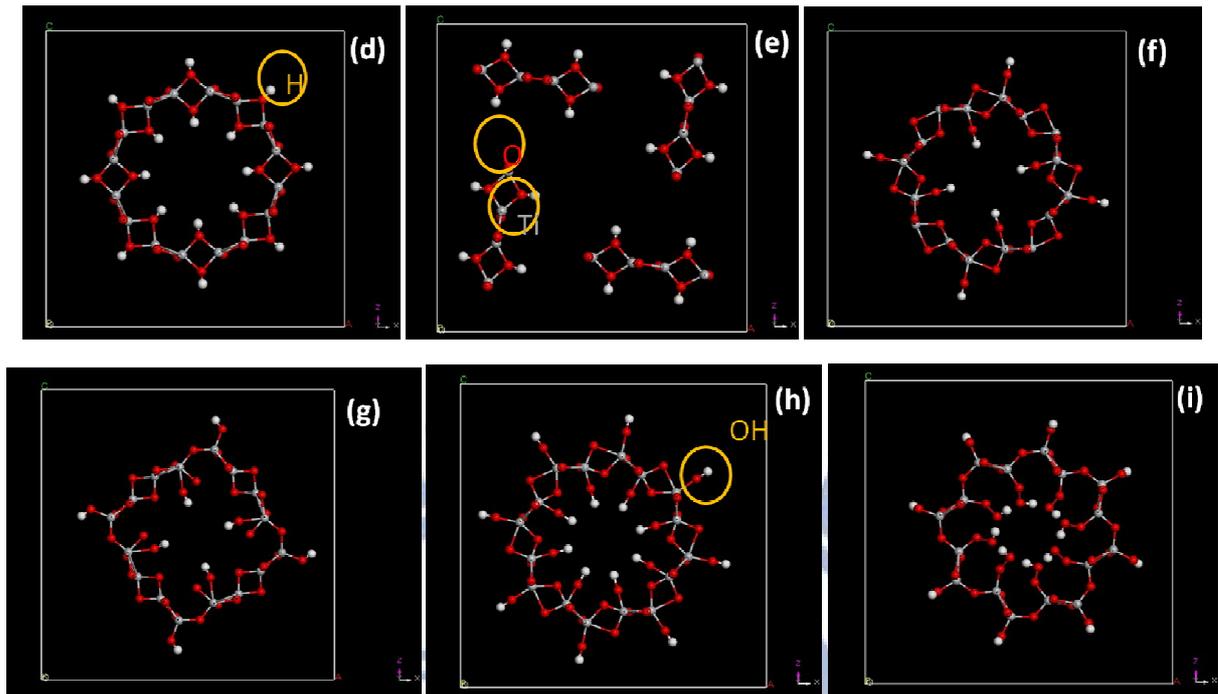


圖 23 二氧化鈦奈米管分子 DFT 結構模擬圖。

- (a) 純二氧化鈦奈米管 (b) 低氫鍵密度，燒結前 (c) 低氫鍵密度，燒結後  
 (d) 高氫鍵密度，燒結前 (e) 高氫鍵密度，燒結後 (f) 低氫氧鍵密度，燒結前  
 (g) 低氫氧鍵密度，燒結後 (h) 高氫氧鍵密度，燒結前 (i) 高氫氧鍵密度，燒結後

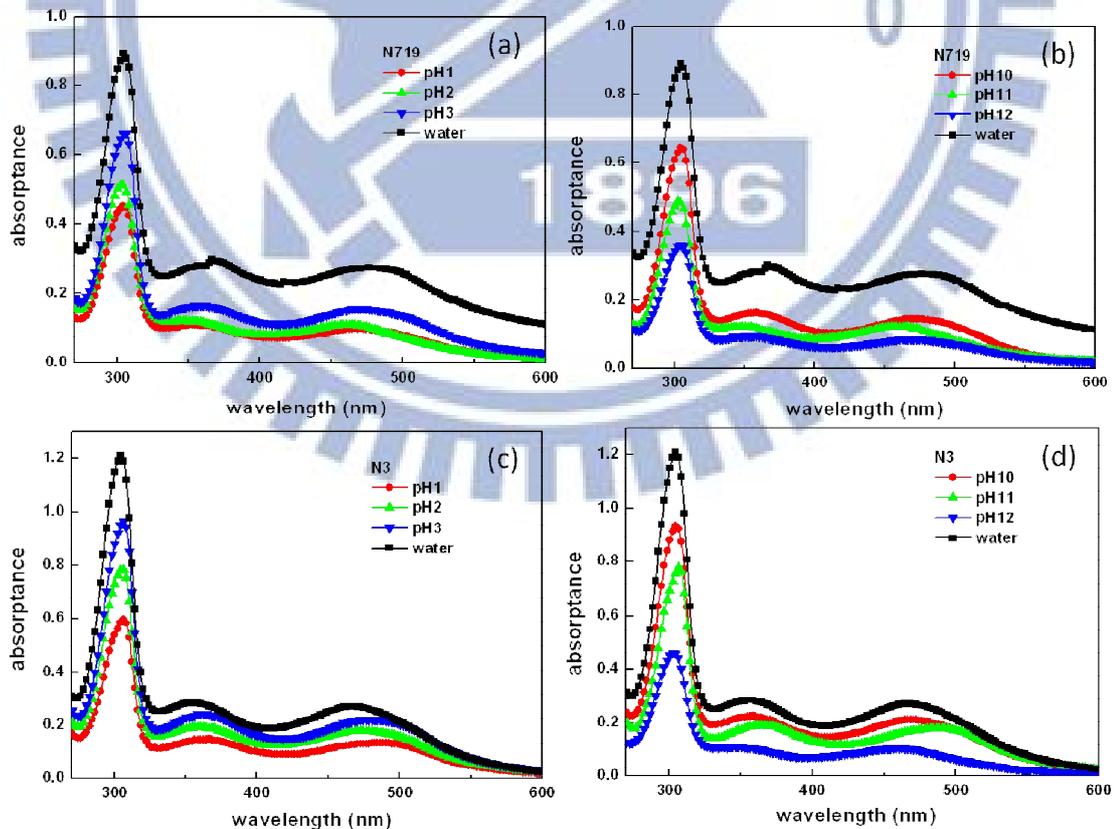


圖 24 酸鹼度實驗染料對光吸收度 (a) 酸性溶液與 N719 染料

- (b) 鹼性溶液與 N719 染料 (c) 酸性溶液與 N3 染料 (d) 鹼性溶液與 N719 染料。

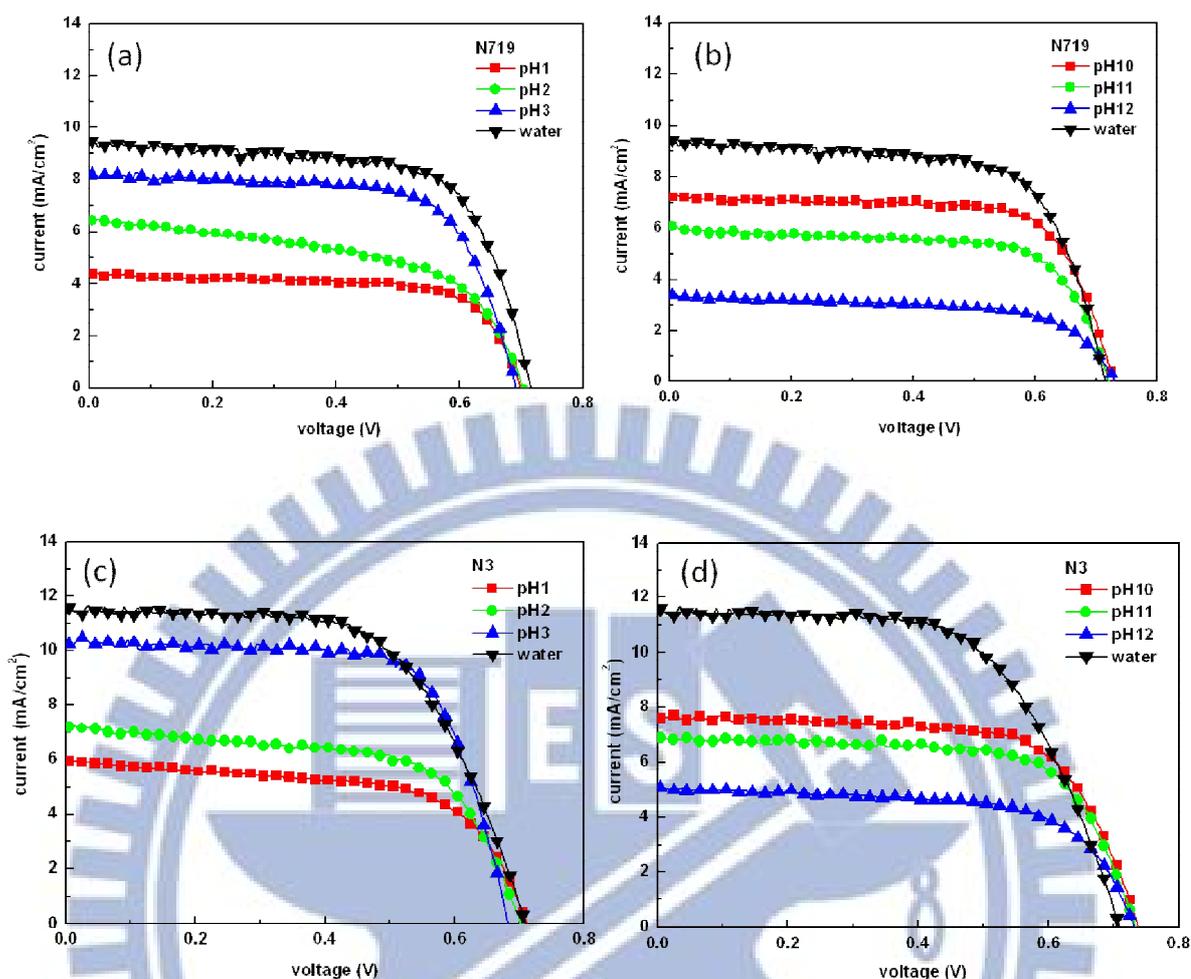


圖 25 酸鹼度實驗 I-V 電性圖 (a) 酸性溶液與 N719 染料 (b) 鹼性溶液與 N719 染料 (c) 酸性溶液與 N3 染料 (d) 鹼性溶液與 N3 染料。

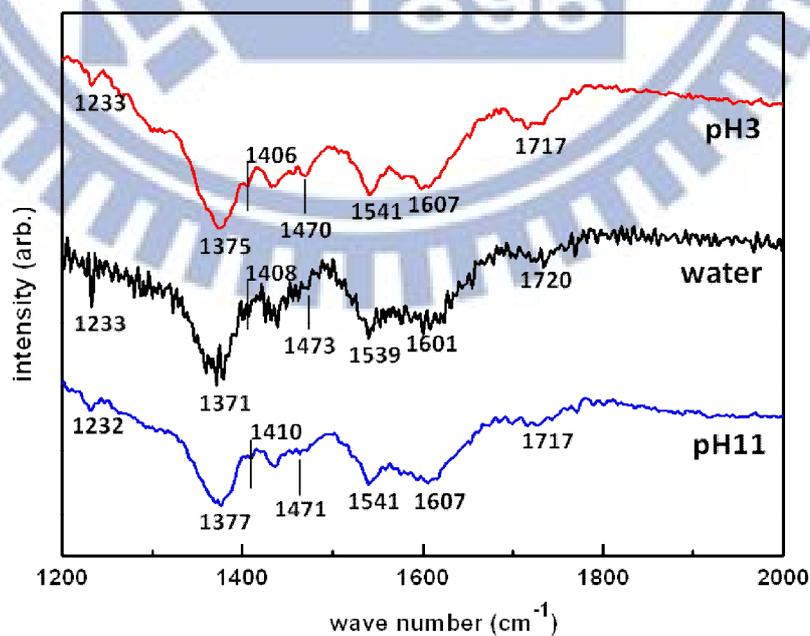


圖 26 二氧化鈦與 N719 染料於低波數區 FTIR 圖譜。

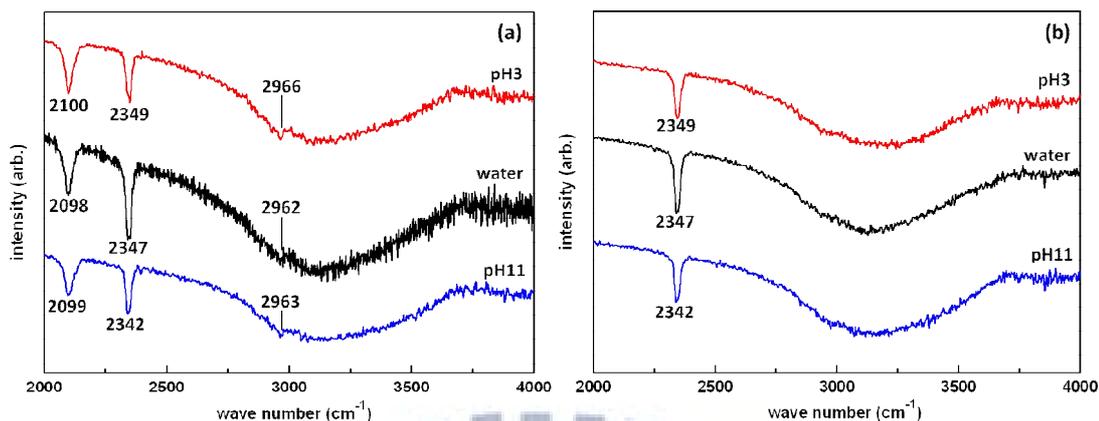


圖 27 高波數區 FTIR 圖譜 (a) 二氧化鈦與 N719 染料 (b) 二氧化鈦。

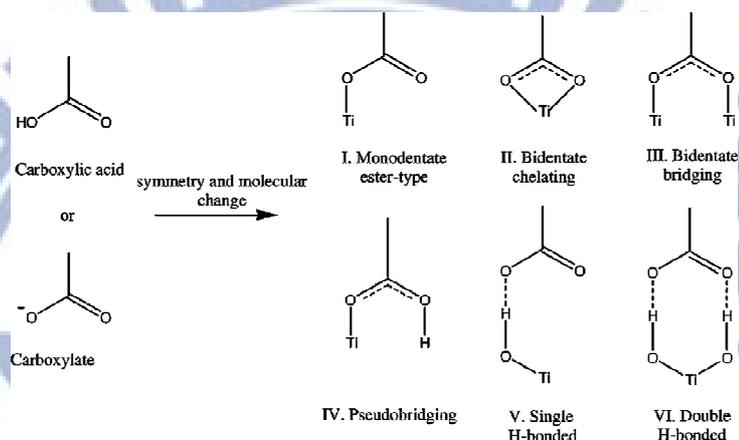


圖 28 N719 染料可能的錨結模式示意圖 [ 42 ]

表 5 水熱法溶液酸鹼度染料吸附顆粒數

	N719 particle # ( $10^{-9}$ mole/cm $^2$ )	N3 particle # ( $10^{-9}$ mole/cm $^2$ )
pH1	102.64	247.19
pH2	128.66	325.96
pH3	150.39	400.47
water	202.27	500.87
pH10	145.80	386.36
pH11	110.53	323.68
pH12	81.45	191.59

表 6 水熱法溶液酸鹼度實驗電性參數

	N719				N3			
	Voc (Volt)	Isc (mA/cm $^2$ )	F.F.	$\eta$ (%)	Voc (Volt)	Isc (mA/cm $^2$ )	F.F.	$\eta$ (%)
pH1	0.70	4.43	0.70	2.16	0.71	5.99	0.62	2.63
pH2	0.70	6.49	0.55	2.48	0.70	7.27	0.62	3.17
pH3	0.69	8.27	0.69	3.92	0.68	10.49	0.70	4.99
water	0.72	9.48	0.68	4.61	0.71	11.59	0.61	5.02
pH10	0.73	7.23	0.72	3.79	0.74	7.61	0.68	3.84
pH11	0.72	6.09	0.69	3.02	0.74	6.90	0.69	3.51
pH12	0.73	3.39	0.63	1.56	0.73	5.06	0.65	2.39

## 五、X 光光電子能譜實驗結果與討論

X 光光電子能譜儀 (XPS) 圖譜是測得所收集到的電子數量，對應束縛能為函數作圖。雖然原子核心 (core) 電子不參與化學鍵結反應，然而無論是基態或激發態，任何價電子層的電荷分布發生變化，都會影響到核心電子的束縛能。因為電子束縛能對於特定元素，甚至原子內特定軌域層有專一性，因此可以用於分辨相同元素的不同化學鍵結能階。由於材料中電子平均自由徑 (mean free path) 短的緣故，XPS 也是一種表面敏感 (surface-sensitive) 的技術，這對於染料吸附於二氧化鈦表面的分析是非常有利的。

圖 29 是以不同酸鹼性溶液進行水熱法處理 (依序為 pH1, pH2.75, 中性去離子水, pH10.65, pH11.28) 並吸附 N719 染料後，對氮原子的 1s 軌域所測得的 XPS 結果。包含原始量測數據圖，以及分析軟體模擬後的結果。

根據 Kee Eun Lee 等人的研究 [45] 指出，針對含有 N719 染料吸附的二氧化鈦上，氧 1s 的軌域可以反摺積 (deconvolution) 還原出三類成分：最低束縛能部分 (約 526 eV) 的訊號來自於二氧化鈦表面的氧離子 ( $O^-$ )；中間束縛能部分 (約 529.5 eV) 是來自於染料上碳與氧之間的雙鍵 ( $C=O$ ) 以及二氧化鈦上的氫氧鍵 ( $Ti-OH$ )；最高束縛能部分 (532 eV 左右) 則是來自染料上羧酸基團的氫氧鍵 ( $COOH$ ) 以及吸附在二氧化鈦上的水 ( $Ti-OH_2$ )。

同樣的，若量取經過不同酸鹼性水熱法溶液處理後，未吸附染料前的 XPS，則可以根據 Simmons 和 Beard 的研究結果 [46]，將原始數據萃取出三種成分：最低束縛能部分的訊號來自於二氧化鈦表面的氧離子 ( $O^-$ )，如圖 30 中 1 號位置所示；中間束縛能部分是來自於二氧化鈦上的氫氧鍵 ( $Ti-OH$ )，如圖 29 中 2 號位置所示；最高束縛能部分 (532 eV 左右) 則是來自吸附在二氧化鈦上的水 ( $Ti-OH_2$ ) 如圖 30 中 3 號位置所示，也可能存在少許有機污染物上的氧訊號 ( $C-O$ )。值得一提的是，雖然未吸附染料的二氧化鈦表面可能存在少量來自製程環境中的污染物，但這些污染物大部分都將會在二氧化鈦樣本浸入染料之後，被染料分子所取代、移除，所以在染料吸附後所量測出的 XPS 分析中，高束縛能部分的成分中便忽略有機污染物的存在比重。[45]

分別將染料吸附前後每種成分所佔比例萃取出，對不同水熱法溶液酸鹼度條件作長條圖如圖 31 所示。吸附前的成分比例中，中性的水以 Ti-O<sup>-</sup> 的主要成分，其次是 Ti-OH，並含有少量的 Ti-OH<sub>2</sub>/C-O。然而當酸性/鹼性越來越強，Ti-O<sup>-</sup> 所占的比例變得越來越少，而 Ti-OH 與 Ti-OH<sub>2</sub>/C-O 則有增加的趨勢。這證明了水熱法過程中溶液的酸鹼度會影響二氧化鈦奈米管表面的鍵結組成比例，不過變化趨勢卻與理論上所預期的不盡相同。理論上二氧化鈦表面最主要的鍵結成分是 Ti-O<sup>-</sup>，在結晶過程中，酸性環境裡的氫離子會與 Ti 表面帶負電的氧鍵結，形成 Ti-OH，如下式：



同時，過於豐富的氫離子也會與 Ti 表面的 OH 形成帶正電的水分子，附著在 Ti 表面，如下式：



這與實驗中，酸性越強，Ti-O<sup>-</sup> 所占的比例下降進而形成 Ti-OH 與 Ti-OH<sub>2</sub> 導至比例越大的結果，是相互吻合的。

但若是比照上述的原理，理論上鹼性的環境會將氫離子影響造成的 Ti-OH 與 Ti-OH<sub>2</sub> 成分還原回 Ti-O<sup>-</sup>，但實驗數據卻非如此，鹼性越強，趨勢仍與酸性條件的結果相同。

綜合染料吸附度和光電轉換效率等實驗結果，可發現染料吸收度最好、光電轉換效率也最佳的中性溶液，在與 N719 染料吸附後的鍵結中，COOH/Ti-OH<sub>2</sub> 成分的比例相較其它酸鹼度條件是最低的。與吸附前相對應束縛能區段比較，可推論成分中的 Ti-OH<sub>2</sub> 屬於少數，主要仍由染料上的羧酸基團上的 OH 訊號為主。因此可以推論，在前一章節 FTIR 分析所得到的雙牙基橋接，是發生在染料羧酸基團的位置上（即圖 30 中 4 號的位置），造成原本羧酸基團的鍵結發生變化而使比例降低。

Ti-O<sup>-</sup> 的成分在染料吸附後大幅降低，即是代表染料上的羧酸基團是與二氧化鈦表面三種鍵結中的 Ti-O<sup>-</sup>，形成雙牙基橋接。這與 Ti-O<sup>-</sup> 比例越高的樣本，染料吸附度與光電轉換效率皆越佳，是相呼應的。然而在圖 31-b 上無法明顯指出隨酸鹼度條件變化而反映

的趨勢，這是因為影響 Ti-O 比例的原因有兩個：一為與染料鍵結而下降的比例；二為吸附染料前原有比例的多寡。

吸附後 C=O/Ti-OH 比例的變化，與吸附前相對應束縛能區段比較，推論吸附後不同條件之間的比例差異主要是來自於染料中的 C=O 訊號。然而無論是與二氧化鈦表面形成氫鍵的羧基團（圖 30 中 7 號位置）或羧酸根離子團（圖 30 中 6 號位置），以及未與二氧化鈦表面作用的另兩端羧基團或羧酸根離子團，其中皆含有 C=O 的鍵結與訊號。因此，C=O 成分所占比例即代表了單位表面積上染料吸附量的多寡。

圖 32 是以不同溶液進行水熱法處理並吸附 N719 染料後，對氮原子的 1s 軌域所測得的 XPS 結果。包含原始量測數據圖，以及分析軟體模擬後的結果。

針對具有 N719 附著的二氧化鈦表面，氮 1s 可以被分為三種成分：最低束縛能部分（約為 398 eV）是染料分子 NCS 官能基上的氮元素；中間束縛能部分（約 400 eV）是來自染料分子中雙吡啶（bipyridine）中的氮元素；最高束縛能部分（約 402 eV）則是來自自由染料分子解離後殘留在二氧化鈦表面的 TBA（tetrabutylammonium）離子。對於氮原子的分析主要根據 Johansson 研究團隊〔47〕與 Rensmo 研究團隊〔48〕的成果，他們針對許多不同的鈎金屬染料做的一系列實驗，最終將這三種成分從氮原子的 1s 訊號中分離出來。

將每種成分所佔比例萃取出作長條圖（圖 33），以中性的 water 為對照組，當酸性由 pH4、pH2.75、到 pH1 越來越強時，殘留在二氧化鈦奈米管表面的 TBA 離子所占比例越來越高；相同的，在鹼性由 pH10.65 增強到 pH11.28 時，TBA 離子的比例也越來越高。這樣的現象呼應氧原子 O1s 軌域的 XPS 分析結果，在酸和鹼環境下結晶形成的二氧化鈦表面由於 Ti-O 的鍵結較少，不適合染料吸附，留下許多空間使 TBA 離子附著。然而除了 N719 染料，也以 N3 染料進行染料吸附量與元件特性的實驗，結果對於 N3 染料也同樣在越酸或越鹼的環境下結晶的二氧化鈦奈米管，表面吸附的染料數目會越少造成特性劣化。這表示 TBA 離子對於二氧化鈦表面對染料的吸附並不是主要的影響原因。但由於 N3 染料在每種相同的條件中都達到比 N719 染料更好的元件特性，除了分子顆粒較小，容易進入並吸附於二氧化鈦奈米管，有無 TBA 離子佔據二氧化鈦表面也是一項可能的因

素。

染料分子上的 NCS 官能基所佔比例越高，表示染料分子數目越多。從圖 32 中可觀察到 NCS 官能基所佔比重是以 water 最多，pH 值由中性變低或變高，NCS 官能基所佔比重皆有下降的趨勢。這結果和染料吸附量，以及 TBA 離子的變化趨勢仍都是互相吻合的。

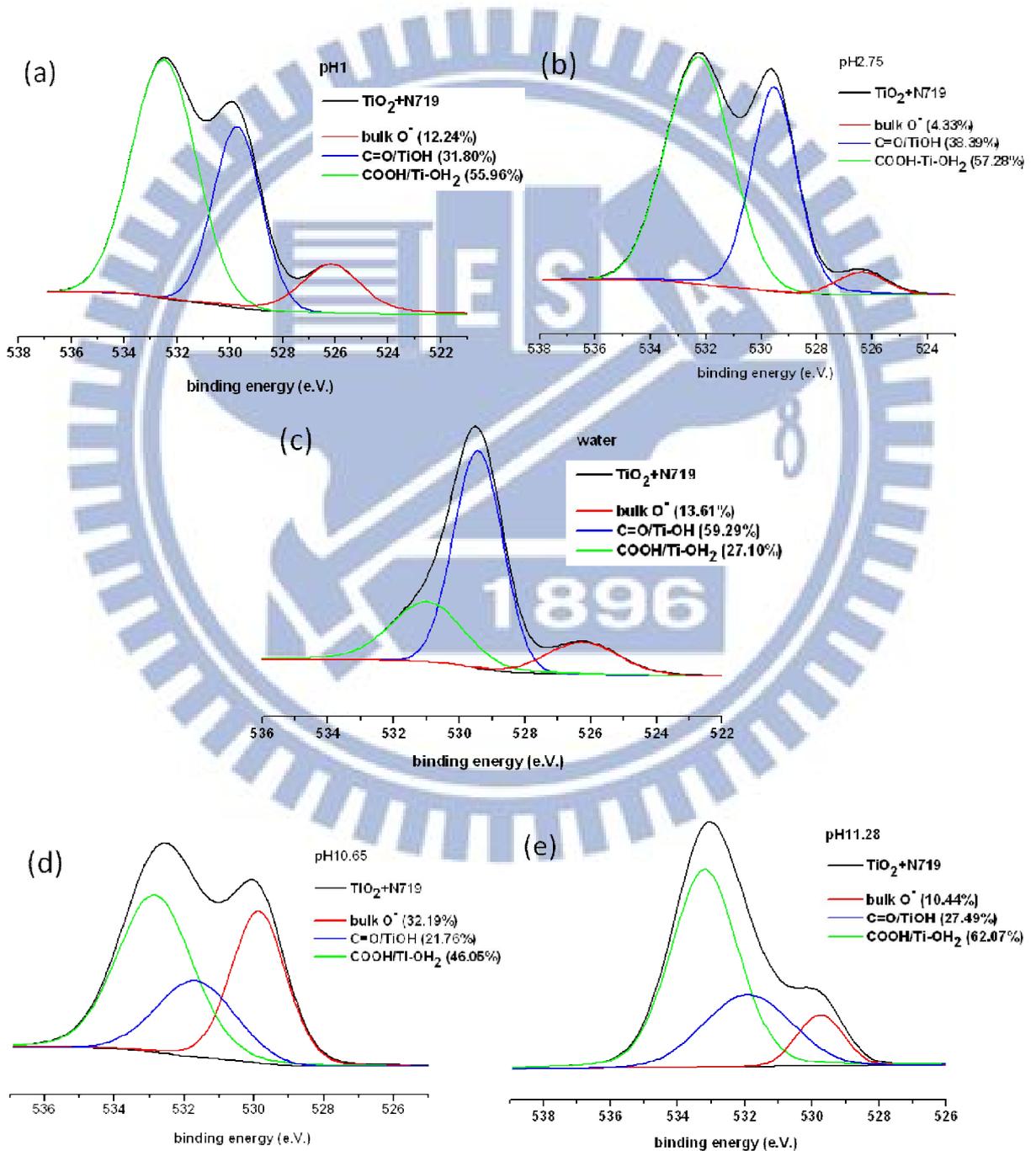


圖 29 含峰值分析的 O 1s 軌域 XPS 圖。

(a) pH1 (b) pH 2.75 (c) water (d) pH 10.65 (e) pH 11.28。

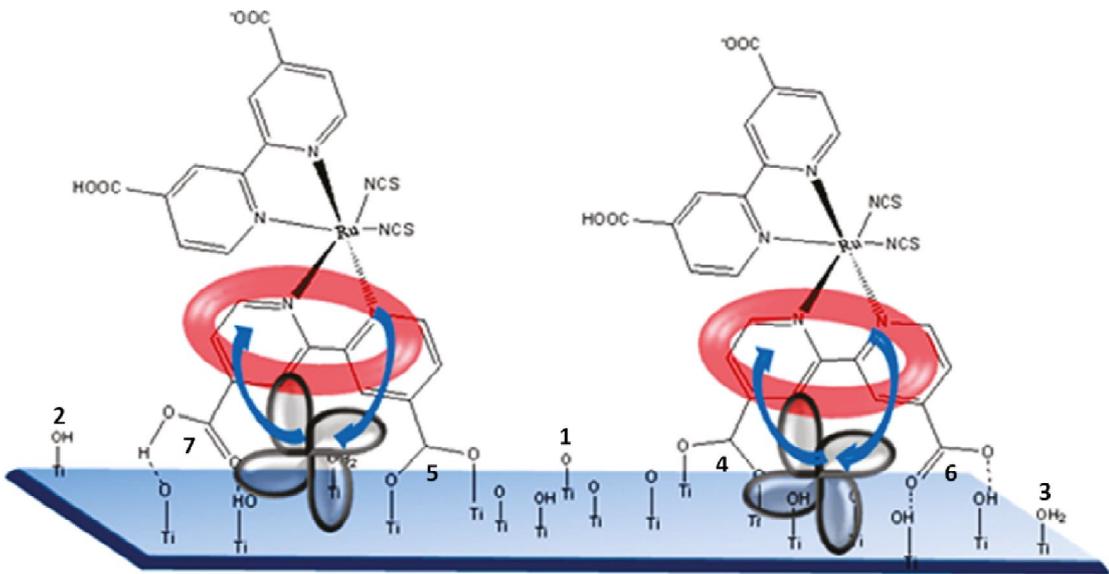


圖 30 左圖為 N719 染料分子羧酸根團與羧酸基團分別與二氧化鈦表面形成雙牙鍵與氫鍵；右圖為羧酸根團與羧酸基團分別與二氧化鈦表面形成氫鍵與雙牙鍵。〔 45 〕

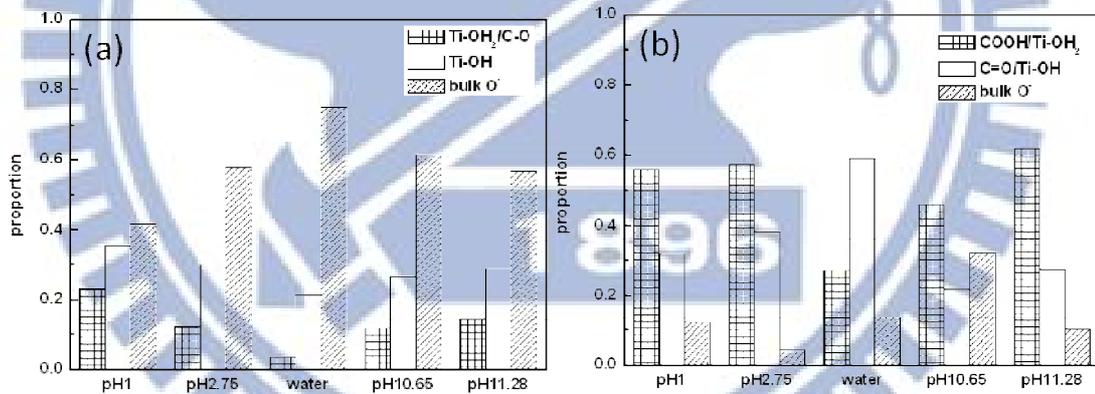


圖 31 含 O 1s 軌域成分比例 XPS 圖 (a) 二氧化鈦 (b) 二氧化鈦與 N719 染料。

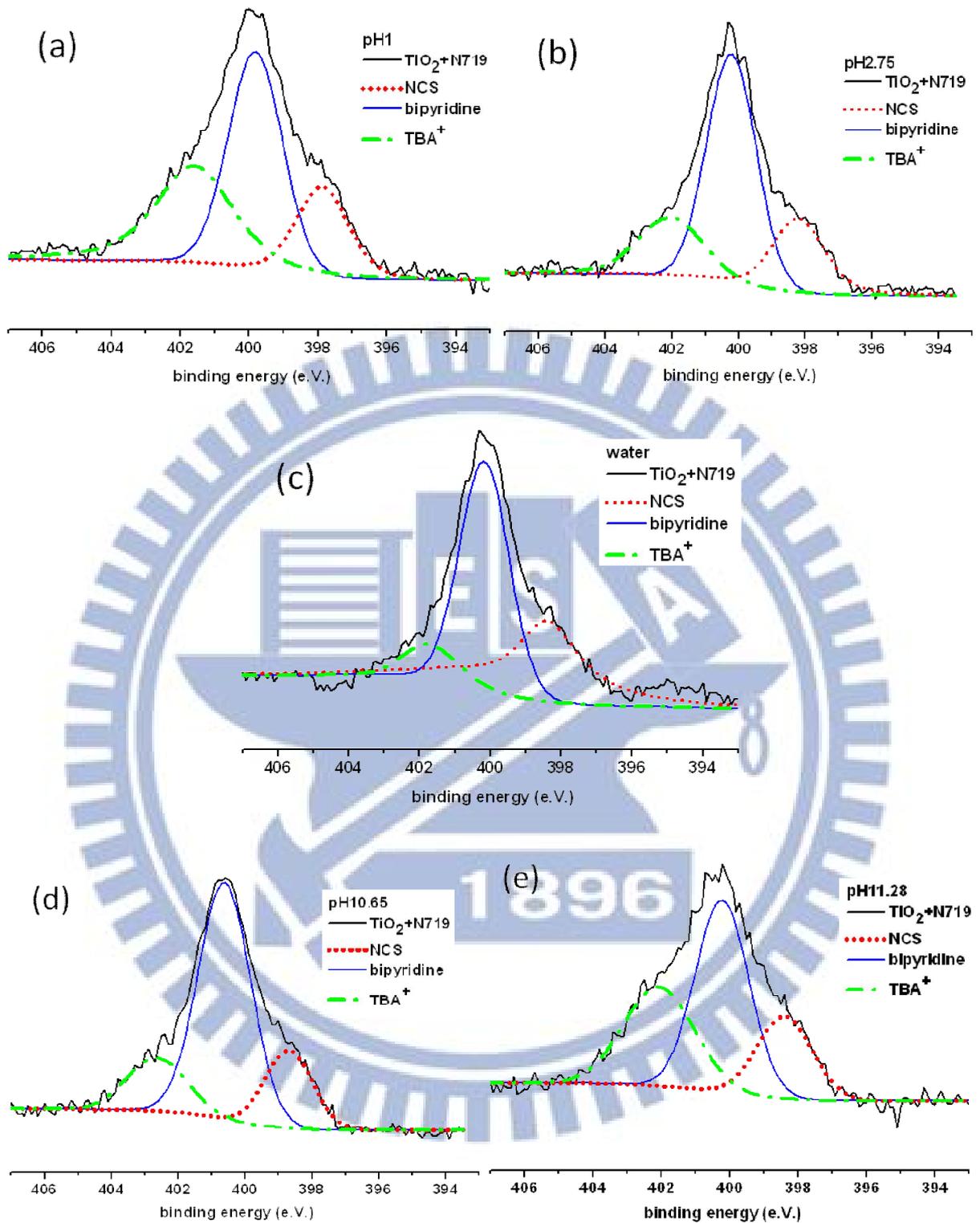


圖 32 含峰值分析的 N 1s 軌域 XPS 圖。

(a) pH1 (b) pH 2.75 (c) water (d) pH 10.65 (e) pH 11.28。

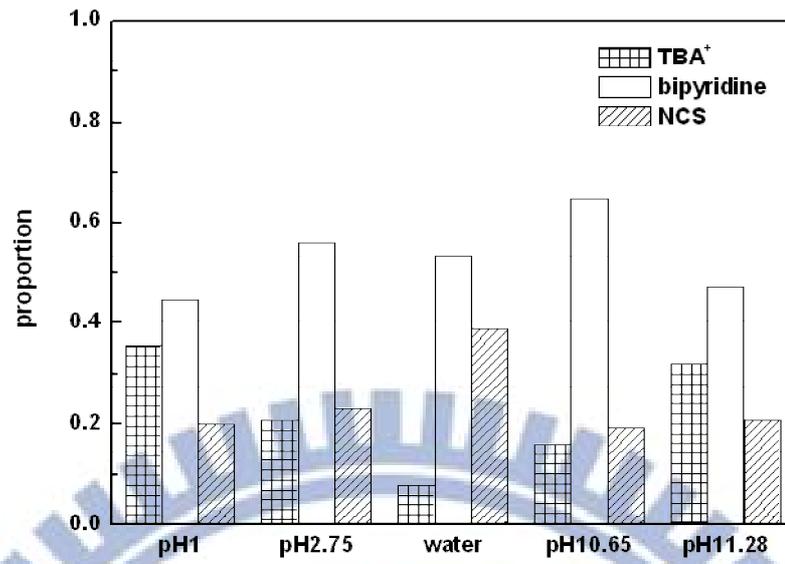


圖 33 含 N 1s 軌域成分比例 XPS 圖。



## 六、結論

在 SEM 照片中可清楚觀察到以高於 400°C 燒結一小時並使用 10mL 水量進行 240°C 水熱法兩小時，可讓二氧化鈦奈米管陣列不受水熱法中高壓下的水分子張力所破壞，使水熱法處理能夠成功施用在二氧化鈦奈米管陣列；使用低於 350°C 的溫度燒結一小時仍無法使二氧化鈦承受張力而粉碎；使用高於 450°C 以上的溫度結晶一小時會得到相同的結晶性。由 XRD 數據中觀察到增加水熱法水量可使高溫下的壓力釜中空氣分壓變得較大，進而增加二氧化鈦奈米管陣列結晶性。綜合染料吸附量與 I-V 電性特性可得知，無論以增高結晶溫度或增加水熱法水量的方式，當二氧化鈦奈米管陣列結晶性增加時，染料吸附量便會增加，進而增加光電流與光電轉換效率。

改變水熱法溶液的酸鹼度，會影響二氧化鈦奈米管表面的鍵結組成比例。從 XPS 對氧 1s 軌域的分析中發現在中性水的狀況下，表面有 75% 都是 Ti-O 鍵結成分，其次依序為 Ti-OH 與 Ti-OH<sub>2</sub>/C-O。無論是更酸或更鹼，只要當酸鹼值偏離中性得越多，便有越多的 Ti-O 鍵結成分被 Ti-OH 與 Ti-OH<sub>2</sub>/C-O 取代掉。然而由 FTIR 分析中發現 N719 染料與二氧化鈦之間的鍵結多為雙牙基橋接的模式，綜合 XPS 分析，此鍵結模式多發生在染料分子上的羧酸基團與二氧化鈦表面的 Ti-O 之間，因此當使用越趨酸/鹼性的水熱法溶液，會連鎖影響染料吸附量、光電流、與光電轉換效率，使太陽能電池元件特性劣化。二氧化鈦與 N719 染料或 N3 染料等雙吡啶結構染料之間的吸附作用是建立在二氧化鈦 Ti-O 鍵結成分上，瞭解了這項事實，未來可以朝減少其它諸如 Ti-OH 與 Ti-OH<sub>2</sub>/C-O 等成分的方向設計實驗，以增進染料吸附量來達成提高光電轉換效率的目的。

對於相同條件二氧化鈦奈米管陣列，N3 染料總是有比 N719 染料更好的染料吸附量與元件特性，除了可能因為 N3 染料分子顆粒較小，容易進入管狀結構，並造成單位面積上的吸附數量較多，由 FTIR 以及 XPS 對氮 1s 軌域的分析中，偵測到 N719 染料解離後的 TBA 離子會遺留、佔據在二氧化鈦的表面上，可能也是影響 N719 染料吸附量不如 N3 染料的可能因素。

綜觀本論文實驗結果，水熱法處理的確對體整二氧化鈦奈米管的結晶有明顯的幫助，另一方面也會對二氧化鈦奈米管表面造成成份與鍵結的改變。雖然不同水熱法溶液對二氧化鈦製作而成的染料敏化太陽能電池，在提升光電轉換效率上沒有幫助，然而透過諸如 FTIR、XPS...等材料分析，不同水熱法溶液對二氧化鈦表面的影響提供了一條途徑，讓我們更瞭解染料分子與二氧化鈦之間吸附作用的細節。除了本論文中所使用的含鈦金屬元素雙吡啶結構染料，市面上也已經合成出許多其它具有高光電轉換效率能力或潛力的染料分子，例如 2010 年 Takeru Bessho 等人所提出的 YD-2 染料〔49〕，這些不含重金屬（例如：鈦金屬）的染料具有不同於 N719 染料或 N3 染料的分子結構與電子激發、傳遞方式，與二氧化鈦的吸附作用也不盡相同。因此，水熱法處理對於二氧化鈦与其它染料分子之間的吸附作用，在鍵結成分的分析上，甚至在增加鍵結與效率上，都具有一定的潛力，對於染料敏化太陽能電池的發展提供了更多途徑與可能性。



## 參 考 文 獻

1. Schiermeier, Q.; Tollefson, J.; Scully, T.; Witze, A.; Morton, O. Nature 2008, 454, 816.
2. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
3. Wronski, C. R. Conference Record of the 28th IEEE PhotoVoltaic Specialists Conference, Anchorage, AK; IEEE: New York, 2000; p1.
4. Repins, I.; Contreras, M.; Romero, M.; Yan, Y.; Metzger, W.; Li, J.; Johnston, S.; Egass, B.; DeHart, C.; Scharf, J.; MCandless, B. E.; Noufi, R., 2008.
5. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. Prog. Photo-Voltaics 2009, 17, 320.
6. <http://www.showa-shell.co.jp/>.
7. Green, M. A. Third Generation PhotoVoltaics: AdVanced Solar Energy ConVersion; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2003.
8. Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, Henrik Pettersson; Chem. Rev 2010, 110, 6595-6663.
9. O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature 1991, 353, 737.
10. Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Chem. Rev. 1995, 95, 49.
11. Asbury, J. B.; Ellingson, R. J.; Ghosh, H. N.; Ferrere, S.; Nozik, A. J.; Lian, T. Q. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 3110.
12. Ramakrishna, G.; Jose, D. A.; Kumar, D. K.; Das, A.; Palit, D. K.; Ghosh, H. N. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 15445.
13. Kuang, D.; Ito, S.; Wenger, B.; Klein, C.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4146.
14. Benko, G.; Kallioinen, J.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundstrom, V. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 489.
15. S. Iijima, Nature 1991, 354, 56.
16. M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, Y. Yoshikawa, Chem. Lett. 2000, 29, 942.
17. O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, Adv. Mater. 2003, 15, 624.
18. G.K. Mor, K. Shankar, O.K. Varghese, C.A. Grimes, J. Mater. Res. 2004, 19, 2989.
19. S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki, M. Shirai, Electrochemistry 2002, 70, 418.
20. P. Hoyer, Langmuir, 1996, 12, 1411.
21. J.H. Jung, H. Kobayashi, K.J.C. van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, Chem. Mater. 2002, 14, 1445.
22. Z.R.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, H.F. Xu, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12384.
23. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Langmuir 1998, 14 3160.
24. Q. Chen, W.Z. Zhou, G.H. Du, L.H. Peng, Adv. Mater. 2002, 14, 1208.
25. B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 281.

26. D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, J. Mater. Res. 2001, 16, 3331.
27. Q. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, J. Mater. Res. 2005, 20, 230.
28. J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 2100.
29. X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao, Electrode Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 3770.
30. Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, Solar Energy Materials & Solar Cells 2006, 90, 2011–2075
31. G. Patermarakis, K. Moussoutzanis, J. Electrochem. Soc. 1995, 142, 737.
32. V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, J. Phys. D: Appl. Phys. 1992, 25, 1258.
33. D.D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 1993, 140, L27.
34. M. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 16835 – 16847.
35. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 2006, 45, L638 – L640.
36. F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10720 – 10728.
37. C. Chen, M. Wang, J. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngocle, J.-D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, ACS Nano 2009, 3, 3103 – 3109.
38. Jiaguo Yu, Gaopeng Dai, and Bei Cheng, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 19378–19385.
39. A. S. Barnard, P. Zapol, Phys. Rev. B 2004, 70, 235403.
40. A.S. Barnard, P. Zapol, L.A. Curtiss, Surface Science 2005, 582, 173–188.
41. Jiaguo Yu, Gaopeng Dai, Bei Cheng, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 19378–19385
42. Kee Eun Lee, Mario A. Gomez, Samir Elouatik, and George P. Demopoulos, Langmuir 2010, 26(12), 9575–9583.
43. Kuribayashi, K., Iwata, H., Hirose, F., ECS Trans. 2007, 6, 15–19.
44. Wang, W., Lin, Z., Chem. Mater. 2010, 22, 579–584.
45. Kee Eun Lee, Mario A. Gomez, Tom Regier, Yongfeng Hu, George P. Demopoulos, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 5692–5707.
46. Simmons, G. W.; Beard, B. C. J. Phys. Chem. 1987, 91, 1143–1148.
47. Johansson, E. M. J., Hedlund, M., Siegbahn, H., Rensmo, H. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 22256–22263.
48. Rensmo, H.; Westermarck, K.; Sodergren, S.; Kohle, O.; Persson, P.; Lunell, S.; Siegbahn, H. J. Chem. Phys. 1999, 111, 2744–2750.
49. Takeru Bessho, Shaik M. Zakeeruddin, Chen-Yu Yeh, Eric Wei-Guang Diao, Michael Grätzel, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1 – 5.