國立臺灣師範大學工業教育學系

碩士論文

指導教授：郭金國 博士

陽極處理法製備二氧化鈦奈米管應用於正照光式染料敏化太陽能電池之研究

Growth of Titanium Oxide Nanotubes Structure applications in Front side illumination type Dye-Sensitized Solar Cells by using Electrochemical method

研究生：孫裕凱　撰

中　華　民　國　1 0 3　年　6　月

摘要

本研究將以一次、二次電化學陽極處理法製備二氧化鈦奈米管薄膜，運用於正照光式的染料敏化太陽能電池之中。過程中將以純度鈦薄板(99.7%)作為陽極；鉑(Pt)為陰極為陰極，浸泡在氟化銨(Ammonium Fluoride, NH_4F)溶質及過氧化氫(Hydrogen peroxide, H_2O_2)、乙二醇(Ethylene Glycol, EG)溶劑所調配之電解液中，並提供一個穩定電壓，進而促成二氧化鈦奈米管生長，實驗的變因為時間，以小時為單位，研究陽極處理的時間長短對於管長的影響，而二次陽極處理的部分，主要為成長非晶結構後利用選擇性溶液溶解界面，得到可透光的二氧化鈦薄膜，再運用薄膜轉移法製備出正照光型式的染料敏化太陽能電池，運用不同照光的型式，探討其對於染料敏化太陽能電池光電轉換效率之影響。

本研究製備出的正照光式染料敏化太陽能電池使用 N719 染料為染料光敏化劑，入射光強度為 100 mW/cm^2 情況下，當管長為 31.1 μm 時，其短路電流 J_{sc} 為 13.2 mA/cm^2、開路電壓 V_{oc} 為 0.73 V、填充因子 FF 為 0.65、光電轉換效率 η 為 6.31%，如再利用 Titanium(IV) n-butoxide (TnB)增加二氧化鈦奈米管面積後，因染料吸附增加，開路電壓 V_{oc}、短路電流 J_{sc} 提升，光電轉換效 η 更可高達 7.13%，為目前實驗測得最高效率之結果。

關鍵字：染料敏化太陽能電池、二氧化鈦奈米管、電化學陽極處理法、正照光、正丁氧基鈦

Abstract

In this study, the major purpose is to apply the first step and second step electrochemical method prepared of titanium dioxide nanotubes films in the front side of illumination-type dye-sensitized solar cells.

To produce TiO_2 nanotube, we conducted the experiment through electrochemical method by using high purity titanium (99.7%) as anode and platinum as cathode. The electrolyte is a mixed solution, which is a kind of electrolyte consisting of Ammonium fluoride (NH_4F), Hydrogen peroxide (H_2O_2) and Ethylene glycol (EG).

During the experiment, our variable parameter is time, and we use hour as a unit. We observed how the different parameters affect the length of nanotubes. As for the second step electrochemical method treatment, it primarily grows to amorphous structure. Afterwards, we use selective solution to dissolute its interface. Then we can obtain a transparent titanium dioxide film. Finally, we use the transfer approach film to form a prepared front side illumination type of dye-sensitized solar cells. We use the different illumination parameters to study on how the exposure effects on the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells photovoltaic.

In this study, we sensitized the anode with N719 dye and exposed it to the light. The intensity of the light is 100 mW/cm^2, and property of the light is 31.1 μm long with J_{sc} = 13.2 mA/cm^2, V_{oc} = 0.73 V, FF = 0.65, η = 6.31%. Furthermore, if we increase the area of TiO_2 nanotubes by Titanium(IV) n-butoxide, the open circuit voltage (V_{oc}) and short circuit current density (J_{sc}) can be increased to a higher level; especially the photoelectric conversion efficiency η can be increased to 7.13%, which is measured the highest photoelectric conversion efficiency.

Keyword: Dye-sensitized solar cells, TiO_2 nanotubes, Electrochemical method, Front side illumination, Titanium(IV) n-butoxide .

誌謝

時光匆匆，轉眼間又是個鳳凰花開的日子，回想在師大學習的點點滴滴，有種說不出的感謝和感動，回想自己剛進入研究所時，其實摸不定研究所的研究方向，心裡很迷惘且慌張，但是冥冥之中卻有一股磁場，使我想加入郭老師的研究團隊，回想這段境遇，也許就是我常告訴自己不論到了什麼地方都要認真的想法，上天才給我機會加入郭老師的實驗室，讓我在郭老師的奈米材料暨鑄造工程實驗室學習，使我有所成長，說實感激不盡。

回首兩年前剛成為研究所新鮮人的時候，還記得剛進入研究室時，發現很多對人很友善的學長姐們和助理，他們都很耐心且細心的教導我實驗和介紹環境，很感謝郭老師的研究團隊，來到這裡，讓我和很多不同面向的學長姐一起學習，感謝健嵐學長，從升碩一的暑假就教導我很多基礎的實驗技巧，感謝國宴、紹甫、岳函學長、曼君學姐，總是跟我分享很多實驗和生活上的經驗，讓我在研究的路途上少走了些遠路，順利的完成研究，感謝芷吟、郁帆學姐，有你們當強大的後盾，讓我可以花更多的時間在研究上面，從學姐身上讓我學習到很多做人處事的態度和解決問題的能力，他們都很謙虛和客氣，一直以來是我學習的榜樣，這兩年來也很謝謝和我一起學習的研究同伴建豪、柏緯、紹瑋，因為有你們讓我可以跟你們互相討論和學習，一起解決問題，不論是生活上或是研究上的，彼此互相分享和鼓勵，讓我的研究生活可以抒發壓力並一起前進和進步，也感謝苡捷學弟、采寧學妹的體諒，總是能將老師交代的事情處理的很好，相信未來的你們一定也可以獨當一面的。

感謝中央研究院化學所簡淑華博士的研究團隊栢林、嘉祥、明璟學長，教導我實驗上的技巧，讓我的研究順利，並突破很多瓶頸，真的是獲益良多。

感謝我的指導教授郭金國老師，給學生一個很棒的研究環境，並且給予學生鼓勵，讓我在研究的道路上可以盡情學習和發揮，感謝郭老師的指導，不論是生活上或研究上，都會不吝於給於我鼓勵或意見，讓我可以改進自己的缺點，讓自己更進步，也感謝李景峰老師，讓我學習到當自己有能力時，可以去幫助他人，使別人也可以感受到溫暖。學生覺得自己能在工教系學習，並且遇到兩位恩師，真的是很幸運而且幸福的，這些美好的回憶，學生會永遠銘記在心且飲水思源，期許自己有天也能成為像老師一樣的人。

最後我要感謝我的外公、外婆、阿嬤、父母和家人，因為有你們，讓我可以很放心和專心的學習，不論碰到什麼困難，爸爸媽媽都會支持我並且陪伴我成長，讓我可以更有動力的向前衝，最後我要將這本論文分享給我的父母和家人，將畢業的這份喜悅和榮耀跟你們分享，謝謝你們，因為有你們，我才能成功，很多的感謝和祝福，希望未來自己和大家都能一切順利。

裕凱 敬上

民 103 年 6 月 17 日

目錄

圖目錄

表目錄

第一章　緒論

1.1 前言

能源跟人類的生活息息相關，生活因為有能源而便利，舉凡食、衣、住行、育與樂，生活週遭可以看到很多能源不同應用，但是資源有限，這是萬古不變的道理，萬物有窮盡，能源枯竭的問題，我們不可能等到能源都用光才想辦法解決，面對問題未雨綢繆是很重要的，所以現今發展可再生能源是科學家研究的重點，目前主要研究的可再生能源為：太陽能、生質能、風能、潮汐能、地熱能等等。

可永續發展使用是可再生能源的共同性，其中太陽能是二十一世紀重點研究的可再生能源，因使用太陽能對環境無污染且太陽蘊含著豐沛的能量可供我們轉換和利用，但如何將太陽能量轉換和收集，是科學家們一直以來探討的問題點，1877年德國物理學家Heinrich Hertz在進行火花放電實驗中發現了光電效應，開啟了對太陽光能應用的里程碑，1905年猶太裔物理學家Albert Einstein解釋了光激發載體的基本機制-光電效應（Photoelectric Effect）並建立理論機制，而1991年Michael Grätzel和他的研發團隊發展出染料敏化太陽能電池，此種染料敏化太陽能電池證明了太陽光能的發展性是相當實際樂觀且富有創造性的，因為其製備價格相較傳統矽基太陽能電池便宜，且基板可使用可繞性基材，增加了許多應用性，但如何將太陽能技術廣泛應用仍是科學家努力的目標。

面對未來步步逼近的能源危機，最重要的還是要節約能源，否則再多的可用能源，也會產生入不敷出狀況，所以珍惜能源、減少浪費和汙染、使用可再生能源是讓地球生生不息永續發展的不二法門。

1.2 太陽能電池技術發展

太陽能電池，最主要的概念就是光生伏特（Photovoltaics），photo−volta的結合，意指由光產生電的現象，從19世紀以來科學家們不斷致力於太陽能的發展，原因是來自於太陽能是穩定且無汙染的可再生能源。

就太陽能電池的發展時間而言，可區分為四個世代：第一代基板矽晶太陽能電池(Silicon based Solar cell)、第二代薄膜太陽能電池 (Thin Film Solar cell)、第三代有機太陽能電池 (Organic Solar cell)、而發展到第四代的太陽能電池為複合薄膜材料(增加聚光器、多接合面等方法)。

表1-1為研究者整理的太陽能電池技術發展年表，經由年表統整，可以清楚了解太陽能電池的發展歷史。

表1-1太陽能電池技術發展年表

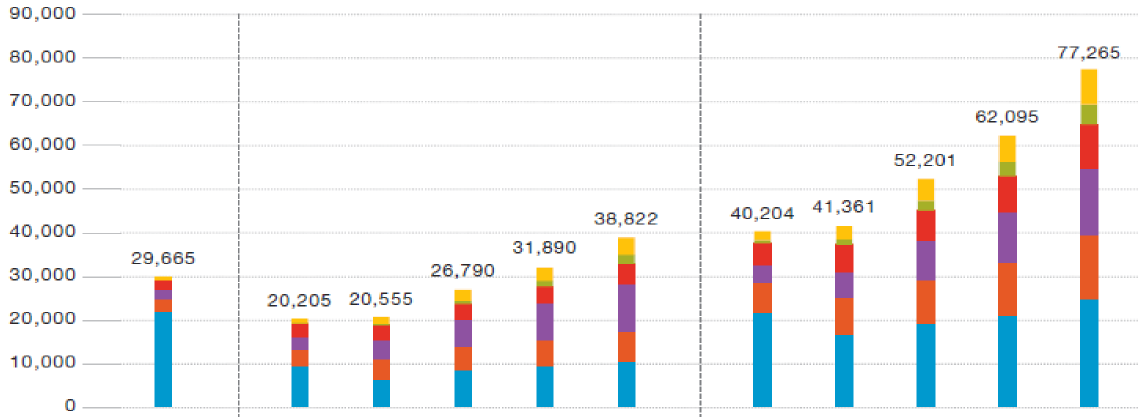
年份	發表人	說明	參考文獻
1839	Alexandre Edmond Becquerel	發現光伏效應	[1]
1873	Willoughby Smith	"Effect of Light on Selenium during the passage of an Electric Current"(光通過硒時產生電流效應),發表於Nature期刊	[1]
1887	Heinrich Hertz	研究火花放電的實驗時,發現用紫外光照射純鋅電極由電極間會產生頻繁的火花放電(發現光電效應)	[2]
1905	Albert Einstein	愛因斯坦解釋了光激發載體的基本機制-光電效應(建立理論機制)，1921年愛因斯坦因光電效應原理的發現,而獲頒諾貝爾物理獎。	[3]

1954	Bell Laboratories Daryl Chapin, Calvin Souther Fuller and Gerald Pearson	製作出第一個實用的光伏電池，使用擴散矽p-n接面，效率6%	[4]
1980	The Institute of Energy Conversion at University of Delaware	使用Cu2S/CdS技術開發出第一個薄膜太陽能電池，效率10％	
1991	Michael Grätzel and Brian O'Regan	染料敏化太陽能電池被發現和創造，主要是藉由吸附在電池內的有機染料化合物產生光電化學的反應	[5]
1993	The National Renewable Energy Laboratory's	美國國家可再生能源實驗室的太陽能研究機構成立，代表美國政府對太陽能發展的重視	
1994	The National Renewable Energy Laboratory's	美國國家可再生能源實驗室開發出GaInP/GaAs雙端聚光太陽能電池，成為第一個轉換效率超過30％的太陽能電池	
2006	SHARP Corporation Han et al.	發展出效率11.1%染料敏化太陽能電池	[6]
2008	The National Renewable Energy Laboratory's	美國國家可再生能源實驗室三接面的太陽能電池轉換效率達到40.8％(在可再生能源實驗室中製造和測試)	
2014	The National Renewable Energy Laboratory's	美國國家可再生能源實驗室三接面式太陽能電池(加上聚光設備) 太陽能電池轉換效率達到44.4％	[7]

1.2.1太陽能電池發展現況和趨勢

由於能源短缺的問題日益嚴重，不僅只台灣，這將是全世界都希望可解決的大問題，所以可再生能源太陽能相關技術的發展是勢在必行的，因為太陽能具有無汙染、穩定的特性。

根據歐洲太陽能工業協會 EPLA(European Photovoltaic Industry Association)統計資料圖 1-1，太陽光電產能呈現持續增加，在 2016 預估總太陽光電產能將達到 77GW ，而圖 1-2 則說明了全球可再生能源消費量比例佔全球的 19%，由此兩圖相互對照後不難發現，可再生能源將對未來的能源需求產生巨大影響力。在世界上各國家各科學家的努力之下，太陽能產業得以迅速進步，圖 1-3、1-4 為太陽電池的種類及效率及各類型太陽能電池效率發展情形，由此預測太陽光電效率的未來發展是可以樂見的。



	Historical data	EPIA Moderate					EPIA Policy-Driven				
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2012	2013	2014	2015	2016
ROW	508	1,000	1,500	2,500	3,000	4,000	2,000	3,000	5,000	6,000	8,000
MEA	131	160	350	650	1,250	2,100	700	1,250	2,200	3,250	4,500
China	2,200	3,000	3,250	3,500	3,750	4,500	5,000	6,000	7,000	8,000	10,000
America	2,234	3,250	4,650	6,650	8,650	11,150	4,350	6,250	9,200	11,900	15,700
APAC	2,653	3,360	4,290	5,030	5,890	6,800	6,520	8,270	9,760	11,780	14,220
Europe	21,939	9,435	6,515	8,460	9,350	10,272	21,634	16,591	19,041	21,165	24,845
Total	29,665	20,205	20,555	26,790	31,890	38,822	40,204	41,361	52,201	62,095	77,265

圖1-1全球各地區每年太陽電能的情況發展(MW) [8]

*ROW: Rest of the World MEA: Middle East and Africa APAC: Asia Pacific

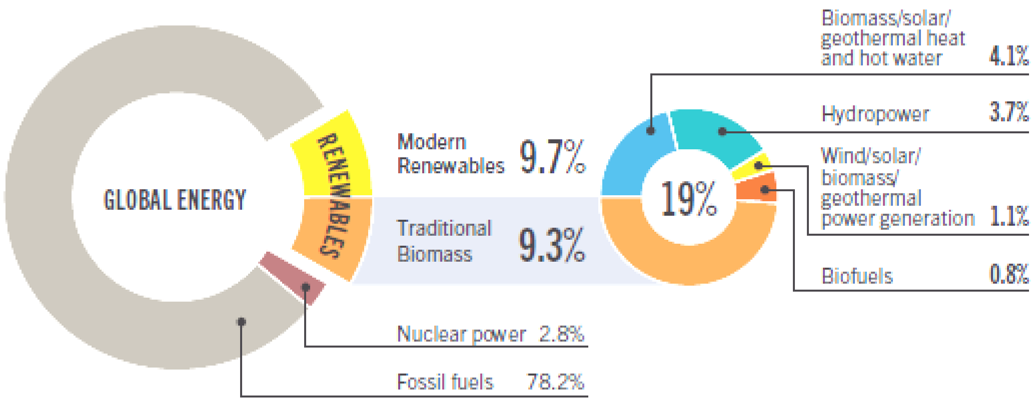


圖 1-2 全球可再生能源消費量比例估計[9]

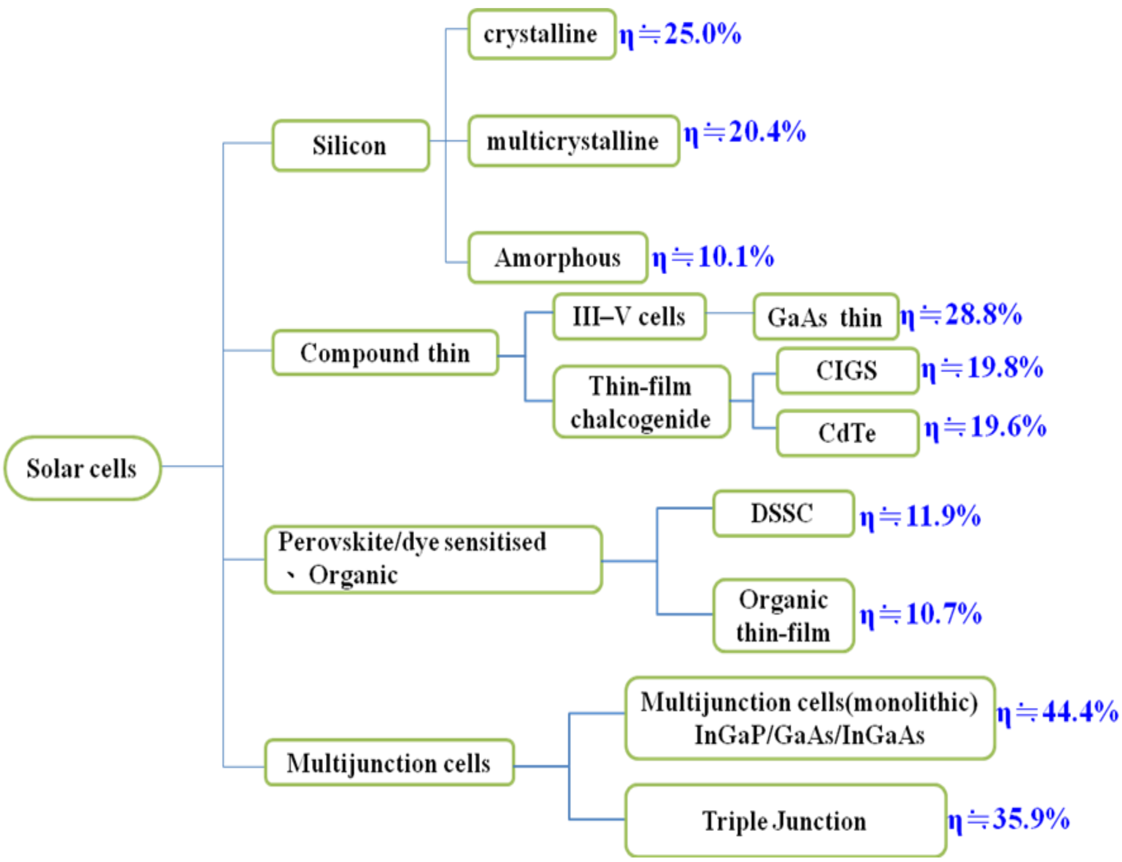


圖 1-3 太陽電池的種類及效率[10]

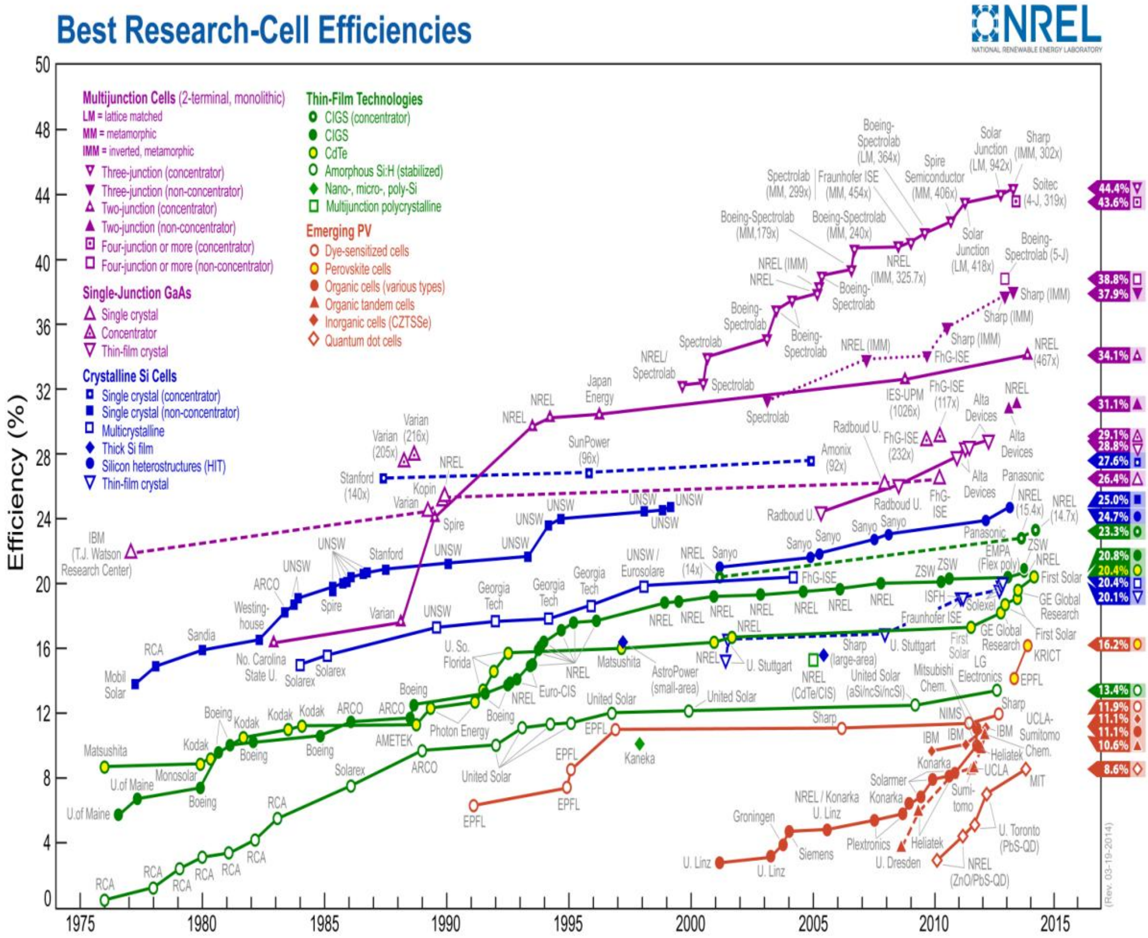


圖 1-4 各類型太陽能電池效率發展情形[7]

1.3 研究動機與目的

1991年Michael Grätzel 和 Brian O'Regan 兩位學者和他的研發團隊研究出染料敏化太陽能電池，主要是藉由吸附在電池內的有機染料化合物產生光電化學的反應，此種太陽能電有成本較低、製程簡單之優點，所以近幾年來也成為太能光電轉換技術的研究重點之一。

本研究尋找如何提升染料敏化太陽能電池轉換效率，由文獻和理論發現，關鍵在於二氧化鈦(Titania, TiO_2)結構與染料的配合，目前許多研究指出，不同的結構會造成染料吸附量之多寡、電解質氧化還原的反應及電子傳遞的路徑。

本研究以本實驗室原有的電化學法製備多孔管狀TiO_2奈米結構並進行微結構改良，而電化學法在染料敏化太陽能電池半導體光電極之應用上有許多優點，相較於其他製程有溫度比較低、製程設備便宜、基材取得也較廣泛及易維護等等優點，並可在可撓性基材上製備電化學薄膜，所以大幅增加在染料敏化太陽能電池應用範圍。

本研究採用電化學法在純鈦箔(Titanium foil)上成長多孔管狀結構，電解液為氟化銨(Ammonium fluoride, NH_4F)+乙二醇(Ethylene glycol, $C_2H_4(OH)_2$)+過氧化氫(Hydrogen peroxide, H_2O_2)以一定的比例調配而成，在電化學操作時，改變實驗參數來當作對照組，進而找出最佳參數，並探討二氧化鈦奈米管狀結構形貌對染料敏化太陽能電池轉換效率之影響。

期望改善之結果成效如下：

1. 藉由電化學法製備二氧化鈦奈米管，藉由材料分析，找出太陽能電池最佳效率之參數。
2. 使用染料敏化太陽能電池最佳的照光方式，增加光吸收率。
3. 改變染料敏化太陽能電池光陽極結構增加比表面積，以期達提高轉換效率。

第二章　理論背景與文獻探討

2.1 光電化學太陽能電池簡介[11]

19 世紀以來太陽能電池的發展主要以無機固態材料主導，常見的使用材料為單晶矽、多晶矽，但逐漸地，奈米晶體和有機導電聚合物的意識抬頭，主要是因為使用奈米的製程方法較為簡易且設備成本較低，（製造無機固態材料太陽能電池需要高真空、高溫、高壓的製程，設備較為昂貴），且可應用於可繞式基板，技術發展至今已可以從傳統的固態接面結構，轉變為半導體與電解質（液體，凝膠或有機固體）接觸，經光照後產生電力，形成光電化學裝置。在 1973 年爆發了石油危機後，刺激了全世界發展可再生能源，而在這股動力的推動下，光電化學太陽電池的發展與研究步步高升。

2.2半導體-二氧化鈦簡介

TiO_2為常見的光電催化半導體，但由於能隙較高(圖2-1，3~3.2 eV)，二氧化鈦只能吸收紫外光部分的太陽輻射（紫外光能量較高），因此光電轉換效率較低，許多科學家嘗試轉移TiO_2的光譜響應到可見光，從半導體的研究中發現當半導體被放置在與電解質接觸時因電解質能隙窄，固可見光可高效吸收。

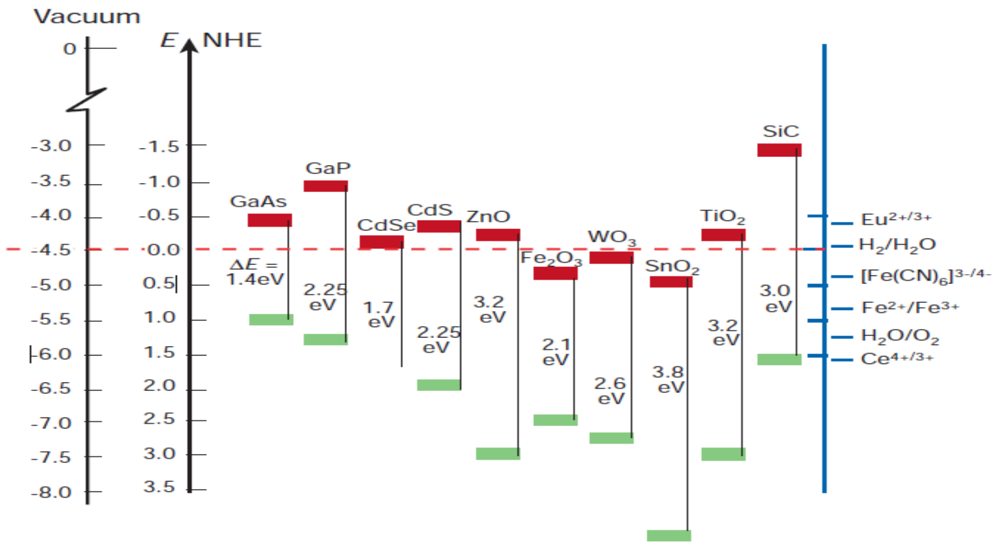


圖2-1不同半導體與水性電解液接觸能帶位置(水電解液酸鹼值1)

二氧化鈦，也被稱為鈦(IV)氧化物或二氧化鈦，是天然存在的鈦氧化物，化學式為二氧化鈦TiO_2。在自然界中，TiO_2晶體結構可分成銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、板鈦礦(Brookite)等等不同結構。

TiO_2半導體材料，具有高折射率、光散射性及UV吸收性，其中最常見及最廣泛被應用的是銳鈦礦及金紅石兩種，而板鈦相因穩定性低，實用價值不高。TiO_2之晶系(Crystal system)、能帶間隙(Band gap)、晶格常數(Lattice constants)等物理性質[12]如表2-1所示。

表 2-1 三種 TiO_2 晶體結構之物理性質[12]

晶型	**晶系**	**晶格常數(Å)**			**密度**	**能隙**
		a	*b*	*c*	**(g/cm^3)**	**(eV)**
Anatase	tetragonal	3.733	3.733	9.370	3.83	3.2
Rutile	tetragonal	4.584	4.584	2.953	4.24	3.0
Brookite	orthorhombic	5.436	9.166	5.135	4.17	3.2

TiO_2特性為行光催化作用，是因為TiO_2間的價帶與傳導帶間的能量差較大，圖2-1為不同半導體與水性電解液接觸能帶位置。TiO_2經由紫外光照射後，使得電子躍遷形成電子電洞對，與表面之水(H_2O)或氧(O_2)反應，產生強的氧化基或還原基與污染物反應，行光催化作用。TiO_2中之晶格結構中Anatase之催化活性優於Rutile，是因為兩者能隙不同的關係[13,14]。如表2-1所示，Anatase的能隙為3.2eV；Rutile的能隙為3.0 eV，當經紫外光照射後會產生電子電洞對，此時Rutile電子容易掉回價帶，行再結合作用，相對的Anatase相電子不易掉回價帶。

TiO_2受紫外光照射就能進行光催化反應，其半導體臨界波長得知，銳鈦礦相所需入射光為 387.5 nm；而金紅石相入射光需 413 nm，所以常被用來光催化觸媒或染料敏化太陽能電池之材料。

$$\lambda = 1240/E_{(band\ gap)} \tag{2-1}$$

λ：入射光波長(nm)

$E_{(band\ gap)}$：TiO_2能帶間隙(eV)

銳鈦礦 TiO_2可以透過水熱法轉化為銳鈦礦無機奈米管，另一種用於合成 TiO_2銳鈦礦無機奈米管是透過電化學陽極化處理法，2001 年在賓州大學(Pennsylvania State University)電氣工程和材料科學工程教授 Craig Grimes 的研究團隊的研發下，開發了結構整齊的奈米管陣列[15]，圖 2-2 為 Grimes 團隊以陽極處理技術製備出深度 4.4μm 的奈米管，經由奈米的結構，增加了對光的接觸面積，使太陽能電池的轉換效率有顯著的提升[16]，Craig Grimes 教授更大膽的推測，這種以奈米結構為主的太陽能電池「理想極限效率」是 33%[17]，由此不難看出太陽能電池結合奈米結構材料的發展潛力，未來太陽能電池將朝向低成本、高效率的技術發展。

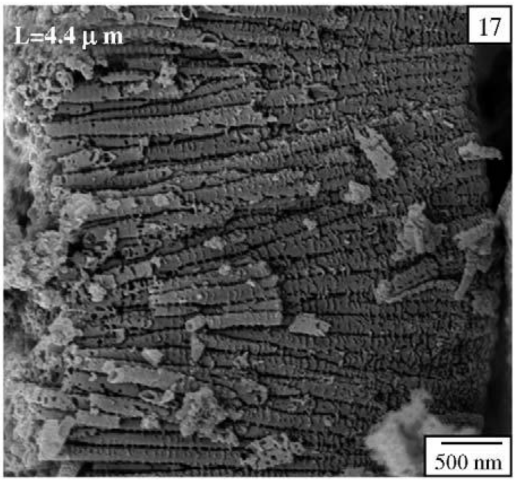


圖2-2　Grimes團隊製備長度4.4μm的奈米管[16]

二氧化鈦半導體材料，因其光電特性，故常應用於染料敏化太陽能電池中，染料敏化太陽能電池為第三代的太陽能電池，和前述幾代太陽能電池最大的不同是在製程中改變材料結構為奈米粒子或奈米管和導入有機物染料，稱為染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell)，此種太陽能電池一樣是依靠薄膜來做光電轉換。但是，與矽基薄膜電池不同的是，矽基電池是由昂貴的半導體薄膜來吸收光，染料敏化電池的光吸收由奈米結構和光催化劑染料組成的薄膜，此種奈米的結構增強了太陽能電池模組對光的吸收性，進而大幅的增加太陽能電池的效率。

染料敏化太陽能電池有著製程簡單、生產價格便宜、材料取得容易以及能大面積生產等等的優點，所以勢必成為未來太陽能電池的發展重點，科學家發明此種新穎的太陽能電池，主要的研究方向是朝著發現不同的染料和改變材料的製程技術來讓染料敏化太陽能電池的光電轉換效率可以提升，經由某些研究發現，不同的製程技術可讓染料敏化太陽能電池的奈米結構增加，進而增加染料吸附，提升光電轉換效率。

2.3 染料敏化太陽能電池之原理

染料敏化太陽能電池主要由四個部份所組成：

(1)多孔性奈米半導體光電極

(2)染料光敏化劑

(3)平衡電荷之氧化還原電解質

(4)具催化作用之反電極

其結構如圖 2-3 所示，由負極導電基板製作具奈米結構之半導體光電極並將染料分子附著在此奈米結構表面，而另一端正極導電基板鍍一層對電極，並在此兩極間注入氧化還原電解質。光電流會在染料分子與奈米半導體光電極之介面、染料分子與電解質介面、電解質與反電極之介面分別進行及轉換。染料敏化太陽能電池之工作原理及奈米半導體光電極、染料分子、電解質、反電極之相對能階位置如圖 2-4 所示，其原理如下[11,18]：

(A)照光後，染料分子吸收光子能量，由基態(S)轉變為激發態(S*)。

$$S + h\upsilon \rightarrow S^* \qquad (2\text{-}2)$$

(B)激發態染料(S*)注入半導體顆粒中，而染料分子自身被氧化(S^+)。

$$S^* \rightarrow S^+ + e^- \qquad (2\text{-}3)$$

(C)氧化態染料(S^+)與電解質(碘，I)反應後變回基態(S)而電解液則被氧化。

$$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^- \qquad (2\text{-}4)$$

(D)被氧化的電解液又被對極電極(鉑，Pt)上的電子再次還原。

$$I_3^- + 2e^- (Pt) \rightarrow 3I^- \qquad (2\text{-}5)$$

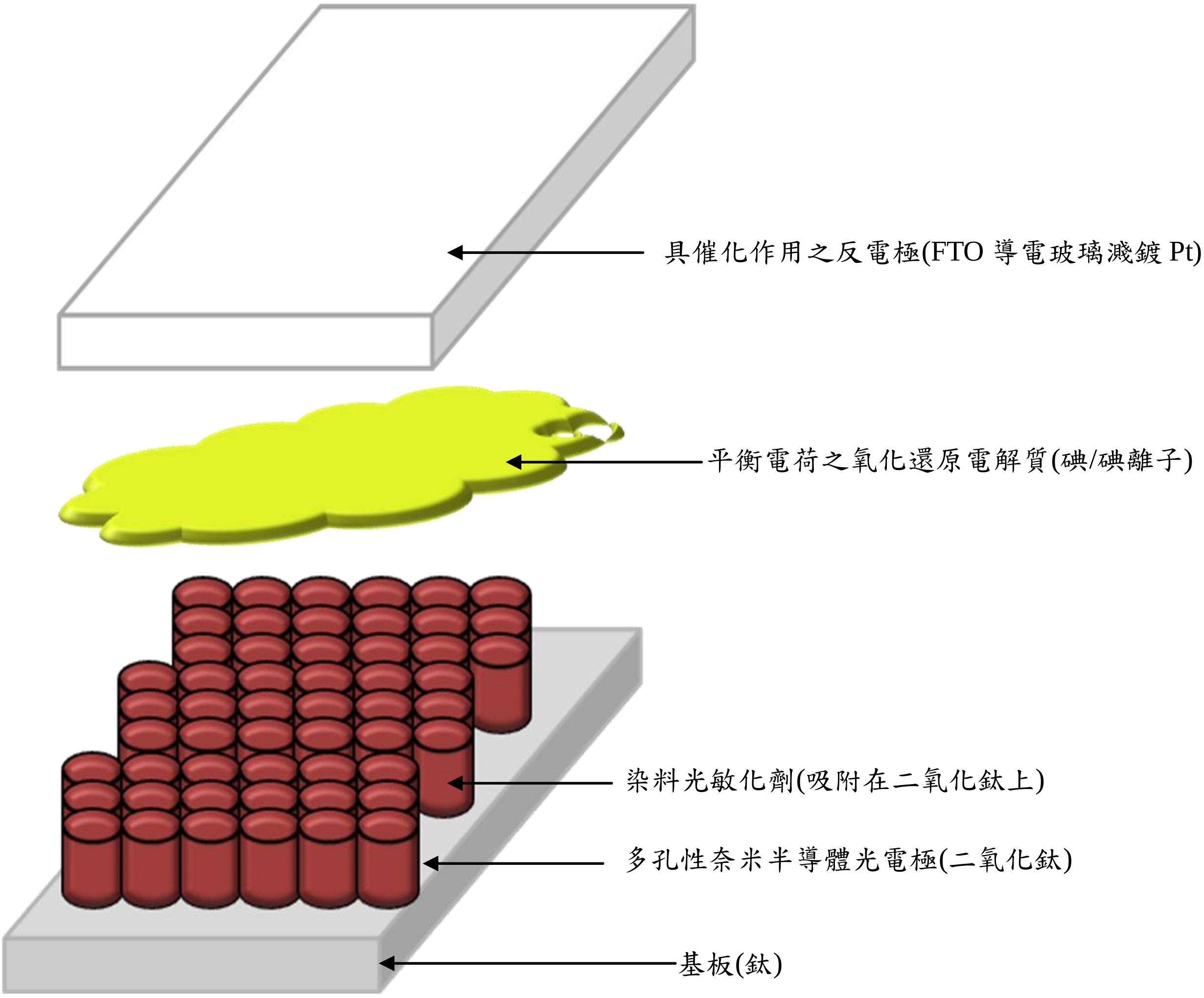


圖2-3 染料敏化太陽能電池結構

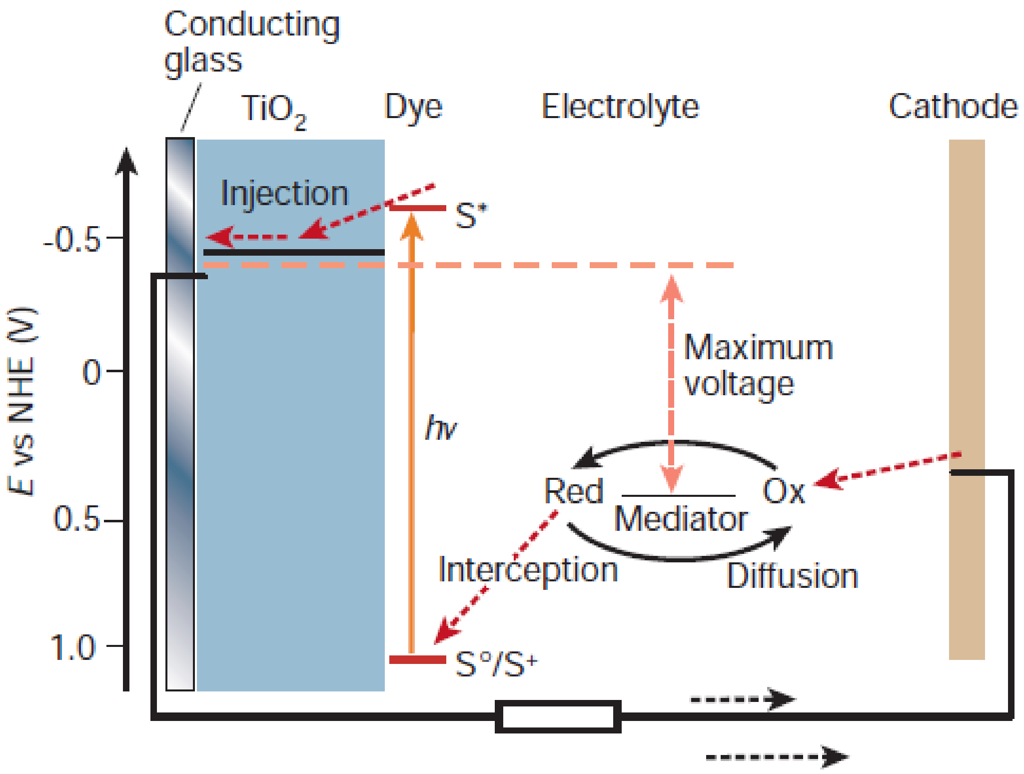


圖 2-4 二氧化鈦染料敏化太陽能電池工作原理[11]

圖2-4為二氧化鈦染料敏化太陽能電池工作原理，利用染料敏化劑吸收可見光能量，並將激發後的電子注入到半導體，產生電流。

以上反應過程為完整電流迴路，但研究上為何元件效率提升困難，其原因來自元件內部反應過程出現損失過程，因此影響整體元件效率，染料敏化太陽能電池中有四個路徑會降低光轉換效率，如圖 2-5 所示[19]：

(A)多孔性奈米半導體光電極的電子與染料發生再結合，造成整體光電流的損失及降低光轉換效率。

(B)多孔性奈米半導體光電極接受染料被激發後所傳來的電子，此電子會往電解質方向移動，發生電子-電洞對再結合，則減少傳導至多孔性奈米半導體光電極導電帶之電子數目，即產生逆向之光電流，也就是暗電流，此暗電流的產生會降低光電流值而影響光轉換效率。

(C)染料吸收光能後產生的激發電子不是注入多孔性奈米半導體光電極的導電帶，而是染料自身發生電子-電洞再結合，如此會釋出螢光或熱能而造成能量損失，進而會影響光轉換效率。

(D)電解質中的氧化還原對(I^-/I_3^-)往反方向擴散傳遞，這樣將產生逆向光電流而降低光轉換效率。

為了使染料吸收光能所產生的激發態電子能有效的注入多孔性奈米半導體光電極導電帶，必須盡量抑制上述四項會產生電子-電洞再結合之傳導路徑。

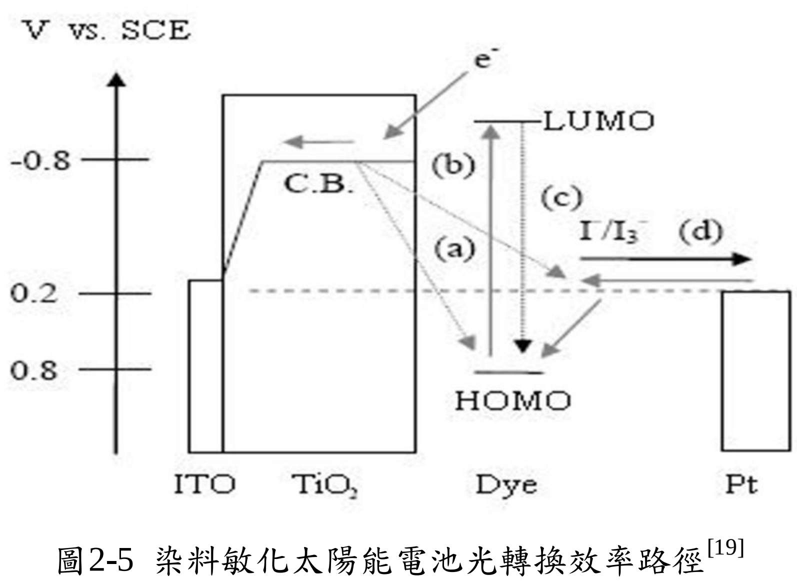


圖2-5 染料敏化太陽能電池光轉換效率路徑[19]

2.4 染料敏化太陽能電池之組成結構

染料敏化太陽能電池主要由多孔性奈米半導體光電極、染料光敏化劑、平衡電荷之氧化還原電解質、具催化作用之反電極四大部分所組成，每個組成結構都會影響染料敏化太陽能電池之光轉換效率，因此以下針對各組成結構加以說明與討論。

2.4.1 多孔性奈米半導體光電極

多孔性奈米半導體光電極(簡稱光電極)主要傳遞及收集電子。目前學術研究利用奈米結構製備光電極，如奈米球、奈米柱及奈米管等，其目的為增加電極與染料接觸面積，促使太陽光能有效地被吸收。

多孔性奈米半導體光電極的選擇與染料的吸附量及電解質的擴散有極大的關係，染料吸附量越大，則能激發的電子越多，可大大提升光轉換效率。所以目前多孔性奈米半導體光電極希望能達到五個需求，分別為：(1)多孔性；(2)高比表面積；(3)高導電性；(4)高穩定性；(5)透明化等。首先，多孔性奈米半導體光電極表面積大小會影響染料吸附量；第二，表面孔洞大小也會影響到光轉換效率，若表面孔徑太大，則相對比表面積減少，使得光轉換效率降低，若表面孔徑太小，雖然具有高比表面積，但染料分子吸附後所留下的空間相對減少，則不利於電解質流動還原染料分子，降低電解質擴散速率，導致光轉換效率降低。目前製備多孔性奈米半導體光電極的方式可分為以下幾大類：

(1)溶膠-凝膠法(sol-gel)。

(2)旋轉塗佈法(spin coating)。

(3)網印法(screen printing)。

(4)電鍍法(electrophoresis)。

(5)陽極氧化法(anodic oxidation)。

以往研究中，TiO_2 常以奈米球狀用於染料敏化太陽能電池之半導體材料，然而本研究將採用電化學法所製成之奈米管狀結構應用於染料敏化太陽能電池，透過規則排列，在光電作用下，如圖 2-6 所示，使電子能夠以近似直線方式傳導於奈米管狀之導電基材中，大幅降低電子電洞再結合機率，此外使用管狀結構讓光染料易於附著於奈米管內，增加太陽光的捕獲能力。

使用 TiO_2 奈米管之優點如下：

1. 降低電子電洞再結合，傳輸效率佳。
2. 染料吸附奈米管壁內，穩定性較佳。
3. 電解液封裝於奈米管內，較不易滲漏。

圖 2-7 為奈米管結構與奈米球結構結合，經由這兩種結構的結合，可以提高比表面積，增加染料吸附率，進而增大光電效率[20]。

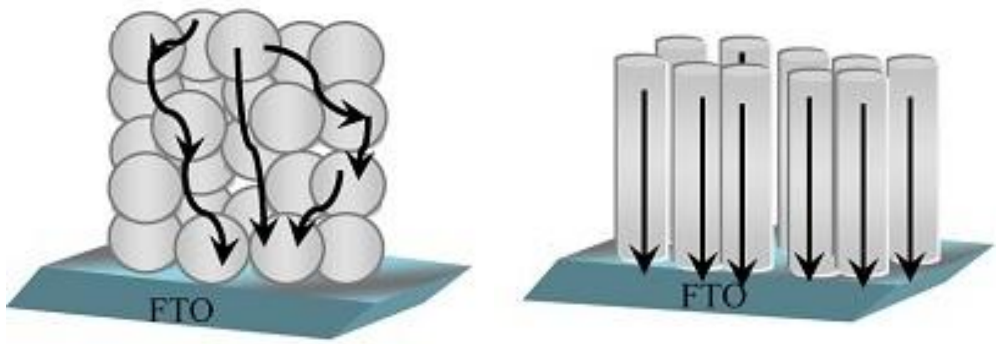


圖 2-6 奈米球與奈米管之電子傳遞路線示意圖[20]

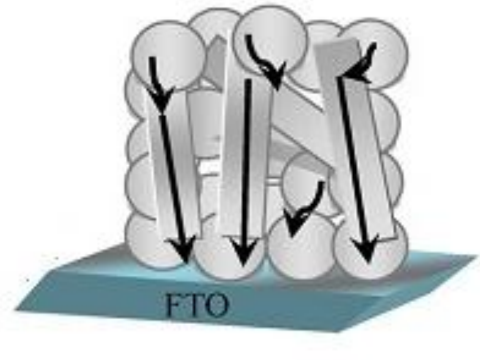


圖 2-7 奈米管結合奈米球電子傳遞示意圖[20]

2.4.2 陽極處理法製備二氧化鈦奈米管

染料敏化太陽能電池有製備成本低，功率轉換效率(power-conversion efficiency)至目前為止高達 12%，所以是非常誘人的技術。

光電極傳統的構造為奈米粒子膜，然而這種無序的光電極結構有很短的電子擴散長度，約為 7-30 μm，導致活性薄膜的厚度的限制，而一維結構的奈米管可以提供更有效率的途徑來傳輸電子[21]。

使用陽極處理法製備出的一維奈米管狀結構最具陣列性，且陽極處理法有製程簡易，設備成本低等優點，藉由參數調整，可以得到排列整齊的奈米多孔結構，為現今最常使用的方法，表2-2為二氧化鈦奈米管式染料敏化太陽能電池研究現況，由此表可以發現運用此種結構製備的染料敏化太陽能電池具有極高的研究發展潛力，因此本研究使用陽極處理法製備二氧化鈦奈米管，並運用於染料敏化太陽能電池。

表2-2二氧化鈦奈米管式染料敏化太陽能電池研究現況

管長 μm	孔徑/管厚 nm	電流密度 Jsc(mA/cm^2)	開路電壓 Voc（mV)	填充因子 FF	轉換效率 η%	參考文獻
2	90/20	3.28	640	0.38	0.99	[22]
5.7	30/8	9.0	610	0.55	3.0	[23]
6	90/20	8.79	840	0.57	4.24	[24]
24	105/25	11.12	751	0.51	4.3	[25]
30	143/15	12.5	720	0.58	5.2	[26]
35	115/15	16.8	733	0.62	7.6	[27]

2.4.3 二氧化鈦奈米管應用於染料敏化太陽能電池

陽極氧化法所製備的二氧化鈦奈米管是由鈦金屬氧化而來，因此二氧化鈦薄膜是在鈦基板上成型。在二氧化鈦奈米粒子式的染料敏化太陽能電池中，二氧化鈦的基板是 FTO 透明導電玻璃，此種方式稱為正照光式，這和陽極處理法形成以鈦金屬當基板的二氧化鈦奈米管有很大的差異，鈦金屬無法像 FTO 導電玻璃一樣讓光直接通過，也就是背照光的形式，因此在染料敏化太陽能電池的應用上多了些許的差異。以下介紹文獻上二氧化鈦奈米管薄膜應用於染料敏化太陽能電池的幾個方法，如圖 2-8 所示。

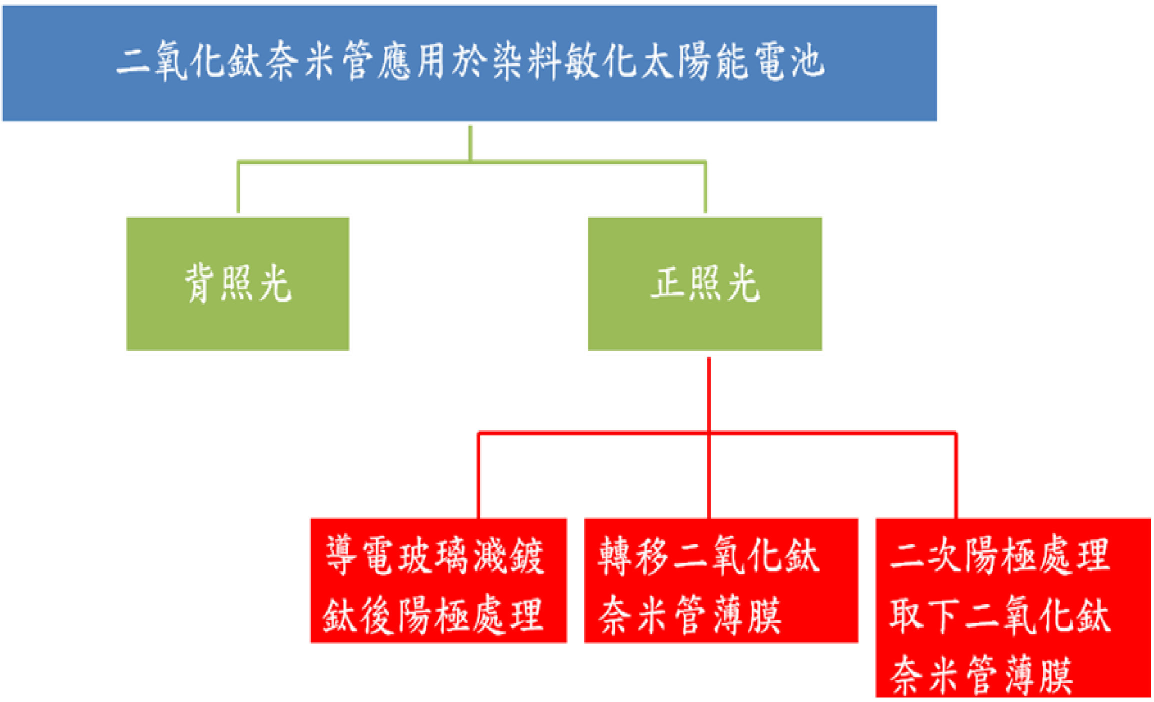


圖 2-8 二氧化鈦奈米管應用於染料敏化太陽能電池的方式

（1）背照光[24]

Maggie Paulose團隊在2006年以背照光的方式將二氧化鈦奈米管薄膜應用於染料敏化太陽能電池上，因負極為不透光的鈦基材，所以背照光的方式是在對電極的導電玻璃上沉積一層非常薄的白金薄膜，足以讓光線能通過，且能傳遞外部電路回來的電子對電解質進行氧化還原，而在做太陽能效率檢測的時後就是讓對電極朝向照光片，使陽光通過進而激發染料分子，如圖2-9、2-10所示。

(a)

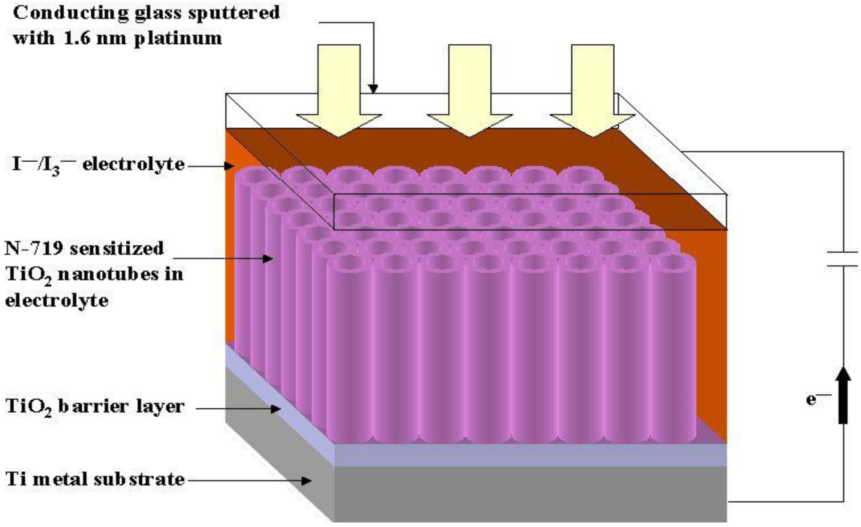


圖2-9背照光式染料敏化太陽能電池示意圖(a)

(b)

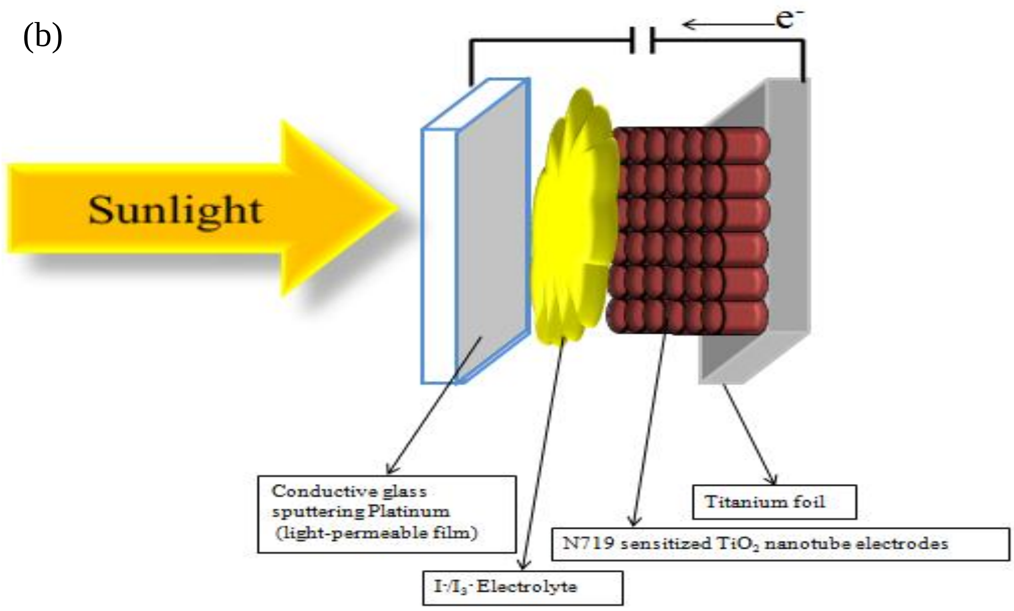


圖2-10背照光式染料敏化太陽能電池示意圖(b)

（2）正照光[28]

正照光式為另一種二氧化鈦奈米管應用於染料敏化太陽能電池的方式，如圖2-11所示，首先將鈦金屬以濺鍍的方式，在導電玻璃上沉積一層鈦薄膜，再把沉積著鈦薄膜的導電玻璃拿去進行陽極氧化反應，這樣就可直接得到生長在導電玻璃上的透明狀二氧化鈦奈米管，拿此種結構組裝的染料敏化太陽能電池，不會損失光量，如圖2-12、2-13所示。文獻也指出，在管長3600 nm下，背照光的光電轉換效率只有1.30%，而正照光的效率高達4.7 %。

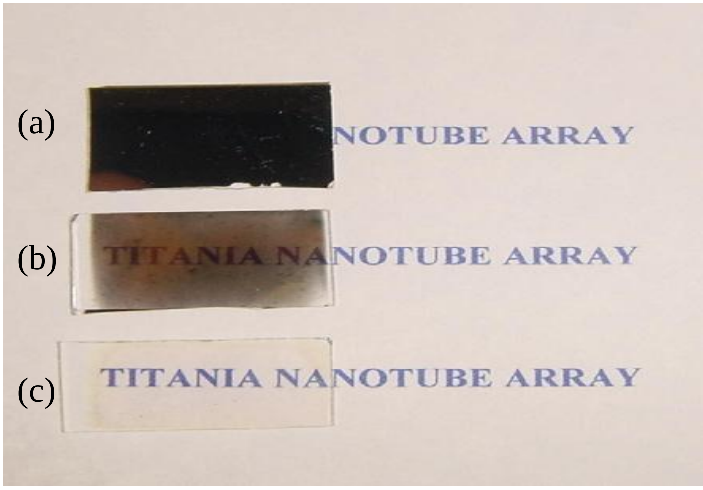


圖2-11導電玻璃沉積鈦金屬(a)、陽極處理後(b)退火結晶照片(c)

(a)

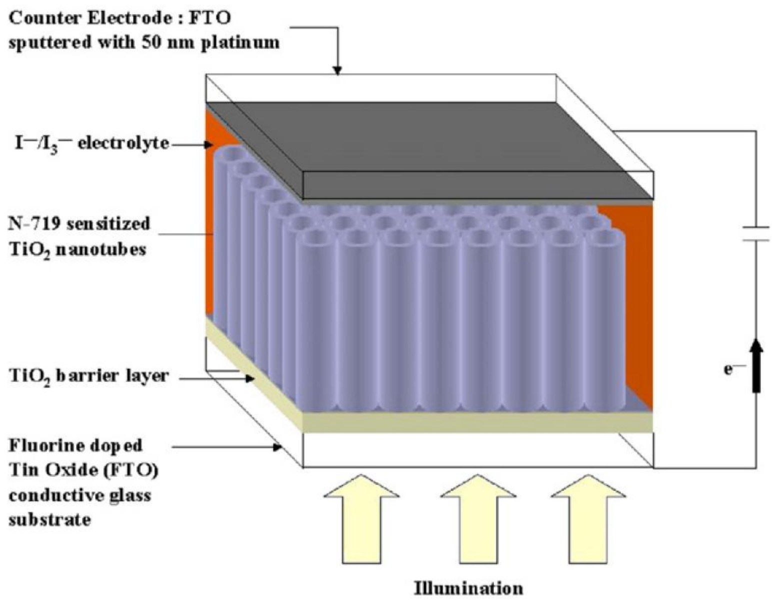


圖2-12正照光式染料敏化太陽能電池示意圖(a)

(b)

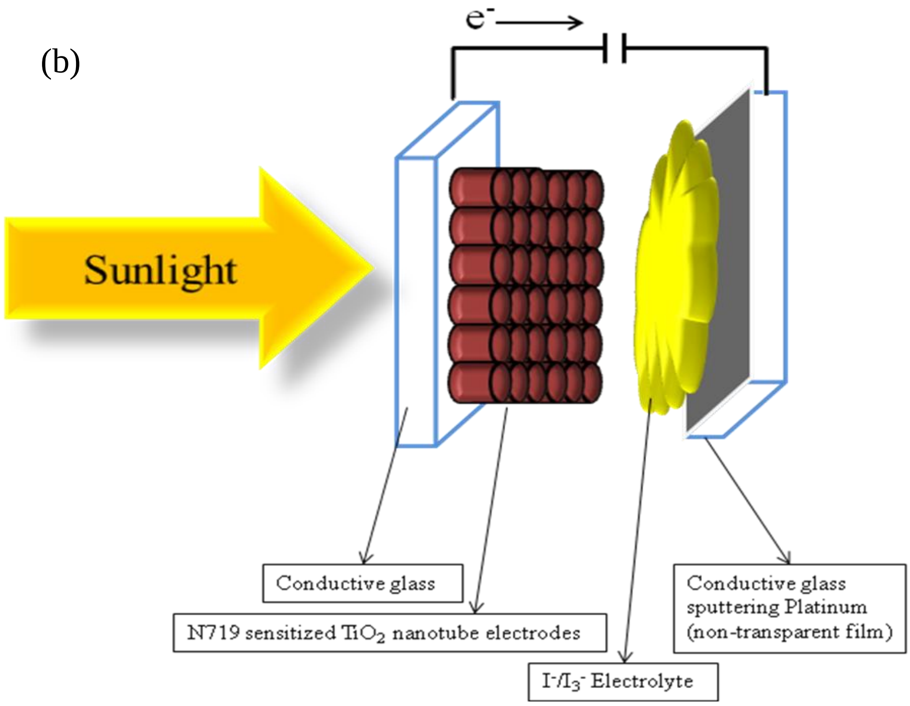


圖2-13正照光式染料敏化太陽能電池示意圖(b)

（3）轉移二氧化鈦奈米管薄膜[27]

如圖2-14所示，另一種正照光的方法是將二氧化鈦奈米管薄膜從陽極處理後的鈦基板轉移到FTO導電玻璃上。二氧化鈦奈米薄膜經過陽極處理後，浸泡至0.1 M的HCl中，HCl會將鈦與二氧化鈦奈米管陣列薄膜的接觸界面腐蝕掉，氧化膜就會整片從鈦基板中脫落。接著在FTO導電玻璃滴兩滴100 mM的TTIP當作氧化膜與導電玻璃之間的接著劑。經過500℃煅燒後，二氧化鈦奈米管薄膜可黏著在FTO導電玻璃。如此便可克服正照光的薄膜厚度太薄的問題，此篇文獻以35 μm管長的二氧化鈦奈米管薄膜達到整體7.6%的光電轉換效率。

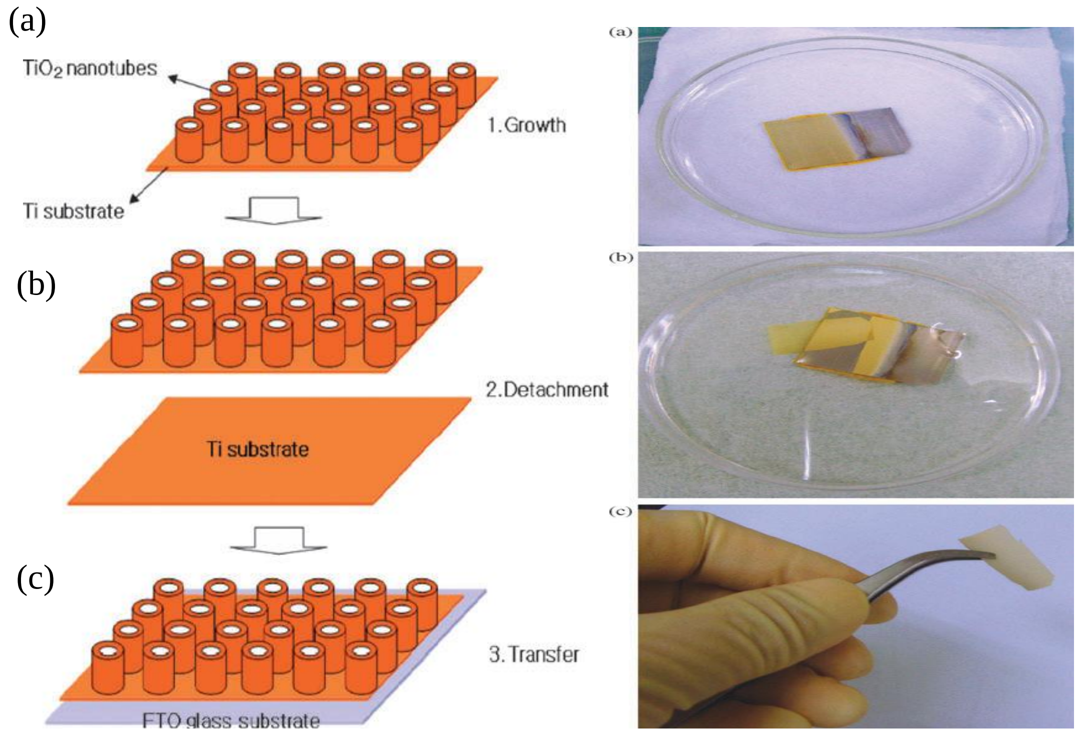


圖2-14轉移二氧化鈦奈米管薄膜: (a)成長二氧化鈦奈米管(b)運用選擇性溶液分離二氧化鈦奈米管薄膜與基板(c)二氧化鈦薄膜轉移

（4）二次陽極處理取下二氧化鈦奈米管薄膜[29]

如圖2-15所示，為製作正照光染料敏化太陽能電池的方法，首先是將二氧化鈦奈米管薄膜經過一次陽極處理後進行熱處理，因為一次陽極處理後形成的二氧化鈦奈米管陣列為非晶結構(Amorphous)，經由熱處理轉變二氧化鈦晶相從非晶轉為銳鈦礦相(Anatase)，此時再進行第二次陽極處理，成長出非晶結構的二氧化鈦，最後經由選擇性溶液H_2O_2腐蝕，就可得到從鈦基材脫離的二氧化鈦陣列薄膜，此種方法跟上述轉移二氧化鈦奈米管薄膜法不同的是，因為非晶結構的二氧化鈦薄膜經過熱處理後增強了結晶性，所以經由選擇性溶液溶解界面層後陣列薄膜較不易翹曲，可得到平整的二氧化鈦薄膜。

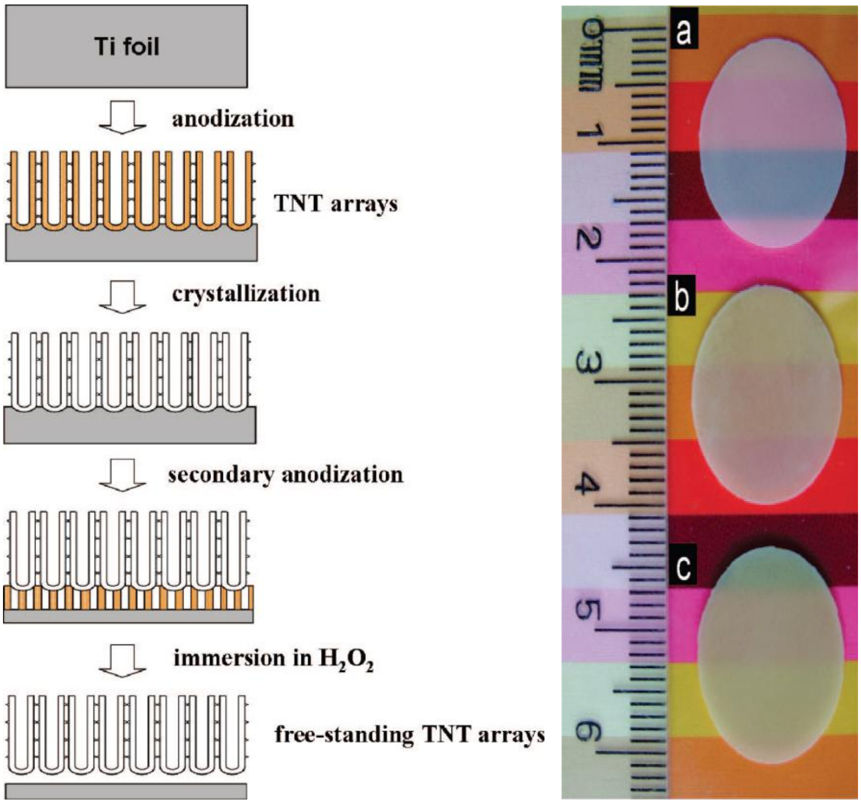


圖2-15二次陽極處理法取得二氧化鈦奈米管薄膜:示意圖(左)實際照片(右)

綜合以上二氧化鈦奈米管應用於染料敏化太陽能電池的方式，雖然已被證實染料敏化太陽能電池的光電極改用一維結構的奈米管可以提供更有效率的途徑來傳輸電子，但奈米管結構的染料敏化太陽能電池被發現有非常低的電流密度因此降低功率轉換效率，因為背照光的模式造成太陽光能損耗和低電流密度，所以本研究將採用正照光式的結構，製備的方法則選用二次陽極處理法，其原因為此種方法得到的二氧化鈦薄膜較為平整，且與濺鍍的製程相比製備成本較低，也可得到較長管長的結構，增加吸附染料面積。

2.4.4 染料光敏化劑

染料光敏化劑也就是俗稱的染料，主要的功能是吸收太陽光能，產生的電子電動對，並將光激發的電子傳送至多孔性奈米半導體光電極，其性能的優劣將直接反應到光轉換效率。一般 TiO_2 價帶電子至傳導帶僅能吸收波長在 387.5nm~413nm 的紫外光，所以使用 TiO_2 吸附染料光敏化劑使得吸收太陽光波段範圍移到佔太陽光絕大部分的可見光波段，增加太陽光的利用率，此過程就稱之多孔性奈米半導體光電極的敏化。染料光敏化劑的選擇，須符合下列條件：

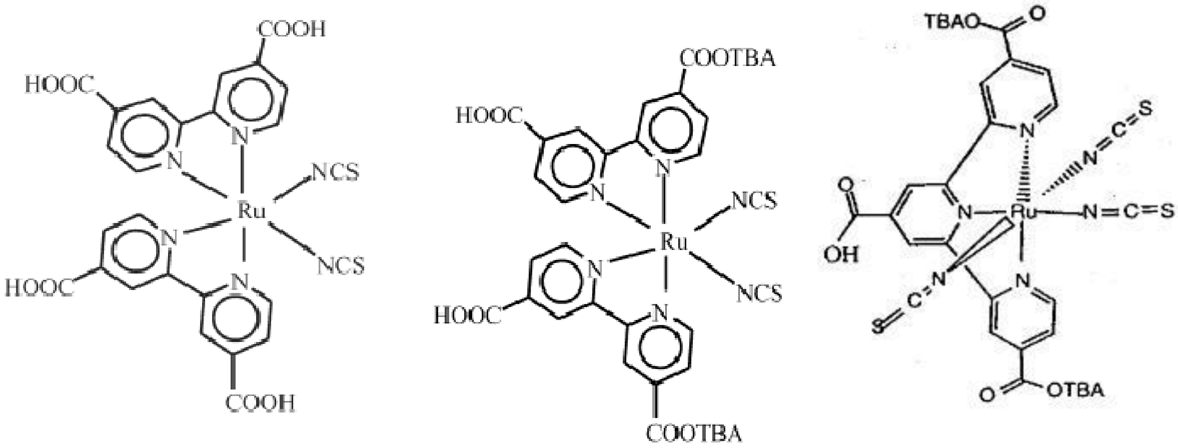
(1) 可吸收可見光波段。

(2)最低未佔分子軌域能階(Lowest Unoccupied Molecular Orbital，LUMO) 需高於半導體導電帶，使足夠之電子注入半導體導電帶。

(3)最高已佔分子軌域能階(Highest Unoccupied Molecular Orbital，HUMO) 需低於電解質的氧化還原電位，使得染料分子還原為基態。

(4)可緊密吸附於二氧化鈦表面且不易脫落。

以釕的多吡啶錯合物為主是目前最高效率的錯合物，如圖 2-16 所示此三種常用的染料結構式[30,31]。吸收範圍均在可見光波段，從 380nm - 780nm，全質子化的 N3 染料在 398 nm、538 nm 有最大吸收峰值[31]，但 N3 染料最大的缺點就是無法有效吸收紅外光波段，其是因 N3 染料吸收光譜僅能到 750 nm，造成無法充分利用太陽光。促使學術研究學者陸續開發比 N3 染料更能提升可見光區吸收的新型染料，譬如說 N719 及 Black dye 等，N719 染料改善提升 N3 染料的缺點，促使太陽能電池能具有較好的轉換效率；而 Black dye 將可見光吸收光譜延伸至 920 nm，有效地利用近紅外光區，圖 2-17 為 N719 和 Black dye 的 UV-vis 吸收光譜[32]。



N3 **N719** **Black dye**

圖 2-16 N3、N719 及 Black dye 的染料化學結構式[30,31]

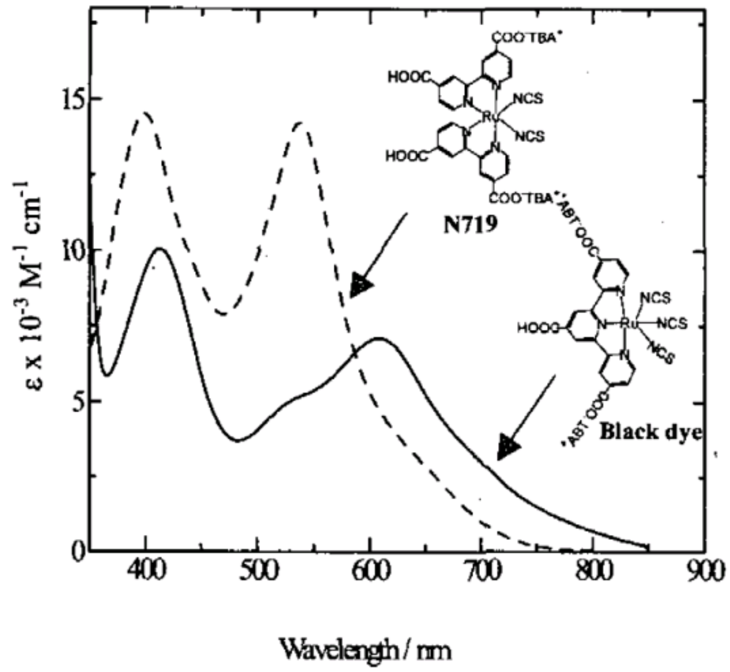


圖 2-17 N719 及 Black dye 的 UV-vis 吸收光譜[32]

2.4.5 平衡電荷之氧化還原電解質

目前應用於染料敏化太陽能電池的平衡電位之氧化還原電解質分為下列幾大類：(1)液態電解質；(2)膠態電介質；(3)固態電解質，其優缺點如表2-3 所示[33-37]。在染料敏化太陽能電池中，平衡電位之氧化還原電解質除了影響光轉換效率外，亦關係到電池能長期使用與穩定性等因素，不同的染料光敏化劑需搭配相對應的平衡電位之氧化還原電解質，才能有最佳光轉換效率。以下針對這三種電解質進行探討：

表2-3 各類電解質優缺點[33-37]

		優點	缺點
液態電解質	有機溶劑電解質	1.黏度低 2.離子擴散快 3.光轉換效率高 4.對奈米多孔滲透性佳	1.有機溶液易揮發 2.電解質易外洩 3.電池封裝不易 4.電池壽命低
	離子性液態電解質	1.飽和蒸汽壓低 2.不易揮發 3.較大穩定溫度 4.化學穩定度高	1.黏度高 2.I_3^-擴散速率慢
膠態電解質		1.防止電解質洩漏 2.減少有機溶液揮發	1.反應時間延長後，此種仍有有機溶液揮發損失問題
固態電解質		1.無電解質洩漏問題 2.無電解質揮發問題 3.電池壽命高	1.與多孔性奈米半導體光電極接觸有待加強 2.本身電阻高

1. 固態電解液：

2005 年，G.R.A. Kumara 等研究者，以 N3 染料所製備的元件中，有效面積為 0.25 cm^2，經 100 mW/cm^2 的強光下檢測，V_{oc} 為 620 mV，J_{SC} 為 13.0 mA/cm^2，FF 為 0.58，光電轉換效率為 4.7%，光電流-電壓特性曲線與光電轉換效率如圖 2-18 所示[38]；以有機電洞傳輸材料主要是 OMeTAD[39]、P3HT[40]、P3OT[41]、PTPD[42]等，以 OMeTAD 為電洞傳輸材料製備元件，在 9.4 mW/cm^2 弱光下檢測，該元件短路電流密度為 0.32 mA/cm^2，開路電壓為 0.34 V，填充因子為 0.62，光電轉換效率為 0.74%[39]，以上可作為染料敏化太陽能電池之電洞傳輸材料，優點在於固態電解液較不易漏液及揮發等問題產生，封裝材料也易選購，但高製備成本與低光電轉換效率等缺點，該如何改善電洞傳輸材料與半導體材料的接觸，提高電洞傳輸，降低元件電阻，其需各位學者深入探討。

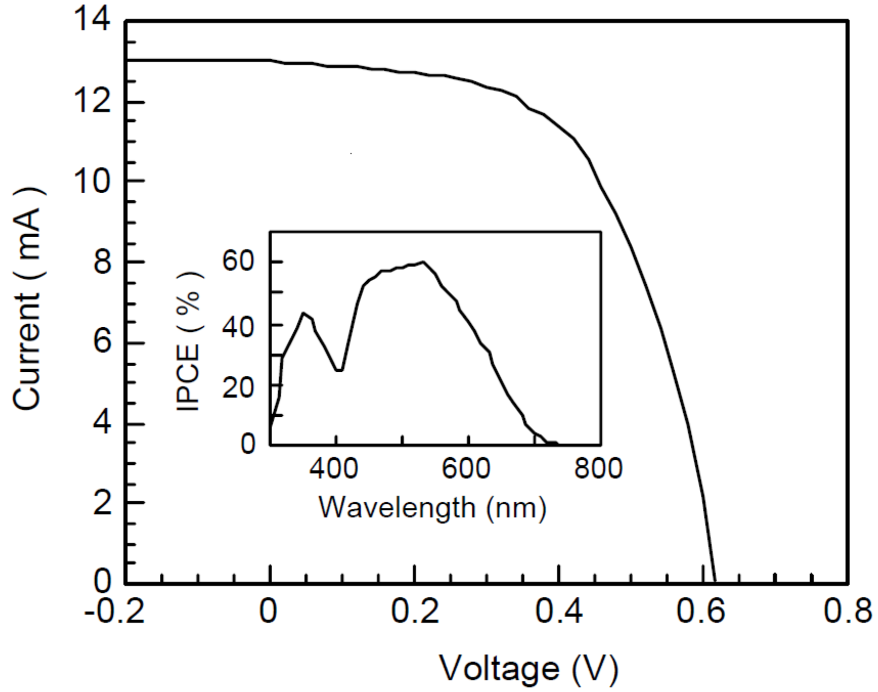


圖 2-18 MgO 塗上 TiO_2 於固態太陽能電池之光電流-電壓特性曲線與光電轉換效率圖[38]

2. 膠態電解液：

因液態電解液內含有機溶劑易揮發，元件封裝過程中較易於洩漏，而影響元件使用壽命。2003 年 Wataru Kubo 等研究者在液體電解液中加入有機小分子或有機高分子化合物，讓液體電解液內形成膠網狀結構而固化，進而發展成膠態電解液[43]。雖然可有效防止電解液的洩漏與暫緩有機溶液的揮發，但隨著工作時間的影響，還是無法改善有機溶劑揮發的問題，因此有以離子性液體介質為基礎的電解液。

3. 液態電解液：

液態電解液由於擴散速度快，光電轉換效率高，易滲透於奈米多孔膜中，主要以有機溶劑、氧化還原對跟添加劑此三種組成。有機溶劑常用的有腈類跟酯類，跟水相比，這些有機溶劑對電極是惰性的，不與電極產生反應，助於有機溶劑跟染料不易脫落及分解。在氧化還原對中以碘離子還原對(I^-/I_3^-)為主，有些學者研究其他物質來取代碘，但尚無突破性，而含碘離子電解液具備無毒、低熔點、揮發性低、不易燃及高介電係數等，是必為未來使用趨勢[44,45]。

2.4.6 具催化作用之對極電極

具催化作用之反電極在染料敏化太陽能的功能是將傳遞從外部電流返回電解質的電子與催化電解質中減少的氧化還原對，將電解質進行氧化還原。目前具催化作用之反電極以金屬鉑(Pt)最普遍使用，利用物理或化學的方式將鉑附著在 ITO 或 FTO 導電玻璃上，而製備的方式有下列幾大類：

(1)濺鍍法(Sputtering)。

(2)熱沉積法(Thermal decomposition)。

(3)網印法(Screen printing)。

(4)電子束蒸鍍法(Electronbeam evaporation)。

為了增加光轉換效率，具催化作用之反電極需要具備以下幾各特性：

(1)良好的傳導電子能。

(2)良好的熱傳導能力。

(3)對電解質氧化還原有良好的催化特性。

(4)高的表面積。

(5)良好的導電性以增加光電產量。

(6)穩定且長時間能存放於電解液中。

(7)催化作用之反電極與基板的介面穩定性影響其膜層附著性，進而反應在光轉換效率之高低。

幫助還原碘離子(I_3^-)具催化功能，因製備材料不同，可分為金屬對極電極及非金屬對極電極兩大類[46]。

1.金屬對極電極：

(A)鉑對極電極：對 I_3^-具有較高催化反應，成為研究上最常使用的材料。

(B)金對極電極：貴金屬材料，用含 I^-/I_3^-電解質組裝的元件，電性效能略輸一籌。

(C)鎳對極電極：因鎳會被電解液中的 I_3^-所腐蝕，但能改變電解質的氧化還原成分，如何不與鎳產生反應，值得探討。

(D)其他金屬：如鈀、不鏽鋼、銅、鋁等等作為對極電極，但電性效能不及於鉑，有待深入研究。

2.非金屬對極電極：

(A)碳與高分子聚合物對極電極：對於染料敏化太陽能電池的轉換效率仍低於鉑對極電極，但多孔且高表面積碳材及高分子聚合物的效能有逐漸提高。

2.5 染料敏化太陽能電池之效能轉換

染料敏化太陽能電池的檢測與入射光源強度有關係，一般來說入射光源越強，元件電流也越高，而電壓值較不受入射光源強度之影響。評估元件效率主要藉由一些檢測結果得知，如開路電壓(V_{oc})、短路電流密度(J_{sc})、填充因子(FF)、轉換效率(η)及入射光-電子轉換效率(IPCE)…等，而圖 2-17 為標準太陽能電池電壓-電流曲線圖。

(A) 開路電壓(Open-circuit voltage, V_{oc})

在無負荷狀態下，外部電路短路時所產生的電流，指元件所能產生之最大電流。

理想狀態：元件之短路電流=照光時所產生電流

(B) 短路電流密度(Short-circuit current density, J_{sc})

在負載無限大之狀況下，外部電流斷路時所量測之電壓為開路電壓。

(C) 填充因子(Fill factor, FF)

在 I-V 特性曲線中，任一點工作點的輸出功率(P)為該點對應的短路電流密度(I)及電壓(V)的乘積，在曲線中求一點工作點(V_{max}、I_{max})為最大輸出功率(P_{max})，而最大功率密度與開路電壓(V_{oc})和短路電流密度(J_{sc})之乘積即為填充因子，其填充因子可當作照光下所產生之電子是否能確實被傳遞至外部電路，則填充因子越靠近 1 越好，但以 TiO_2 為半導體層和 I^-/I_3^- 作為氧化還原對的染料敏化太陽能電池為例，FF 最大值為 0.86，V_{oc} 之最大值可達 0.8 V [47]，讓研究學者對於元件效率能夠有提升目標。

$$FF = \frac{(I \times V)_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{P_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \tag{2-6}$$

註：FF 填充因子、V_{max} 最大輸出功率時的電壓、I_{max} 最大輸出功率時的電流密度、J_{sc} 短路電流密度、V_{oc} 開路電壓、P_{max} 最大輸出功率。

(D) 轉換效率(Solar energy to electricity conversion efficiency, η)

呈現最大元件轉換效率數值，定義為元件的最大出輸功率與入射光

功率之比值。

$$\eta(\%)=\frac{P_{\max}}{P_{in}}=\frac{J_{sc}\times V_{oc}\times FF}{P_{in}}\times 100\% \tag{2-7}$$

註：η 轉換效率、P_{in} 入射光功率。

$$P_{in}=(solar\ cells\ area)\times AM1.5 \tag{2-8}$$

註：Solar cells area 元件有效面積、100mW/cm^2(AM1.5)。

(E) 入射光電子轉換效率(Incident photo-to-current conversion efficiency, IPCE)

指單射光照射將元件有效面積區的光子轉換成電子效能，可用通過外部電路所產生電子數目除於入射光數目。

$$IPCE=\frac{1240\times J_{sc}}{\lambda\times P_{in}} \tag{2-9}$$

註：IPCE 光電轉換、λ入射光波段。

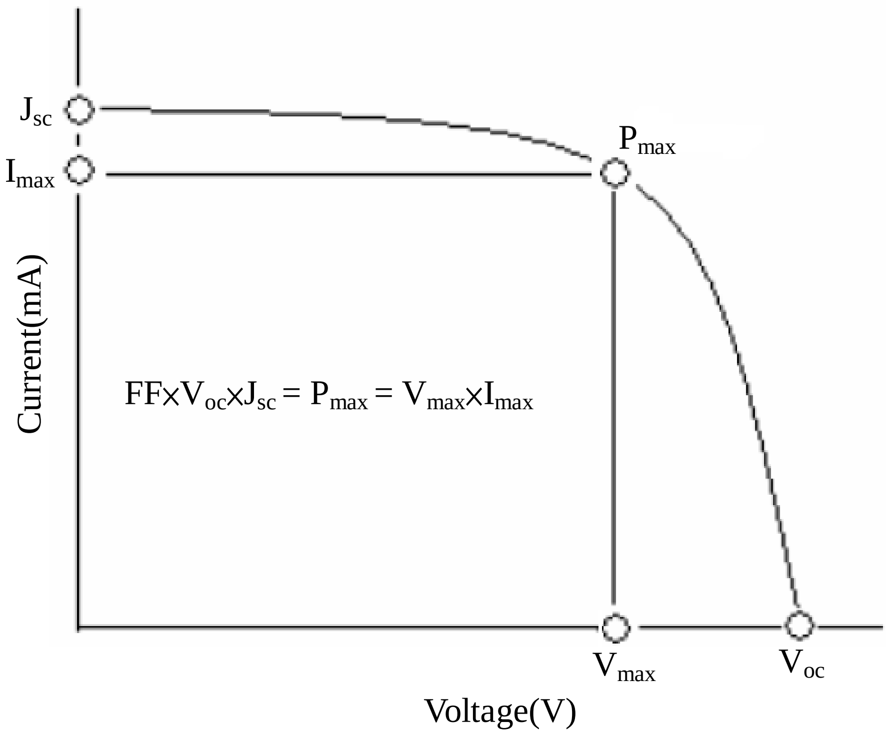


圖 2-19 標準太陽能電池電壓-電流曲線圖

第三章實驗方法

3.1 實驗步驟圖

本研究製備正照光方式的染料敏化太陽能電池，以 Ti foil(99.7%)進行前處理，再藉由電化學陽極處理法，以 NH_4F 與 H_2O_2 溶質，EG 為溶劑所調配之電解液，控制電壓、溫度、時間...等實驗參數製備出 TiO_2 奈米管薄膜，之後再將試片進行熱處理、二次陽極處理、薄膜轉移、增加二氧化鈦奈米管比表面積、染料吸附及元件封裝，整體的實驗步驟圖如圖 3-1 所示。

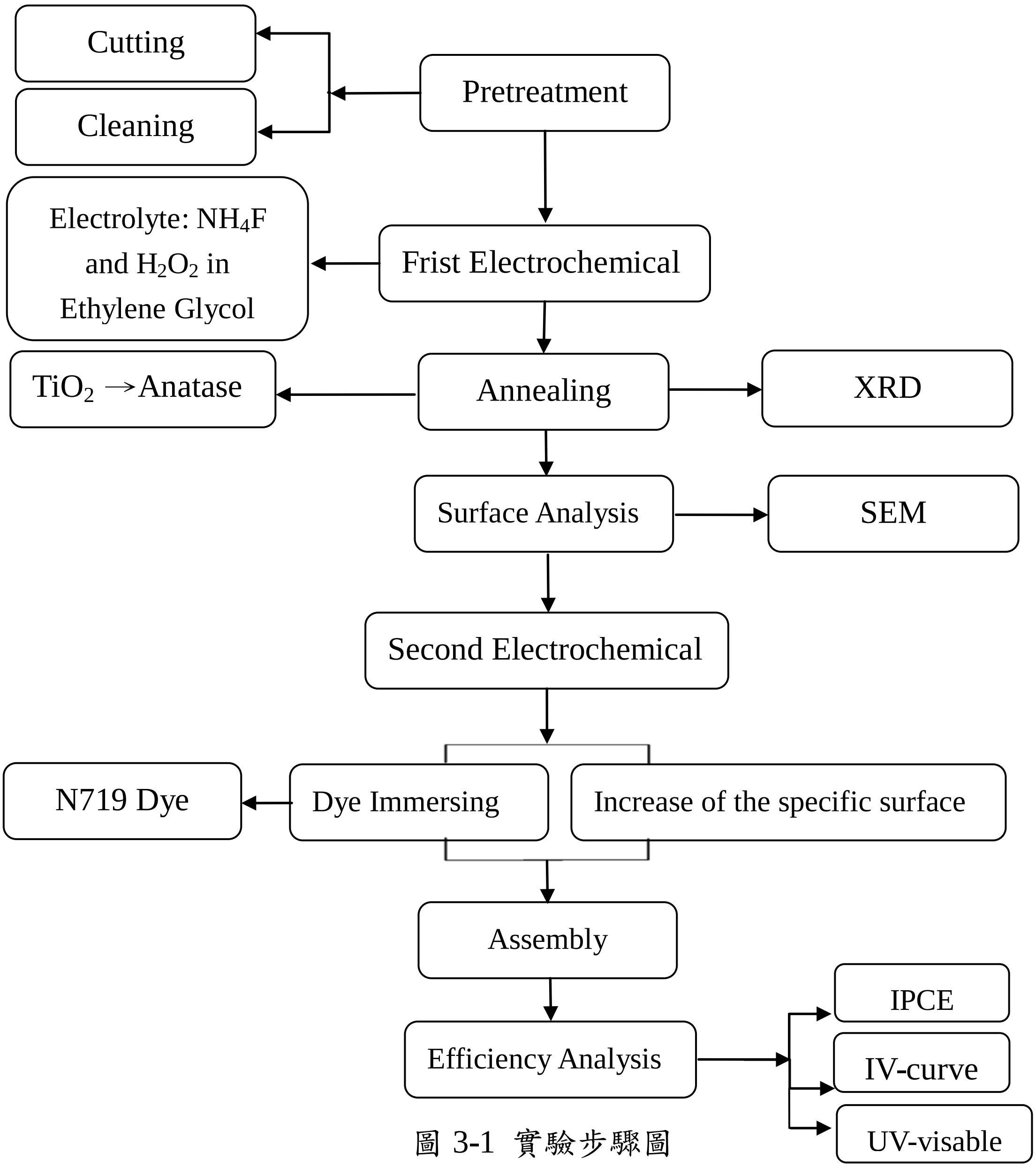


圖 3-1 實驗步驟圖

3.2 實驗材料

表 3-1 本實驗所使用材料規格

名稱	廠牌
Ti foil, thick0.14mm 99.7%(日本，神戶製鋼)	洋鑫金屬
FTO (Resistance < 7，Ω/□，2.2 mm)	友和貿易
Hot-melt film, thick 25μm	友和貿易
Acetone, C_3H_6O, 95 %	第一化工
Ethanol, C_2H_5OH, 95 %	第一化工
Anhydrous ethanol, C_2H_5OH,99.5 %	景明化工
Ethylene glycol, $C_2H_4(OH)_2$, 99.9 %	第一化工
Ammonium fluoride, NH_4F, 97 %	SHOWA
Hydrogen peroxide, H_2O_2	景明化工
Oxalic acid, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 99%	景明化工
Titanium(IV) isopropoxide, TTIP, 99.995%	友和貿易
Acetic acid, CH_3COOH, 99%	景明化工
Nitric acid, HNO_3, 69.5%	景明化工
Titanium tetrachloride, $TiCl_4$, 98 %	友和貿易
Ruthenium 535 bis-TBA, N719	Solaronix
Lithium iodide, LiI, 99.9%	Merck
Iodine, I_2, 99.8%	Riedel-deHaën
4-*tert*-butylpyridine, $C_9H_{13}N$, 98 %	Fluka
1-Butyl-3- methyl imidazolium iodide, BMII	Merck
Guanidine thiocyanate, GuNCS	Sigma-Aldrich
Acetonitrile, CH_3CN, 99.5%	友和貿易
Valeronitrile, n-C_4H_9CN, 99.9 %	Aldrich
Titanium(IV) n-butoxide, TnB , 99%	景明化工

3.3實驗步驟

本次實驗的細部流程由圖3-2所示，可以分為幾個主要部分：試片前處理→第一次陽極處理→試片熱處理→第二次陽極處理→脫膜反應→黏接並組裝完成元件。以下將針對實驗流程對實驗做細部介紹。

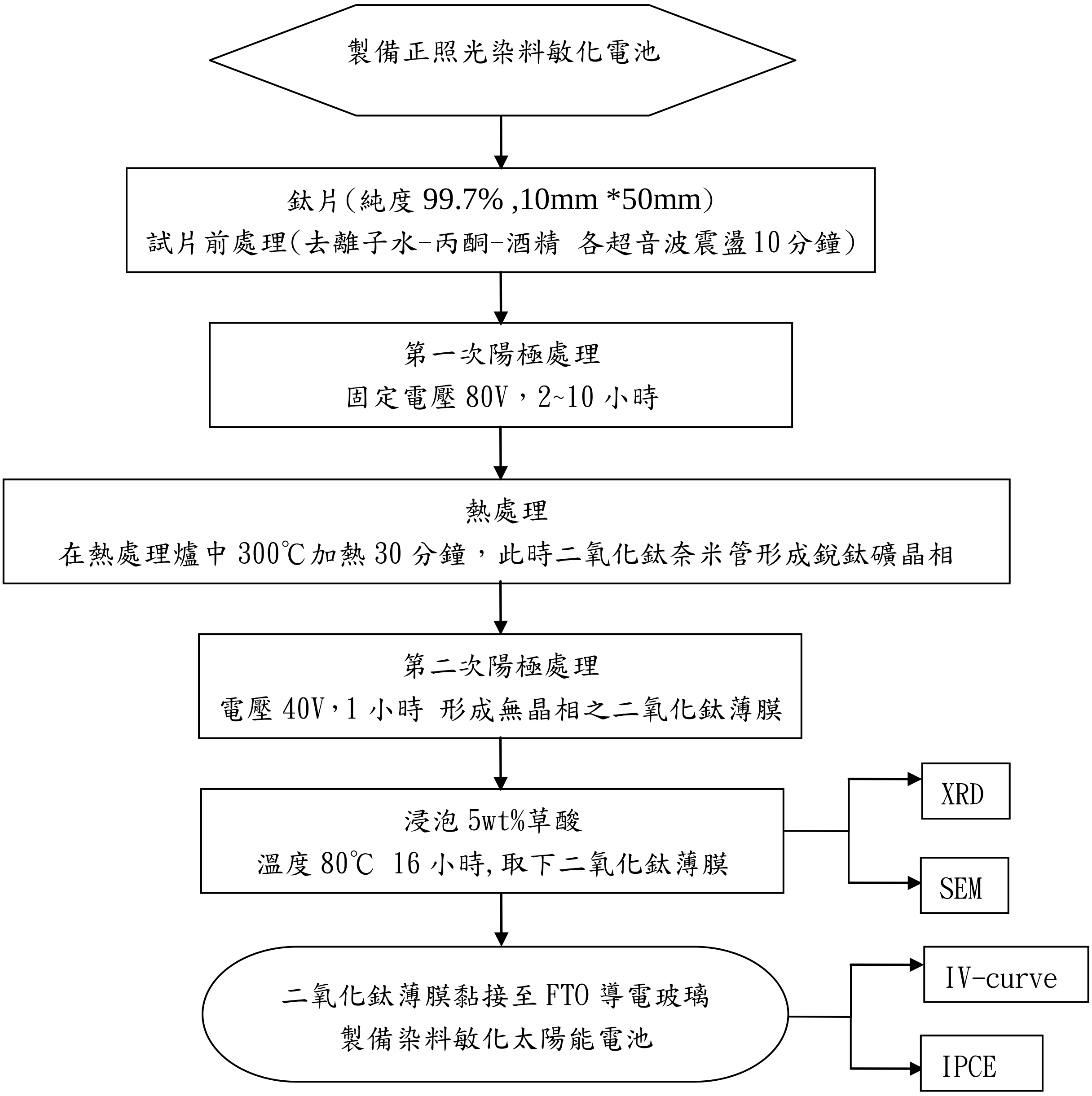


圖 3-2 實驗流程圖

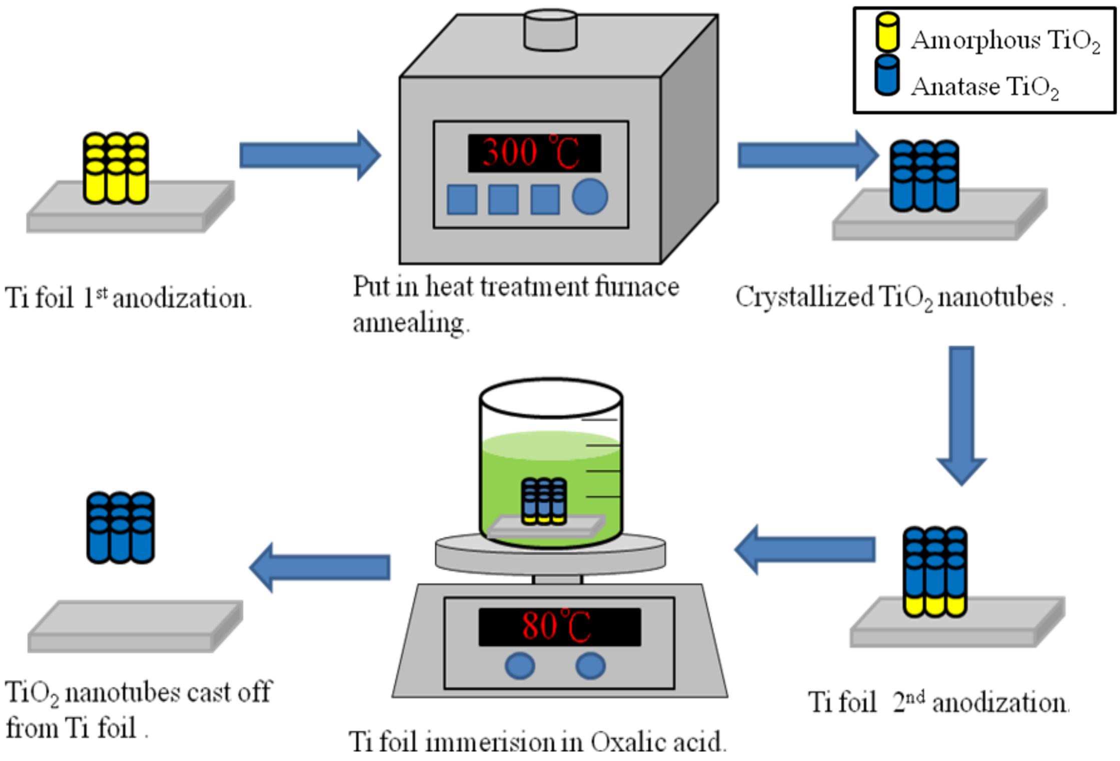


圖 3-3 實驗流程示意圖

3.3.1試片前處理

將鈦箔(厚度0.14mm)剪裁成10mm×50mm之小片基材，先進行試片清潔處理，其目的是為了去除滾軋加工材料表面沾附的油脂，使其不影響實驗結果。試片的清潔處理首先是將裁剪好的鈦薄片依序放置：去離子水、丙酮、無水酒精三種不同的溶液下各超音波震洗10分鐘，最後利用無水酒精沖洗並吹乾，完成試片前處理。

3.3.2一次陽極處理法

將前處理完成之試片進行陽極處理，試片放置陽極，陰極擺放白金或不跟電解液反應之導體，外加一個電壓，形成一個循環反應，圖 3-4 為陽極處理之示意圖；TiO_2 管狀結構之生成機制可由下式表示：

(A)鈦電化學後的反應式如(3-1)式：

$$Ti + 1/2O_2 \rightarrow TiO^{2+} + 2e^- \tag{3-1}$$

(B)水經電解後的陽極半反應式如(3-2)式：

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow 2H^+ + O^{2-} \tag{3-2}$$

(C)陰極的半反應式如 (3-3) 式

$$H_2O + e^- \rightarrow 1/2H_2 + OH^- \tag{3-3}$$

(D)其中 TiO^{+2} 與(3-2)式反應得(3-4)式，TiO^{+2} 與(3-3)式反應得(3-5)式

$$TiO^{2+} + O^{2-} + H_2O \rightarrow TiO_2 \cdot H_2O \tag{3-4}$$

$$TiO^{2+} + 6OH^- + 2e^- \rightarrow Ti(OH)_{4(s)} + H_{2(g)} + 3O^{2-} \tag{3-5}$$

(3-4)式所形成的 $TiO_2 \cdot H_2O$ 為緻密性的氧化層即奈米管底部之阻障層，而(3-5)式因反應式中之 H_2 散逸，而形成管狀之 $Ti(OH)_4$，再經熱處理脫水與去氫氧基後可得 TiO_2。

TiO_2 奈米管成長面積為 5 cm^2，以 $NH_4F + H_2O_2 + EG$ 為電解液製備 TiO_2 奈米管，實驗參數如表 3-2 所示，再利用本校掃描式電子顯微鏡 (SEM, JSM-636)，由本校工業教育學系鄭慶民教授實驗室協助，將不同參數之陽極處理法所製備出的 TiO_2 奈米管之表面形貌及管長觀察與分析。

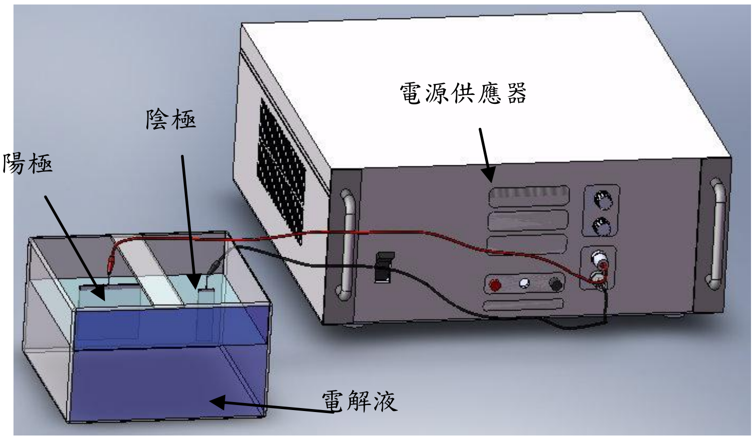


圖 3-4 電化學處理之示意圖

表 3-2 一次陽極處理法實驗參數

電化學電解液	操作電壓(V)	時間(hr)
NH_4F(4.17g) + H_2O_2(45ml) + EG(1500ml)	80	2
		4
		6
		8
		10

3.3.3熱處理

一次陽極處理法所形成之TiO_2奈米管為非結晶相，為了讓相轉變為銳鈦礦相，利用熱處理的方式轉相，以助於後續元件效率。而熱處理參數是從常溫升溫至300℃，再以300℃持溫30分鐘，爐冷至常溫(1℃/min)，圖3-5為熱處理參數曲線圖。

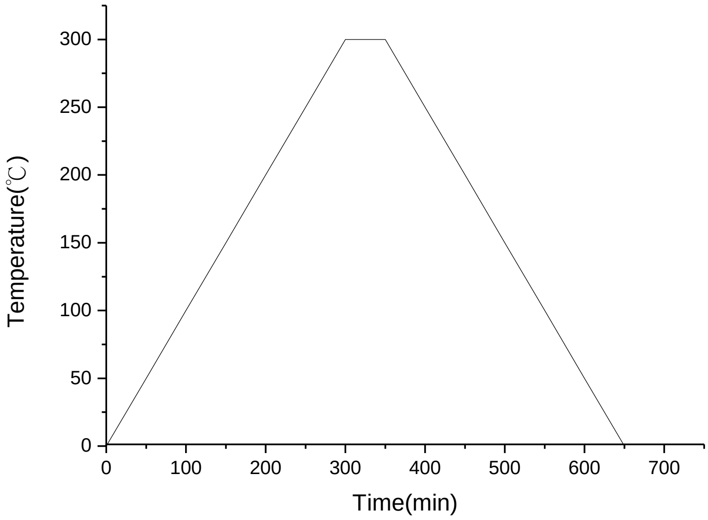


圖3-5 熱處理參數曲線圖

3.3.4 二次陽極處理法

為了形成非結晶(Amorphous)的二氧化鈦，以利後續利用選擇性溶液將其溶解，所以將一次陽極處理完的試片再進行陽極處理，使用的電解液跟一次陽極處理製備 TiO_2 奈米管的電解液成份相同，只改變陽極處理時的電壓跟時間，表 3-3 為二次陽極處理法實驗參數。

表 3-3 二次陽極處理法實驗參數

電化學電解液	操作電壓(V)	時間(hr)
NH_4F(4.17g) + H_2O_2(45ml) + EG(1500ml)	40	1

3.3.5 脫膜反應

為了製作正照光式的染料敏化太陽能電池，本實驗選用草酸當作選擇性溶液，將二次處理完的試片放置濃度為5wt.%草酸中16小時，溶解非結晶相二氧化鈦， (3-6) 式為二氧化鈦與草酸的反應式。

$$TiO_2 + H_2C_2O_4 = Ti_2(C_2O_4)_3 + H_2O + CO_2 \qquad (3\text{-}6)$$

3.3.6 正照光式染料敏化太陽能電池光陽極製備

本實驗採用異丙醇鈦當做薄膜接合劑，將 60g 的異丙醇鈦(Titanium(IV) isopropoxide, TTIP)與 10g 的冰醋酸混合，25℃下攪拌 20 分鐘，接著加入 300 ml 的去離子水，攪拌 1 小時使其分散，之後加入 5 ml 的硝酸，並升溫至 80 ℃，攪拌 1 小時，即可得到半透明的水性接合劑，再將調配好的接合劑塗佈於導電玻璃上，即可將脫膜下來的二氧化鈦奈米管薄膜黏著上去，經過 450 ℃熱處理 10 分鐘後，即可得到正面照光式染料敏化太陽能電池光陽極。

3.3.7 增加二氧化鈦奈米管比表面積[48]

將 60g 冰醋酸加入 500 ml 的去離子水配製成濃度 2 M 的水溶液，攪拌均勻後再將 15 克的 TnB 溶液緩慢滴入至醋酸水溶液中，此時溶液呈現乳白色溶膠狀，經由約 5 天的劇烈攪拌後溶液逐漸成為澄清透明狀，再將熱處理過後的二氧化鈦奈米管薄膜，與調配好的水溶液置入鐵氟龍（telfon）杯內，封入不鏽鋼壓力釜（autoclave）中，置於烘箱中以 200 ℃加熱 5 小時，冷卻至室溫後取出不鏽鋼壓力釜，將試片取出後放入熱處理爐以 5 ℃/min 的升溫速率加熱到 450 ℃持溫 30 分鐘，即完成提升二氧化鈦奈米管比表面積處理，實驗流程圖如圖 3-6 所示。

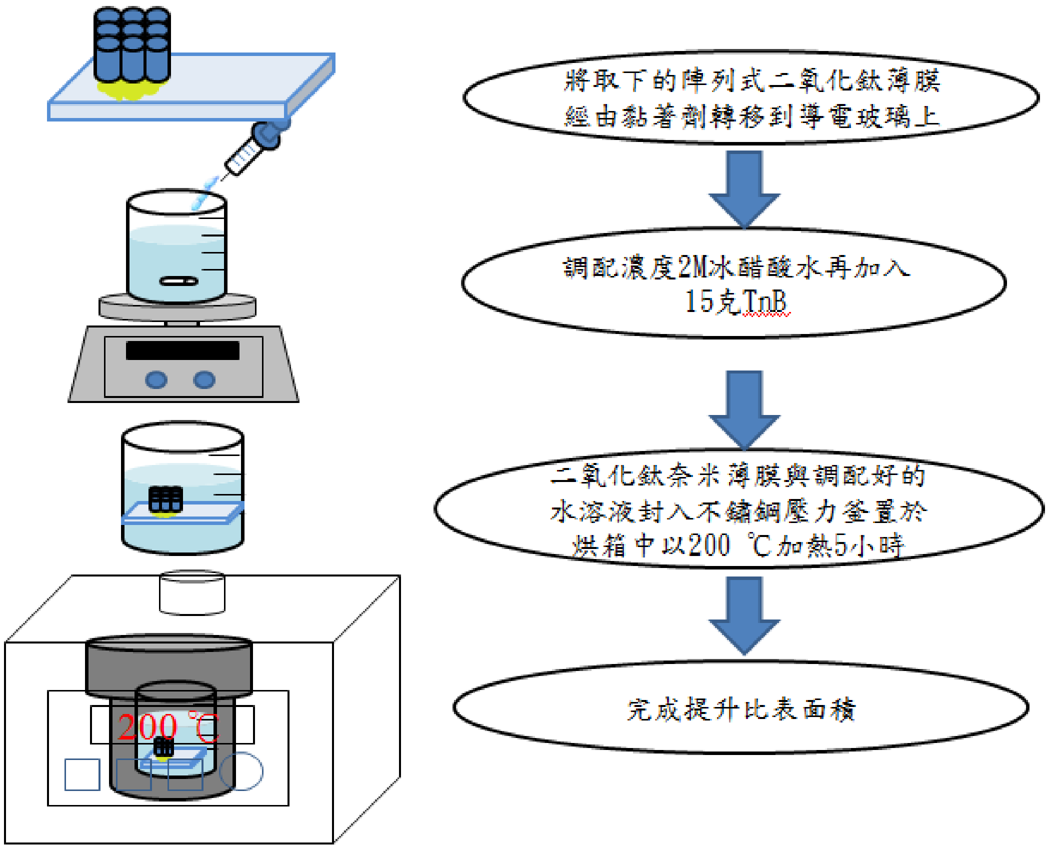


圖 3-6 增加二氧化鈦奈米管比表面積

3.3.8 染料浸泡

將熱處理完成之試片放置用無水酒精清洗，清理完後將其奈米管面積定義為0.5×0.5cm^2，並放置於N719染料溶液中，浸泡時間12與24小時，之後進行UV-Vis光譜分析及封裝，表3-4染料浸泡參數。

表3-4 染料浸泡參數設計

染料	濃度(mM)	時間(hr)
N719	0.5	12
		24

3.3.9 元件封裝製程

染料敏化太陽能電池元件組成需具備多孔性奈米半導體光電極、染料光敏化劑、平衡電荷之氧化還原電解質及具催化作用之對極電極這四部分，而3.3.1-3.3.4章節已將前兩部份完成，再完成電解質調配及對電極，即可進行封裝製程。而電解質部份本研究是利用下列五種藥品及兩種溶劑置於真空手套箱內調配電解液，表3-5為電解質濃度參數。

藥品部分：

(A)Lithium iodide (LiI).

(B)Diiodine (I_2).

(C) 4-*tert*-butylpyridine (TBP).

(D)Guanidinium thiocyanate (GuNCS).

(E)Butyl methyl imidazolium iodide (BMII).

溶劑部分：

(A)Acetonitrile (CH_3CN).

(B)Valeronitrile (n-C_4H_9CN).

表3-5 電解質濃度參數設計

<table>
<tr><th>成分</th><th>濃度</th></tr>
<tr><td>LiI</td><td>0.1M</td></tr>
<tr><td>I_2</td><td>0.01M</td></tr>
<tr><td>TBP</td><td>0.5M</td></tr>
<tr><td>BMII</td><td>0.6M</td></tr>
<tr><td>GuNCS</td><td>0.1M</td></tr>
<tr><td>CH_3CN</td><td rowspan="2">15：1</td></tr>
<tr><td>n-C_4H_9CN</td></tr>
</table>

具催化作用之對極電極部份本研究以 FTO 為對極電極基材，利用濺鍍機鍍上一層 Pt (濺鍍條件，20 W, 60 sec)，之後將 FTO 裁切成 3×2 cm^2，以利於封裝之大小。

將多孔性奈米半導體光電極(TiO_2奈米管)、染料光敏化劑(N719 dye)、平衡電荷之氧化還原電解質及具催化作用之對極電極(Pt/FTO)進行封裝，圖3-7為元件封裝示意圖，因電解質為液態電解質，易洩漏且揮發性高，確保元件轉換壽命能達到一定水準，本實驗採用熱縮膜(Hot-melt film, Solaronix, 25 μm)，利用加熱方式將工作電極與對電極結合度提高，也能改善電解液洩漏問題。

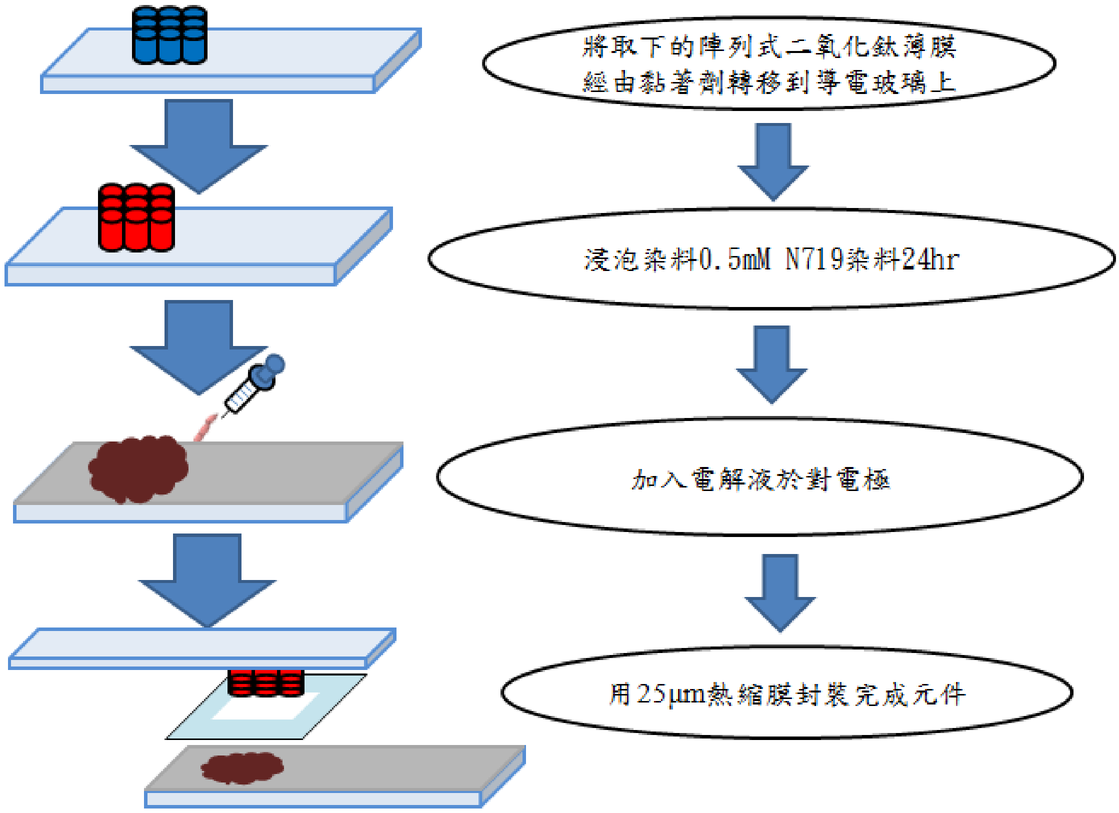

將取下的陣列式二氧化鈦薄膜
經由黏著劑轉移到導電玻璃上
浸泡染料0.5mM N719染料24hr
加入電解液於對電極
用25μm熱縮膜封裝完成元件

圖3-7 元件封裝示意圖

第四章 實驗結果與討論

4.1 試片前處理

實驗要進行前首先要進行試片的前處理,前處理的目的是要清理試片表面，讓以電化學陽極處理法成長的二氧化鈦奈米管能夠緊緊依附於鈦基板上而不會產生剝落或破損，清洗的順序為先經過去離子水十分鐘震洗、再無水酒精震洗十分鐘、最後用丙酮震洗十分鐘，圖 4-1 為實驗用的鈦片，由圖 4-1 我們可以清楚的發現，未處理的試片表面含有雜質，雜質將影響二氧化鈦奈米管的的成長。

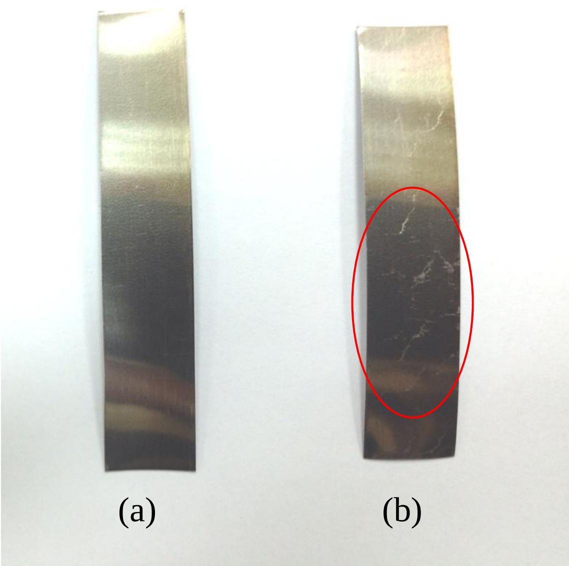


圖 4-1 實驗用鈦片 99.7% (a)經過前處理(b)未前處理

4.2 運用電化學陽極處理法成長二氧化鈦奈米管

本實驗利用電化學處理製備出TiO_2 奈米管狀結構，陽極處理實驗設備由圖4-2~4-4所示，電解液為成份為$NH_4F + H_2O_2 + EG$，以固定工作環境溫度15℃、電壓80V及濃度NH_4F(4.17g) + H_2O_2(45ml) + EG(1500ml)的電化學溶液，取適當溶液進行電化學法，改變持續電壓時間為實驗參數製備二氧化鈦奈米管。以下各章節針對各參數進行探討。

圖 4-2 陽極處理冷卻水循環機

圖 4-3 陽極處理電源供應器

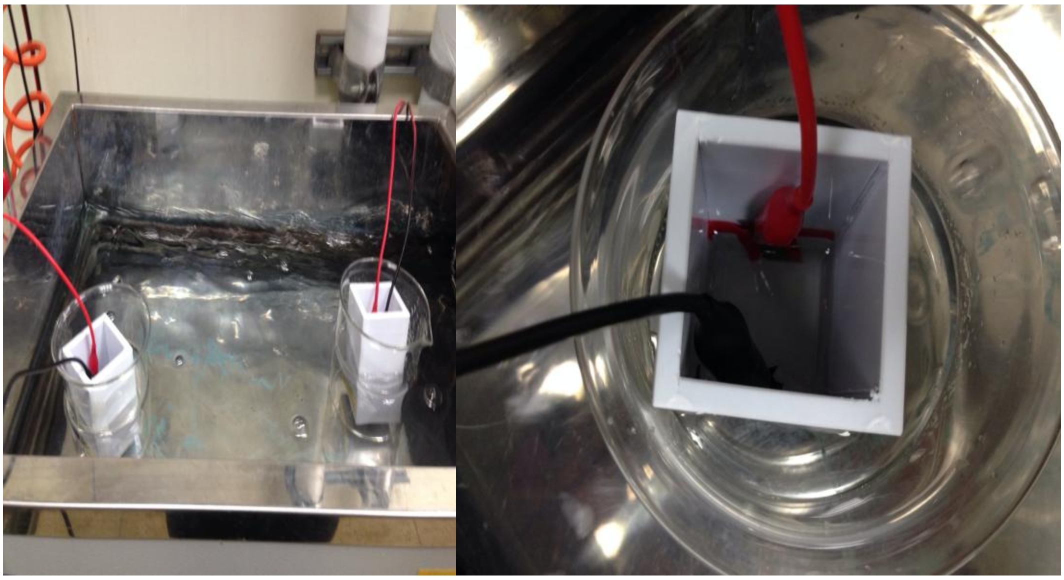


圖 4-4 陽極處理試片放置-陽極鈦箔、陰極導電金屬

4.3 二氧化鈦奈米管微結構分析

經由陽極處理後，將試片清潔，然後再將試片放入熱處理爐中熱處理，如圖 4-5 我們用肉眼可以觀察到在鈦箔上成長出的氧化膜層，此氧化膜層可藉由掃描式電子顯微鏡檢測其奈米微結構，並進行結果分析。圖 4-6~4-9 為經由掃描式電子顯微鏡掃描後所觀測到的鈦箔頂部跟側部成像，由檢測結果可以發現經由電化學陽極處理法，可成長出陣列式的二氧化鈦米管結構。

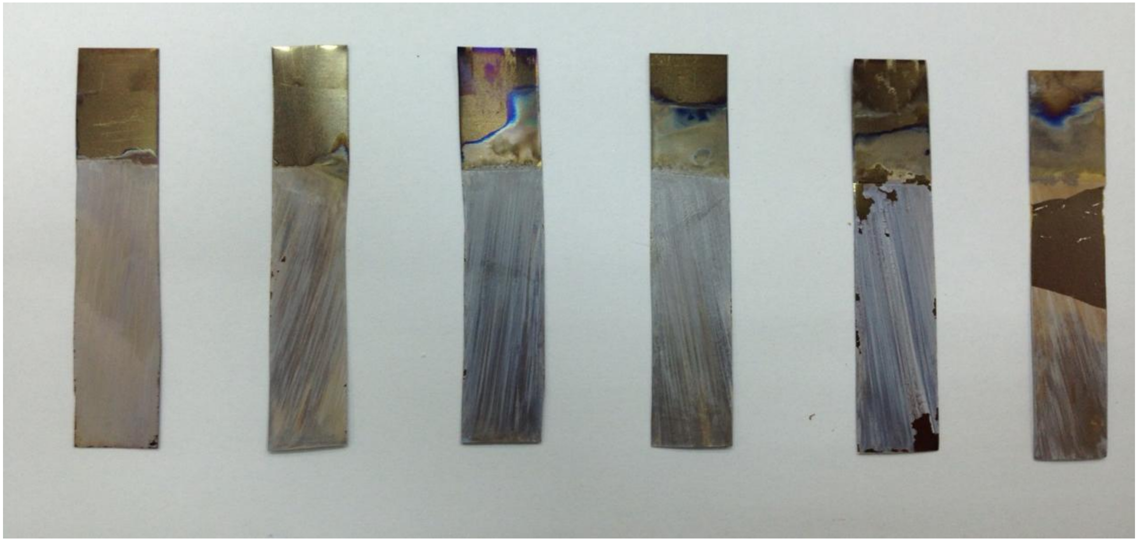


圖 4-5 陽極處理完試片(由左至右依序為 2、3、4、6、8、10 電壓持續時間)

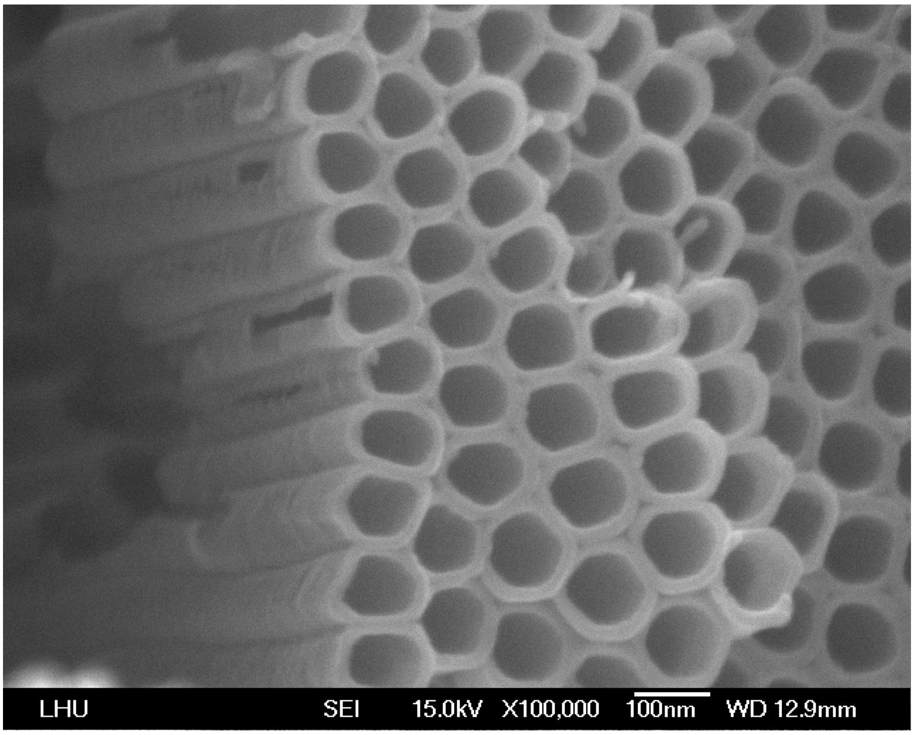


圖 4-6 以氟化銨為電解液製備二氧化鈦奈米管頂部影像(一)

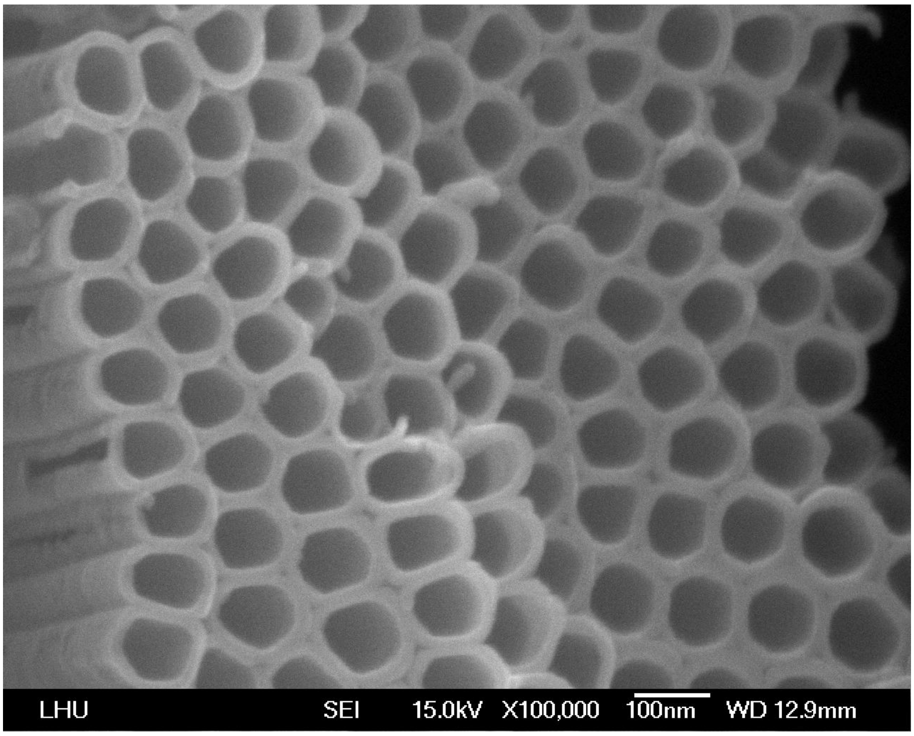


圖 4-7 以氟化銨為電解液製備二氧化鈦奈米管頂部影像(二)

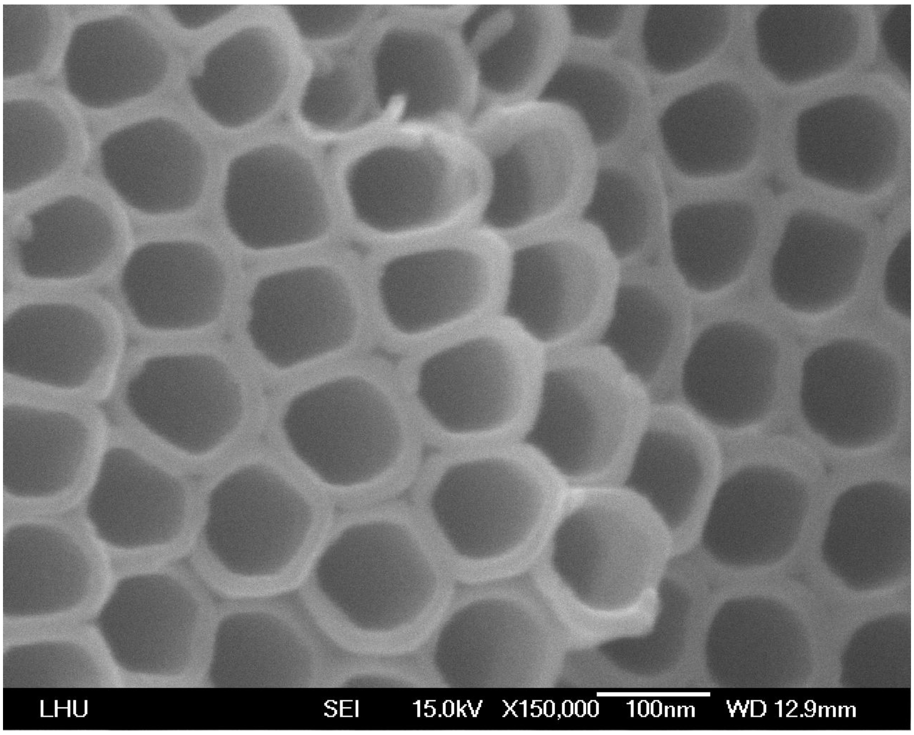


圖 4-8 以氟化銨為電解液製備二氧化鈦奈米管頂部影像(三)

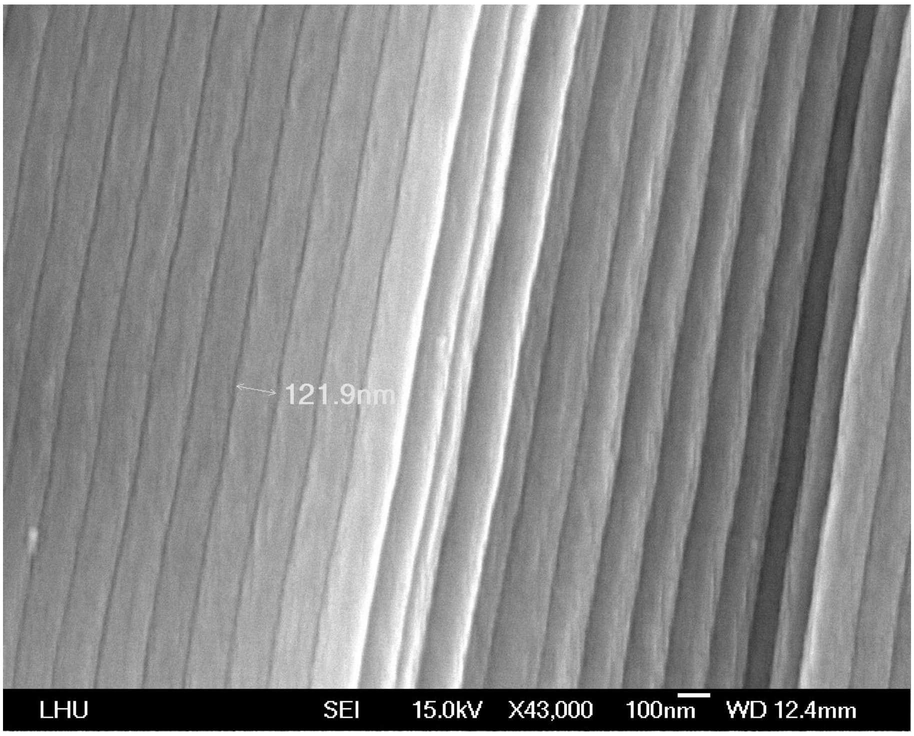


圖 4-9 以氟化銨為電解液製備二氧化鈦奈米管側部影像

表 4-1 以氟化銨為電解液製備二氧化鈦奈米管參數

<table>
<tr><th>電化學
電解液</th><th>溫度(℃)</th><th>操作電壓(V)</th><th>時間(hr)</th><th>管徑(nm)</th></tr>
<tr><td rowspan="5">NH_4F(4.17g)
+
H_2O_2(45ml)
+
EG(1500ml)</td><td rowspan="5">15</td><td rowspan="5">80</td><td>2</td><td rowspan="5">110~121</td></tr>
<tr><td>4</td></tr>
<tr><td>6</td></tr>
<tr><td>8</td></tr>
<tr><td>10</td></tr>
</table>

以NH_4F(4.17g) + H_2O_2(45ml) + EG(1500ml)的電化學溶液，因為將濃度、溫度、操作電壓參數固定，只改變持續電壓時間參數，所以電化學法成長出的二氧化鈦奈米管徑為一個固定範圍內，而以電壓持續不同時間的結果將會在以下章節討論。

4.4改變持續電壓時間為實驗參數製備二氧化鈦奈米管

工作環境溫度為固定實驗參數，主要是在於低溫(15℃)而電解液濃度為NH_4F(4.17g) + H_2O_2(45ml) + EG(1500ml)，電壓為80V時成長時間為2、4、6、8小時，其實驗結果如表4-2所示，圖4-10至4-13 為二氧化鈦奈米管之掃描式電子顯微鏡(SEM)側部影像，由持續電壓時間可以發現二氧化鈦奈米管長度漸漸增長，但成長到8~10小時試片熱處理後較易產生二氧化鈦膜剝落的情形，圖4-5所示，所以本實驗將用2~6小時的電壓持續時間當作實驗參數。

表4-2 陽極處理法實驗參數設計與結果

電壓持續時間(hr)	電解液濃度	電壓(V)	溫度(℃)	管徑(nm)	管長(μm)
2	NH_4F(4.17g) + H_2O_2(45ml) + EG(1500ml)	80	15	110~121	8.13
4					9.87
6					28.1
8					31.1

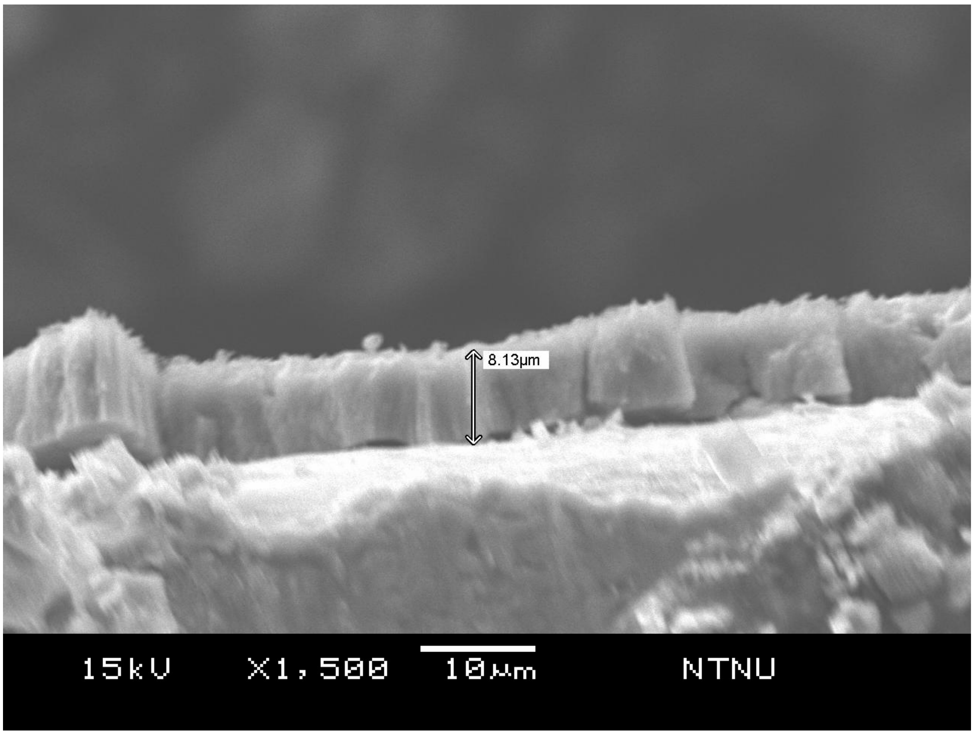


圖4-10 二小時電壓持續時間之二氧化鈦奈米管SEM側部影像圖

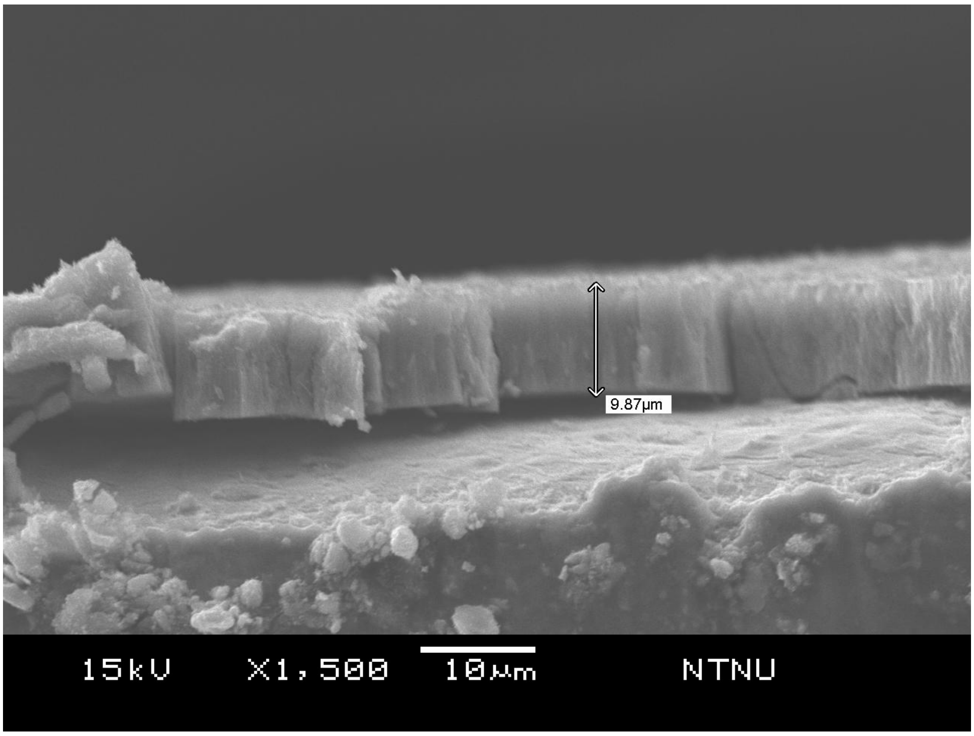


圖4-11 四小時電壓持續時間之二氧化鈦奈米管SEM側部影像圖

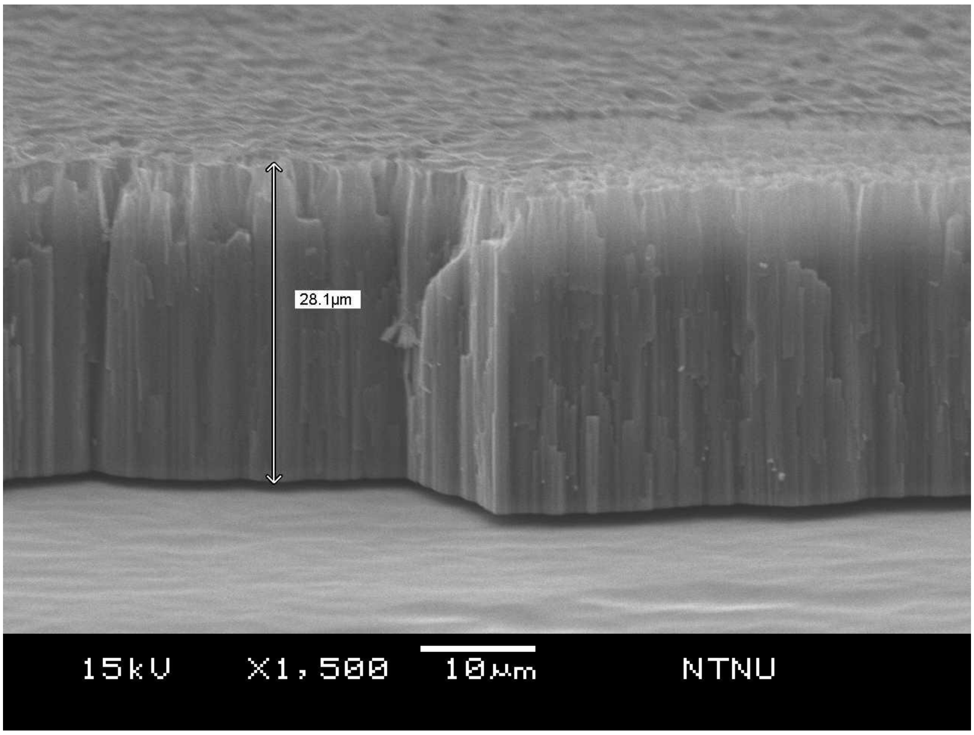


圖4-12 六小時電壓持續時間之二氧化鈦奈米管SEM側部影像圖

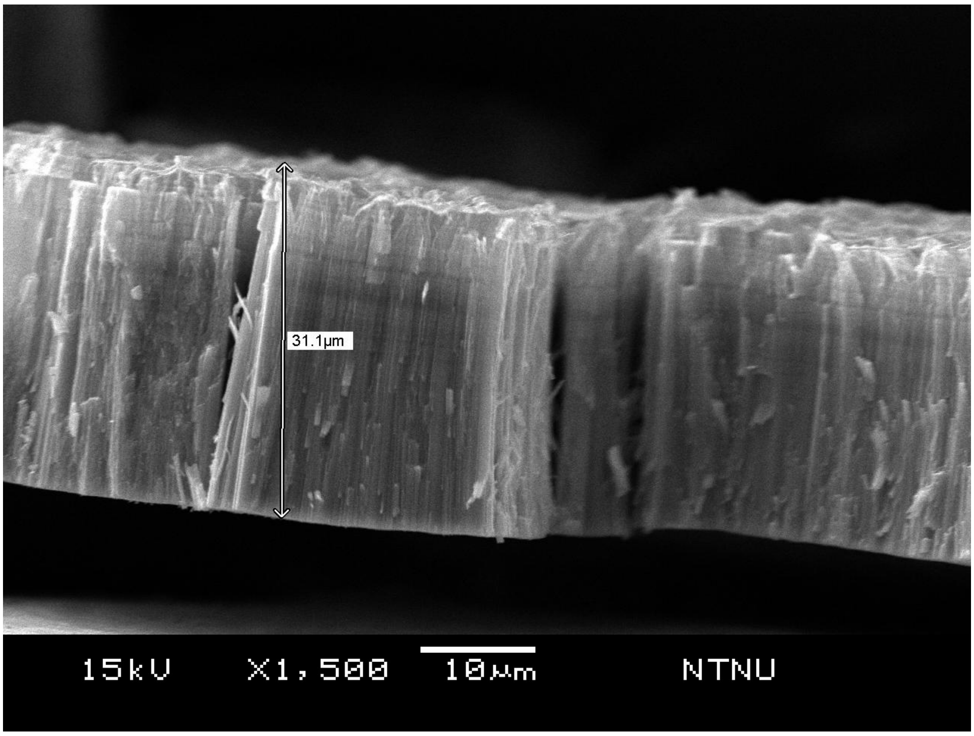


圖4-13 八小時電壓持續時間之二氧化鈦奈米管SEM側部影像圖

4.5 二氧化鈦奈米管 XRD 檢測分析

如圖 4-14 所示，一次陽極處理法製備的二氧化鈦奈米管為非晶結構（Amorphous），經由熱處理後可得到銳鈦礦相（Anatase）結構，本實驗採用一次陽極處理並熱處理後的二氧化鈦奈米管進行二次陽極處理法，此二次陽極後成長的二氧化鈦奈米管為非晶結構，此時用選擇性溶液腐蝕非晶結構的二氧化鈦，即可得到陣列式二氧化鈦奈米管薄膜。

一次陽極處理後的二氧化鈦奈米管進行熱處理，以 300℃持溫 1 小時，再利用 X 光繞射分析儀(XRD, Rigaku 2200，由龍華科技大學貴儀中心協助)，檢測熱處理後是否有產生結晶相變化，圖 4-14 為熱處理前及熱處理後之 XRD 檢測結果，經由粉末繞射聯合委員會(JCPDS)之 No.211272 標準繞射圖譜比對，發現熱處理過後，二氧化鈦奈米管從非晶結構轉變為銳鈦礦相結構，Anatase 二氧化鈦的峰值出現。

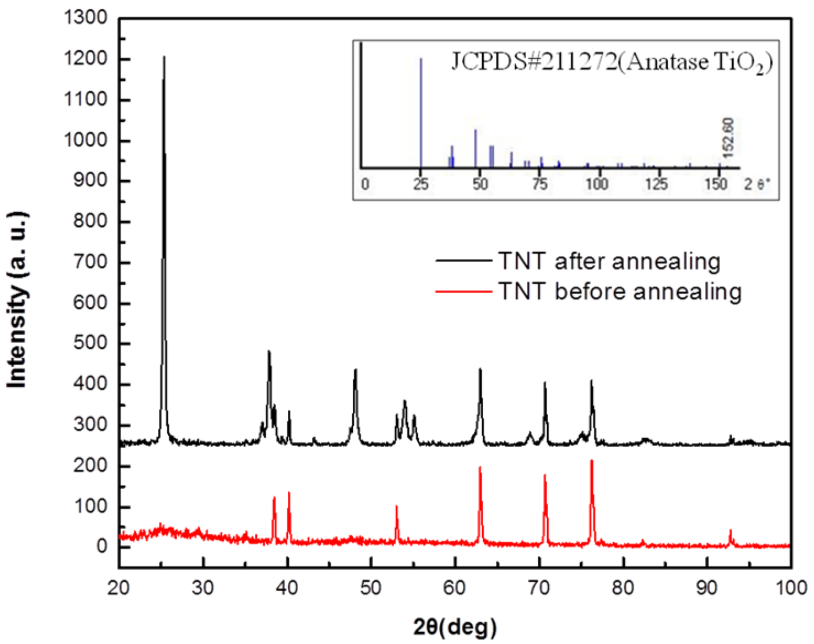


圖4-14 XRD圖譜：二氧化鈦薄膜經過熱處理前後結果

4.6 轉移二氧化鈦薄膜

本實驗利用二次陽極法，在一次陽極處理處理完後的試片再進行二次陽極處理法，二次陽極處理法主要目的是形成未結晶狀的二氧化鈦，再經由選擇性溶液腐蝕未結晶狀二氧化鈦氧化層與基板與的界面，進而取下二氧化鈦奈米管薄膜，圖 4-15，取下後的二氧化鈦奈米管薄膜經由異丙醇鈦(Titanium(IV) isopropoxide, TTIP)黏著劑黏貼於導電玻璃上，圖 4-16。

表 4-3 二次陽極處理實驗參數

電化學 電解液	溫度(℃)	操作電壓(V)	時間(hr)
NH_4F(4.17g) + H_2O_2(45ml) + EG(1500ml)	15	40	1

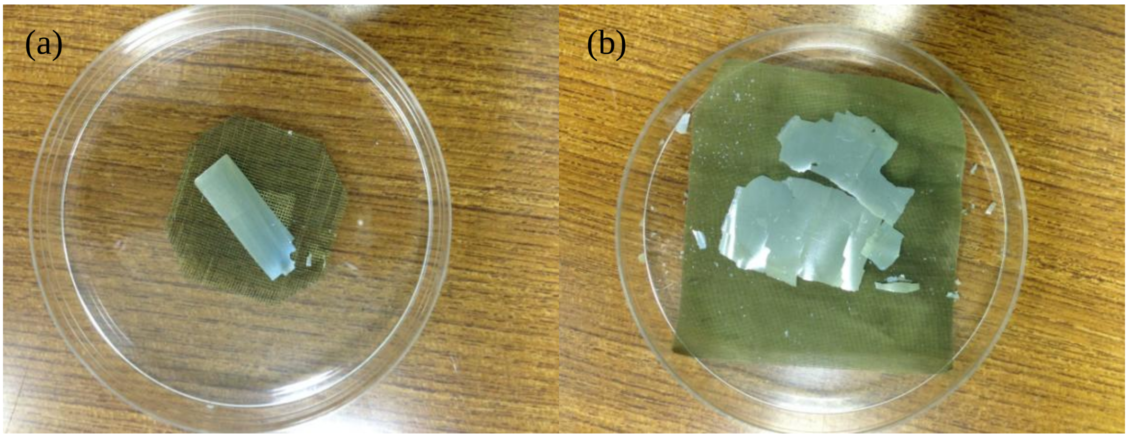


圖 4-15 二次陽極處理後用選擇性溶液取下二氧化鈦薄膜

1 cm *5 cm(a)、5 cm *5cm(b)

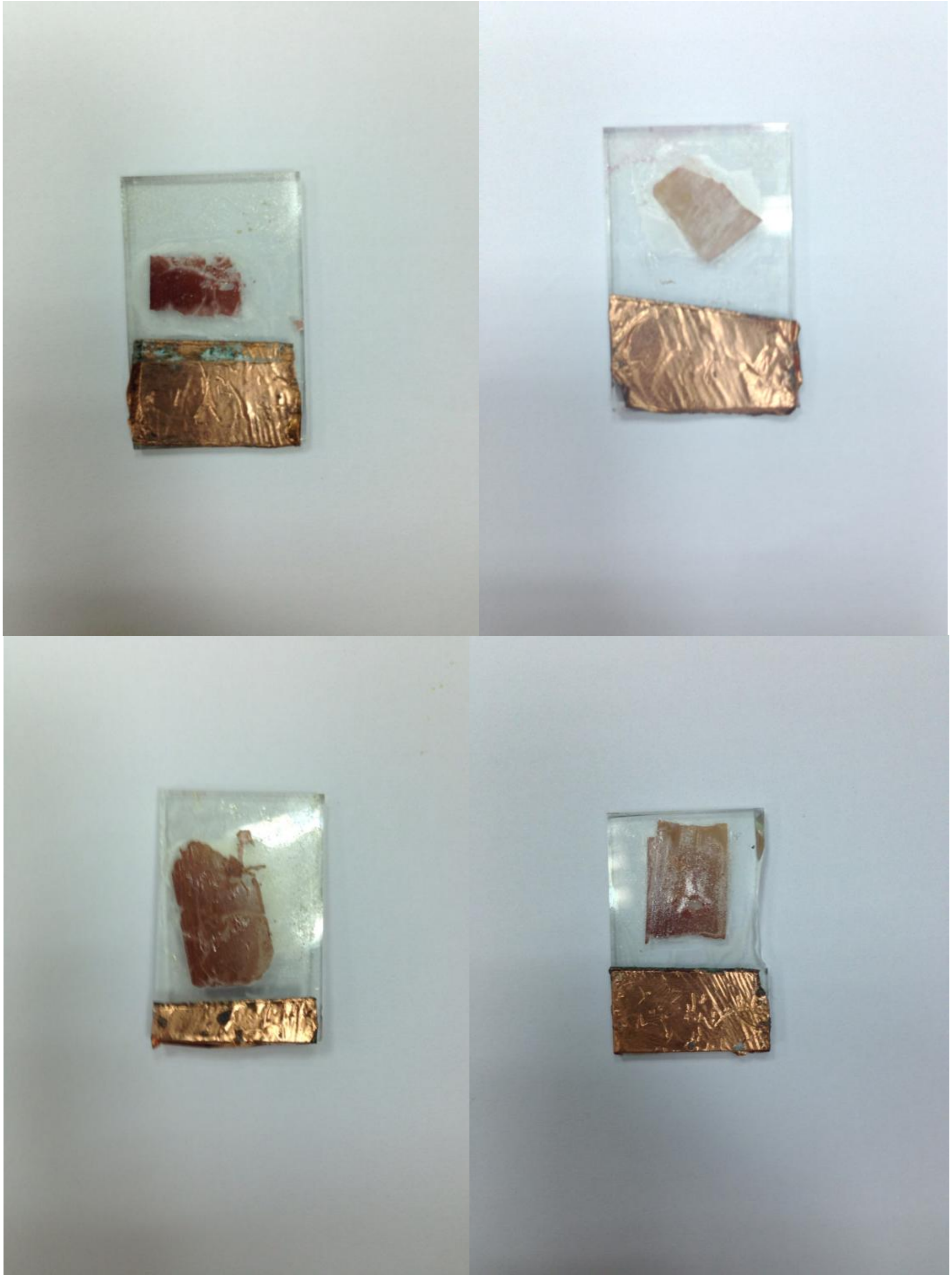


圖 4-16 經由異丙醇鈦(Titanium(IV) isopropoxide, TTIP)黏著劑

黏貼二氧化鈦奈米管薄膜於導電玻璃上

4.7.1 增加二氧化鈦奈米管比表面積

為了提升二氧化鈦奈米管比表面積，本實驗使用溶劑熱合成法，利用正丁氧基鈦(TnB)溶液沉積奈米粒子於奈米管。實驗過程為先將熱處理過後的二氧化鈦奈米管薄膜，與調配好的溶液置入鐵氟龍（Telfon）杯內，封入不鏽鋼壓力釜（Autoclave）中溶劑熱合成，圖 4-17 所示，而圖 4-18 為完成增加二氧化鈦奈米管比表面積處理完成後試片。

圖 4-17 溶劑熱合成法壓力釜

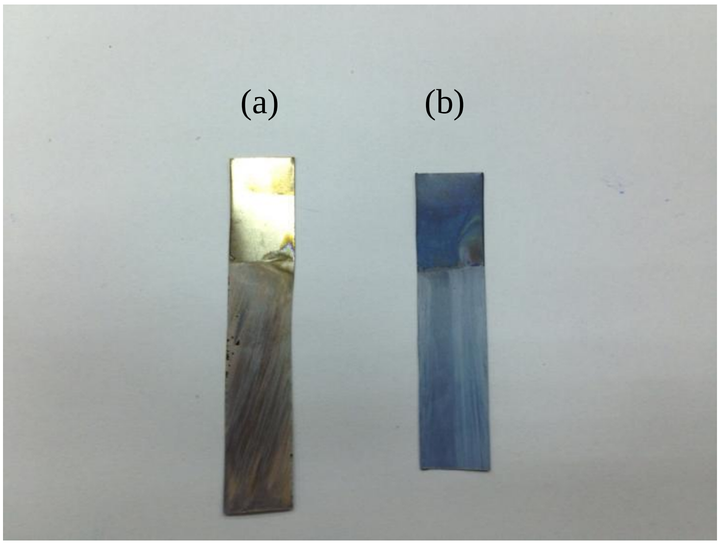
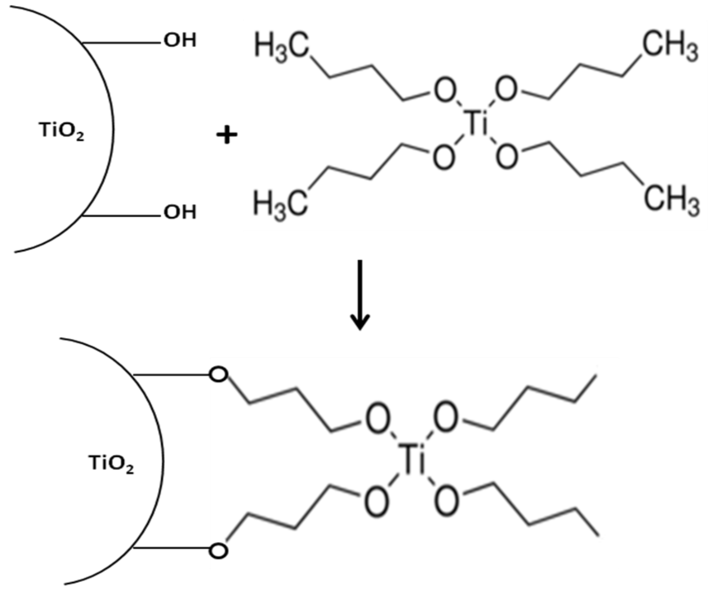


圖 4-18 溶劑熱合成法沉積正丁氧基鈦：（a）未處理（b）處理後

將正丁氧基鈦沉積於陣列式二氧化鈦奈米管，主要經由化學反應，結構上必須有官能基與 TiO_2 上之-OH 官能基進行縮和反應產生鍵結。



$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4 + 2\ H_2O = TiO_2 + 4\ CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

圖 4-19 正丁氧基鈦沉積於二氧化鈦奈米管理論機制

4.7.2 理想二氧化鈦奈米粒子沉積計算

為了取得較佳的沉積奈米顆粒參數，本研究將計算二氧化鈦奈米管的表面積，並先運用固定參數當做基準，先實驗證實能否沉積二氧化鈦奈米粒子於二氧化鈦奈米管壁上，並經由掃描式電子顯微鏡來觀察結果，假設最佳參數提供後續實驗需求。

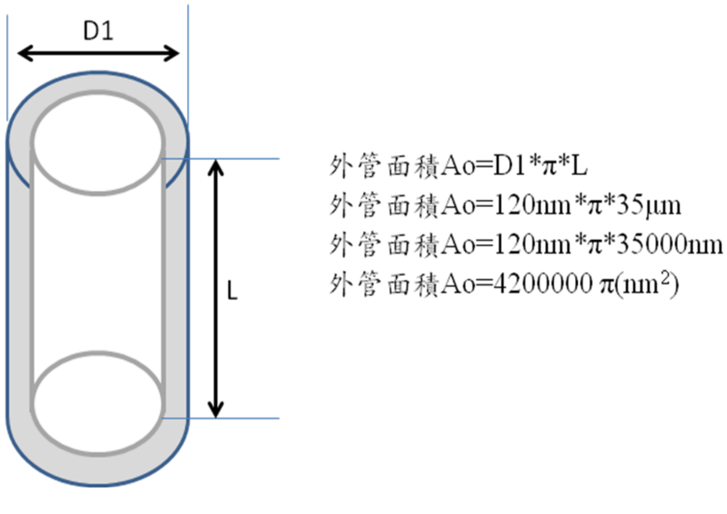


圖 4-20 二氧化鈦奈米管外管面積計算

本研究製備的二氧化鈦奈米粒子的實驗方法是將60g冰醋酸加入500 ml的去離子水配製成濃度 2 M 的水溶液，攪拌均勻後再將 15 克的 TnB 溶液緩慢滴入至醋酸水溶液中，目前實驗已將固定參數的 TnB 溶液沉積於二氧化鈦奈米管上，如圖 4-23 所示，可以發現未沉積二氧化鈦粒子時的管壁和沉積後做比較，發現沉積後管壁上佈滿約 50nm 大小的二氧化鈦奈米粒子。

而圖 4-22 為計算單位微米管長所沉積的粒子數量，經由模擬推算，可得知不同長度管長的最佳沉積數量。

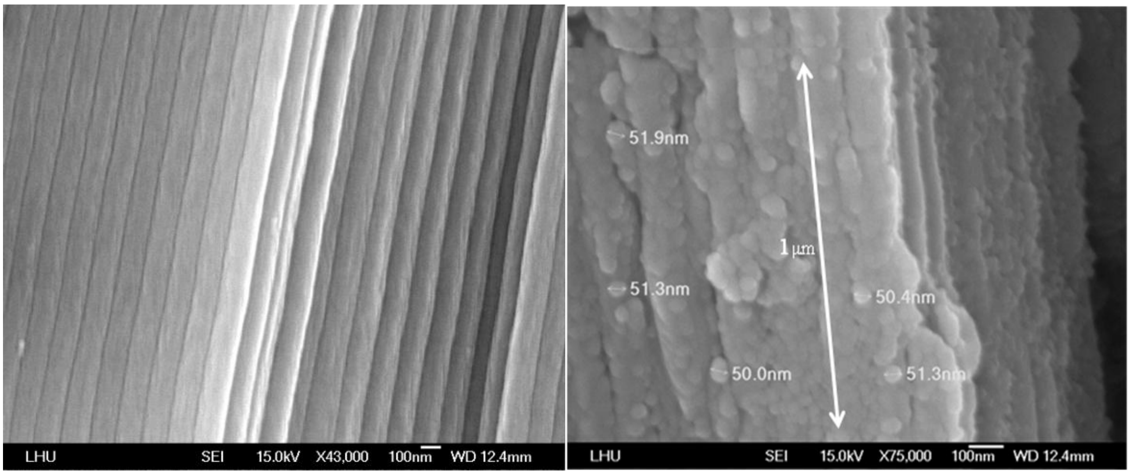


圖 4-21 沉積正丁氧基鈦掃描式電子顯微鏡照片：（a）未處理（b）處理後

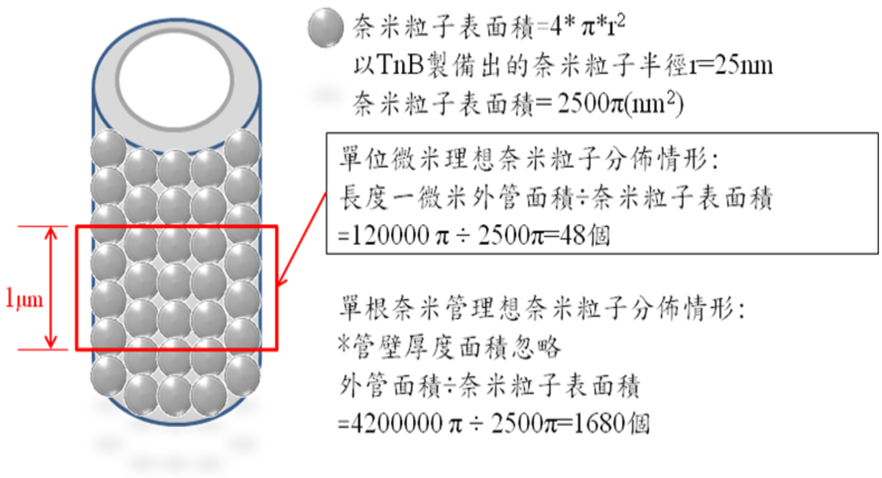


圖 4-22 計算模擬單位管長沉積的粒子數量

4.8 二氧化鈦奈米管於染料吸附後之 UV-vis 檢測分析

取 0.1g 的 N719 粉末($C_{58}H_{86}O_8N_8S_2Ru$)溶解於 280.3ml 的乙醇(C_2H_5OH)溶劑中備製成 $3*10^{-4}$M 溶液，於磁石攪拌機上進行攪拌，待均勻混和後即形成紫色 N719 染料液體，過程中以鋁箔包覆容器，並於調配完成後放置於陰暗處以避免外界光源直接照射染料。

將 TiO_2 奈米管進行染料吸附，染料選用 N719(0.5mM, Solaronix)，以 N719 粉末為溶質，無水酒精為溶劑，放至於真空環境下進行吸附。以下針對不同的電化學法實驗參數及兩種染料吸附時間(12 hr 與 24 hr)進行分析。

4.8.1 TiO_2 奈米管以不同染料浸泡時間染料吸附檢測分析

本實驗使用管長約 30~35 μm 的 TiO_2 奈米管，浸泡於 N719 染料中於 12 小時與 24 小時取出，由圖 4-19 可得知，浸泡 12 小時與浸泡 24 小時光吸收度值做比較，浸泡時間越長，光吸收度越高，故浸泡時間影響染料吸附量，而染料的吸收量影響光電轉換,所以本實驗採用 24 小時浸泡當作最佳參數。

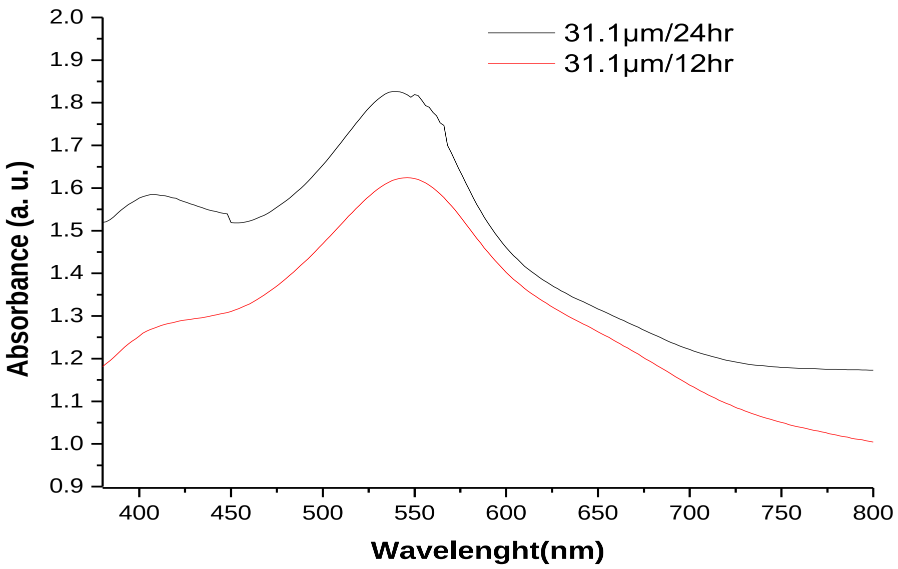


圖4-23浸泡染料時間光吸收度之影響

4.8.2 不同持續電壓時間之 TiO_2 奈米管染料吸附檢測分析

如圖4-20所示，為陽極處理法持續相同電壓但不同時間下得到的不同管長，同樣在吸附染料24小時後，所繪出的染料光吸收曲線圖，由此曲線圖得知，管長越長，或比表面積增加(TnB處理後)，染料吸附量越多，光吸收度越大。

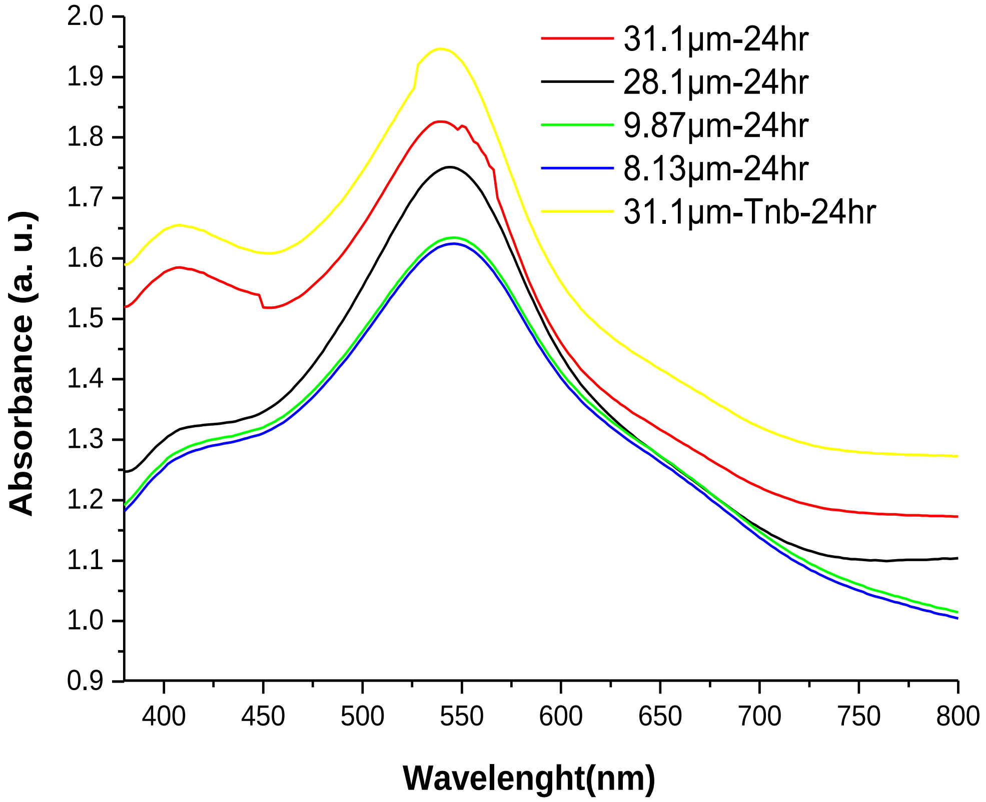


圖4-24 不同管長之染料吸附曲線圖

4.9二氧化鈦奈米管應用於染料敏化太陽能之效率影響

本研究將多孔性奈米半導體光電極(TiO_2奈米管)、染料光敏化劑(N719 dye)、平衡電荷之氧化還原電解質(LiI)及具催化作用之對極電極(Pt/FTO)進行封裝檢測，而封裝時，熱縮膜選用厚度為25μm。

4.9.1二氧化鈦奈米管入射光電子轉換效率之探討

本實驗選用最佳參數的二氧化鈦奈米管長度約為30~35μm當作工作電極，其原因在於此範圍內的管長有較佳的光吸收度，光電轉換率較大，較符合先前文獻所探討的部分。圖4-21為最佳參數二氧化鈦奈米管長的入射光電子轉換效率曲線。從數據及結果可明顯得知，經由TnB增大比表面積處理後，IPCE效率增加3%左右，其原因在於Tnb處理後增加了二氧化鈦奈米管的比表面積，使得染料吸附量增加，入射光電子轉換效率提升。

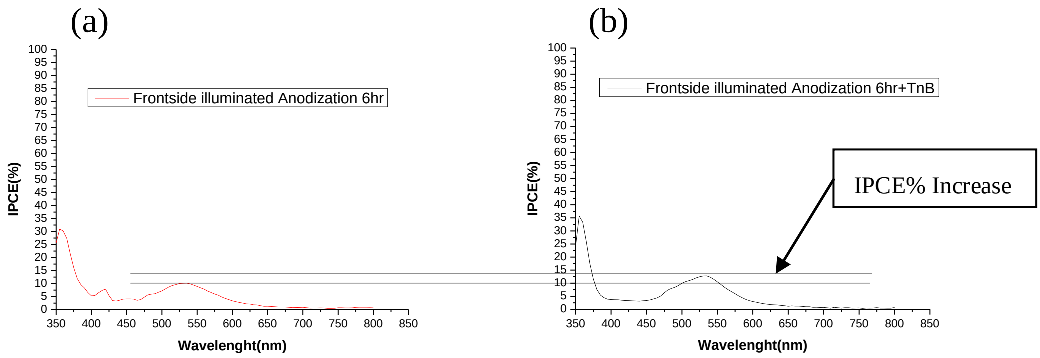


圖4-25 最佳參數TiO_2奈米管入射光電子轉換效率曲線：

(a)未增加表面積(b)TnB增加比表面積

4.9.2不同照光型式染料敏化太陽能電池光電流-電壓曲線

本實驗選用陽極處理電壓 2~6 小時的工作電極，將不同照光型式的染料敏化太陽能電池做光電流-電壓曲線測試。陽極處理製備染料敏化太陽能電池光電極為相同實驗參數，所以實驗目的是在相同管長下，比較正照光型式跟背照光型式的優劣，由實驗結果得知，正照光式的 V_{oc} 為 0.71~0.73V，J_{sc} 為 10.3~13.2 mA/cm^2；背照光式的 V_{oc} 為 0.66~0.71V，J_{sc} 為 8.93~11.32 mA/cm^2，J_{sc} 隨著管長增加而增加，而以 TnB 處理後的正照光式染料敏化太陽能電池有最高的 V_{oc} 和 J_{sc}，因為 TnB 處理後增加了二氧化鈦奈米管的比表面積，使染料吸附料增加，染料敏化太陽能電池最主要轉換光能的方式就是由染料激發產生電子電洞對，所以增大比表面積有助於染料的吸附增加，照光時因為被激發的染料較多，產生的光電效應越強，研究發現 TnB 處理後的電池產生本研究中最好的光電效率表現。

背光光式的染料敏化太陽能電池有較低的 V_{oc}、J_{sc}、FF 值，主要是因為在背照光式的染料敏化太陽電池的對電極上要濺鍍一層很薄的白金層來進行催化反應，故太陽入射光有部分被反射，造成較低電壓電流和填充因子，進而影響到光電轉換效率的表現，而正照光型式的染料敏化太陽能電池因解決了入射光反射的問題，所以有較好的效率表現，表 4-4 及圖 4-22 為元件光電流-電壓特性曲線。

表 4-4 不同照光型式染料敏化太陽能電池之元件效率

	Anodization time (hr)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η(%)
Backside illuminated	6	0.71	11.32	0.48	3.93
	4	0.69	10.26	0.49	3.54
	2	0.66	8.93	0.50	2.99
Frontside illuminated	6	0.73	13.2	0.65	6.31
	4	0.69	11.9	0.61	5.08
	2	0.71	10.3	0.63	4.67
TnB treat Frontside illuminated	6	0.74	15.3	0.63	7.13

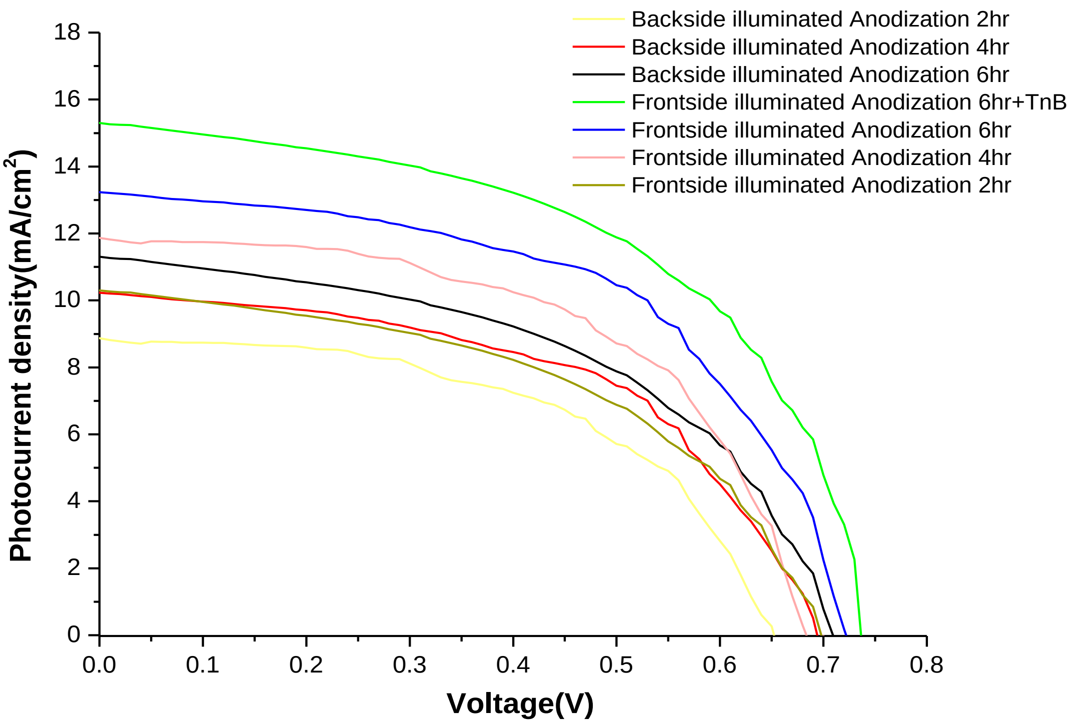


圖 4-26 不同照光型式染料敏化太陽能電池之光電流-電壓曲線

第五章 結論

本研究結論如下：

1. 實驗材料的前處理會影響後續電化學陽極處理法成長的二氧化鈦奈米管薄膜，所以本研究將試片鈦箔前處理，使用去離子水、無水酒精、跟丙酮震洗清潔後，可得到去除表面雜質的鈦箔，有利於熱處理後二氧化鈦奈米管薄膜附著力，不易產生剝落。
2. 利用電化學陽極處理法製備二氧化鈦奈米管時，所成長之管徑約大110~121nm，管長也比文獻探討中導電玻璃濺鍍鈦後陽極處理長，約為 30~35μm，且不需昂貴的濺鍍儀器，製備成本較低。
3. 電化學一次陽極處理法所製備出的二氧化鈦奈米管為非晶結構，運用熱處理轉變晶相，所以本研究製備正照光染料敏化太陽電池的方法為一次陽極處理法熱處理後進行第二次陽極處理，並使用選擇性溶液腐蝕二次陽極成長的非晶二氧化鈦結構。
4. 二氧化鈦奈米管經由 TnB 處理後，使得染料吸附量增加，浸泡染料24 小時後的光吸收度值最大，有較好的光電轉換效率。
5. 運用正照光方式的染料敏化太陽能電池，比背照光式有更佳優勢，因為對電極無影響入射光的因素，故正照光式染料敏化太陽能電池光電轉換效率較高。
6. 本研究發現，目前製備出正照光式的染料敏化太陽能電池，使用最佳的管長參數 30~35 μm 進行封裝檢測，則得最大 V_{oc} 為 0.73 V，J_{sc} 為 13.2 mA/cm^2，FF 為 0.65，效率轉換可達 6.31%，而經由 TnB 處理增加吸附染料面積後 V_{oc}、J_{sc} 都有進一步提升，光電轉換效率可達 7.13%。

參考文獻

[1]	Gevorkian, P. (2007). Sustainable Energy System Engineering: The Complete Green Building Design Resource. McGraw Hill Professional.
[2]	Hertz, H. (1887). Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. Annalen der Physik, 267(8), 983-1000.
[3]	Einstein, A. (1905). The Photoelectric Effect. Ann. Phys, 17, 132.
[4]	Tsokos, K. A. (2010). Physics for the IB Diploma Full Colour. Cambridge University Press.
[5]	B. O'Regan, M. Grätzel. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. nature, 353, 737-740.
[6]	Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N., & Han, L. (2006). Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. Japanese Journal of Applied Physics, 45(7L), L638.
[7]	L. Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory.
[8]	Masson, G., Latour, M., & Biancardi, D. (2012). Global market outlook for photovoltaics until 2016. European Photovoltaic Industry Association.
[9]	Sawin, J. L. (2013). RENEWABLES 2013 GLOBAL STATUS REPORT.
[10]	Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2014). Solar cell efficiency tables (version 43). Progress in photovoltaics: research and applications, 22(1), 1-9.
[11]	Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. Nature, 414(6861), 338-344.
[12]	Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. Surface science reports, 48(5), 53-229.

[13]	Madhusudan Reddy, K., Manorama, S. V., & Ramachandra Reddy, A. (2003). Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. Materials Chemistry and Physics, 78(1), 239-245.
[14]	Nagaveni, K., Hegde, M. S., Ravishankar, N., Subbanna, G. N., & Madras, G. (2004). Synthesis and structure of nanocrystalline TiO_2 with lower band gap showing high photocatalytic activity. Langmuir, 20(7), 2900-2907.
[15]	Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., & Dickey, E. C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. Journal of Materials Research, 16(12), 3331-3334.
[16]	Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., & Grimes, C. A. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(14), 2011-2075.
[17]	R. Colin Johnson，“氧化鈦奈米管可望降低太陽能電池成本”，電子工程專輯報，2006年3月17日
[18]	Grätzel, M. (2004). Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 164(1), 3-14.
[19]	Nakade, S., Kanzaki, T., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., & Yanagida, S. (2005). Role of electrolytes on charge recombination in dye-sensitized tio2 solar cell (1): the case of solar cells using the I-/I3-redox couple. The Journal of Physical Chemistry B, 109(8), 3480-3487.
[20]	Thavasi, V., Renugopalakrishnan, V., Jose, R., & Ramakrishna, S. (2009). Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye

	sensitized solar cells. Materials Science and Engineering: R: Reports, 63(3), 81-99.
[21]	Zuobao, Y., Dengyu, P., Chen, X., Jinghui, L., Jianwei, S., Fei, X., & Zhongquan, M. (2013). Surfactant-assisted nanocrystal filling of TiO_2 nanotube arrays for dye-sensitized solar cells with improved performance. Journal of Power Sources. 236(2013), 10-16.
[22]	Wang, H., Yip, C. T., Cheung, K. Y., Djurišі, A. B., Xie, M. H., Leung, Y. H., & Chan, W. K. (2006). Titania-nanotube-array-based photovoltaic cells. Applied physics letters, 89(2), 023508.
[23]	Zhu, K., Neale, N. R., Miedaner, A., & Frank, A. J. (2007). Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO_2 nanotubes arrays. Nano Letters, 7(1), 69-74.
[24]	Paulose, M., Shankar, K., Varghese, O. K., Mor, G. K., Hardin, B., & Grimes, C. A. (2006). Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes. Nanotechnology, 17(5), 1446.
[25]	Lin, C. J., Yu, W. Y., & Chien, S. H. (2008). Rough conical-shaped TiO 2-nanotube arrays for flexible backilluminated dye-sensitized solar cells. Applied Physics Letters, 93(13), 133107-133107.
[26]	Chen, C. C., Chung, H. W., Chen, C. H., Lu, H. P., Lan, C. M., Chen, S. F., & Diau, E. W. G. (2008). Fabrication and characterization of anodic titanium oxide nanotube arrays of controlled length for highly efficient dye-sensitized solar cells. The Journal of Physical Chemistry C, 112(48), 19151-19157.
[27]	HyeokáPark, J., & GuáKang, M. (2008). Growth, detachment and transfer of highly-ordered TiO_2 nanotube arrays: use in dye-sensitized

	solar cells. Chemical Communications, (25), 2867-2869.
[28]	Paulose, M., Shankar, K., Varghese, O. K., Mor, G. K., & Grimes, C. A. (2006). Application of highly-ordered TiO_2 nanotube-arrays in heterojunction dye-sensitized solar cells. Journal of Physics D: Applied Physics, 39(12), 2498.
[29]	Chen, Q., & Xu, D. (2009). Large-scale, noncurling, and free-standing crystallized TiO_2 nanotube arrays for dye-sensitized solar cells. The Journal of Physical Chemistry C, 113, 6310-6314.
[30]	Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Liska, P., & Grätzel, M. (2003). Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell. The Journal of Physical Chemistry B, 107(34), 8981-8987.
[31]	Grätzel, M. (1999). Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4(4), 314-321.
[32]	Arakawa, H., Sayama, K., Hara, K., Sugihara, H., Yamaguchi, T., Yanagida, M., ... & Takano, S. (2003, May). Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cell-optimization of titanium oxide photoelectrode. In Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of 3rd World Conference on (Vol. 1, pp. 19-22).
[33]	Franco, G., Gehring, J., Peter, L. M., Ponomarev, E. A., & Uhlendorf, I. (1999). Frequency-resolved optical detection of photoinjected electrons in dye-sensitized nanocrystalline photovoltaic cells. The Journal of Physical Chemistry B, 103(4), 692-698.
[34]	Gregg, B. A., Pichot, F., Ferrere, S., & Fields, C. L. (2001). Interfacial recombination processes in dye-sensitized solar cells and methods to

	passivate the interfaces. The Journal of Physical Chemistry B, 105(7), 1422-1429.
[35]	Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Humphry- Baker, R., Moser, J. E., & Grätzel, M. (2003). Molecular- Scale Interface Engineering of TiO_2 Nanocrystals: Improve the Efficiency and Stability of Dye- Sensitized Solar Cells. Advanced Materials, 15(24), 2101-2104.
[36]	Kumara, G. R. A., Kaneko, S., Okuya, M., & Tennakone, K. (2002). Fabrication of dye-sensitized solar cells using triethylamine hydrothiocyanate as a CuI crystal growth inhibitor. Langmuir, 18(26), 10493-10495.
[37]	Meng, Q. B., Takahashi, K., Zhang, X. T., Sutanto, I., Rao, T. N., Sato, O., ... & Uragami, M. (2003). Fabrication of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell. Langmuir, 19(9), 3572-3574.
[38]	Kumara, G. R. A., Okuya, M., Murakami, K., Kaneko, S., Jayaweera, V. V., & Tennakone, K. (2004). Dye-sensitized solid-state solar cells made from magnesiumoxide-coated nanocrystalline titanium dioxide films: enhancement of the efficiency. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 164(1), 183-185.
[39]	Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J., ... & Grätzel, M. (1998). Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. Nature, 395(6702), 583-585.
[40]	Huynh, W. U., Dittmer, J. J., & Alivisatos, A. P. (2002). Hybrid nanorod-polymer solar cells. science, 295(5564), 2425-2427.
[41]	Gebeyehu, D., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Vangeneugden, D.,

	Kiebooms, R., Vanderzande, D., ... & Schindler, H. (2001). Hybrid solar cells based on dye-sensitized nanoporous TiO_2 electrodes and conjugated polymers as hole transport materials. Synthetic Metals, 125(3), 279-287.
[42]	Haridas, K. R., Ostrauskaite, J., Thelakkat, M., Heim, M., Bilke, R., & Haarer, D. (2001). Synthesis of low melting hole conductor systems based on triarylamines and application in dye sensitized solar cells. Synthetic metals, 121(1-3), 1573-1574.
[43]	Kubo, W., Kambe, S., Nakade, S., Kitamura, T., Hanabusa, K., Wada, Y., & Yanagida, S. (2003). Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes. The Journal of Physical Chemistry B, 107(18), 4374-4381.
[44]	Hara, K., Horiguchi, T., Kinoshita, T., Sayama, K., & Arakawa, H. (2001). Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 70(2), 151-161.
[45]	Huang, S. Y., Schlichthörl, G., Nozik, A. J., Grätzel, M., & Frank, A. J. (1997). Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. The Journal of Physical Chemistry B, 101(14), 2576-2582.
[46]	伊艷紅，許澤輝，馮磊碩，楊書廷，李承斌，染料敏化太陽能電池對電極的研究發展，材料報導：綜述篇，第 23 卷，第 5 期，2009，第 109
[47]	Hamann, T. W., Jensen, R. A., Martinson, A. B., Van Ryswyk, H., & Hupp, J. T. (2008). Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. Energy & Environmental Science, 1(1), 66-78.
[48]	Ho, S. Y., Su, C., Cheng, C. C., Kathirvel, S., Li, C. Y., & Li, W. R.

	(2012). Preparation, characterization, and application of titanium nano-tube array in dye-sensitized solar cells. Nanoscale research letters, 7(1), 1-9.
[49]	陳嘉祥. (2011). 二氧化鈦奈米管陣列之製備及其光電化學的應用. 中央大學化學系學位論文, 1-144.