Acknowledgment

本研究之得以順利完成，首先感謝柯博的指導與信任，以及對於研究成果悉心校閱與指正。謝謝佳典學長一開始對於初到新竹的我的照顧，以及研究上的指導與支持。感謝其昌學長、俊淇學長、銘清學長在研究上不吝給我意見與協助。

終於是畢業了！我要謝謝皮皮那段日子的陪伴與鼓勵，謝謝你的簡訊與安慰的話，沒有你也許不會有今天。有段時間每天到實驗室最期待的就是和你分享有什麼好貨互相交換心得或生活中的趣事，真是很懷念。。。我很珍惜這一段緣份。謝謝吳中書的細心，我傷心難過的時候你會發現，會關心我開導我。謝謝你總是願意伸出援手。你是安定的力量。謝謝鄭捷，雖然有時候我們有摩擦，但謝謝你不論實驗或生活中給我的建議與幫助，你也總是觀察入微給我適時的關心。有阿生在的日子就有吃吃喝喝與歡笑，很想念你的 Honda 停在工一的時光。謝謝依臻總是默默的付出，不懂的地方向你請教你都會盡力教我。也謝謝小花，有許多電腦上不懂的問題都要麻煩你，你有好吃好玩的也都會和我分享，謝啦！

謝謝玟菲、京彰、柏軒在實驗上給我的幫助，有不會的地方你們總是不厭其煩的告訴我，機台儀器也有許多麻煩你們的地方，謝謝。也感謝實驗室一群可愛各有特色的學弟妹：丁香的熱心付出，易成的專業與認真，崇志的善良好相處，小丁對物理的熱誠，品樺的努力與善良，有你們在實驗室熱鬧許多。

謝謝 physics 在我遇到問題與面臨人生的轉折時給我的幫助與建議，衷心感謝你。謝謝胖子的支持與鼓勵，在我沮喪時給我力量。感謝機械幫的大家，聚會時互相吐苦水分享彼此的生活為對方加油打氣，有你們在新竹變得不那麼陌生。

另外要謝謝郭宇彥學長與吳志力學長，謝謝你們的幫助，在實驗遇到困難時願意花時間幫助我。

謝謝 S’ Ma 在我遇到困難竭盡所能的幫助我，在碰到挫折時聽我訴苦安慰我，陪我一起熬夜趕論文，幫我處理許多問題 (其實你才是 Apple 的受害者吧)，謝謝有你。

最後要謝謝我的家人，感謝你們的付出與關愛，讓我終於順利完成學位。我要對我最愛的母親說聲：媽，謝謝你。

以孔洞氧化鋁自組裝二氧化鈦空心半球伴隨二氧化鈦奈米管陣列應用於染敏太陽能電池

學生: 何嘉琦　　指導教授: 柯富祥

國立交通大學

奈米科技研究所

碩士論文

摘　　要

近年來，染料敏化太陽能電池在再生能源範疇引起廣泛的討論與高度注意。具有高表面積的電極以利染料吸附並獲取更多光子為高效率染敏太陽能電池必需的條件。為了達到此目的，許多團隊致力於電極結構的改良與研發。

利用填充二氧化鈦前驅物入陽極氧化鋁管壁以形成二氧化鈦奈米管，在應用於染敏太陽能電池上展示許多優點。二氧化鈦奈米管沿著陽極氧化

鋁管壁生成，藉由陽極氧化鋁管壁的阻隔可有效防止二氧化鈦奈米管互相接觸而延遲電子傳輸，由此可提升電池效率。此外，陽極氧化鋁可防止電子與電解液中電洞再結合的發生。然而陽極氧化鋁與導電玻璃界面間的接合一直是各研究團隊所遭遇到的問題。

許多研究著重在一維二氧化鈦材料用於電極的開發，然而至今仍少有結合一維與空心結構的電極提出。我們團隊提出-陽極氧化鋁模板自組裝二氧化鈦奈米空心半球伴隨二氧化鈦奈米管陣列這樣的結構作為染敏太陽能電池電極。藉由沈積一層鈦於導電玻璃上可增進導電玻璃與鋁的接觸並利於後續的陽極氧化進行。陽極氧化過程中，當上方的鋁已形氧化鋁並反應至下方的鈦，此時二氧化鈦奈米空心半球自發生成。

自主裝二氧化鈦奈米空心半球高約 130 奈米，寬約 200 奈米 。利用二氧化鈦前驅物 $Ti(OC_3H_7)_4$ 形成之二氧化鈦奈米管陣列管徑寬 200 奈米，長 700 奈米垂直生長於導電玻璃上方，並經確認為銳鈦礦。在經過後續的四氯化鈦處理可增加結構表面積進而提升電池效率。 陽極氧化鋁模板自組裝二氧化鈦奈米空心半球伴隨二氧化鈦奈米管陣列作為染敏太陽能電池電極，可達到短路電流 5.00 mA/cm^2，開路電壓 0.58 V，效率為傳統利用奈米粒子為電極電池的 1.77 倍。

Self-Organized Hollow TiO_2 Hemispheres under Porous Alumina with TiO_2 Nanotubes inside Applied in Dye-Sensitized Solar Cells

Student: Chia-Chi Ho Advisor: Dr. Fu-Hsiang Ko

Institute of Nanotechnology

National Chiao Tung University

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted extensive interest in past decade as a promising candidate for the future generation of cost-effective photovoltaic solar cells. It is well-accepted that a high efficiency photoelectrode for DSSCs requires a high surface area for light harvesting. To satisfy this requirement, much effort has motivated recently in development of electrode geometry.

TiO_2 nanotubes using anodic aluminum oxide (AAO) to backfill the template with TiO_2 precursor showed a lot of advantages in DSSC application. TiO_2 nanotubes are formed along the channels and separated by isolation alumina. The divided nanotubes without interconnections improve electron transport leading to higher photoefficiencies; plus, the alumina layer slows the recombination of the photo-generated electrons on the TiO_2 conduction band and holes in the electrolyte or the oxidized dye. However, the poor contact between FTO (fluorine-doped tin oxide) and AAO may cause a serious leakage of electron transport.

While considerable studies have focused on the preparation of 1D TiO_2, no methods have

been available to combine those with hollow structures. We introduce a novel photoelectrode architecture consisting of self-organized hollow TiO_2 hemispheres under porous alumina with TiO_2 nanotubes inside. By depositing a thin layer of Ti on FTO substrates before anodization, we improve the contact between FTO substrates and overlaying aluminum; meanwhile, when the aluminum layer is consumed up to the underlying Ti, growth of hollow TiO_2 hemispheres under the bottoms of the alumina pores spontaneously occurred.

The self-organized hollow TiO_2 hemisphere with a height of 130 nm and a diameter of 200 nm was formed. Highly ordered TiO_2 nanotube arrays of 200-nm pore diameter and 700-nm length were grown perpendicular to a FTO substrate by infiltrating the alumina pores with $Ti(OC_3H_7)_4$ which was subsequently converted into anatase TiO_2. The structure was treated with $TiCl_4$ to enhance the photogenerated current and then integrated into the DSSC using a commercially available ruthenium-based dye. The dye-sensitized solar cell using self-organized hollow TiO_2 hemispheres under porous alumina with TiO_2 nanotubes inside as the working electrode generated a photocurrent of 5.00 mA/cm^2, an open-circuit voltage of 0.58 V and yielding a power conversion efficiency 1.77 times the conventional nanoparticle-based DSSC.

Contents

List of Tables

List of Figures