

# 國立交通大學

電子工程學系電子研究所碩士班

## 碩士論文

聯吡啶染料在不同酸鹼度水熱法環境處理之二氧化  
鈦奈米管陣列上的吸附行為與它在染料敏化太陽能  
電池元件的應用

Adsorption Behavior of Bipyridyl Dyes on Hydrothermally Treated  
TiO<sub>2</sub> Nanotube-Array with Different pH Conditions and Its  
Applications on Dye-Sensitized Solar Cell

研究生：李姿慧

指導教授：簡昭欣 教授

中華民國一百年十月

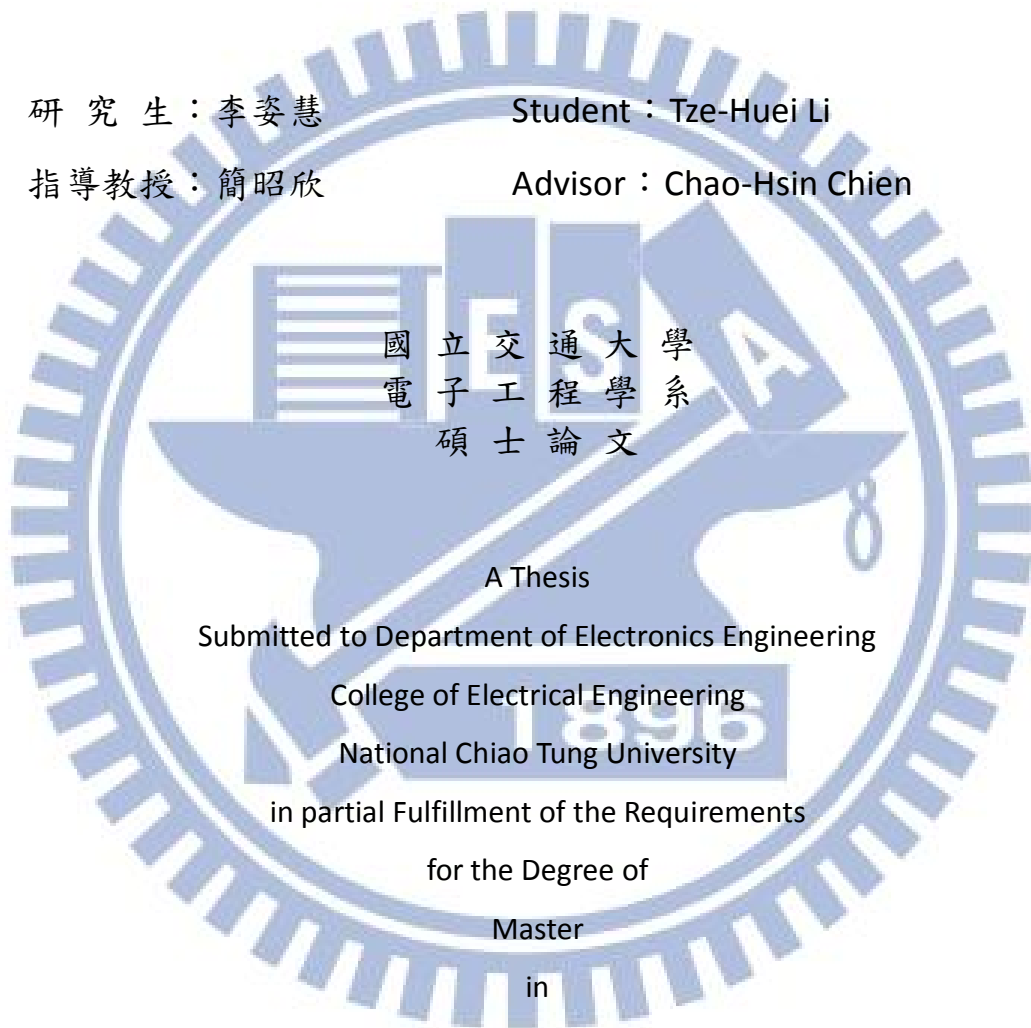
聯吡啶染料在不同酸鹼度水熱法環境處理之二氧化鈦奈米管陣列  
上的吸附行為與它在染料敏化太陽能電池元件的應用  
Adsorption Behavior of Bipyridyl Dyes on Hydrothermally Treated  
TiO<sub>2</sub> Nanotube-Array with Different pH Conditions and Its  
Applications on Dye-Sensitized Solar Cell

研究生：李姿慧

Student : Tze-Huei Li

指導教授：簡昭欣

Advisor : Chao-Hsin Chien



國立交通大學  
電子工程學系  
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electronics Engineering

College of Electrical Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electronics Engineering

October 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一十年十月

聯吡啶染料在不同酸鹼度水熱法環境處理之二氧化鈦奈米管陣列上的吸附行為  
與它在染料敏化太陽能電池元件的應用

學生：李姿慧

指導教授：簡昭欣 教授

國立交通大學電子工程學系（研究所）碩士班

摘 要

本論文研究主題是經過水熱法處理後的二氧化鈦奈米管。為了預防二氧化鈦奈米管在水熱法處理過程中崩裂破碎，必須使用高於  $400^{\circ}\text{C}$  的溫度進行前處理。X 光繞射圖譜顯示經過水熱法處理後的二氧化鈦奈米管，維持銳鈦礦的結晶晶相。提高前處理溫度或增加水熱法溶液容量，有增強二氧化鈦奈米管結晶性的效果，對於染料吸附量與太陽能電池元件光電轉換效率，皆有優化的效果。調變水熱法溶液的酸鹼度也是研究重點。綜合元件特性並且根據傅立葉紅外線光譜與 X 光光電子能譜量測結果，顯示二氧化鈦在較酸或較鹼的溶液中進行水熱法處理之後，表面的  $\text{Ti-OH}$  和  $\text{Ti-OH}_2$  鍵結數量會增加，而  $\text{Ti-O}^-$  的鍵結數量會減少。此二氧化鈦表面鍵結成份的消長變化，會造成染料吸附量減少，進而使太陽能的吸收轉換效率劣化。

此外，在受過水熱法處理的二氧化鈦奈米管上，分別使用 N3 與 N719，比較兩種染料的吸附特性。一般來說，二氧化鈦奈米管經水熱法處理後，吸附 N3 染料做為電極所製成的太陽能電池，會得到比使用 N719 染料更好的光電特性。除了消光係數與染料分子大小的差異之外，N719 染料上的 TBA 離子容易吸附在經過以較酸或較鹼溶液進行水熱法的二氧化鈦奈米管表面，可能是另一項影響 N719 染料吸附量使得光電特性劣化，造成兩種染料特性差異的原因。

Adsorption Behavior of Bipyridyl Dyes on Hydrothermally Treated TiO<sub>2</sub> Nanotube-Array  
with Different pH Conditions and Its Applications on Dye-Sensitized Solar Cell

student : Tze-Huei Li

Advisors : Dr. Chao-Hsin Chien

Department ( Institute ) of Electronic Engineering  
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this work, hydrothermally treated titanium dioxide nanotube is studied. To apply the hydrothermal treatment, pre-sintering over 400°C is required to prevent collapse of the nanotubes during the treatment. X-ray diffraction pattern showed that the titanium dioxide nanotubes after the hydrothermal treatment maintained anatase phase. By raising pre-sintering temperature or increasing the volume of the solution in the hydrothermal treatment, the crystallinity of the titanium dioxide nanotubes, the amount of adsorbed dye, and thus the performance of dye-sensitized solar cell were enhanced. Also, the influence of the pH of hydrothermal solution was studied. According to Fourier Transform Infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, after the hydrothermal treatment at higher pH or at lower pH the amounts of Ti-OH and Ti-OH<sub>2</sub> on the nanotube surface were increased and the amount of Ti-O<sup>-</sup> was decreased, and due to the transformation of the surface ends decreased dye adsorption and degraded solar energy harvesting efficiency were hence resulted.

In addition, the characteristics of two different dyes, N3 and N719, adsorbed on hydrothermally treated nanotubes were compared. In general, solar cell using photoelectrode of N3 dye adsorbed on hydrothermally treated nanotubes had better performance than that of N719 dye. In spite of the differences on the molar extinction coefficients and the molecular sizes of the dye molecular, the performance difference between N719 and N3 could be further influenced by TBA<sup>+</sup> from N719, which more easily occupied hydrothermally treated TiO<sub>2</sub> nanotube surface at higher or lower pH and lead to deterioration of dye adsorption.

## 誌 謝

在交大電子所的研究生活中，有過通宵達旦待在實驗室中趕工製作元件的時光，也有面對數據束手無策虛耗度日的時光。然而種種的經驗都使我成長，在處理不具出題範圍的難題時，學習活用知識與利用各種資源尋求解答；在遭遇長久累積卻功虧一簣的打擊時，摸索內心的平靜並鍛鍊堅強的毅力。在此首先要感謝指導教授簡昭欣博士，在經濟上給予支持，協助我在交大完成碩士攻讀；在研究方向上的指引與報告邏輯上的提點，更是令我受用不盡。接著感謝柯富祥博士與羅廣禮博士，百忙之中抽空參加我的碩士論文口試，給予許多寶貴的意見與想法。另外，我要感謝實驗室的學長與同學們，參與我的實驗與討論，其中特別要感謝郭宇彥學長對我的訓練與指導，仰賴學長的指教才有這篇論文的誕生。最後我要感謝我的家人，尤其是我的奶奶，你們給予我物質上與精神上最大的支持，僅將我的碩士學位獻給一路栽培我的奶奶。

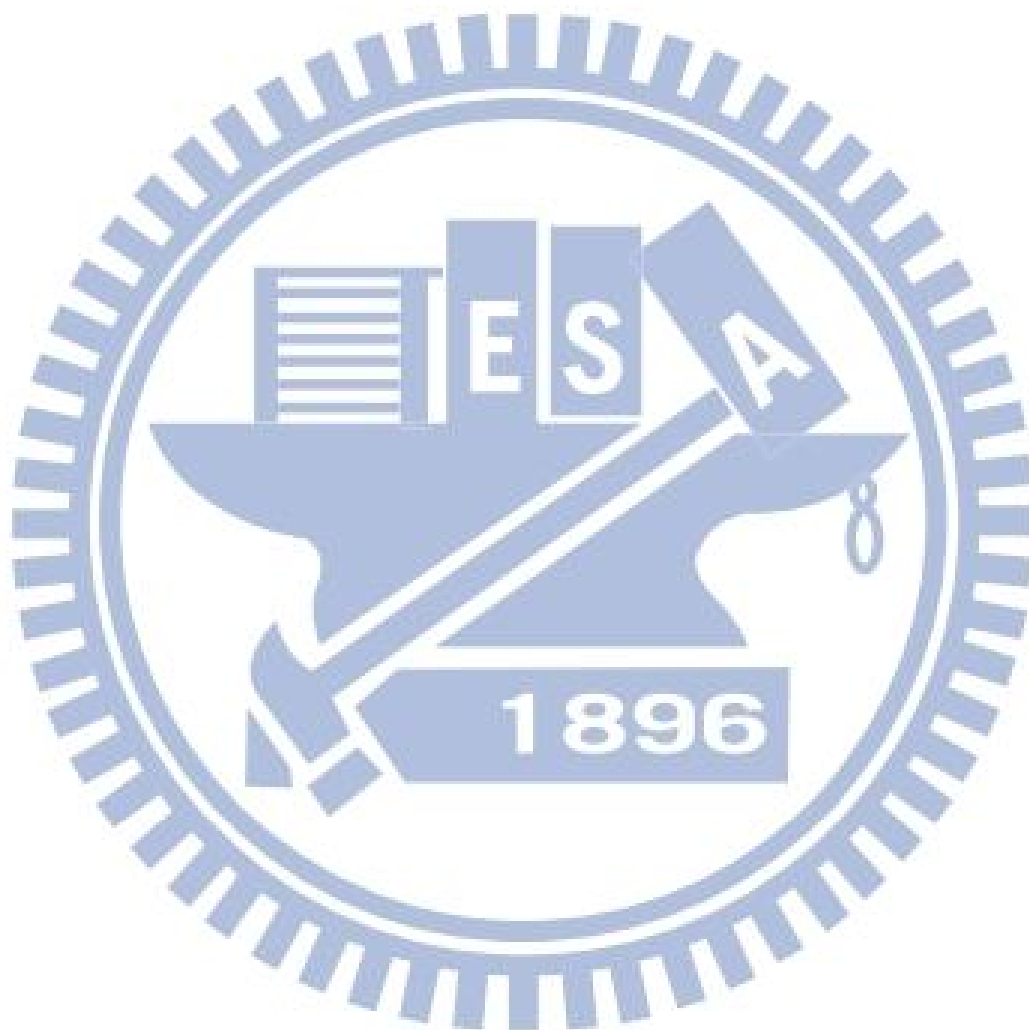
# 目錄

	頁次	
中文摘要	i	
英文摘要	ii	
誌謝	iii	
目錄	iv	
表目錄	v	
圖目錄	vi	
一、	介紹	1
1.1	太陽與能源	1
1.2	太陽能電池	2
1.3	染料敏化太陽能電池工作原理	4
1.4	二氧化鈦奈米管陣列	7
1.5	染料分子	8
二、	研究內容與方法	12
2.1	動機	12
2.2	實驗方法	13
2.3	量測與分析	14
三、	燒結溫度與水熱法水量實驗結果與討論	16
3.1	水熱法前燒結溫度	16
3.2	水熱法水量	20
四、	水熱法溶液酸鹼度實驗結果與討論	27
五、	X光光電子能譜實驗結果與討論	36
六、	結論	43
參考文獻	45	



## 表目錄

表 1 燒結溫度實驗染料吸附顆粒數·····	26
表 2 燒結溫度實驗電性參數·····	26
表 3 水量實驗染料吸附顆粒數·····	26
表 4 水量實驗電性參數·····	26
表 5 水熱法溶液酸鹼度染料吸附顆粒數·····	35
表 6 水熱法溶液酸鹼度實驗電性參數·····	35



## 圖目錄

圖 1	A M 1.5 G 太陽光通量頻譜以及累計光電流	9
圖 2	染料敏化太陽能電池結構示意圖	10
圖 3	染料敏化太陽能電池能帶圖	10
圖 4	太陽能電池 I - V 電性圖	10
圖 5	陽極氧化電化學裝置示意圖	10
圖 6	鈦基板陽極氧化示意圖	11
圖 7	染料分子示意圖	11
圖 8	燒結溫度實驗 S E M 圖	22
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	22
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	23
圖 11	各種二氧化鈦奈米管形貌狀況 S E M 圖	23
圖 12	燒結溫度實驗 X R D 圖	23
圖 13	( 1 0 1 ) 晶格面 X R D 圖	23
圖 14	燒結溫度實驗染料對光吸收度	24
圖 15	燒結溫度實驗 I - V 電性圖	24
圖 16	水量實驗 X R D 圖	24
圖 17	( 1 0 1 ) 晶格面 X R D 圖	24
圖 18	燒結溫度與水量實驗 X R D 圖	25
圖 19	水量實驗染料對光吸收度	25
圖 20	水量實驗 I - V 電性圖	25
圖 21	酸鹼度實驗 S E M 圖	31
圖 22	酸鹼度實驗 X R D 圖	32
圖 23	二氧化鈦奈米管分子 D F T 結構模擬圖	32
圖 24	酸鹼度實驗染料對光吸收度	33
圖 25	酸鹼度實驗 I - V 電性圖	34
圖 26	低波數區 F T I R 圖譜	34
圖 27	高波數區 F T I R 圖譜	35
圖 28	N 7 1 9 染料可能的錨結模式示意圖	35
圖 29	含峰值分析的 O 1s 軌域 X P S 圖	40
圖 30	N 7 1 9 染料分子與二氧化鈦表面鍵結圖	41
圖 31	含 O 1s 軌域成分比例 X P S 圖	41
圖 32	含峰值分析的 N 1s 軌域 X P S 圖	42
圖 33	含 N 1s 軌域成分比例 X P S 圖	43