

國 立 交 通 大 學

材 料 科 學 與 工 程 系 所

碩 士 論 文

施體受體型窄能隙高分子的製備及其在熱
電材料和太陽能電池上的應用

The Preparation of Donor-Acceptor Type
Narrow Band Gap Polymers and Their
Applications on Thermoelectrics and
Photovoltaics

研 究 生：黃柏儒

指 導 教 授：林宏洲 教授

中 華 民 國 九 十 七 年 七 月

中文摘要

根據文獻所報導¹，窄能隙 π -共軛高分子可以經過參雜物使其成為半導體，並且藉由不同的參雜物來使載子濃度以及移動能力最佳化，為了要達到窄能隙，就必須把高分子設計成能在近紅外光區吸收^{2,3}。本實驗中，受體的部分是 thieno[3,4-*b*]pyrazine，而施體的部分則是 4,4-dialkylcyclopentadithiophene。我們選用了施體與受體的系統，經過 Stille coupling 進行聚合，目的是誘使能隙降低。

這種窄能隙聚吩駢[3,4-*b*]吡嗪的衍生物會應用在有機熱電材料以及太陽能電池上。在有機熱電材料的量測部分中，可以利用摻雜時間的長短，有效的將 Seebeck 係數提高進而使性能指標(ZT)最佳化。P2 在本實驗中的性能指標是最高的，約 5.79×10^{-5} 。在太陽能電池的量測部分，我們採用混摻異質接面型太陽能電池的製作方式來製成元件，而初步量測可以將能量轉換效率提高到 $4.13 \times 10^{-2}\%$

Abstract

According to the literature, narrow band gap energy (E_g) of π - conjugated polymers can be made semi-conducting via doping agent, and the optimum carrier concentration and the mobility can be adjusted by varying the amount or type of dopants. In order to achieve narrow band gap energy (E_g), it is necessary to design polymers that absorb in the near infrared region. In this experiment, we use strategy of Donor-Acceptor systems to induce a reduction in its band gap energy. Therefore, the Donor is 4,4-dialkylcyclopentadithiophene and the Acceptor is thieno[3,4-*b*]pyrazine.

The narrow band gap poly(thieno[3,4-*b*]pyrazine) derivatives can apply to organic thermoelectric materials and solar cell. In the part of the organic thermoelectric measurement, we can control the doping of time to increase Seebeck coefficient and optimize the figure of merit(ZT). In the experiment, P2 has the highest value of ZT. The value is about 5.79×10^{-5} . We use the process of bulk heterojunction solar cells to prepare photovoltaic devices. Preliminary measurements have revealed a power conversion efficiency (PCE) up to $4.13 \times 10^{-2}\%$.

誌謝

首先要感謝林宏洲老師在這兩年中的指導，讓我能在此期間獲益良多，也非常感謝材料系黃華宗老師、顯科所陳方中老師及工研院能環所楊昌中博士在百忙之中審核論文並給予寶貴的建議及指導。

在碩班這兩年中，要感謝的人太多了。在學校裡，非常感謝光潔、博仁、詠哥、恰吉、阿之、威宏以及曉萍等學長姐在實驗上給我協助，讓我在複雜的實驗中找出頭緒。還有心懷感激的謝謝顯科所的簡上傑學長在忙碌之中，幫我量測太陽能電池的性質並適時的給予意見。感謝阿仁及阿湯無論在課程中或實驗裡，不只給我歡笑也給我實質的幫助，也感謝小益、瑜玲、家瑋、秀帆等學弟妹帶給我許多的歡樂。

在工研院部分，非常感謝楊博在這段時間的幫助，您盡心盡力的指導並參與問題的解決，這是大家有目共睹的，是我所該學習的目標!!也感謝一祥、建賢無論做實驗時的陪伴以及幫忙，讓我在爆肝的夜晚裡倍感溫馨，另外也要感謝幫我量測熱電性質的彥均和駿朋學弟，沒有你們用心的改善量測設備，就不會有這些數據出現。

最後由衷地感謝一直栽培我的父母，讓我衣食無缺的度過這麼多年的生活，沒有你們的支持，就不會有現在的我。也感謝不離不棄的女友，給予我精神上最大的支持，讓我能安心的專注在實驗中並陪我走過低潮期。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
附圖目錄	X
第一章 文獻回顧	1
1-1、共軛高分子簡介及其應用	1
1-1-1.共軛高分子的半導體性質	1
1-1-2.受體-給體系統(Donor-Acceptor System)	4
1-2、熱電性質簡介	6
1-2-1.熱電材料主要性質之一:Seebeck 效應	6
1-2-2.熱電材料主要性質之二:Peltier 效應	9
1-2-3.熱電材料主要性質之三: Thomson 效應	10
1-2-4.熱電材料性能指標(Figure of merit): ZT 值	11
1-2-5.窄能隙共軛高分子應用在熱電材料	13
1-3、窄能隙共軛高分子應用在太陽能電池	14

1-4、研究動機	19
第二章 窄能隙共軛高分子之合成與量測	22
2-1、有機合成實驗	22
2-1-1.實驗藥品	22
2-1-2.實驗儀器	23
2-1-3.合成流程	25
2-1-3-1 受體單元: 2,3-substituted-thieno[3,4- <i>b</i>]pyrazines	25
2-1-3-2 施體單元:	
4,4-Bis-(2-ethyl-hexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]dithiophene	32
2-1-4.高分子聚合	37
2-2、有機熱電元件製作與量測	39
第三章 實驗結果與討論	43
3-1、高分子基礎性質(GPC、TGA、DSC)	43
3-2、高分子吸收光譜及電化學性質(UV-vis-NIR、CV)	44
3-3、高分子之 X-ray 繞射圖(XRD)	49
3-4、有機熱電性質	52
3-5、太陽能電池之性質	58
第四章 結論	63
參考文獻	64
附錄	66

表目錄

表 1-1 近期各式太陽能電池之效率	15
表 1-2 各波長區段佔總光子通量的百分比	17
表 2-1 實驗中用到的藥品	22
表 2-2 實驗中用到的溶劑	23
表 3-1 高分子基礎性質(GPC、TGA)	43
表 3-2 各個高分子之 UV-vis-NIR 之吸收波長及光學能隙	44
表 3-3 各個高分子的電化學數據	47
表 3-4 各個高分子在不同製備試片條件中，挑選出導電率最高的數據	54
表 3-5 各個高分子在不同製備試片的條件中，選出 Seebeck 係數最高者	55
表 3-6 各個高分子在不同製備試片條件中，挑選 ZT 值最高的數據	56
表 3-7 高分子和 PCBM 經過 1:1 混摻後所測得的太陽能電池數據	58
表 3-8 高分子和 PCBM 經過 1:4 混摻後所測得的太陽能電池數據	61

圖目錄

圖 1-1 聚乙炔的結構	1
圖 1-2 1,2-丁二烯的立體鍵結示意圖	2
圖 1-3 π -共軛高子之能階示意圖	5
圖 1-4 施體(D)與受體(A)的分子軌域交互作用	6
圖 1-5 Seebeck 效應之簡示圖	7
圖 1-6 利用 Seebeck 效應將廢熱回收之應用簡示圖	8
圖 1-7 Peltier 效應之簡示圖	9
圖 1-8 利用 Peltier 效應的熱電致冷之應用簡示圖	9
圖 1-9 p-type 材料的 ZT 值隨溫度變化之示意圖	12
圖 1-10 n-type 材料的 ZT 值隨溫度變化之示意圖	12
圖 1-11 混摻異質接面型太陽能電池之示意圖	16
圖 1-12 Alan J. Heeger 在 2007 年 Science 所用的高分子之吸收光譜圖	17
圖 1-13 在 AM 1.5 下之太陽光譜圖	18
圖 1-14 串疊型高分子元件結構示意圖	19
圖 1-15 目標高分子之結構圖	20
圖 2-1 受體單體之合成流程圖	25
圖 2-2 施體單體之合成流程圖	32
圖 2-3 各個高分子之結構圖	37

圖 2-4 電阻儀器量測圖示一	39
圖 2-5 電阻儀器量測圖示二	40
圖 2-6 電阻儀器量測圖示三	40
圖 2-7 Seebeck 係數量測儀器之圖示一	41
圖 2-8 Seebeck 係數量測儀器之圖示二	41
圖 2-9 Seebeck 係數量測示意圖	42
圖 3-1 各個高分子的熱重分析圖	44
圖 3-2 各個高分子的溶液狀態吸收光譜圖	45
圖 3-3 各個高分子的薄膜狀態吸收光譜圖	45
圖 3-4 P1、P2、P3 之 CV 疊圖	47
圖 3-5 P4、P4、P6 之 CV 疊圖	47
圖 3-6 各個高分子的 HOMO 和 LUMO 之能階示意圖	49
圖 3-7 (a)P1~P3 之 1-D XRD 圖；(b)P1 低角度區局部放大；(c)P1 高角度區 局部放大；(d)P2 高角度區局部放大	50
圖 3-8 P4 和 P5 的 1-D XRD 圖	51
圖 3-9 (a)P6 之 2-D XRD 圖；(b)P6 之 1-D XRD 圖	52
圖 3-10 高分子和 PCBM 經過 1:1 混摻後做成的薄膜	59
圖 3-11 高分子和 PCBM 經過 1:1 混摻後做成薄膜所測得的吸收光譜 ...	59
圖 3-12 P2、P3、P4 的 I-V 曲線(高分子:PCBM=1:1).....	60

圖 3-13 各個高分子和 PCBM 經過 1:4 混摻後製成薄膜的吸收光譜圖 ... 61

圖 3-14 P2~P6 的 I-V 曲線(高分子:PCBM=1:4) 62



附圖目錄

附圖 1 化合物 9 之氫譜	66
附圖 2 化合物 10 之氫譜	67
附圖 3 化合物 11 之氫譜	68
附圖 4 化合物 12 之氫譜	69
附圖 5 化合物 12 之碳譜	70
附圖 6 化合物 13 之氫譜	71
附圖 7 化合物 13 之碳譜	72
附圖 8 化合物 19 之氫譜	73
附圖 9 化合物 19 之碳譜	74
附圖 10 化合物 20 之氫譜	75
附圖 11 化合物 20 之碳譜	76
附圖 12 化合物 7 之 MS-FAB 圖	77
附圖 13 化合物 9 之 MS-EI 圖	77
附圖 14 化合物 10 之 MS-FAB 圖	78
附圖 15 化合物 11 之 MS-FAB 圖	78
附圖 16 化合物 12 之 MS-FAB 圖	79
附圖 17 化合物 13 之 MS-FAB 圖	79
附圖 18 化合物 18 之 MS-FAB 圖	80

附圖 19 化合物 19 之 MS-FAB 圖	80
附圖 20 化合物 20 之 MS-FAB 圖	81
附圖 21 各個高分子之 2-D XRD 圖	82
附圖 22 化合物 6 之元素分析	83
附圖 23 化合物 9 之元素分析	83
附圖 24 化合物 10 之元素分析	84
附圖 25 化合物 11 之元素分析	84
附圖 26 化合物 12 之元素分析	85
附圖 27 化合物 13 之元素分析	85
附圖 28 化合物 19 之元素分析	86
附圖 29 化合物 20 之元素分析	86
附圖 30 高分子 P1 之氫譜	87
附圖 31 高分子 P2 之氫譜	88
附圖 32 高分子 P3 之氫譜	89
附圖 33 高分子 P4 之氫譜	90
附圖 34 高分子 P5 之氫譜	91
附圖 35 高分子 P6 之氫譜	92

第一章 文獻回顧

1-1、共軛高分子簡介及其應用

1-1-1. 共軛高分子的半導體性質

高分子是由分子經由化學鍵之結合，而形成長鏈狀。生活中常見的有機高分子如塑膠、橡膠均為絕緣體，其原因在於碳氫化合物所組成的共價單鍵長鏈分子並不具可自由移動的電荷。而所有可導電的高分子都是屬於共軛高分子，這種高分子具有本質導電性，有別於一般摻入金屬粉或導電級碳黑的高分子複合體。導電高分子的歷史可追溯到 1958 年，Natta 等以催化劑將乙炔(Acetylene)製成聚乙炔(Polyacetylene)，雖然具有高晶體性及規則結構，但是形成的黑色粉末具有空氣敏感性且不易溶解特性，因此無法做為成熟的材料。

聚乙炔是由長鏈的碳分子以 sp^2 鍵鏈結而成，如圖 1-1 所示。

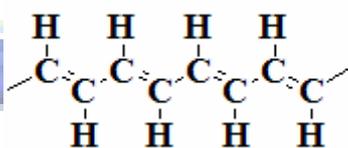


圖 1-1 聚乙炔的結構

由於 sp^2 鍵結的特性，使得每一個碳原子有一個價電子未配對，且在垂直於 sp^2 面上形成未配對鍵，可以想像相鄰原子之未配對鍵的電子雲互相接觸，會使得未配對電子很容易沿著長鏈移動，如圖 1-2 所示。

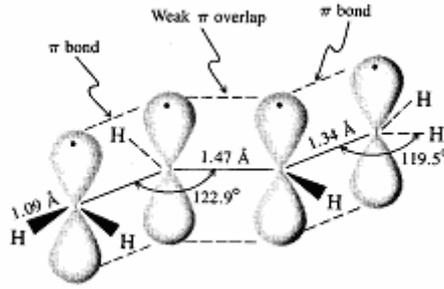
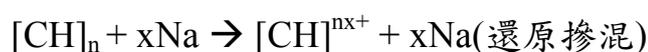


圖 1-2 1,2-丁二烯的立體鍵結示意圖

但實際的情況較複雜，因未配對電子很容易和隔壁配對而成單鍵-雙鍵交替出現的結構。這種轉變稱為配對化(Dimerization)，在物理上稱為派若斯(Peirels)不穩定性。所以為了使共軛高分子達到導電的效果，就必須進行摻雜，這和半導體經過摻雜後可以經由荷電載子提高導電度類似。於是在 1974 年，Shirakawa 等在溶液中合成出銅色的全順式聚乙炔 (All-cis-polyacetylene)，進一步加工製成銀色的全反式聚乙炔 (All-trans-polyacetylene)，這時高分子導電性已提高至全順式聚乙炔的 $10^{-8} \sim 10^{-7} (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ 及全反式聚乙炔的 $10^{-3} \sim 10^{-2} (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})^4$ ，但是並沒有真正成為導體。因此到了 1975 年，當正在研究共價無機高分子金屬性的 Heeger 及 MacDiarmid 教授遇到 Shirakawa⁵ 後，便在聚乙炔中添加鹵元素碘，突破性將導電係數提高到 $3000 (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ ，甚至以類似的技術方法導入，其中德國 BASF 科學家宣稱可達 $10^7 (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ ，相較於銅金屬的 $10^8 (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ ，在聚乙炔中添加鹵素可達到金屬特性的高分子導體，即對共軛高分子領域開拓了另一條新的研究道路，並且這三人又因導電塑膠的傑出成就而獲得 2000 年的諾貝爾化學獎，更提振了大家對於導電高分子的研究興趣。

另外在聚乙炔中添加鹵素可提高導電性之外，亦可選擇添加鹼金屬，前者稱為 p-doping，使聚乙炔碳鏈中的碳原子失去電子，故屬於氧化摻混 (Oxidative doping)，後者則相反稱為 n-doping，還原摻混 (Reductive doping)，其化學反應式如下：



被摻混的高分子形成鹽類，但在高分子鏈上移動的帶電載子並非是帶電的鹵素離子或鹼金屬離子，而是形成共軛高分子之碳鏈上被激化的載子在外加電場的方向傳輸產生電流。一般來說，帶電載子的運動是有方向性的，因此該方向性的導電性稱為異向性 (Anisotropic)。以碳為組成元素的材料，如三維之鑽石結構、二維之石墨結構及一維之聚乙炔導電高分子結構。

在鑽石結構中碳原子與相鄰之碳原子的鍵結為 σ 鍵，為一具有高度對稱性之絕緣體。石墨及聚乙炔除了 σ 鍵之外，還包括 π 鍵，如前述該 π 鍵含有可移動電子，依自由電子分子軌道模型可估算自由電子自 π 鍵躍遷至 π^* 鍵的最低能量，因此，聚乙炔碳鏈間的鍵結及互相關係會影響導電性。除了該例中不同維度的 π 鍵分布會影響導電性，同樣一維結構的聚乙炔因碳鏈彎折角度不同也會影響導電性。如將上述銅色的全順式聚乙炔加熱超過 150°C 進行同分異構熱處理後 (Thermal isomerization) 得到全反式聚乙炔。

由於在過去 30 多年來，在半導體的研究與應用領域中，以研究單晶矽

(Monocrystal silicon)與非晶矽(Amorphous silicon)化合物為主要的課題，但目前的導電高分子也具有半導體之性質，因此利用各種不同 π -共軛的芳香族之分子結構的有機半導體材料來取代目前的矽材料以及有半導體性質的金屬材料，並製造低成本又較簡易製備的有機積體電路之物理元件以及各種應用的元件，如有機發光二極體(OLED)、有機薄膜電晶體(OTFT)、光伏打電池(Photovoltaic cell)、生物感應器(Biosensor)以及有機熱電材料(OTE)，目前已經有許多研究單位正積極的研發。

1-1-2.受體-給體系統(Donor-Acceptor System)

雖然聚乙炔經過參雜氧化劑或還原劑後，有導電的現象，但其若要應用在大尺寸時，則會因參雜的緣故而受到限制。因此對於設計一種共軛高分子，而使其不需要經過參雜就有本質的導電性是個很重要的議題。

能隙(Band gap energy : E_g)是一種介於最高填滿的分子軌域(Highest occupied molecular orbital : HOMO)和最低未填滿的分子軌域(Lowest unoccupied molecular orbital : LUMO)之間的能量間隔，其決定共軛高分子的導電性。若降低高分子的能隙將會增進傳導帶的熱量總數(Thermal population)並且增加本質的載子數目，形成真正的"有機型金屬"(Organic metals)。另一方面，窄能隙有較低的氧化電位時，將會導致參雜狀態穩定，而且，對於以共軛高分子為基礎的超高電容器，其安定的還原參雜在適度的電位是具有關鍵的重要性。因此藉由化學修飾高分子來控制

HOMO-LUMO 之間間隙，對於窄能隙共軛高分子來說是極其重要的。若要降低能隙，則吸收光譜和發射光譜必須紅位移，這將會使得共軛高分子在可見光區是幾乎不吸收。如此一來，因其在紅外光區域裡有吸放光的效應，將很有潛力用在發光二極體的製程之操作。

共軛高分子的電性和光學性質是來自位於 HOMO 和 LUMO 周圍的能階所影響的。根據能帶理論來說，最高填滿帶來自於每個單體的 HOMO，也就是所謂的價帶；而最低未填滿帶則是來自於每個單體的 LUMO，可當成傳導帶。在共軛高分子中，能帶的形成是來自於聚合時每個單體的參與，如圖 1-3³。

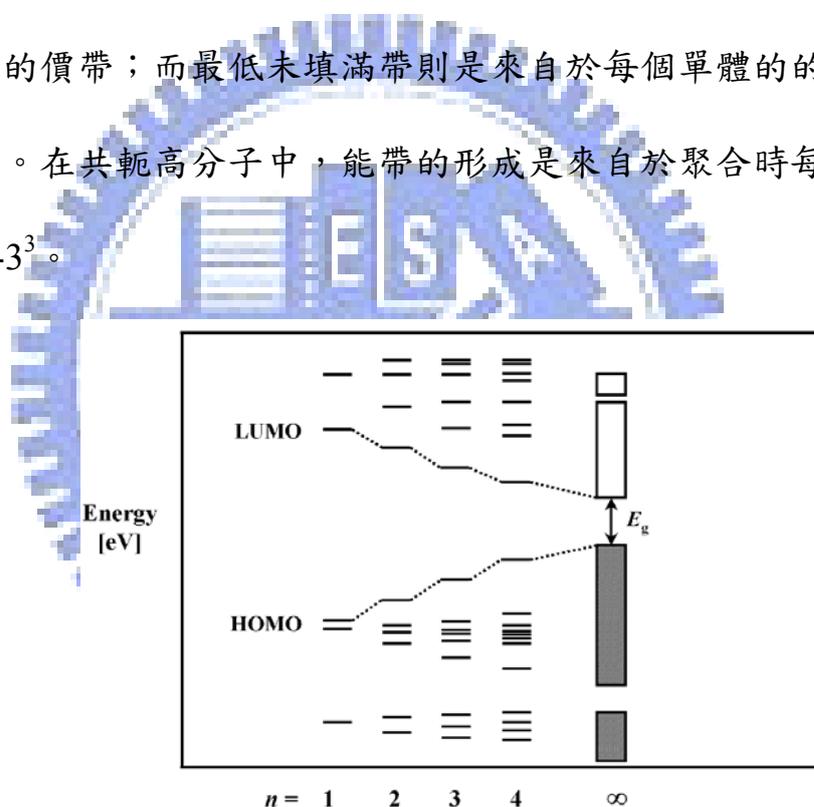


圖 1-3 π -共軛高子之能階示意圖

在吸收光譜裡若要得到共軛高分子的 E_g ，則是將吸收峰進行外插法而得，因此要得到窄能隙的共軛高分子，就如前一段所說的，其吸收應在近紅外光區(Near infrared region)，也就是吸收長波長。

到目前為止，許多分子工程策略用來設計窄能隙的共軛高分子已發展

多年³，本論文中的所合成之共軛高分子就是選用施體-受體的系統 (Donor-Acceptor) 的概念來降低能隙。而施體(D)-受體(A)系統中合成策略是利用強推電子部分和強拉電子部分進行結合並以一種連續的單元形成共軛高分子，使得單元和單元之間的鍵結扭轉程度降到最低。由於受體和施體之間的作用力，使得單元之間的鍵結更具有雙鍵的特性，讓窄能隙共軛高分子的主鏈上形成類似醌環的穩定結構。

近年來的分子軌域計算呈現施體和受體之間的能階經過混成後，而形成 D-A 系統並具有較低的 HOMO 和 LUMO 間隔。如果施體部分的 HOMO 和受體部分的 LUMO 靠的很近的話，就會形成窄能隙，如圖 1-4³：

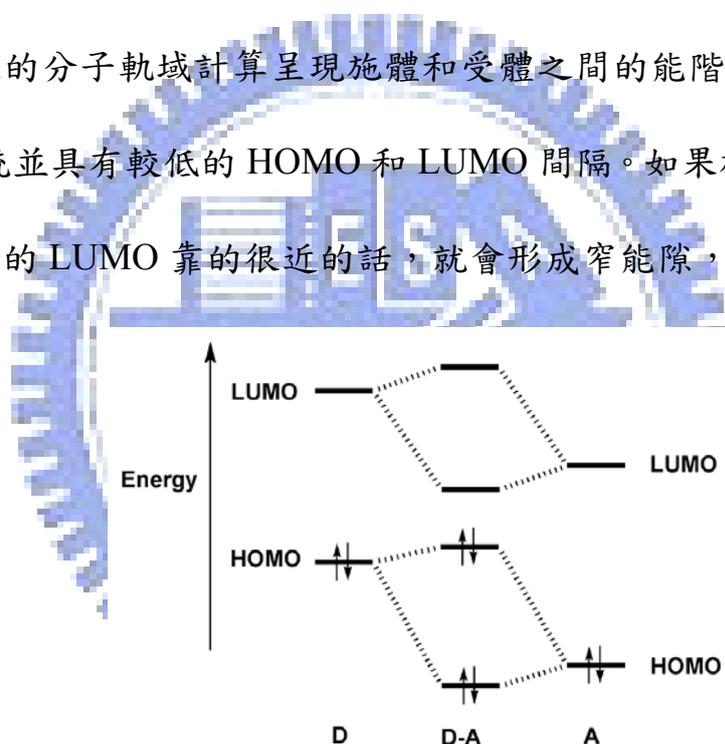


圖 1-4 施體(D)與受體(A)的分子軌域交互作用

1-2、熱電性質簡介

1-2-1. 熱電材料主要性質之一：Seebeck 效應

德國物理學家 T. J. Seebeck 於西元 1823 年在實驗中發現，若將一指南針放置在一個由兩個不同導體所組成的封閉迴路旁時，同時在其中的一端

接點處加熱，會看到指針出現偏轉的現象，而其偏轉是由於電流生磁所致。

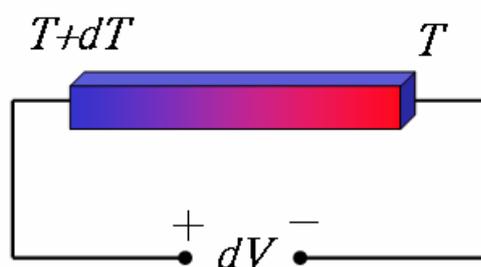


圖 1-5 Seebeck 效應之簡示圖

所以如圖 1-5 所示，當一個導體或半導體的兩端有溫度差異時，會產生電位差異進而有電流的流通之現象就稱為 Seebeck 效應，此現象可以定義出 Seebeck 係數⁶：

$$S = \frac{dV}{dT}$$

上式中， dV 為電位差， dT 為溫度差，若 S 大於零則為 p-type 材料， S 小於零則為 n-type 材料。一開始 Seebeck 是利用兩種不同的導體，但雙金屬材料由於其效應微弱，只能被利用做溫度、輻射能量測量用的雙金屬電偶等開路電壓量測，如在工廠和實驗室中普遍使用的熱電偶(thermo couples)溫度計來量測溫度梯度以及熱電產生器(thermoelectric generator)，都是熱電原理應用的例子。到了 1950 年代末，某些半導體材料的高熱電效應被發現後，其實用價值才獲得重視，主要是利用正(P)型半導體與負(N)型半導體串聯組成的熱電發電元件，經由 Seebeck 效應並利用所供應之熱源造成溫度差產生電流，如圖 1-6 所示。1977 年美國旅行家無人太空船升空，其中部分電能便是利用放射性熱電產生器(radioisotope thermoelectric generators)產

生，這為 Seebeck 效應之應用寫下光明的前景。

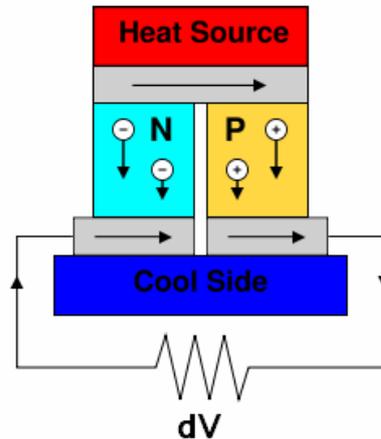


圖 1-6 利用 Seebeck 效應將廢熱回收之應用簡示圖

利用熱電材料發電具有設備簡單、無傳動部件、低噪音、無排放污染、取用方便、安全可靠、壽命長、不需維修等優點，可置於室內並適合個人或家庭發電、工廠或發電廠排放低階熱能發電使用。起初是以一些偏遠地區發電、戰場上之緊急電源、無人看管裝置發電、以天然氣或丙烷為燃料燃燒產生熱源等小型發電產品為主。

近年來由於在技術上熱電材料性能的不斷提升，及環保議題上溫室效應的二氧化碳減量等因素，因此利用熱電轉換技術，進一步將大量廢熱回收轉為電能的方式，普遍得到日、美、歐等先進國家的重視。低溫餘熱、特別是 140°C 以下的廢熱再利用，增加了熱電發電的競爭力，一些新興應用研究諸如垃圾焚燒餘熱、煉鋼廠的餘熱、利用汽車以及發動機尾氣的餘熱進行熱電發電，為汽車提供輔助電源的研究也正在進行，並且有部份成果已實際應用，相信在不久的將來會廣泛使用。

1-2-2.熱電材料主要性質之二:Peltier 效應

西元 1834 年法國物理學家 Jean-Charles-Athanase Peltier 觀察到如果電流通過兩種不同導電材料所構成的迴路時，兩端接點上，其中一端會吸熱而另一端則會有放熱現象產生，如圖 1-7 所示。這種因電流而有吸熱放熱的現象，即是 Peltier 效應，也是熱電致冷器(thermoelectric cooler)的基本工作原理，如圖 1-8。

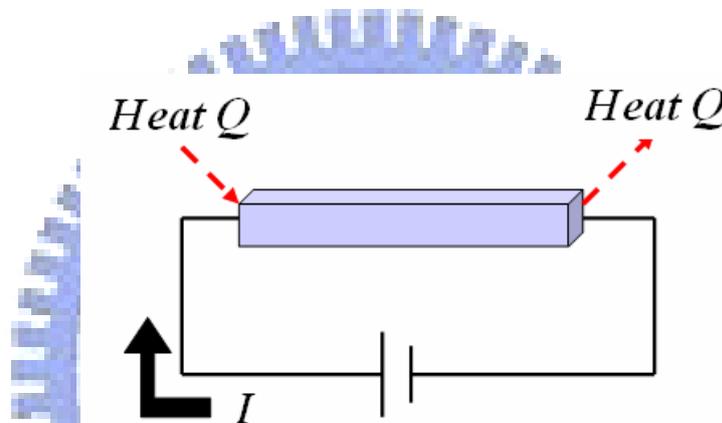


圖 1-7 Peltier 效應之簡示圖

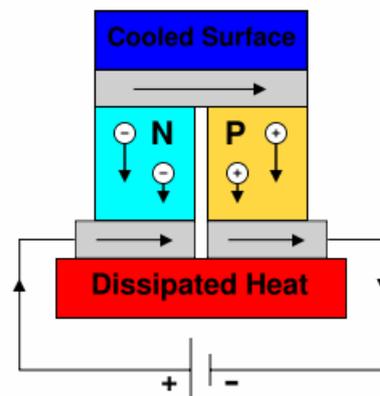


圖 1-8 利用 Peltier 效應的熱電致冷之應用簡示圖

這種 Peltier 效應可以定義出 Peltier 係數， Π_{ab} ⁶：

$$Q = \Pi_{ab} \cdot I$$

而 I 為電流， Q 為吸收或釋放的熱量。下標 ab 表示兩種材料的相對 Peltier 係數。

Goldsmid 和 Douglas 於 1954 年將具有較高熱電效應的半導體材料取代先前所應用的導電材料(如圖 1-8)，使得所研發的熱電致冷器成功地冷卻至 0°C ，因此引起全球性的研發熱潮。若使用這種熱電致冷器，則可以不必使用氟氯碳化物(CFC's)當作冷媒，有助於降低破壞臭氧層的機會，但目前利用熱電材料製成的裝置其效率仍比傳統冰箱或發電機小。所以若能大幅提升這些熱電材料的效率，將對廣泛用於露營的手提式致冷器、太空應用和半導體晶片冷卻等產生相當重要的影響。

1-2-3. 熱電材料主要性質之三: Thomson 效應

英國物理學家 William Thomson (Lord Kelvin) 於 1851 年以一連串實驗數據為基礎，發現了 Thomson 效應。其在描述帶電導體因溫度梯度的關係，而有加熱或冷卻的效果。任何帶電導體(除了超導體)當兩端點有溫度差時，將會因材料的不同而有吸放熱的現象。如果一個電流密度， J ，經過一個勻相的導體，則每單位體積會產生的熱， q ，為：

$$q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx}$$

其中 ρ 是材料的電阻率， dT/dx 是金屬線的溫度梯度， μ 是 Thomson 係數。

第一項 ρJ^2 只是焦耳熱 (Joule heating)，其不可逆；第二項是湯木生熱

(Thomson heating)，當 J 改變方向時，符號需要改變。在金屬當中，像鋅與

銅，其較熱端是位於高電位處，較冷端是位於低電位處，當電流從較熱端流經較冷端時，就是從高電位移動到低電位，所以是放熱，這就叫做正 Thomson 效應(Positive Thomson effect)；而像鈷,鎳,鐵，其較冷端在較高電位，較熱端在較低電位，當電流從較熱端流到較冷端時，就是從低電位移動到高電位，所以是吸熱，這就叫做負 Thomson 效應(Negative Thomson effect)。

在 1954 年時，他推導出 Seebeck 係數(S_{ab})以及 Peltier 係數(Π_{ab})之間的關係，稱為 Thomson 或者 Kelvin 關係：

$$\Pi_{ab} = TS_{ab}$$

其中 T 為決對溫度， Π_{ab} 是 Peltier 係數， S_{ab} 是 Seebeck 係數。而和 Thomson 係數有關的公式即是第二 Thomson 關係：

$$\mu = TdS/dT$$

1-2-4.熱電材料性能指標(Figure of merit)：ZT

材料的熱電效率可以從定義一個值來評估，ZT：

$$ZT = S^2T\sigma/\kappa$$

其中 S 為 Seebeck 係數，T 為決對溫度， σ 為電導率(electrical conductivity)， κ 為熱傳導係數(thermal conductivity)。為了得到較高的 ZT 值，其材料必須具備較高的 Seebeck 係數，較高的電導率，以及較低的熱導率，但要增加普通材料的 ZT 值相當困難，因為當電導性增加時，熱導性也會跟著增加，而 Seebeck 係數會降低，使得 ZT 值沒辦法有效的提高。目前電熱材料的選擇

可依其運作溫度分為三類，其 ZT 隨溫度的變化

見圖 1-9、圖 1-10：

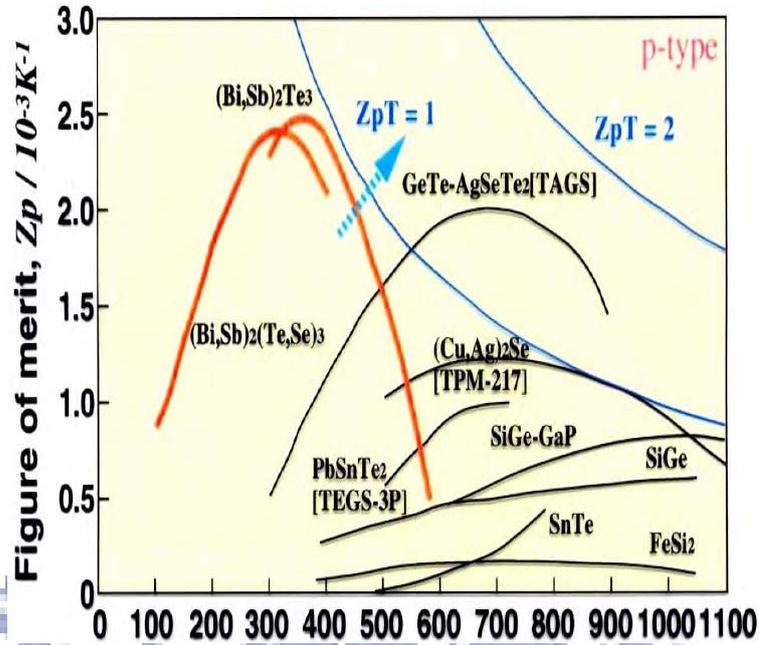


圖 1-9 p-type 材料的 ZT 值隨溫度變化之示意圖

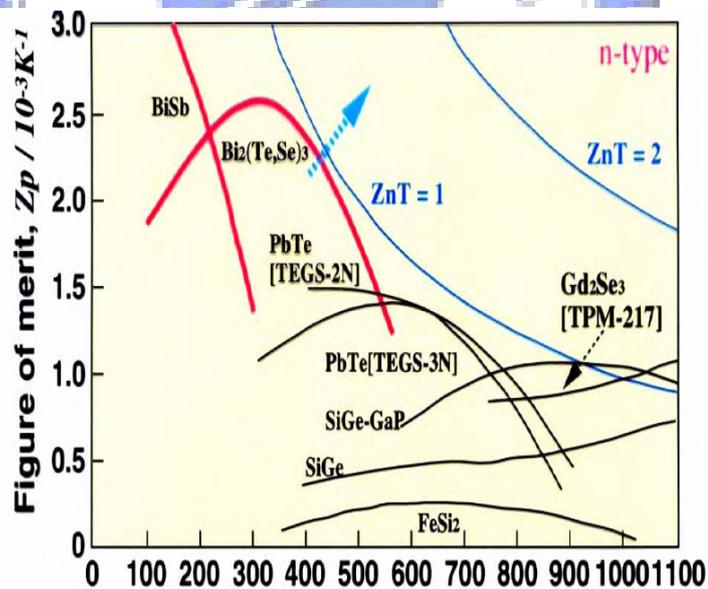


圖 1-10 n-type 材料的 ZT 值隨溫度變化之示意圖

1、碲化鉍(Bismuth telluride)及其合金⁷：這是時下被廣為使用於熱電致冷器的材料，低溫其最佳運作溫度(< 450⁰C)。

2、碲化鉛(Lead telluride)及其合金⁸：這是時下被廣為使用於熱電產生器的材料，其最佳運作溫度大約為 1000⁰C。

3、矽鍺合金(Silicon germanium)：此材料亦常應用於熱電產生器，其最佳運作溫度大約為 1300⁰C。

事實上，碲化鉍(Bi₂Te₃)一直是具有最高之 ZT 值，如 Bi₂Te₃ 在室溫下之 ZT~0.52，而銻 doped 之 Bi₂Te₃-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 的 ZT 值則為 1.0。碲化鉍固溶液如同碲化鉍和硒化鉍都是層狀化合物，他們皆含由共價鍵結的五原子網狀結構(Te-Bi-Te-Bi-Te 或 Se-Bi-Se-Bi-Se)層，而層與層之間的鍵結僅是微弱的凡得瓦耳力(Van der Waals)。碲化鉍和硒化鉍乃固態熱電致冷器所用之主要物質，若能其 ZT 值提高數倍以上，則固態熱電致冷器就可以與傳統的冰箱競爭。

1-2-5.窄能隙共軛高分子應用在熱電材料：

有效率的熱電材料需要高的性能指標(Figure of merit)，ZT 值：

$$ZT = S^2 T \sigma / \kappa$$

其中 $S^2 \sigma$ 又可稱為 Power factor。而高分子本身就具有低熱傳導性，對於傳統的熱電材料來說是個有意義的優勢。在文獻中，聚乙炔(Polyacetylenes)、聚苯胺(Polyanilines)、聚吡咯(Polypyrroles)以及聚噻吩(Polythiophenes)等導電高分子的熱電性質之數據已被發表過^{9~20}，到目前為止，熱電性質最好的共軛高分子仍然是聚乙炔，其 ZT 值最高可到 6，主要是因為有很好的導電

率和很高的 Seebeck 係數。然而，即使在惰性環境中進行參雜時，其很不穩定，然而其他高分子^{21~24}雖然在參雜狀態時很穩定，但 Seebeck 卻很低，限制了性能指標的數值，甚至更少於 10^{-2} 。因此找到一個在參雜狀態下能穩定存在並具有高 ZT 值的高分子是目前最重要的方向。

Xing Gao 等人在 2006 年 Computational Materials Science 有提到利用窄能隙的共軛高分子當作半導體材料^{1,25~26}，經過參雜來找到最佳化的載子濃度(Carrier concentration)以及移動能力(Mobility)，並且利用對高分子的修飾來得到最好的有效質量(Effective mass)以及電子能階密度(Density of electronic states)，將有助於得到較佳的 ZT 值。

1-3、窄能隙共軛高分子應用在太陽能電池

以太陽能發展的歷史來說，光照射到材料上所引起的「光起電力」行為，早在 19 世紀的時候就已經發現了。到了 1930 年代，照相機的曝光計廣泛地使用這一個原理。接著，到了 1950 年代，隨著半導體物性的逐漸了解，以及加工技術的進步，第一個太陽能電池在 1954 年誕生在美國的貝爾實驗室。1973 年發生了石油危機，讓世界各國察覺到能源開發的重要性。由於太陽光是取之不盡，用之不竭的天然資源，除了沒有能源耗盡的疑慮之外，也可以避免能源被壟斷的問題，因此各國也積極地發展太陽能的應用科技，期望由增加太陽能源的利用來減低對化石能源的依賴性。

從太陽輻射出來的能量非常龐大，輸出功率為 2.86×10^{23} 千瓦，如此

龐大的能量是來自於核心的核融合反應。在太陽能轉換為電能方面，大部分是利用太陽能板把光能轉換為電能，而太陽輻射的光譜主要是以可見光為中心，波長從 0.3 μm 的紫外光到數微米的紅外光是主要的分布範圍。如果換算成光子的能量，則大約在 0.3 到 4 電子伏特之間，因此能隙大小在這範圍內的材料，像矽材，會具有比較好的光電轉換效率。

由於高分子太陽能電池具有易加工、質量小、成本低等優點，使得各國越來越重視高分子太陽能電池的研究。但可由表 1-1 得知高分子太陽能電池之所以一直沒有大規模的實際運用，是因為光電轉換效率較低，至今效率最高約 6.5%，但其為串疊型的電池，而非串疊型電池最高效率接近 5%^{27~29}。

太陽能電池總類		半導體材料	模組轉換效率
矽	結晶矽	單晶矽 (晶圓型)	13~20%
		多晶矽 (晶圓型、薄膜型)	10~15%
	非晶矽	$\alpha\text{-Si}$ 、 $\alpha\text{-SiO}$ 、 $\alpha\text{-SiGe}$	5~10%
化合物半導體	二元素	GaAs(晶圓型)	GaAs18~30%
		CdS、CdTe(薄膜型)	7~10%
	三元素	CuInSe ₂ (薄膜型)	8~10%

染料型電池 TiO_2 (Dye Sensitized Solar Cell)	10%
有機半導體 (有機薄膜太陽能電池)	~5% Single Cell 6.5% Tandem Cell

表 1-1 近期各式太陽能電池之效率

就非串疊型太陽能電池的最高效率所使用之材料來看，目前最常用的是 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 當做施體，與 [6,6]-phenyl- C_{60} butyric acid methyl ester (PCBM) 當做受體混合成電池中的主動層 (Active layer)，再把混合物經過旋轉塗佈在基板上，就會成為最常見到的混摻異質接面型太陽能電池 (Bulk heterojunction solar cell)，如圖 1-11 所示。

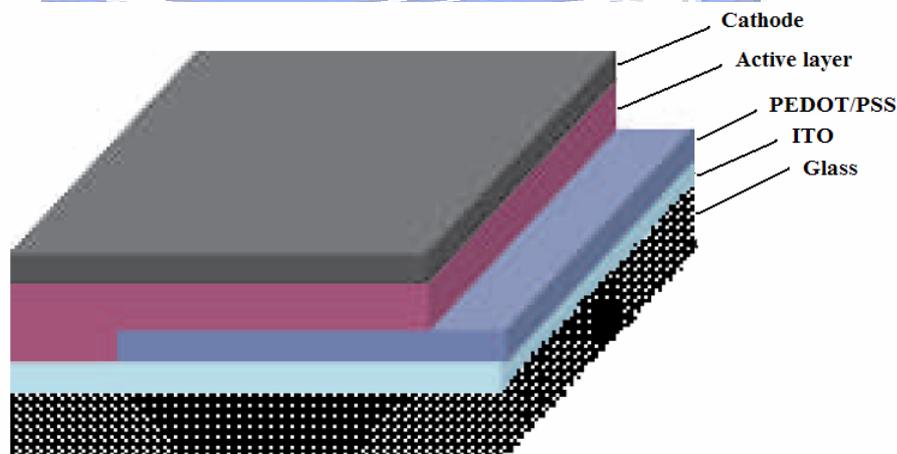


圖 1-11 混摻異質接面型太陽能電池之示意圖

雖然影響太陽能電池效率的因素很多，但主要原因是大多數活性材料如上述的 P3HT 之薄膜為例，最大吸收波段界於 350~650nm 之間(如圖 1-12 所示)。這個區間我們可以由表 1-2 和圖 1-13 得知其佔不到太陽光總光子通

量的一半，因此近年來開始有人試著用兩種不同波段的高分子串疊在同一個電池裡，讓這兩個高分子各盡其責，吸收不同波段的太陽光能量，而形成串疊型太陽能電池。

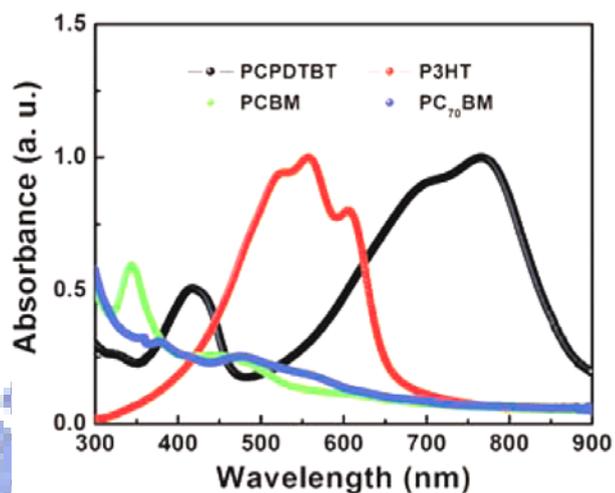


圖 1-12 Alan J. Heeger 在 2007 年 Science³⁰ 所用的高分子之吸收光譜圖

波長(nm)	光之類型	佔總光子通量(%)
<340	紫外光	3
390~750	可見光	45
>750~1400	近紅外光	38
>1400~4045	紅外光	14

表 1-2 各波長區段佔總光子通量的百分比

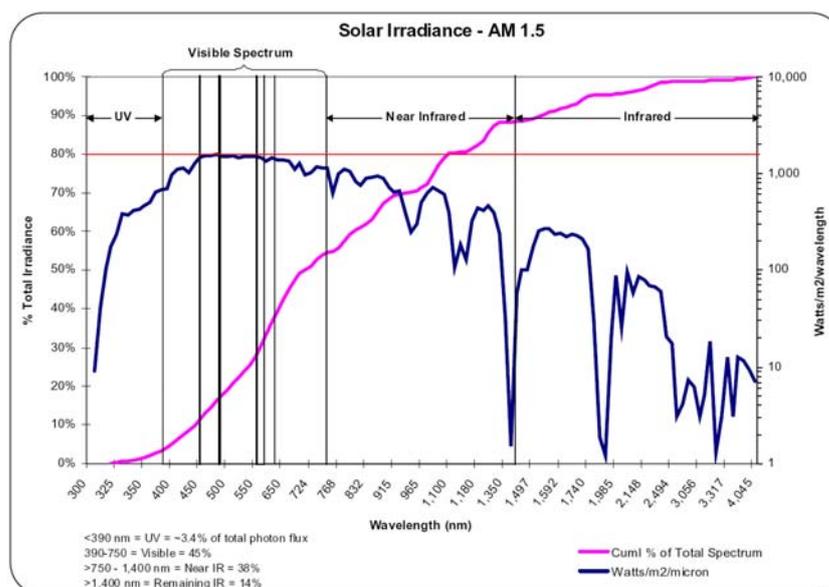


圖 1-13 在 AM 1.5 下之太陽光譜圖

Alan J. Heeger 等人發表在 2007 年 *Science*³⁰ 的串疊型高分子太陽能電池是最具代表性的研究，其元件結構如圖 1-14 所示，所用的高分子材料有兩種，一種是 P3HT；而另一種是 Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]，簡稱 PCPDTBT，是比 P3HT 的能隙還要窄，吸收波長越紅位移的高分子，可以由圖 1-13 知道其薄膜最大吸收峰比 P3HT 之薄膜最大吸收峰還要紅位移，負責吸收局部近紅外光區的能量。此串疊型電池的效率突破以往高分子太陽能電池的效率，高達了 6.5% 的轉換效率，因此激勵了各國的研究人員相繼合成出新穎的窄能隙高分子，為的是要讓此種太陽能電池達到最好的效率。

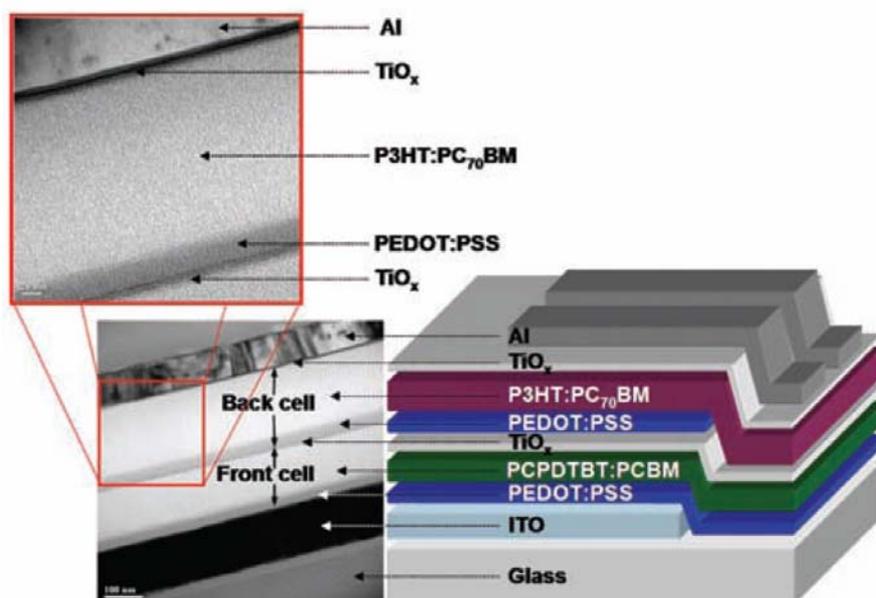
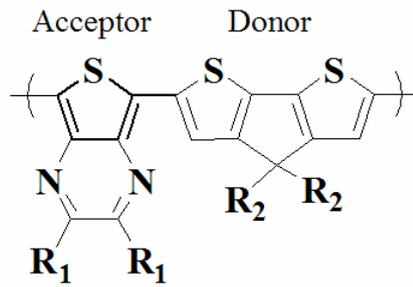


圖1-14 串疊型高分子元件結構示意圖

1-4、研究動機

這次實驗主要目的在於利用施體與受體之軌域的混成來合成出窄能隙共軛高分子，並利用強施體與強受體之間的作用力，使得單體與單體之間的鍵結更具有雙鍵的特性，而不容易扭轉，利於載體的傳導。而施體單體的選擇部分，我們採用了融合環(Fused ring)的概念³¹，因其具有堅硬的主幹，易於堆疊，高載子移動率以及高熱穩定性²⁵。所以實驗中採用的受體單體是 2,3-Substituted-thieno[3,4-*b*]pyrazines；施體單體是 4,4-Bis-(2-ethyl-hexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene。高分子結構如圖 1-15 所示。



R₁ = H, Phenyl, Thiophenyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl

R₂ = 2-Ethylhexyl

圖 1-15 目標高分子之結構圖

由文獻中可知³²，若側鏈軟段部分越長的話，雖然溶解性會提高而有利於製程，但導電性勢必會因高分子的有效共軛長度(ECL)被迫減少而降低，一但導電性降低時就會影響到熱電的性能指標：ZT 值降低；但若側鏈軟段部分是氫原子或者很短的碳鏈的話，溶解度勢必大受影響，就會難溶於泛用的低沸點有機溶劑，甚至不溶，如此一來將不利於元件的製備與量測。於是實驗中利用有機合成的技巧將單體的側鏈接上不同長度的軟段以及官能基團，進而找出對於導電性以及溶解性都有幫助之最佳化有機熱電材料。

太陽能電池的部分，經過多次搜尋文獻發現^{33~35}，在近紅外光區吸收的高分子太陽能電池性之量測和可見光吸收的高分子相比是少之又少，而可見光吸收的高分子之能量轉換效率又一直無法突破 5% 以上，到達可生產的效率，但 Alan J. Heeger 在 2007 年發表於 Science³⁰ 的串疊型高分子太陽能電池就彌補了只有吸收可見光區的高分子之缺陷。因此給予我想要量測這吸收在近紅外光區的窄能隙高分子之太陽能性質的動機，若能將此區的

能量轉換效率提高，相信有助於串疊型高分子太陽能電池的整理效率提升。



第二章 窄能隙共軛高分子之合成與量測

2-1、有機合成實驗

2-1-1. 實驗藥品

藥品名稱	廠牌
3-Bromothiophene 97%	Aldrich
2,5-Dibromothiophene 95%	Aldrich
2-Ethylhexyl bromoide 95%	Acros
3-Thiophenealdehyde	TCI
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 99%	Aldrich
Oxalyl chloride 98%	Aldrich
Pyridinium chlorochromate 98%	Aldrich
1-Bromohexane 98%	Aldrich
n-Butyllithium 2.5M	Chemetall
Trimethyltin chloride in hexane 1M	Aldrich
Sodium carbonate anhydrous 99.8%	RDH
Copper powder 99.5%	RDH
Potassium iodide 99.5%	Showa
Magnesium powder 99%	Showa
Magnesium sulfate anhydrous 99%	Showa
Ammonium chloride 99.5~100.5%	RDH
Potassium hydroxide pellets 87.9%	J.T.Baker
Tin powder 99%	RDH
Copper(I) iodide 99%	RDH
Benzil	Sigma
N-Bromosuccinimide 95%	Fluka
Sodium sulfite anhydrous 98.1%	TEDIA
Glyoxal solution 38~42%	RDH
Iodine 99.8~100.5%	RDH
Lithium bromide 99%	RDH
Hydrazine monohydrate 98%	Aldrich
Fuming sulfuric acid 87% SO ₃	RDH

Hydrochloric acid 37%	RDH
Fuming nitric acid	聯工化學
Sulfuric acid 95~97%	Fluka

表2-1 實驗中用到的藥品

溶劑名稱	廠牌
N,N-Dimethylformamide 100%	J.T.Baker
Methyl alcohol anhydrous 100%	Mallinckrodt Chemicals
Acetonitrile 99.99%	ECHO
Toluene 99.8%	TEDIA
Dimethyl sulfoxide 99.8%	Scharlau
Chloroform 99~99.4%	RDH
Ethylene glycol 99.5%	RDH
Petroleum ether 35~60 ⁰ C	TEDIA
Ethanol 99.5%	RDH
Dichloromethane 99.5%	Mallinckrodt Chemicals
Hexane 98.5%	Mallinckrodt Chemicals
Ethyl acetate 99.75%	ECHO
Ethyl ether anhydrous 99%	Mallinckrodt Chemicals
Chloroform-d	Aldrich
Tetrahydrofuran 100%	J.T.Baker

表2-2 實驗中用到的溶劑

2-1-2. 實驗儀器

1. 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer) : Varian 300型

2. 元素分析儀(Elemental Analyzer)：Perkin-Elmer 240C型
3. 循環伏安電化學儀(Cyclic Voltammeter，CV)：AutoLab
4. 紫外光-可見光-近紅外光光譜儀(Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectrophotometer)：Lambda 950
5. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyser，TGA)：TA Q500型
6. 示差掃描熱量計(Differential Scanning Calorimeter，DSC)：Perkin Elmer Pyris 7型
7. 偏光顯微鏡(Polarized Optical Microscope)：LEICA DMLP型
8. 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography，GPC)：Waters 2414型
9. X-射線繞射光譜儀(X-ray Diffraction)：17AI



2-1-3. 合成流程

2-1-3-1 受體單元: 2,3-Substituted-thieno[3,4-*b*]pyrazines

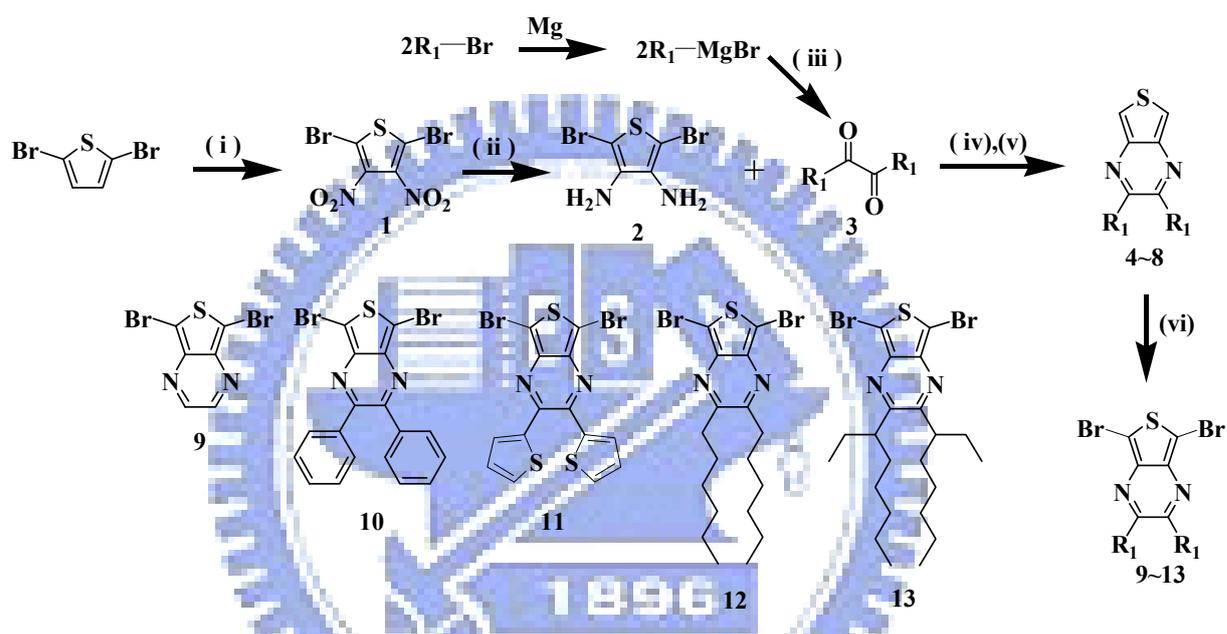
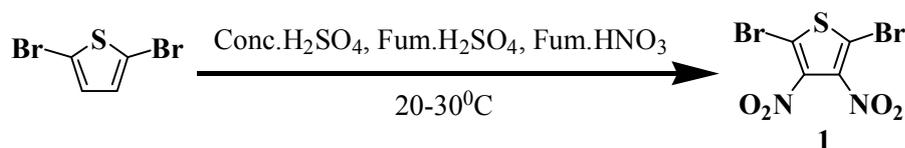


圖 2-1 受體單體之合成流程圖

- (i) Conc. H_2SO_4 , Fum. H_2SO_4 , Fum. HNO_3 , 20-30 $^{\circ}C$; (ii) a) Sn , HCl ; b) Na_2CO_3 ;
 (iii) a) $CuBr$, $LiBr$; b) Oxalyl chloride ; (iv) $EtOH$; (v) H_2O , Na_2CO_3 ; (vi) NBS ,
 DMF

受體單體之合成步驟



2,5-Dibromo-3,4-dinitro-thiophene 1.

將濃硫酸(130ml)、發煙硫酸(200ml)以及發煙硝酸(110ml)於冰浴下逐漸加入至三頸圓底燒瓶，隨後取 2,5-Dibromothiophene(35ml, 75.3g, 311mmol) 慢慢滴入反應瓶內，反應溫度控制在 $20-30^{\circ}\text{C}$ 。混合液反應三小時，溶液中會有大量黃色固體析出後，再加入大量的冰塊去稀釋酸。稀釋後，抽氣過濾取得黃色固體，並用水清洗，直到濾液無色。將洗過的黃色固體溶入熱甲醇進行再結晶的動作。抽器過濾取得黃色結晶狀固體，並在過濾期間用少量甲醇進行清洗動作，產率 55%(56.9 克)。 ^{13}C NMR δ 113.7, 159.7。



2,5-Dibromo-thiophene-3,4-diamine 2.

將化合物 1(25g, 75.34mmol)丟入三頸反應瓶，冰浴下加入濃鹽酸(450ml)。混合半小時後，慢慢加入 7 當量的 Sn(62.6g, 52.74mol)，溫度控制在 $20-30^{\circ}\text{C}$ ，反應至隔天。過濾前，靜置約兩小時，使得固體逐漸沉澱後，濾掉黃色酸液取得白色固體，並先用乙醚而後用乙晴清洗白色固體，直到濾液無色為止。此白色固體能以此形式能保存很久。當要得到化合物 2 時，取出一部分白色固體溶在去離子水中，在冰浴下加入 4N $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ，並用

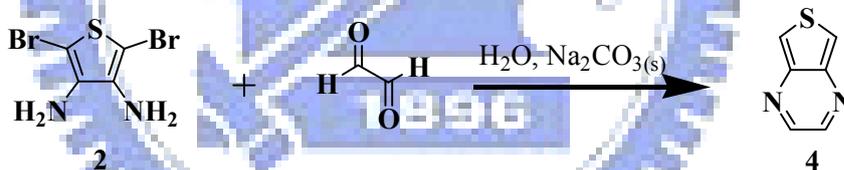
入至反應瓶，反應溫度不能超過 -70°C ，反應三小時。

反應完後，讓其溫度逐漸回到室溫，並用飽和 NH_4Cl 水溶液做終止反應。此混合液用乙酸乙酯進行萃取，用 MgSO_4 將萃取液除水，濃縮後，用正己烷當沖提液進行管柱層析，取得黃色化合物。

3a 1,2-Di-thiophen-2-yl-ethane-1,2-dione 可得黃色固體，產率 93%。 $^1\text{H NMR}$ δ 7.00 (dd, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.50 (dd, 2H)。

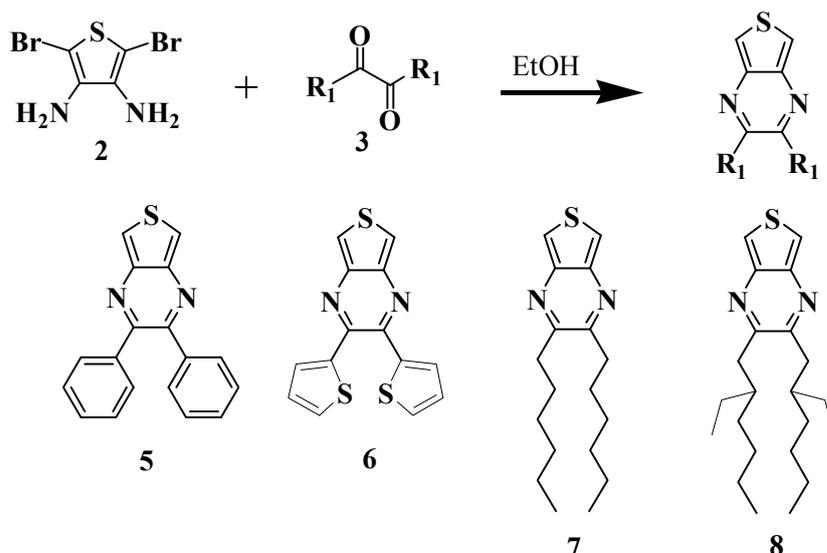
3b Tetradecane-7,8-dione 可得到淡黃色固體，產率 66%。 $^1\text{H NMR}$ δ 0.86 (t, 6H), 1.24 (m, 12H), 1.56 (m, 4H), 2.72 (t, 4H)。

3c 5,10-Diethyl-tetradecane-7,8-dione 可得到黃色液體，產率 40%。 $^1\text{H NMR}$ δ 0.91 (m, 12H), 1.28 (m, 16H), 2.01 (m, 2H), 2.82 (d, 4H)。



Thieno[3,4-*b*]pyrazine 4.

將化合物 2(0.852g, 7.47mmol)置入反應瓶內，並將 5% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 約 40ml 倒入與其混合均勻。取 40% Glyoxal solution 約 0.6 克，用去離子水稀釋到 20ml 後，加入至反應瓶。室溫暗室下反應兩小時。反應結束後，加入 100ml 的水並用乙醚去萃取，收集萃取後的有機層，再用水清洗。洗完後，用 MgSO_4 除水 並濃縮得褐色油狀物，用乙醚當沖提液進行管柱層析而得到棕褐色固體(0.627g, 產率 61.15%)。 $^1\text{H NMR}$ δ 8.01 (s, 2H), 8.46 (s, 2H)。



2,3-Substituted thieno[3,4-*b*]pyrazines (5-8).

將化合物 2(1.38g, 12.09mmol)和 1.1 當量的 α -Diones 都置入於反應瓶內，用純度 99.5%的酒精當溶劑而形成紅橙色溶液，反應約三個小時後，用濃縮機將酒精除去，得到的固體再用石油醚進行清洗固體，取得濾液再將其濃縮而的棕褐色固體。

2,3-Diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazine 5. 用二氯甲烷：正己烷等於 1:6 的比例當沖提液進行管柱層析而得黃褐色固體，產率 85%。 $^1\text{H NMR}$ δ 7.30-7.45 (m, 10H), 8.05 (s, 2H)。

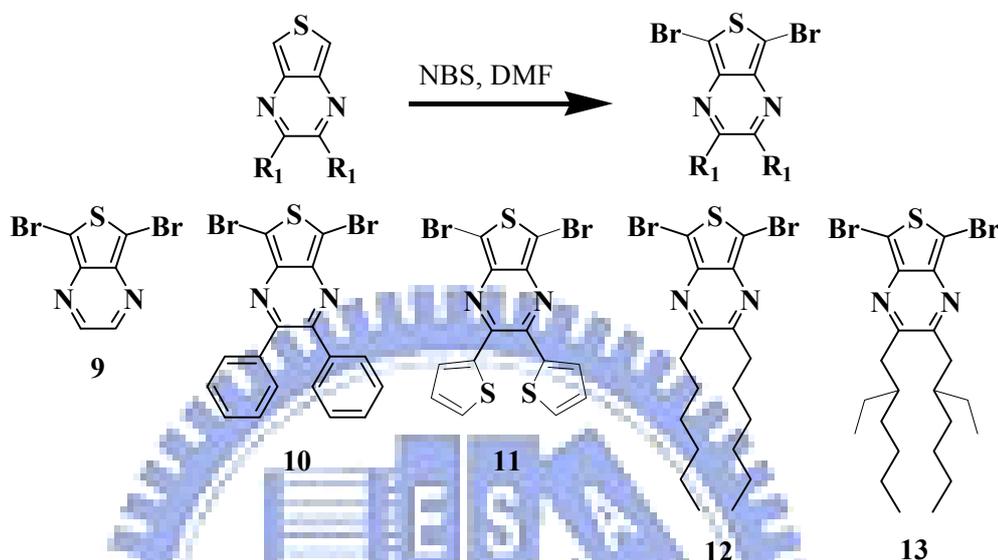
2,3-Dithiophen-2-yl-thieno[3,4-*b*]pyrazine 6. 用二氯甲烷：正己烷等於 1:1 的比例當沖提液進行管柱層析得到黃色固體，產率 60%。 $^1\text{H NMR}$ δ 7.00 (dd, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.50 (dd, 2H)。

2,3-Dihexylthieno[3,4-*b*]pyrazine 7. 用乙酸乙酯：正己烷等於 1:30 的比例當沖提液進行管柱層析而得棕褐色固體，產率 65%。 $^1\text{H NMR}$ δ 0.90 (t, 6H), 1.35 (m, 8H), 1.47 (m, 4H), 1.79 (m, 4H), 2.89 (t, 4H), 7.80 (s, 2H)。

2,3-Bis-(2-ethyl-hexyl)-thieno[3,4-*b*]pyrazine 8. 用乙酸乙酯：正己烷等於

1 :30 的比例當沖提液進行管柱層析，而得棕褐色液體，產率 58%。¹H NMR

δ 0.91 (m, 12H), 1.28 (m, 16H), 2.01 (m, 2H), 2.82 (d, 4H)。



5,7-Dibromo-2,3-substituted thieno[3,4-*b*]pyrazines 9-13.

取 0.1 克 2,3-Substituted thieno[3,4-*b*]pyrazines 置入反應瓶，在氮氣下注入足量的 Dimethylformamide(DMF) 當溶劑。將 2.1 當量的 N-bromosuccinimide(NBS)溶 DMF(2ml)中，暗室氮氣下慢慢滴入反應瓶內，溫度控制在-15⁰C，反應 2 小時，逐漸回到室溫。到入足量的水，並用 CH₂Cl₂ 進行萃取，用 MgSO₄ 除水，濃縮取得固體，進行管柱層析而得暗色固體。

5,7-Dibromo-thieno[3,4-*b*]pyrazine 9. 得到黃褐色固體，並用熱甲醇進行再

結晶，得土黃色針狀結晶固體 97.15 毫克，產率 45%。¹H NMR δ 8.51(s, 2H)。

5,7-Dibromo-2,3-diphenyl-thieno[3,4-*b*]pyrazine 10. 得到黃綠色固體，並用

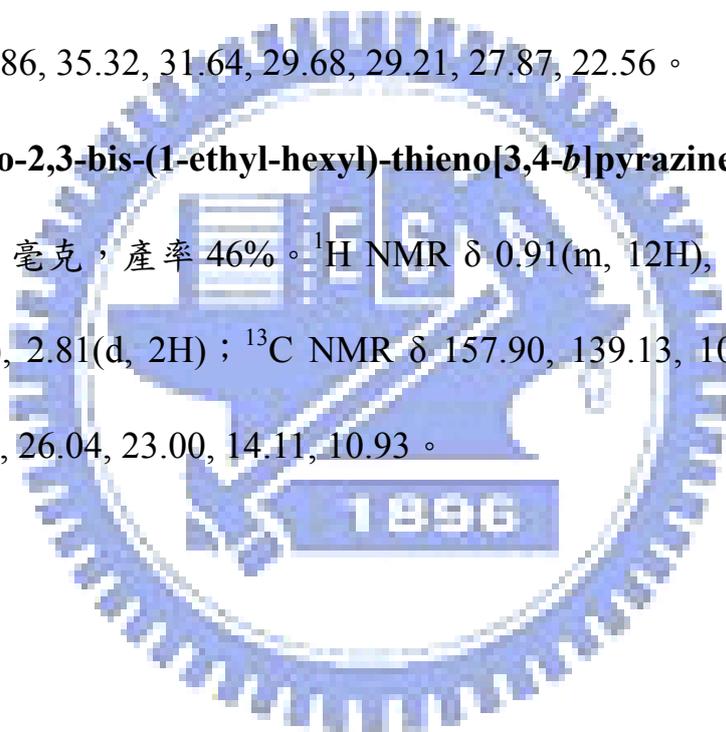
熱正己烷進行再結晶，得黃綠色細針狀結晶固體 85.1 毫克，產率 55%。¹H

NMR δ 7.30~7.37(m, 6H), 7.44~7.48(m, 4H)。

5,7-Dibromo-2,3-dithiophen-2-yl-thieno[3,4-*b*]pyrazine 11. 得到黃褐色固體，並用熱正己烷進行再結晶，得到黃褐色顆粒狀固體 75.7 毫克，產率 50%。¹H NMR δ 7.00 (dd, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.50 (dd, 2H)。

5,7-Dibromo-2,3-dihexyl-thieno[3,4-*b*]pyrazine 12. 得到褐色固體，並用正己烷於冷藏下再結晶，得黃褐色針狀固體 83.6 毫克，產率 55%。¹H NMR δ 0.91 (t, 6H), 1.36~1.47 (m, 12H), 1.80 (m, 4H), 2.87 (t, 4H); ¹³C NMR δ 158.14, 139.33, 103.86, 35.32, 31.64, 29.68, 29.21, 27.87, 22.56。

5,7-Dibromo-2,3-bis-(1-ethyl-hexyl)-thieno[3,4-*b*]pyrazine 13. 得到黃褐色油狀物 66.1 毫克，產率 46%。¹H NMR δ 0.91(m, 12H), 1.35~1.45(m, 16H), 2.03(m, 2H), 2.81(d, 2H); ¹³C NMR δ 157.90, 139.13, 103.12, 39.51, 37.93, 32.75, 28.83, 26.04, 23.00, 14.11, 10.93。



2-1-3-2 施體單元

4,4-Bis-(2-ethyl-hexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene

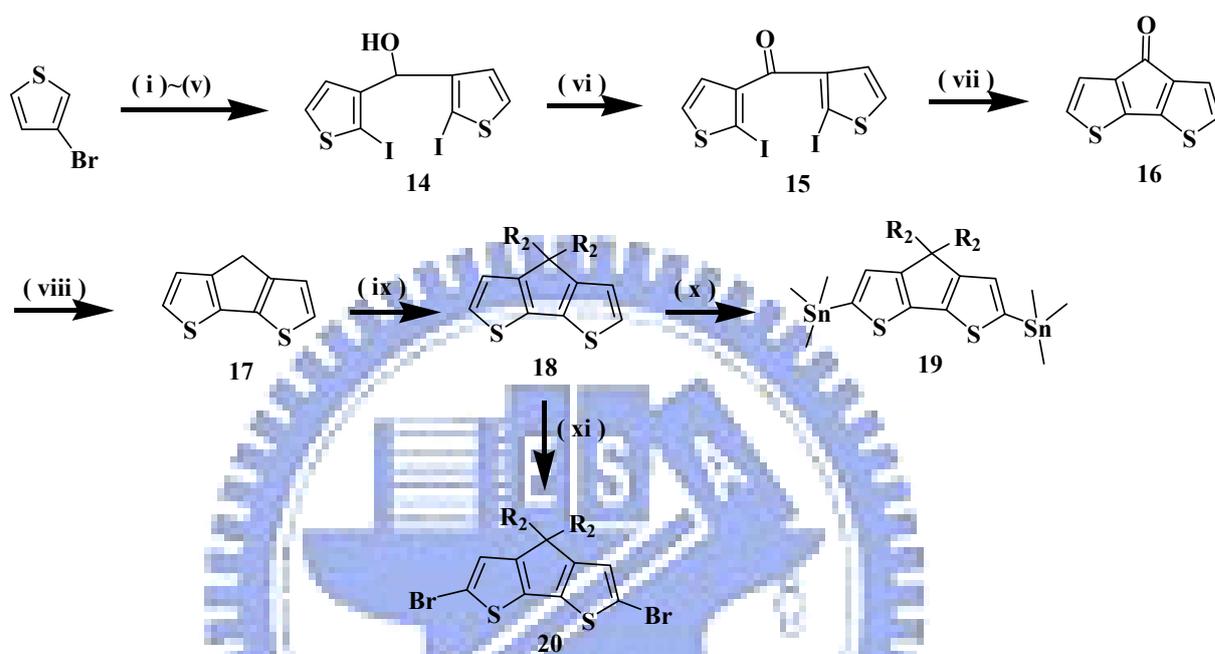
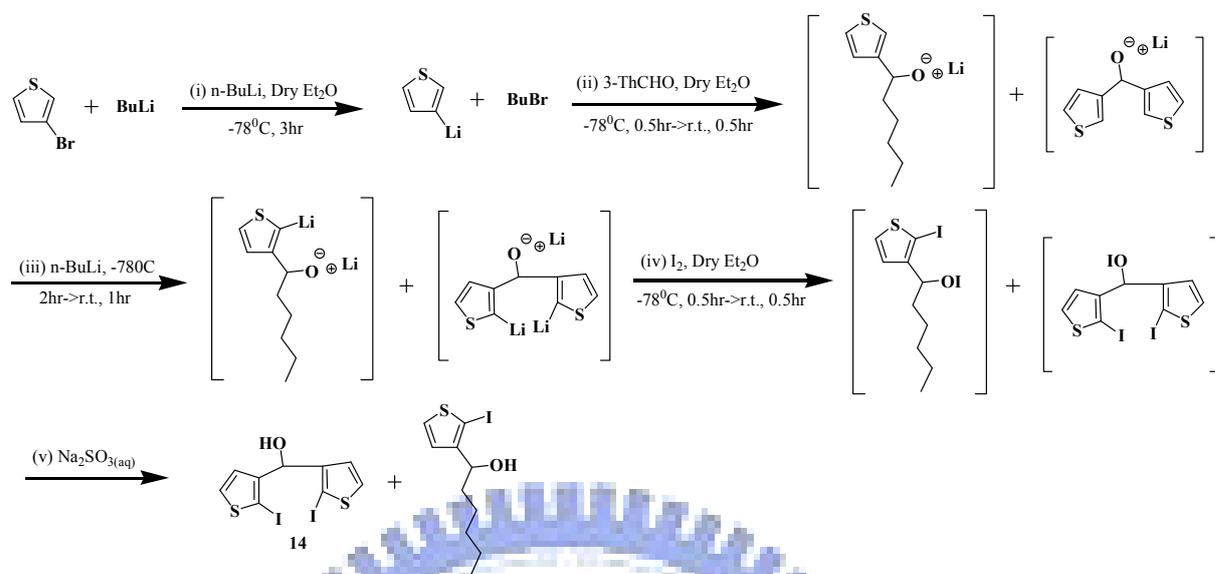


圖 2-2 施體單體之合成流程圖

(i) *n*-BuLi, Dry Et₂O, -78⁰ C, 3hr ; (ii) 3-ThCHO, Dry Et₂O, -78⁰ C, 0.5hr→r.t., 0.5hr ; (iii) *n*-BuLi, -78⁰ C, 2hr→r.t., 1hr ; (iv) I₂, Dry Et₂O, -78⁰ C, 0.5hr→r.t., 0.5hr ; (v) Na₂SO_{3(aq)} ; (vi) PCC, CH₂Cl₂, r.t., 12hr ; (vii) Cu(powder), DMF, reflux 150⁰C, 15hr ;(viii) NH₂NH₂, KOH, Ethylene glycol ; (ix) R₂Br, KOH, KI, DMSO ; (x) *n*-BuLi, Trimethyltin chloride, Dry THF ; (xi) NBS, DMF ◦

施體單體之合成步驟

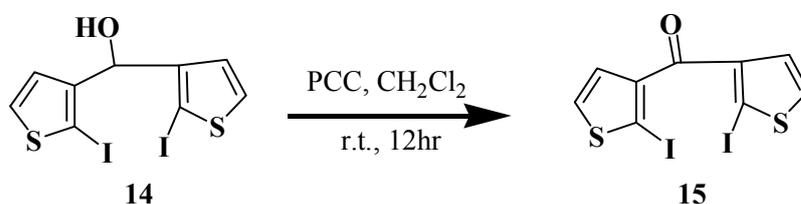


Bis-(2-iodo-thiophen-3-yl)-methanol 14.

取 3-Bromothiophene(4.68ml, 50mmol)溶在無水乙醚(50ml)中，氮氣下注入三頸圓底燒瓶，並冷卻至 -78°C ，隨後慢慢加入 *n*-Butyllithium(*n*-BuLi) 20ml，磁石攪拌反應 3 小時後，再將 Thiophene-3-carbaldehyde(4.38ml, 50mmol)均勻溶在無水乙醚(30ml)中，慢慢注入反應瓶內，反應半小時後，再回到室溫反應半小時。

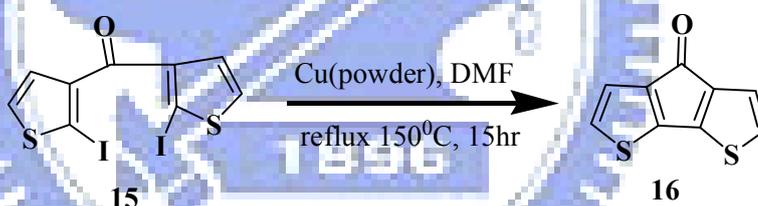
將反應瓶的溫度再降低至 -78°C ，慢慢注入 *n*-BuLi(40ml)，磁石攪拌反應 2 小時後，放置室溫反應 1 小時。再降低溫度至 -78°C ，氮氣下加入含碘溶液(溶在無水乙醚中)，加完放置室溫反應半小時，用飽和 Na_2SO_3 水溶液做終止反應。

用乙酸乙酯進行萃取，用 MgSO_4 除水，濃縮後用乙酸乙酯：正己烷等於 1:6 當沖提液進行層析，取得棕褐色固體 14.11 克，產率 63%。 $^1\text{H NMR}$ δ 2.37 (d, 1H), 5.75 (d, 1H), 6.92 (d, 2H), 7.43 (d, 2H)。



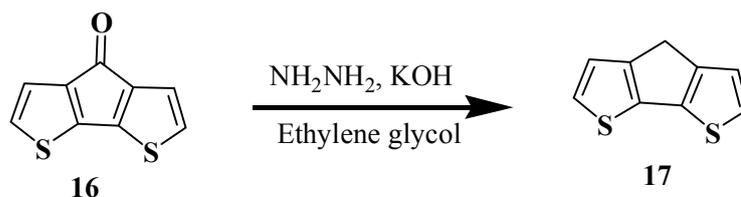
Bis-(2-iodo-thiophen-3-yl)-methanone 15.

取化合物 14(14.7g, 32.7mmol) 溶在二氯甲烷，並將 Pyridinium chlorochromate(PCC)溶在 CH_2Cl_2 中，慢慢注入至反應瓶，氮氣下反應 12 小時後，用二氯甲烷萃取， MgSO_4 除水，濃縮後，用乙酸乙酯：正己烷等於 1:5 當沖提液進行管柱層析，取得黃色固體 13.13 克，產率 90%，可再用熱甲醇進行再結晶而純化。 $^1\text{H NMR}$ δ 7.05 (d, 2H), 7.47 (d, 2H)。



Cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen-4-one 16.

取化合物 15(6.69g, 15mmol) 溶在 Dimethylformamide(DMF)，將銅粉慢慢加入反應瓶中，氮氣下回流加熱至 150°C ，反應 15 小時後，過濾掉 Cu，用水和二氯甲烷進行萃取，用 MgSO_4 除水，濃縮後用正己烷當沖提液進行管柱層析，而得紫紅色針狀固體 2.4 克，產率 83%，可再用熱正己烷進行再結晶純化。 $^1\text{H NMR}$ δ 6.97 (d, 2H), 7.02 (d, 2H)。



4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene 17.

取化合物 16(3g, 15.6mmol)置於三頸圓底燒瓶並注入 150ml 的 Ethylene glycol，並加入 Hydrazine hydrate($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 14.56ml, 18.655mmol)，在 80°C 下反應一個小時，當溶液呈紫紅色時，再將溫度升到 200°C 進行加熱回流一個小時，直到溶液呈橘紅色。

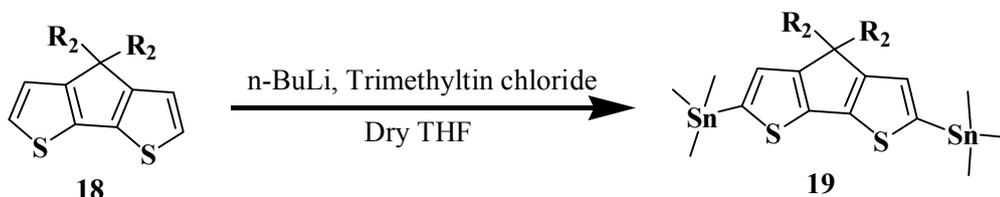
將熱的橘紅色溶液冷卻到室溫，將氫氧化鉀水溶液(4.46g/20ml)慢慢滴入溶液會成暗橘紅色。注射完後，加熱回流兩個小時，直到溶液呈黃色，用二氯甲烷萃取，用正己烷進行管柱層析，並用正己烷再結晶，可得白色片狀結晶 1.53 克，產率 55%。 $^1\text{H NMR}$ δ 3.55 (s, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.18 (d, 2H)。



4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene 18.

取化合物 17(0.839g, 4.71mmol)以及將催化劑量的 Potassium iodide(KI) 21.1mg 置於雙頸圓底燒瓶，並於氮氣下注入 Dimethyl sulfoxide(DMSO) 25ml 當作溶劑後，慢慢丟入 Potassium hydroxide(KOH) 0.84 克，再慢慢加入 2-Ethylhexyl bromide(2ml)，氮氣下反應溫度控制在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ ，反應至隔天，用飽和食鹽水和二氯甲烷進行萃取，取出有機層，再用飽和 NH_4Cl 水溶液

萃取第二次，用 MgSO_4 除水，濃縮後用正己烷當沖提液進行管柱層析，而得黃色油狀物 1.08 克，產率 57%。 ^1H NMR δ 0.59 (t, 6H), 0.73 (t, 6H), 0.85~0.89 (m, 18H), 1.84 (m, 4H), 6.90 (d, 2H), 7.07 (d, 2H)。



4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis-trimethylstannanyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene 19.

將化合物 18(1g, 2.48mmol)注入至三頸反應瓶，抽乾後，注入 15 毫升無水乙醚，將反應冷卻到 0°C ，在氮氣下慢慢滴入 n-BuLi (2.6ml, 6.45mmol)， 0°C 下反應 30 分鐘，隨後回溫到室溫反應一個小時，再將溫度控制在 0°C ，慢慢滴入 Trimethyltin chloride(9ml, 9mmol)，反應 15 分鐘後，將溫度回復到室溫反應一個小時，用乙醚和水進行萃取，將萃取液濃縮除溶液得棕色油狀物。

將矽藻土(Celite)填充在抽氣過濾裝置內，擠壓緊密，用三乙胺(TEA)稀釋油狀物並進行抽氣過濾，再將濾液濃縮得到棕色油狀物。再一次填充矽藻土，用正己烷稀釋油狀物並進行過濾，濃縮濾液後得到最後棕色油狀物 1.682 克，產率 95%。 ^1H NMR δ 0.38 (m, 18H), 0.61 (t, 6H), 0.78 (t, 6H), 0.92 (m, 18H), 1.85 (m, 4H), 6.96 (m, 2H)； ^{13}C NMR δ 159.71, 142.60, 136.18, 130.23, 52.12, 43.03, 35.11, 34.44, 28.71, 27.58, 22.82, 14.15, 10.77, -8.28。



2,6-Dibromo-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene
20.

將化合物 18(1g, 2.48mmol)和足量的 DMF 混合注入三頸圓底燒瓶並抽灌氮氣，把 NBS 溶於 DMF(20ml)並於暗室下慢慢加入於反應瓶內，反應 3 小時，用水和二氯甲烷進行萃取，用無水硫酸鎂除水，正己烷進行管注層析分離得到黃色液體 0.9 克，產率 65%。¹H NMR δ 0.51 (t, 6H), 0.75 (t, 6H), 0.92 (m, 18H), 1.85 (m, 4H), 6.92 (d, 2H) ; ¹³C NMR δ 155.47, 136.57, 125.13, 110.70, 54.87, 42.58, 35.02, 33.99, 28.45, 27.33, 22.74, 14.14, 10.63。

2-1-4. 高分子聚合

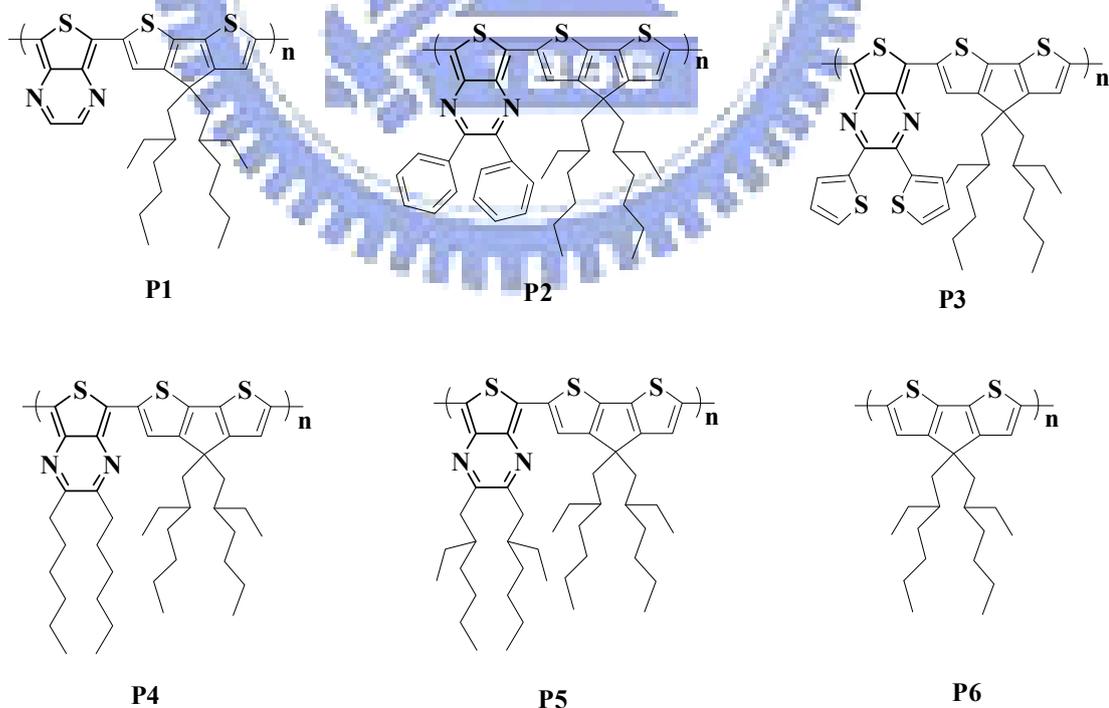


圖2-3 各個高分子之結構圖

本實驗所用的聚合方法是Stille coupling，而不用Suzuki coupling的主要原因是其硼試劑的單體不易純化，經過管柱層析後就有局部的化合物變成雜質，會影響到聚合後所得到的高分子分子量，而Stille coupling所用的單體錫試劑雖然也不能經過管柱層析，但卻可以利用合成方法將其完全反應得到聚合的單體，再利用簡單的清洗過濾，就能得到很純的單體。以下就簡單說明本實驗高分子聚合的步驟：

將1mmol的受體單體和1mmol的施體單體丟入反應瓶內，抽灌氮氣使反應瓶充滿乾燥後的氮氣，再注入適當量的溶劑將反應物溶解，並丟入80毫克的Pd(PPh₄)₄後，隨即封住注入口，再一次抽灌氮氣確保反應瓶內充滿氮氣，在室溫下攪拌10分鐘後，將溫度加熱到90⁰C，反應五天。

收反應時，將濃稠的高分子混合液慢慢滴入甲醇裡，讓其在甲醇裡沉澱，過濾後再用適當的溶劑去進行清洗動作，抽乾溶劑即可得到純的高分子固體。

2-2、有機熱電元件量測步驟

電阻量測

1. 在壓克力片上等距離 2.66mm 刻出 4 條小凹槽。
2. 同時量取適當長度的白金線固定在 4 條凹槽上，此時所刻出的四條凹槽不能大於白金線。
3. 利用絕緣膠帶將 4 條白金線固定。
4. 量測前將壓克力鎖在裝置上，再將埋有熱電偶的銅塊鎖上，此時必須拿捏力道避免將樣本壓壞或將壓克力片鎖斷。打開 NANOVOLTMETER 和 DC AND AC CURRENT SOURCE 的電源，等待 DC AND AC CURRENT SOURCE 螢幕上出現 DHCP CONNECT 後按下 EXIT 鍵，如圖 2-4 所示，再按 EDIT/LOCAL 鍵將 Compliance 調整至 100.00V 及調整所需要加的電流，如圖 2-5、2-6 所示。

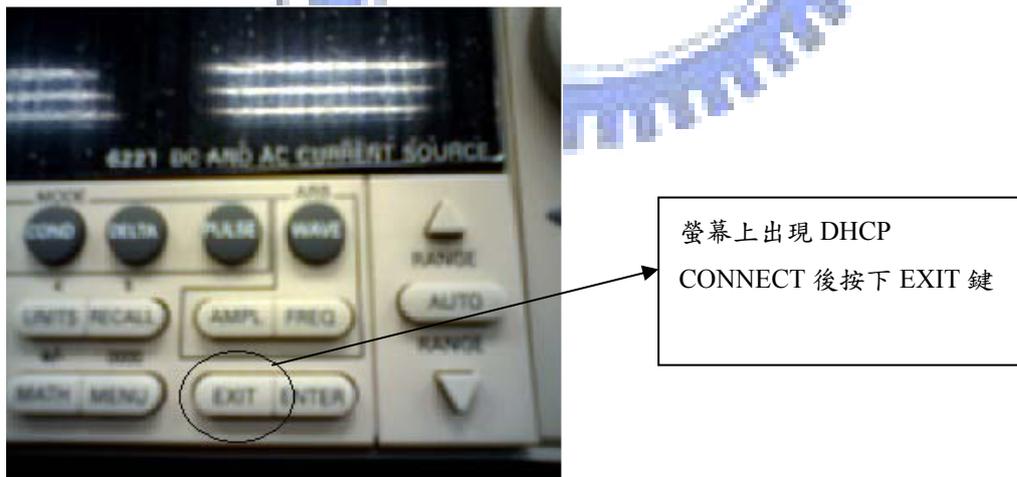


圖 2-4 電阻儀器量測圖示一

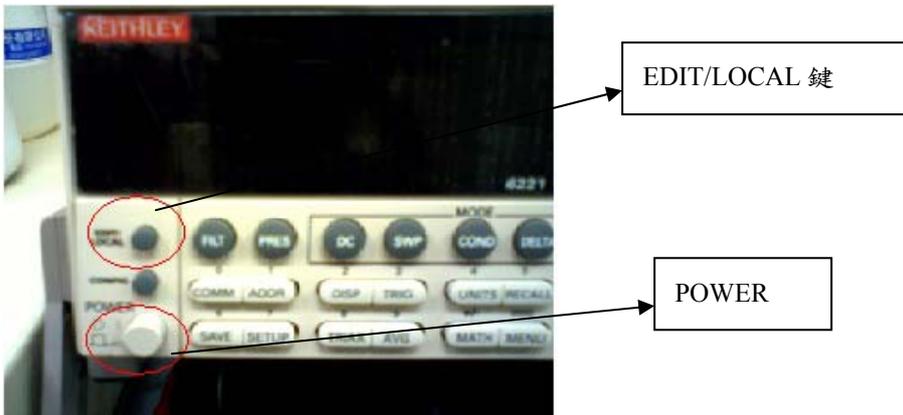


圖 2-5 電阻儀器量測圖示二

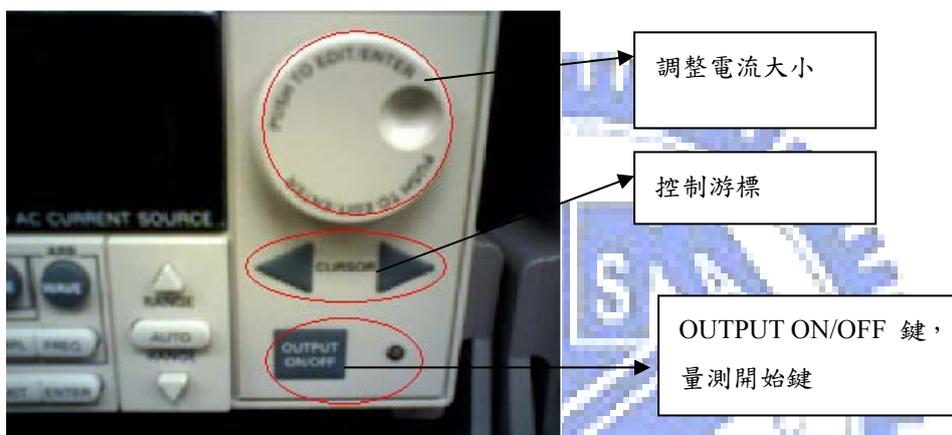


圖 2-6 電阻儀器量測圖示三

5. 將最外測白金線連接至 DC AND AC CURRENT SOURCE 儀器上，而內側兩條則連接至 NANOVOLTMETER 儀器上。
6. 紀錄 0 點的電壓值後，依序從 0.01mA~0.1mA 或不同的電流範圍量測。
7. 量測結束後將壓克力片拆下，是為了排除不必要因素而影響 seebeck 係數量測。

Seebeck 係數量測

1. 先將熱電偶連接到觸控式溫度蒐集器上，熱電偶的 Cu 線接在正極而負極則連接 Cu/Ni 線，如圖 2-7 所示。

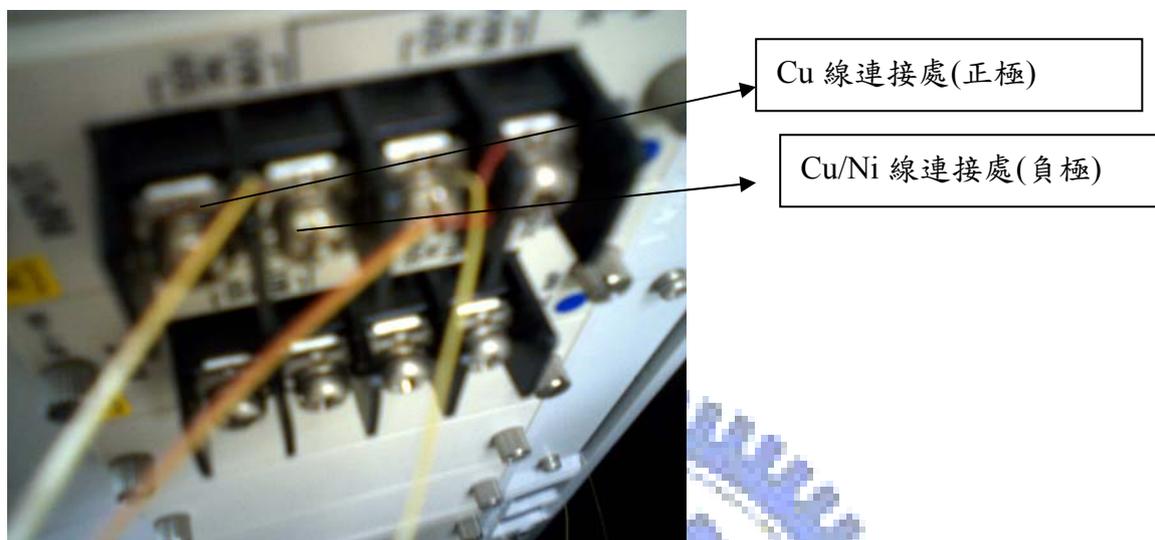


圖 2-7 Seebeck 係數量測儀器之圖示一

2. 打開觸控式溫度蒐集器開關，如圖 2-8 所示。



圖 2-8 Seebeck 係數量測儀器之圖示二

3. 將銅塊上加熱棒以串連方式連接，因為只有量測室溫的 seebeck 係數，只需要串連單邊銅塊的加熱棒。

4. 將絕緣膠帶貼在銅塊和熱電偶上，如圖 2-9 所示。避免銅塊和熱電偶影響樣本的量測。此時再將白金線在銅塊和樣本之間，當作量測電位差導線用。

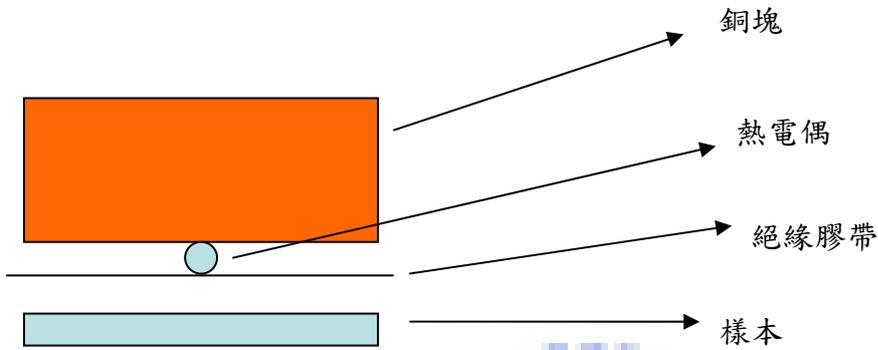


圖 2-9 Seebeck 係數量測示意圖

5. 溫度平穩後即可開始測量，同樣的先紀錄原點的電位差再進行加熱動作，加熱時給予加熱棒一定的電壓，等待溫度穩定後即可紀錄電位差變化。

第三章 實驗結果與討論

3-1、高分子基礎性質(GPC、TGA、DSC)

Polymer	Mn	Mw	PDI	Td(°C)	Y(%)
P1	11492	19123	1.66	347	67.3
P2	14633	34384	2.35	364	62.5
P3	10621	20941	1.97	353	82.6
P4	10170	20687	2.03	331	48.8
P5	6993	10830	1.55	301	23.6
P6	9895	19804	2	385	50.8

表 3-1 高分子基礎性質(GPC、TGA)

高分子基礎性質的部分，可以從表中得知六個高分子的分子量、熱裂解溫度以及產率，其中 P1~P3 所測得的分子量是僅可溶於熱的 Tetrahydrofuran(THF)之部分分子量，所以實際的分子量應該會更大。而 P5 是所有高分子中，分子量、熱裂解溫度和產率是最低的。在合成 P5 受體單體時，發現當溴化化合物 8 後，經過管柱層析會得到純的化合物 13，呈黃褐色，但其放在室溫下約一個小時就會有雜質出現，油狀物呈褐色，再經過三小時後，化合物就會變成黑色，是所有單體中最不穩定的，因此推斷之所以 P5 在表中各性質數據會這麼低，原因是受體單體在加熱聚合中逐漸分解，導致產率不高，分子量也聚不高，進而影響熱裂解溫度約只有三百度左右。而 P6 是由施體聚合成均質聚合物(Homopolymer)，主要是用來當做基準的比較物，當受體改變時比較各性質的變化。

在 DSC 量測的部分，無論是用每分鐘升高五度的速率或者每分鐘升高

十度的速率去掃描都無法得到相關的資訊，也就是說在 DSC 圖裡，看不到 Tg、Tc 和 Tm，為此又特地去照偏光顯微鏡，發現只有 P5 在溫度升高到 120 度時，其片狀固體的尖銳邊角開始便平滑，壓試片時，發現高分子會稍微移動但不會流動，加熱到 250 度後，情況還是如此，並且有平滑的邊角。

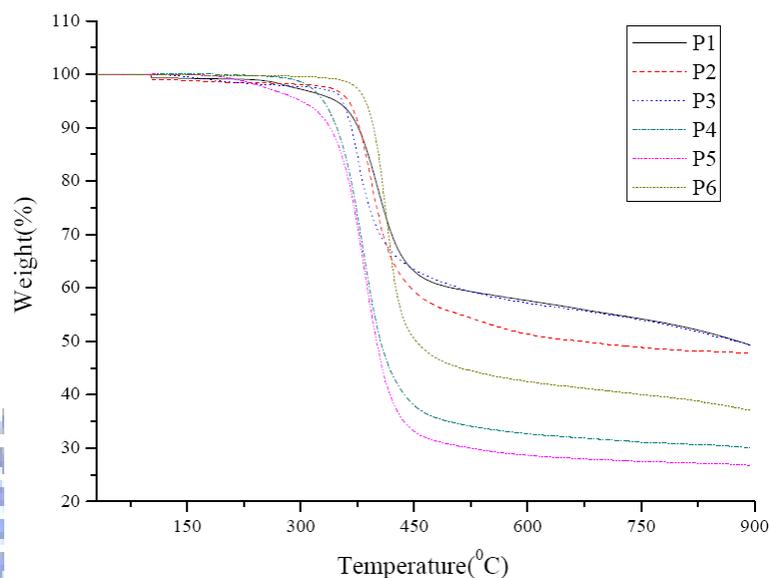


圖 3-1 各個高分子的熱重分析圖

3-2、高分子吸收光譜及電化學性質(UV-vis-NIR、CV)

Polymer	λ_{\max} (in Chlorobenzene, nm)	λ_{\max} (in film, nm)	Eg(Optical band gap)
P1	905	938	0.854
P2	952	993	0.913
P3	1010	1015	0.879
P4	803	814	0.954
P5	794	798	1.14
P6	576	638	1.55

表 3-2 各個高分子之 UV-vis-NIR 之吸收波長及光學能隙

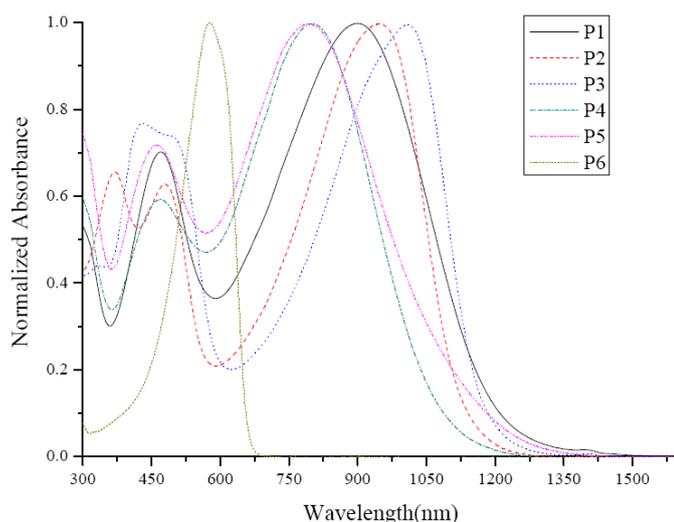


圖 3-2 各個高分子的溶液狀態吸收光譜圖

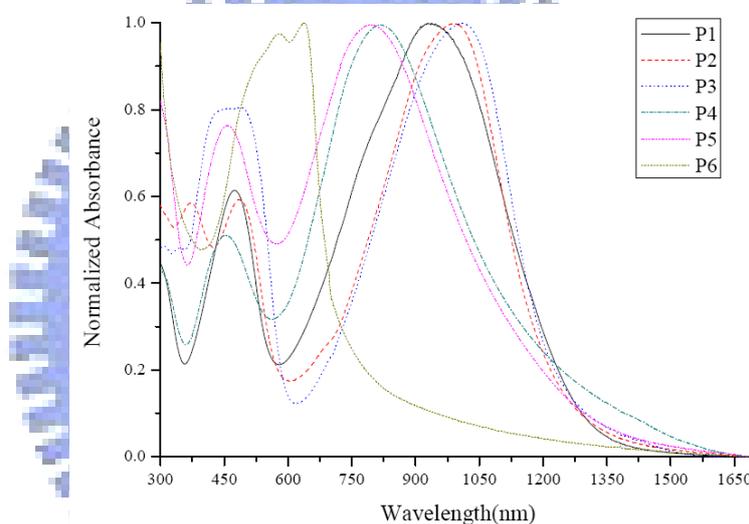


圖 3-3 各個高分子的薄膜狀態吸收光譜圖

在吸收光譜圖部分，可以由表 3-2、圖 3-2 和圖 3-3 知道，P1~P5 無論是溶液狀態或薄膜狀態的最大吸收峰都落在近紅外光區域，範圍在 800nm 到 1000nm 左右，光學能隙約在 0.8~1.2 之間，符合了這次實驗之目的：製備窄能隙高分子。我們可以從圖中看到趨勢，以 P6 而言，只有施體部份聚成高分子，其吸收約在 576nm，而當加上受體部分時，就會有施體和受體之間的作用效果出現，在近紅外光區會出現 Internal charge transfer (ICT) 的

吸收峰值。另外 P1 的受體側鏈部分沒有接任何官能基或軟段，所以其光學能隙是所有高分子中最低的。以 P1 為出發點來做當受體側鏈改變時，導致吸收光譜圖和光學能隙變化的探討。

當受體側鏈的官能基為苯基之 P2 和噻吩基之 P3 時，可以發現溶液狀態和薄膜狀態的最大吸收峰依序產生紅位移，而光學能隙是以 P3 較小，較接近 P1 的光學能隙。受體側鏈的官能基改為己基之 P4 和 2-乙基己基之 P5 時，由於側鏈的軟段使得高分子的共軛長度變短，所以無論是溶液和薄膜都呈現藍位移，光學能隙逐漸增大。

合成出 P2 時，測完溶液狀態的吸收光譜後，發現短波長部分出現兩個峰值：374nm、485nm，和 P1、P4 及 P5 有明顯不一樣，推斷可能是由受體側鏈的苯基所造成。由常用的太陽光譜圖(如表 1-2、圖 1-13 所示)中可知道 390nm~750nm 的波長範圍其佔總光通量約 45%，因此有構想試著把受體側鏈的苯基改成其他的官能基，讓最藍位移的峰值能紅位移至 390nm~750nm 的範圍內，於是找到現有的 2-Bromothiophene 讓它替換苯基而形成有噻吩基的 P3。

替換受體官能基後的 P3 可以由吸收光譜圖知道，其短波長的範圍可能由兩個吸收峰值重疊而形成方型的吸收峰，最藍位移的峰值和 P2 相比，有很明顯的紅位移，並且位移至 390nm~750nm 的波長範圍內，於是推測此 P3 的太陽能電池轉換效率會比 P2 還要高。

Polymer	E_{onset}^{ox} (V)	HOMO(eV)	E_{onset}^{red} (V)	LUMO(eV)	E_g (eV)
P1	0.34	-4.73	-0.73	-3.67	1.065
P2	0.47	-4.87	-0.72	-3.67	1.1913
P3	0.37	-4.77	-0.76	-3.63	1.1304
P4	0.45	-4.85	-0.897	-3.5	1.3511
P5	0.43	-4.83	-0.899	-3.498	1.3335
P6	0.65	-5.05	-0.86	-3.53	1.5114

表 3-3 各個高分子的電化學數據

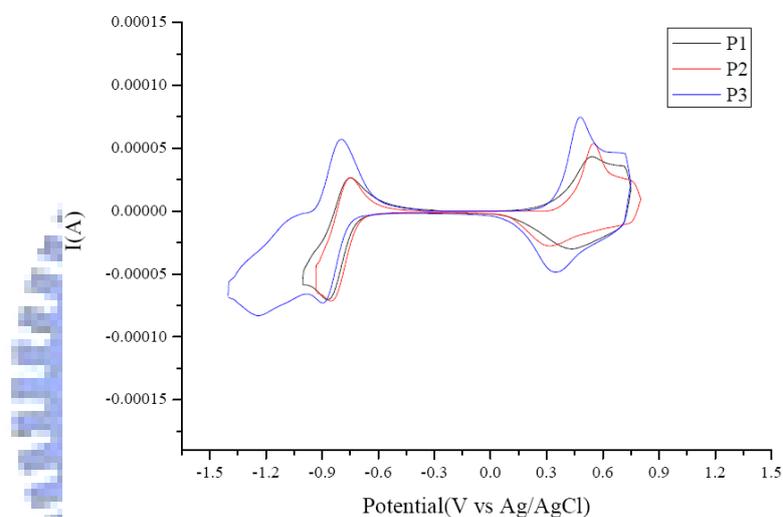


圖 3-4 P1、P2、P3 之 CV 疊圖

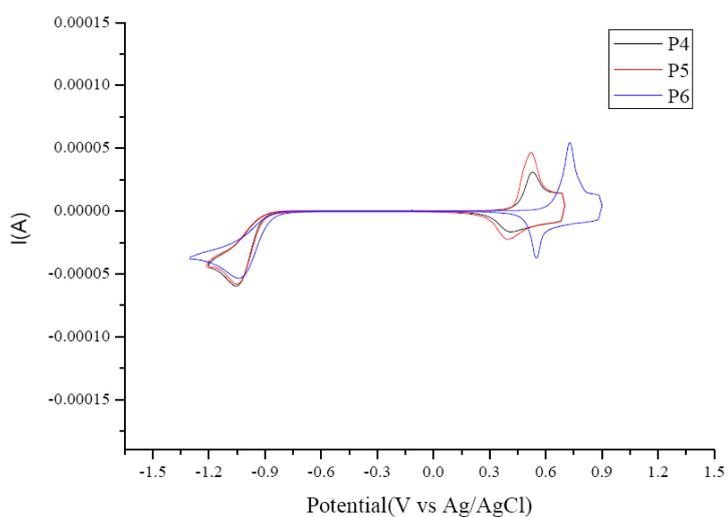


圖 3-5 P4、P5、P6 之 CV 疊圖

測 CV 時，先配置電解質溶液為 0.1M tetra-n-butylammonium

hexafluorophosphate 的無水乙睛溶液，再將各個高分子配置成 5mg/1ml 的氯苯溶液。本次實驗所用到的 CV 是屬於三電極式，工作電極是 Pt 薄膜，參考電極是 Ag/AgCl 參考電極，輔助電極是 Pt 線，而量測時先將高分子溶液滴加在 Pt 薄膜上，等自然風乾成薄膜後，再放入電解質溶液裡，並用 25mV/s 的掃描速率去進行電化學的量測。我們可以由循環伏安法來得知高分子的氧化還原電位、最高填滿分子軌域(HOMO)、最低未填滿分子軌域(LUMO)，並利用 HOMO 和 LUMO 的電位相減進而得知電化學能隙。圖 3-4、圖 3-5 是高分子 P1~P6 的循環伏安圖，由這些圖可以看到 P1~P3 在氧化和還原部份都各有氧化和還原峰出現，並且是呈現可逆的(Reversible)圖形，而 P4~P6 在氧化部分有可逆圖形，但在還原部份卻不可逆的(Irreversible)。表中的 HOMO 以及 LUMO 分別由氧化和還原電位的起始位置來推算，如式所示：

$$E^{\text{HOMO/LUMO}} = [-e(E_{\text{onset(vs. Ag/AgCl)}} - E_{\text{onset(Fc/Fc+ vs. Ag/AgCl)}})] - 4.8\text{eV}$$

算出來的 HOMO 和 LUMO 的電位可以和文獻中的相同條件下之 PCBM-C61 來做比較，如圖 3-6 所示：

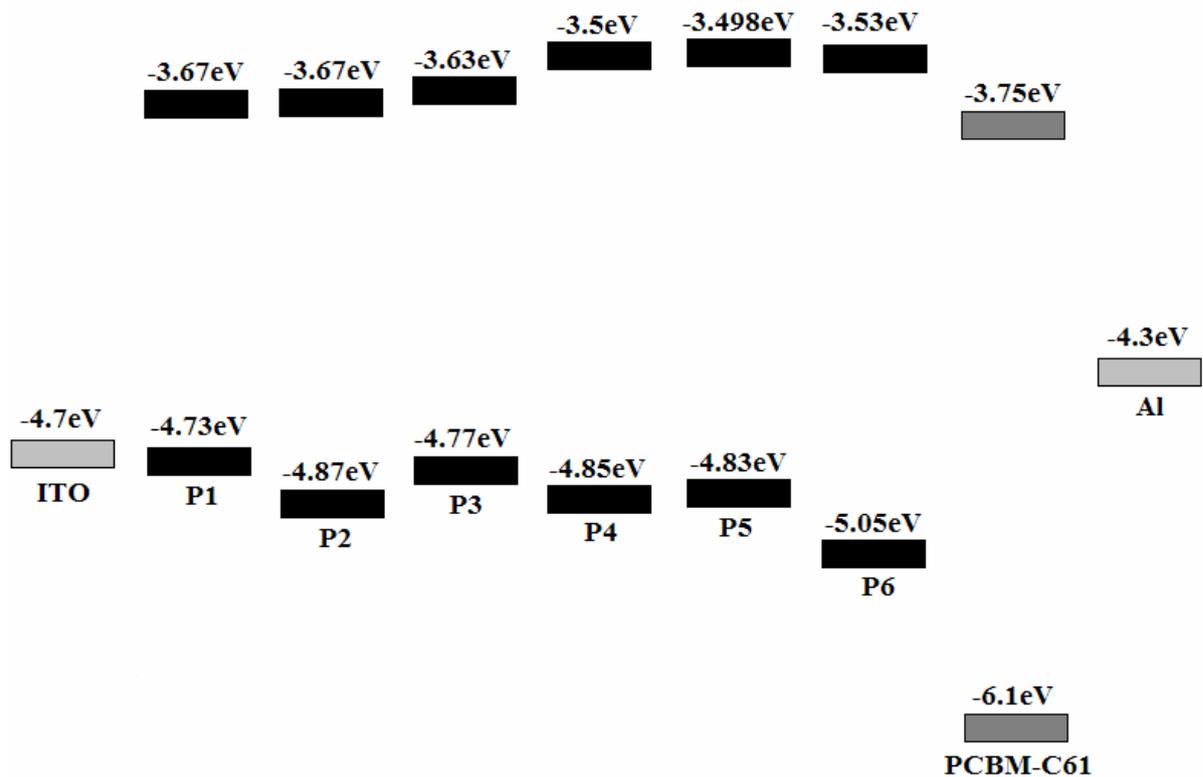


圖 3-6 各個高分子的 HOMO 和 LUMO 之能階示意圖

在圖 3-6 中，我們可以明顯的發現 P1~P3 因為強受體而有強拉電子能力的影響，使得 LUMO 電位有下降的趨勢。文獻中有提及，若要應用在和 PCBM 混摻而製成的太陽能電池元件時，其高分子的 LUMO 電位最好要比 PCBM 的 LUMO 電位高 0.2eV~0.3eV，確保高分子能有效地將電子傳遞到受體：PCBM 上，所以以本實驗來說，最好的 LUMO 位置應該要在 -3.55eV~-3.45eV，但從表上來看只有 P4~P6 比較接近，因此對於太陽能電池的效率，可能是 P4~P6 會比 P1~P3 來的好。就理論上的電子電洞分離能力來探討，若高分子的 HOMO 和 PCBM 的 LUMO 差距越大，其能力越好。

3-3、高分子之 X-ray 繞射圖(XRD)

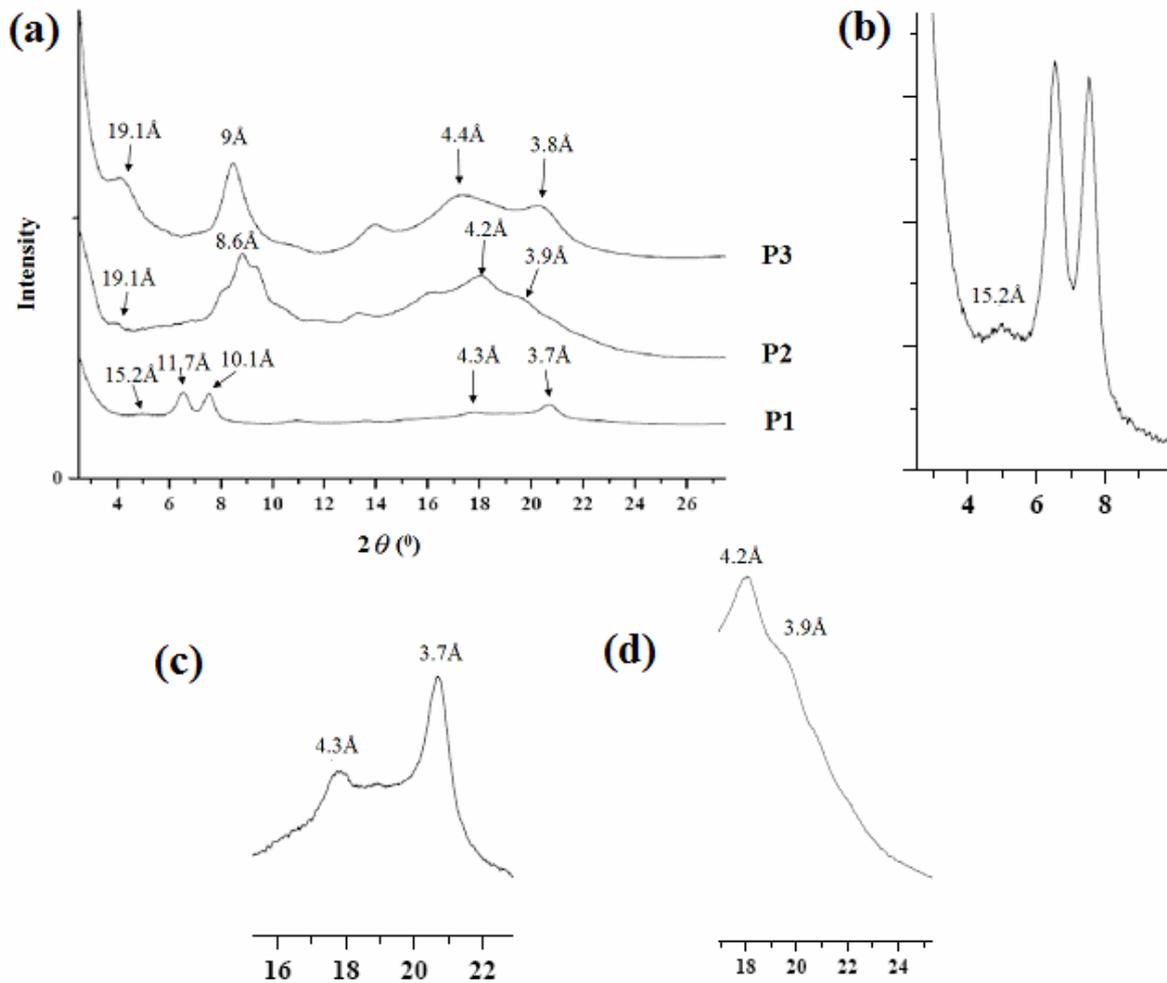


圖 3-7 (a)P1~P3 之 1-D XRD 圖；(b)P1 低角度區局部放大；(c)P1 高角度區局部放大；(d)P2 高角度區局部放大

我們可以利用 X-Ray 繞射儀來檢測高分子分子間或分子內的排列規則性。首先，可以看到圖 3-7(a)中的 P1~P3 的一維繞射圖的低角度區($2\theta < 6^\circ$)，P2 和 P3 於 4 度有小的訊號，換算成 d-spacing 後為 19.1Å，而 P1 則是在 5 度有微小的訊號，d-spacing 為 15.2 Å，這些訊號表示高分子中共軛的主鏈被側鏈的軟段隔開所得距離。而在高角度區($17^\circ < 2\theta < 21^\circ$)，很明顯的看到兩個訊號峰，其中一個訊號峰的 d-spacing 範圍為 4.2 Å~4.4 Å，可能是因為

高分子在排列時，有類似六角形的聚集體產生；另外一個訊號峰的 d-spacing 範圍為 $3.7 \text{ \AA} \sim 3.9 \text{ \AA}$ ，其應為共平面的 π -共軛高分子主鏈間的間距，就像石墨一樣，層和層之間有微弱吸引力而有層層排列的結構。

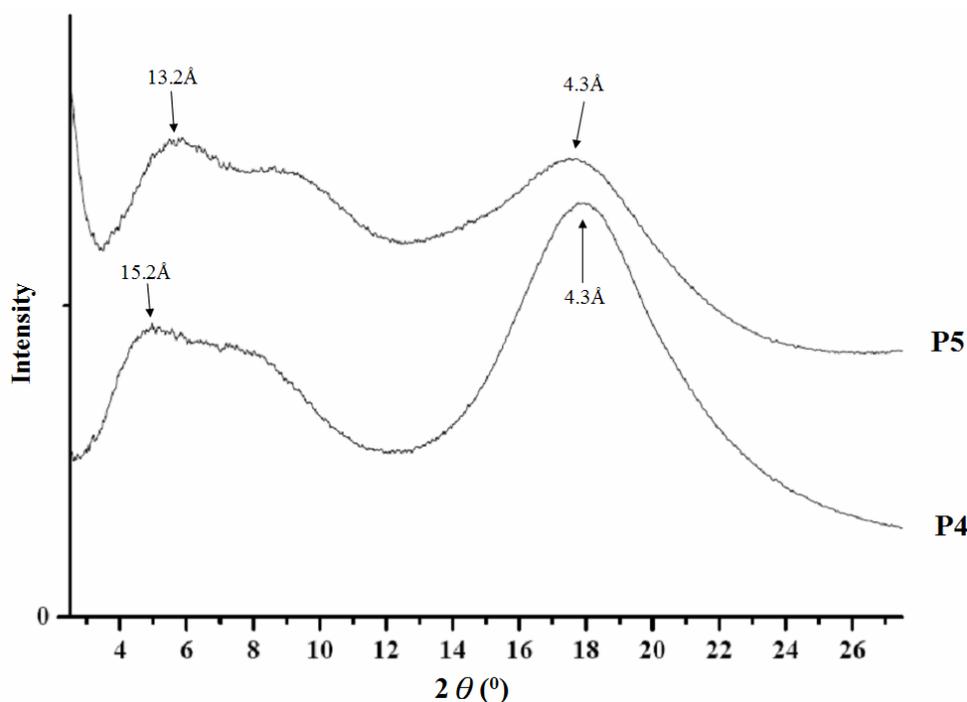


圖 3-8 P4 和 P5 的 1-D XRD 圖

圖 3-8 為 P4 和 P5 的一維繞射圖，和圖 3-7 相比，很明顯的訊號峰頓時少了很多，取而代之的是很寬的訊號峰，最主要的原因是 P4 和 P5 的受體之側鏈接了兩個長碳鏈的軟段，鍵和鍵之間屬於易活動的單鍵，很容易因轉動時破壞了分子之間的規則性，反觀 P2 和 P3，其側鏈雖然也接了軟段，但是屬於平面性質較高的苯環和噻吩，鍵和鍵之間屬於不易活動的雙鍵，因此即使有轉動，也不會像接了長碳鏈的軟段一樣，易破壞規則性。

在圖 3-8 中可以看到 P4 和 P5 於低角度區域的訊號峰，分別為 15.2 \AA 和 13.2 \AA ，此區域應如前述所說的因軟段的緣故，使得各個共軛主鏈在空

間中被分離，而其分離的間距即為訊號峰的數值。至於高角度區域，由於軟段破壞了排列的規則性，所以此區只有呈現一種數值，代表高分子共平面區域，層和層之間間距。

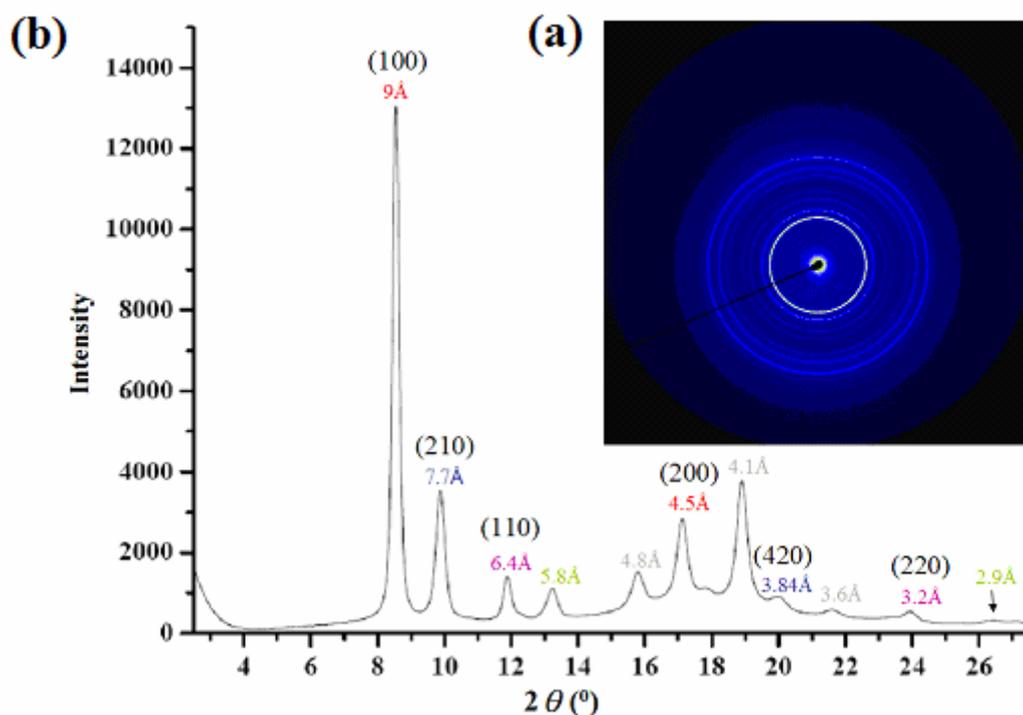


圖 3-9 (a)P6 之 2-D XRD 圖；(b)P6 之 1-D XRD 圖

高分子 P6 之一維及二維繞射圖如圖 3-9 所示。圖中我們可以知道 P6 是一個高排列規則的高分子，其一維的訊號峰強度很強、峰形很尖，和 P1~P5 的圖形相比，雜訊影響降低很多。圖 3-9(b)中中可以發現有三組明顯的訊號峰，由左到右分別是(100)、(210)、(110)，而(200)、(420)、(220)是前述相對的訊號峰值。

3-4、有機熱電性質

實驗中所用的試片是 2 x 3cm 的陶瓷薄片，而製備試片有三種方法：

第一種，先配置出 1wt% 的高分子溶液，再將 FeCl_3 秤約 0.5wt% 的量後，丟入配置好的高分子溶液攪拌 12 小時。時間到前將陶瓷板浸入在丙酮中，並用超音波震盪 30 分鐘後，拿出來用拭鏡紙擦乾，放在約 70°C 的加熱台上烘烤，攪拌時間到後，每次取約 0.5 毫升進行滴加成膜(Drop casting)。

第二種，先將 1wt% 的高分子溶液配置好後，每次取約 0.5 毫升滴在已經清洗過後的陶瓷基板上，微微加熱烘乾成薄膜(70°C)後，放進真空烘箱不加熱抽乾一天，取出試片快速浸入在 1M FeCl_3 的無水乙睛溶液，並立即拉出試片再放回真空烘箱抽乾一天。此種做法會導致膜損壞，雖然高分子本身不會溶於乙睛，但 1M FeCl_3 的無水乙睛溶液卻會破壞高分子膜，因此測完一組試片，往後都不採用此做法。

第三種，取較大量的 FeCl_3 分別丟入二氯苯以及氯苯裡(P1 溶於二氯苯、P2~P6 溶於氯苯)，攪拌約一小時後，用 $0.25\mu\text{m}$ 的濾桶過濾掉 FeCl_3 顆粒，取得飽和的 FeCl_3 溶液，再用此溶液配置 15mg/3ml 以及 12mg/3ml 的高分子溶液，並用不同的時間(6 小時以及 12 小時)攪拌後，每次取約 0.5 毫升進行滴加成膜(Drop casting)。

Polymer	Process	Conductivity (S/cm)	Seebeck Coef. ($\mu\text{V/K}$)	ZT (at 300K)
P1	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 12hr	0.1134	15.2	7.86×10^{-6}
P2	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 12hr	2.14×10^{-2}	6.5	2.72×10^{-7}
P3	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 12hr	8.53×10^{-2}	22.2	1.26×10^{-5}
P4	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 12hr	9.7×10^{-3}	21.2	1.31×10^{-6}
P5	Polymer 90mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol.})}$ Doping 6hr Doping I_2 24hr	1.3×10^{-3}	12.4	5.90×10^{-8}
P6	Polymer 1wt% $\text{FeCl}_{3(\text{s})}$ 0.5wt% Doping 12hr	2.02×10^{-2}	22.6	3.09×10^{-6}

表 3-4 各個高分子在不同製備試片條件中，挑選出導電率最高的數據

本實驗著重於有機熱電材料的 Seebeck 係數以及導電率量測部分，進而推算出 ZT 值。表 3-4 是將所有的數據中，找出各個高分子導電率最高之試片的數值；表 3-5 是各個高分子 Seebeck 係數最高之試片的數值；表 3-6 則是各個高分子 ZT 值最高之試片的數值。

Polymer	Process	Conductivity (S/cm)	Seebeck Coef. ($\mu\text{V/K}$)	ZT (at 300K)
P1	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 6hr	1.6×10^{-3}	311.6	4.59×10^{-5}
P2	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 6hr	3.4×10^{-3}	238.8	5.79×10^{-5}
P3	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 6hr	2.55×10^{-2}	26.9	5.54×10^{-6}
P4	Polymer 12mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 12hr	4.2×10^{-3}	22.4	6.35×10^{-7}
P5	Polymer 90mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 6hr Doping I_2 24hr	1.3×10^{-3}	12.4	5.90×10^{-8}
P6	Polymer 1wt% $\text{FeCl}_{3(\text{s})}$ 0.5wt% Doping 12hr	8.7×10^{-3}	27	1.91×10^{-6}

表 3-5 各個高分子在不同製備試片的條件中，選出 Seebeck 係數最高者

就一開始的研究動機而言，原本是想改變受體側鏈的官能基來影響導電率，進而影響 Seebeck 係數，使其呈現隨著導電率降低，Seebeck 係數提高，來找到平衡值讓 ZT 能有較佳的數值。但以到目前的實驗來看，高分子之間沒有因改變側鏈基降低導電率而使 Seebeck 係數提高來得到較佳的 ZT 數值之趨勢，反而是各個高分子當製備試片條件不一樣時，讓 ZT 值最佳化比較明顯。因此以下的討論主要會放在製備條件的改變來得到 ZT 值的最佳化。

Polymer	Process	Conductivity (S/cm)	Seebeck Coef. ($\mu\text{V/K}$)	ZT (at 300K)
P1	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 6hr	1.6×10^{-3}	311.6	4.59×10^{-5}
P2	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 6hr	3.4×10^{-3}	238.8	5.79×10^{-5}
P3	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 12hr	8.53×10^{-2}	22.2	1.26×10^{-5}
P4	Polymer 15mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 12hr	9.7×10^{-3}	21.2	1.31×10^{-6}
P5	Polymer 90mg/3mL Saturated $\text{FeCl}_{3(\text{sol})}$ Doping 6hr Doping I_2 24hr	1.3×10^{-3}	12.4	5.90×10^{-8}
P6	Polymer 1wt% $\text{FeCl}_{3(\text{s})}$ 0.5wt% Doping 12hr	2.02×10^{-3}	22.6	3.09×10^{-6}

表 3-6 各個高分子在不同製備試片條件中，挑選 ZT 值最高的數據

由表 3-4 的導電率可發現，P1 是所有高分子中導電率最好的，而從 P1 到 P5 可以大致看到導電率逐漸減少的趨勢，這說明了 P1 因為受體沒有接任何的側鏈官能基，所以使得共軛長度較長，導電率也明顯的較高。反觀 P2 到 P5，在平面型官能基的苯基及噻吩基中，以噻吩基的 P3 導電率是較好，苯基的 P2 較差，雖然受體接了官能基而影響了共軛長度，但大體上都比接己基的 P4 和 2-乙基己基的 P5 還要來得高，高軟段部分則是 2-乙基己基的 P5 導電率是所有高分子中最差的。

在表 3-4 和表 3-5 之間的比較中，可以明顯的看到當 Seebeck 係數越大時，導電率會變小，這是合乎理論的，另外若將摻雜的時間提高時，導電率也有顯著的提升，最高可以相差兩個等級(Order)，但 Seebeck 係數會降低；相反的若要將 Seebeck 係數提高的話，只需要縮短摻雜的時間就可以有明顯的效果。以 P1 為例，以 15 毫克的高分子和 3 毫升的飽和 FeCl₃ 之 1,2-二氯苯溶液的比例配置成混合液後，放入磁石攪拌，當攪拌的時間由 12 小時縮短為 6 小時時，Seebeck 係數就會由 15.2 突增為 311.6，而導電率由 0.1134 降到 0.0016。P1 到 P3 都有此現象，P4 和 P5 之所以條件會不一樣，前者是因 P4 以 15 毫克/3 毫升混合，反應六小時後，卻無法以以往的滴加成膜方法製成試片，而 P5 則是當配置溶液的濃度太小時，滴在陶瓷試片上的膜會有內縮的現象，推測可能是因寡聚物的緣故，使其成薄膜性不好，因此此實驗將 P5 的濃度提高到 90 毫克/3 毫升後，就可以一次完成我們所要的試片。P6 因其為不同系統的高分子，所以適合摻雜的方式也不一樣，P1~P5 皆為施體受體型共軛高分子，而 P6 則是將施體聚合成均質共軛高分子。

在討論表 3-6 的數據時，再次提出 ZT 的公式佐加探討：

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa$$

由公式可以了解 ZT 值的大小幾乎取決於 Seebeck 係數(S)和導電率(σ)，因為當溫度固定時，各個高分子的導熱率並不會相差太遠，所以以室溫來說，溫度 T 就等於 300K，而高分子導熱率(κ)則是 0.1 W/(m•K)。如文獻回顧中所說的，當 Seebeck 係數增加時，導電率就會下降，這現象在表和表中也出

現，所以只能在兩數值之間取得平衡，但以提高 Seebeck 係數為主，因其在公式中數值是平方狀態，而導電率為輔，以 P1 為例，當因摻雜時間減半，而使得導電率降低 70 倍，但卻使 Seebeck 係數提高到 20 倍，平方後為 400 倍，彌補了導電率的降低，而使 ZT 值提高約六倍之多。

3-5、太陽能電池之性質

窄能隙共軛高分子 P1~P6 的混摻異質接面型太陽能電池 (Bulk heterojunction solar cells) 的性質如下介紹：

Polymer : PCBM=1:1 1,2-dichlorobenzene for 2wt% spin coating = 600rpm					
Polymer	Voc	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)	P.S.
P2	0.21	0.29	35	2.1*10 ⁻²	Spin coating
P3	0.19	0.61	36	4.13*10 ⁻²	Spin coating
P4	0.17	0.28	27	1.25*10 ⁻²	Spin coating
Standard	0.59	9.1	63	3.4	Spin coating

表 3-7 高分子和 PCBM 經過 1:1 混摻後所測得的太陽能電池數據

此次太陽能性質的量測元件所選用的溶劑是高沸點的 1,2-二氯苯，而高分子是以 Polymer : PCBM = 1 : 1 去混合，再用固定轉速 600rpm 塗佈在 PEDOT : PSS 層上，並鍍上電極 Al，所選用的基材是 ITO 玻璃，表裡的 Standard 為 P3HT。

表 3-7 中，P1 因為受體沒有接側鏈基的緣故，使其溶解度很差，會形成不平整的薄膜(如圖 3-10)，雖然做成了元件，但因膜的非常粗操會產生漏

電流的緣故而沒有光伏性質，另外 P5 可能因為是寡聚物，在濃度較稀的條件下無法正常形成薄膜，因此也無法量測。

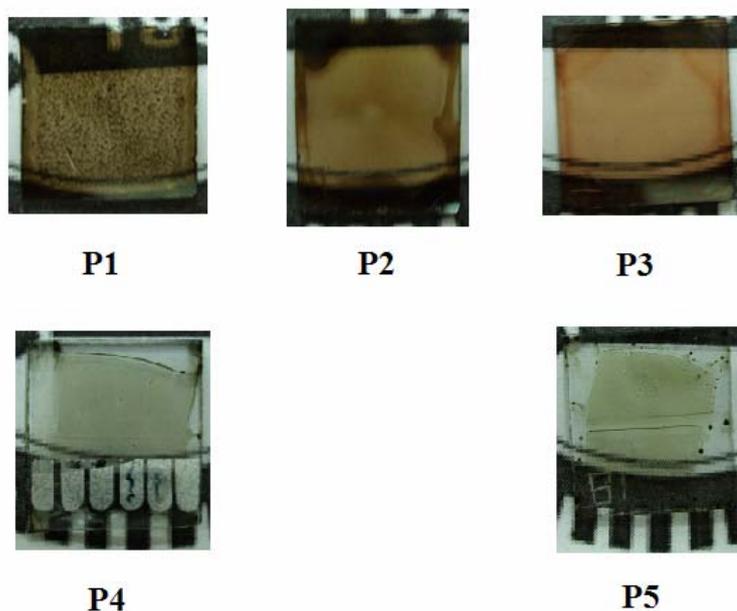


圖 3-10 高分子和 PCBM 經過 1:1 混摻後做成的薄膜

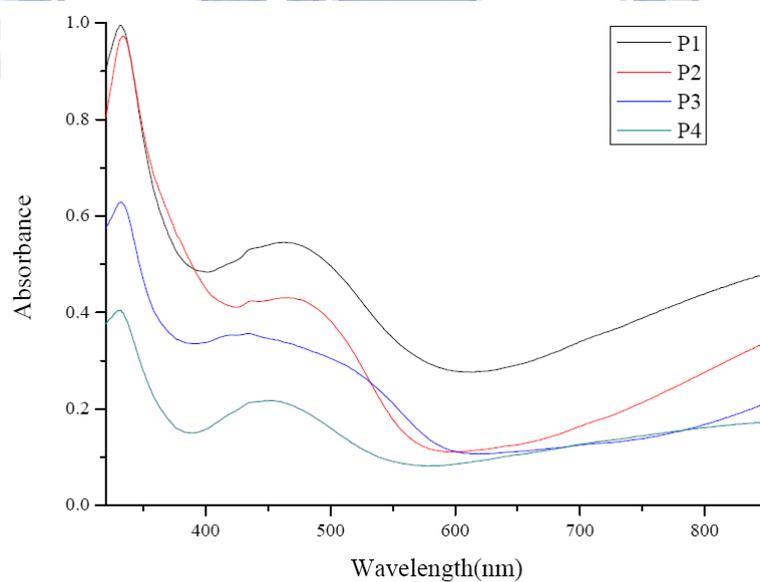


圖 3-11 高分子和 PCBM 經過 1:1 混摻後做成薄膜所測得的吸收光譜圖

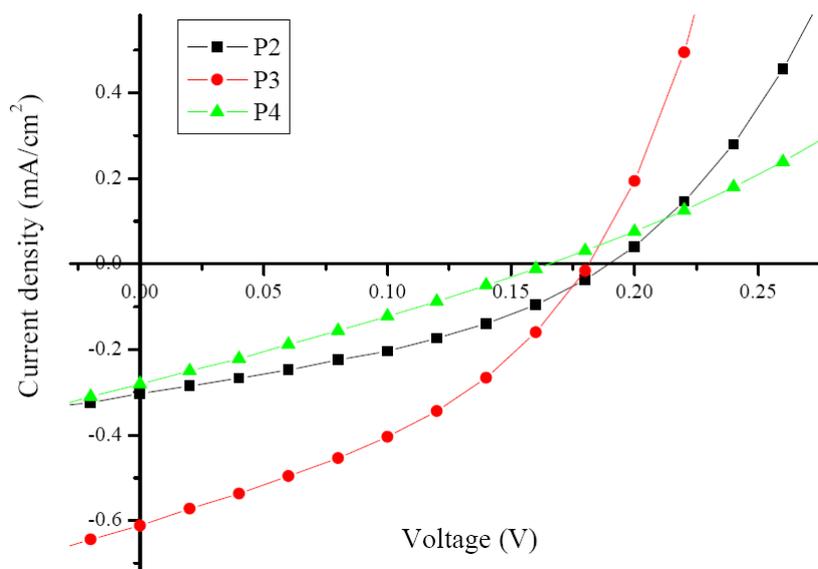


圖 3-12 P2、P3、P4 的 I-V 曲線(高分子:PCBM=1:1)

大體上來看，P4 無論是 Open-circuit potential(V_{oc})、Short-circuit current(J_{sc})、Fill factor(FF)、Power conversion efficiency(PCE)都是三個高分子中數值最低的，主要原因是 P4 的分子量和兩個其他高分子相比明顯較小 (M_n : 10170)，不只影響到 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 之外，也會影響薄膜的機械性質以及表面電阻。P2 和 P3 三個數據相比，因 P3 的 J_{sc} 明顯比 P2 高兩倍，進而使 PCE 的性質也多了兩倍， J_{sc} 較高其中之一的因素可能是 P3 的能隙比 P2 小，而理論上能隙越小其 J_{sc} 會增加。而整體來看，所有高分子的 PCE 都偏低，原因之一可能是因為高分子的 HOMO 和電極 Al 的電位太接近了，使得電洞無法有效傳遞出去，而產生漏電流的現象。

Polymer:PCBM=1:4 1,2-dichlorobenzene for 2wt% spin coating = 600rpm					
Polymer	Voc	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)	P.S.
P2	0.15	0.31	29	1.34*10 ⁻²	Spin coating
P3	0.17	0.65	36	4.00*10 ⁻²	Spin coating
P4	5*10 ⁻²	1.6*10 ⁻³	27	2.18*10 ⁻⁵	Drop casting
P5	0.17	1.5*10 ⁻²	26	6.55*10 ⁻⁴	Drop casting
P6	0.19	0.151	27	7.83*10 ⁻³	Drop casting
Standard	0.59	8.64	68	3.45	Spin coating

表 3-8 高分子和 PCBM 經過 1:4 混摻後所測得的太陽能電池數據

第二組數據則是將 PCBM 的濃度增加，並將先前形成薄膜效果較差的 P4 和 P5 改為滴加成膜的方式製作元件，而 P6 也是因濃度較稀，溶液的粘度很低，所以在旋轉塗佈時，會比較少高分子殘留在基板上而形成完好的薄膜，因次此處也是改用滴加成膜的方式製作。

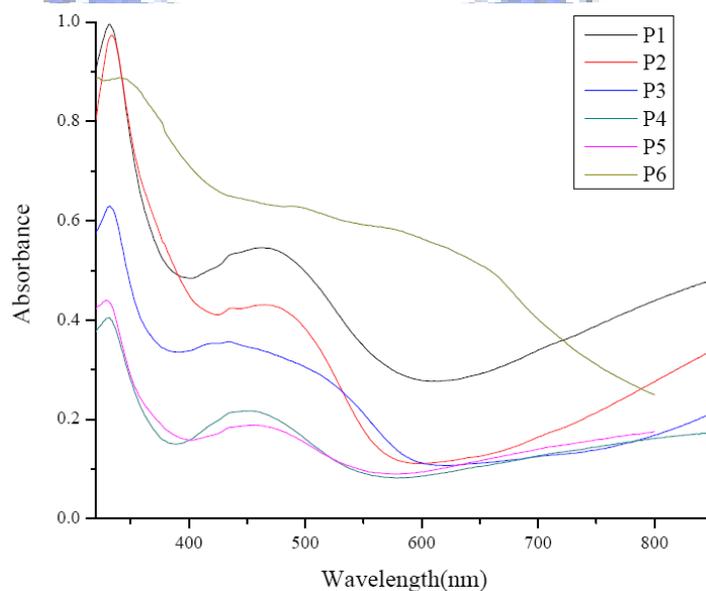


圖 3-13 各個高分子和 PCBM 經過 1:4 混摻後製成薄膜的吸收光譜圖

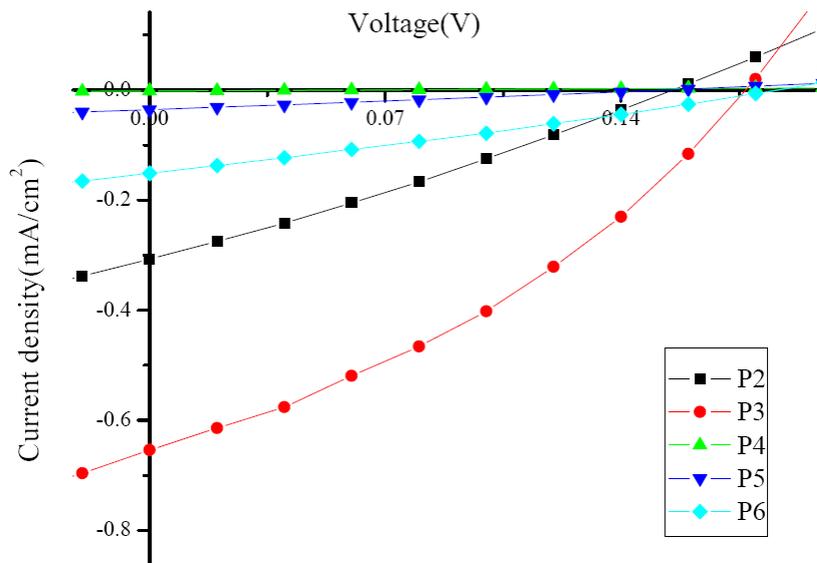


圖 3-14 P2~P6 的 I-V 曲線(高分子:PCBM=1:4)

當 PCBM 的比例增加時，對於 P2 和 P3 而言，整體數值有稍微降低，導致 PCE 也跟著降低。效率下降最多的是 P4，很有可能是因為製備的方法所導致，因此可以將 P4 的濃度再提高，使其溶液粘稠性增加，並用不同的轉速塗佈製備元件來控制膜厚，其效率可能會有所提升，而 P5 和 P6 也是類似的情況。

第四章 結論

本論文成功的利用 Stille coupling 進行高分子的聚合反應而得到窄能隙聚吩駢[3,4-*b*] 吡嗪的衍生物：P1~P6。針對 P4 和 P5 高分子的分子量部分，由於其受體單體在長時間加熱會不穩定，因此往後可能需要採用微波聚合的方法製備高分子，以短時間內高能量在真空下聚合而得分子量較高的高分子，以改善 P4 和 P5 膜的機械性質。

就高分子能階方面，由於為了使高分子膜的導電性提高，而讓受體側鏈區域不接軟段或者接了不長的軟段，避免其影響導電性太多，但因能隙太低，使得太陽能電池的 Voc 值也偏低，因此往後可以藉由在同一系列的高分子裡，於受體單體側鏈部分接上具有較強推電子基的官能基，來調整受體的拉電子基的強度，使其有機會在同一系統下的 PCE 有顯著的提升。

就有機熱電材料的方面來看，本實驗可以利用混摻的時間長度不同來調控導電率和 Seebeck 係數，能最佳化 ZT 值，如 P1 因混摻時間不同，而 ZT 數值也相差很大，因此未來可以朝不同濃度和混摻時間下，來調控最佳的 ZT 數值。

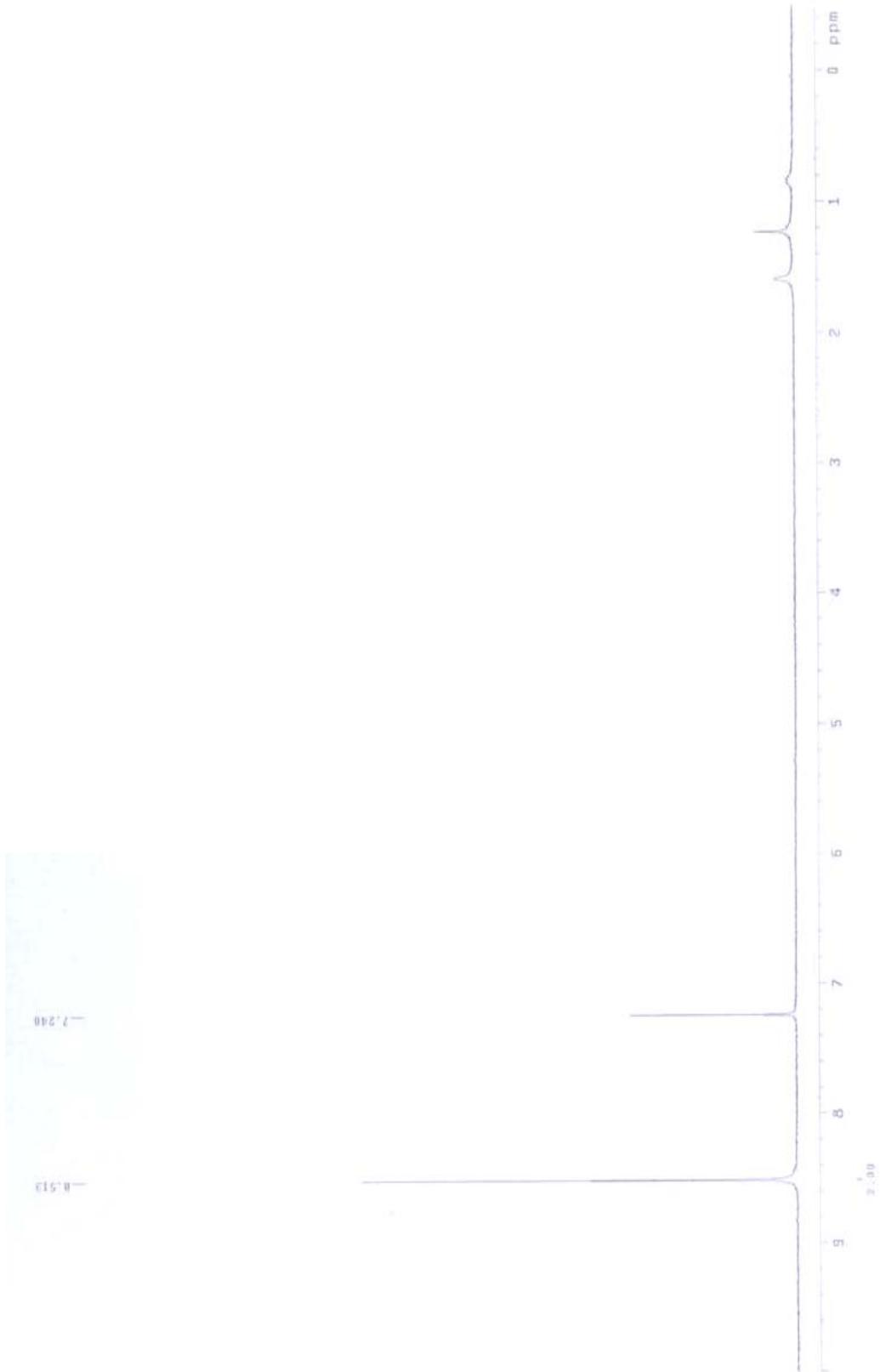
就有機太陽能電池方面而言，整個最高的 PCE 效率最高的是 P3，主要原因除了能隙夠低而使 Jsc 值較高之外，其經過選旋轉塗佈後的膜均勻性和其他高分子相比較好，也較平整，這也是為何 P4 和 P5 的 PCE 效率會較低的主因。

參考文獻

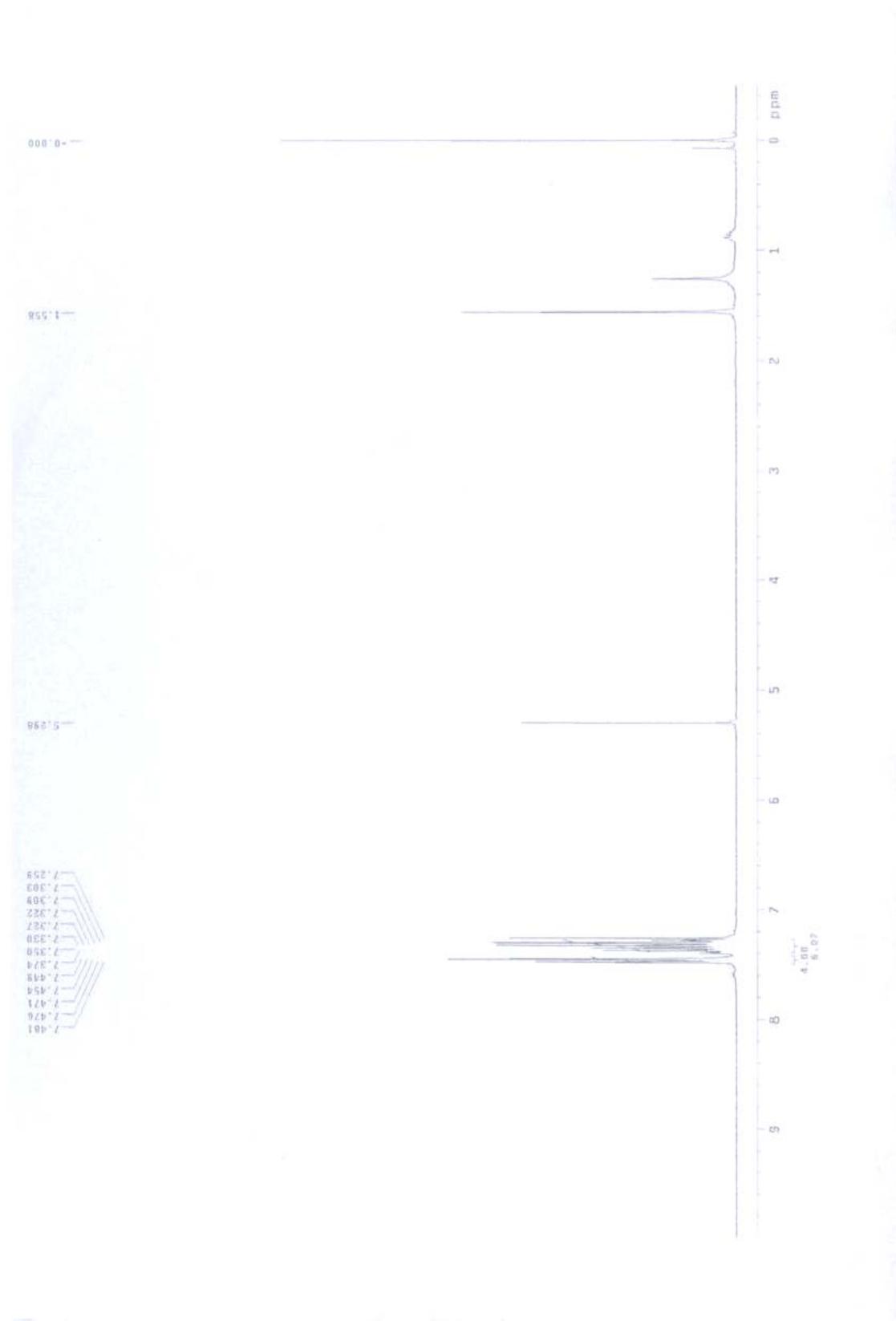
1. Gao, X.; Uehara, K.; Klug, D. D.; Tse, J. S. *Computational Materials Science* **2006**, *36*, 49–53
2. Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-206
3. Ajayaghosh, A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 181–191
4. 路智強, 新電子科技雜誌, 2007 年 1 月號 250 期
5. Shirakawa, H.; Louis, E. ; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580
6. Nolas, G. S.; Sharp, J.; Goldsmid, H. J. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Material Developments*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001
7. Yehuda, O. B.; Shuker, R.; Gelbstein, Y.; Dashevsky, Z.; Dariel, M. P. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 113707-1~113707-6
8. Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E. *Science* **2002**, *297*, 2229-2232
9. Wu, C. G.; DeGroot, D. C.; Marcy, H. O.; Schindler, J. L.; Kannewurf C. R.; Liu, Y. J.; Hirpo, W.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1992-2004
10. Mateeva, N.; Niculescu, H.; Schlenoff, J.; Testard, L. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 3111-3117
11. Park, Y. W. ; Choi, E. S. ; Suh, D. S. *Synth. Met.* **1998**, *96*, 81-86
12. Choi, E. S. ; Suh, D. S. ; Kim, G. T.; Kim, D. C.; Park, Y. W. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 375-376
13. Kemp, N. T. ; Kaiser, A. B. ; Liu, C. J. B. ; Chapman, O.; Mercier, Carr, A. M.; Trodahl, H. J.; Buckley, R. G.; Partridge, A. C.; Lee, J. Y. C.; Kim, Y.; Bartl, A.; Dunsch, L.; Smith, W. T.; Shapiro, J. S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* **1999**, *37*, 953-960
14. Shakouri, A.; Suquan, L. *18th International Conference on Thermoelectrics* **1999**, 402-406
15. Yan, H.; Ohta, T., Toshima, N. *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *286*, 139-142
16. Harpaz, M. ; Narkis, M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* **2001**, *39*, 1415-1428
17. Yan, H.; Ishida, T.; Toshima, N. *Chemistry Letters* **2001**, 816-817
18. Yan, H.; Toshima, N. *Chemistry Letters* **1999**, 1217-1218
19. Yakuphanoglu, F.; Şenkal, B. F.; Sarac, A. *Journal of Electronic Materials* **2008**, *37*, 930~934
20. Yakuphanoglu, F.; Şenka, B. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1840-1846
21. Kaiser, A. B. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 2806~2813

22. Hiroshige, Y.; Ookawa, M.; Toshima, N. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 1341–1347
23. Lévesque, I.; Gao, X.; Ratcliffe, C. I.; Klug, D. D.; Tse, J. S.; Blouin, N. ; Morin, J. F.; Leclerc, M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *871*, I9.41.1~I9.41.6
24. Lévesque, I.; Gao, X.; Klug, D. D.; Tse, J. S.; Ratcliffe, C. I.; Leclerc, M. *Reactive & Functional Polymers* **2005**, *65*, 23–36
25. Toshima, N. *Macromol. Symp.* **2002**, *186*, 81–86
24. Brocks, G.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2522-2532
25. Lévesque, I. ; Bertrand P. O. ; Blouin, N. ; et al. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2128
26. Gao, X.; Uehara, K.; Klug, D. D.; Patchkovskii, S.; Tse, J. S.; Tritt, T. M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 125202-1~125202-7
27. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funt. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622
28. Marisol, R. R.; Kim, K.; Carrolla, D. L. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 083506
29. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty T.; Emery, K.; Yang Y. *Nature Materials* **2005**, *4*, 864-868
30. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q., Dante, M.; Heeger, A. J. *Science*, **2007**, *317*, 222-225
31. Ogawa, K.; Rasmussen, S. C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2921-2928
32. Zotti', G.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Fontana, G.; Pagani, G. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1938-1942
33. Winder C.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077-1086
34. Perzon, E.; Zhang, F.; Andersson, M.; Mammo, W.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3308–3311
35. Wienk, M. M.; Struijk, M. P.; Janssen, R. A.J. *Chemical Physics Letters* **2006**, *422*, 488–491

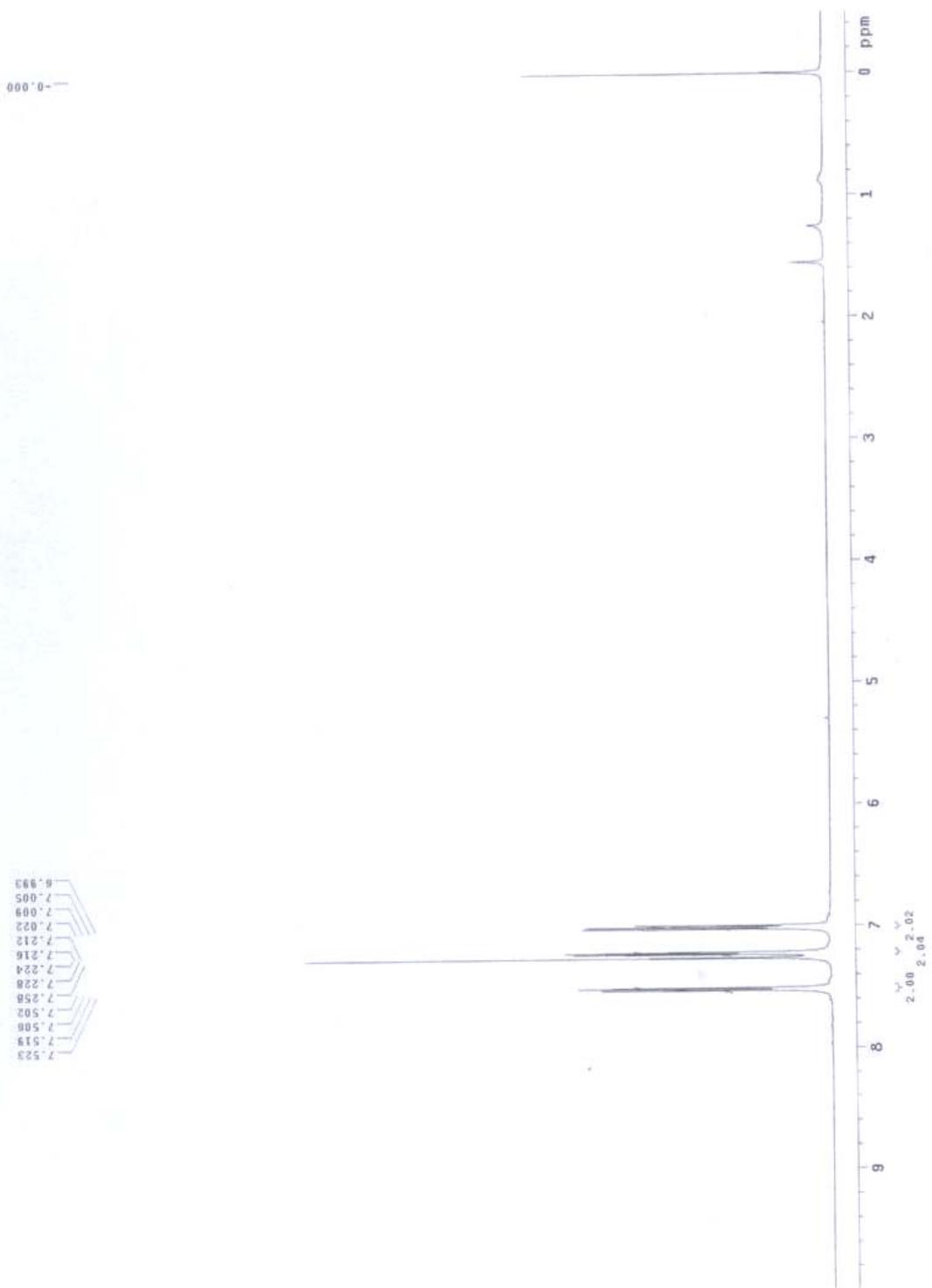
附錄



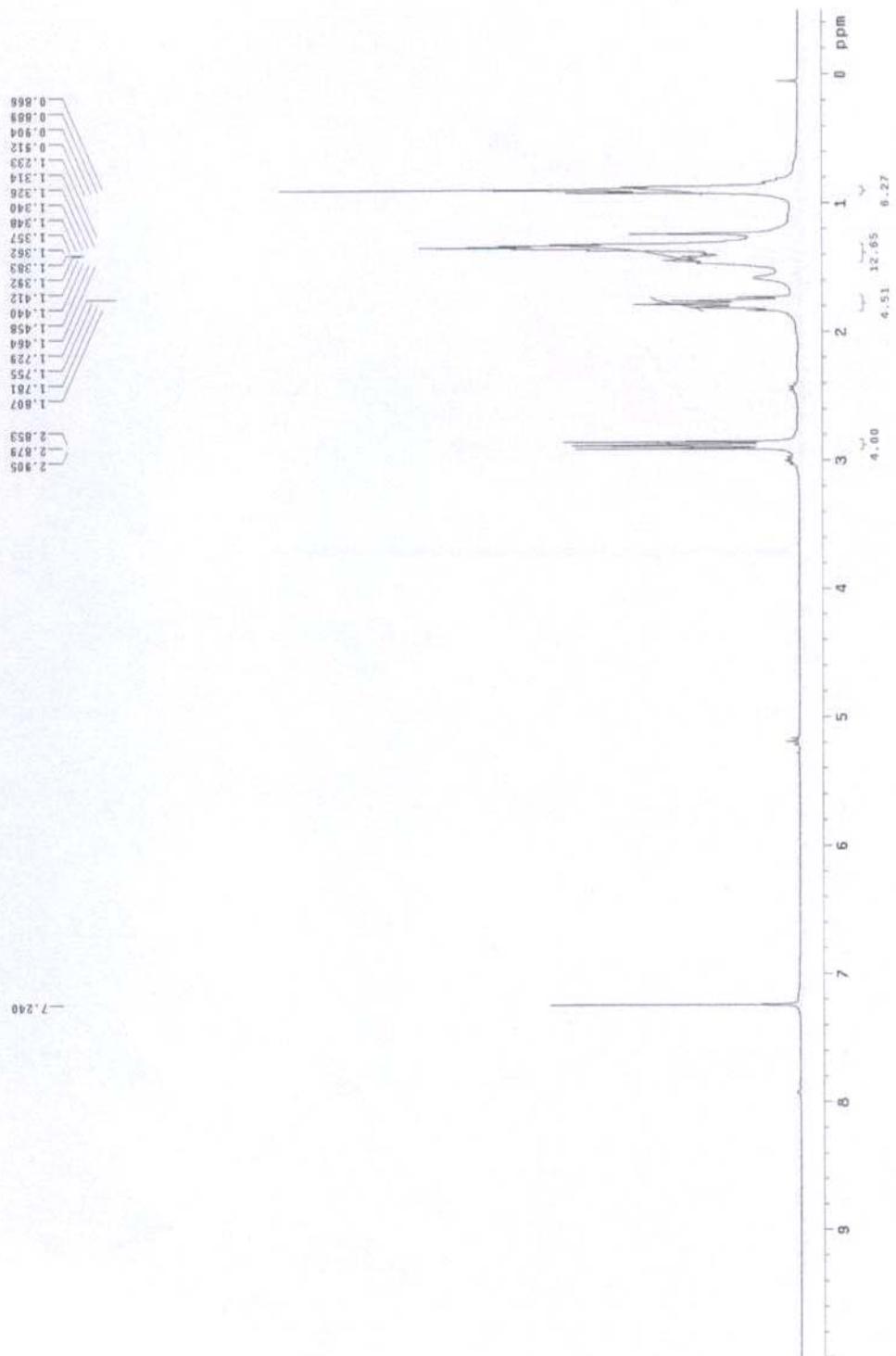
附圖 1 化合物 9 之氫譜



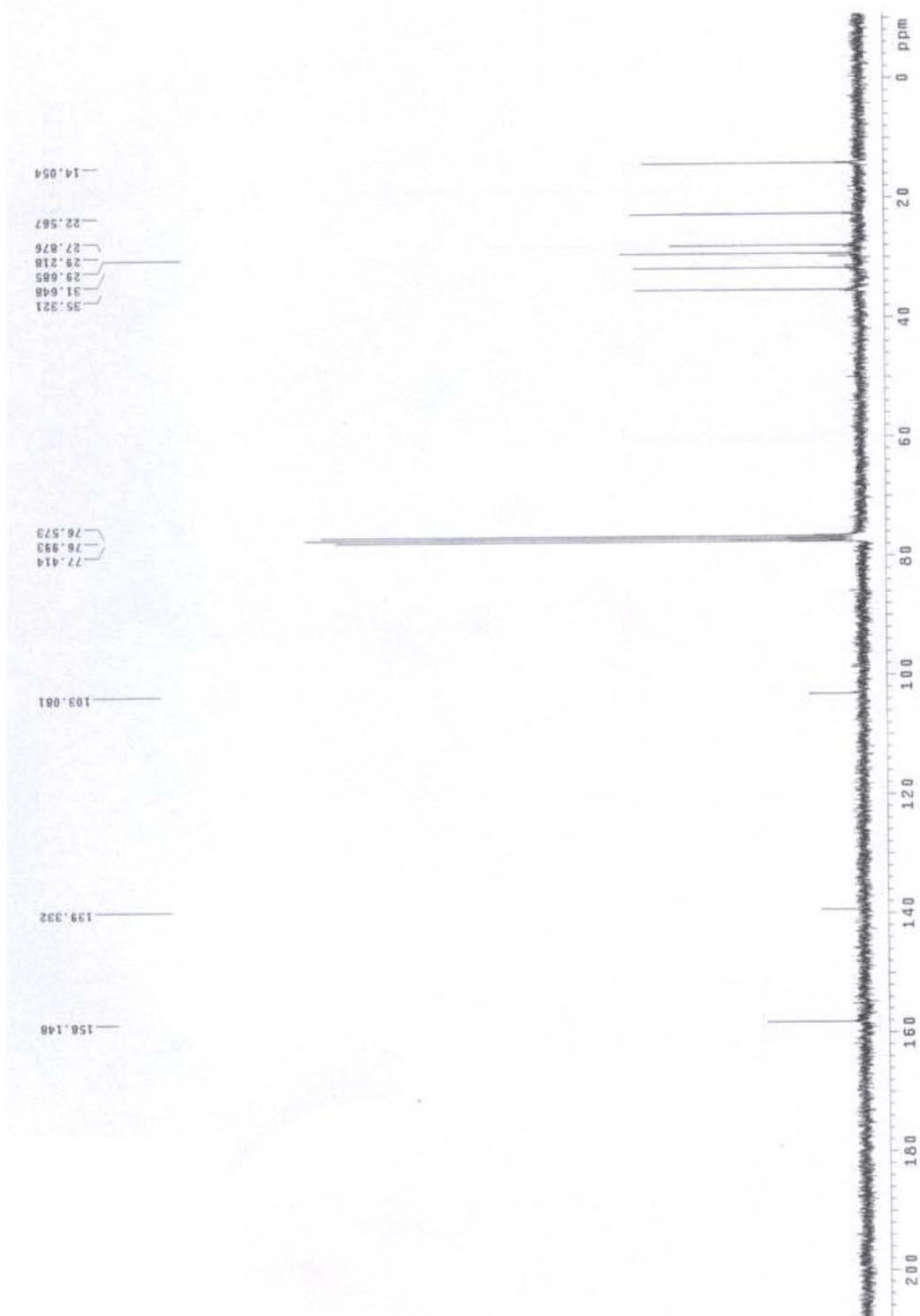
附圖 2 化合物 10 之氫譜



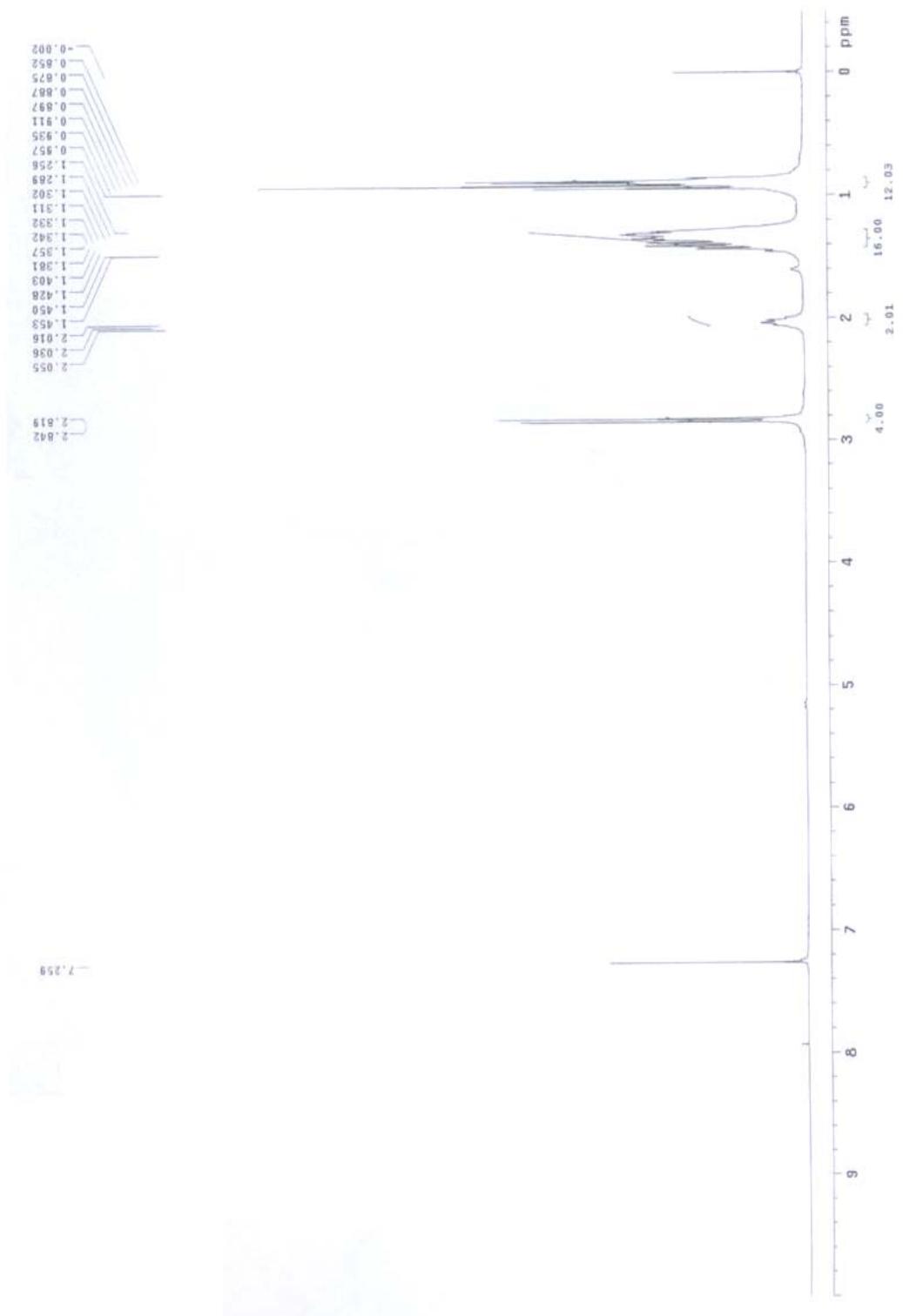
附圖 3 化合物 11 之氫譜



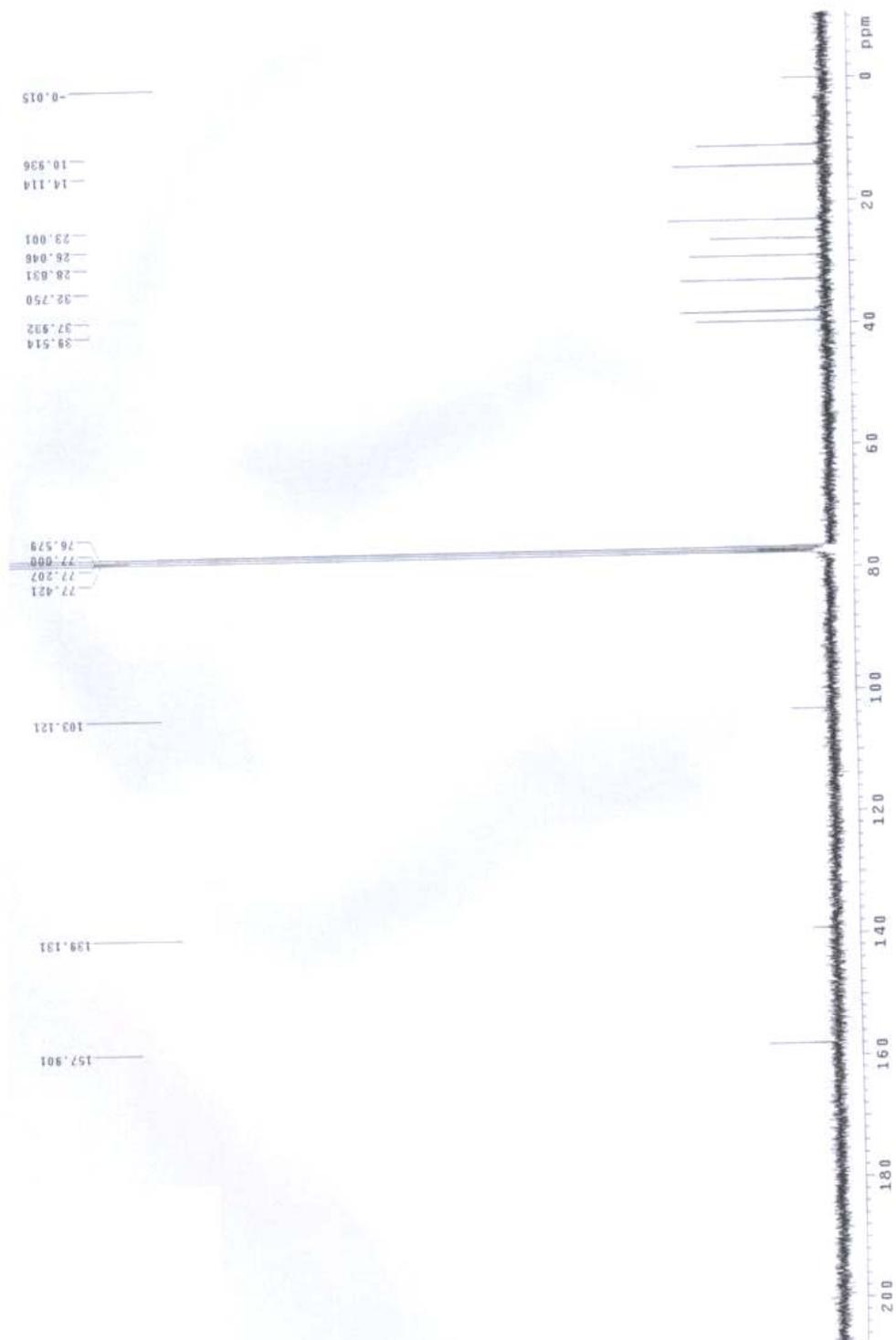
附圖 4 化合物 12 之氫譜



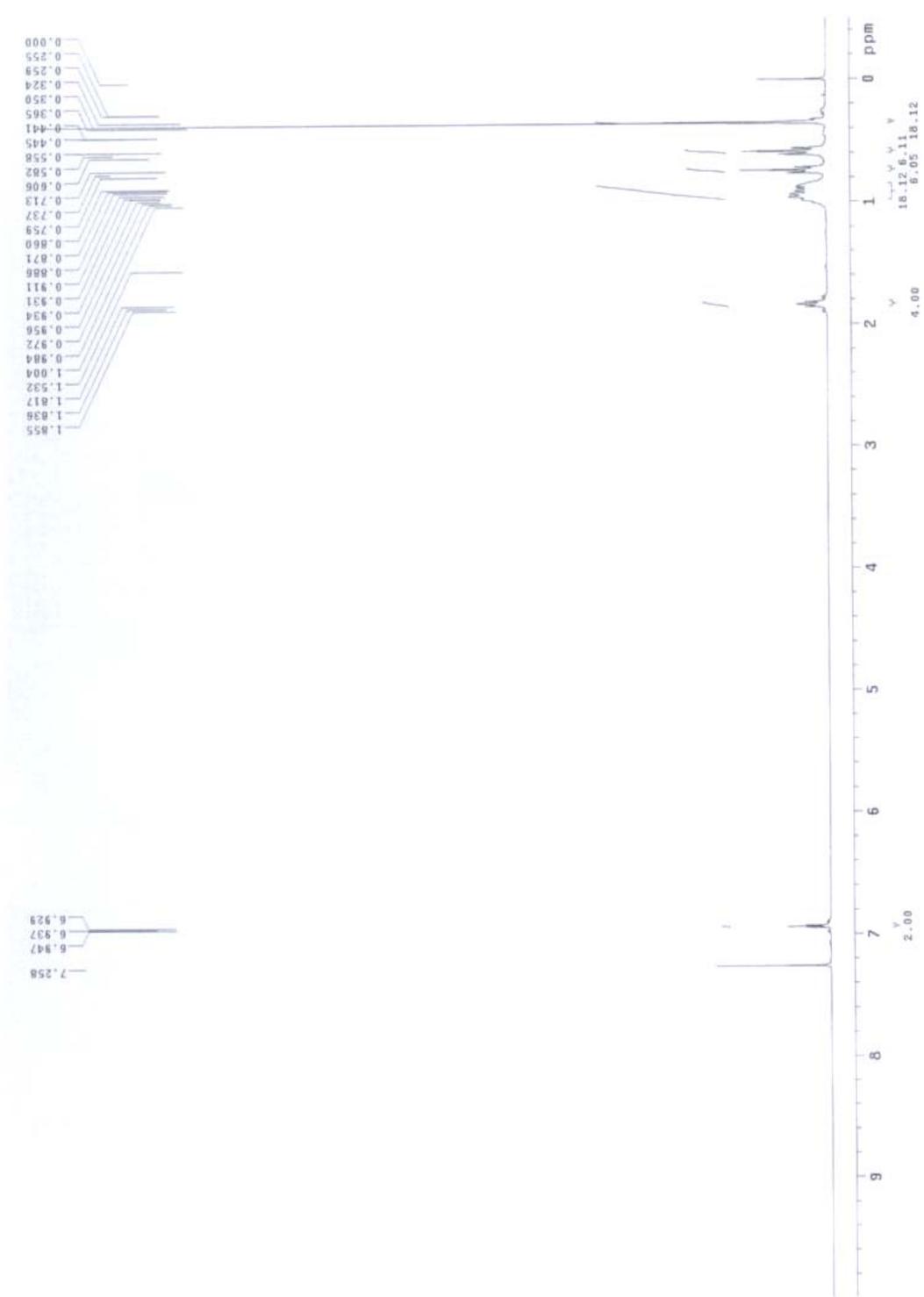
附圖 5 化合物 12 之碳譜



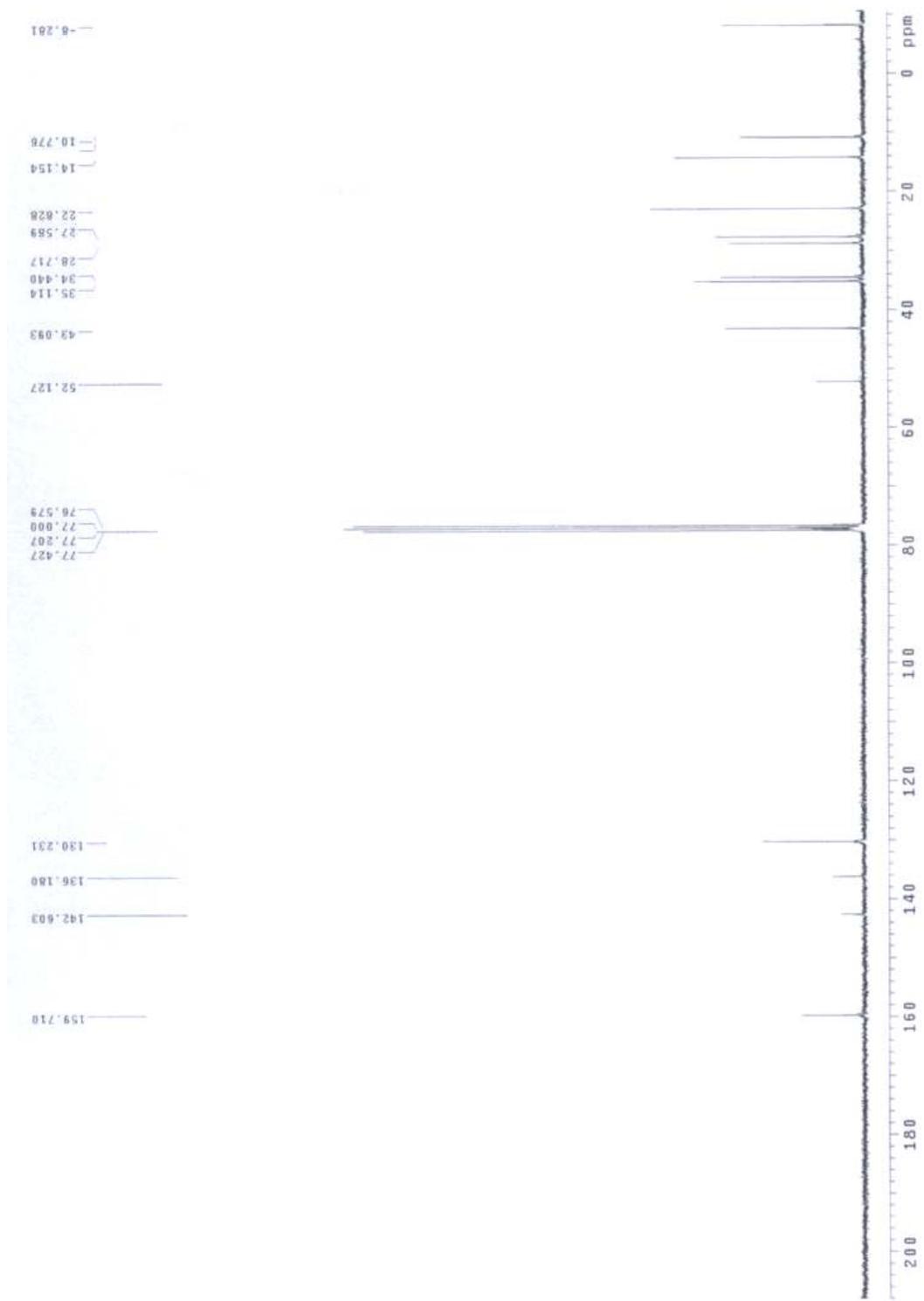
附圖 6 化合物 13 之氫譜



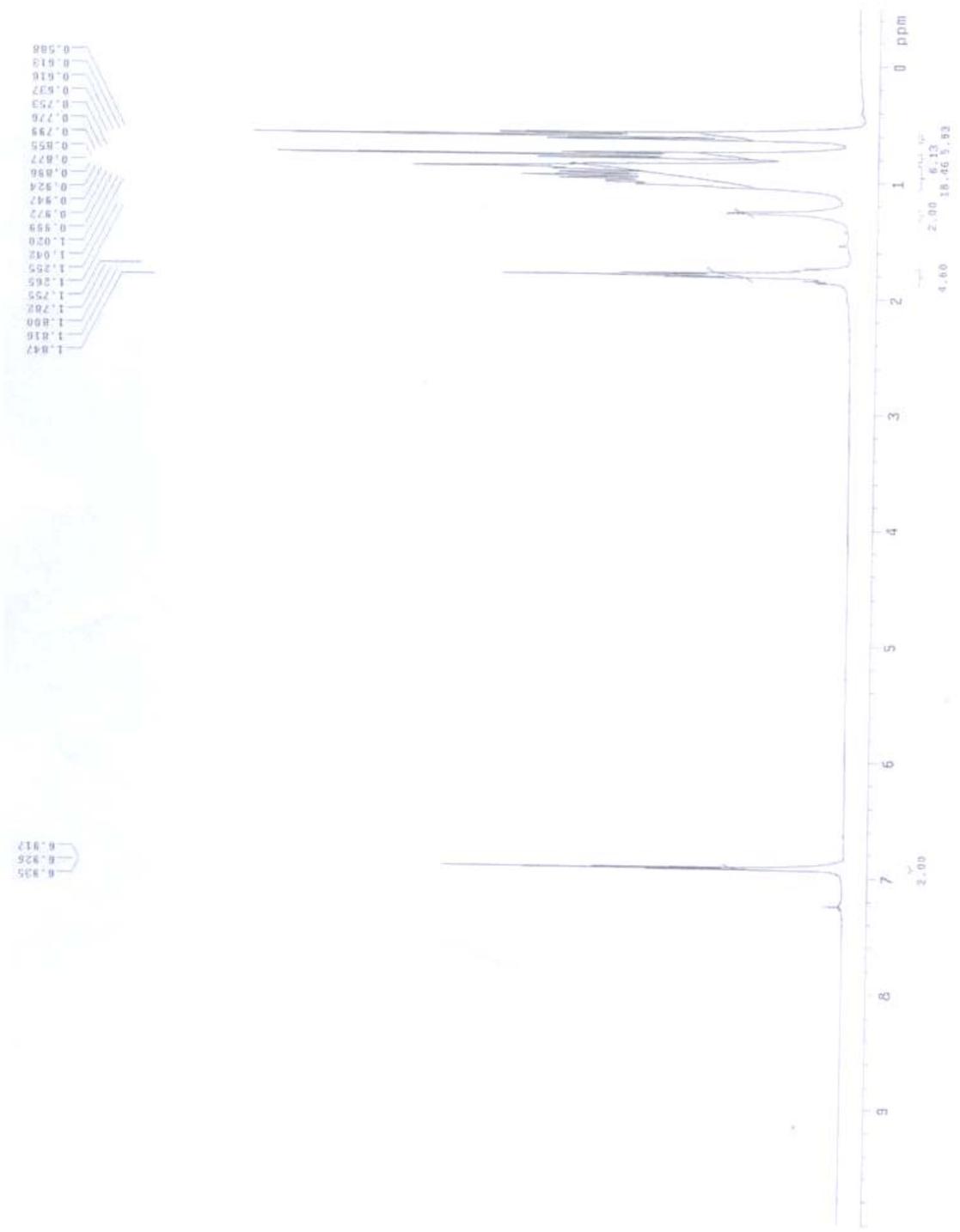
附圖 7 化合物 13 之碳譜



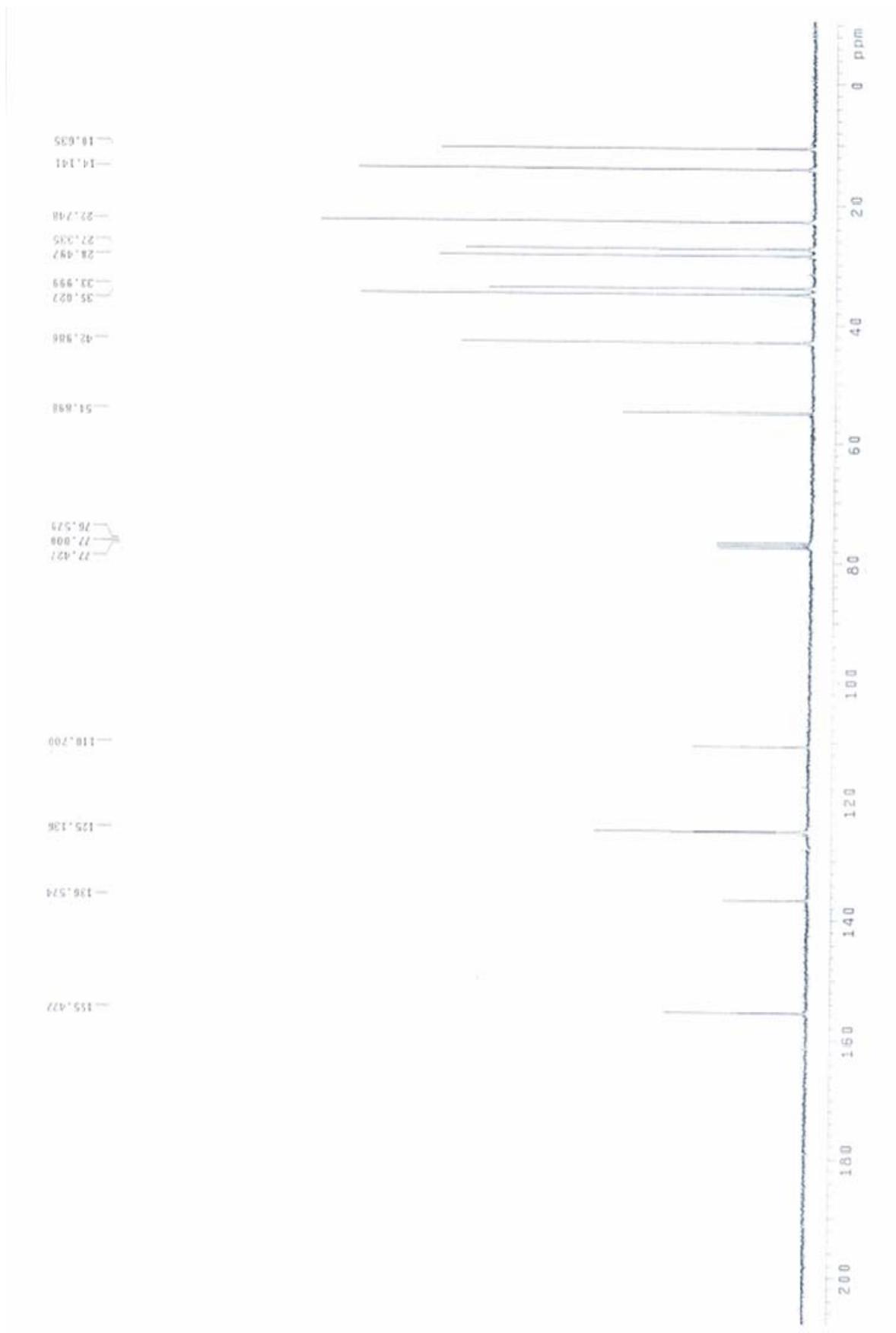
附圖 8 化合物 19 之氫譜



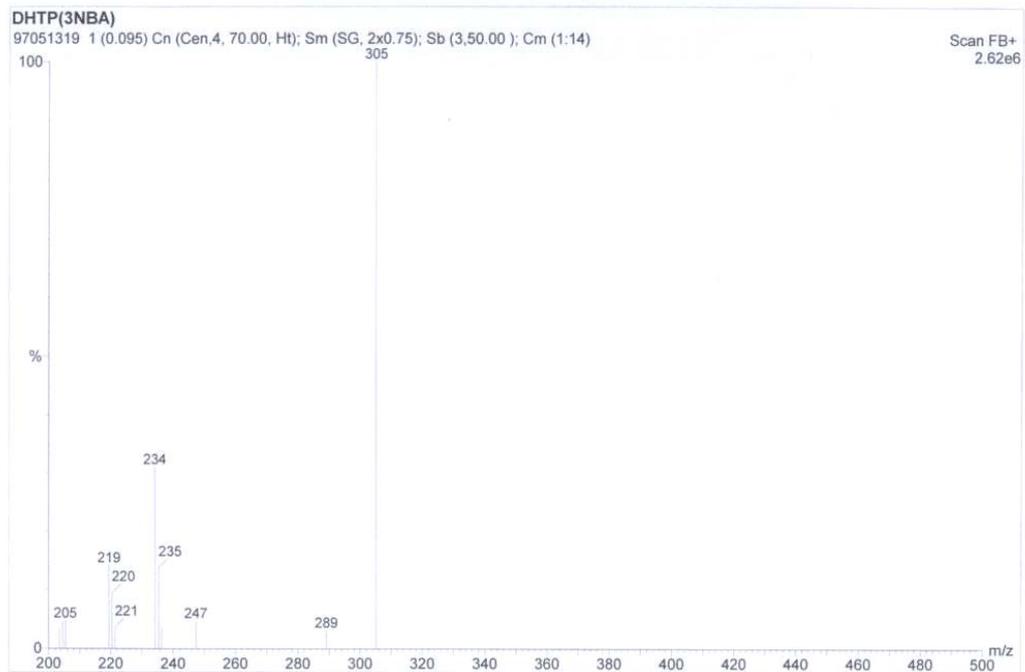
附圖 9 化合物 19 之碳譜



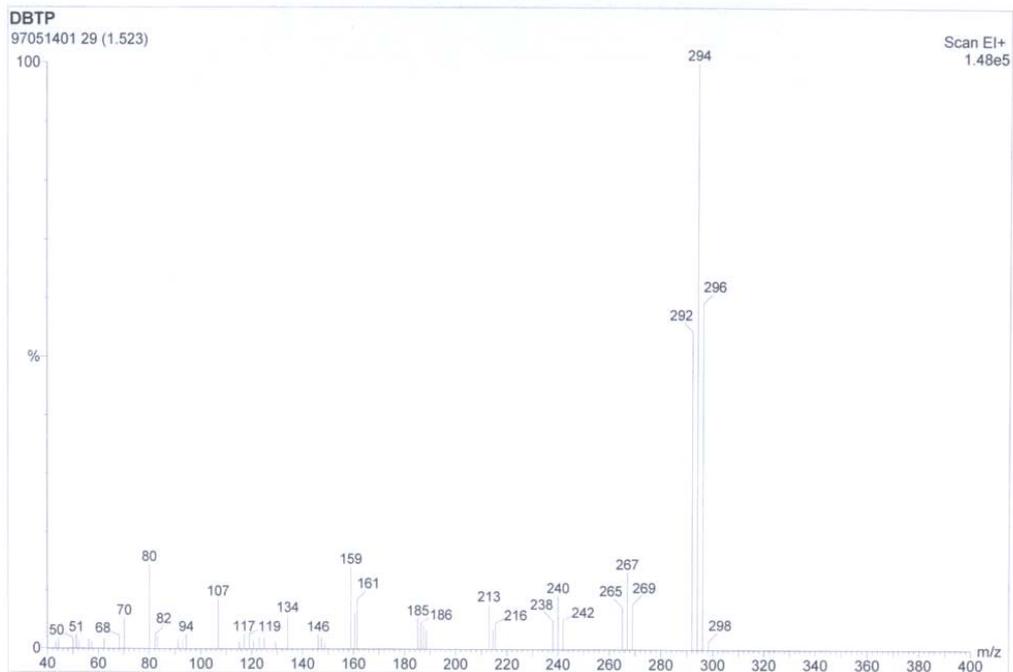
附圖 10 化合物 20 之氫譜



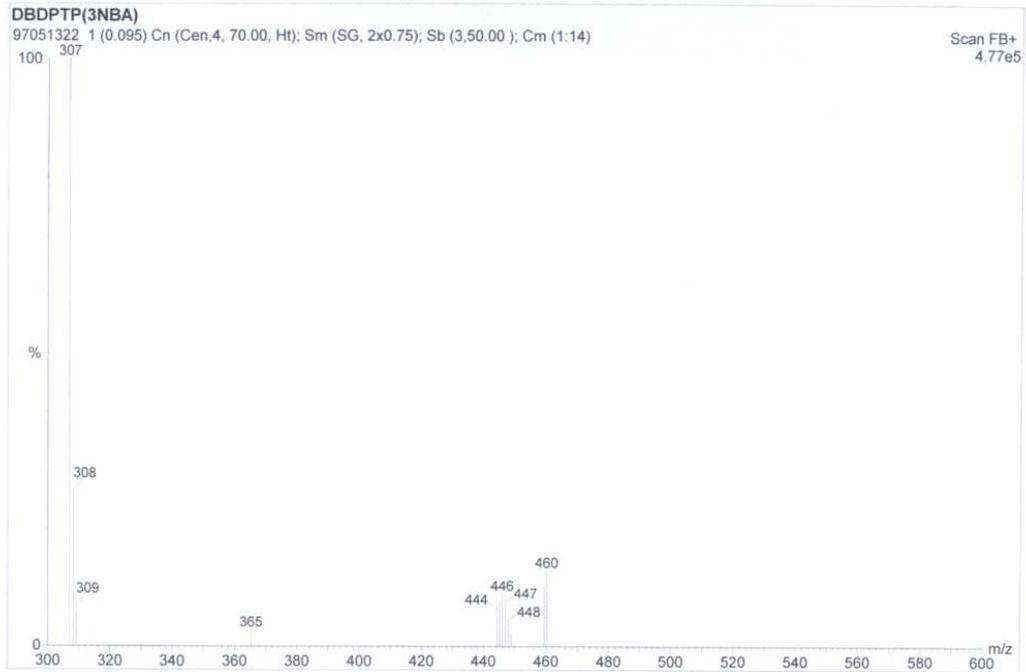
附圖 11 化合物 20 之碳譜



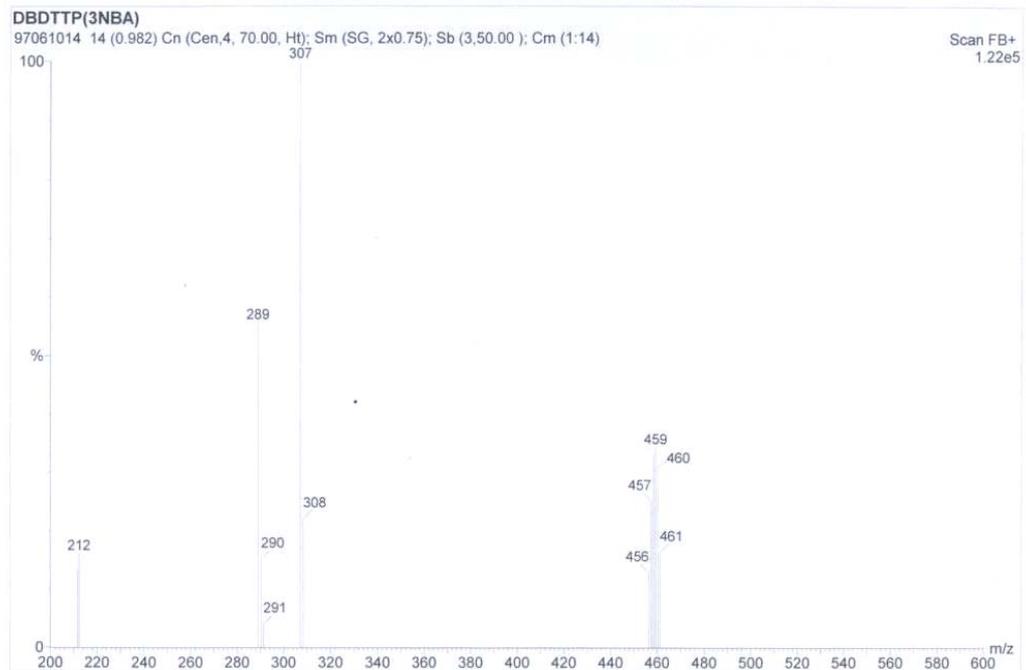
附圖 12 化合物 7 之 MS-FAB 圖



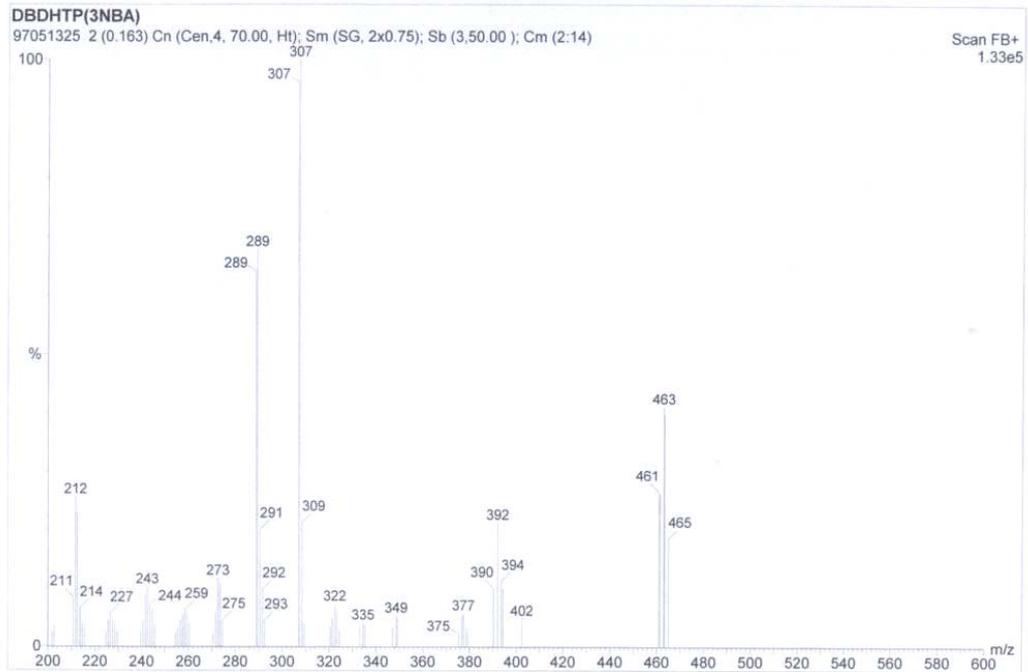
附圖 13 化合物 9 之 MS-EI 圖



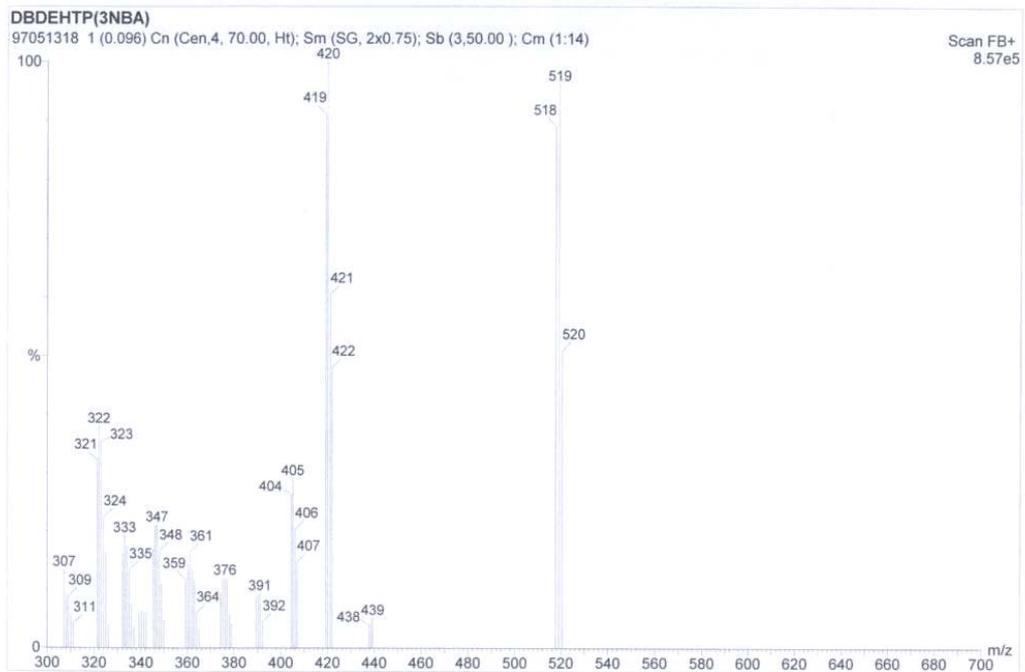
附圖 14 化合物 10 之 MS-FAB 圖



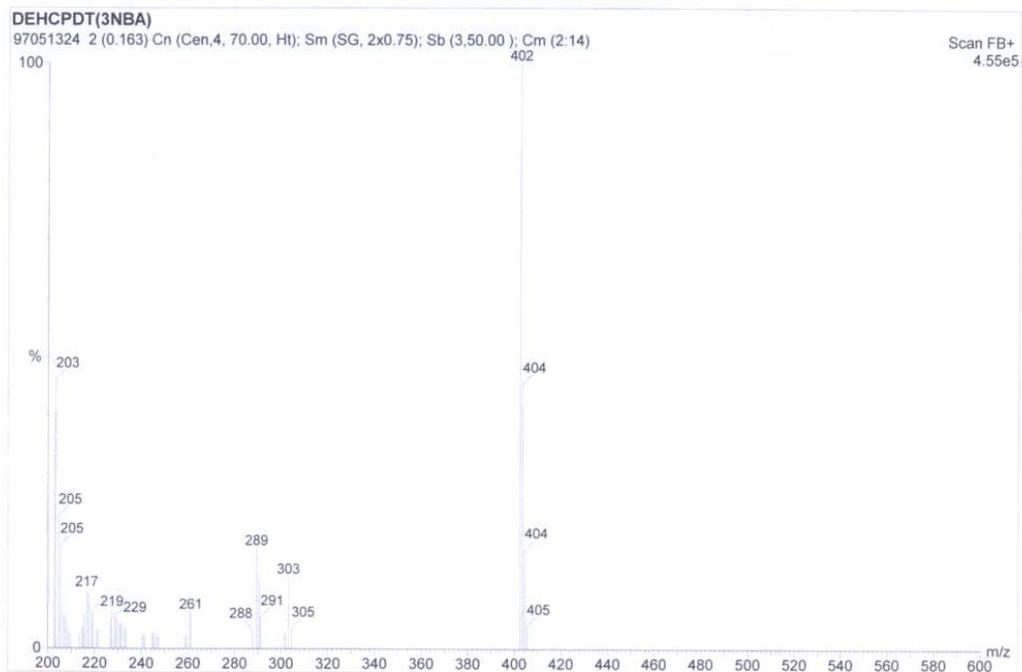
附圖 15 化合物 11 之 MS-FAB 圖



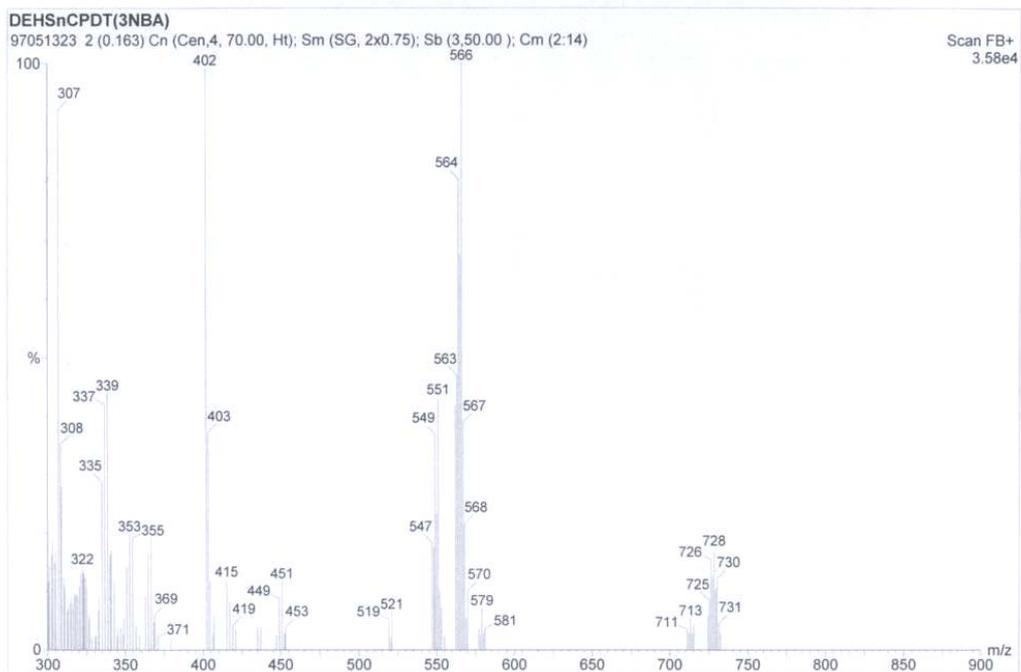
附圖 16 化合物 12 之 MS-FAB 圖



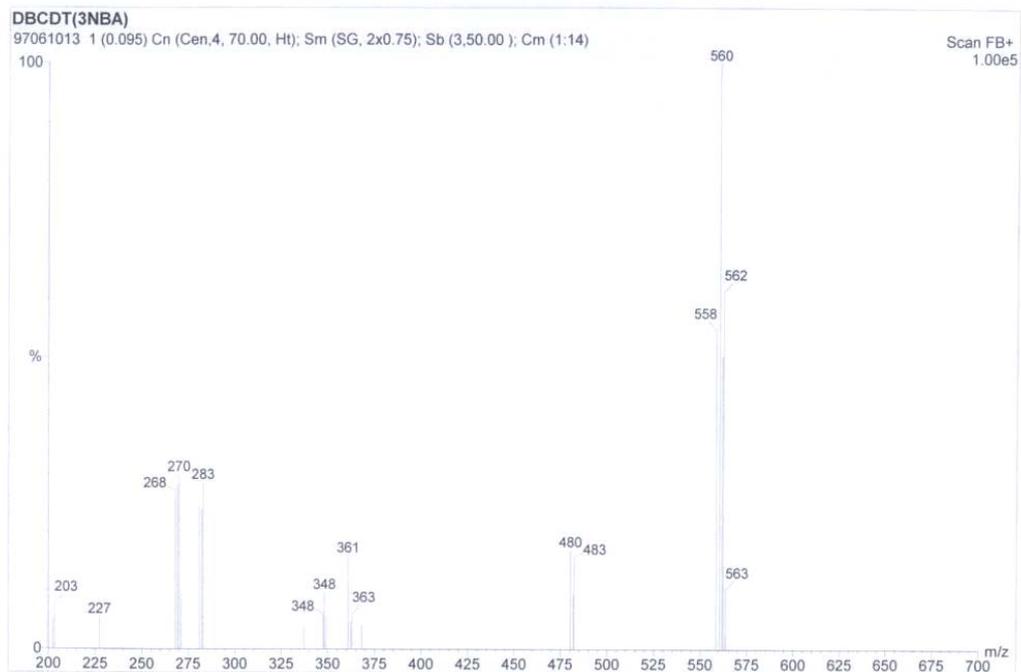
附圖 17 化合物 13 之 MS-FAB 圖



附圖 18 化合物 18 之 MS-FAB 圖

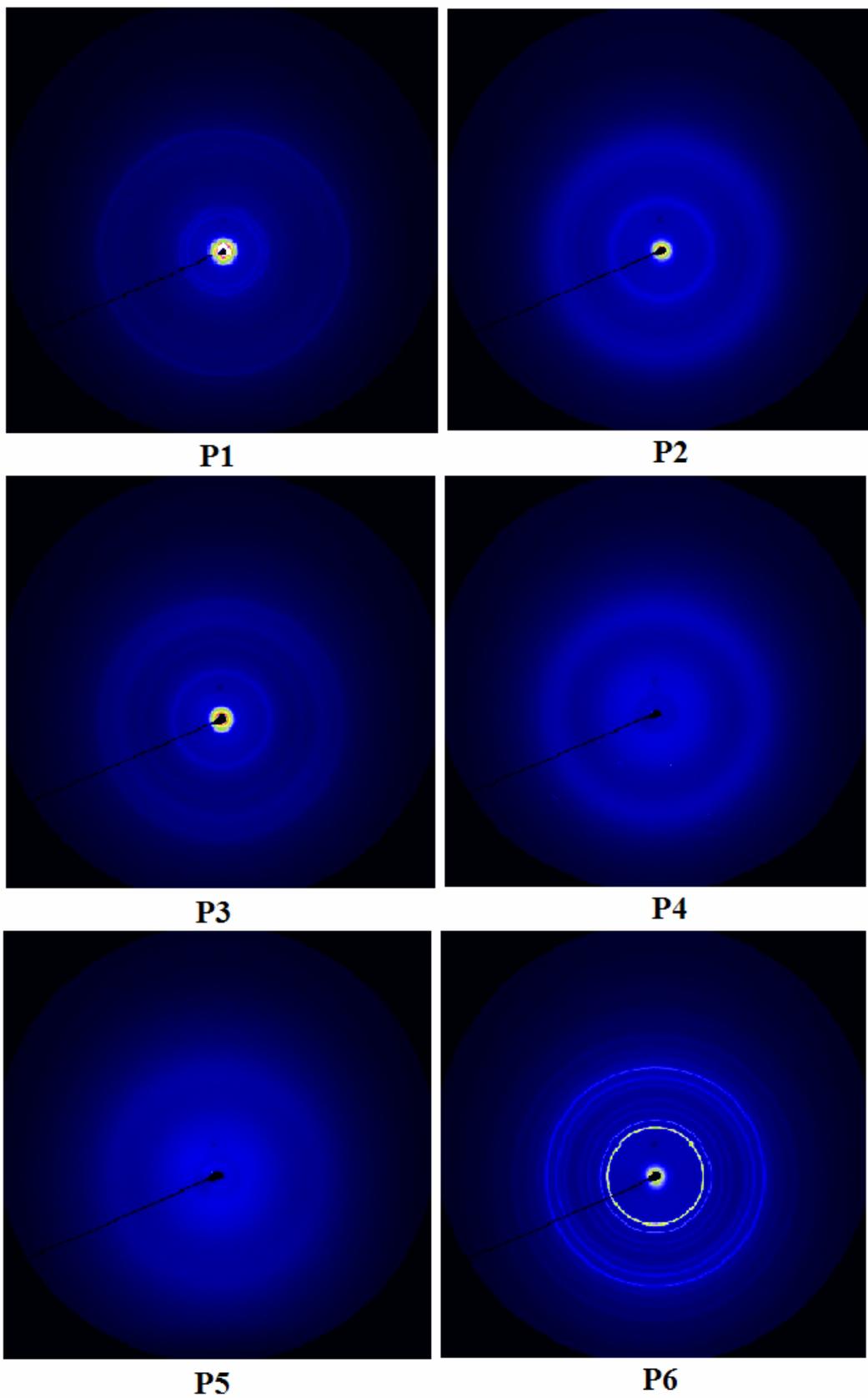


附圖 19 化合物 19 之 MS-FAB 圖



附圖 20 化合物 20 之 MS-FAB 圖





附圖 21 各個高分子之 2-D XRD 圖

國立交通大學應用化學系
元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：黃柏儒	中心編號：970645		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：DTTP			
收件日期：97 年 6 月 2 日 完成日期：97 年 6 月 3 日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	9.11	56.08	3.31
2.	9.14	55.99	3.10
3.			
4.			
推測值：	9.32	55.97	2.68
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.32	71.02	6.66
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：97 年 6 月 6 日			

儀器負責人簽章： 謝有容 技術員簽章： 技士李慈明

附圖 22 化合物 6 之元素分析

國立交通大學應用化學系
元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：楊博仁	中心編號：970597		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：DBTP			
收件日期：97 年 5 月 14 日 完成日期：97 年 5 月 28 日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	9.35	24.50	0.72
2.	9.40	24.54	0.89
3.			
4.			
推測值：	9.53	24.51	0.69
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.48	71.16	6.89
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：97 年 5 月 29 日			

儀器負責人簽章： 謝有容 技術員簽章： 技士李慈明

附圖 23 化合物 9 之元素分析

國立交通大學應用化學系
元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：楊博仁	中心編號：970596
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：DBDPTP
收件日期：97年5月14日	完成日期：97年5月27日
分析結果：	
實驗值：	N% C% H%
1.	6.20 48.33 2.09
2.	6.00 48.21 2.58
3.	
4.	
推測值：	6.28 48.46 2.26
本日所使用之 Standard：A	
(A)Acetanilide	(B)Atropin ©N-Anilin
	N% C% H%
理論值：	10.36 71.09 6.71
測出值：	10.24 71.07 6.72
建議：	
費用核算：NCH：800元	
報告日期：97年5月29日	

儀器負責人簽章：謝育容 技術員簽章：張士李慈明

附圖 24 化合物 10 之元素分析

國立交通大學應用化學系
元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：黃柏儒	中心編號：970647
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：DBDTTP
收件日期：97年6月2日	完成日期：97年6月3日
分析結果：	
實驗值：	N% C% H%
1.	6.01 36.71 1.66
2.	5.99 36.78 1.62
3.	
4.	
推測值：	6.11 36.70 1.32
本日所使用之 Standard：A	
(A)Acetanilide	(B)Atropin ©N-Anilin
	N% C% H%
理論值：	10.36 71.09 6.71
測出值：	10.32 71.02 6.66
建議：	
費用核算：NCH：800元	
報告日期：97年6月6日	

儀器負責人簽章：謝育容 技術員簽章：張士李慈明

附圖 25 化合物 11 之元素分析

國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：黃柏儒		中心編號：970638	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：DBDHTP			
收件日期：97年6月2日		完成日期：97年6月3日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	5.81	46.62	5.94
2.	5.79	46.54	6.04
3.			
4.			
推測值：	6.06	46.77	5.67
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.32	71.02	6.66
建議：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：97年6月6日			

儀器負責人簽章：  技術員簽章： 

附圖 26 化合物 12 之元素分析

國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：黃柏儒		中心編號：970609	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：DBDEHTP-1			
收件日期：97年6月2日		完成日期：97年6月2日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	5.05	50.65	6.58
2.	4.61	45.52	7.30
3.	5.08	47.47	6.99
4.			
推測值：	5.40	50.97	6.61
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.31	71.00	6.96
建議：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：97年6月6日			

儀器負責人簽章：  技術員簽章： 

附圖 27 化合物 13 之元素分析

國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：楊博仁		中心編號：9705113	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：DEHSnCPDT			
收件日期：97 年 5 月 14 日		完成日期：97 年 5 月 28 日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	51.47	7.30
2.	—	52.05	7.44
3.			
4.			
推測值：	—	51.12	7.47
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.47	71.31	6.66
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：97 年 5 月 29 日			

儀器負責人簽章：  技術員簽章： 

附圖 28 化合物 19 之元素分析

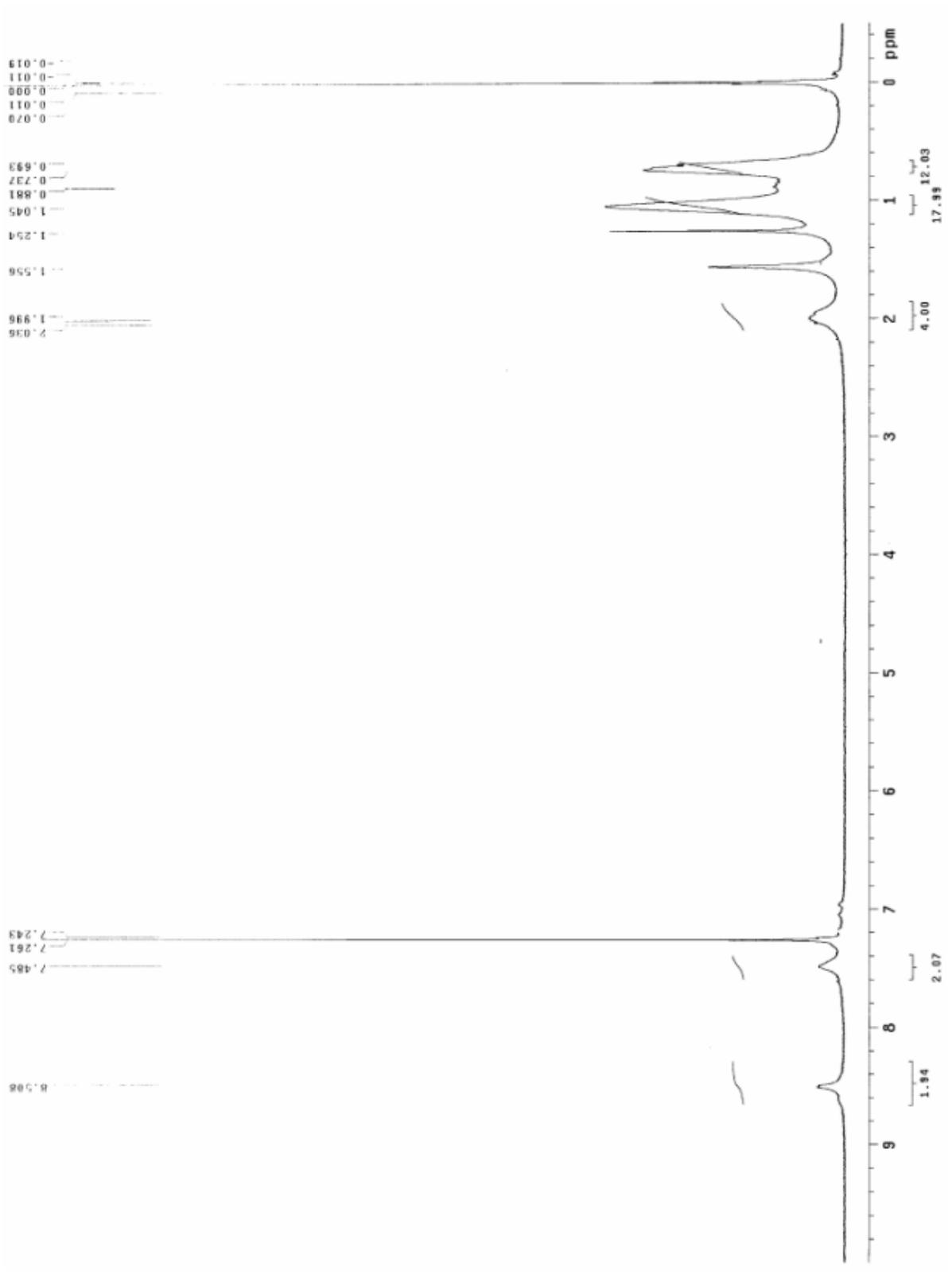
國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

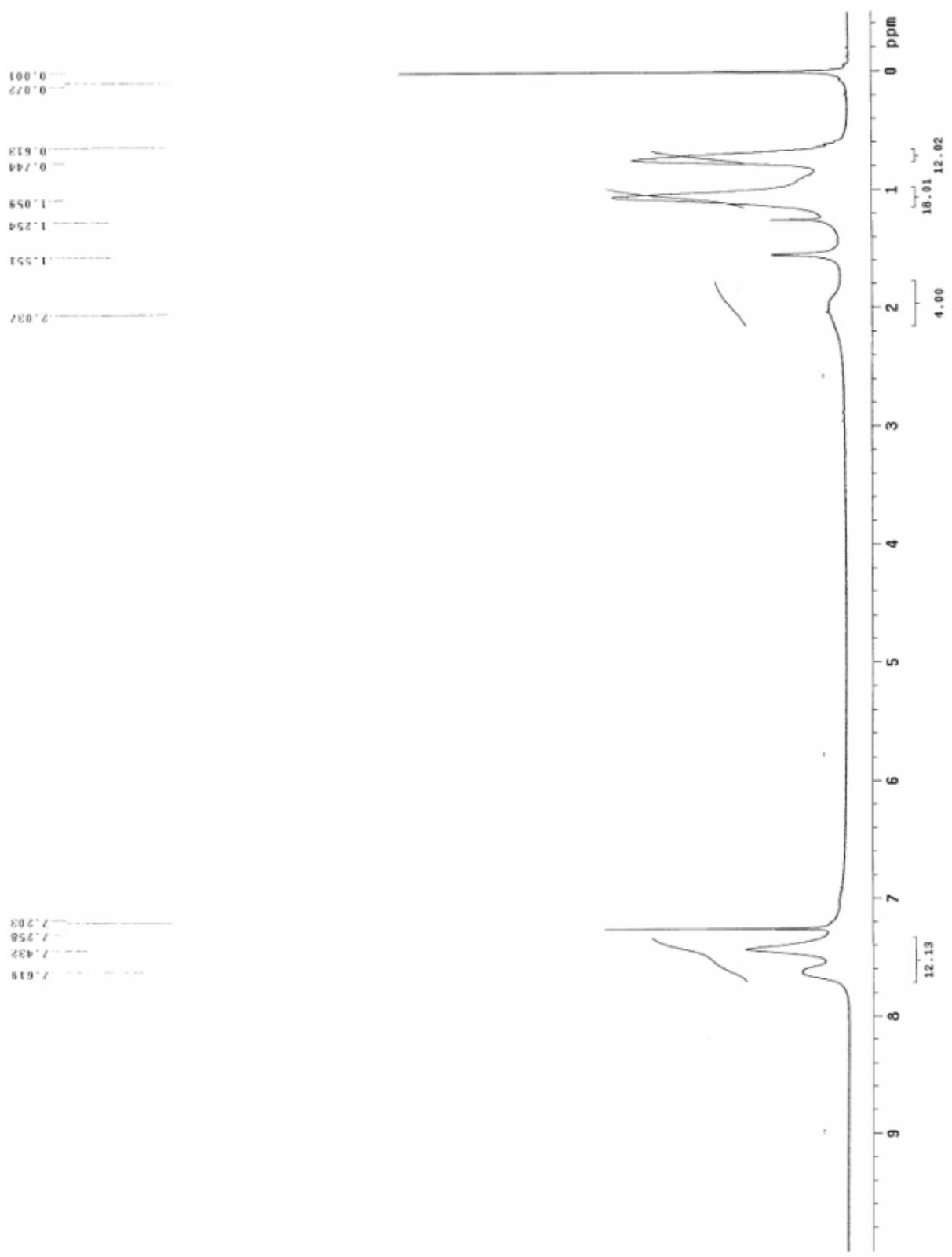
使用者姓名：黃柏儒		中心編號：970655	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：DBCDDT-1			
收件日期：97 年 6 月 2 日		完成日期：97 年 6 月 4 日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	54.06	6.46
2.	—	54.12	6.79
3.			
4.			
推測值：	—	53.57	6.47
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.28	70.94	6.69
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：97 年 6 月 6 日			

儀器負責人簽章：  技術員簽章： 

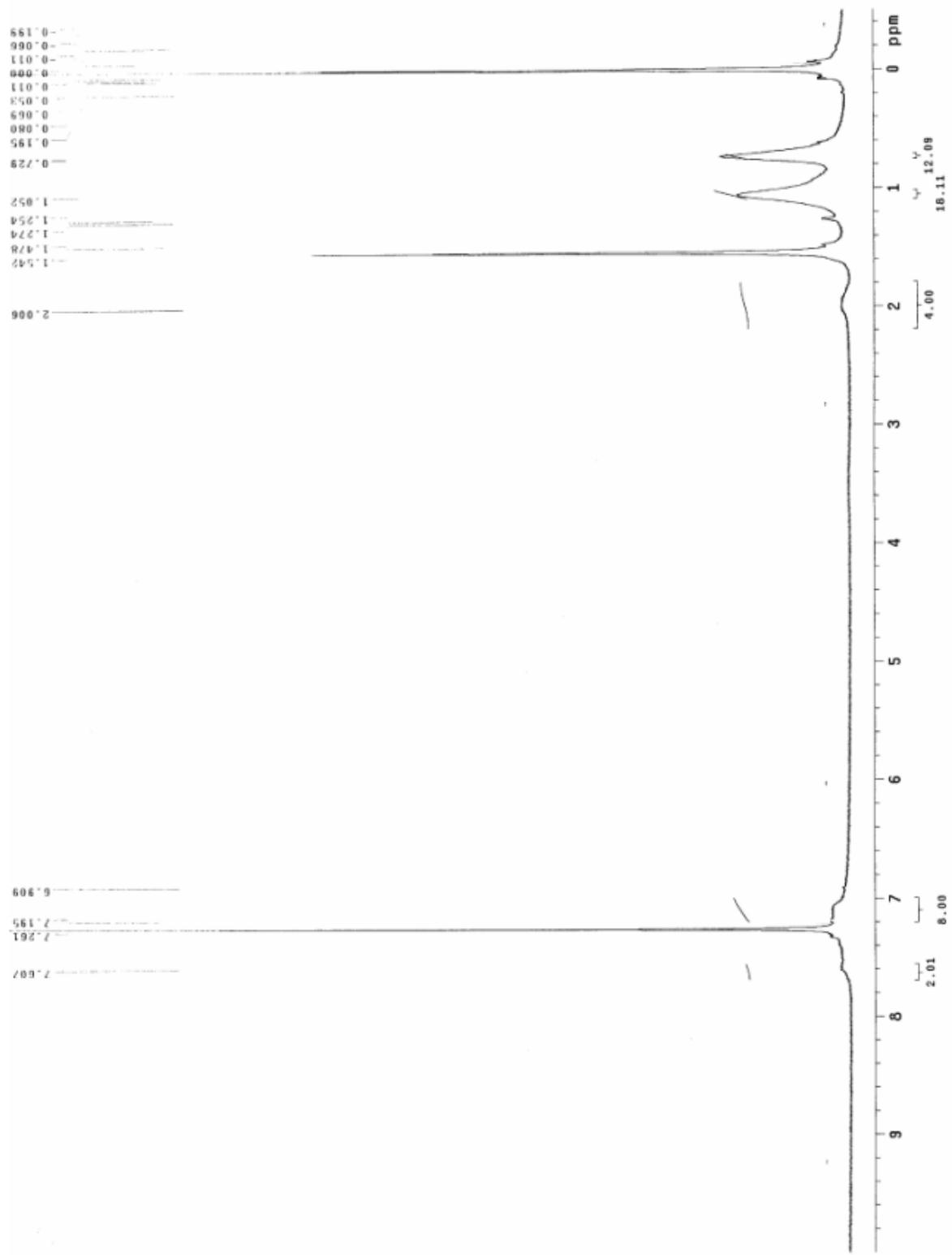
附圖 29 化合物 20 之元素分析



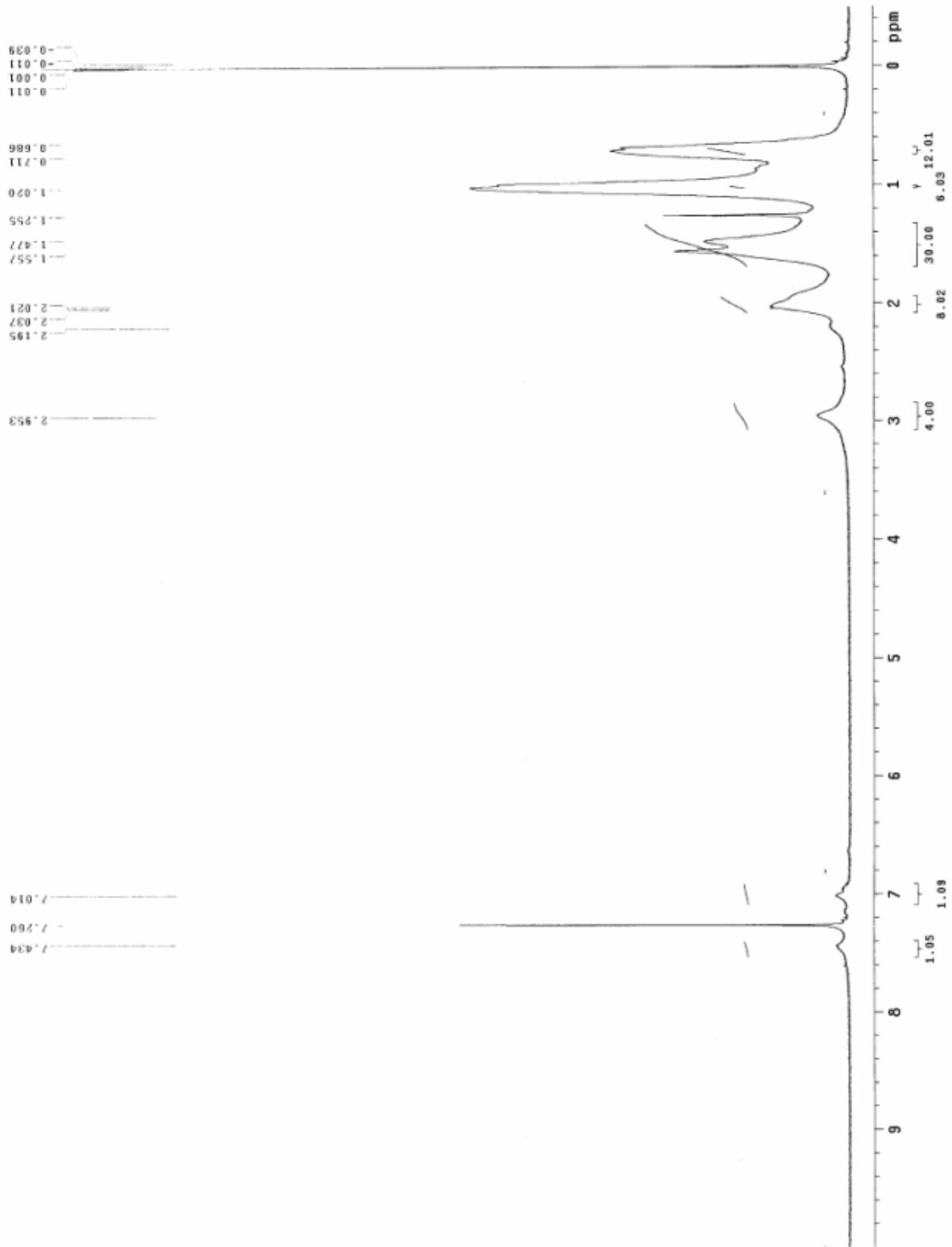
附圖 30 高分子 P1 之氫譜



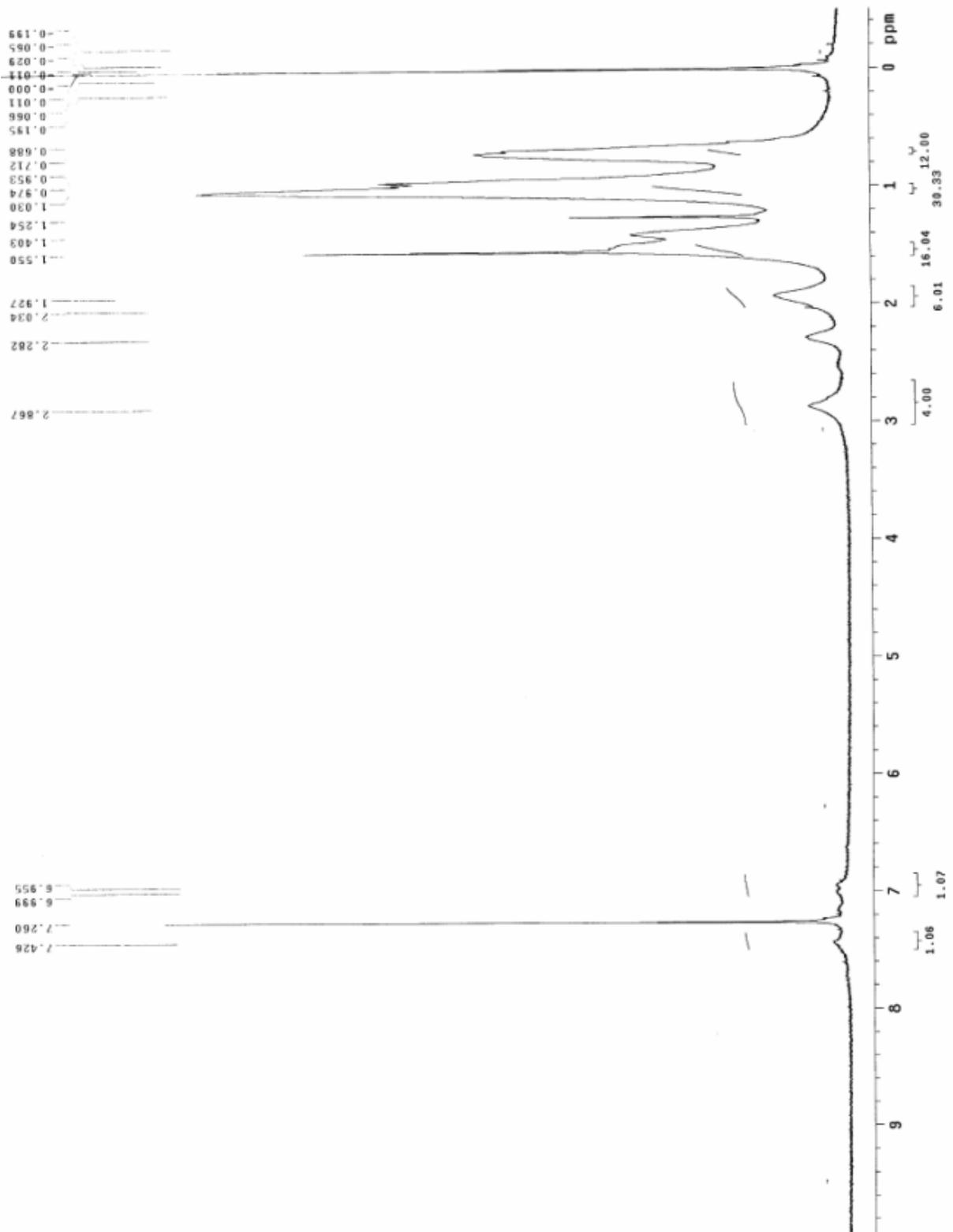
附圖 31 高分子 P2 之氫譜



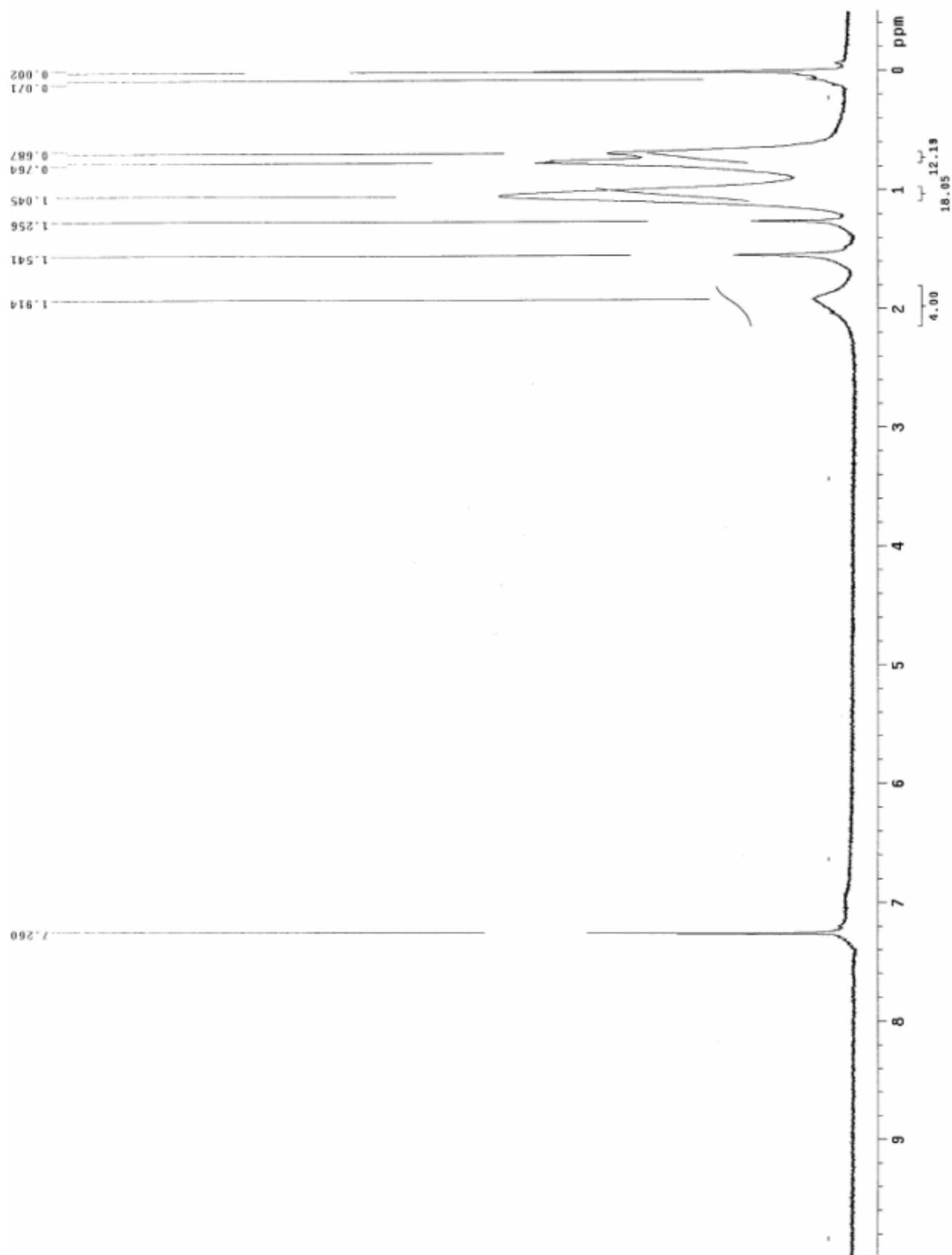
附圖 32 高分子 P3 之氫譜



附圖 33 高分子 P4 之氫譜



附圖 34 高分子 P5 之氫譜



附圖 35 高分子 P6 之氫譜