

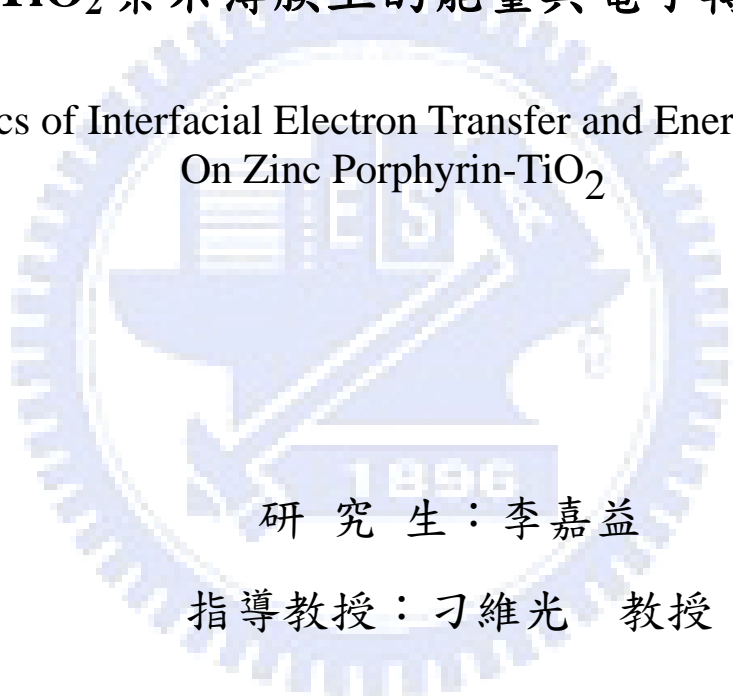
國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

紫質分子在 TiO_2 奈米薄膜上的能量與電子轉移動力學研究

Dynamics of Interfacial Electron Transfer and Energy Transfer
On Zinc Porphyrin- TiO_2



研究生：李嘉益

指導教授：刁維光 教授

中華民國九十七年七月

紫質分子在 TiO_2 奈米薄膜上的能量與電子轉移動力學研究
Dynamics of Interfacial Electron Transfer and Energy Transfer
On Zinc Porphyrin- TiO_2

研究生：李嘉益

Student : Chia-Yi Lee

指導教授：刁維光 博士

Advisor : Eric Wei-Guang Diau



Applied Chemistry

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

學生：李嘉益

指導教授：刁維光博士

國立交通大學應用化學系分子科學研究所碩士班

摘要

本論文研究之紫質的分子結構與自然界中參與光合作用的葉綠素相近，其衍生物具有相當優異的光電轉換特性，因此近年來人工紫質在染料敏化太陽能電池(DSSC)的研究中扮演重要的角色。由於紫質分子間作用力強，在奈米二氧化鈦薄膜上容易聚集形成雙體或多體，而使得分子間能量轉移變的非常有效，導致其激發態能量淬滅，使其激發態的電子轉移到二氧化鈦的效率大幅衰減進而影響了DSSC的整體效能。為了解決紫質分子堆疊(aggregation)的問題，我們設計了ZnCAPETPP(ZnP1)以及 t-butyl ZnCAPETPP(ZnP2)兩種紫質分子，將無共軛性且具立體障礙的四丁基(tert-Butyl)導入後者，而使後者的分子間能量轉移速率降低，並使得更多在激發態的光電子有效地注入二氧化鈦。我們利用飛秒螢光上轉移(femtosecond fluorescence up-conversion)的技術去研究以上二者在溶液與 TiO₂ 奈米薄膜上的動力行為，並比較其製成元件後之光電轉換效率差異，為未來染料分子設計提供一個新的方向。

Dynamics of Interfacial Electron Transfer and Energy Transfer on Zinc Porphyrin-TiO₂

student : Chia-Yi Lee

Advisors : Dr. Eric Wei-Guang Diau

Department (Institute) of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In TiO₂-based dye-sensitized nanocrystalline solar cells, efficiencies of up to 11% have been obtained using Ru dyes, but the limited availability of these dyes together with their undesirable environmental impact have led to the search for cheaper and safer Porphyrin dyes.

We aim to investigate the effect of adding t-butyl groups substituents to unsymmetrical Zn-Porphyrins used for the preparation of dye sensitised solar cells (DSSC). We have used two different unsymmetrical meso-tetraphenyl substituted Zn-Porphyrins attending to two objectives:

- (1) to observe how the substitution of three para positions of the meso-phenyl groups adding t-butyl groups substituents influences the formation of molecular aggregates onto the semiconductor nanoparticles
- (2) To deduce the influence that the substitution the electron transfer processes that take place at the different interfaces of the photovoltaic device using, steady-state and time resolved spectroscopic techniques.

The electron transfer reaction between the photoinjected electrons in the nanocrystalline TiO₂ mesoporous sensitized films and the oxidized electrolyte in dye sensitized solar cells _DSSC_ plays a major role on the device efficiency. In this article we show that, although the presence of molecular aggregates on the Zn- porphyrin DSSC we measurement the device photocurrent then use femtosecond fluorescence up-conversion tech to understand electron injection kinetics and intra-molecular energy-transfer rate .Therefore, their drawback can be overcome by designing dyes with peripheral moieties that prevent the formation of the aggregates and are able to achieve efficiencies as high as 1% under A.M 1.5 sun.

謝誌：

OH! YA! 我終於完成了。

在這兩年日子中，就像許多人一樣歷經開心、難過、掙扎、抉擇等。以前覺得謝誌總是很八股的東謝西謝，但我現在真心想感謝這一路上陪我走過來的人。

首先要感謝我的指導教授刁維光老師，如果沒有他的指導與教誨，這篇謝誌也就不需要寫了。老師總是一派學者的風範，無論實驗出現多麼的不堪的狀況，老師總是以慈祥的態度面對，幫我解決問題，老師一向要求嚴格，對於學術的規格從不輕易妥協，除了在論文的架構與內容給予指導，更強調研究過程的謹慎與踏實。所以在學習的過程中，屢次在心中暗自不爽，但現在最感激的其實就是他——刁老師。除了研究，老師也關心生活瑣事，還要忍受我的任性與各種偷懶、逃避的藉口。再次感謝辛苦兩年的老師。

接著還要感謝我的口試委員林敬堯老師及洪政雄老師給了許許多多意見，讓我的論文增色不少。

陪我一路走來的人當然少不了研究室的夥伴、和班上的同學們。感謝遠在美國的智煒學長不吝花費時間和精力，即使身在美國仍透過了網際網路時時刻刻鼓勵我，給我意見，督促我成長。以及立揚學長、盈志學長、重光學長、建仲學長在實驗上、生活上給予許多意見及指教。

能完成這個研究，當然不只這樣。還有許許多多的夥伴：索拉組(Solar)的學沛、啟銘、賢文、進興 讓我見識了實驗狂人的精神，以及對染敏太陽能電池這新世代能源的熱情。

實驗室中學弟妹們，有從專題生陪我到現在的佳蓉、尚恩、子榮。以及碩班的學弟妹：俐靜、喬盈、偉智、鎮遠。還有未來的實驗室新血們。沒有他們的熱情與汗水就沒有這篇論文。

我還要衷心的感謝我的爸爸、媽媽，他們辛苦養育我、栽培我。還有我的在交大認識的朋友家楹、彩娥、忠儀、建宏、盈棋、以及凡軒，好多好多好朋友們，因為有他們，我的快樂更加快樂，難過就不再那麼難過。

最後還要謝謝竹師的老師及長輩們，在大學時代給予我的種種指教。

最後祝實驗室蒸蒸日上，大家實驗順利！

雖然不捨，但我要先去當兵摟～掰掰！！

嘉益 謹識