

# 國立交通大學

## 材料科學與工程研究所

### 碩士論文

具 Trioxyphenyl 和 Dithienothiophenyl 單元的有機  
染料應用於染料敏化型太陽能電池的合成與鑑定



Synthesis and Characterization of Organic Dyes Containing  
Trioxyphenyl and Dithienothiophenyl Units for  
Dye-Sensitized Solar Cell Applications

研究生：林瑜玲

指導教授：林宏洲 博士

中華民國九十八年七月

具 Trioxyphenyl 和 Dithienothiophenyl 單元的有機染料  
應用於染料敏化型太陽能電池的合成與鑑定  
Synthesis and Characterization of Organic Dyes Containing  
Trioxyphenyl and Dithienothiophenyl Units for  
Dye-Sensitized Solar Cell Applications

研究生：林瑜玲

Student: Yu-Ling Lin

指導教授：林宏洲 博士

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin



A Thesis Submitted to Department of  
Materials Science and Engineering College of Engineering  
National Chiao Tung University  
In partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master of Science  
In Materials Science and Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan

中華民國九十八年七月

# 摘要

本研究中擬開發新的非金屬系(metal-free)有機光敏化染料，所設計的染料分子是以 tris-dodecyloxyphenyl-與 cyanoacrylic acid 為電子予體與受體，而主要是合成修飾不同的電子予體或電子予體與電子受體間之共軛橋樑 (conjugated spacer)。在共軛橋樑設計上，主結構是以 dithieno[3,3-b:2',3'-d] thiophene，其中再分別含有 dithiophene 以及 bithiazole 來延長共軛系統長度，以提升電荷轉移的能力和加強吸收光譜的強度和範圍。

由於含有液晶性質的分子，具有較良好的分子排列性，藉由引入一般運用在液晶上的片段液晶分子結構 trioxyphenyl-，加上共平面性較好的融合環 dithieno[3,3-b:2',3'-d] thiophene，來探討所設計的分子在染料敏化型太陽能電池上的應用與特性。

其中所設計的染料分子化合物 16 其光轉換效率為 3.72% ( $V_{oc} = 0.58V$ ,  $J_{sc} = 9.98 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 0.65$ )，在相同條件下，已可達 N719 效率(7.04%)的 53%，雖然效率不及以往文獻 triarylamine 為電子予體的效率，但成功的開發出新一系列不同於以往的電子予體染料分子，未來可在分子的設計上，對於電子予體上做取代基的轉換，以利於光轉換效率的提升。

# Abstract

This main research for the development of new metal-free organic dyes has been studied. These dyes consist of a trioxyphenyl- moiety as an electron donor, a cyanoacetic acid moiety as an electron acceptor/anchoring group, and different types of conducting dithienothiophene units as electron spacers to bridge the donor and acceptor. Conjugated bridge in the design, the main structure is dithieno [3,3-b: 2', 3'-d] thiophene, which contain respectively dithiophene and bithiazole to extend the length of conjugated system in order to enhance the capacity of charge-transfer and the intensity of the absorption spectra.

Liquid crystal molecules have better arrangement, thus we introduce one kind of liquid crystal molecular fragments, such as trioxyphenyl . On the other hand, fused dithieno[3,3-b:2',3'-d] thiophene have better coplanarity. Thus, we combine that two structures into our molecular design for applications and characterizations of dye-sensitized solar cells.

The higher performances are obtained by DSSCs based on the dye molecules, **Cpd16**. A maximum solar-to-electrical energy conversion efficiency ( $\eta$ ) of 3.72% ( $V_{oc} = 0.58V$ ,  $J_{sc} = 9.98 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 0.65$ ) was achieved under simulated AM 1.5 irradiation ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) . And under the same conditions, the efficiency has been up to 53% of N719 ( $\eta = 7.04\%$ ). Although the energy conversion efficiencies are lower than those of the triphenylamine dyes reported, we develop a brand new series of electron donor dyes. Our optoelectronic performance can also be much improved in the future.

# 致謝

碩士班兩年很快的結束了，在這兩年裡學習到許多東西，像是實驗上的技巧、人際關係的處理以及解決事情的能力，這兩年裡讓我成長許多，感謝一路陪伴我照顧我支持我的朋友們，這些都會讓我謹記在心。

首先，感謝指導教授 林宏洲老師，給予我們促進國際交流的機會，讓我們能夠與外籍同學相處，再來，我要感謝中研院化學所 林建村老師、交大光電系 朱治偉老師以及我們的系主任 韋光華老師，特地撥冗時間來擔任我的口試委員，且在百忙之中審核此論文並給予寶貴的意見。

在碩士班這兩年，認識了許多學長學姊及同學，在實驗室裡，非常感謝學長姐們：恰吉、光潔、詠哥、阿之、陳胖虎威宏、阿仁、小胖、湯湯、小萍，對於我實驗上的幫助，其中特別感謝光潔學姐，啟發我對有機合成的認識，也不厭其煩的對於實驗上作指教，更不吝嗇的將許多技巧傳授給我，也感謝秀帆在我後續化合物的特性探討上與我進行討論，再來，我要感謝我的新竹玩伴-家偉，這兩年與你相互扶持、互相督促，所有的喜怒哀樂和與你的回憶都讓我留下深刻印象。

我要感謝我的家人，總是支持我做的任何決定，最後我要感謝勾仔，謝謝你一路上的呵護與疼愛，也幫忙我解決許多事情，謝謝你總是耐心的對待，精美的投影片以及論文內容，因為有你，讓它更加的完美。

# 目錄

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 中文摘要 .....                 | i   |
| 英文摘要 .....                 | ii  |
| 致謝 .....                   | iii |
| 目錄 .....                   | iv  |
| 圖目錄 .....                  | vii |
| 表目錄 .....                  | ix  |
| 第一章 緒論 .....               | 1   |
| 1.1 前言 .....               | 2   |
| 1.2 太陽能電池 .....            | 5   |
| 1.2.1 簡介 .....             | 5   |
| 1.2.2 太陽能電池種類 .....        | 6   |
| 1. 單結晶矽太陽能電池 .....         | 7   |
| 2. 多結晶矽太陽能電池 .....         | 7   |
| 3. 非結晶矽太陽能電池 .....         | 7   |
| 4. 薄膜太陽能電池 .....           | 8   |
| (1) 矽薄膜太陽能電池 .....         | 8   |
| (2) 碲化鎘(CdTe)薄膜太陽能電池 ..... | 8   |
| 5. 有機太陽能電池 .....           | 9   |

|   |    |
|---|----|
| (1)有機高分子太陽能電池.....                              | 9  |
| (2)有機/無機奈米複合材料太陽能電池.....                        | 11 |
| (3)染料敏化型太陽能電池.....                              | 13 |
| 1.2.3 太陽能光譜.....                                | 14 |
| 第二章 文獻回顧與研究動機.....                              | 17 |
| 2.1 染料敏化型太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell) ..... | 18 |
| 2.1.1 有機染料(光敏化劑).....                           | 19 |
| 2.1.2 多孔性奈米二氧化鈦薄膜.....                          | 20 |
| 2.1.3 光化學反應機制.....                              | 23 |
| 2.1.3 參數說明.....                                 | 25 |
| 2.2 液晶.....                                     | 27 |
| 2.2.1 簡介.....                                   | 27 |
| 2.2.2 液晶分類.....                                 | 28 |
| 2.2.3 液晶觀察與辨別.....                              | 29 |
| 2.3 研究動機.....                                   | 31 |
| 第三章 實驗部分.....                                   | 34 |
| 3.1 實驗儀器.....                                   | 35 |
| 3-2 實驗藥品.....                                   | 38 |
| 3-3 合成流程.....                                   | 40 |

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 3.3.1 化合物 11 的合成.....      | 41 |
| 3.3.2 化合物 16 的合成.....      | 49 |
| 3.3.3 化合物 22 的合成.....      | 54 |
| 第四章 結果與討論.....             | 59 |
| 4.1 合成機制探討.....            | 60 |
| 4.1.1 Stille Coupling..... | 60 |
| 4.1.2 Vilsmeier 反應.....    | 60 |
| 4.2 化合物物性之探討.....          | 61 |
| 4.2.1 光物理性質.....           | 61 |
| 4.2.2 電化學性質.....           | 64 |
| 4.2.3 液晶性質.....            | 67 |
| 4.2.4 太陽能電池之性質.....        | 70 |
| 參考文獻.....                  | 75 |
| 附錄.....                    | 81 |





# 圖目錄

|  |    |
|--|----|
| 圖 1-1 太陽總光照的強度圖 .....                        | 4  |
| 圖 1-2 太陽能電池發電原理 .....                        | 6  |
| 圖 1-4 有機高分子光電轉換以及元件結構 .....                  | 11 |
| 圖 1-5 大氣質量的計算方法示意圖 .....                     | 15 |
| 圖 1-6 大氣圈外(AM0)與地表上(AM1.5)太陽光能量光譜 .....      | 16 |
| 圖 2-1 染料敏化太陽能電池結構 .....                      | 19 |
| 圖 2-2 奈米多孔的二氧化鈦(TiO <sub>2</sub> )電極結構 ..... | 22 |
| 圖 2-4 DSSC 光化學反應機制 .....                     | 23 |
| 圖 2-5 DSSC 電池的基本反應步驟 .....                   | 25 |
| 圖 2-6 太陽電池元件測試的電路示意圖 .....                   | 26 |
| 圖 2-7 太陽能電池於照光下的電流-電壓(I-V)特性曲線 .....         | 27 |
| 圖 2-8 化合物主結構圖 .....                          | 31 |
| 圖 2-9 化合物中共軛系統結構圖 .....                      | 32 |
| 圖 3-1 化合物總流程圖 .....                          | 40 |
| 圖 3-2 化合物 11 的合成流程 .....                     | 41 |
| 圖 3-3 化合物 16 的合成流程 .....                     | 49 |
| 圖 3-4 化合物 22 的合成流程 .....                     | 54 |
| 圖 4-1 Stille Coupling 反應機制 .....             | 60 |

|  |    |
|--|----|
| 圖 4-2 Formylation agent 反應機制 .....               | 61 |
| 圖 4-3 醛化反應機制 .....                               | 61 |
| 圖 4-4 紫外-可見光(UV-Vis)吸收光譜 .....                   | 63 |
| 圖 4-5 放光光譜(PL) .....                             | 64 |
| 圖 4-6 化合物在 DCM 中之循環伏安圖 .....                     | 65 |
| 圖 4-7 化合物的氧化(vs NHE)和還原(vs NHE)之能階示意圖 .....      | 67 |
| 圖 4-8 化合物 16 在 225°C 下 POM 的紋理圖 .....            | 69 |
| 圖 4-9 在 225°C 下的 X-ray Diffraction pattern ..... | 69 |
| 圖 4-11 化合物之 <i>J-V</i> 曲線圖 .....                 | 72 |
| 圖 4-12 化合物之 IPCE 曲線圖 .....                       | 72 |



# 表目錄

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 表 1-1 各波長區段佔總光子通量的百分比 .....           | 16 |
| 表 2-1 液晶分類 .....                      | 29 |
| 表 3-1 實驗藥品 .....                      | 38 |
| 表 3-2 實驗溶劑 .....                      | 39 |
| 表 4-1 紫外-可見光(UV-Vis)吸收光譜及放光光譜數據 ..... | 64 |
| 表 4-2 化合物電化學性質數據 .....                | 65 |
| 表 4-3 化合物相較於 NHE 數據 .....             | 67 |
| 表 4-4 相轉移溫度(°C)及熱焓值 (J/g) .....       | 68 |
| 表 4-5 化合物元件量測數據 .....                 | 73 |





# 第一章 緒論

## 1.1 前言

人類隨著科技不斷的發展，帶來生活上的便利性，卻也伴隨而來大量的汙染問題，也逐漸受到全世界的重視。近年對於石油、煤礦及天然氣等天然資源需求量有成倍數增加的趨勢，導致能源急速短缺，也逐漸讓全世界更關心這些能源議題化石燃料—煤炭、石油與天然氣，合計占全球現在使用能源總量的百分之八十五以上。但根據經濟部能源委員會九十一年五月「臺灣能源統計年報（九十年）」資料顯示，在技術與成本的限制下，預估世界石油蘊藏量只可再開採四十年，天然氣可開採六十二年，煤炭可開採二百二十七年，而核能發電的燃料源自鈾礦，預估尚可開採七十七年，惟考慮用過之核燃料回收再處理後重複運用，則其使用年數可增加五十倍，約可達三千八百多年。可看出現在全世界依賴最深的主要能源—石油及天然氣，在二十一世紀的前半，就將日趨枯竭。

目前全球因為石油、天然氣等能源生產設備過度投資，造成市場供過於求，因而油價尚相當穩定，但隨著諸多產地蘊藏量降低甚至枯竭，全球將面臨能源價格劇烈波動，將衝擊全球經濟發展。而這些燃料的使用上所產生的二氧化碳排放所引起的溫室效應，更使得全球各地氣候產生劇烈的變化，因此解決能源危機問題以及能源的永續利用並降低對自然環境的汙染是地球人都應該努力於開發的重點。

而反觀現今替代能源一說到「替代能源」，大部份的人腦中閃過的不

是風力，就是太陽能了。事實上大部份我們知道的替代能源，無論是風力、水力、生質能，甚至是煤和石油，都是太陽能的某種變體。

太陽能為太陽內部不斷的核融合反應所產生的能源<sup>(1)</sup>，太陽每秒鐘照射到地球的能量遠遠超過地球上一天能源消耗的使用量，從太陽輻射出來的能量非常龐大，是人類賴以維生的主要能源。太陽能傳送到地球大氣層以後，一部分被大氣層吸收，一部分反射回太空中，另外一部分則會被地表接收，照射在地球的能量可以達到平均每平方公尺地面約有 180 瓦特<sup>(2)</sup>。顯示由太陽所游離出來的能量相當巨大，照射在地球表面的太陽能之多，遠超乎你我的想像之外。

全地球的人類在 2005 年時的電力需求為 45.2 TWh，而被地球所吸收的太陽能(入射的總太陽能扣掉被大氣層反射的部份)高達 751296000 TWh 可參見圖 1-1 光照強度圖，兩者完全不成比例。所以只要能利用這些能量的一小部份，就差不多可以確保人類的能源供應無虞了。太陽能的利用方法主要有兩種，分別為光電能(直接將陽光轉換成電力)和熱能(將太陽的幅射熱拿來利用)。雖然大部份的人一聽到太陽能的第一個反應就是一片一片的太陽能板，但相較之下太陽熱的應用更簡單，也更常見。

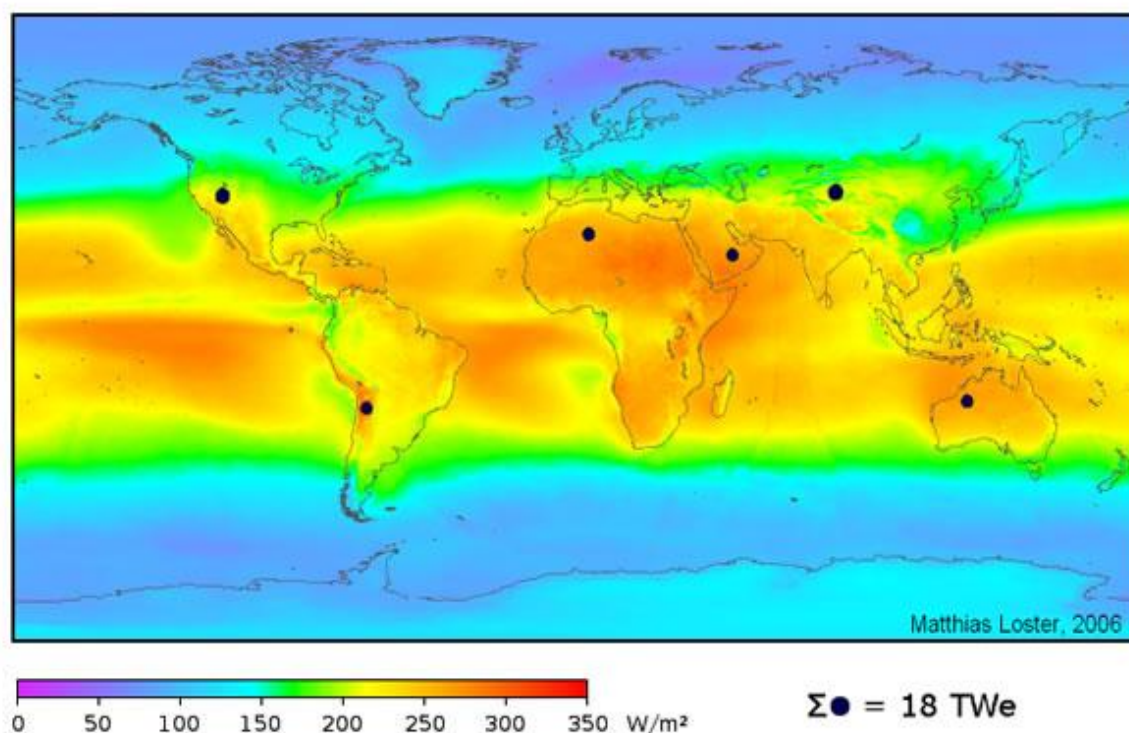


圖1-1 太陽總光照的強度圖

太陽能是諸多替代能源中頗受重視的一種，最主要的原因之一就是太陽能本身不需要成本和其他能源相較，太陽能具有環保、低污染、沒有地方限制、容易取得與不需大型廠房……等優點。這也是近幾年能吸引始以千計學者與廠商都想投如與生產的原因。

尋找能源替代礦物燃料的原因，是由於日益增長的能源需求以及全世界所關注在燃燒化石燃料造成的 CO<sub>2</sub> 排放致使全球暖化問題，故有效吸收太陽能和提高轉換率已成為急迫待研究與解決的課題。

近幾年吸引光電、材料、環工、化學及電子各個科學家組合成各種團隊專注在太陽電池上的開發與研究不勝枚舉，期待有朝一日能取代傳統石

化能源發電，開發高效能、低成本的太陽能源系統，以希冀能使太陽能電池和發電系統早日邁向普及化與量產的目標。

## 1.2 太陽能電池

### 1.2.1 簡介

太陽能電池的工作原理是運用光伏效應(photovoltaic effect)所研製出的一種光能轉電能的能量轉換元件<sup>(3)</sup>，經由太陽光照射元件內部特殊的半導體材料或染料後，可把光的能量轉換成電能，瞬間產生可直接使用的電壓與電流，故稱此元件為太陽能電池。太陽能電池的發電原理是將太陽光照射在太陽能電池上，使太陽電池吸收太陽光能透過(圖1-1)中的當p型及n型半導體互相接觸時，n型半導體內的電子會湧入p型半導體中，以填補其內的電洞。在p-n接面附近，因電子—電洞的結合形成一個載子空乏區(depletion area)，而P型及N型半導體中也因而分別帶有負、正電荷，因此形成一個內建電場。當太陽光照射到這p-n結構時，p型和n型半導體因吸收太陽光而產生一電子—電洞對，電子與電洞均會受到內建電位的影響，電洞往電場的方向移動，而電子則往相反的方向移動，這整個程序稱為光伏效應(photovoltaic effect)<sup>(4)</sup>。



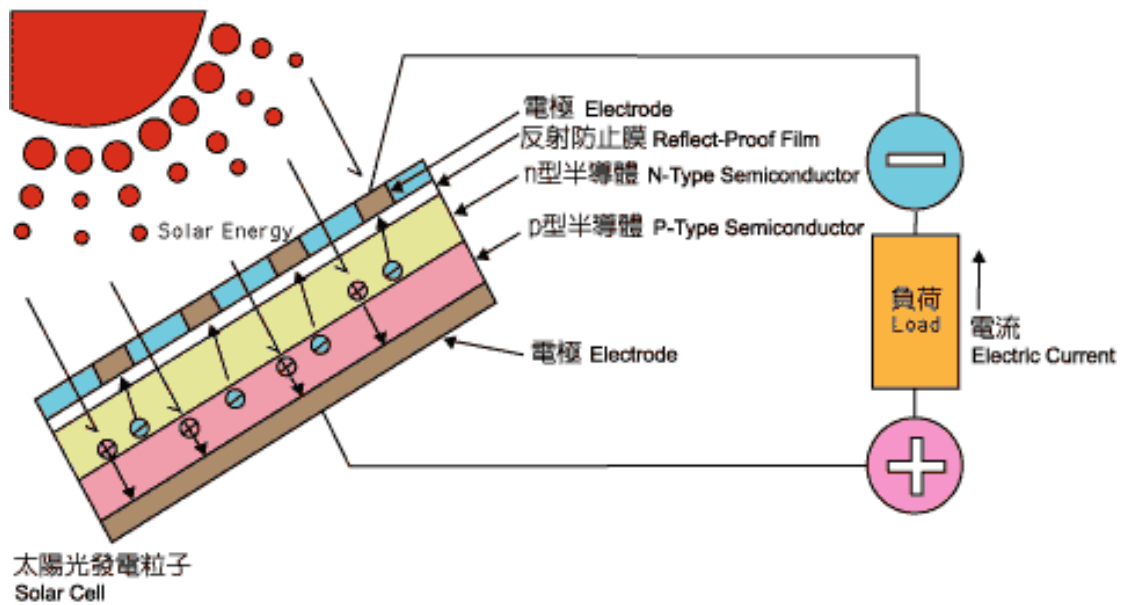


圖1-2 太陽能電池發電原理

### 1.2.2 太陽能電池種類

目前太陽能電池的種類及其效率如圖 1-3 所示，大致上可分為幾種不同的材料，單晶矽、多晶矽、非晶矽、薄膜以及有機太陽能電池。

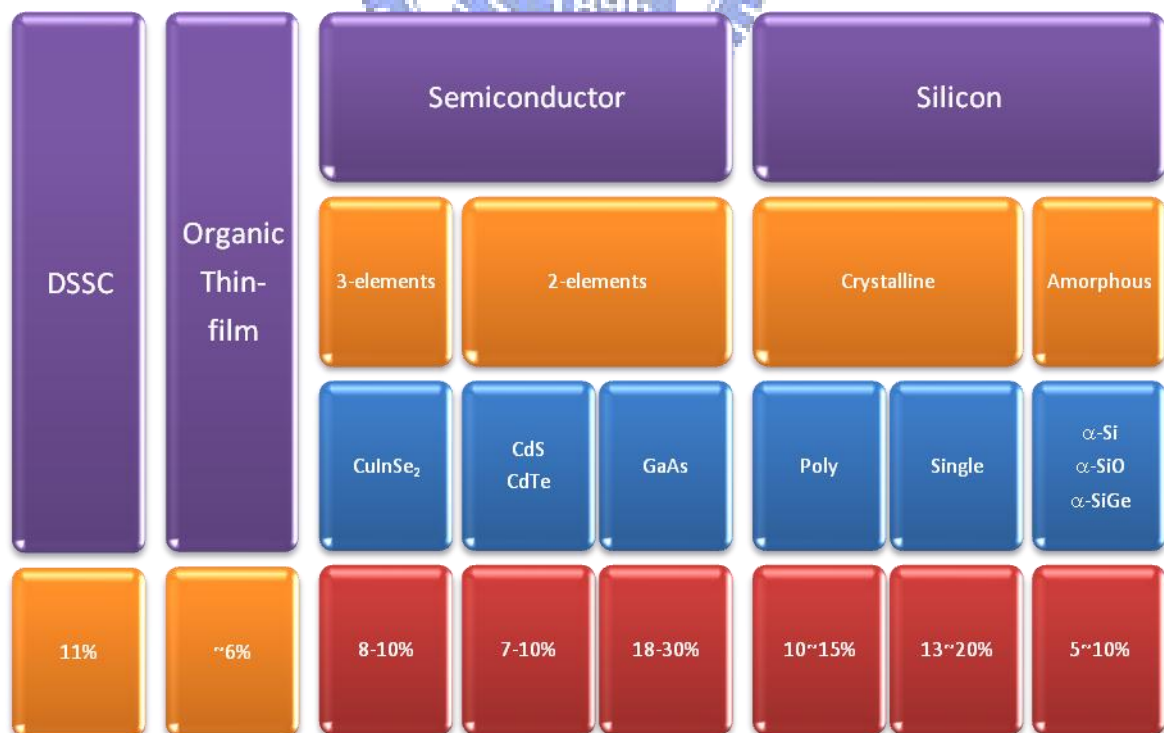


圖 1-3 目前太陽能電池的種類

### 1. 單結晶矽太陽電池

單晶矽電池最普遍，大多用於發電廠、充電系統、道路照明系統及交通號誌……等，所供給之電力與電壓範圍廣、轉換效率高、使用年限長，故導致世界主要大廠如：德國西門子、英國石油公司及日本夏普公司均以生產此類單晶矽太陽能電池為主要產品，以現今市場評估佔有率約五成，單晶矽電池效率從11%~24%，太空級(蒸鍍式)晶片從16%~24%<sup>(5)</sup>，當然效率愈高其價格也就愈貴。

### 2. 多結晶矽太陽電池

多晶矽太陽能電池，因為材料本身的多晶特性，故在切割和再加工特性上遠比單晶和非晶矽更困難，效率方面也比單晶矽太陽能電池的低。不過，簡單的製程和低廉的成本是它的最重要特色，且較單晶矽電池便宜20%，所以在部分低功率的電力應用系統上，便採用這類型的太陽能電池。

### 3. 非結晶矽太陽電池

非晶矽電池的發展始於1975年，當時電池為1  $\mu\text{m}$ 厚度的矽膜搭配p-i-n的結構配置使其效率達2.4%<sup>(6a)</sup>，到1980年已經有商品問世，而我們現今使用的太陽電池計算機便是此類型產品，由於非晶矽具有較佳之光吸收能力，所以吸收層厚度較薄，一般約為500nm上下，對光的反應較佳，其能階約在1.7eV，因此能量較小之紅光與紅外光皆無法吸收，因此限制其轉換效率的發展，但微弱之陽光(非直射、陰天)或室內的燈源已足夠使之轉

換成電能，且具有較低之溫度係數，此外因為薄膜結構具有較多之缺陷，易產生所謂光致衰敗現象，光照使用後短時間內效率性能大幅衰退約達 15~35% 之後才會達到一個穩定的狀態<sup>(6b)</sup>。

#### 4. 薄膜太陽能電池

薄膜太陽能電池為太陽能電池產業中重要的一環，雖然薄膜電池的效率較低，但相較於矽晶片製作而成的太陽能電池具有低成本之優勢。因此，其具有一定比例上的佔有率約 10%，就其發展來說大致上可分為兩大類：(1) 矽薄膜太陽能電池。(2) 碲化鎘(CdTe)薄膜太陽能電池。

##### (1) 矽薄膜太陽能電池

最早在開發此型光電池時有很大的突破是在於其矽結晶層的厚度僅 5~50 毫米，可以次級矽材料、玻璃、陶瓷或石墨為基材，除矽材料使用量可大幅降低外，此類型光電池由於電子與電洞傳導距離短，因此矽材料的純度要求較低，材料成本可大幅降低。且由於矽材料不如其他發展中光電池半導體材料，具有高的吸光效率，且此型光電池矽層膜，不如矽晶圓型太陽能電池矽層厚度約達 300 微米，因此為提高光吸收率，設計上需導入光線流滯的概念，此點是與其他薄膜型光電池不同之處。

##### (2) 碲化鎘(CdTe)薄膜太陽能電池

此類材料最早出現是在 1982 年時由 Kodak 公司所做出之轉換效率 10% 的太陽能電池，目前以各研究實驗室最高的效率是 17%，由美國國家再生

能源實驗室實驗室所創立，而大面積之模組目前最高約 11%，其關鍵點在吸收層主要是由 P 型 CdTe 與 N 型 CdS 形成且為直接能隙之材料，因此僅需數個微米之厚度，即可將太陽光完全吸收<sup>(6c)</sup>。

## 5. 有機太陽能電池

有機太陽能電池因其具有成本低廉、製程簡便、易於大面積化及具可撓曲性，由於其具備可撓曲性的特點，使其在未來可將此有機太陽能電池材料直接塗佈於可撓式基材表面，如此簡易的製程將可大幅降低製備成本，然而此類的太陽能電池至今尚未量產之主因是在於其轉換效率太低及穩定性的問題。因此提高轉換效率則成為目前研究的首要目標。

有機太陽能電池大致可分為以下三大類：(1)有機高分子太陽能電池、(2)有機/無機奈米複合材料太陽能電池、(3)染料敏化型太陽能電池。

### (1) 有機高分子太陽能電池<sup>(7)</sup>

第一個具備較高效率的高分子有機太陽能電池為University of California, Santa Barbara Alan Heeger研究團隊所發表，其使用MEHPPV/C60 Bilayer Hetrojucton的概念，所製作出第一個高分子碳材太陽能電池，於1995年在Science 期刊發表並以其Bulk Hetero-junction (BHJ)概念為主要製程的MEH-PPV/C60太陽能電池後，此類型的太陽能電池才真正受到重視並發展高分子/ 碳材太陽能電池原型(Prototype)，迄今高分子有機太陽能電池仍沿襲著此BHJ 觀念，搭配導電高分子/碳材上的變化來提昇效率。

高分子太陽能電池發電原理為：光主要由Donor材料（共軛高分子；Conjugated Polymer）吸收，由於共軛高分子材料具高的吸收係數，因此其元件的厚度為100nm (Polycrystalline CuInSe, CdTe: 1 $\mu$ m、Crystalline Silicon: 100 $\mu$ m )，為最輕薄的太陽能電池，光電轉換詳細作用機制如圖1-2所示，利用Donor-type 材料與Acceptor-type 材料進行混摻，藉由太陽光的照射，以產生電子與電洞對(Electron/Hole Pair)，最後電子與電洞分離，並分別經由電子與電洞傳導材料，傳輸至陰陽電極而形成電壓降產生電能，由於有機半導體材料激態(Exciton)下，有較高的束縛能（Binding Energy；約在0.2~1.0eV）與無機材料（矽的Binding Energy；約0.015eV）相比，其束縛能約大上一兩個等級，故室溫條件下，有機材料無法形成自由的電子或電洞(Free Carriers)，必須藉由N型與P型材料界面的勢能差，才能達到電子與電洞分離的效果，目前最常見之有機混成太陽光電系統，主要採Heeger A. J. 與Wudl F.所設計的BHJ結構，其元件結構如圖1-4所示。

以高分子/碳材混摻系統((Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)為P-type 而 [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)為N-type材料)所組成的主動層材料，配合ITO基材與Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)(PEDOT: PSS)組成的陽極及以陰極鋁(Al) 所構成。

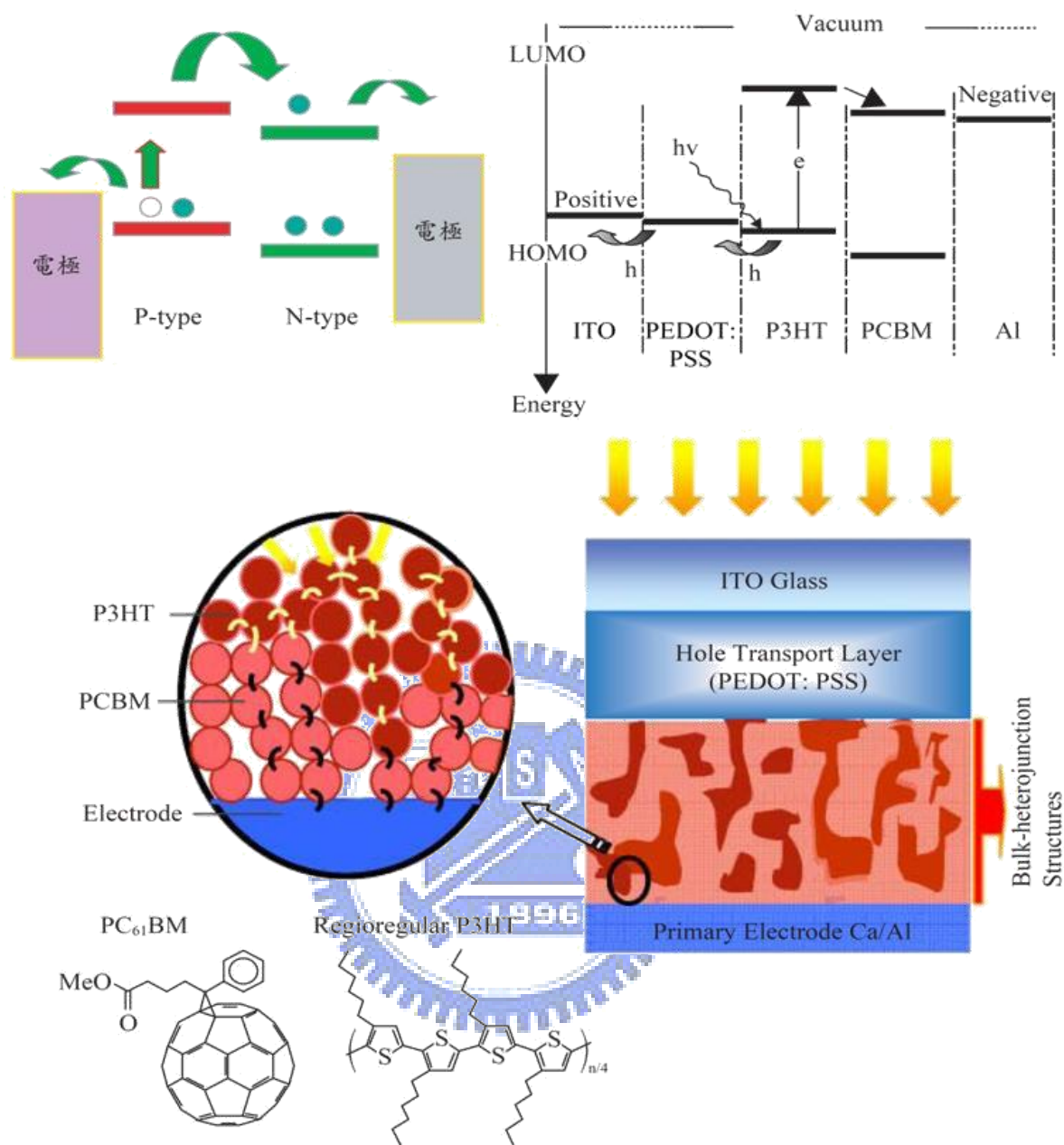


圖1-4 有機高分子光電轉換以及元件結構<sup>(7)</sup>

(2) 有機/無機奈米複合材料太陽能電池<sup>(8)</sup>

TiO<sub>2</sub>為一種常見的n型半導體材料，具有良好的電子傳導能力，能階約為3.2eV，在更高能量的紫外光下會激發出電子與電洞對，而電洞會再與空氣中的水氣反應形成OH·自由基，此OH·自由基具有強大的氧化能力，可氧化其他物質，故被大量使用作光觸媒。目前常見的應用有空氣淨化、

抗菌、防霧、水中有毒物處理及太陽電池……等。

既然TiO<sub>2</sub>是良好的n型半導體，因此p型半導體MEH-PPV一發展出來後，即有學者將MEH-PPV與TiO<sub>2</sub>奈米顆粒混摻製成複合材料，其製成之形態有雙連續結構或雙層結構(Bi-layer)，以MEH-PPV做為吸收光子且為電洞傳導層，TiO<sub>2</sub>同樣吸收光子，但改作為電子傳導層的角色。另一為有機高分子，一為無機半導體，若要得到均勻的混摻效果，則須經過部份的修飾(Modify)。Hide等人提出由於TiO<sub>2</sub>奈米材料末端之OH官能基不易懸浮在MEH-PPV溶液中，故欲製作TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV複合材料須將TiO<sub>2</sub>之表面改質，利用Silation將(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl 與TiO<sub>2</sub>上的OH基鍵結，如此即可得混合效果較佳之複合材料，除了TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV 複合膜以外，亦有製作TiO<sub>2</sub>/PPV 複合膜，此法則直接將TiO<sub>2</sub>與PPV Precursor 共同溶於甲醇中，再經由加熱、抽真空等步驟把PPV Precursor 轉化為最後的產物，由於甲醇可溶TiO<sub>2</sub>與PPV Precursor，因此可得TiO<sub>2</sub>較高比例的複合膜。Savenije 等人所製得之TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV 雙層結構太陽電池具有0.92V之V<sub>oc</sub>以及AM1.5 白光下0.15%的能量轉換效率相對於而Arange 等人製作的TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV雙層結構則得0.7V之V<sub>oc</sub>，且另外特別提到層狀結構的光導度(Photoconductivity)比混摻結構高出100 倍。

除了TiO<sub>2</sub> 以外，亦有研究利用CdSe與MEH-PPV製成複合材料，此元件具有0.5V之V<sub>oc</sub>以及在514nm 下有0.6% 的能量轉換效率與12% 的量子

效率，此元件使用了高濃度的奈米顆粒以與MEH-PPV產生雙連續結構，並使相分離大小在10~200nm 以內。Alivisatos等人則在最新的研究中指出，利用合成出的奈米棒狀顆粒CdSe 與Regioregular poly 3-(Hexylthiophene) (P3HT)做攪混，在AM1.5的照光能量下，有1.7% 的效率，並且藉由調整奈米棒狀CdSe的直徑、長度可利用量子效應來改變能階，更進一步提高光子的吸收效率。

### (3) 染料敏化型太陽能電池<sup>(9)</sup>

染料敏化太陽電池具有低材料成本、製程容易及製程設備簡單的特色，整體的成本約為傳統矽基太陽電池的1/5~1/10，因而引起能源界積極地投入這方面的技術研究開發。

1991年以瑞士洛桑聯邦理工學院Grätzel 教授為首的研究小組，以奈米多孔TiO<sub>2</sub> 膜為半導體電極，以過渡金屬Ru及Os等有機化合物作敏化劑，並選用適當的氧化-還原電對，發展出一種新型的太陽電池，稱之染料敏化太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cells; DSSC)，其在AM1.5 的模擬日光照射下轉化率可達7.1%。

1993年Grätzel 等再次報導了光電能量轉換率達10%的DSSC電池。

1997年其轉換效率達到10~11%。

1998年他們又研製出全固態DSSC電池，更進一步朝實用化邁進。



### 1.2.3 太陽能光譜<sup>(10)</sup>

太陽表面溫度接近6000K，因此其放射光譜幾乎等同於該溫度下的黑體輻射，且光譜照射並無方向性，地球與太陽相距約1億5千萬公里遠，能到達地球表面的光子，幾乎只有正向入射至地球表面的光譜所貢獻，因此到達地球大氣圈表面的光譜輻射能量定義為太陽常數(Solar Constant)，其數值大約 $1.353 \text{ kW/m}^2$ ，大氣圈外的太陽光譜定義為AM0，其中大氣質量(Air Mass)用來估量因大氣層吸收後，導致影響太陽光譜表現與總體能量值，而這些能量值亦是地球表面應用的太陽電池元件所能運用的，圖1-3說明大氣質量的計算方法，大氣質量數值常使用 $\text{Air Mass} = 1/\cos\theta$ 來計算，其中 $\theta = 0$ 所代表的是太陽光線從頭頂上方直射下來，由上述的計算式中可知，地球表面用以衡量太陽光譜的大氣質量值是大於等於1，目前慣以使用的太陽光譜為AM1.5，即是太陽光入射角偏離頭頂46.8度(圖1-5)，當太陽光照到地球表面時，由於大氣層與地表景物的散射與折射的因素，會多增加20%的太陽光入射量，抵達地表上所使用的太陽電池表面，其中這些能量稱之為擴散部份(Diffusion Component)，因此針對地表上的太陽光譜能量有AM1.5G(Global)與AM1.5D(Direct)之分，其中AM1.5G即是有包含擴散部分的太陽光能量，而AM1.5D則沒有。圖1-6表示的即是大氣圈外(AM0)與地表上(AM1.5)太陽光能量光譜，而表1-1表示在地表上(AM1.5)太陽能光子在各波長所佔的百分比數據，由圖1-6與表1-1，可以了解，因此若要有高效率

的太陽能電池，則需在可見光區(400 nm)到近紅外光區(1400 nm)須有廣泛吸收。

太空用的太陽能電池元件電性量測所使用的標準光譜是採AM0，而地面上應用的太陽能電池元件電性量測所使用的標準光譜，依其應用性之不同，可採用AM1.5G或是AM1.5D，其中AM1.5G 光譜的總照度為 $963.75\text{W}/\text{m}^2$ ，而AM1.5D光譜的總照度為 $768.31\text{W}/\text{m}^2$ ，在量測計算應用上方便，常會將此二值做歸一化(Normalize)至 $1000\text{W}/\text{m}^2$ 。

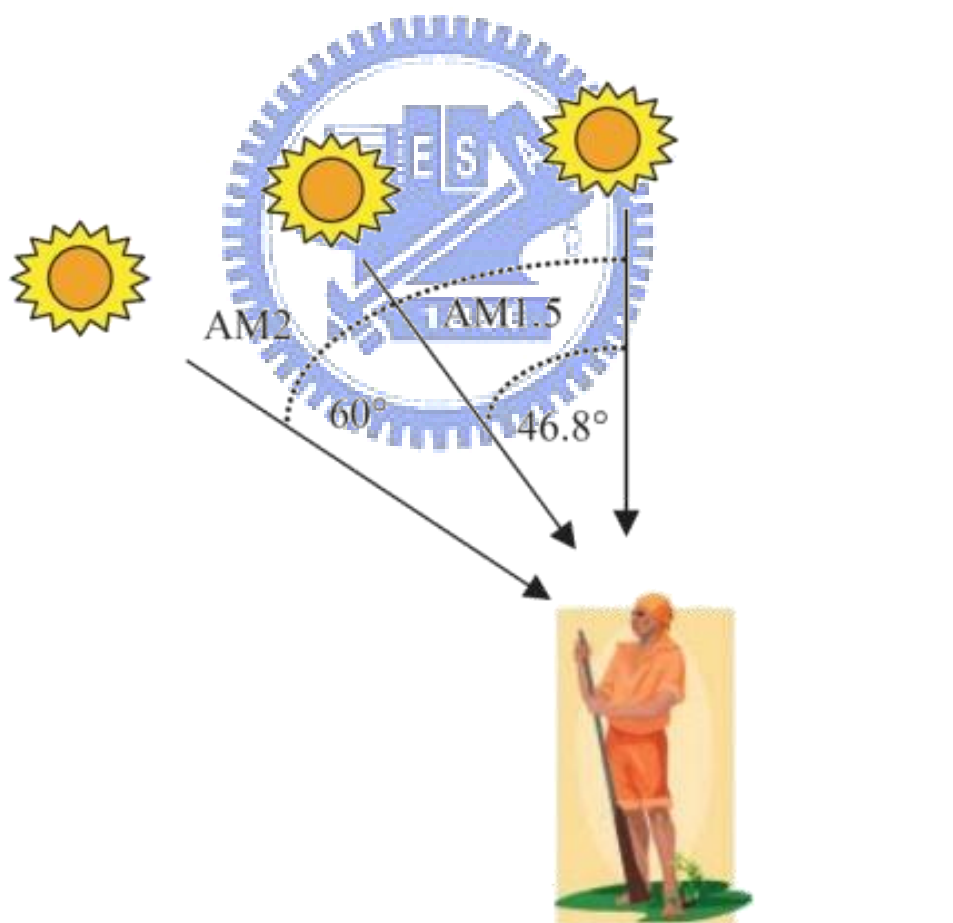


圖1-5 大氣質量的計算方法示意圖

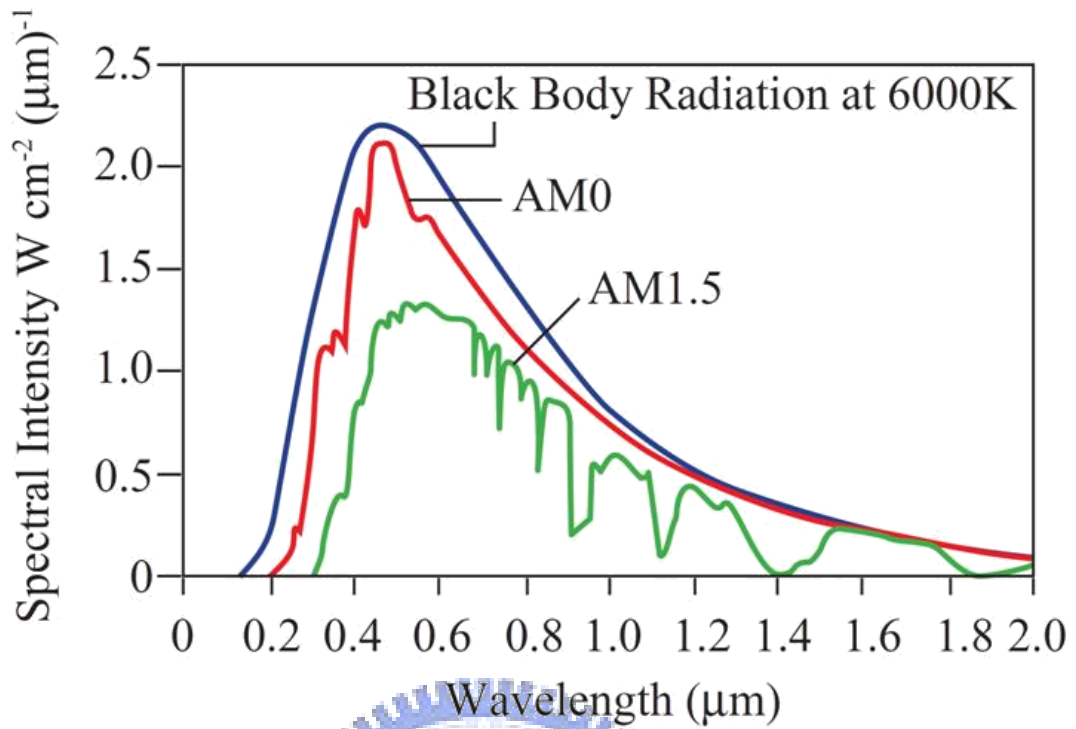


圖1-6 大氣圈外(AM0)與地表上(AM1.5)太陽光能量光譜

表1-1 各波長區段佔總光子通量的百分比

| 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        |

## 第二章 文獻回顧與研究動機



## 2.1 染料敏化型太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell)

染料敏化型太陽能電池(DSSC)可追溯到1991年瑞士M. Grätzel實驗室所發展出高效率且低成本的太陽能最具代表性。染料敏化太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell; DSSC)的結構(圖2-1)一般包括：(1)陽極基板：包含玻璃及透明導電氧化物(Transparent Conducting Oxide; TCO)；(2)陽極：一般採用半導體氧化物，二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )為較常用，因為在可見光範圍的化學穩定度高；(3)光敏化劑(Photosensitizer)：吸收光子後，電子躍遷後注入 $\text{TiO}_2$ 的表面，無論有機或有機金屬材料都可以使用。(4)氧化還原電解液(Redox Electrolyte)：作為陽極與陰極之間電子傳遞的媒介；(5)陰極(有時叫做對向電極(Counter Electrode))：一般是附有白金的TCO電極或是碳(Carbon)電極<sup>(11)</sup>。目前光敏化劑即有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物其最高光電轉換效率已達到11%<sup>(12)</sup>，而純有機染料(Metal-free)其最高光電轉換效率可達9%<sup>(13)</sup>。

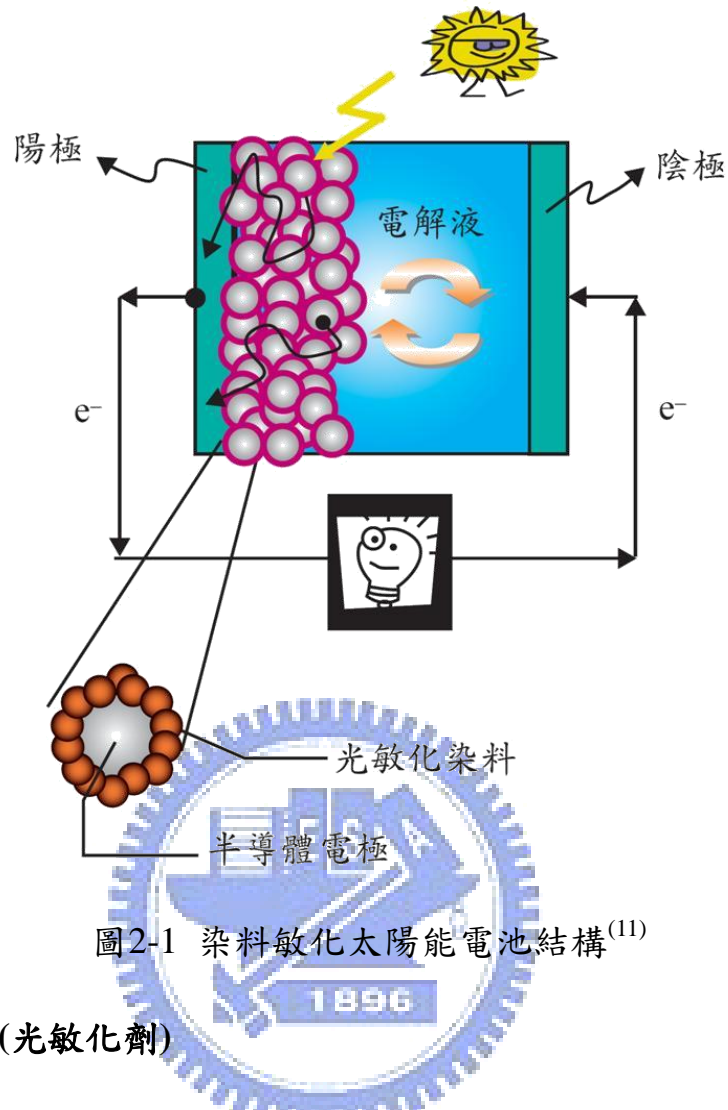


圖2-1 染料敏化太陽能電池結構<sup>(11)</sup>

### 2.1.1 有機染料(光敏化劑)

有機染料是染料敏化太陽能電池中的重要組成部分，而有機染料主要分為兩類，分別是含金屬鈳錯合物有機染料(ruthenium complex organic dye)，與不含金屬有機染料(metal-free organic dye)。以 Ru 金屬為中心的錯合物有機染料其轉換效率和穩定性最佳，其轉換效率已可達到 11%，但在製作過程中，含金屬必須耗費的成本較高以及純化上的難度和可能造成環境污染。於是，不含金屬的有機染料受到許多科學家的重視，因其沒有原料來源的限制、簡易性、符合經濟成本、化合物結構可設計性廣泛和由於分子內  $\pi-\pi^*$  電子躍遷，使得具有高莫耳吸收係數等優點。其結構設計上，

文獻中像是 perylene<sup>(14)</sup>、cyanine<sup>(15)</sup>、xanthene<sup>(16)</sup>、merocyanine<sup>(17)</sup>、coumarin<sup>(18)</sup>、hemicyanine<sup>(19)</sup>、indoline<sup>(20)</sup>和 triphenylamine<sup>(21)</sup>-等。

一般而言，作為光敏染料之有機分子，通常結構中具有三個部分，電子予體(Donor)、共軛橋樑(Conjugated spacer)以及電子受體(Acceptor)所形成 D- $\pi$ -A 的雙極性化合物體，電子可利用有機化合物的共軛系統中共振而移動，而達到電荷轉移(Charge transfer)的效果。

一般良好的有機染料特性大致需符合下列四個條件：

(1)對太陽能光能夠廣泛的吸收

(2)能緊密吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面

(3)染料的氧化態與激發態生命期要夠穩定，才可使電子能有效的注入 TiO<sub>2</sub> 傳導帶

(4)氧化及還原電位上與二氧化鈦導電帶的搭配。

綜合上述原因，在分子的結構設計上，需要思考各方面是否能夠達最佳化，才能有較高的轉換效率。

### 2.1.2 多孔性奈米二氧化鈦薄膜<sup>(22)</sup>

二氧化鈦奈米粒子組合而成之多孔結構，提供了極大之染料分子吸附面積，如此一來負責吸光之染料分子數目得以大增；除此之外，奈米結構多少也可讓入射光增加散射，加強染料對光的吸收效率，綜合上述二點，直接提高了吸光的效率。

另外，電子在二氧化鈦奈米粒子組合成之多孔結構中往電極方向的擴散所受到的阻力有限，幾乎沒有能量損失；相較於電洞受到系統還原的速率，DSSC系統於光電轉換中，電子-電洞對再結合(Electron-hole Recombination)的效率非常低，這在傳統的半導體光電池中，是一項很嚴重的因素，影響轉換效率。

至於為何電子-電洞對再結合的速率低，究其原因，不外乎可能是因為電洞有效率地被填入電子，電洞很快消失，也就無所謂電子-電洞對的再結合，這也使得DSSC系統比傳統的半導體光電池更適合於弱輻射區域或時段的應用，利用功能性的奈米粒子材料二氧化鈦電子-電洞對的形成，造就其具有催化能力的主要因素；然而電子-電洞對的再結合也相對影響了二氧化鈦的催化效率，因此適當的穩定電子-電洞對的分離將有效的提升催化的功能，這項穩定的效果可以藉由主-客體之間的電子傳遞而達到。

圖2-2為二氧化鈦電極的掃描穿透式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)影像，由溶膠-凝膠法(sol-gel)製成二氧化鈦粉體，配成膠狀後利用網印塗佈於透明導電極上，烘乾燒結後形成多孔隙的奈米粉體，其粒徑大小約為30~50nm，因為增加了表面積可以吸附更多的染料分子，進而提升了光電轉換效率。



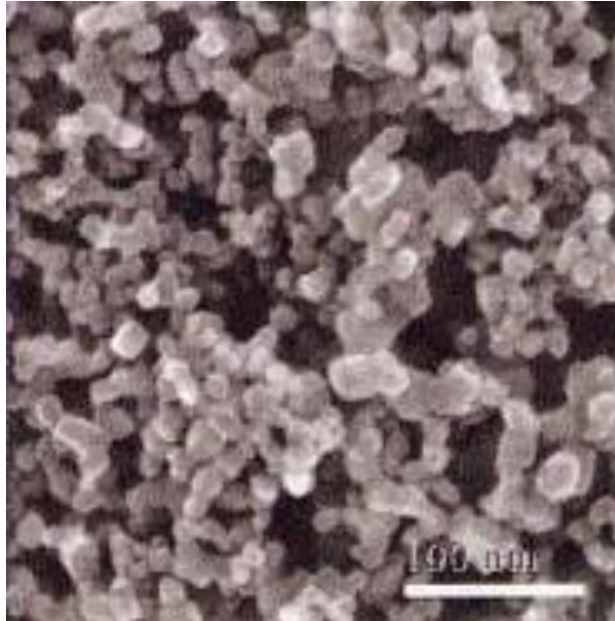


圖2-2 奈米多孔的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )電極結構<sup>(22)</sup>

根據文獻研究說明二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )與有機染料上鍵結可分為 Unidentate、Chelating 以及 Bridging bidentate 三種方式，其鍵結方式的不同(如圖2-3所示)，則取決於二氧化鈦與有機染料上所含有可鍵結之官能基數目，也就是針對有機染料的化學結構上設計的不同，較少的官能基鍵結則傾向於 Unidentate 形式，反之染料分子上含有較多的官能基時鍵結則傾向於 Chelating 以及 Bridging bidentate<sup>(23)</sup>。

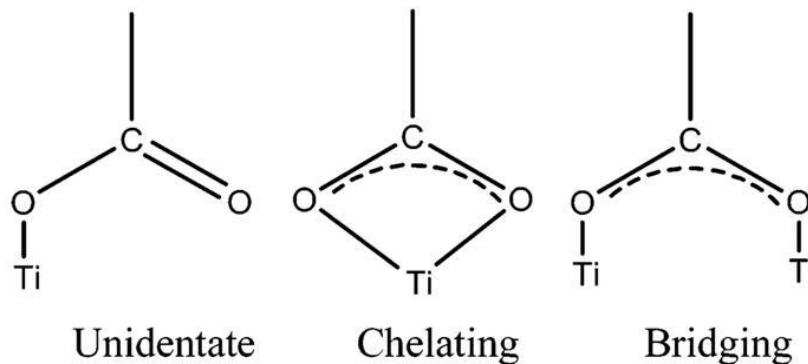


圖2-3 羧酸鍵結於二氧化鈦表面上的可能模式<sup>(23)</sup>

### 2.1.3 光化學反應機制

染料敏化型太陽能電池光化學反應過程有主要三個組成部分<sup>(24)</sup>：

- (1)有機染料吸收太陽光子能量後，進而形成激子(Excitons)。
- (2)奈米鈦金屬氧化物(TiO<sub>2</sub>)有效傳輸電子。
- (3)氧化還原電解質來幫助染料及金屬氧化物進行電子傳輸。

示意圖如圖 2-4 所示。其機制簡述如下：

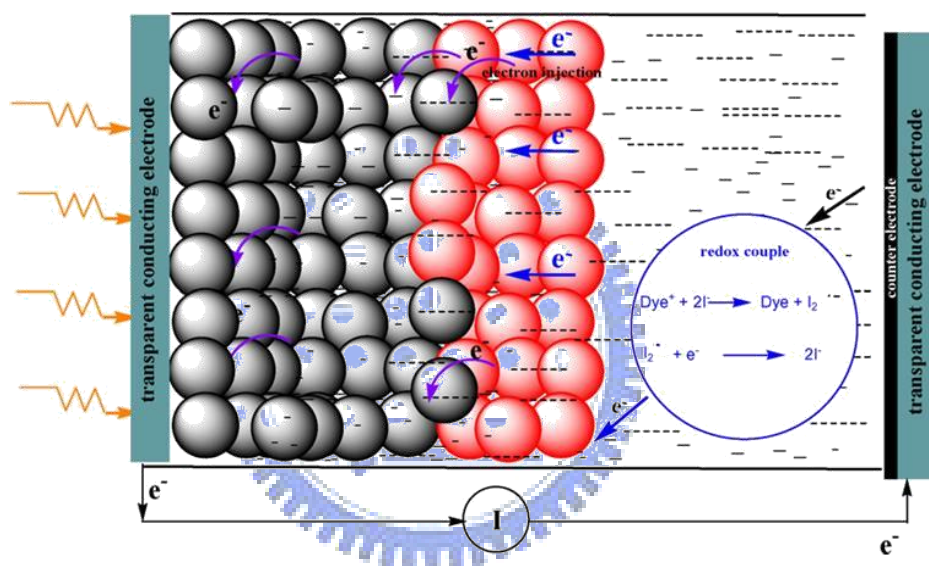
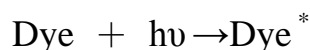
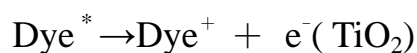


圖2-4 DSSC光化學反應機制<sup>(24)</sup>

- (1) 太陽光照射注入後，有機染料吸收太陽光子能量，由穩定基態(Dye)躍升為激發態(Dye<sup>\*</sup>)：

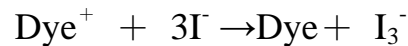


- (2) 有機染料激發態的電子，注入TiO<sub>2</sub>顆粒中，故染料分子自身成氧化狀態：

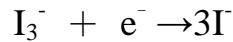


- (3) 染料分子的氧化態(Dye<sup>+</sup>)進一步和還原劑(3I<sup>-</sup>)進行化學氧化還原反應，

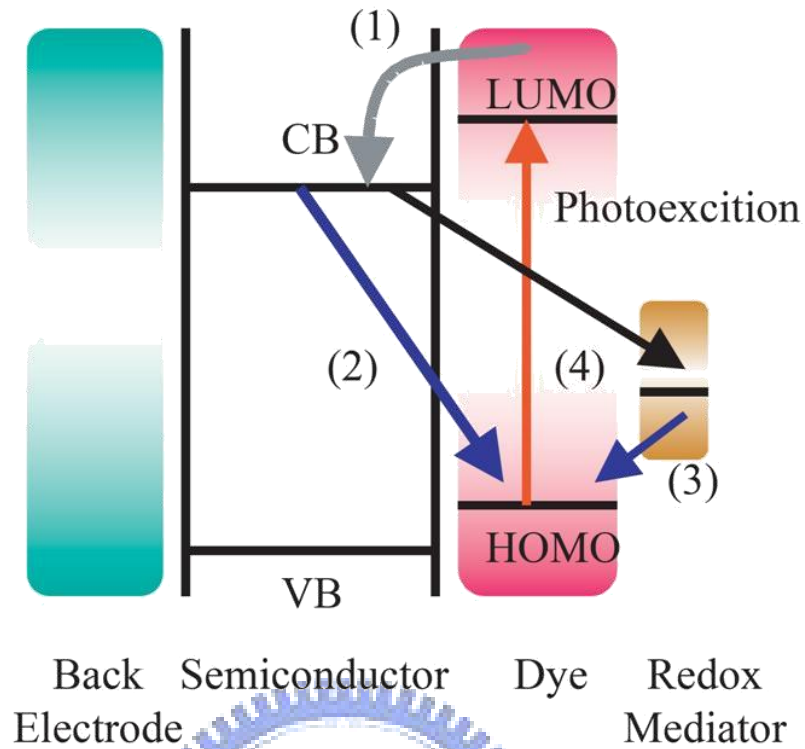
故染料分子由氧化態(Dye<sup>+</sup>)變回基態(Dye)，而還原劑則被氧化(I<sub>3</sub><sup>-</sup>):



(4) 此時被氧化的還原劑(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)，又被對電極上的電子再次還原(3I<sup>-</sup>):



染料分子受光激發後，電子從染料結構中電子予體轉移至電子受體而達電荷分離，其中被氧化的染料所提供的電子，一方面會注入金屬氧化物，同時也必須避免再結合(Recombination)的可能性(如圖 2-5 所示)，而這取決於金屬氧化物/染料/電解質相對的電子能階位置所致，當染料分子吸收太陽能光子而處於激發態下，其電子能量須大於金屬氧化物的導電帶(Conduction band,CB)，且軌域要盡可能分佈於接近金屬氧化物的位置，使電子能順利注入金屬氧化物中並傳遞出去，而失去電子的染料分子則須藉由電子能階較高的還原劑或電洞傳輸材料將染料再生回復到基態，以便進行下一次的光子吸收，故太陽能電池效率的好壞是取決於內部電荷再結合和存在電荷轉移狀態的生存期(life-time)兩者互相競爭<sup>(25)</sup>。



(1) Injection; (2) Re-combination;  
 (3) Re-Reduction; (4) Dark Current

圖 2-5 DSSC 電池的基本反應步驟<sup>(11)</sup>

### 2.1.3 參數說明

圖2-6所示為太陽電池元件測試的電路示意圖，所使用的是四端點的量測方法，藉由可調變電源負載提供，來量測元件在照光情況下的電流值與電壓值，圖1-9所示則為常見的太陽電池元件的電性量測結果。從所測得I-V曲線圖裡，可分別萃取出元件的開路電壓、短路電流、填充因子、轉換效率等物理參數。其個別定義如下所述<sup>(10)</sup>：

- 1.開路電壓( $V_{oc}$ )：當太陽電池元件電流等於零時，所得之電壓值。
- 2.短路電流( $J_{sc}$ )：當太陽電池元件電壓等於零時，所得之電流值。

3.轉換效率(Efficiency):  $\eta\% = (\text{元件的最大功率輸出值} / (\text{入射光譜能量} * \text{元件面積})) * 100$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{input}}$$

其中 $P_{input}$ 為入射光強度。

4.填充因子(Fill Factor):  $FF = (\text{元件的最大功率輸出值} / (V_{oc} * J_{sc})) * 100$

$$FF = \frac{(I \times V)_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

5.入射光子-電流轉換效率(IPCE); 其值是代表在單色光照射下入射光子轉換成電子的效能, 其公式定義為:

$$IPCE = \frac{1.24 \times 10^3 \times \text{光電流密度} (\mu A / cm^2)}{\lambda (nm) \times I (W / m^2)}$$

式中 $\lambda$ 為單色光的激發波長,  $I$  為入射光子通量。

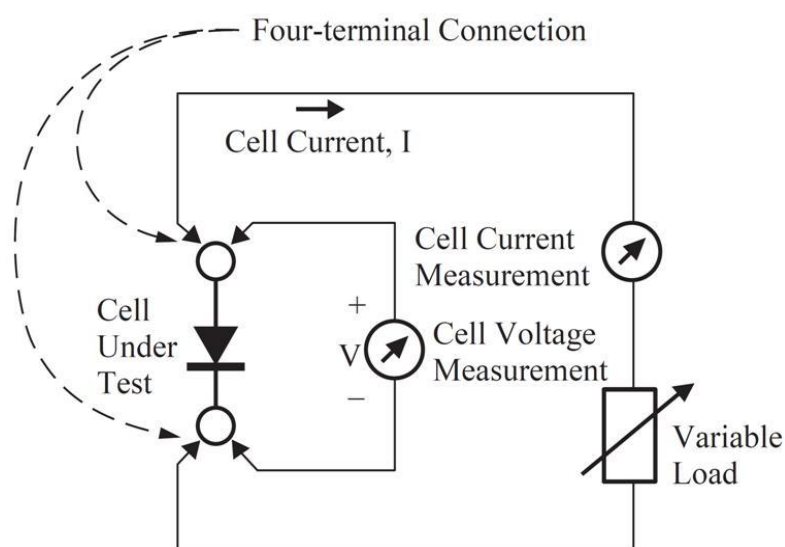


圖2-6 太陽電池元件測試的電路示意圖<sup>(10)</sup>

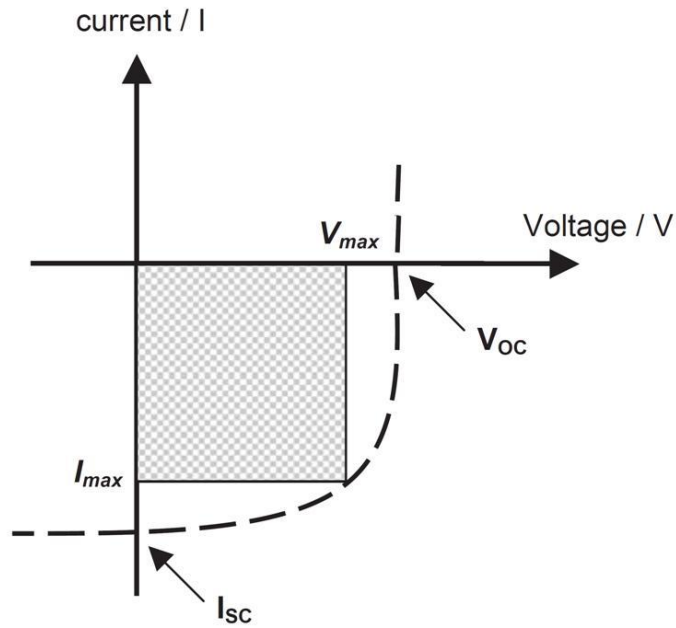


圖2-7 太陽能電池於照光下的電流-電壓(I-V)特性曲線<sup>(26)</sup>

## 2.2 液晶

### 2.2.1 簡介

對於一般常見的物質由結晶狀的固體 (Crystalline Solid) 相，變為各向性的液體 (Isotropic Liquid)，通常是經由單一過程的相變，但有很多有機物由結晶固體到同向性液體間卻需要經過多個步驟的相變，因此當中存在一個或多個介於結晶固體與各向同性液體間的中間相 (Meso-phases)，由於這些中間相的分子次序是介於結晶固體與同向性液體間，所以這些相的力學、光學性質和對稱性也介於結晶固體與液體之間。

### 2.2.2 液晶分類

液晶的狀態被喻為自然界中的第四種狀態，它有別於固態、液態與氣態的三種基本物質狀態。

液晶是長棒狀分子末端有強極性基的化學結構，擁有下列特殊性質：

(1)液晶的流動性與結晶體的晶體特性。

(2)從低溫加熱固體融解，會溶化呈現白色混濁液體；再升溫，最後成為等方向性的透明液體。

(3)施加電場、光、熱等外部刺激，分子的排列會被改變。

液晶依形成方式、分子排列方式、分子量大小…予以分門別類。依形成方式的不同而分為熱向型液晶（Thermotropic Liquid Crystal）、液向型液晶（Lyotropic Liquid Crystal）二大類。

熱向型液晶為在不同溫度範圍下有不同液晶相，此種液晶多應用於電氣-光學效果及溫度-光學效果上；而液向型液晶乃在適當的溶濟中，當達到臨界濃度時所形成液晶相，此類型液晶多存於生物體的物質中，再者，因液晶分子排列狀態不同，分別命名為向列型（Nematic）液晶相、層列型（Smectic）液晶相、膽固醇型（Cholesteric）液晶相。

向列型液晶是由希臘語而來，為絲狀的意思，以偏光顯微鏡觀察時，可見到如多數絲帶的光學形態；層列型液晶則為希臘語黏土的意思，故此類型液晶一般如油脂般的黏稠，在偏光顯微鏡下具有獨特的紋理；第三種

膽固醇型液晶則是基於大部份的膽固型液晶是由膽固醇( $C_{27}H_{46}O$ )所衍生出的化合物而得名。將液晶其他分類歸納整理如下表：

表2-1 液晶分類

|          |                                    |          |
|----------|------------------------------------|----------|
| 形成方式區分   | 熱向型液晶(Thermotropic Liquid Crystal) |          |
|          | 液相型液晶(Lyotropic Liquid Crystal)    |          |
| 分子排列方式區分 | 向列型(Nematic)液晶                     |          |
|          | 層列型(Smectic)液晶                     |          |
|          | 膽固醇型(Cholesteric)液晶                |          |
|          | 圓盤狀(Discotic)液晶                    |          |
| 分子量大小區分  | 高分子液晶                              | 主鏈型高分子液晶 |
|          |                                    | 側鏈型高分子液晶 |
|          | 低分子液晶                              |          |

### 2.2.3 液晶觀察與辨別

一般科學上鑒定液晶的方法不外乎偏光顯微鏡(polarized optical microscopy)觀察液晶紋理圖、DSC(differential scanning calorimeter)、XRD(X-ray diffraction)，最為方便的就是利用偏光顯微鏡觀察液晶所特有的雙折射性的光學紋理。

液晶亦被稱之為異方性液體，具有單一光軸特性，液晶分子之光軸與分子軸方向一致，其液晶的光學性質為正如：層列型或向列型液晶。反之，



如膽固醇型液晶之光軸則與螺旋軸方向一致，故其光學性質為負。將液晶分子置於二薄玻璃片間，並架設好加熱裝置，通常在相互垂直偏光板下觀察，此手法可初略識別液晶種類及決定液晶相的轉移溫度，即使是同名稱的光學紋理，若液晶相不同則所觀測的光學紋理也會呈微妙的不同。且同一液晶其所生成的紋理也會因玻璃片的表面狀態、液晶分子狀態及液晶相的生成過程等不同而有顯著的不同。

一般而言，由等方向性液體行冷卻過程做觀察，向列型液晶於冷卻過程中，在等方向性液體的暗視域上先有多數的光輝小球狀紋理（Droplet Texture）生成，其次這些小球會生長，集合而成纖維狀紋理（Threaded Texture）及 Schlieren Texture。層列型液晶在等方向性液體的暗視野中，先有短棒狀紋理（Batonet Texture）及星狀紋理（Star Texture）出現，再交錯形成種種的扇狀紋理（Fan-shaped Texture）及 Mosaic Texture，尤其是，微細狀帶線扇狀組織為 Chiral Smectic C（強介電性）液晶所特有；此扇狀組織於膽固醇型液晶中亦可被發現，但在膽固醇型液晶下，若將二片玻璃性稍微挪動時，則可轉移至特徵性的呈真珠光的 Planar texture。

## 2.3 研究動機

如前所述，本論文中擬開發新的非金屬系(Metal-free)有機光敏化染料。相較於鈦錯合物，非金屬系有機光敏染料的太陽能電池雖然起步晚，但其光電轉換效率已可達到 9%。在本文中，染料分子是以 Tris-dodecyloxy phenyl-<sup>(27)</sup>與 Cyanoacrylic acid 為電子予體與受體，而主要是合成修飾不同的電子予體或電子予體與電子受體間之共軛橋樑(Conjugated spacer)。本研究主要目的在於引入 3,4,5-tris-dodecyloxy-phenyl-來做為染料的電子予體部分，取代掉以往文獻中共軛性較好的 Triphenylamine-，在電子予體與受體間，再藉由共軛橋樑中融合環(Fused dithienothiophene)，如圖 2-8 所示，將電子從電子予體經共軛系統傳到電子受體 Cyanoacrylic acid 上。本研究在共軛橋樑設計上，主結構是以 dithieno[3,3-b:2',3'-d]thiophene，其中再分別含有 Dithiophene 以及 Bithiazole 來延長共軛系統長度，以提升電荷轉移的能力和加強吸收光譜的強度和範圍。

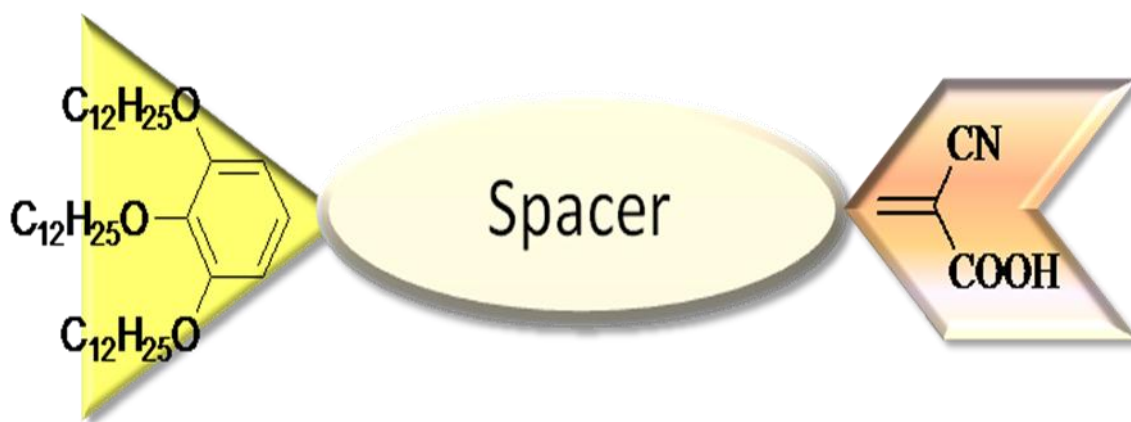


圖2-8 化合物主結構圖

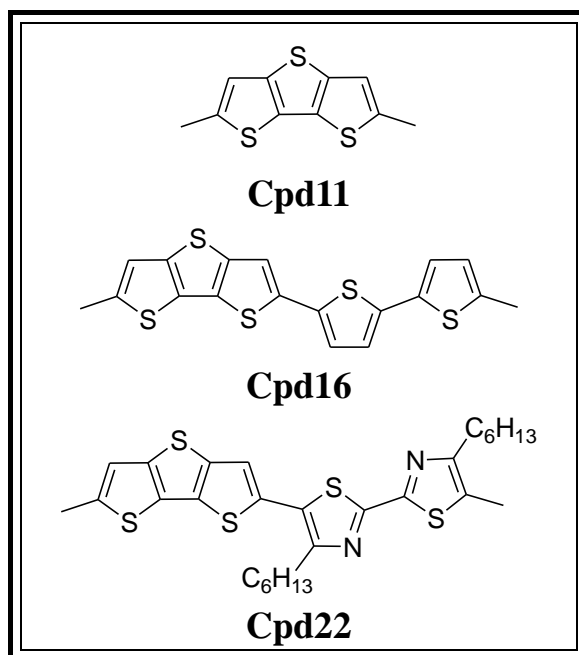


圖2-9 化合物中共軛系統結構圖

圖 2-9 為本文中所設計的三個分子的共軛系統結構圖，在共軛系統上，主架構的融合環 Dithieno[3,3-b:2',3'-d]thiophene，因其在高極性電解質溶劑中具有較低的自由能<sup>(28)</sup>，可讓染料在光伏效應產生的同時，使得有較好的再生能力，故選用此結構做為此論文中染料分子的主架構部分。

另外考慮到分子的結構特性，可能具備液晶性質，故增加了兩個 Thiophene 來延續其硬段結構；除此之外溶解度也是另一項因素，因此引入的 Bithiazole 雜環結構上含有軟鏈段，但當軟鏈段愈多時，亦會影響分子與分子間的堆疊，使分子聚集(Aggregation)，而造成的立體障礙<sup>(29)</sup>並影響電子的傳遞；倘若硬段結構太多，又會導致溶解度大受影響，甚至難溶於一般常見的低沸點溶劑，因此將不利於元件的製備，於是在本實驗中引入 Dithiophene 以及 Bithiazole 來做為比較，共軛系統的設計不僅決定吸收光譜

的區域更加影響了電子從染料激發態注入到  $\text{TiO}_2$  表面上。

由於含有液晶性質的分子，具有較良好的分子排列與堆疊性，故此研究此論文的動機，乃藉由引入一般運用在液晶上的片段液晶分子結構 Trioxyphenyl-，加上共平面性較好的融合環 Dithieno [3,3-b:2',3'-d] thiophene，進一步探討所設計的分 子，在染料敏化型太陽能電池上的應用與特性。





### 第三章 實驗部分

### 3.1 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)
2. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance)

型號：Burker AC-300 型

檢驗方法：將 sample 溶於 d-solvent 中，利用所測得  $^1\text{H}$  與  $^{13}\text{C}$  光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以 d-solvent 值為內標 (d- $\text{CHCl}_3$   $^1\text{H}$ :  $\delta = 7.24$  ppm,  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 77$  ppm)。s 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, m 代表 multiplet。

3. 元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

4. 示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，將待測之樣品稱重在 1.5~5.0 mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋壓錠後，便可進行量測；並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度，Krigbaum 根據液晶聚合物的焓值 (enthalpy) 而歸納出以下原則：一般向列型液晶焓值在 0.35 ~ 0.85 kcal/mole，而層列型液晶焓值在 1.5 – 5.0 kcal/mole 間，但這些數值也

只能用來作為參考，並非所有的化合物均遵守這個趨勢。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移（可能有結晶相-結晶相轉換），因此液晶相之確定須輔以其他儀器，例如：偏光顯微鏡 (POM)，X-ray 繞射等。

5. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer,TGA)

型號：TA Q500 型

6. 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以二片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學紋理變化，可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。二片偏光片（下稱為 Polarizer，上稱為 Analyzer）偏光角度差通常調為 90 度。

偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的二片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過，顯微鏡下可呈條紋。

7. X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder X-ray Diffractometer, PXRD)

X-ray 繞射儀可視為分析鑑定液晶光學紋理種類最有效方法之一。理論上，平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-ray 皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-ray 繞射情

形可用 Bragg's Law ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) 來描述。

8. 紫外光—可見光光譜儀 (Ultraviolet—Visible Spectrophotometer)

型號：Varian Cary 50 型。

紫外光—可見光吸收光譜可以用來偵測軌域中之電子被激發而產生躍遷的情況，所以吸收光的波長和物質內的電子能階有關。操作方法為先將溶劑放入方形的石英管且放入儀器的樣品槽中，並設定好儀器參數作基線掃描。之後再以使用相同溶劑之樣本溶液進行掃描，即得所要之光譜。

9. 螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrometer)：

型號：Hitachi F-4500。

螢光光譜可以用來偵測發光團分子之電子被激發後以發光的形式回到基態的情況，所以放射光的波長和物質內的電子結構有關。操作方法為配製適當的濃度並設定其激發波長，再放入螢光光譜儀進行掃描，先測量參考溶液再測量樣品溶液，即得所要之光譜。



### 3-2 實驗藥品

| 藥 品   | 廠 商        |
|---|------------|
| Thiophene   | Aldrich    |
| <i>N</i> -formylpiperidine                              | Alfa Aesar |
| Ethyl 2-sulfanylacetate                                 | TCI        |
| Copper (Cu)   | MERCK      |
| Bromine   | MERCK      |
| <i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in Hexane)                | Chemetall  |
| Tri- <i>n</i> -butyltin chloride (SnBu <sub>3</sub> Cl) | ACROS      |
| <i>N</i> -Bromosuccinimide (NBS)                        | Fluka      |
| 5-Bromo-1,2,3-trimethoxybenzene                         | Alfa Aesar |
| Boron tribromide (1.0 M in DCM)                         | Aldrich    |
| 1-Bromododecane   | Alfa Aesar |
| Potassium carbonate                                     | SHOWA      |
| 2-Octanone  | Alfa Aesar |
| Potassium fluoride                                      | SHOWA      |
| Urea  | SHOWA      |
| Dithiooxamide   | Alfa Aesar |
| Tributyl(thiophen-2-yl)stannane                         | ACROS      |
| 5-Bromothiophene-2-carbaldehyde                         | ACROS      |
| 2-Cyanoacetic acid                                      | Alfa Aesar |
| NH <sub>4</sub> OAc                                     | SHOWA      |

表3-1 實驗藥品

| 溶 劑                 | 廠 商                    |
|---------------------|------------------------|
| Acetone             | GRAND                  |
| Dichloromethane     | TEDIA                  |
| Ethyl Acetate       | GRAND                  |
| Ether               | J.T. Baker             |
| n-Hexane            | GRAND                  |
| Tetrahydrofuran     | Mallinckrodt Chemicals |
| Toluene             | GRAND                  |
| Glacial acetic acid | RDH                    |
| Ethanol             | TEDIA                  |
| Chloroform          | RDH                    |

表3-2 實驗溶劑

### 3-3 合成流程

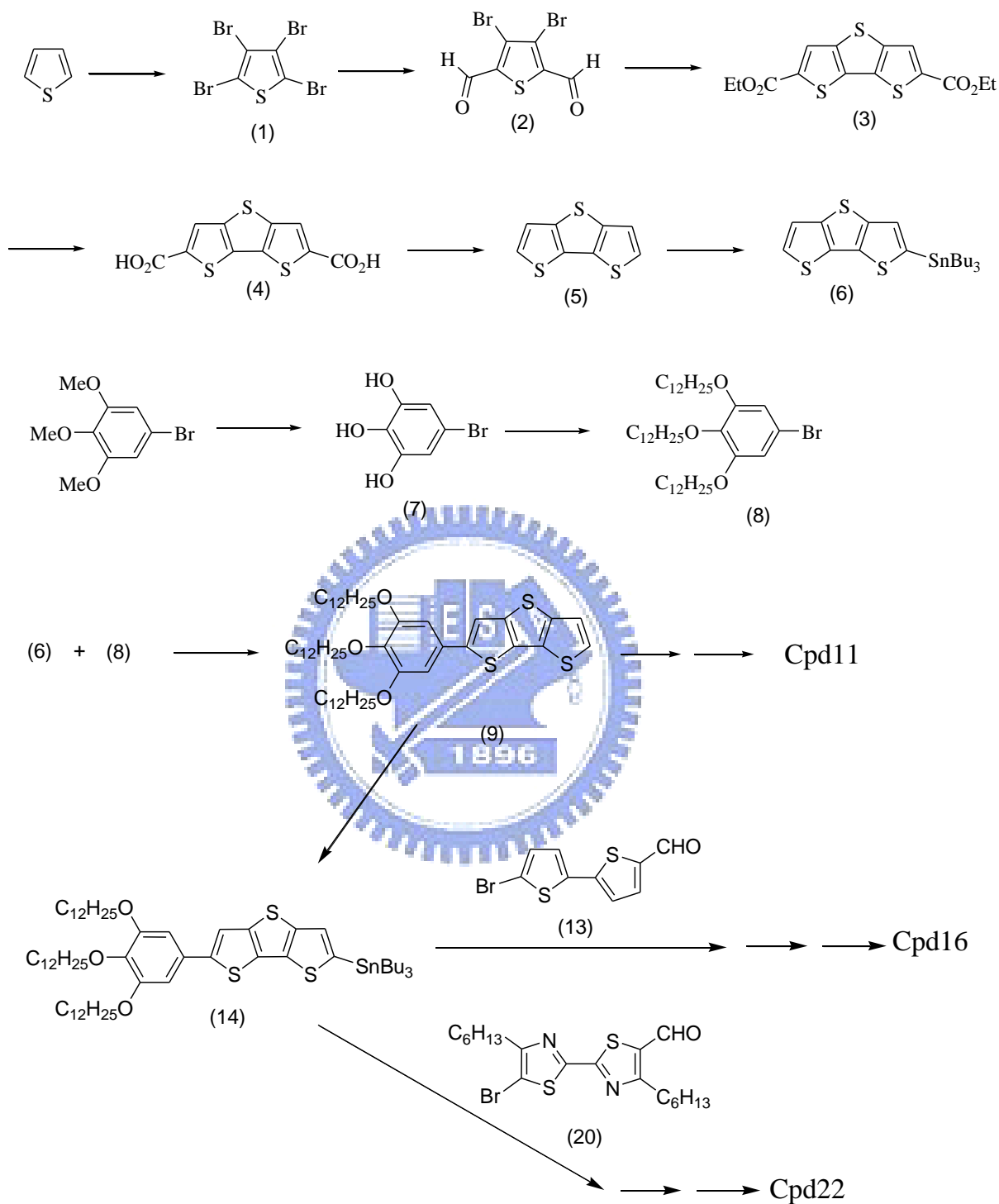


圖3-1 化合物總流程圖

### 3.3.1 化合物 11 的合成

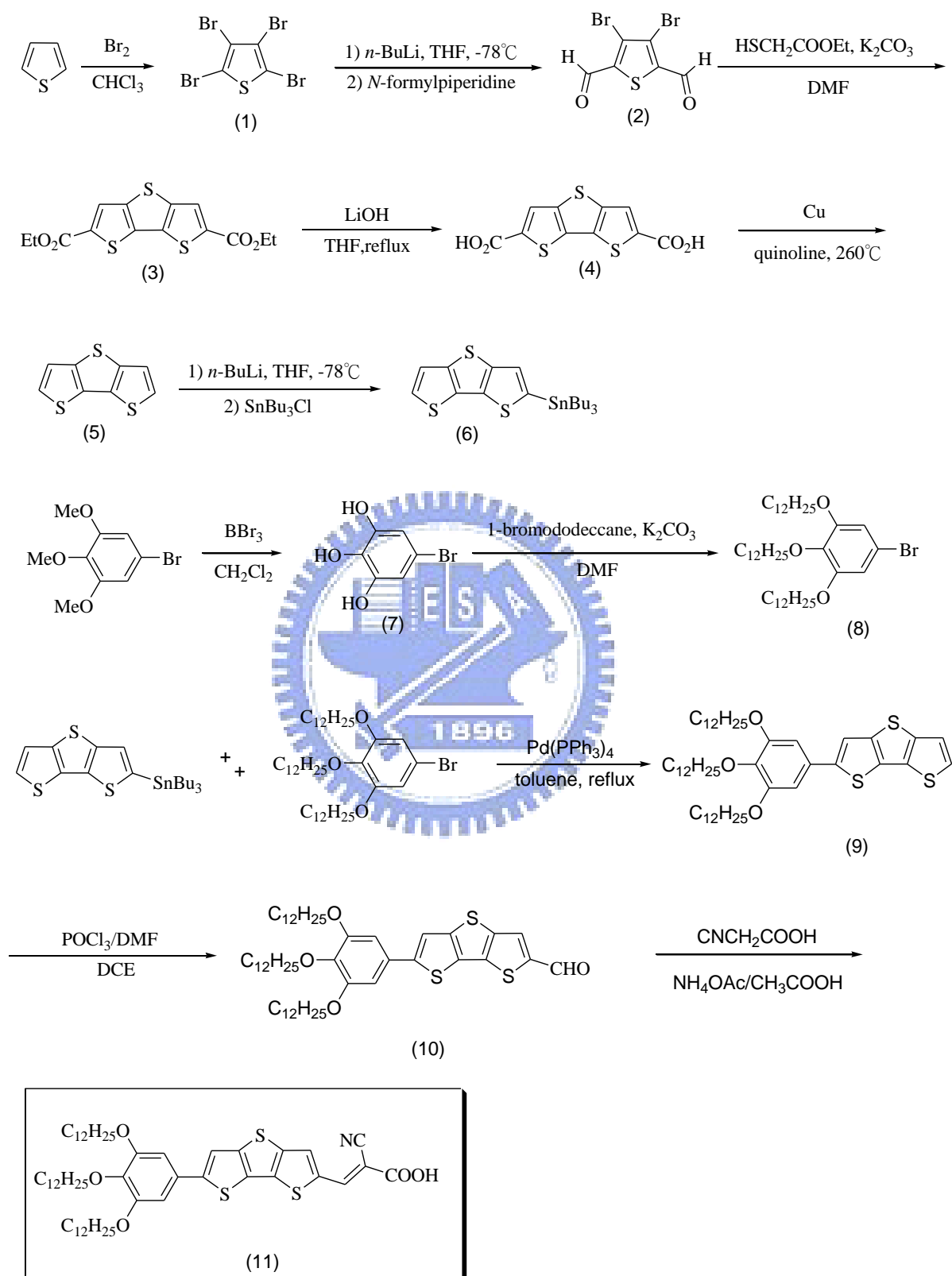


圖3-2 化合物11的合成流程

### A. Perbromothiophene (1)

將 Thiophene (7.0 mL, 71.3 mmol)和  $\text{CHCl}_3$  (5 mL)置入反應瓶中，冰浴下緩慢滴入  $\text{Br}_2$  (26.0 mL, 5.5 eq)，在室溫下攪拌 24 小時後，使用亞硫酸氫鈉水溶液除去多於的  $\text{Br}_2$ ，以抽氣過濾裝置過濾，並且使用甲醇沖洗數次，抽乾後即可得到淡黃色固體產物(72.0 g, 90%)。

### B. 3,4-Dibromo-2,5-diformylthiophene (2)

將 perbromothiophene (6.0 g, 15.0 mmol) 置入雙頸反應瓶中，真空抽灌反應瓶數次，加入 dry THF(60 mL)，在  $-78^\circ\text{C}$  下預冷 10 分鐘，加入 *n*-BuLi (14.0 mL, 2.5 M in hexane, 2.1 eq)緩慢加入反應瓶中，在  $-78^\circ\text{C}$  持續保持 30 分鐘後，加入 *N*-formylpiperidine (3.7 mL, 2.25 eq)，攪拌 Overnight 後至室溫，在冰浴中緩慢加入 6 M 鹽酸(40 mL)，可觀察到漸漸有白色固體析出，再充分混合攪拌大約 45 分鐘後，以抽氣過濾裝置過濾，並且使用水沖洗數次，抽乾後即可得到白色固體產物(1.62 g, 54.4%)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :

$\delta$  10.05 (s, 2H)。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :

$\delta$  124.07, 142.52, 183.66。

### C. Ethyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene-2,6-dicarboxylate (3)

將 3,4-dibromothiophene-2,5-dicarbaldehyde (1.62 g, 5.4 mmol)、ethyl 2-sulfanylacetate (1.3 mL, 11.3 mmol)與碳酸鉀(3.3g)置入反應瓶中，加入 DMF (40 mL)溶解，持續於室溫攪拌四天後，加入大量的水，再用二氯甲烷萃取產物，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，可得液體產物(1.47 g, 79%)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :

$\delta$  1.40 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 4.38 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 8.02 (s, 2H)。



### D. Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene-2,6-dicarboxylic acid (4)

將 ethyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene-2,6-dicarboxylate (1.47 g, 4.3 mmol)置於反應瓶中，再加入 1 M LiOH 水溶液(34 mL)與 THF (34 mL)，加熱迴流 12 小時後，先減壓抽除溶劑，再以過量的 2 M 鹽酸水溶液中和，以濾紙過濾水溶液，收集固體，用蒸餾水沖洗，再以真空系統移除殘留溶劑，可得黃色固體的產物(1.11 g, 90%)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300 MHz) :

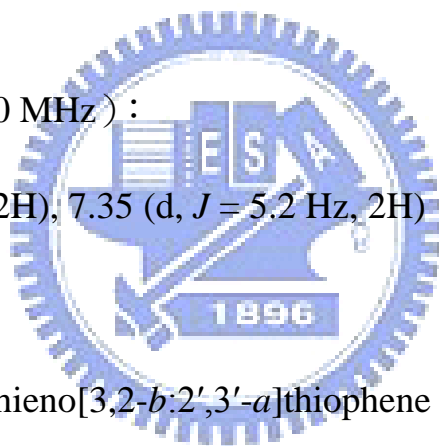
$\delta$  8.21 (s, 2H)。

#### E. Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (5)

在反應瓶中置入 Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene-2,6-dicarboxylic acid (7.80 g, 27.4 mmol)與 Cu 粉末(3.16 g, 49.4 mmol)，加入 Quinoline (120 mL)，加熱約至 260 °C 迴流，反應 over night 後，降溫至室溫，加入乙醚充份混合後，反覆用 1 M 的鹽酸水溶液除去 Quinoline，再以二氯甲烷萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，殘餘物經 Silica 管柱層析純化(以正己烷為沖提液)，可得透明晶體產物(3.92 g, 73%)。

$^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :

$\delta$  7.28 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H)。



#### F. 2-tributylstannyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (6)

將 Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (1.26 g, 6.4 mmol)置於反應瓶中，利用真空系統抽灌氮氣數次，加入 Dry THF (20 mL)，在-78 °C 下預冷 10 分鐘，將 *n*-BuLi (2.6 mL, 2.5 M in hexane, 1.0 eq)緩慢加入反應瓶中，持續在-78 °C 下保持 90 分鐘，隨後將 Bu<sub>3</sub>SnCl (1.92 mL, 1.1 eq)注入反應瓶中，在低溫下維持 20 分鐘，慢慢回到室溫，反應 Over night 結束後，以 KF 水溶液洗掉多餘的 Bu<sub>3</sub>SnCl，以乙酸乙酯進行萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，再以真空系統抽乾得黃色油狀物。

#### G. 5-bromobenzene-1,2,3-triol (7)

將 5-bromo-1,2,3-trimethoxybenzene (3.0 g, 12.2 mmol) 置於反應瓶中，利用真空系統抽灌氮氣數次，加入 dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL)，在  $-78^\circ\text{C}$  下預冷 10 分鐘，將  $\text{BBr}_3$  (40 mL, 1.0 M in dichloromethane, 3.2 eq) 緩慢加入反應瓶中，滴完慢慢回到室溫，反應 Over night 後，再以二氯甲烷進行萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，再以真空系統抽乾得灰色固體的產物(2.4 g, 96%)。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz) :

$\delta$  6.40 (s, 2H), 4.02 (br., 3H)。

#### H. 5-bromo-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene (8)

將 5-bromobenzene-1,2,3-triol (2.4 g, 11.7 mmol) 與碳酸鉀(13.3 g) 置入反應瓶中，加入 DMF (30 mL) 溶解，於室溫攪拌 30 分鐘後，將 1-bromododecane (13 mL, 54.2 mmol) 注入反應瓶中，加熱至  $60^\circ\text{C}$  反應 Over night 後，加入大量的水，再用乙酸乙酯進行萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，殘餘物經 Silica 管柱層析純化(以正己烷為沖提液)，可得白色固體的產物(6.8g, 81.8%)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :

$\delta$  6.66 (s, 2H), 3.95-3.87 (m, 6H), 1.80-1.71(m, 6H), 1.47-1.42 (m, 6H), 1.25



(br., 48H), 0.87 (t,  $J= 6.94$  Hz , 9H)。

#### I. 6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (9)

將 2-tributylstannyldithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (1.6 g, 3.29 mmol)、5-bromo-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene (2.34 g, 1.0 eq), 以及 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.11 g, 0.02 eq), 置於反應瓶中, 用真空系統抽灌氮氣數次, 加入 toluene(50 mL), 加熱至 Reflux 反應 Over night 後, 以真空系統將 Toluene 抽除, 再以二氯甲烷萃取, 收集有機層, 經無水硫酸鎂除水, 過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑, 殘餘物經 Silica 管柱層析純化(二氯甲烷和正己烷以 1:3 的混合液當沖提液), 可得黃色固體的產物(1.51 g, 55.6%)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :

δ7.41 (s, 1H), 7.35(d,  $J= 5.2$  Hz, 1H), 7.28(d,  $J= 5.2$  Hz, 1H), 6.81(s, 2H), 4.06-3.96 (m, 6H), 1.88-1.73 (m, 6H), 1.56-1.47 (m, 6H), 1.26 (br., 48H), 0.94 (m, 9H)。

#### J.6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl]dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene-2-carb- aldehyde (10)

將 6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (0.82 g) 置於反應瓶中, 抽灌氮氣數次後, 注入 1,2-dichloroethane (30 mL)作為溶劑,

打入 Anhydrous DMF(0.1 mL)後，在冰浴下注入 POCl<sub>3</sub>(0.1 mL, 1.5 eq)到反應瓶中，完成後加熱至 Reflux，反應 Over night 後，將反應瓶溶液倒入飽和 NaOAc 水溶液中攪拌兩個小時，再以二氯甲烷萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，殘餘物經 Silica 管柱層析純化(二氯甲烷和正己烷以 1:1 的混合液當沖提液)，可得黃色固體的產物(0.7 g, 82%)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :

δ 9.95 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 6.82 (s, 2H), 4.05-3.97 (m, 6H), 1.86-1.73 (m, 6H), 1.49-1.42 (m, 6H), 1.26 (br., 48H), 0.87 (m, 9H)。

K. 3-{6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl]dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene-2-yl}-2-cyanoacrylic acid (11)

將 6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl]dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene-2'-carb-aldehyde (0.70 g)、Cyanoacetic acid (0.12 g)和 NH<sub>4</sub>OAc (0.063 g)置於反應瓶中，接著迅速加入醋酸(60 mL)，並加熱至 110 °C 迴流，反應 Over night。冷卻至室溫後，可發現暗紅色固體沉澱，使用減壓過濾溶劑後加入少許水洗去醋酸，再使用乙酸乙酯洗去不純物，得暗紅色固體(0.6 g, 80%)。

<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz) :

δ 8.41 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 6.93 (s, 2H), 4.07-3.94 (m, 6H), 1.87

-1.72 (m, 6H), 1.54-1.51 (m, 6H), 1.30 (br., 48H), 0.88 (m, 9H) °

Elemental analysis for  $C_{54}H_{81}NO_5S_3$ : Calculated : (%) C, 70.47; H, 8.87 ; N,

1.52. Found : (%) C, 70.36; H, 8.74 ; N, 1.15 °

MS (FAB):  $m/z$  920 (calcd  $[M]^+$ ).



### 3.3.2 化合物 16 的合成

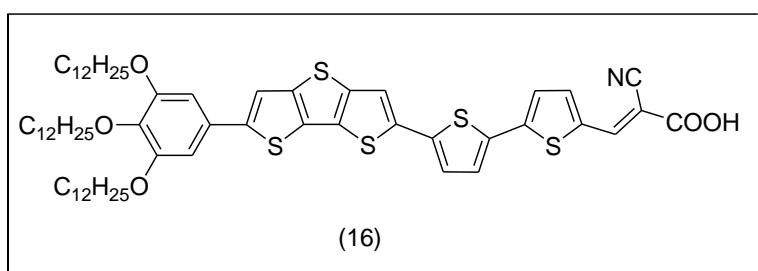
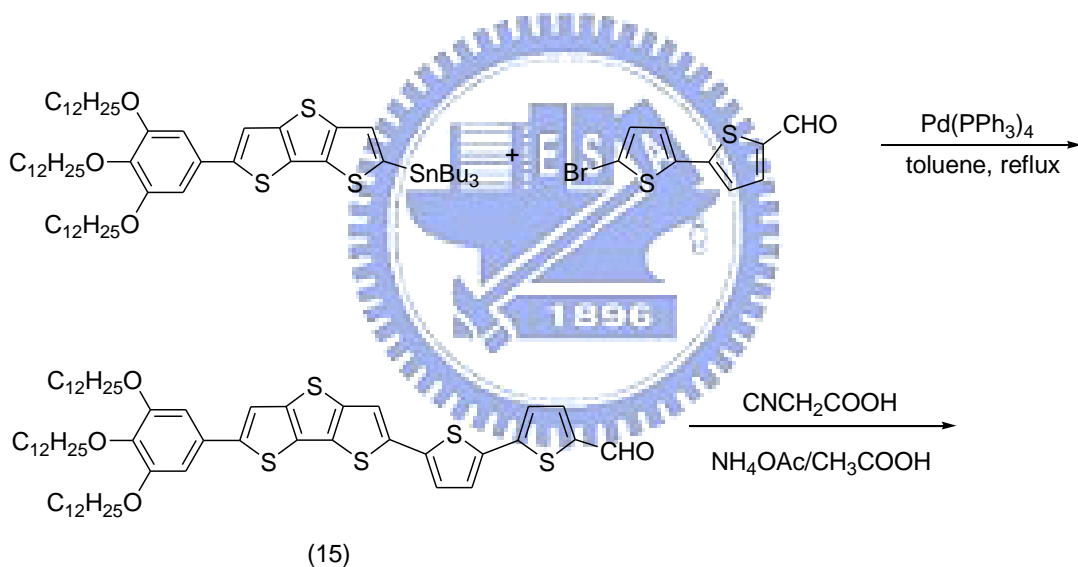
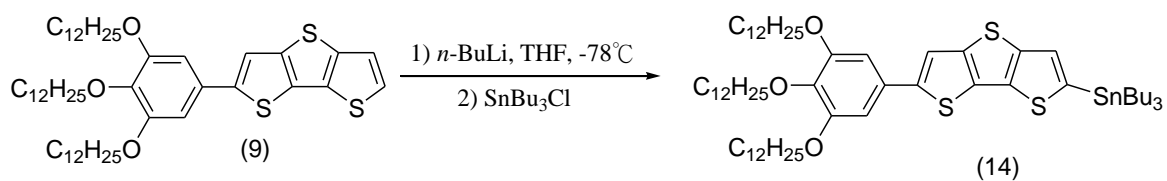
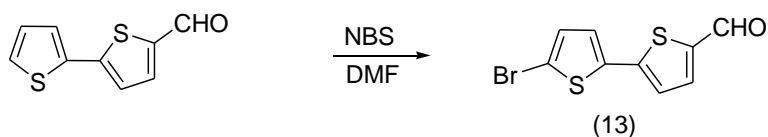
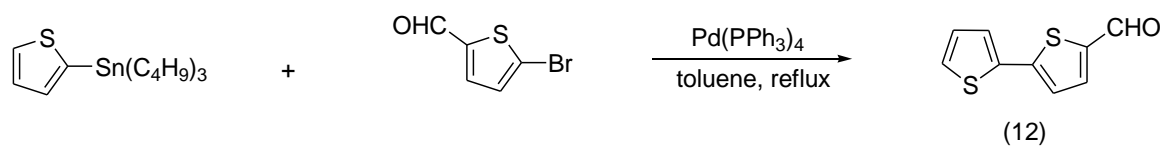


圖3-3 化合物16的合成流程

#### L. 5-(thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (12)

將 5-bromothiophene-2-carbaldehyde ( 1.48 mL, 13.6 mmol)、tributyl (thiophen-2-yl)stannane ( 4.75 mL, 1.1 eq)，以及 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ( 0.315 g, 0.02 eq)，置於反應瓶中，用真空系統抽灌氮氣數次，加入 toluene( 50 mL)，加熱至 Reflux 反應 overnight 後，以真空系統將 toluene 抽除，再以二氯甲烷萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，殘餘物經 Silica 管柱層析純化(乙酸乙酯和正己烷以 1:4 的混合液當沖提液)，可得紅色固體的產物( 2.5 g, 94.3%)。

#### M. 5-(5-bromothiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (13)

將 5-(thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (2.5 g, 12.9 mmol)放入圓底燒瓶中，加入 DMF (15 mL)，再將 NBS (2.0 g, 11.2 mmol)溶於 DMF (5 mL)慢慢滴入反應瓶中，在室溫下反應一小時後，將水加入反應瓶中，會有固體析出，利用抽氣過濾，以水沖洗數次並且抽乾可得黃色固體產物(3.4 g, 97%)。

<sup>1</sup>H NMR ( DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz ) :

δ 9.87 (s, 1H), 7.97 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.29 (d, 1H)。

N. 6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] -2-tributylstannyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (14)

將 6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (0.83 g, 0.1 mmol) 置於反應瓶中，利用真空系統抽-灌氮氣數次，加入 Dry THF (20 mL)，在 -78 °C 下預冷 10 分鐘，將 *n*-BuLi (0.59 mL, 2.5 M in hexane, 1.5 eq) 緩慢加入反應瓶中，持續在 -78 °C 下保持 90 分鐘。隨後將 Bu<sub>3</sub>SnCl (0.53 mL, 1.2 eq) 注入反應瓶中，在低溫下維持 20 分鐘，慢慢回到室溫，並反應至隔天。反應結束後，以 KF 水溶液洗掉多餘的 Bu<sub>3</sub>SnCl，以乙酸乙酯萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，再以真空系統抽乾得黃綠色油狀物。



O. 5-(5-6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophenyl)thiophene-2-carbaldehyde (15)

將 5-(thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (0.21 g , 0.77 mmol) 、 6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] -2-tributylstannyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (0.85 g , 1.1 eq) ，以及 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.026 g, 0.03 eq) ，置於反應瓶中，用真空系統抽灌氮氣數次，加入 Toluene(15 mL)，加熱至 Reflux 反應 Over night 後，以真空系統將 Toluene 抽除，再以二氯甲烷萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，殘餘物經 Silica 管

柱層析純化(二氯甲烷和正己烷以 1 : 1 的混合液當沖提液)，可得橘紅色固體的產物(0.5 g, 64.5 %)。

$^1\text{H NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz ) :

$\delta$  9.86 (s, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.41 (s, 2H), 7.30 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 6.81 (s, 2H), 4.05-3.96 (m, 6H), 1.86 -1.73 (m, 6H), 1.49-1.42 (m, 6H), 1.26 (br., 48H), 0.87 (m, 9H)。

P. 3-{5-(5-6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl]dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophylthio-phen-2-yl)thiophyl}-2-cyanoacrylic acid (16)

將 5-(5-6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl]dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophyl thio-phen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (0.50 g)、cyanoacetic acid (0.063 g)和  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0.059 g)置於反應瓶中，接著迅速加入醋酸(60 mL)，並加熱至 110  $^\circ\text{C}$  迴流，反應 10 個小時。冷卻至室溫後，可發現黑色固體沉澱，使用減壓過濾溶劑後加入少許水洗去醋酸，再使用少許乙酸乙酯洗去不純物，得黑色固體(0.39 g, 73.2%)。

$^1\text{H NMR}$  (  $d\text{-THF}$ , 300 MHz ) :

$\delta$  8.34 (s, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), 6.91 (s, 2H), 4.07-3.93 (m, 6H), 1.86-1.73 (m, 6H), 1.49-1.42 (m, 6H), 1.26 (br., 48H), 0.87 (m, 9H)。

Elemental analysis for  $C_{62}H_{85}NO_5S_5$  : Calculated : (%) C, 68.65; H, 7.90 ; N,

1.29. Found : (%) C, 68.47; H, 8.23 ; N, 1.05 °

MS (FAB):  $m/z$  1084 (calcd  $[M]^+$ ).





### 3.3.3 化合物 22 的合成

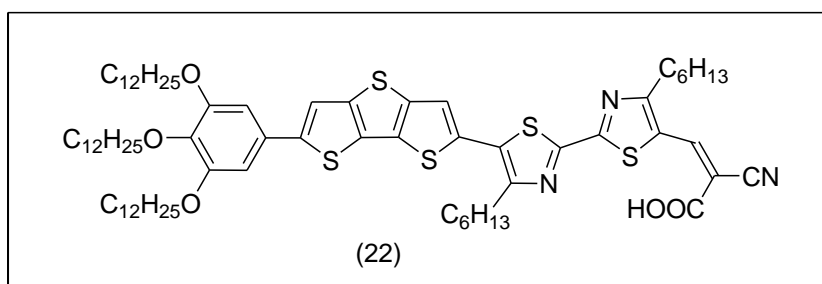
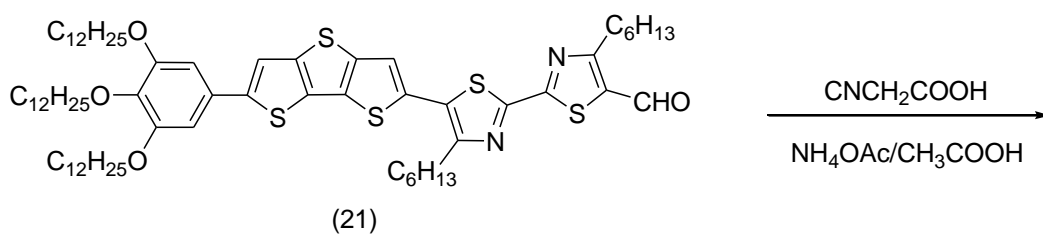
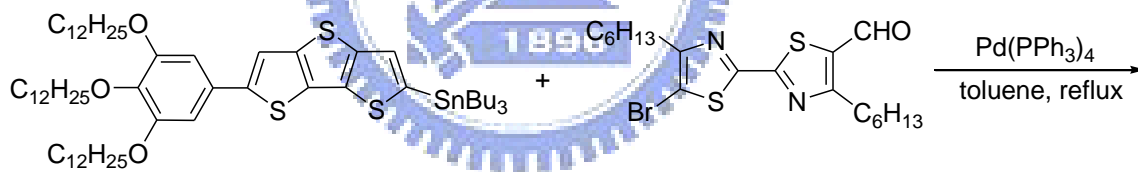
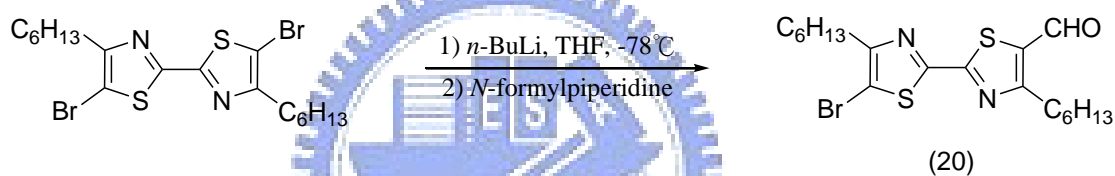
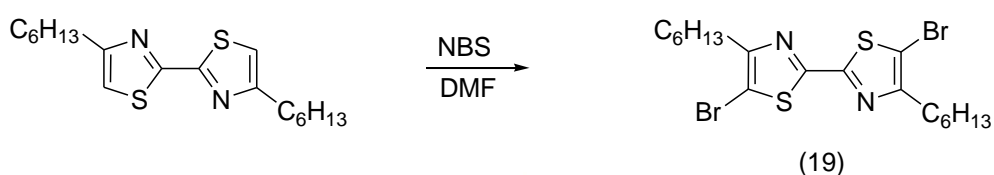
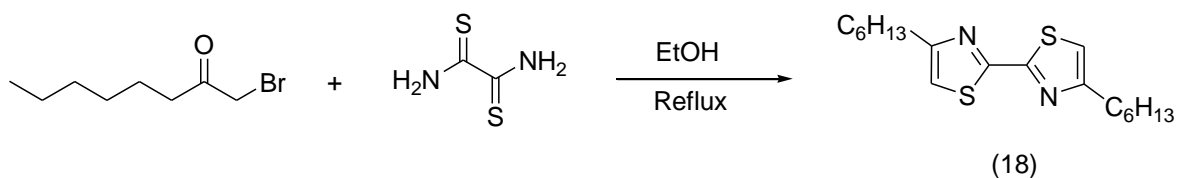
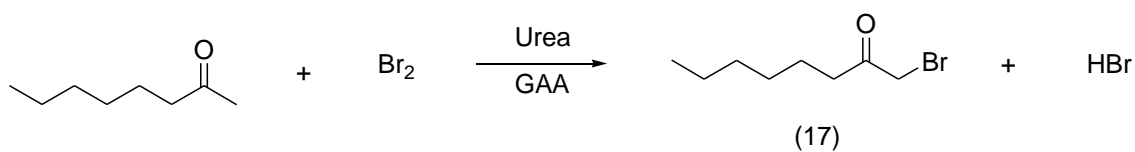


圖3-4 化合物22的合成流程

#### Q. 1-bromooctan-2-one (17)

將2-Octanone (8 mL, 0.051 mol)和urea (5.0 g, 0.083 mol)置於雙頸瓶中，接著加入醋酸(100 mL)使其溶解，在冰浴下，將Br<sub>2</sub> (2.8 mL, 0.055 mmol) / 醋酸(10 mL)使用加料漏斗緩慢滴入，反應Over night後，使用亞硫酸氫鈉水溶液除去多餘的Br<sub>2</sub>，再將此溶液緩慢滴入飽和碳酸氫鈉水溶液中，再以二氯甲烷進行萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，殘餘物經Silica 管柱層析純化(以乙酸乙酯和正己烷以1 : 25的混合液當沖提液)，可得透明液體產物(6.14 g, 57.9%)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :

δ 3.88 (s, 2H), 2.64 (t, 2H), 1.61 (m, 2H), 1.31-1.28 (m, 6H), 0.89 (t, 3H)。



#### R. 4,4'-Dihexyl-2,2'-bithiazole (18)

將1-bromooctan-2-one (6.14 g, 0.029 mol) 和dithiooxamide(1.78 g, 0.015 mol)置於反應瓶中，加入乙醇(80 mL)後，加熱至80°C迴流，反應Over night後，降溫至室溫，將其溶液倒入碎冰水中，可發現橘黃色固體析出，抽氣過濾後，以甲醇洗去不純物，可得橘黃色固體產物(4.04g, 81%)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :

δ 6.92 (s, 2H), 2.78 (t, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.37-1.25 (m, 12H), 0.87 (t, 6H)。

S. 5,5'-Dibromo-4,4'-dihexyl-2,2'-bithiazole (19)

將 4,4'-Dihexyl-2,2'-bithiazole (4.04g, 0.012mol) 和 NBS (5.40 g, 0.03 mol) 放入圓底瓶中，加入 Glacial acetic acid /DMF (40mL/40mL)，在室溫下反應兩小時後，慢慢有固體析出，將水加入反應瓶中終止反應，抽氣過濾後，以甲醇沖洗數次並且抽乾可得黃色固體產物(5.22 g, 88%)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :

$\delta$  2.74 (t, 4H), 1.70 (m, 4H), 1.42-1.32 (m, 12H), 0.88 (t, 6H)。

T. 2-(5-bromo-4-hexylthiazol-2-yl)-4-hexylthiazole-5-carbaldehyde (20)

將 5,5'-Dibromo-4,4'-dihexyl-2,2'-bithiazole (2.5 g, 5.05 mmol) 置入雙頸反應瓶中，真空抽灌反應瓶數次，加入 Dry THF (60 mL)，在  $-78^\circ\text{C}$  下預冷 10 分鐘，加入 *n*-BuLi (2.3 mL, 2.5 M in hexane, 1.1 eq) 緩慢加入反應瓶中，在  $-78^\circ\text{C}$  持續保持 150 分鐘後，加入 *N*-formylpiperidine (0.27 mL, 1.1 eq)，攪拌 Overnight 後至室溫，再以乙酸乙酯進行萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，殘餘物經 Silica 管柱層析純化(以乙酸乙酯和正己烷以 1:10 的混合液當沖提液)，可得黃色固體產物(1.5 g, 67.1%)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) :

$\delta$  10.1 (s, 1H), 3.07 (t, 2H), 2.78 (t, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41-1.25 (m, 12H), 0.88 (t, 6H)。

U. 5-(5-6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophyl-2-(4-hexylthiazol-2-yl)-4-hexylthiazole -2-carbaldehyde (21)

將 2-(5-bromo-4-hexylthiazol-2-yl)-4-hexylthiazole-5-carbaldehyde (0.21 g, 0.77 mmol)、6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] -2-tributylstannyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophene (0.85 g, 1.1 eq)，以及 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.026 g, 0.03 eq)，置於反應瓶中，用真空系統抽灌氮氣數次，加入 Toluene(15 mL)，加熱至 Reflux 反應 Over night 後，以真空系統將 Toluene 抽除，再以二氯甲烷萃取，收集有機層，經無水硫酸鎂除水，過濾後濾液以迴旋濃縮儀抽除有機溶劑，殘餘物經 Silica 管柱層析純化(以乙酸乙酯和正己烷以 1:10 的混合液當沖提液)，可得橘紅色固體的產物(0.5 g, 64.5%)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :

δ 10.1 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.39(s, 1H), 6.82(s, 2H), 4.01(t, 6H), 3.05 (t, 4H), 1.83 (m, 10H), 1.47-1.26 (m, 66H), 0.88 (m, 15H)。

V. 3-{5-(5-6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl] dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophyl }-2-(4-hexylthiazol-2-yl)-4-hexylthiazole -2-cyanoacrylic acid (22)

將 5-(5-6-[1,2,3-tris(dodecyloxy)phenyl]dithieno[3,2-*b*:2',3'-*a*]thiophyl-2-(4-hexylthiazol-2-yl)-4-hexylthiazole -2-carbaldehyde (0.50 g)、cyanoacetic acid (0.063 g)和 NH<sub>4</sub>OAc (0.059 g)置於反應瓶中，接著迅速加入醋酸(60 mL)，並

加熱至 110 °C 迴流，反應 overnight。冷卻至室溫後，可發現黑色固體沉澱，使用減壓過濾溶劑後加入少許水洗去醋酸，並使用水、甲醇洗去不純物純化，得黑色固體產物( 0.39 g , 73.2%)。

$^1\text{H NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz ) :

$\delta$ 8.35 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.39(s, 1H), 6.82(s, 2H), 4.01(t, 6H), 3.05 (t, 4H), 1.83 (m, 10H), 1.47-1.26 (m, 66H), 0.88 (m, 15H)。

Elemental analysis for  $\text{C}_{72}\text{H}_{107}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_5$  : Calculated : (%) C, 68.91; H, 8.59 ; N, 3.35. Found : (%) C, 69.12; H, 8.41 ; N, 3.53。

MS (FAB):  $m/z$  1254 (calcd  $[\text{M}]^+$ ).



## 第四章 結果與討論



## 4.1 合成機制探討

### 4.1.1 Stille Coupling

本反應乃藉 Pd 催化結合有機錫化合物與有機鹵化物，使其形成碳-碳鍵化學偶合反應，近年來催化劑與反應條件開發，擴展其運用可能性，以致於作用領域不再限制在芳香族羰基，同時也包含脂肪族烷基、烯基與炔基化合物。

Stille Coupling 反應機制如圖 4-1 所示，本論文中所使用的鹵化物是以溴為主，皆是以 *N*-bromosuccinimide(NBS) 將化合物進行溴化反應後和有機錫化合物再進一步行偶合反應，其反應機制如圖 4-1 所示：

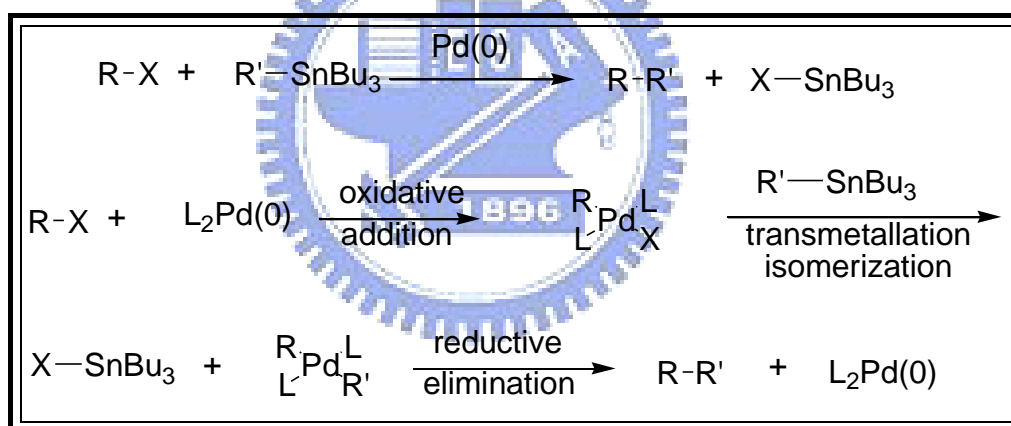


圖4-1 Stille Coupling反應機制

### 4.1.2 Vilsmier 反應

此反應乃藉由 DMF 與  $POCl_3$  反應所形成的 Formylation agent，其反應機制如圖 4-2 所示，藉由所形成的 Formylation agent 再與具親電性的芳香環 (如苯環、噻吩等) 進行反應。

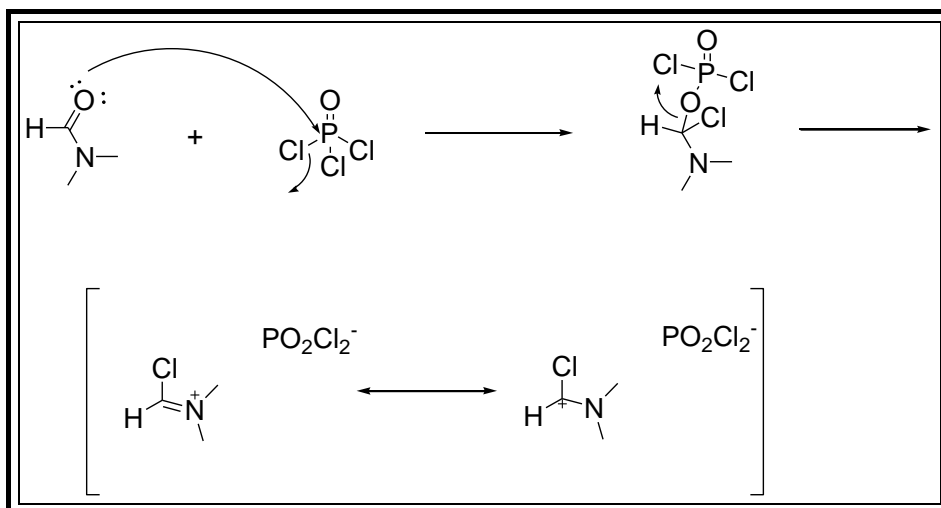


圖4-2 Formylation agent反應機制

本研究在親電性芳香環上進行 Vilsmier 反應，最後再與 NaOAc 水溶液迅速反應後，即可以得到在  $\alpha$  位置上得到醛化的取代，其反應機制如下圖

4-3 所示：

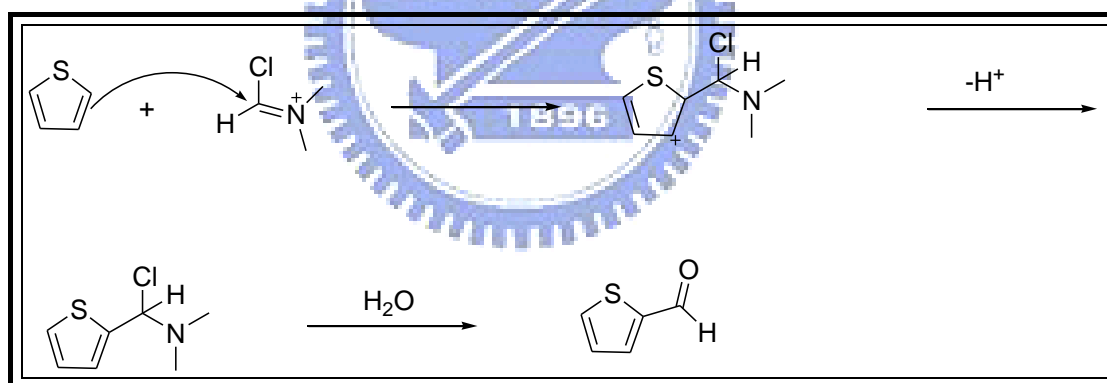


圖4-3 醛化反應機制

## 4.2 化合物物性之探討

### 4.2.1 光物理性質

圖 4-4 和表 4-1 為化合物(濃度為  $1.0 \times 10^{-5}$  M)在 THF 溶劑中所測得的紫外光-可見光(UV-Vis)吸收光譜與數據。以往文獻中<sup>(30)</sup>，用來測量的染料分



子濃度都調控在  $10^{-5}$  M 左右，是為了排除染料分子產生聚集(aggregation)的可能性，在固定的濃度下，遵守 Beer's 定律，進而可推算莫耳吸收係數，由光譜數據得知，化合物 11、16、22 在可見光範圍高於 430nm 較強的吸收峰是由於在 1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene 和 Cyanoacrylic acid 間的分子內電荷轉移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)，在低於 400nm 的吸收峰為定域化的  $\pi$ - $\pi^*$ 躍遷( $\pi$ - $\pi^*$  transition)吸收峰，其中可以很明顯看到，化合物 11 在此區域的吸收相當不明顯，是由於其  $\pi$  共軛系統較另兩者短，化合物 16 與 22 由於共軛系統較化合物 11 長，故其吸收範圍也較廣，化合物 16 較化合物 11 更為紅位移，是由於引入兩個噻吩，使共軛系統延長所造成，會涵蓋較廣的可見光區而有較好的吸光的效率<sup>(31)</sup>。

此外，化合物 16 (476 nm,  $\epsilon=7.50 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )與 22(473 nm,  $\epsilon=7.70 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )的莫耳吸收係數低於化合物 11(443 nm,  $\epsilon=9.90 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )是由於引入的 Dithiophene 與 Bithiazole 降低電子予體與電子受體間的共平面度，而造成電子從電子予體轉移至電子受體的轉移率幅度降低<sup>(32)</sup>。圖 3-5 和表 3-1 為化合物在 THF 溶劑中所測得的放光光譜圖與數據，由光譜數據得知，化合物皆有明顯的 Stokes shift (約 110 nm 左右)。

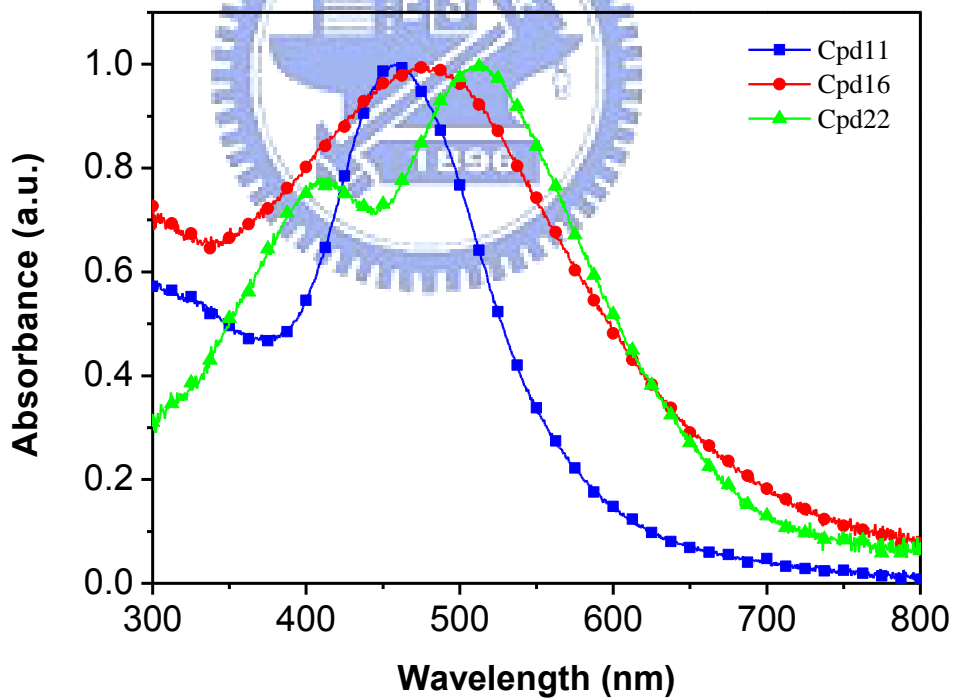
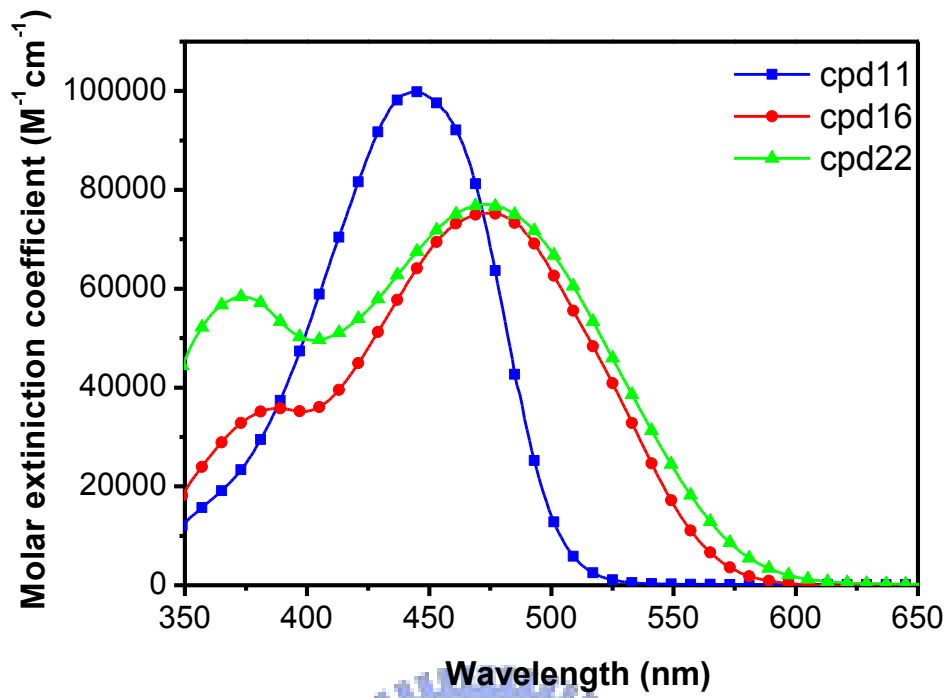


圖 4-4 (a) 紫外-可見光(UV-Vis)吸收光譜

(b)成膜在玻璃基板上所測得的吸收光譜

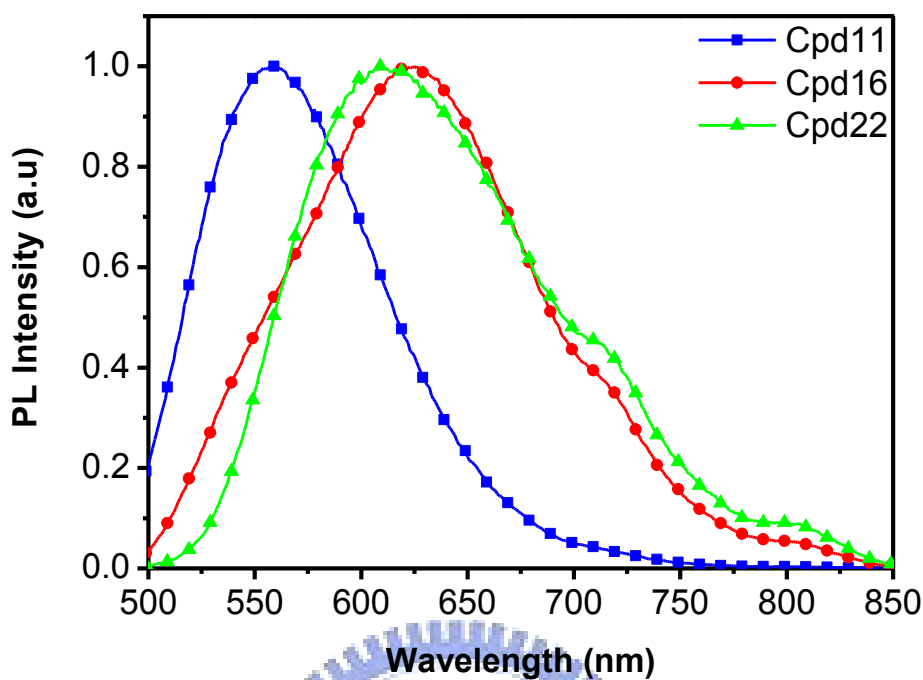


圖4-5 放光光譜(PL)

表4-1 紫外-可見光(UV-Vis)吸收光譜及放光光譜數據

| Dyes  | $\lambda_{\text{abs}}$ nm( $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{em}}$ nm |
|-------|---|--------------------------|
| Cpd11 | 443(99000)  | 557                      |
| Cpd16 | 386(35700), 476(75000)  | 624                      |
| Cpd22 | 374(58000), 473(77000)  | 610                      |

#### 4.2.2 電化學性質

利用循環伏安法(cyclic voltammetry, CV) , 量測化合物之電化學性質。

可利用 CV 所測得化合物之第一氧化電位求得 HOMO 能階, 配合吸收光譜

也可得化合物之 LUMO 能階。其資料數據如下表所示：

表4-2 化合物電化學性質數據

| Dyes  | $\lambda_{\text{onset, abs}}$<br>(nm) | $E_g$ (eV) <sup>a</sup> | $E_{\text{ox}}$ <sup>b</sup> | $E_{\text{HOMO}}$ <sup>c</sup> | $E_{\text{LUMO}}$ <sup>d</sup> |
|-------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Cpd11 | 506                                   | 2.45                    | 1.15                         | -5.7                           | -3.25                          |
| Cpd16 | 565                                   | 2.19                    | 0.71                         | -5.26                          | -3.07                          |
| Cpd22 | 578                                   | 2.15                    | 0.77                         | -5.32                          | -3.17                          |

<sup>a</sup>  $E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ ，其中為 $\lambda_{\text{onset}}$ 吸收光譜(in THF solution)中吸收波長的切線。

<sup>b</sup> 以DCM作為溶劑，加入 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ 作為電解質。

<sup>c</sup> 依方程式  $E_{\text{HOMO}} = [-(E_{\text{ox}} - 0.25) - 4.8]$  eV，其中0.25為ferrocene的氧化電位校正數據，而這裡常數4.8代表ferrocene標準物相對於真空下的能階。

<sup>d</sup> 依方程式  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_g$ ，可得到  $E_{\text{LUMO}}$  的數據

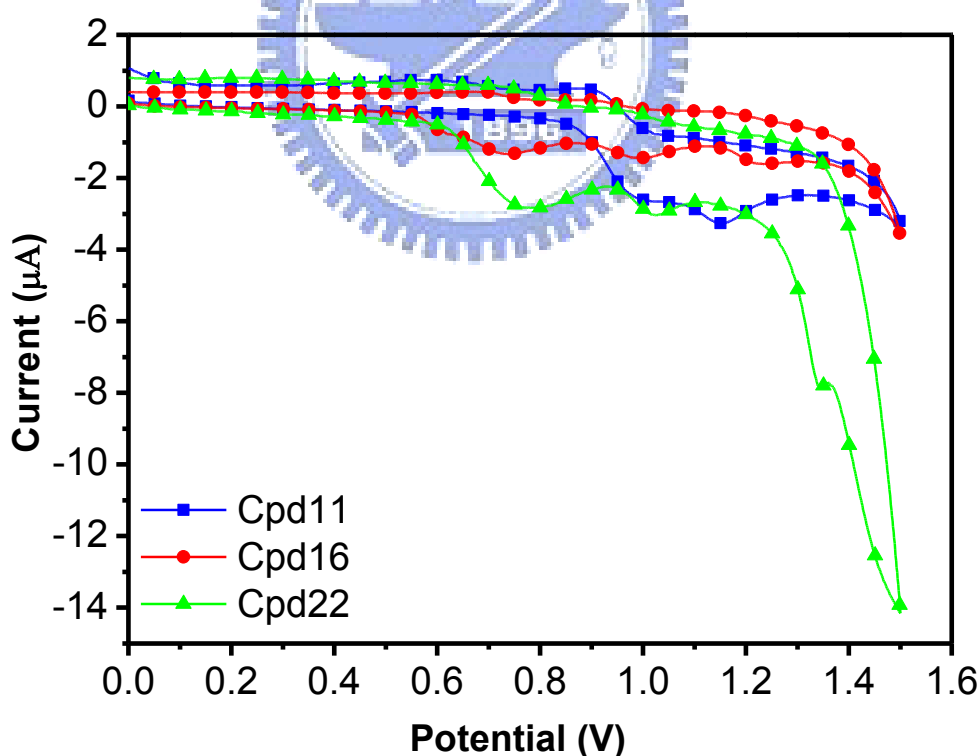


圖4-6 化合物在DCM中之循環伏安圖

由測量後的 CV 圖(圖 4-6)來分析，其中化合物 11 及 22 皆為不可逆氧化反應，所測量出的氧化電位分別為 1.15 V 及 0.77 V，而化合物 16 具有可逆的單電子氧化還原波，其氧化電位為 0.71 V，當化合物具有第一氧化峰以及第一還原峰時，可進一步說明染料的第一氧化態是較穩定的<sup>(33)</sup>。染料分子的氧化電位在 1.26-1.70V (vs NHE)之間，這些值代表由陽極轉移至電解液與染料的氧化態進行氧化還原，而使染料再生<sup>(32)</sup>。

化合物 11 和化合物 16 共軛長度不同，引入兩個噻吩後，氧化電位明顯下降因此導致較高的 HOMO 能階，這可能會不利電解質將電子回傳至失去電子而呈氧化態的染料，使得電子再結合的機率增加；而化合物 16 和化合物 22 在共軛系統上，由於化合物 22 具有電子推拉效應較強的雜環結構，所以使得其氧化電位上升，化合物 11 ( $E_{OX}$ ) > 化合物 22 ( $E_{OX}$ ) > 化合物 16 ( $E_{OX}$ )。

圖 4-7 與表 4-3 為化合物相較於正常氫電極(Normal hydrogen electrode, NHE)的還原及氧化電位圖及數據，還原電位需要與  $TiO_2$  的傳導帶差距約為 0.3V 以上<sup>(34)</sup>，被激發的染料分子才能有足夠驅動力且能完整的將電子注入到  $TiO_2$  的傳導帶上，化合物 16 的還原電位與  $TiO_2$  的傳導帶間距較大，表示化合物 16 有足夠的驅動力使電子注入到  $TiO_2$  的傳導帶上。同樣地，氧化電位也需與電解液的能階相距 0.3V 以上，才能有效的將被氧化的染料分子還原成基態，進而使染料分子再生(Regeneration)<sup>(35)</sup>。

表4-3 化合物相較於NHE數據

| Dyes  | $E_g$ (eV) <sup>a</sup> | $E_{red}$ (V) <sup>b</sup><br>(vs NHE) | $E_{ox}$ (V) <sup>c</sup><br>(vs NHE) |
|-------|-------------------------|--|---------------------------------------|
| Cpd11 | 2.45                    | -0.75                                  | 1.7                                   |
| Cpd16 | 2.19                    | -0.93                                  | 1.26                                  |
| Cpd22 | 2.15                    | -0.83                                  | 1.32                                  |

<sup>a</sup> $E_g=1240/\lambda_{onset}$ ，其中為 $\lambda_{onset}$ 吸收光譜(in THF solution)中吸收波長의切線。

<sup>b</sup>相較於NHE的還原電位

<sup>c</sup>相較於 NHE 的氧化電位

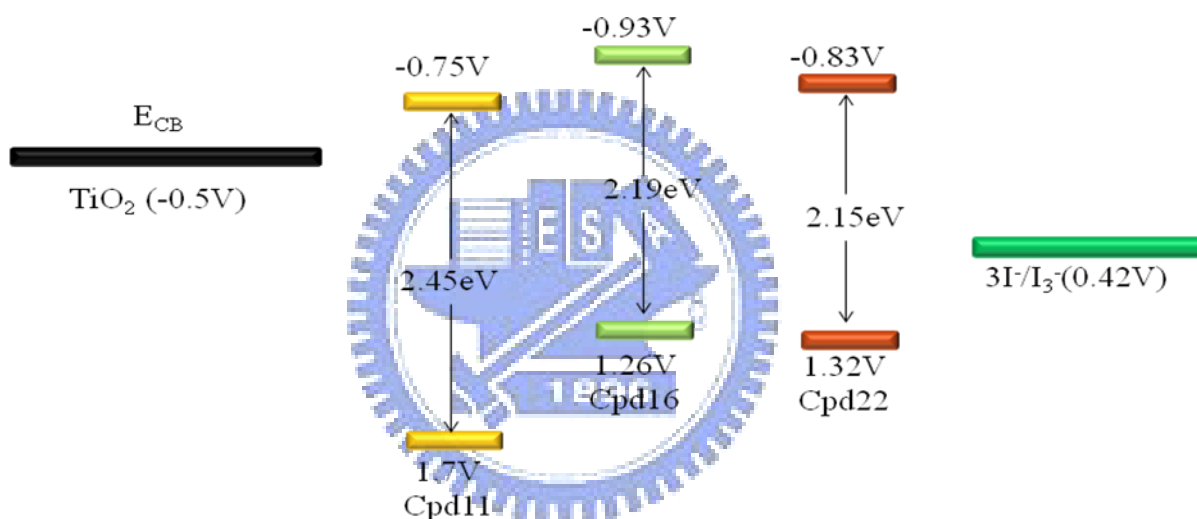


圖4-7 化合物的氧化(vs NHE)和還原(vs NHE)之能階示意圖

### 4.2.3 液晶性質

液晶熱性質藉由 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 來量測其相變溫度與熱焓值，並由偏光顯微鏡輔助來判定液晶相。從 DSC 數據中，如表 4-4 所示，化合物 16 利用偏光顯微鏡觀察，發現化合物 16 從 Isotropic 冷卻回來至液晶相(225°C)時，利用偏光顯微鏡如圖 4-8 所示，看出化合物 16 具有 Schlieren texture 和 fan-shaped texture 的紋理圖，判斷為 SmC 相，

進一步由 XRD(圖 4-9)的圖譜加以證實，此化合物具有層列相，並利用 Chemdraw 軟體模擬出其分子理論長度為 38.44 Å，但是由於化合物具有酸根(-COOH)會與自己本身以氫鍵方式鍵結形成 dimer，則我們以兩個分子長度來作為計算上的分子長度為 76.88Å，由 XRD 結果顯示層和層之間距離為 50.6 Å，分子為傾斜層列狀排列，即 SmC 相，並可算出傾斜角為 48.8°，其示意圖如圖 4-10 表示。

化合物 11 從偏光顯微鏡觀察及 DSC 量測，發現其不具液晶性質，在升溫及冷卻的過程中，皆在低溫時呈現不同的結晶相；另一方面，化合物 22 由偏光顯微鏡及 DSC 量測結果顯示，也並沒能發現其具有液晶性質。

表4-4 相轉移溫度(°C)及熱焓值 (J/g)

|              |         | Phase transition (°C, [ $\Delta H(Jg^{-1})$ ]) <sup>a,b</sup> |                              |  |
|--------------|---------|---|------------------------------|--|
| <b>Cpd11</b> | Heating | K <sub>1</sub> 105.83[3.67]                                   | K <sub>2</sub> 155.7[6.01]   | K <sub>3</sub> 165.65[8.3]Iso              |
|              | Cooling | Iso146.21[7.88]   | K <sub>3</sub> 130.46[1.9]   | K <sub>2</sub> 87.83[3.17] K <sub>1</sub>  |
| <b>Cpd16</b> | Heating | K <sub>1</sub> 182.99[4.9]                                    | K <sub>2</sub> 218.12[19.34] | SmC242.52[2.01]Iso                         |
|              | Cooling | Iso <sup>c</sup> 235.2  | SmC175.10[2.04]              | K <sub>2</sub> 142.78[1.54] K <sub>1</sub> |
| <b>Cpd22</b> | Heating |   | K202.91[4.7]                 | Iso  |
|              | Cooling |   | Iso194.97[3.3]               | K  |

<sup>a</sup>Data determined by DSC from second heating / first cooling at a scanning rate of 5 °C min<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>Abbreviations: K<sub>1</sub>,K<sub>2</sub>,K<sub>3</sub> = different crystalline modifications; SmC = tilted smectic phase; Iso = isotropic liquid state.

<sup>c</sup>Isotropic temperature were determined by Polarized Optical Microscope.



圖4-8 化合物16在225°C下POM的紋理圖

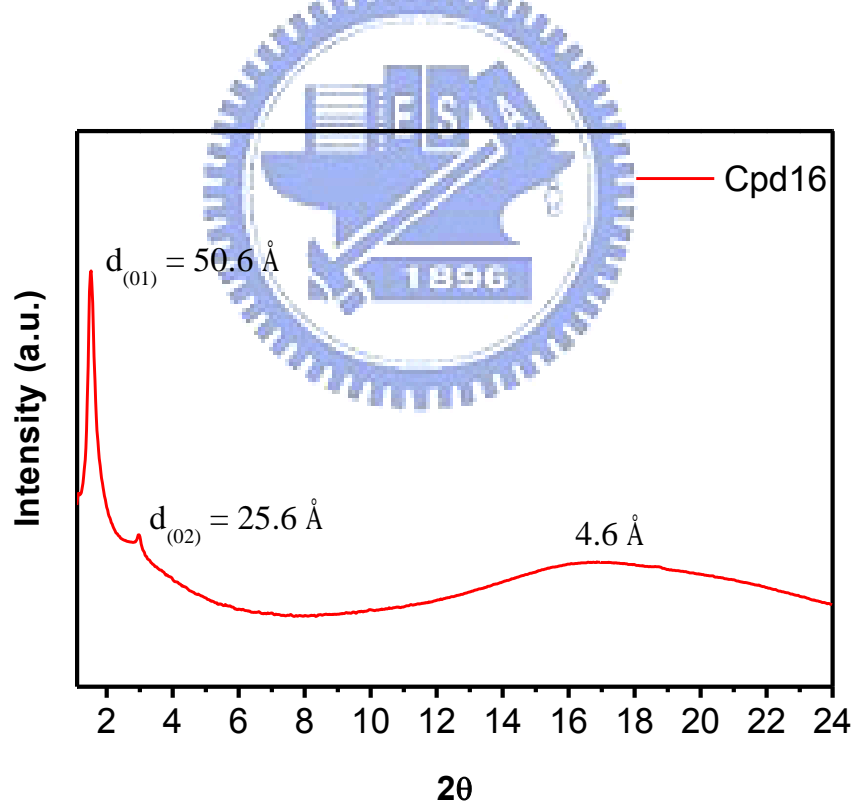


圖4-9 在225°C下的X-ray Diffraction pattern



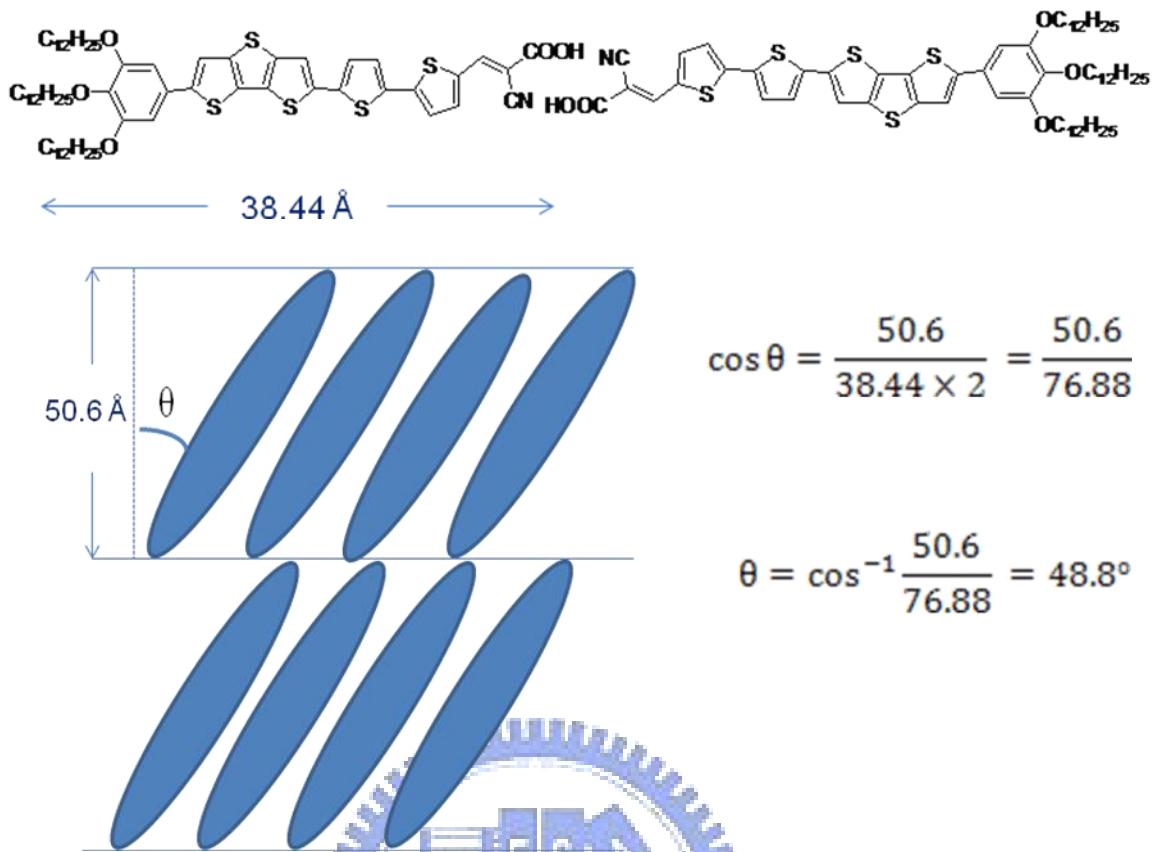


圖 4-10 化合物 16 之液晶相的排列模擬圖及傾斜角度計算

#### 4.2.4 太陽能電池之性質

元件首先製作二氧化鈦作為電池電極。以玻璃棒塗佈二氧化鈦於導電玻璃(FTO) 基材上，加熱至 500 °C 燒結 30 分鐘後冷卻至室溫，有效面積控制在  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ，二氧化鈦厚度約為 15  $\mu\text{m}$ 。之後在暗處將二氧化鈦浸泡於含染料的 THF 溶液(濃度  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ )中約 24 小時，然後將已浸泡染料的二氧化鈦電極，先使用 THF 清洗掉四周未吸附的染料，乾燥後使用針筒注入電解質溶液(於 acetonitrile 溶液中含 0.05 M  $\text{I}_2$  / 0.5 M LiI / 0.5 M 4-*tert*-butylpyridine)，並平整放上對電極(Pt)後，以文件夾子小心夾住，最後於兩側電極面貼上銅導電膠，即完成簡易的三明治(sandwich)型電池組裝，其結構示

意為 FTO/TiO<sub>2</sub>/dye/電解質/Pt/FTO。而對電極在此，乃使用電極濺鍍 (sputtering) 的方式將厚度 100 nm 的白金(Pt)鍍於導電玻璃(FTO) 上。光源部份，乃使用以 Oriel 91192A 氙(Xe)燈，並調整透鏡焦距使光線平行均勻射出，並經由 IR cut-off 將紅外線過濾避免電池過熱，最後在 AM1.5 濾片的條件下利用光強度偵測器(power meter)，調整待測量位置所照射到的能量為 100 mW cm<sup>-2</sup> (1 sun) 的均勻強度，即為模擬之自然太陽光。並藉以單光儀 (monochromator) 調變所須照射光波長，在短路的狀態下進行入射光子-電流轉換效率(IPCE)的量測。根據上述操作方式製作元件，以模擬太陽光源進行量測後，所取得染料敏化太陽能電池中分別幾個重要參數：短路電流 (Jsc)、開環電壓(Voc)、入射光子-電流轉換效率(IPCE)、轉換效率(η)、填充因子 (FF)。分別整理於圖 4-11、4-12 和表 4-5。



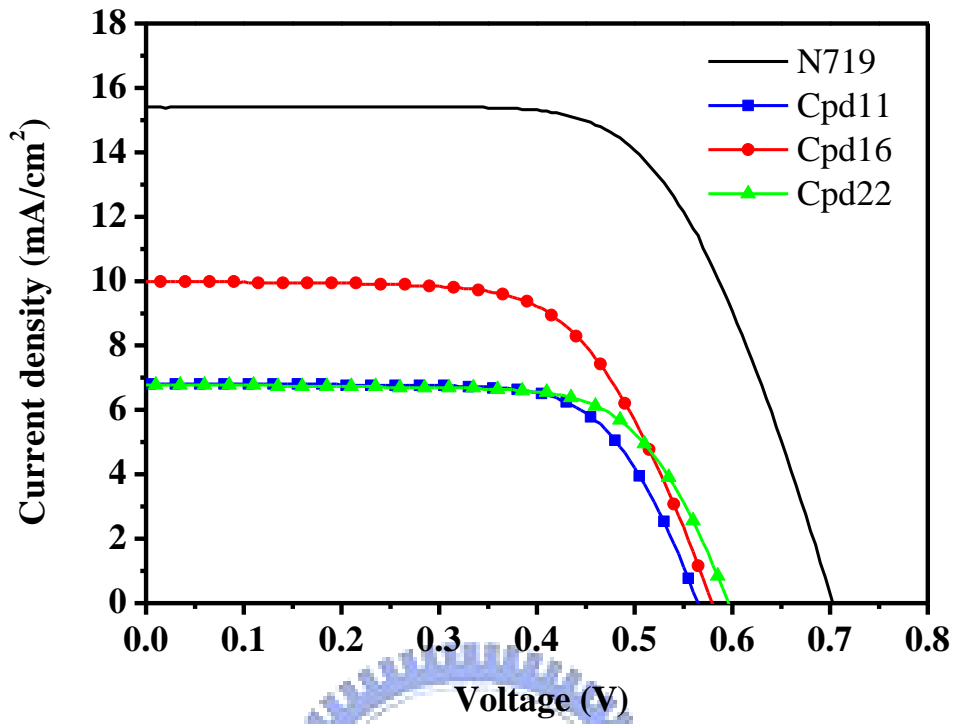


圖4-11 化合物之J-V曲線圖

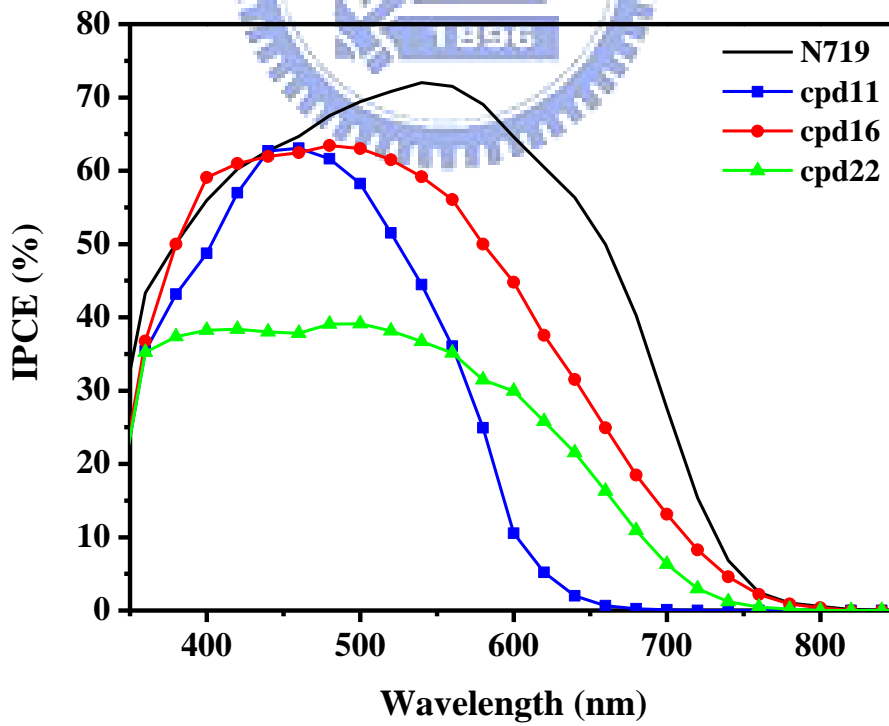


圖4-12 化合物之IPCE曲線圖

表4-5 化合物元件量測數據

|              | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | $\eta$ (%) |
|--------------|--------------|--------------------------------|------|------------|
| <b>Cpd11</b> | 0.57         | -6.85                          | 0.70 | 2.69       |
| <b>Cpd16</b> | 0.58         | -9.98                          | 0.65 | 3.72       |
| <b>Cpd22</b> | 0.60         | -6.77                          | 0.70 | 2.82       |
| <b>N719</b>  | 0.70         | -15.41                         | 0.65 | 7.04       |

從入射光子-電流轉換效率 IPCE 圖(圖 4-14)中，化合物 16 從 400nm 到 500nm 間，可達 60%，而最大值是在 480nm(63.7%)，由數據可知太陽能電池的轉換效率：化合物 16>化合物 22>化合物 11，主要在於電流密度的不同而導致效率有所不同，化合物 16 擁有較高的電流密度(9.98 mA/cm<sup>2</sup>)， $J_{sc}$  愈高表示電子從染料的激發態注入 TiO<sub>2</sub> 傳導帶的電子數目愈多，因此在光電轉換上更具優勢。

### 4.3 結論

本實驗成功的合成出將常運用於液晶分子上的片段結構 tris-dodecyl oxyphenyl-來做為此論文中染料分子的電子予體部分，藉由修飾共軛架橋 (Spacer)，合成出三個染料分子，進一步探討其光物理性質、電化學性質以及光轉換效率等。

當改變不同長度的共軛系統，會直接影響到吸收光譜的範圍，延長共軛系統時，會使吸收光譜較為寬廣，則有助於光轉換效率的提升。利用引

入兩個 thiophene 到共軛系統中，不僅增寬了吸收光譜，更在光化學性質的探討上，瞭解到藉由引入兩個 thiophene 以及 bithiazole 來延長共軛系統，能夠使還原電位下降，有助於被激發的染料分子有足夠的驅動力(driving force)將電子注入到二氧化鈦的導電帶上，進而增高了光轉換效率。

引入的兩個 thiophene，使得化合物 16 具有連續的硬段結構，在 DSC、POM 及 XRD 的資料數據，可推得化合物 16 具有層列 C(SmC)相，然而化合物 22 的轉換效率低於化合物 16 的最主要原因在於所引入的 bithiazole 含有軟鏈段，不僅降低了共平面度，使得染料分子較容易於二氧化鈦的表面上聚集，導致電子的傳遞受到影響。

化合物 16 的光轉換效率為 3.72%，在相同條件下，已可達 N719 效率 (7.04%)的 53%，雖然效率不及以往文獻 triarylamine 為電子予體的效率，但成功的開發出新一系列不同於以往的電子予體染料分子，未來可在分子的設計上，對於電子予體上做取代基的轉換，以利於光轉換效率的提升。

## 參考文獻

1. 熊谷秀，「太陽能電池多晶矽基板製造技術」，太陽能及新能源學刊，第二卷，2007。
2. 吳玉祥、李源弘、賴相宇，「太陽能電池多晶矽基板製造技術」，太陽能及新能源學刊，第一卷，2007。
3. 楊素華，蔡泰成，「太陽光能發電元件」，科學發展，390，2005。
4. G. P. Smestad, *Solar Energy Mater. Solar Cells*. **2004**, 82, 227.
5. 黃建昇，「結晶矽太陽能電池發展近況」，工業材料雜誌，150，2003。
6. (a) D. E. Carlson, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 28, 671. (b) Robert Kuba, *Thin Film Schott Solar*, a-Si technology. (c) Michael Powalla, ZSW *Stuttgart*, CIS and CdTe technology.
7. 陳志平，「高分子有機太陽能電池技術發展概況」，工業材料雜誌，262期，168，2008。
8. 陳宏仁、王立義、邱文英，「有機太陽能電池之發展現況」，工業材料雜誌，192期，102，2002。
9. 崔孟晉，「染料敏化太陽電池電解質材料近況發展」，工業材料雜誌，257期，184，2008。
10. 陳頤承，郭昭顯，陳俊亨，「太陽電池量測技術」，工業材料雜誌，258期，249，2008。

- 11.葉素敏，「太陽電池之有機材料簡介(上)」，工業材料雜誌，248期，162，民國96年。
- 12.(a) Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835. (b) Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145. (c) Grätzel, M. *Prog. PhotoVoltaics*. **2006**, *14*, 429. (d) Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **2006**, *45*, L638. (e) Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720.
13. Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Charvet, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Takata, M.; Miura, H.; Uchida, S.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202.
- 14.(a) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490.  
(b) Ferrere, S.; Gregg, B. A. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1155.
- 15.(a) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597. (b) Hara, K.; Kurashige, M.; Danoh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783. (c) Hara, K.;

- Danoh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H.; Sugihara, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3907.
16. Hara, K.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 316.
17. (a) Khazraji, A. C.; Hotchandani, S.; Das, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4693. (b) Sayama, K.; Hara, K.; Mori, N.; Satsuki, M.; Suga, S.; Sukagoshi, S.; Abe, Y.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2000**, *13*, 1173.
18. (a) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597. (b) Hara, K.; Tachibana, Y.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77*, 89. (c) Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4205. (d) Hara, K.; Wang, Z.-S.; Sato, T.; Furube, A.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Danoh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476. (e) Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Danoh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224.
19. Horiuchi, T.; Miura, H.; Uchid, S. *Chem. Commun.* **2003**, *24*, 3036.



- 20.(a) Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T. Q.; Yanagida, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806. (b) Velusamy, M.; Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Hsu, Y.; Ho, K. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1899. (c) Hagberg, D. P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2006**, *21*, 2245.
- 21.(a) Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T. Q.; Yanagida, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806. (b) Velusamy, M.; Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Hsu, Y.; Ho, K. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1899. (c) Justin Thomas, K. R.; Hsu, Y.-C.; Lin, J. T.; Lee, K.-M.; Ho, K.-C.; Lai, C.-H.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1830. (d) Johansson, E. M. J.; Edvinsson, T.; Odelius, M.; Hagberg, D. P.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Siegbahn, H.; Rensmo, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8580. (e) Tsai, M.-S.; Hsu, Y.-C.; Lin, J. T.; Chen, H.-C.; Hsu, C.-P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18785.
- 22.張仕欣，「奈米粉體於染料敏化太陽能電池之應用」，工業材料雜誌，第225期，91，2005。
- 23.Wang, Z. S.; Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Furube, A.; Sugihara, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3907.
- 24.Thavasia, V.; Renugopalakrishnan, V.; Josea, R.; Ramakrishna, S.

*Materials Science and Engineering R63* **2009**, 81.

25. Chang, Y. J.; Chow, T. J. *Tetrahedron* **2009**, 65, 4726.

26. Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83, 125.

27. (a) Wang, L.; Chen, Q.; Pan, G. B.; Wan, L. J.; Zhang, S.; Zhan, X.;

Northrop, B. H.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13433. (b)

Wojcik, M.; Lewandowski, W.; Matraszek, J.; Mieczkowski, J.; Borysiuk,

J.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1. (c) Li, W.

S.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Saeki, A.; Seki, S.; Tagawa, S.;

Masunaga, H.; Sasaki, S.; Takata, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**,

130, 8886.

28. Qin, H.; Wenger, S.; Xu, M.; Gao, F.; Jing, X.; Wang, P.; Zakeeruddin, S.

M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9202.

29. Koumura, N.; Wang, Z. S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K. *J.*

*Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14256.

30. (a) Mann, J. R.; Gannon, M. K.; Fitzgibbons, T. C.; Detty, M. R.; Watson, D.

*F. J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 13057. (b) Bujdak, J.; Iyi, N. *J. Phys.*

*Chem. B* **2005**, 109, 4608.

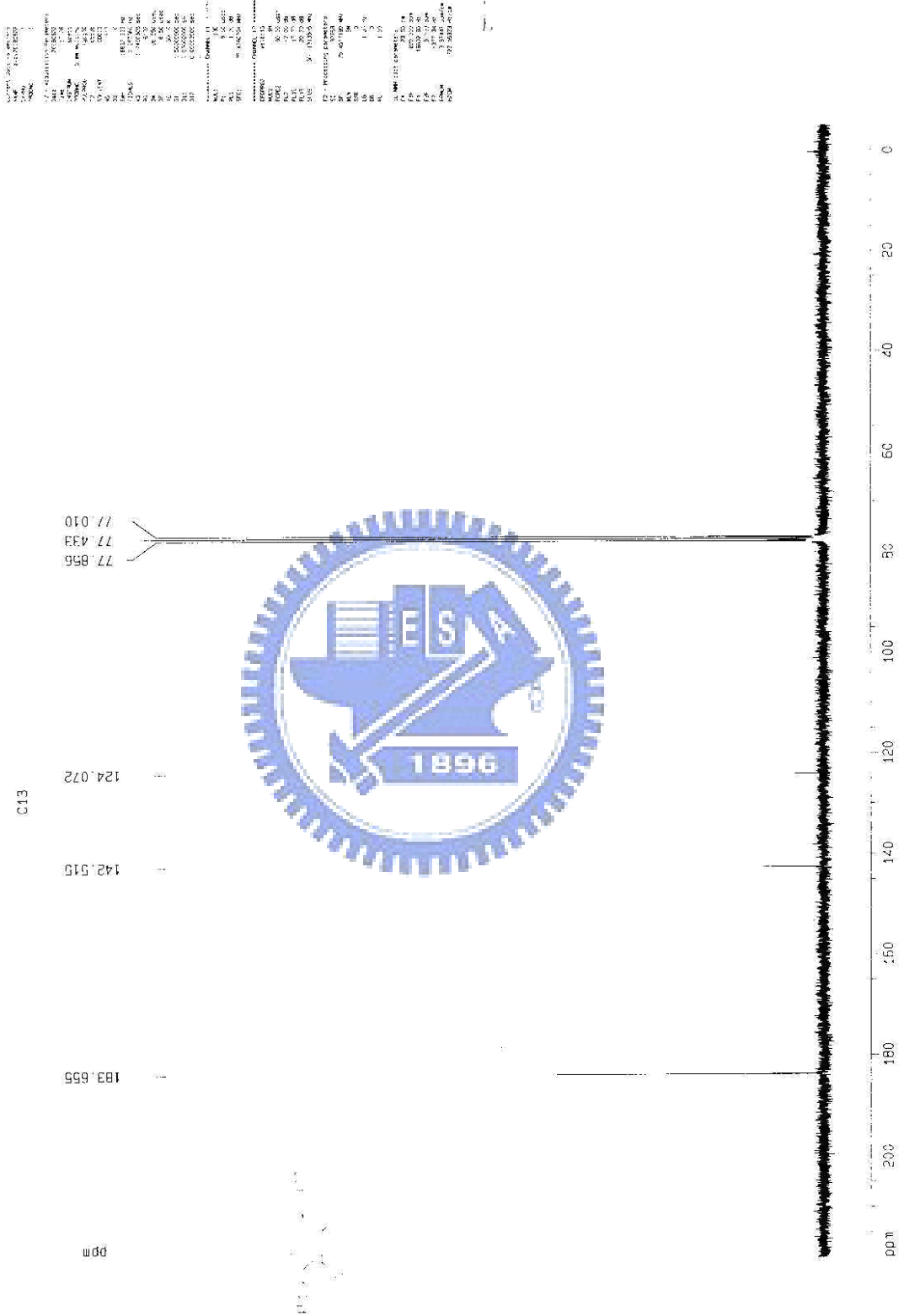
31. Chen, K.F.; Hsu, Y.-C.; Wu, Q.; Yeh, M.-C. P.; Sun, S. S. *Org. Lett.*, **2009**,

11, 377.

32. Baheti, A.; Tyagi, P.; Justin Thomas K. R.; Hsu, Y.-C.; Lin, J. T. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8541.
33. Yousuke, O.; Akihiro, I.; Yusuke, K.; Ichiro, I.; Yutaka, H. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 2076.
34. Tian, H.; Yang X.; Chen, R.; Zhang, R.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023.
35. Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 246.

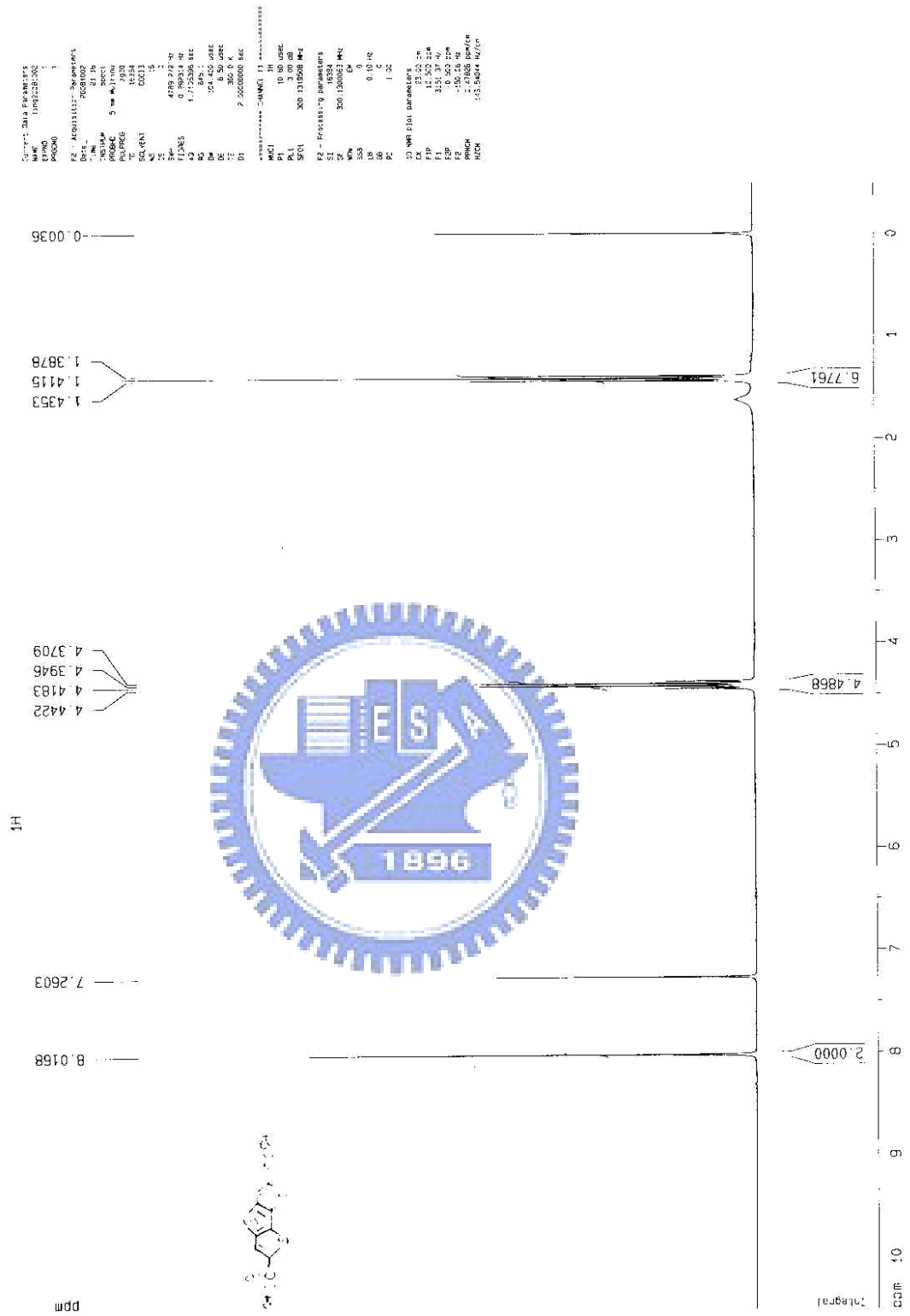


# 附錄



13C NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>) of compound 2. The spectrum shows several peaks in the aromatic region (124-184 ppm) and a triplet for the solvent CDCl<sub>3</sub> at 77.0 ppm. Integration values are provided for the peaks: 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00.

附錄一 化合物 2 之碳譜

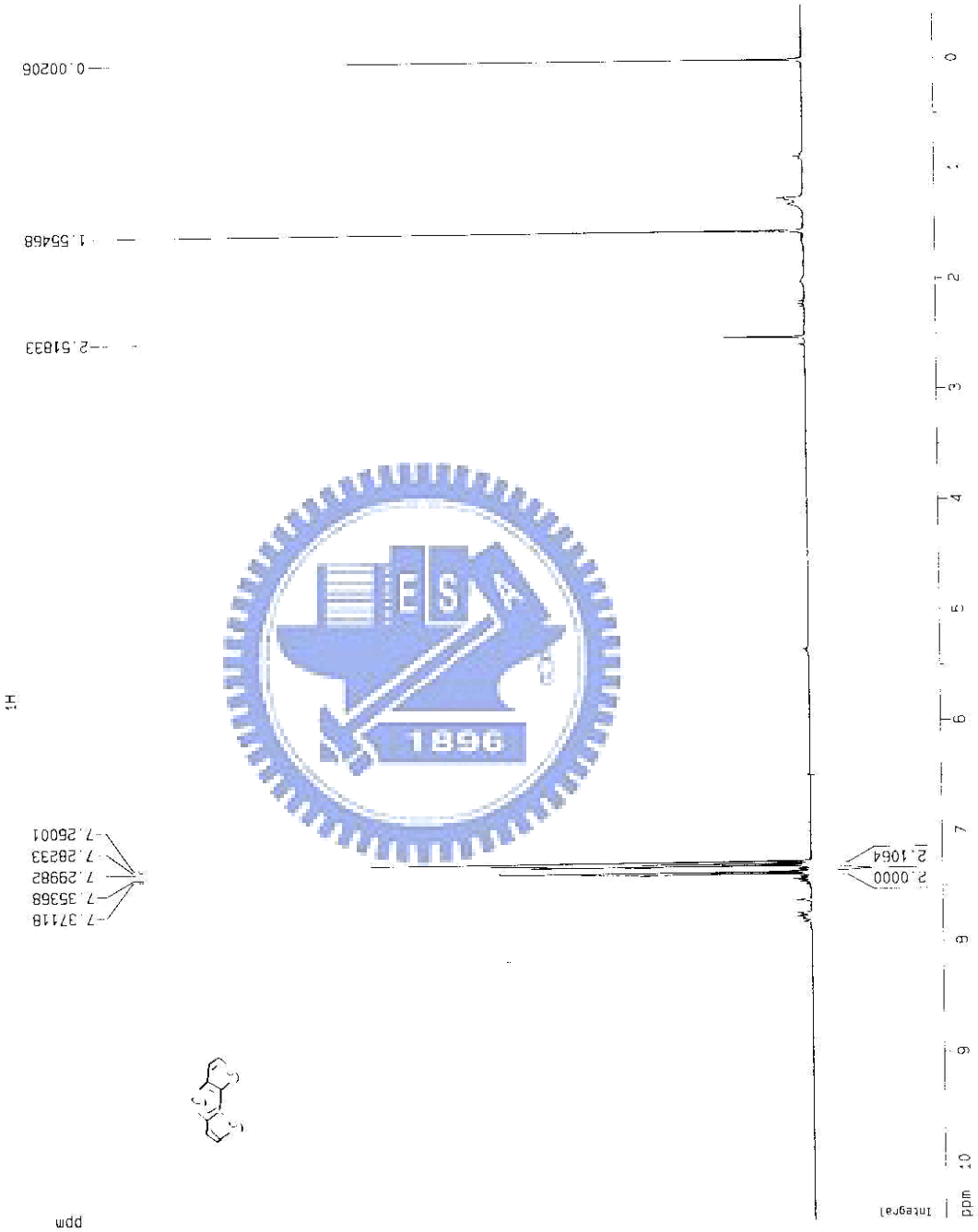


附錄二 化合物 4 之氫譜

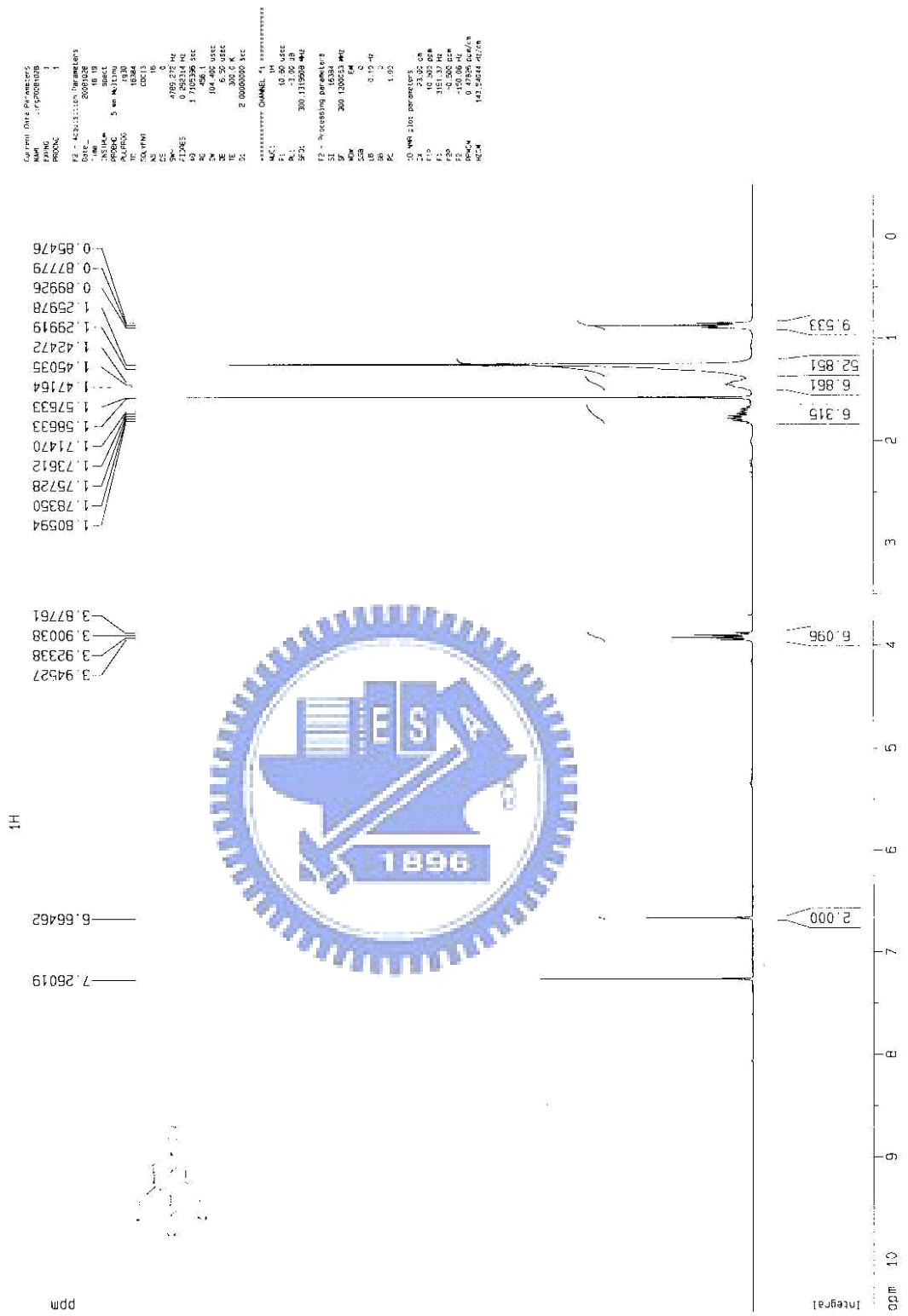
```

DMSO-d6, 303 K, 400 MHz 1H NMR
NAME: 1mg000172
EXPNO: 1
PROCNO: 1
PROCPS: 1
AQ: 0.050000
RG: 320
SD: 3276
AQ: 0.050000
F2 - Acquisition Parameters
-----
Date_ 20120614
Time 11.31
INSTRUM spect
PROBHD1 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zgpg30
PCPDPRG2
PCPDPRG1
SOLVENT DMSO
NS 2048
DS 4
SWH 7884.78
FIDRES 0.193774
AQ 0.050000
RG 320
AQ 0.050000
RG 320
F2 - Processing parameters
-----
SI 300.140823 MHz
SF 300.140823 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0
PC 1.00
RG 320
AQ 0.050000
SI 300.140823 MHz
F2 - Acquisition Parameters
-----
Date_ 20120614
Time 11.31
INSTRUM spect
PROBHD1 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zgpg30
PCPDPRG2
PCPDPRG1
SOLVENT DMSO
NS 2048
DS 4
SWH 7884.78
FIDRES 0.193774
AQ 0.050000
RG 320
AQ 0.050000
RG 320
F2 - Processing parameters
-----
SI 300.140823 MHz
SF 300.140823 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0
PC 1.00
RG 320
AQ 0.050000
SI 300.140823 MHz

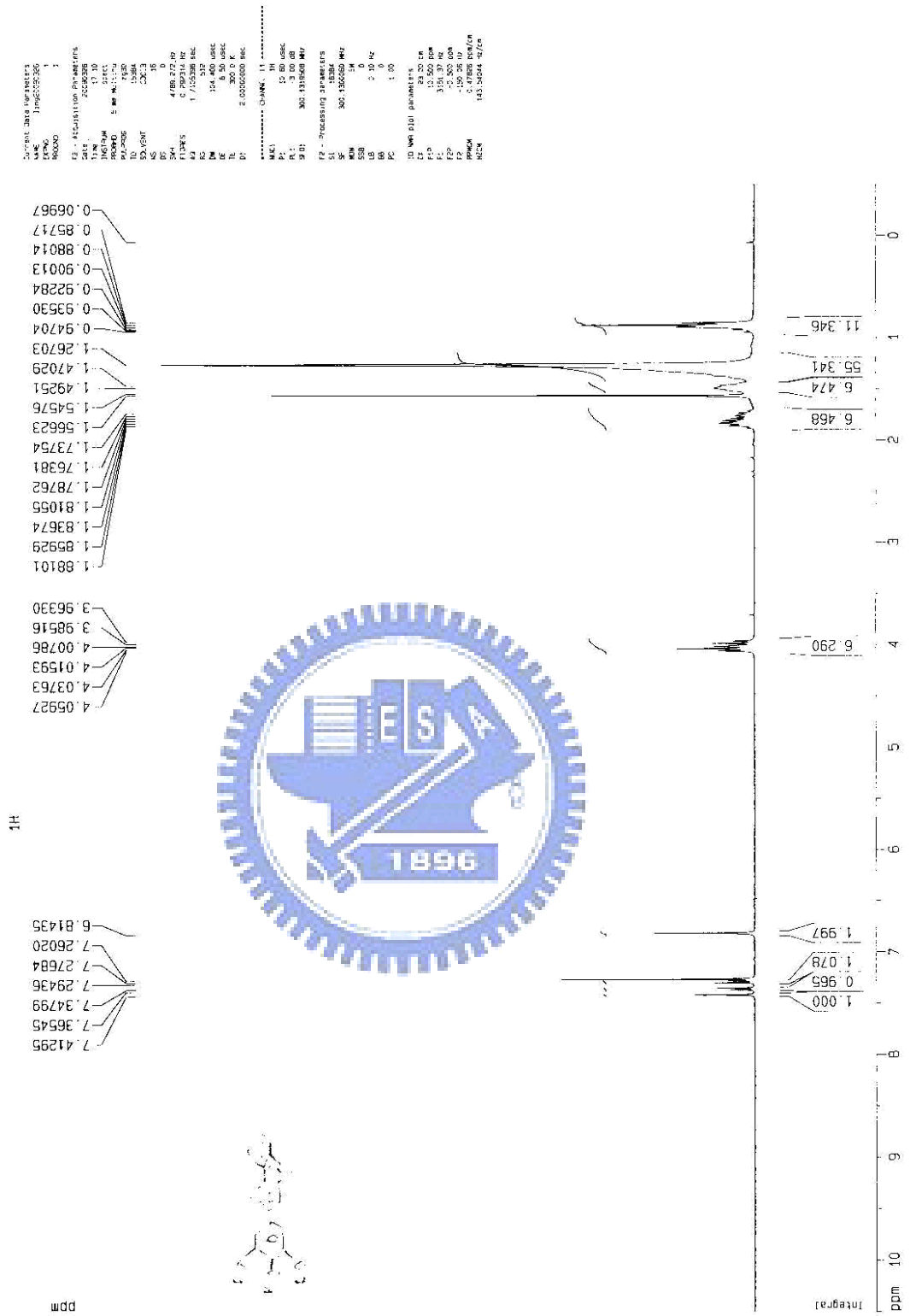
```



附錄三 化合物 5 之氫譜

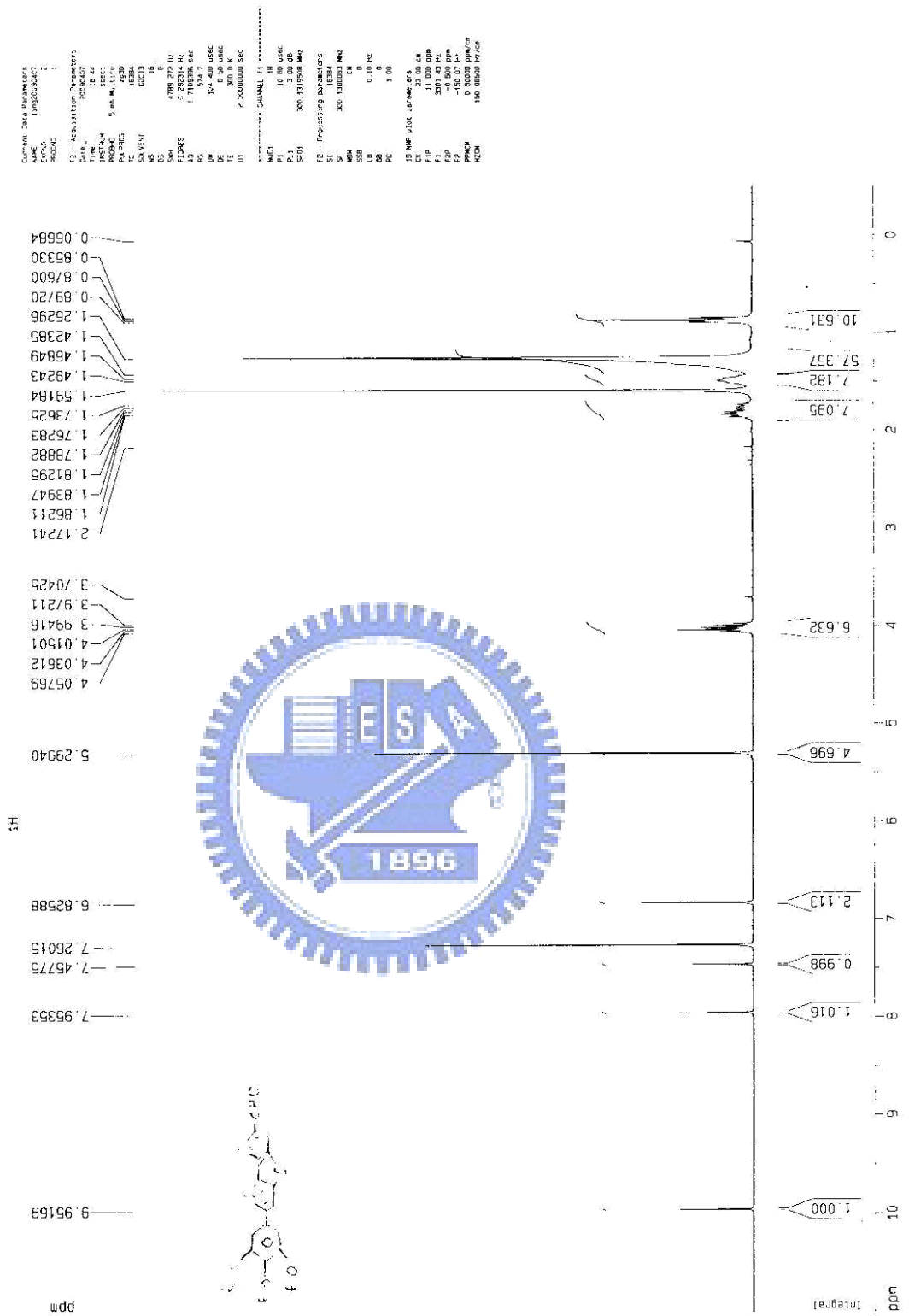


附錄四 化合物 8 之氫譜

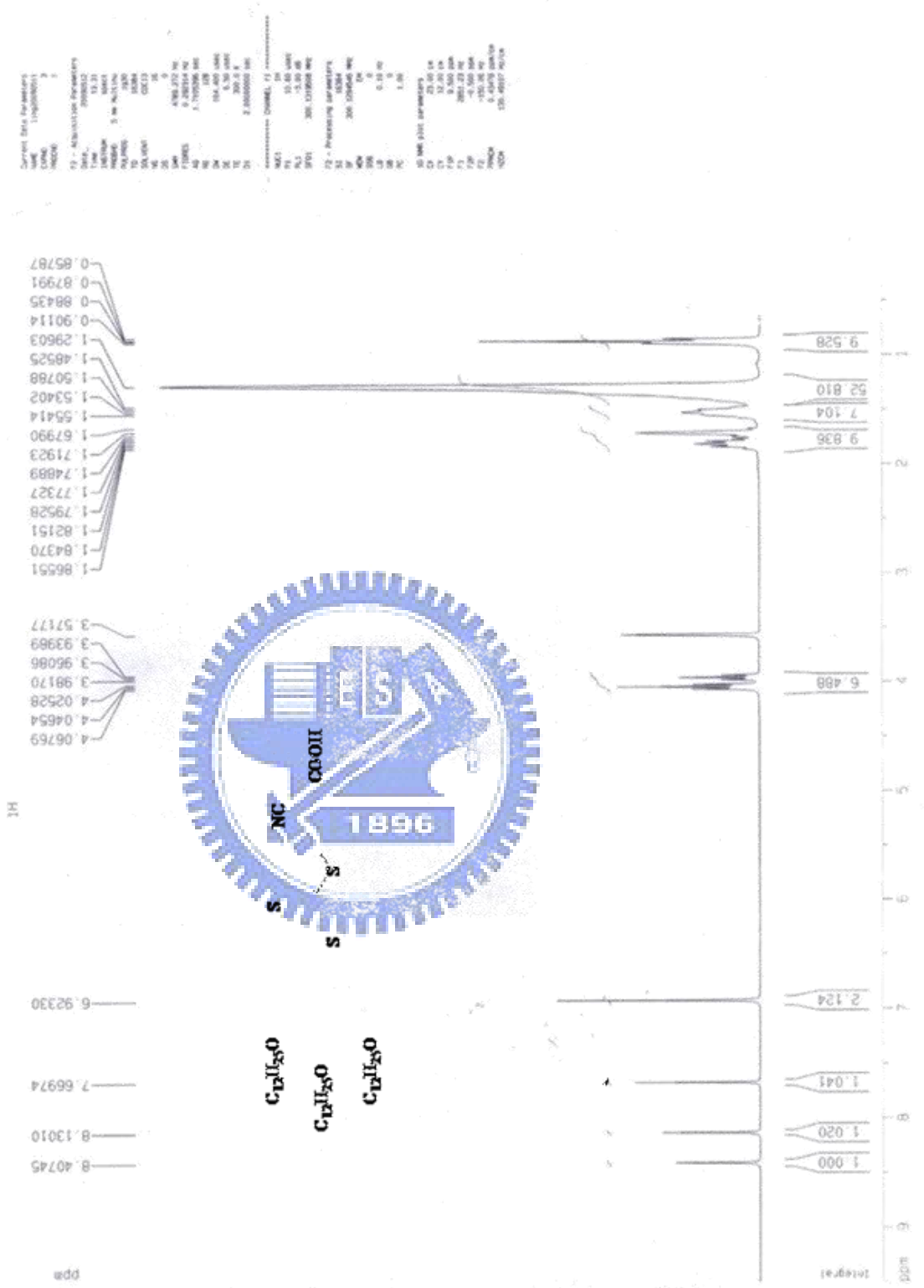


附錄五 化合物 9 之氫譜

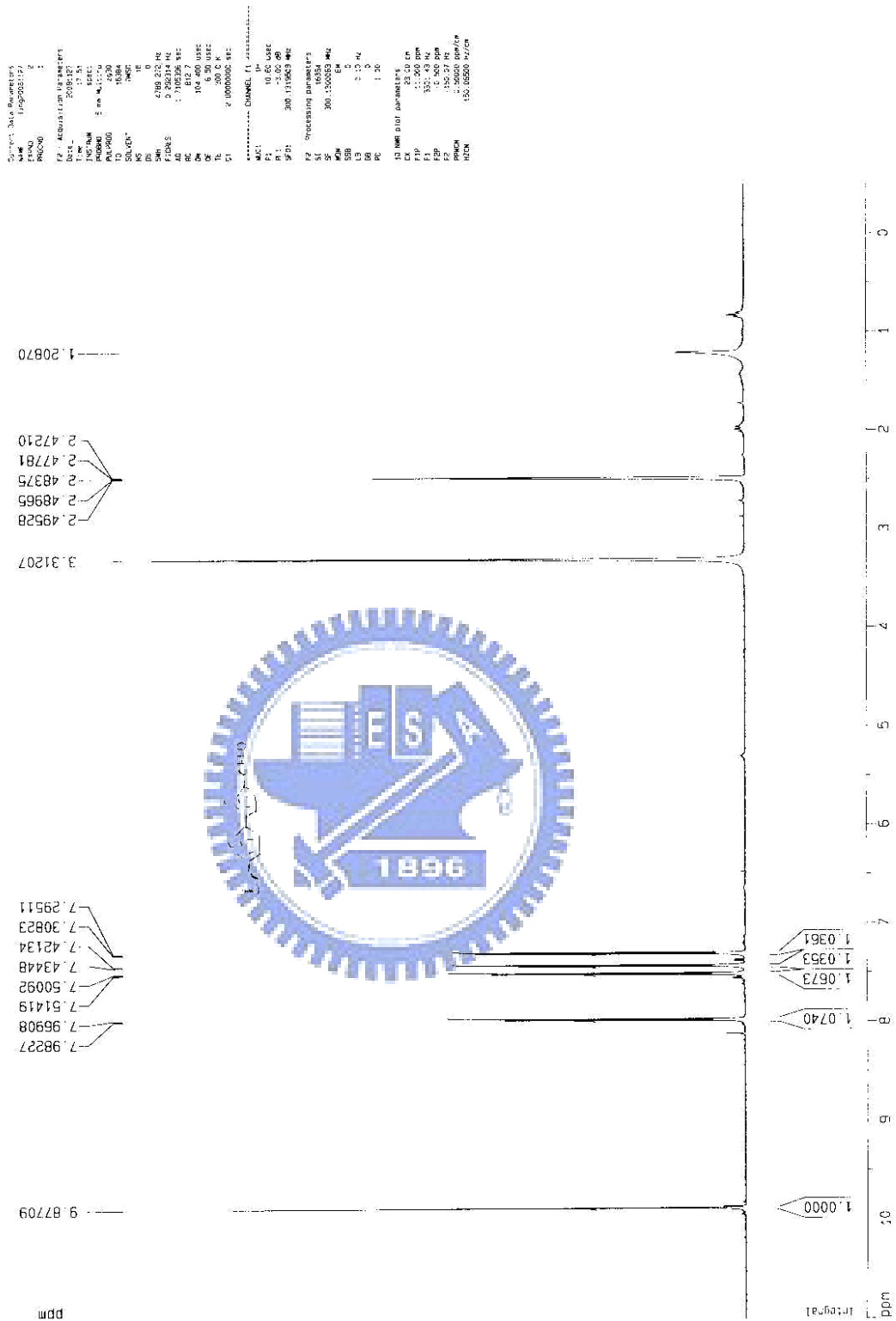




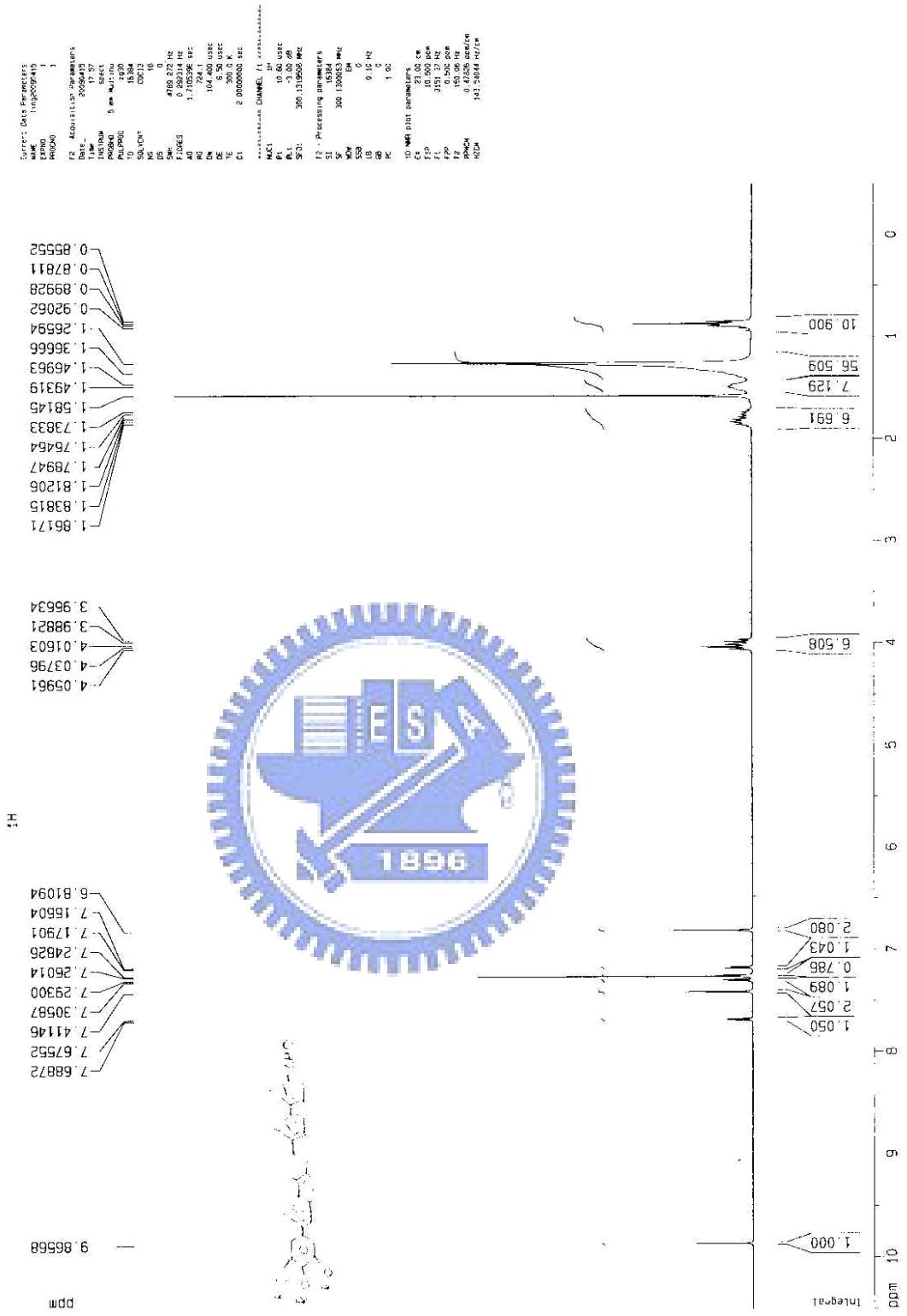
附錄六 化合物 10 之氫譜



附錄七 化合物 11 之氫譜



附錄八 化合物 13 之氫譜



附錄九 化合物 15 之氫譜

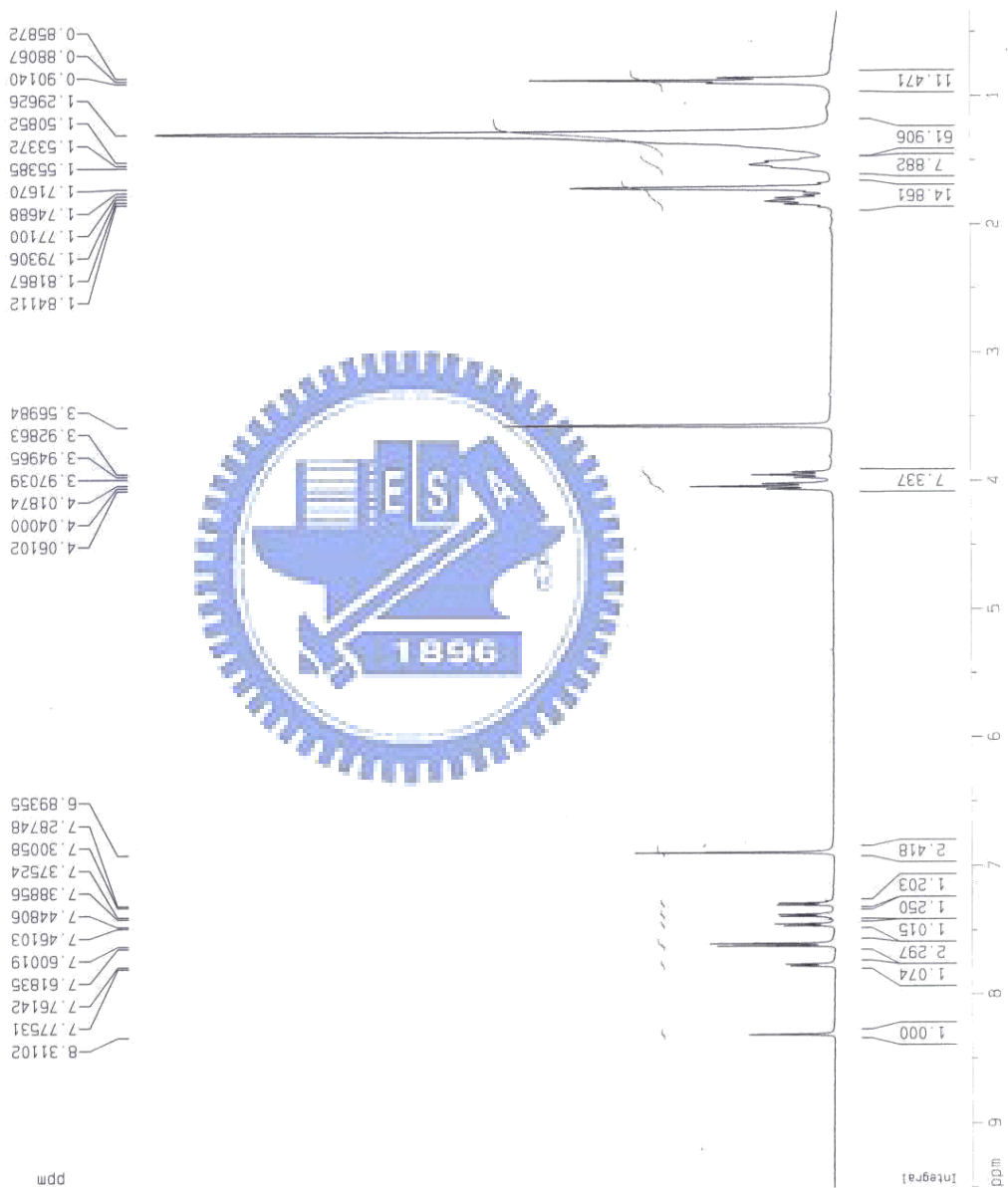
Current Data Parameters  
 NAME 1mg0000511  
 EXMG 6  
 P2020 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20160815  
 Time 14:15  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm HLL110  
 P2PROG zgpg30  
 TD 32768  
 SOLVENT THF  
 DS 0  
 SWH 4789.272 Hz  
 FIDRES 0.292314 Hz  
 AQ 1.717086 sec  
 RG 256  
 DM 104.400 usec  
 DE 8.50 usec  
 TE 300.2 K  
 D1 2.00000000 sec

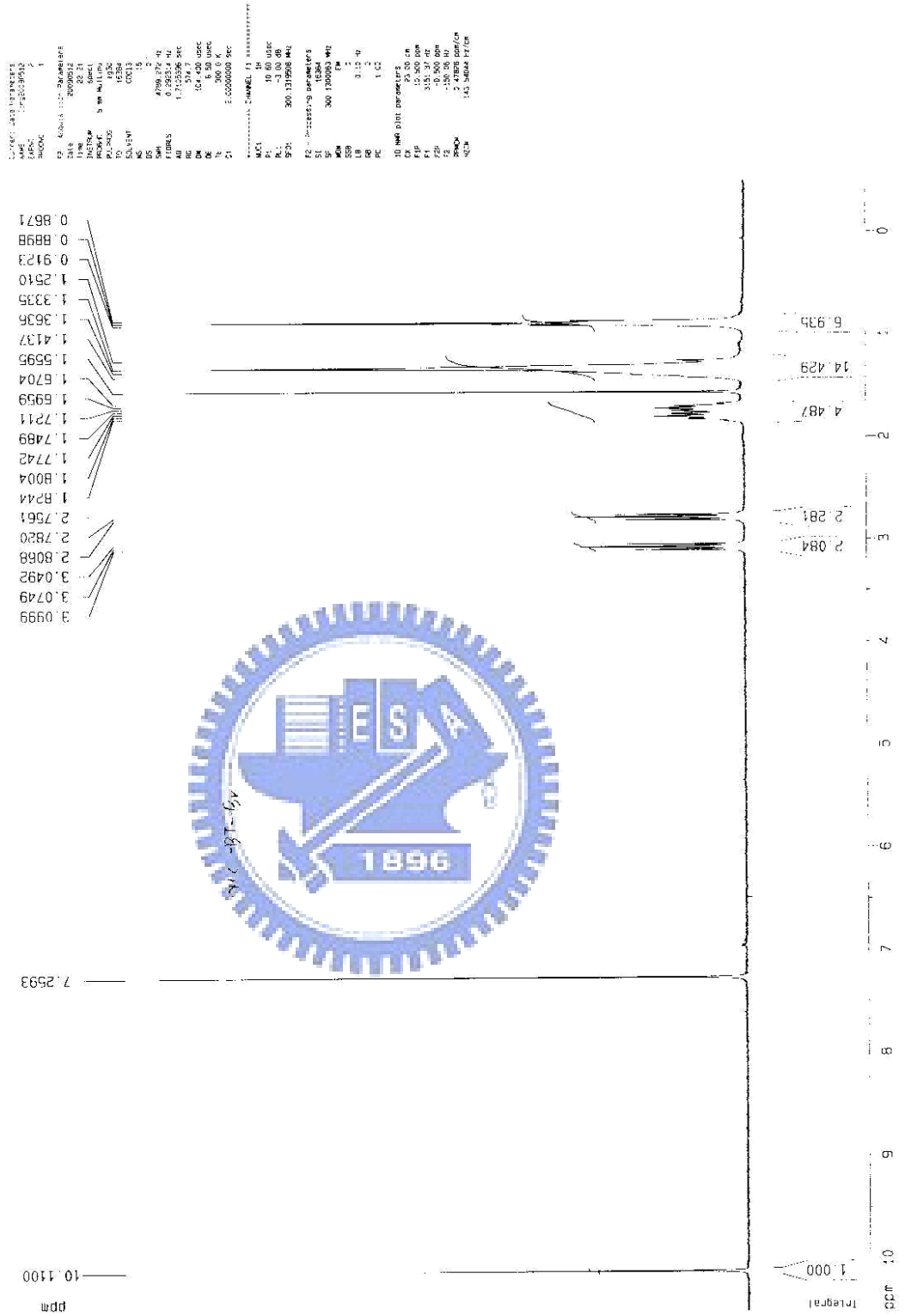
\*\*\*\*\* CHANNEL f1 \*\*\*\*\*  
 NUC1 1H  
 P1 10.00 usec  
 PL1 -3.00 dB  
 SFO1 300.1312500 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 300.1312500 MHz  
 EQ 0  
 SSB 0  
 GB 0.10 Hz  
 PC 1.00

10 MHz plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 CY 12.00 cm  
 F1 400.000000000 MHz  
 F2 -0.500000000 MHz  
 F3 -150.000000000 MHz  
 F4 150.000000000 MHz  
 F5 130.400000000 MHz



附錄十 化合物 16 之氫譜

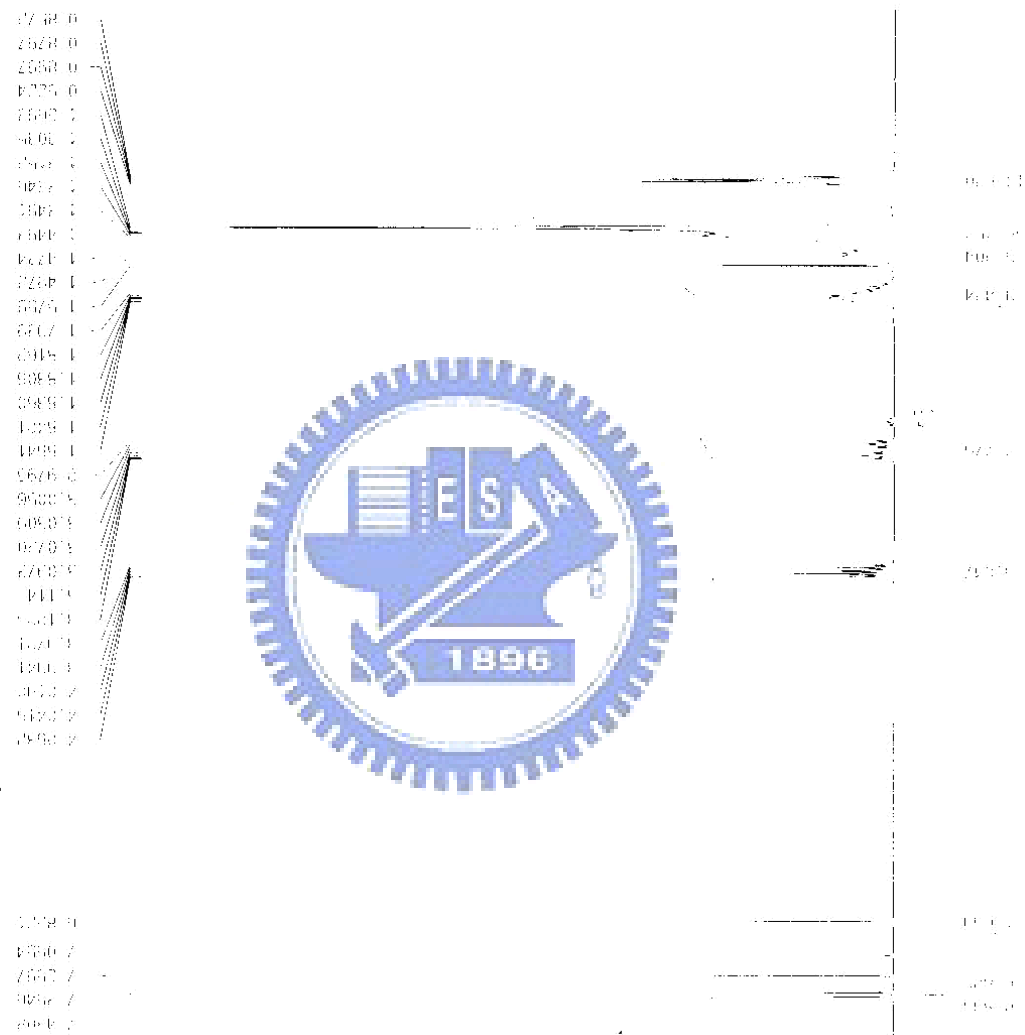


附錄十一 化合物 19 之氫譜

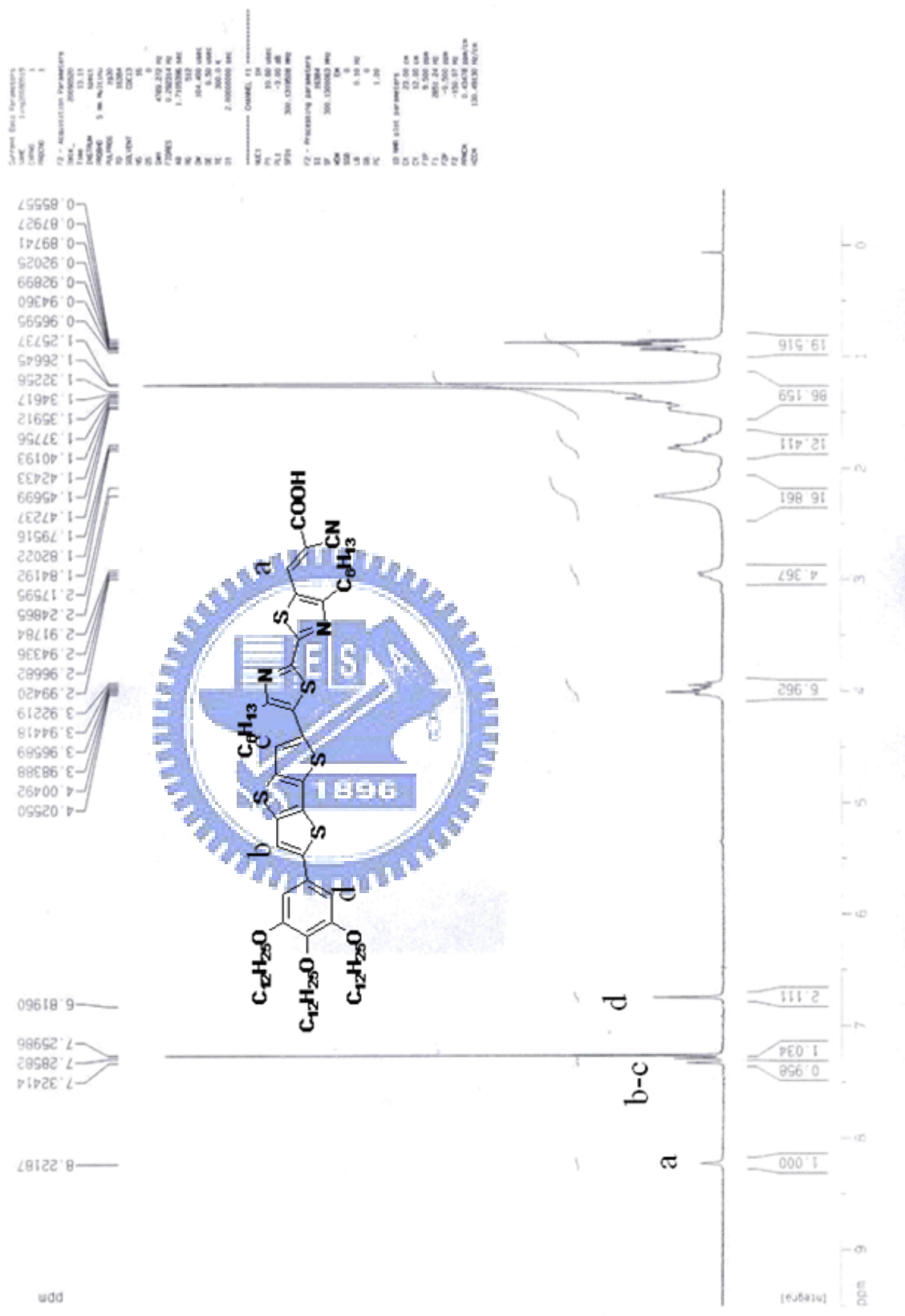
```

NAME: 20170808.D
EXPNO: 1
PROCNO: 1
PROCNAME:
SOLVENT:
AQ: 0.020000
RG: 3.000000
SD: 1.000000
WDW: EM
SS: 0
LB: 0.000000
GB: 0
PC: 1.25
SFO: 150.000000
AQ1: 0.020000
RG1: 3.000000
SD1: 1.000000
WDW1: EM
SS1: 0
LB1: 0.000000
GB1: 0
PC1: 1.25
SFO1: 150.000000
NAME: 20170808.D
EXPNO: 1
PROCNO: 1
PROCNAME:
SOLVENT:
AQ: 0.020000
RG: 3.000000
SD: 1.000000
WDW: EM
SS: 0
LB: 0.000000
GB: 0
PC: 1.25
SFO: 150.000000
AQ1: 0.020000
RG1: 3.000000
SD1: 1.000000
WDW1: EM
SS1: 0
LB1: 0.000000
GB1: 0
PC1: 1.25
SFO1: 150.000000

```

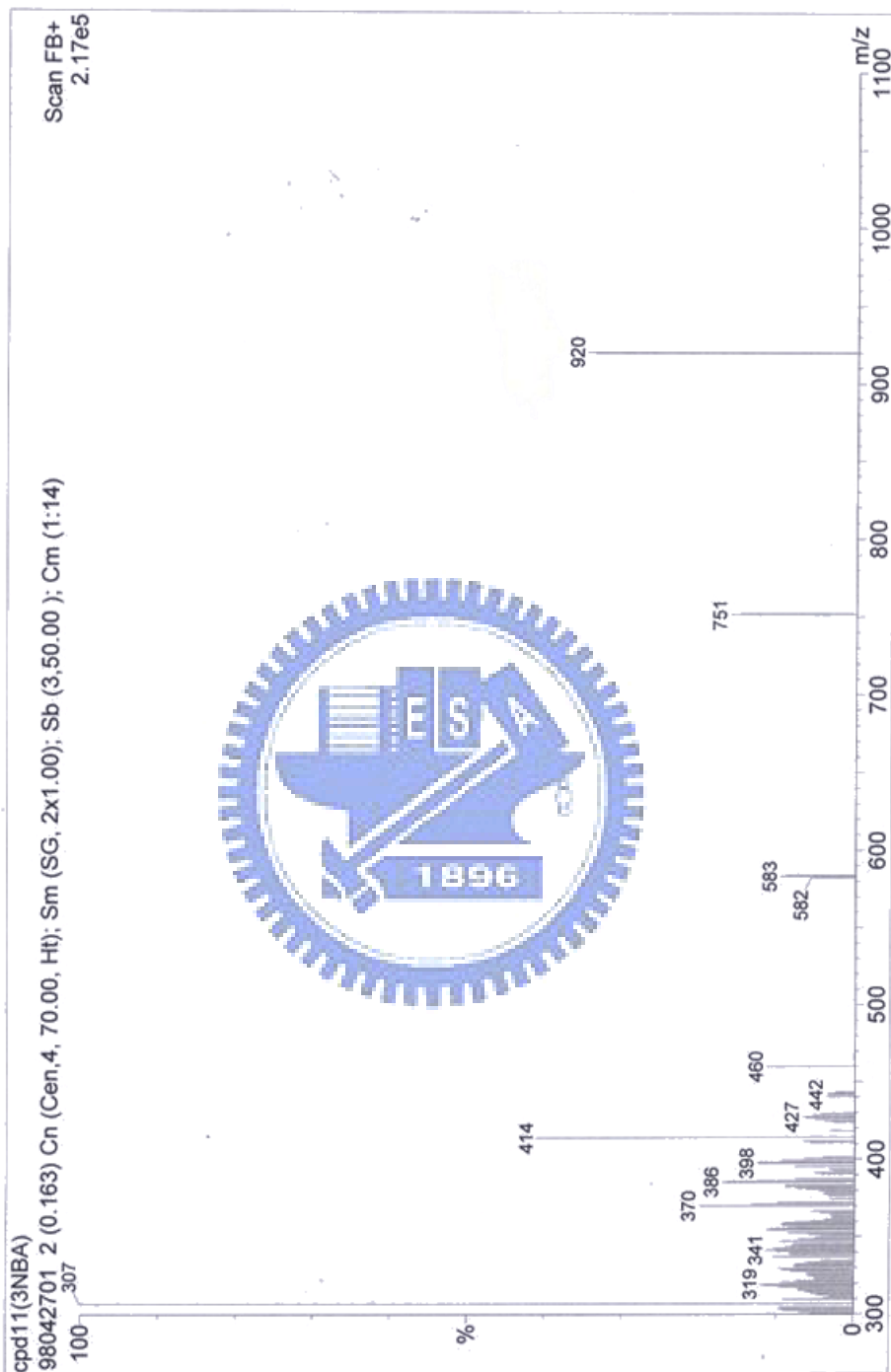


附錄十二 化合物 21 之氬譜

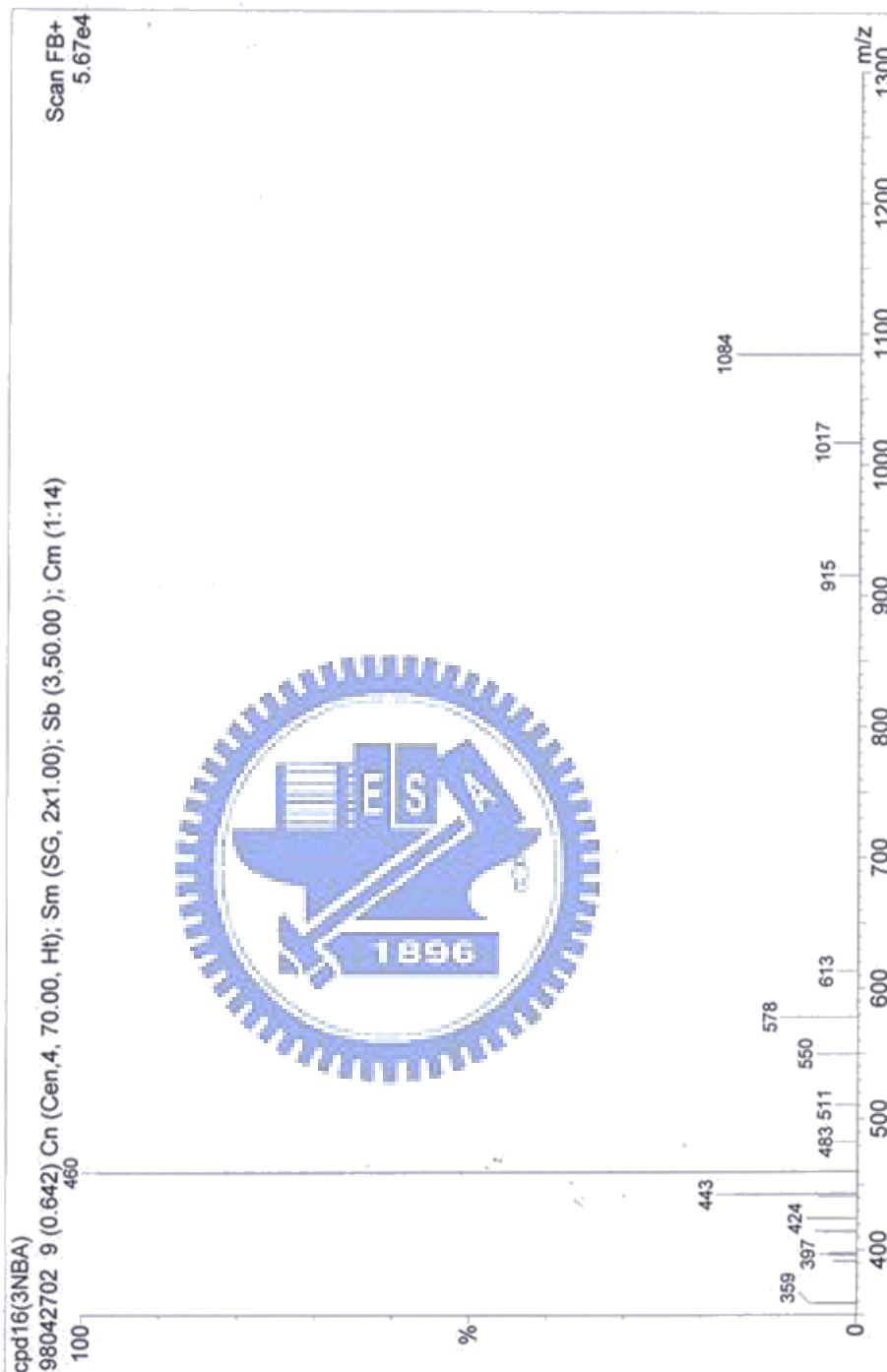


附錄十三 化合物 22 之氫譜

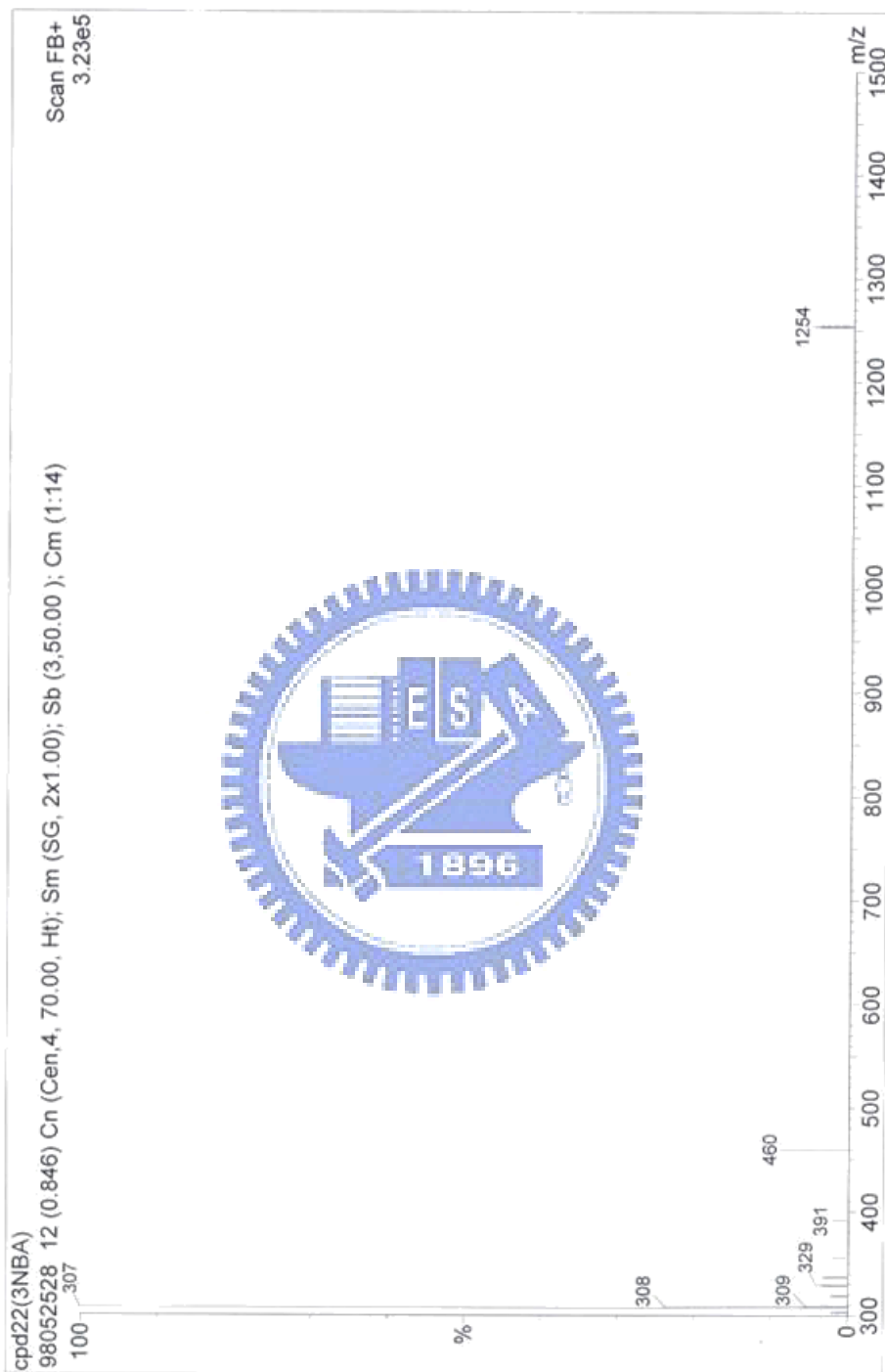




附錄十四 化合物 11 之 MS-FAB



附錄十五 化合物 16 之 MS-FAB



附錄十六 化合物 22 之 MS-FAB

# 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：方曉萍                      |            | 中心編號：980550   |      |
| 服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：cpd11 |            |               |      |
| 收件日期：98年5月15日                  |            | 完成日期：98年5月20日 |      |
| 分析結果：                          |            |               |      |
| 實驗值：                           | N%         | C%            | H%   |
| 1.                             | 0.97       | 70.28         | 9.10 |
| 2.                             | 1.15       | 70.36         | 8.74 |
| 3.                             |            |               |      |
| 4.                             |            |               |      |
| 推測值：                           | 1.52       | 70.47         | 8.87 |
| 本日所使用之 Standard：A              |            |               |      |
| (A)Acetanilide                 | (B)Atropin | (C)N-Anilin   |      |
|                                | N%         | C%            | H%   |
| 理論值：                           | 10.36      | 71.09         | 6.71 |
| 測出值：                           | 10.28      | 70.90         | 6.57 |
| 建議：                            |            |               |      |
| 費用核算：NCH：800元                  |            |               |      |
| 報告日期：98年5月20日                  |            |               |      |

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

技士李慈明

附錄十七 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：方曉萍                             |            | 中心編號：980551 |      |
| 服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：cpd16        |            |             |      |
| 收件日期：98 年 5 月 15 日 完成日期：98 年 5 月 20 日 |            |             |      |
| 分析結果：                                 |            |             |      |
| 實驗值：                                  | N%         | C%          | H%   |
| 1.                                    | 1.05       | 68.47       | 8.23 |
| 2.                                    | 1.01       | 68.25       | 8.22 |
| 3.                                    |            |             |      |
| 4.                                    |            |             |      |
| 推測值：                                  | 1.29       | 68.65       | 7.90 |
| 本日所使用之 Standard：A                     |            |             |      |
| (A)Acetanilide                        | (B)Atropin | CN-Anilin   |      |
|                                       | N%         | C%          | H%   |
| 理論值：                                  | 10.36      | 71.09       | 6.71 |
| 測出值：                                  | 10.28      | 70.90       | 6.57 |
| 建議：                                   |            |             |      |
| 費用核算：NCH：800 元                        |            |             |      |
| 報告日期：98 年 5 月 20 日                    |            |             |      |

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蕙明

附錄十八 化合物 16 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：方曉萍                      |            | 中心編號：980642 |      |
| 服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：cpd22 |            |             |      |
| 收件日期：98年6月19日 完成日期：98年6月25日    |            |             |      |
| 分析結果：                          |            |             |      |
| 實驗值：                           | N%         | C%          | H%   |
| 1.                             | 3.46       | 68.90       | 8.62 |
| 2.                             | 3.53       | 69.12       | 8.41 |
| 3.                             |            |             |      |
| 4.                             |            |             |      |
| 推測值：                           | 3.35       | 68.91       | 8.59 |
| 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：                           | 10.38      | 71.46       | 6.72 |
| 建議：                            |            |             |      |
| 費用核算：NCH：800 元                 |            |             |      |
| 報告日期：98年6月29日                  |            |             |      |

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

技士李蘊明

### 附錄十九 化合物 22 之元素分析