


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暨太陽能  
電池材料開發與熱電材料上之應用



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

研 究 生：何明益

指 導 教 授：林宏洲 教授

中 華 民 國 九 十 八 年 八 月

# 中文摘要

共軛導電型高分子經過數十餘年發展，已經在電晶體、有機電激發光顯示(OLED)、太陽能電池(Solar cell)...等方面，受到廣泛的研究與應用。

作為有機熱電材料基本條件為 1. 具有導電性 2. 穩定在空氣環境中 3. 合理的使用時效。為了達到上述條件，我們採用了施體-受體共軛高分子的策略來設計高分子結構。我們使用雙噻吩環戊烷和吡咯作為施體結構、吡嗪做受體結構分別進行聚合。雙噻吩環戊烷結構和吡嗪有強烈的得失電子的作用力外，又有併雜環的特性利於高分子的堆積，以期達到好的載子傳遞。而吡咯與吡嗪間因為可以形成氫鍵，更有利於共平面化。我們也藉由有機合成使吡嗪帶有不同的官能基，來探討其在物性上與化性上對於熱電效率整體的影響。最後我們調控摻雜的時間和適當摻雜物濃度，藉由稱重計算出摻雜程度來找出最佳的性能指標值(ZT)。其 P3 為本實驗中有最高的性能指標，約  $8.11 \times 10^{-5}$ 。

我們除了把材料應用在熱電部分，亦把實驗高分子進行太陽能電池的量測。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可達到  $2.57 \times 10^{-2}\%$

# Abstract

Organic polymer may offer a route to thermoelectric function when characteristics such as light weight, flexibility, low thermoconductivity, and potentially low cost. Key organic polymer material requirements for thermoelectric application are: (1) in the level of conducting or semiconducting, (2) stable in the air condition, and (3) a reasonable life time in the temperature range of hot and cold sides. We reported the preparation and characterization of several novel thiophene derivative polymers and identified their thermoelectric properties. The electron donor-acceptor conjugation concept was used to manipulate the energy band structure to get high electric conductivity and high Seebeck coefficient at the same time. We chose 4,4-dialkylcyclopentadithiophene which is the Donor part and thieno[3,4-b]pyrazine which is the acceptor part to polymerization. In order to enhance electrons mobility of organic semiconducting materials, we use supermolecular design to arrange the polymers in order. So we change the Donor part to pyrrole which can produce the H bond to thieno[3,4-b]pyrazine.

In the experiment, P3 has the highest value of ZT. The value is about  $8.11 \times 10^{-5}$ . We use the process of bulk heterojunction solar cells to prepare photovoltaic devices. Preliminary measurements have revealed a power conversion efficiency (PCE) up to  $2.57 \times 10^{-2}\%$ .

# 目錄

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
目錄 .....	III
表目錄 .....	VI
圖目錄 .....	VII
附圖目錄 .....	X
壹、緒論 .....	1
1-1、前言 .....	1
1-2、共軛高分子簡介 .....	2
1-2-1、共軛高分子的半導體性質 .....	2
1-2-2、導電高分子之導電機制 .....	5
1-2-3、能帶理論、偏極子、雙偏極子和孤立子 .....	6
1-2-4、導電高分子的摻雜分類: .....	10
1-2-5、受體-給體系統(Donor-Acceptor System) .....	12
1-2-6 導電高分子當前發展與應用 .....	14
1-3、熱電性質簡介 .....	14
1-3-1、熱電材料主要性質之一: Seebeck 效應 .....	14
1-3-2、熱電材料主要性質之二: Peltier 效應 .....	16

1-3-3、熱電材料主要性質之三:Thomson 效應.....	18
1-3-4、熱電材料性能指標(Figure of merit) : ZT.....	20
1-3-5、共軛高分子應用在熱電材料.....	23
1-4、共軛高分子應用在太陽能電池.....	23
1-4-1、前言.....	23
1-4-2、有機太陽能材料的優勢.....	24
1-4-3、有機高分子發展史.....	25
1-5、研究目的.....	30
貳、共軛高分子的合成與量測.....	34
2-1、合成實驗.....	34
2-1-1、實驗藥品.....	34
2-1-2、實驗儀器.....	35
2-2、合成流程.....	36
2-2-1、施體單體(1).....	36
2-2-2、前驅施體單體(2).....	37
2-2-3、受體單體.....	37
2-2-4、高分子聚合流程圖.....	38
2-3、合成步驟.....	39
2-3-1、施體結構(1).....	39

2-3-2、施體前驅物結構(2).....	43
2-3-3、受體結構.....	45
2-3-4、高分子聚合.....	50
2-3-4-1、針對 P1、 P2、 P3 聚合步驟.....	51
2-3-4-2、針對 IP4、IP5、IP6 聚合步驟.....	51
2-4、有機熱電元件量測步驟.....	52
2-4-1、電阻量測.....	52
2-4-2、Seebeck 係數量測.....	54
參、結果與討論.....	57
3-1、高分子的基礎性質(GPC、TGA、DSC).....	57
3-2、高分子吸收光譜及電化學性質(UV-vis-NIR、CV).....	61
3-3、太陽能電池之性質.....	67
3-4、有機熱電性質.....	71
3-4-1、試片製作的方式.....	71
3-4-2、各高分子的熱電性質.....	75
肆、結論.....	84
伍、未來展望.....	86
陸、參考文獻.....	87
柒、附錄.....	91

# 表目錄

表 1-2-1-1 常見的有機共軛高分子結構.....	4
表 1-2-1-2 經典的導電高分子之結構和導電度（摻雜後）.....	5
表 1-3-4-1 不同溫度對應不同熱電材料.....	22
表 1-4-2-1 近期各式太陽能電池之效率.....	25
表 1-4-3-1 各波長區段佔總光子通量的百分比.....	29
表 2-1-1-1 實驗使用藥品.....	35
表 2-1-1-2 實驗使用溶液.....	35
表 3-1-1 高分子分子量、裂解溫度.....	57
表 3-1-2 tert-butyl 碳鏈的酯基官占高分子重覆單元比例.....	60
表 3-2-1 P1、P2、P3 高分子之 UV-vis-NIR 之吸收波長及光學能隙.....	61
表 3-2-2 P4、P5、P6 高分子之 UV-vis-NIR 之吸收波長及光學能隙.....	63
表 3-2-3 各個高分子的電化學數據.....	66
表 3-3-1 高分子和 PCBM 經過 1:1 混摻後所測得的太陽能電池數據.....	68
表 3-3-2 P2 高分子調整不同轉速下，元件效率變化.....	69
表 3-4-2-1 P1 高分子不同摻雜程度的熱電量測數據.....	75
表 3-4-2-2 P2 高分子不同摻雜程度的熱電量測數據.....	77
表 3-4-2-3 P3 高分子不同摻雜程度的熱電量測數據.....	79
表 3-4-2-4 P4 高分子不同摻雜程度的熱電量測數據.....	82

# 圖目錄

圖 1-2-1 聚乙炔的結構.....	2
圖 1-2-2 1,2-丁二烯的立體鍵結示意圖.....	3
圖 1-2-3-1 能帶與物質電性示意圖.....	7
圖 1-2-3-2 聚乙炔隨鏈長增加能階分布圖.....	8
圖 1-2-3-3 偏極子、雙偏極子和孤立子能階示意圖.....	9
圖 1-2-3-4 反式聚乙炔孤立子與能階圖.....	10
圖 1-2-5-1 $\pi$ -共軛高子之能階示意圖.....	12
圖 1-2-5-2 施體(D)與受體(A)的分子軌域交互作用.....	14
圖 1-3-1-1 Seebeck 效應之簡示圖.....	15
圖 1-3-1-2 利用 Seebeck 效應將廢熱回收之應用簡示圖.....	17
圖 1-3-2-2 利用 Peltier 效應的熱電致冷之應用簡示圖.....	18
圖 1-3-3-1 Thomson 效應早期實驗圖.....	19
圖 1-3-3-2 Thomson 效應示意圖.....	19
圖 1-3-4-1 p-type 材料的 ZT 值隨溫度變化之示意圖.....	21
圖 1-3-4-2 n-type 材料的 ZT 值隨溫度變化之示意圖.....	21
圖 1-4-3-1 有機太陽能電池元件演進圖.....	27
圖 1-4-3-2 混摻異質接面型太陽能電池之示意圖.....	28
圖 1-4-3-3 Alan J. Heeger 所用的高分子之吸收光譜圖.....	28

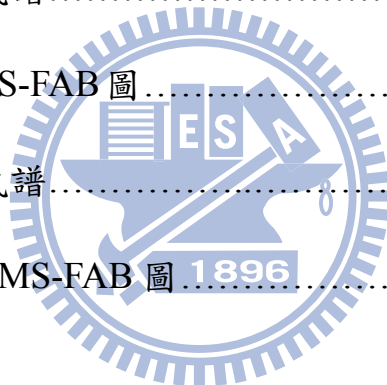


圖 1-4-3-4 在 AM 1.5 下之太陽光譜圖.....	29
圖 1-4-3-5 串疊型高分子元件結構示意圖.....	30
圖 1-5-1 單體結構作用力示意圖.....	31
圖 1-5-2 目標高分子 P1、P2、P3 結構.....	31
圖 1-5-3 目標高分子 P4、P5、P6 結構.....	32
圖 2-2-1-1 施體單體(1)之合成.....	36
圖 2-2-2-1 施體單體(2)之合成.....	37
圖 2-2-3-1 受體單體之合成.....	37
圖 2-2-4-1 高分子聚合圖.....	38
圖 2-4-1-1 電阻儀器量測圖示一.....	53
圖 2-4-1-2 電阻儀器量測圖示二.....	53
圖 2-4-2-1 Seebeck 係數量測儀器之圖示一.....	55
圖 2-4-2-2 Seebeck 係數量測儀器之圖示二.....	55
圖 2-4-2-3 Seebeck 係數量測示意圖.....	56
圖 3-1-1 高分子 P1、P2、P3 熱重分析圖.....	58
圖 3-1-2 文獻中相似結構的聚合步驟兩步.....	59
圖 3-1-3 IP4、IP5、IP6 熱重分析圖.....	59
圖 3-2-1 P1、P2、P3 的溶液狀態吸收光譜圖.....	61
圖 3-2-2 P1、P2、P3 薄膜態吸收光譜圖.....	62

圖 3-2-3 IP4、IP5、IP6 薄膜態吸收光譜圖.....	63
圖 3-2-4 P4、P5、P6 薄膜態吸收光譜圖.....	64
圖 3-2-5 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基為拉電官能基.....	64
圖 3-2-6 tert-butyl 碳鏈的酯基官脫去.....	65
圖 3-2-7 各個高分子的 HOMO 和 LUMO 之能階示意圖.....	67
圖 3-3-1 P2 高分子的 I-V 曲線圖.....	68
圖 3-3-2 高分子 P2 暗電流 I-V 曲線圖.....	70
圖 3-4-1-1 早期的試片做法.....	71
圖 3-4-1-2 試片製作步驟.....	73
圖 3-4-2-1 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor for FeCl <sub>3</sub> -doped P1 films as a function of the doping level.....	76
圖 3-4-2-2 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor for FeCl <sub>3</sub> -doped P2 films as a function of the doping level.....	78
圖 3-4-2-3 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor for FeCl <sub>3</sub> -doped P3 films as a function of the doping level.....	80
圖 3-4-2-4 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor for FeCl <sub>3</sub> -doped P4 films as a function of the doping level.....	82

## 附圖目錄

附圖 1 化合物 6 之氫譜.....	91
附圖 2 化合物 6 之碳譜.....	92
附圖 3 化合物 9 之氫譜.....	93
附圖 4 化合物 9 之碳譜.....	94
附圖 5 化合物 16 之氫譜.....	95
附圖 6 化合物 16 之 MS-EI 圖.....	96
附圖 7 化合物 17 之氫譜.....	97
附圖 8 化合物 17 之 MS-FAB 圖.....	98
附圖 9 化合物 18 之氫譜.....	99
附圖 10 化合物 18 之 MS-FAB 圖.....	100



# 壹、緒論

## 1-1、前言

呈現出物質基本特性的最小單位是分子，而當許多相同的分子進行鍵結反應，則稱為聚合反應(polymerization)，所得產物我們稱之為聚合物。當聚合物分子量大小在數百到數千時，我們稱之為寡聚物(oligomer)。而當聚合物分子量已經達到數萬以上時，此時聚合物已經連接了千百個、數萬個聚合單體，故稱之為高分子(polymer)。高分子又因為其組成元素不同可分為無機、有機高分子，而高分子早期因為絕緣效果不錯，所以常被拿來當作絕緣材料使用。當物質的分子量越大，其機械強度越大，也呈現高度可塑性、熱穩定性及伸縮性。

早在西元 1812 年，化學家用酸水解木屑、樹皮、澱粉等植物的實驗中得到了葡萄糖，證明澱粉、纖維素都由葡萄糖組成。1826 年，法拉第通過元素分析發現橡膠的單體分子是  $C_5H_8$ ，後來人們測出  $C_5H_8$  的結構是異戊二烯。但是直到 1922 年才由史坦汀格首先提出高分子是由小原子團或小分子片段藉由共價鍵結合而成的高分子量化合物的概念。經過數年學術上的辯論，在 1926 年瑞士科學家施維德貝格在實驗上證實高分子的分子量確實是數萬到數百萬間，成為高分子理論成立的重要證據。1932 年，史坦汀格總結了自己的高分子理論，出版了劃時代的巨著《高分子有機化合物》成為高分子科學誕生的標誌。

到了 20 世紀初期人工合成塑膠、橡膠、化學纖維三大合成工業基礎已經奠定。加上第二次世界大戰後，由於廣泛的發展纖維、彈性物、膠合劑及人工樹脂，使得製造產品廣泛增加。因為這些聚合物大多是以含有碳原子的有機物，故一般所指的高分子通常為有機高分子。

## 1-2、共軛高分子簡介

### 1-2-1、共軛高分子的半導體性質

常見的有機高分子例如塑膠、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沒有可自由移動的電荷。而所有可導電的高分子皆是共軛高分子，這種高分子具有本質導電性(intrinsic conductivity)，有別於一般摻入金屬粉或導電級碳黑的高分子複合體。導電高分子最早在 1958 年，Natta 等人使用催化劑將乙炔(Acetylene)製成聚乙炔(Polyacetylene)，雖然具有高度結晶體性，但是形成的黑色粉末具有空氣不穩性且溶解度很低性質，因此難以做為成熟的材料<sup>1</sup>。

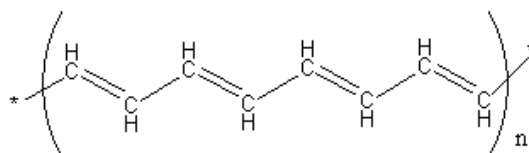


圖 1-2-1 聚乙炔的結構

聚乙炔是由長鏈的碳分子以  $sp^2$  鍵鏈結而成，如圖 1-2-1 所示。由於  $sp^2$  鍵結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，可以猜想出相鄰原子之未配對鍵的電子雲互相接觸，導致未配對電子沿著長鏈移動，如圖 1-2-2 所示。

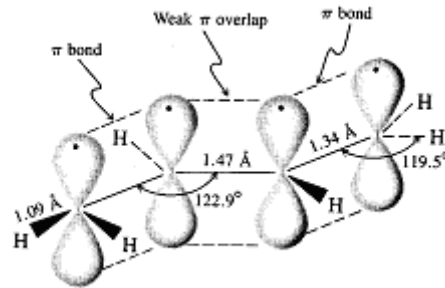


圖 1-2-2 1,2-丁二烯的立體鍵結示意圖

但實際可能未必如此，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 Peirels 不穩定性<sup>2</sup>。為了使共軛高分子達到好的導電效果，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 等合成出全順式聚乙炔(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  $10^{-3} \sim 10^{-2}(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ <sup>1</sup> 但是並沒有真正成為導體。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 Shirakawa 後<sup>3</sup>，便在聚乙炔中添加鹵元素碘，將導電係數提高到  $3000(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ 。接下去的科學家以類似的技術導入，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展開了另一條新的研究道路。這三位教授又因導電塑膠的傑出成就而獲得

2000 年的諾貝爾化學獎。

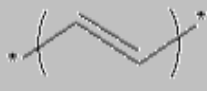
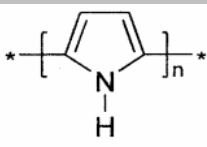
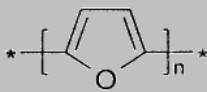
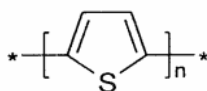

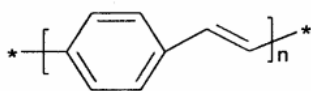
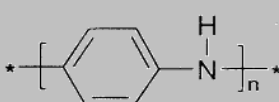
名稱	高分子結構
Polyacetylene(PA)	
Polypyrrole(PPY)	
Polyfuran(PF)	
Polythiophene(PT)	
Poly-p-phenylene(PPP)	
Poly-p-phenyl vinylene(PPV)	
Polyaniline(PAN)	

表 1-2-1-1 常見的有機共軛高分子結構

摻雜後的聚乙炔在空氣中或濕氣的環境之下十分不穩定，沒有實際應用價值<sup>4</sup>，但由於導電高分子在成膜性上有突出的表現、易於加工，因而引起許多學者們的興趣，紛紛投注心力研究，使得新結構之導電高分子陸續的被發現或重新提出來研究，如聚吡咯(Polypyrrole,PPy)、聚苯胺(Polyaniline,PAni)、聚噻吩(Polythiophene,PT)、聚對位苯(Polyparaphenylene,

PPP)、聚苯基乙烯(Polyphenylenevinylene,PPV) 和聚噻吩乙烯  
(Polythienylenevinylene)等，經典高分子結構及摻雜後的導電度如表  
1-2-1-2<sup>5</sup>所示。



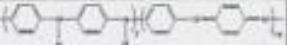

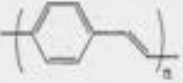
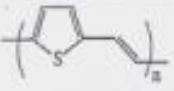

Polymer	Structure	Doping materials	Conductivity (S/cm)
Polyacetylene	$-(CH)_n-$	$I_2, Br_2, Li, Na, AsF_5$	10,000
Polypyrrole		$BF_4^-, ClO_4^-$	500-7500
Polythiophene		$BF_4^-, ClO_4^-; FeCl_3$	1000
Polyaniline		HCl	200
Polyparaphenylene		$AsF_5, Na$	0.01~10
Polyphenylenevinylene		$I_2, AsF_5$	10,000
Polythienylenevinylene		$I_2, AsF_5$	2700
Polyisothianaphthene		$BF_4^-, ClO_4^-; FeCl_3$	50

表 1-2-1-2 經典的導電高分子之結構和導電度（摻雜後）

### 1-2-2、導電高分子之導電機制

導電高分子的主鏈是由碳—碳單、雙鍵交替組成的共軛鍵結，主鏈有 $\pi$



電子可以移動，使之具有導電特性。並且可以藉由化學方法或電化學方摻雜(doping)後產生電荷的載體，使其導電度可以大幅度提升並其導電度可以介於半導體和導體之間。有機導電高分子的導電機制到目前為止尚未完全了解，但可知在中性態(未參雜前)，大多是絕緣體或低導電性的半導體。而其原因可以利用古典半導體的能帶(band structure)理論和物理學的偏極子(polaron)、雙偏極子(bipolaron)和孤立子(soliton)來概略說明之。

### 1-2-3、能帶理論、偏極子、雙偏極子和孤立子

我們常用能帶理論來解釋材料的導電性。其中能帶是指分子中由原子軌域重疊組成能量密集分布幾乎連續之分子軌域的能量區域，最外層的價電子所佔有的能帶成為共價帶(valance band, VB)，在基態時沒有電子占有之能帶叫做傳導帶(conduction band, CB)，而傳導帶的最低能位與共價帶最高高能位之間隔，我們稱作能帶間隙或是能隙(band gap, Bg; energy gap, Eg)。

絕緣體的能隙很大，在室溫的熱能無法將電子從共價帶激發到傳導帶，故導電度十分低。對於金屬而言因共價帶與傳導帶重疊，故能隙為零，電子可以自由傳遞而具有高的導電性。對於半導體則因能隙不如絕緣體大，故在室溫下能有電子可以躍遷至傳導帶形成些微的導電，其導電度介於絕緣體和金屬之間。一般來說，當能隙為零是導體，大於 3.0eV 時為絕緣體，最後能隙介在 0—3eV 便叫做半導體，如圖 1-2-3-1；而導電高分子的能隙多落在 1.0—3.5 eV，所以有時又被稱為有機導體。

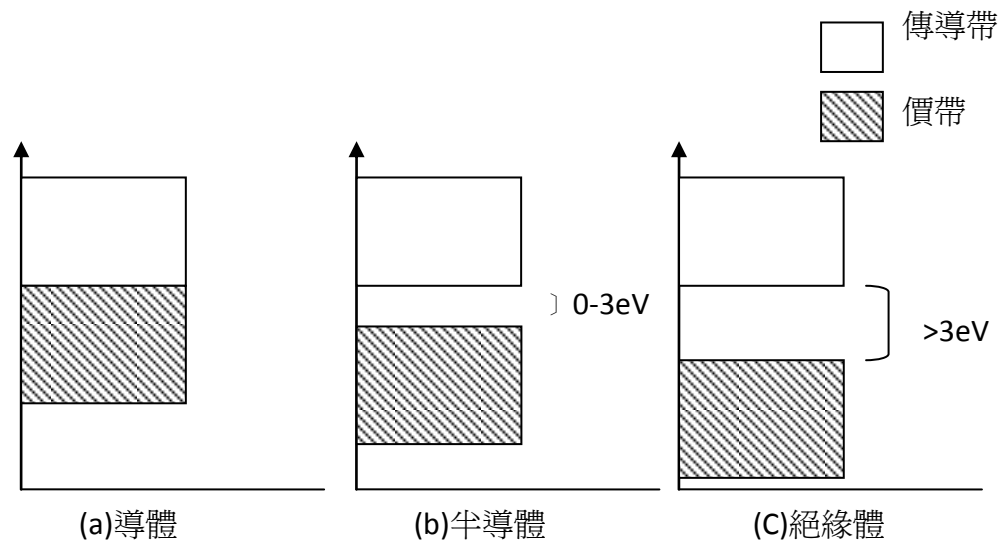


圖 1-2-3-1 能帶與物質電性示意圖

導電高分子之電子結構中，分子軌域之  $\pi-\pi^*$  能隙隨著分子共軛長度的增加而降低<sup>6</sup>，故對聚乙炔(PA)而言，若結構上沒有缺陷之無限長共軛系統，其電子結構應與石墨相似，導電帶與共價帶重疊而具有高導電度。實際上 PA 會因主鏈上兩相鄰重複單位之二極化(dimerization)出現結構上的缺陷而造成有限的共軛長度，導致能隙最低只達到 1.4 eV，如圖 1-2-3-2 所示。此種電子結構類似前述之半導體，因而從 1980 年代早期就借用物理學的偏極子(polaron)、雙偏極子(bipolaron)和孤立子(soliton)之觀念，來解釋摻雜態的導電高分子之電子結構。

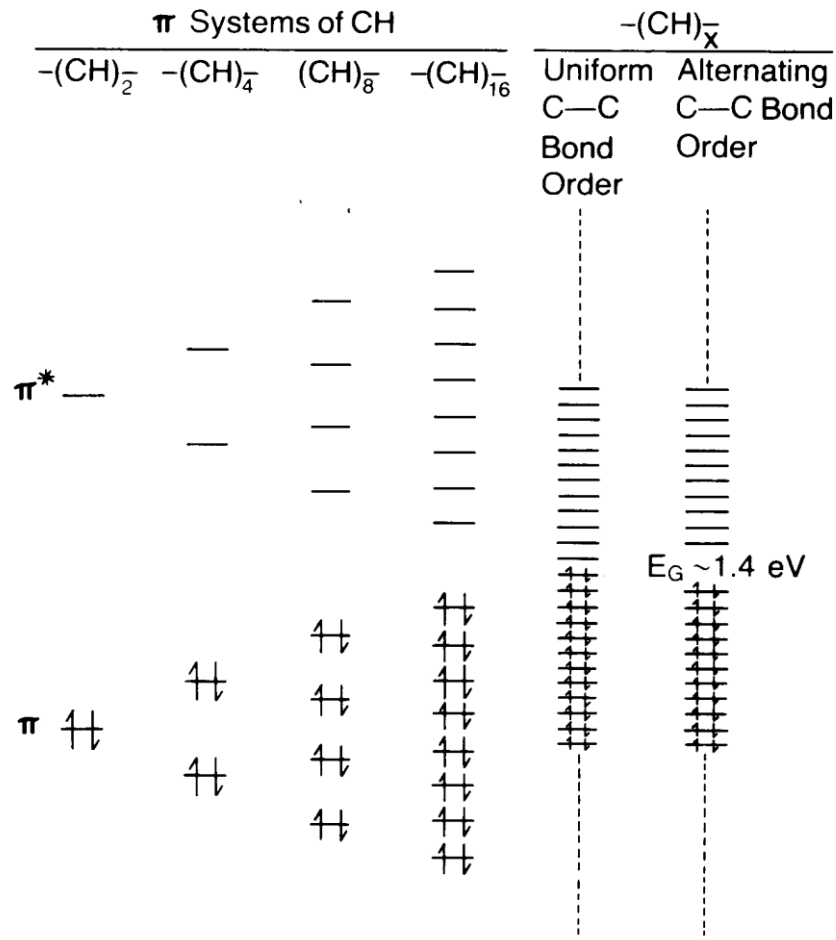


圖 1-2-3-2 聚乙炔隨鏈長增加能階分布圖<sup>7</sup>

當一個電子從共軛高分子的價帶上方被移走時，則產生一個空孔 (Vacancy)，稱為電洞(Hole)或自由基陽離子，此空孔是部分不定域化 (Delocalized)，可共振擴展至幾個單體單位，並造成高分子結構改變。由於自由基陽離子為不安定性鍵結軌域，其能階比價帶的能階高，在固態物理學上稱此自由基陽離子或電子-電洞對(Electron-hole Pair)為偏極子 (Polaron)。如果另一個電子從已含偏極子的高分子鏈被移去時，將有兩種情形發生：1.從高分子鏈上的不同鍵結移去電子，產生另一偏極子；2.從先前形成的偏極子能階移去電子，產生雙陽離子(Bication)，在固態物理學

上稱此雙偏極子(Bipolaron)，此雙偏極子同樣 會造成高分子結構變形。雙偏極子的兩個正電荷並非各自獨立，而是形成一對。偏極子與雙偏極子皆為可移動的載子，而且可藉著共軛系統在電場下的單雙鍵重排而延著高分子鏈移動。如果較多數的雙偏極子形成（在高摻雜度時），則它們的能階可以重疊，而在能帶間隙中產生較窄的雙偏極子能帶<sup>8,9</sup>。如圖 1-2-3-3

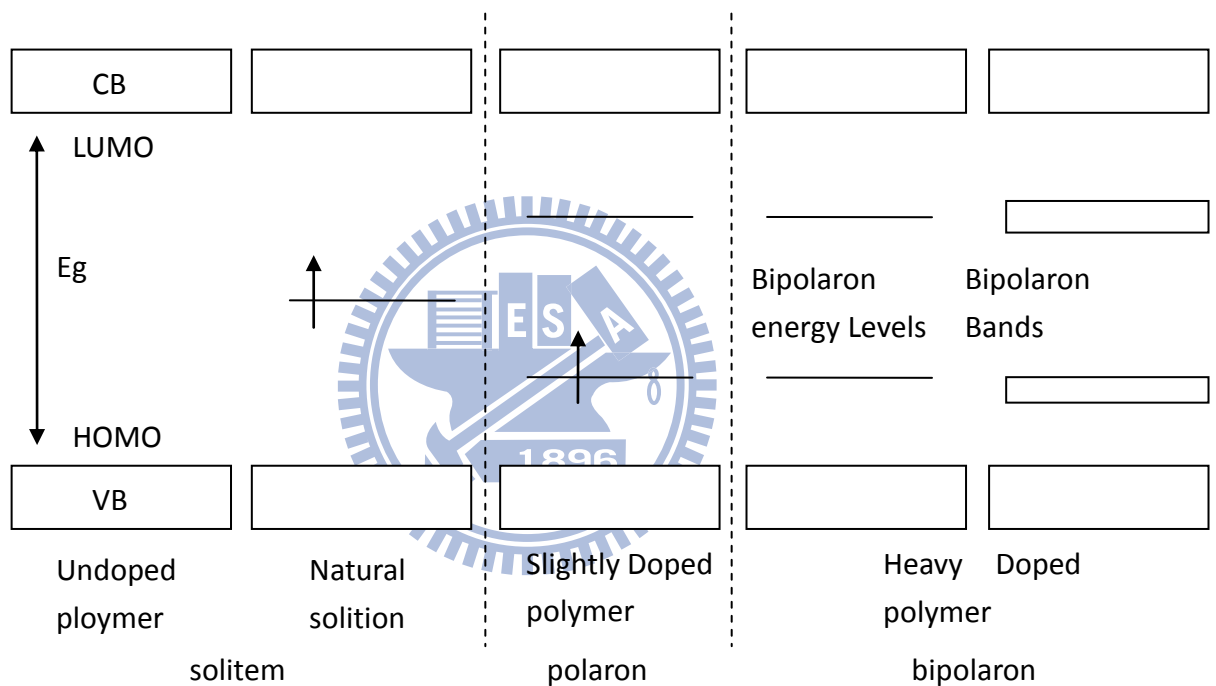


圖 1-2-3-3 偏極子、雙偏極子和孤立子能階示意圖

孤立子及其能帶圖示於圖 1-2-3-4，圖中上方是反式聚乙炔高分子鏈上的正中央有缺陷，此缺陷右側與左側的結構一樣且分子的鍵結組態的總能量和原本無缺陷反式聚乙炔相比並未增加；圖中央表中性態的孤立子，其能階位於能隙的正中央，故可以產生新的電子轉移而有新的吸收譜帶；而經過 n-或 p-態摻雜後，孤立子可帶電荷，圖下方表帶正電荷的孤立子。孤

立子並不會發生在分子本身是 non-degenerate ground state 者，諸如聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩，這是因為此類分子的芳香型(aromatic form)及醌型(quinoid form)共振形式的能量並不相同所致，所以孤立子的傳導現象為具 degenerate ground state 分子的電荷傳遞之主要機構；而偏極子與雙偏極子則為具 non-degenerate ground state 分子的電荷傳遞之主要機構，此亦可解釋共軛高分子被摻雜後導電度增加與光學吸收的變化。

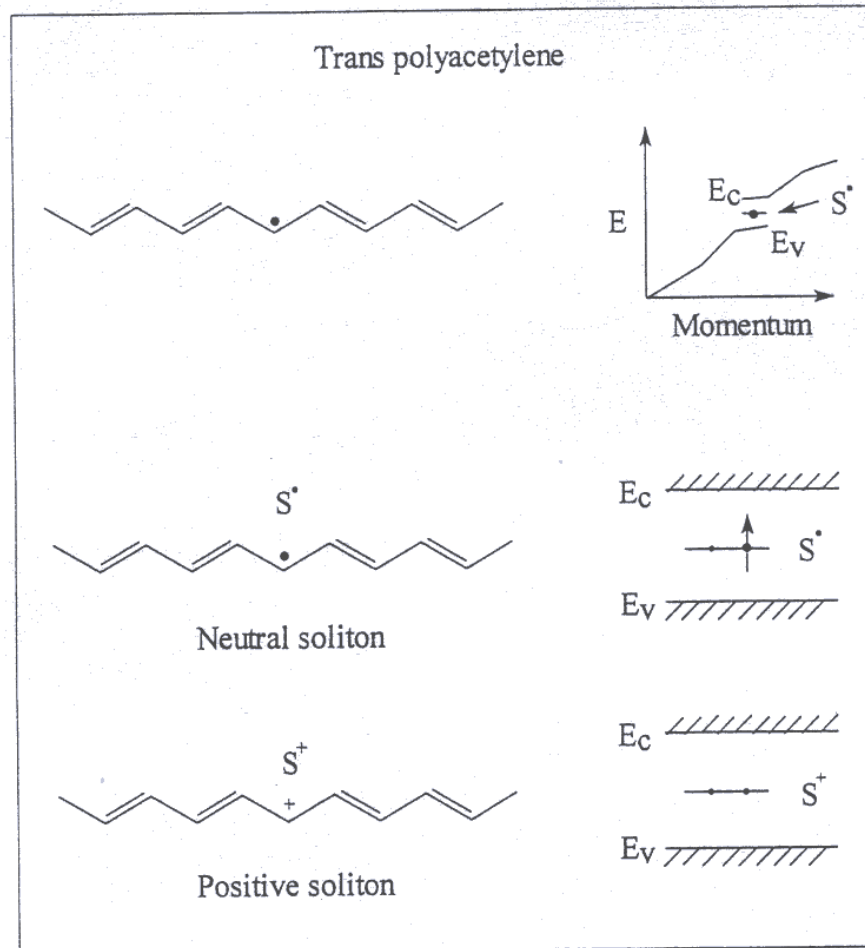
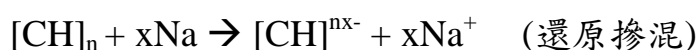


圖 1-2-3-4 反式聚乙炔孤立子與能階圖

#### 1-2-4、導電高分子的摻雜分類：

摻雜即是在高分子加入電子接受者或是電子提供者，如聚乙炔中添加

鹵素可提高導電性，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(以聚乙炔為例)如下：



被摻混的高分子形成鹽類，在分子鏈上移動的帶電載子並不是帶電的鹵素離子或鹼金屬離子，而是產生於共軛高分子之碳鏈上被激化的載子因外加電場傳輸產生電流導通的現象。一般來說，帶電載子的運動是有方向性的，因此朝電場方向的導電性稱為異向性(Anisotropic)。

依照不同的摻雜方式可分為液相摻雜、氣相摻雜、電化學摻雜<sup>10</sup>、自身摻雜(self-doping)<sup>11</sup>和二次摻雜<sup>12</sup>等五種。液相摻雜是將高分子放在含有摻雜物的溶液當中，與高分子材料進行直接接觸式的摻雜。氣相摻雜則是先把摻雜物氣化，再把高分子材料放置在有摻雜物的氣氛下進行。電化學摻雜主要特色為把高分子材料當作電極至於含有摻雜物的電解液當中，在施加特定的電壓後進行摻雜。自身摻雜則是可摻雜高分子的摻雜物已經由化學鍵結方式鍵結在高分子上形成特定的官能基團，進行摻雜。最後一種二次摻雜則是將另一種溶劑加入已經過摻雜的高分子，使得高分子鏈與溶劑、共溶劑或對離子基間的作用力不同，改變高分子鏈的結構使導電度上

升。

### 1-2-5、受體-給體系統(Donor-Acceptor System)

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，將會導致摻雜狀態穩定，而且對於以共軛高分子為基礎的超高電容器，其安定的還原摻雜在適度的電位是具有重要性。因此藉由化學合成技巧修飾高分子來控制 HOMO-LUMO 之間的間隙，對於窄能隙共軛高分子來說是極其重要的。

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 1-2-5-1<sup>13</sup>。

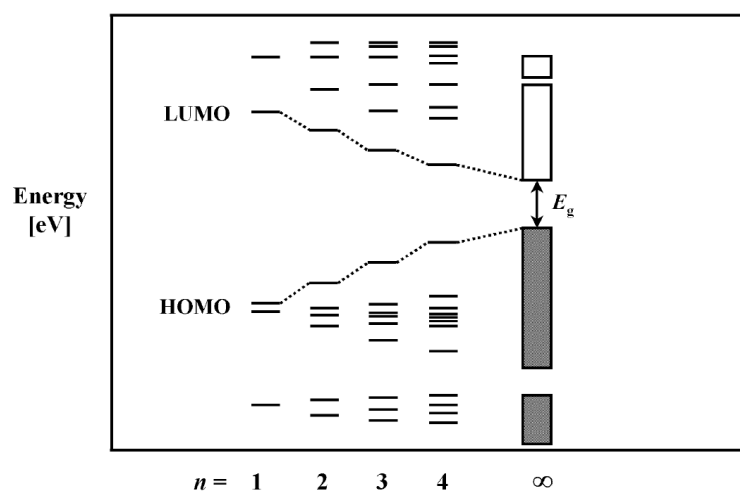


圖 1-2-5-1  $\pi$ -共軛高子之能階示意圖

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，因此窄能隙的共軛高分子其吸收應在近紅外光區(Near infrared region)，等同於吸收長波長。

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，本論文中的所合成之共軛高分子是選用施體-受體系統(Donor-Acceptor)的概念來降低能隙。而此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醜環的穩定結構。

由於近來電腦的處理速度倍增，使得模擬運算快速發展演進。現今我們已可用分子軌域計算來呈現施體和受體能階經過混成的分子軌域分布情形。D-A 系統大致上具有較低的 HOMO 和 LUMO 間隔，如果再加上施體的 HOMO 和受體的 LUMO 能階彼此很接近，就會形成窄能隙，如圖 1-2-5-2：



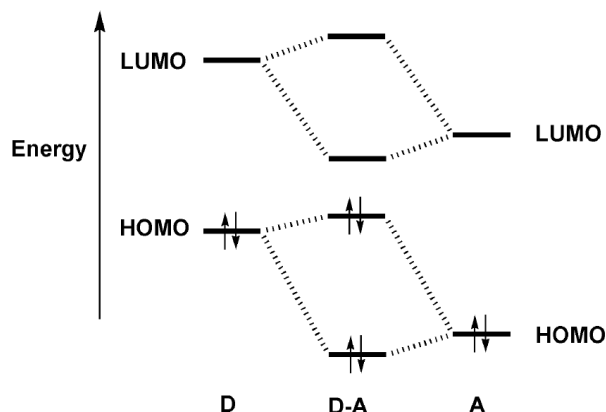


圖 1-2-5-2 施體(D)與受體(A)的分子軌域交互作用

### 1-2-6、導電高分子當前發展與應用

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  $\pi$ -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。

## 1-3、熱電性質簡介

### 1-3-1、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 1821 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。

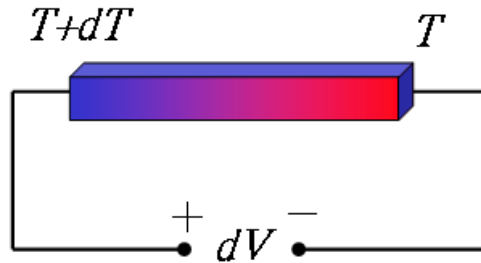


圖 1-3-1-1 Seebeck 效應之簡示圖

如圖 1-3-1-1 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<sup>14</sup>：

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

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 1-3-1-2 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。

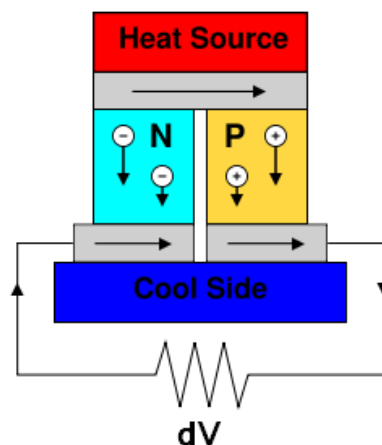


圖 1-3-1-2 利用 Seebeck 效應將廢熱回收之應用簡示圖

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。

### 1-3-2、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 1-3-2-1 所示。這種因電流而有吸熱放熱的現象，即是 Peltier 效應。

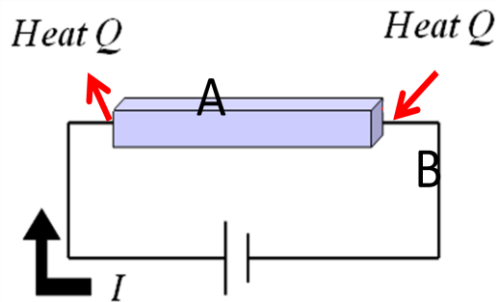


圖 1-3-2-1 Peltier 效應之簡示圖

這種 Peltier 效應可以定義出 Peltier 係數， $\Pi_{ab}^{14}$ ：

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

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 1-3-2-2)，使得所研發的熱電致冷器成功地冷卻至  $0^{\circ}\text{C}$ ，因此引起全球性的研發熱潮。

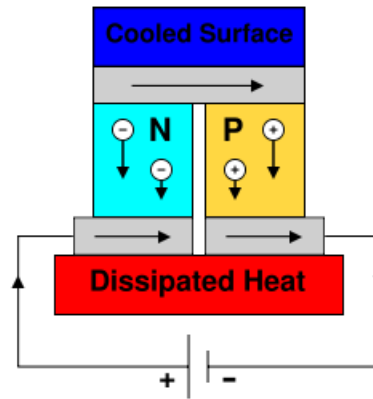


圖 1-3-2-2 利用 Peltier 效應的熱電致冷之應用簡示圖

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。

### 1-3-3、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 年做了一個有趣的實驗，他在一個馬蹄鐵形的銅金屬導通電流，並在銅棒的兩邊架設兩個平衡的惠思同電橋後，在銅棒的下方加熱(如圖 1-3-3-1)，此時兩個惠思同電橋不再平衡而有電流導通，證明了在銅棒兩端出現了吸放熱的情況，此稱作 Thomson 效應。其效應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。

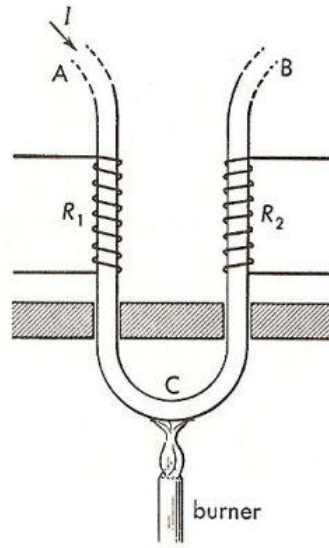


圖 1-3-3-1 Thomson 效應早期實驗圖<sup>15</sup>

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  $\rho$  是材料的電阻率， $dT/dx$  是金屬線的溫度梯度， $\mu$  是 Thomson 係數。

第一項  $\rho J^2$  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。如圖 1-3-3-2

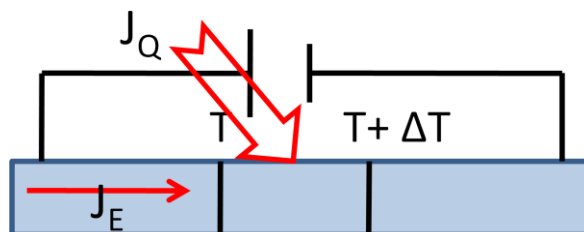


圖 1-3-3-2 Thomson 效應示意圖

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( $\Pi_{ab}$ )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， $\Pi_{ab}$  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：



1-3-4、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：

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

其中 S 為 Seebeck 係數，T 為決對溫度， $\sigma$  為電導率(electrical conductivity)， $\kappa$  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 1-3-4-1、圖 1-3-4-2：

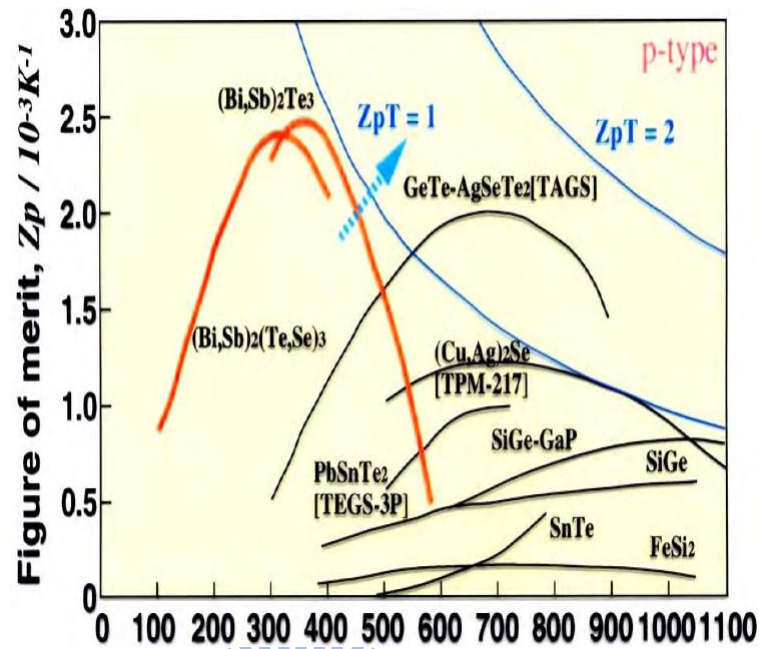


圖 1-3-4-1 p-type 材料的 ZT 值隨溫度變化之示意圖

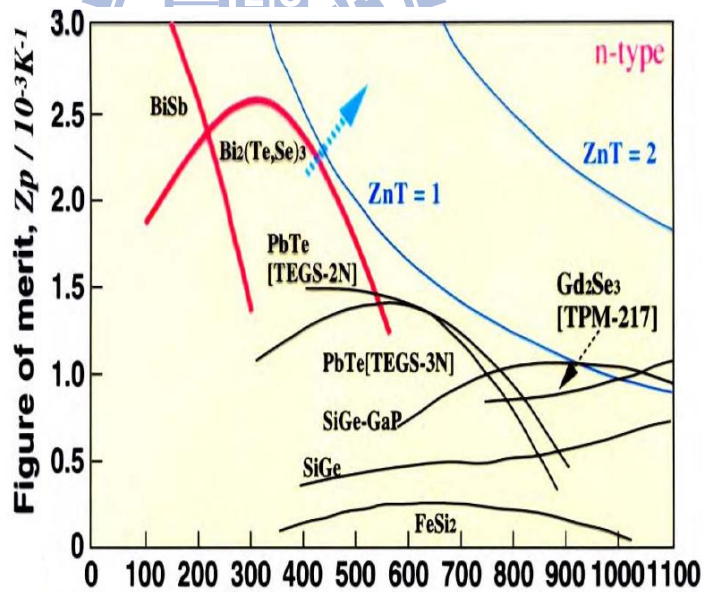


圖 1-3-4-2 n-type 材料的 ZT 值隨溫度變化之示意圖

1、碲化鉍(Bismuth telluride)及其合金<sup>16</sup>：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(< 450<sup>0</sup>C)。

2、碲化鉛(Lead telluride)及其合金<sup>17</sup>：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  $1000^{\circ}\text{C}$ 。

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  $1300^{\circ}\text{C}$ 。整理如下表 1-3-4-1：

Class of materials	Temperature range	materials
Low-temperature	$T_{\max} < 600\text{K}$	Bismuth telluride
Middle-temperature	$T_{\max} < 1000\text{K}$	Lead telluride
Hight-temperature	$T_{\max} > 1000\text{K}$	Silicon germanium

表 1-3-4-1 不同溫度對應不同熱電材料

事實上，碲化鉍( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )一直是具有最高之 ZT 值，如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  在室溫下之  $\text{ZT} \sim 0.52$ ，而銻 doped 之  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  的 ZT 值則為 1.0。碲化鉍固體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( $\text{Te-Bi-Te-Bi-Te}$  或  $\text{Se-Bi-Se-Bi-Se}$ )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。

### 1-3-5、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而言是一個重要的物質特性。在文獻中指出，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<sup>18~33</sup>，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。但即使在惰性環境中進行摻雜時不穩定，然而其他高分子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  $10^{-2}$ 。因此找到一個在摻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 2005 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<sup>34,35</sup>經過摻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。

## 1-4、共軛高分子應用在太陽能電池

### 1-4-1、前言

人類過度開發，石油過量使用，導致了 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，使得太陽能成為再生能源的最佳選擇。照射到地球表面的太陽能量(輸出功率為  $2.86 \times 10^{23}$  千瓦)約為地球所需能源的一萬倍以上，如此龐大的能量是來自於核心的核融合反應。太陽能電池同時具備可隨身攜帶、太陽光直接照射由光能轉換成電能、不需添加任何補充物、不受地理限制，及產生能源過程中不會產生任何副產物等優點而受到高度重視。拜今日技術能力的提升、新型材料的研發以及半導體產業的進步，已有效提升太陽能電池之功率轉換效率，故有效利用太陽能電池發電不再只是空談。

#### 1-4-2、有機太陽能材料的優勢

有機太陽能電池利用現有發展完備之旋轉塗佈、噴墨列印、滾筒壓印或網版印刷技術製作於塑膠基版達成可繞曲、輕薄、快速製作、大面積製作及常溫製程等優點，相對於無機太陽能電池製作成本大幅降低且生產迅速，增加了有機太陽能電池成為未來替代性能源的潛力。

國外許多產業界知名公司如：Kodak、Sharp、Sony、Siemens、CDT 及 Toshiba 也開始對有機太陽能電池進行研究，其中 Siemens 已於 2005 年

以印刷方式製作出效率高達 5% 的可繞曲式有機太陽能電池原型。當前種不通材料的光電轉換效率如表1-4-2-1

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	$\alpha$ -Si、 $\alpha$ -SiO、 $\alpha$ -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 <sub>2</sub> (薄膜型)	8~10%
染料型電池 TiO <sub>2</sub> (Dye Sensitized Solar Cell)			10%
有機半導體 (有機薄膜太陽能電池)			~6.1% Single Cell 6.5% Tandem Cell

表 1-4-2-1 近期各式太陽能電池之效率

### 1-4-3、有機高分子發展史

1959 年 H. Kallmann 和 M. Pope 發現單晶 anthracene 具有照光後產生電壓的特性<sup>36</sup>，研究學者展開了一連串對於有機導電性材質，光伏

特性的研究，早期關於有機太陽能電池之研究，多以小分子為基材。

1978 年 T. Feng 等人提出以光敏性染料-merocyanine 為材料，製作出一單層結構之小分子有機太陽能電池，元件結構如圖 1-4-3-1 所示，由於其單層結構，且陰、陽兩極皆使用金屬材料，因單一種類之小分子所能涵蓋之吸收光波範圍長有限，及陰陽極金屬之穿透度不佳，使其完成之元件光電轉換效率只達到 0.62%。接著 1986 年，C. W. Tang 首次提出以 CuPC 為電子予體(donor, D)及 perylene 衍生物為電子受體(acceptor, A)，組成電子予體/受體(D/A)異質接面的元件結構<sup>37</sup>，如圖 1-4-3-1 (b)所示。又經過了十年 R.H. Friend 團隊才提出使用 PPV 為電子予體材料，Fullerene (C60)為電子受體材料，形成 D/A 結構之高分子有機太陽能電池<sup>38</sup>，光電轉換效率提升為 0.5%，如圖 1-4-3-1 (c)所示。在同期間 Heeger 團隊提出以 MEH-PPV 予體及 PCBM 受體相互摻混，形成單層異質界面結構<sup>39</sup>，如圖 1-4-3-1 (d)所示，電子予體—受體間之接觸面積較大，使激發態分子形成後能有效被分離，防止電子、電洞再結合，其光電轉換效率達到 1.5%。到這裡奠定了以 PCBM 混摻高分子的有機太陽能電池元件的設計。

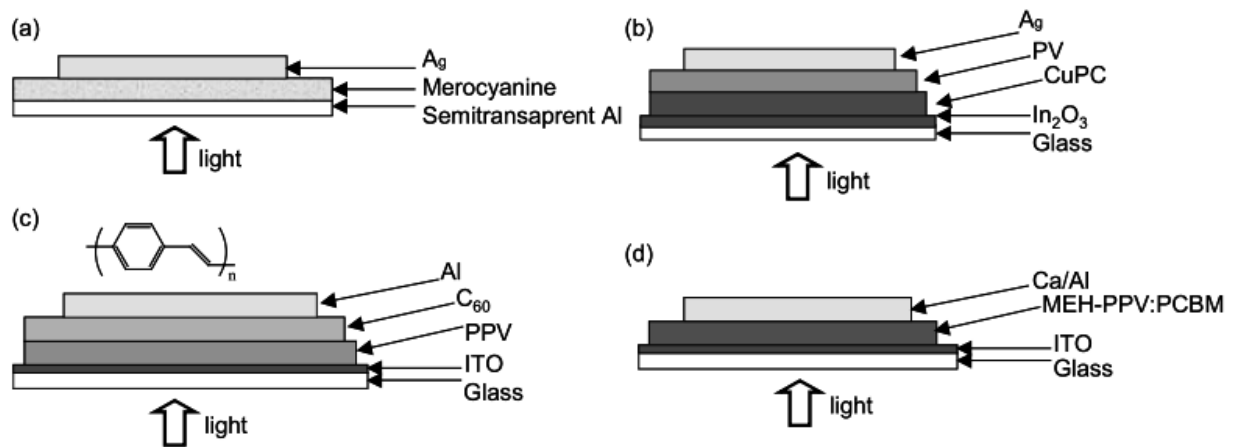


圖 1-4-3-1<sup>36</sup> (a)單層結構 (b)有機予體/受體之雙層異質界面結構

(c)有機高分子予體/受體太陽能電池

(d)電子予體摻混受體之單層異質界面結構

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 1-4-2-1 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 6.1%<sup>40</sup>。

就非串疊型太陽能電池的次高效率所使用之材料來看<sup>41,42,43</sup>，目前最常用的是 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 當做施體，與 [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub> 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界面型太陽能電池 (Bulk heterojunction solar cell)，如圖 1-1-4-3-2 所示。

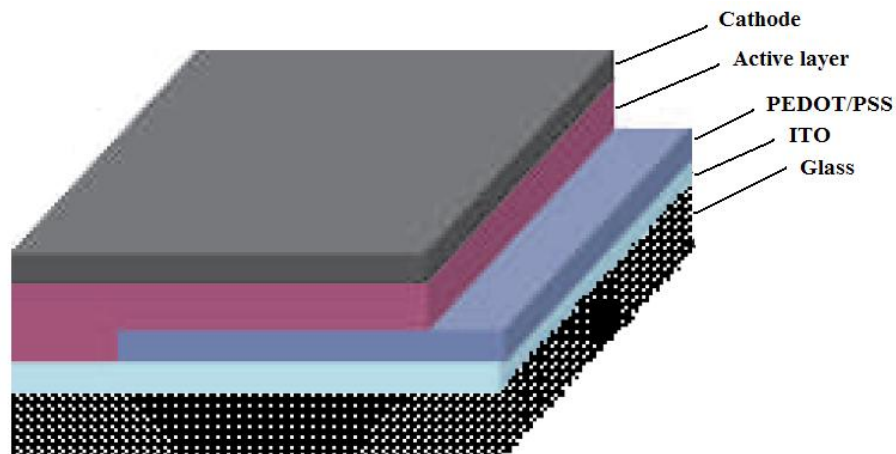


圖1-4-3-2 混摻異質界面型太陽能電池之示意圖

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 1-4-3-3 所示)。這個區間我們可以由表 1-4-3-1 和圖 1-4-3-4 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。

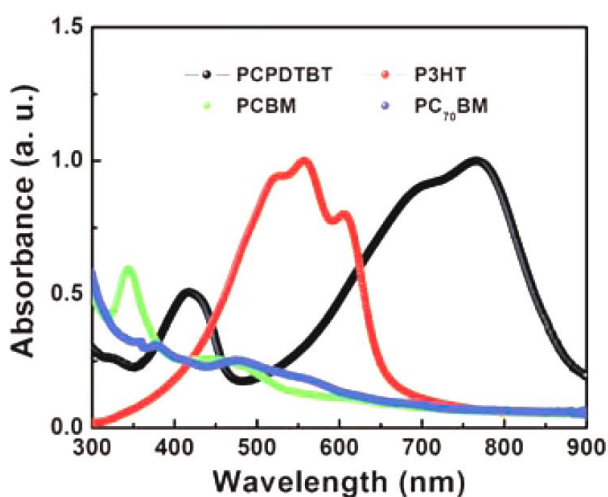


圖 1-4-3-3 Alan J. Heeger 在 2007 年 Science<sup>44</sup> 所用的高分子之吸收光譜圖

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 1-4-3-1 各波長區段佔總光子通量的百分比

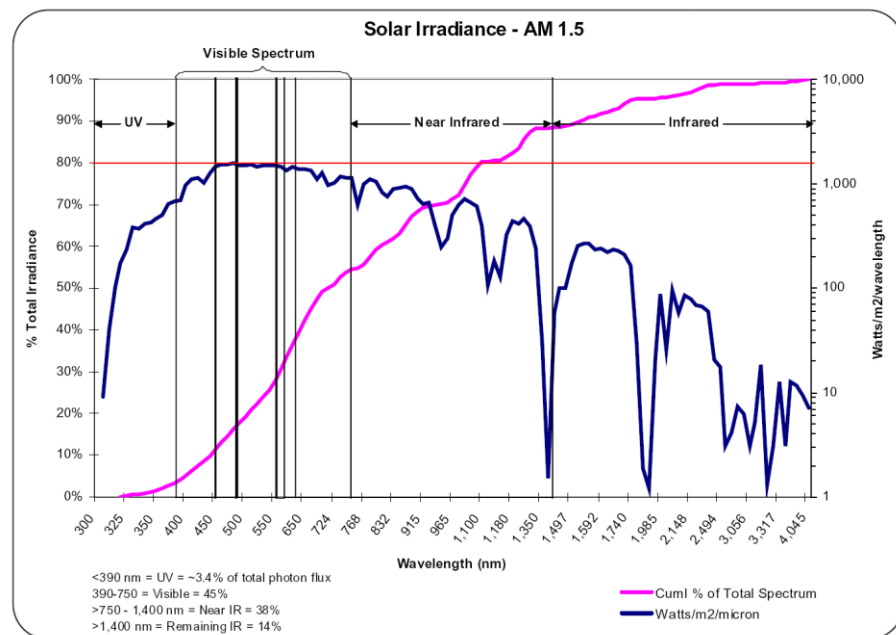


圖 1-4-3-4 在 AM 1.5 下之太陽光譜圖

Alan J. Heeger 等人發表在 2007 年 Science<sup>44</sup> 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 1-4-3-5 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 1-4-3-3 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。

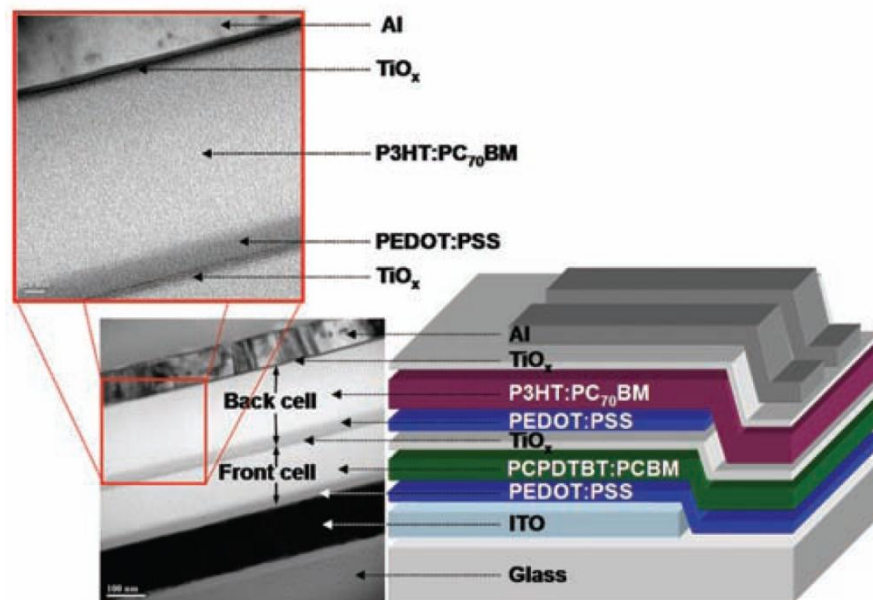


圖1-4-3-5 串疊型高分子元件結構示意圖

### 1-5、研究目的

使用施體和受體結構的混成軌域形成低能隙的共軛高分子，又因為施體結構給電子能力強與受體結構的搶電子強的作用結果，導致了單體結構間的鍵結更具有雙鍵的特性(如圖 1-5-1)<sup>45</sup> 故不易扭轉而利於載體傳導。

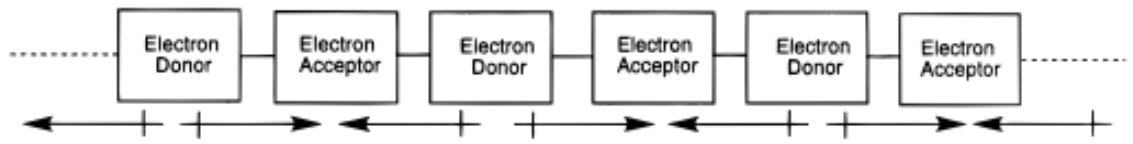


圖 1-5-1 單體結構作用力示意圖

除了施體受體結構在得電子能力強弱的考量之外，我們也導入了併雜環 (Fused ring) 的構想<sup>46</sup>，其效益在於若有堅硬的結構結構主幹，會更有益於高分子堆疊、提高載子的移動率和熱穩定性。

實驗第一部分中所採用的受體單體是 2,3-Substituted-thieno[3,4-*b*]pyrazines；施體單體是 4,4-Dioctyl-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene。高分子結構下圖 1-5-2 所示：

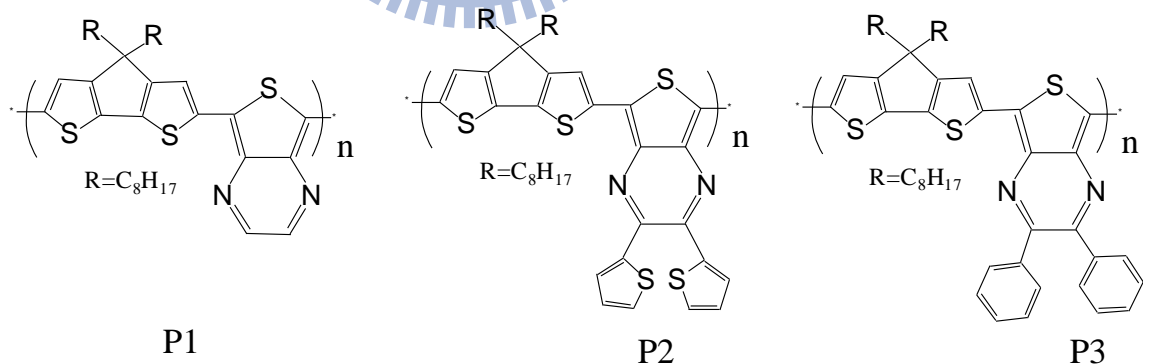


圖 1-5-2 目標高分子 P1、P2、P3 結構

實驗中利用有機合成的技巧將受體的側鏈接上不同官能基團，進而找出對於導電性以及溶解性都有幫助之最佳化有機材料。

由於上述之施體與受體結構之間，除了推拉電子的作用力之外，並沒有其他更大的作用力，來維持分子共平面性，故在實驗上更增加了超分子的設計概念。其方法為更換施體結構為 pyrrole 結構。在文獻的記載中<sup>47,48</sup>，pyrrole 在氮原子上的氫原子可以和 thieno[3,4-*b*]pyrazine 上的氮原子形成氫鍵，使整個高分子骨架更趨於平面化，利於載子的傳輸。文獻<sup>49</sup>也指出在類似的結構中，當聚合度越高時，能間隙也會下降至窄能隙高分子的範圍。

實驗上的第二個部份的高分子結構如圖 1-5-3 為：

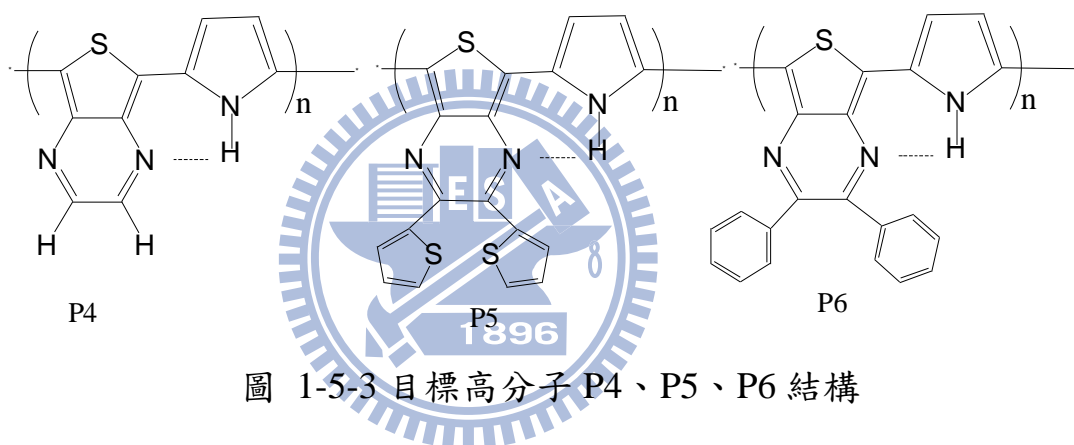


圖 1-5-3 目標高分子 P4、P5、P6 結構

若側鏈軟段部分越長，導致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，導電性是熱電的性能指標重要參數，故間接造成 ZT 值的降低；反之若側鏈軟段過短，則難溶於泛用的低沸點有機溶劑，甚至不溶，將不利於元件的製備與量測<sup>50</sup>。接續先前的研究可知，受體若再接上軟段則十分不穩定、不易製備，完成高分子之後也因軟段影響而不利於高分子導電，所以只採用有機合成的技巧將單體的側鏈接上不同的官能基團，希望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<sup>51,52,53</sup>，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 6.5% 以上，到達可生產的效率，但 Alan J.  
Heeger 在 2007 年發表於 Science<sup>54</sup> 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。因此給予學生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，若先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。



## 貳、共軛高分子的合成與量測

### 2-1、合成實驗

#### 2-1-1、實驗藥品

藥品	純度/濃度	廠牌
<b>3-Bromothiophene</b>	97%	Aldrich
<b>2,5-Dibromothiophene</b>	95%	Aldrich
<b>2-Ethylhexyl bromoide</b>	95%	Acros
<b>3-Thiophenealdehyde</b>	HPLC	TCI
<b>Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)</b>	99%	Aldrich
<b>Oxalyl chloride</b>	98%	Aldrich
<b>Pyridinium chlorochromate</b>	98%	Aldrich
<b>1-Bromohexane</b>	98%	Aldrich
<b>n-Butyllithium</b>	2.5M	Chemetall
<b>Trimethyltin chloride in hexane</b>	1M	Aldrich
<b>Sodium carbonate anhydrous</b>	99.8%	RDH
<b>Copper powder</b>	99.5%	RDH
<b>Potassium iodide</b>	99.5%	Showa
<b>Magnesium powder</b>	99%	Showa
<b>Magnesium sulfate anhydrous</b>	99%	Showa
<b>Ammonium chloride</b>	99.5~100.5%	RDH
<b>Potassium hydroxide pellets</b>	87.9%	J.T.Baker
<b>Tin powder</b>	99%	RDH
<b>Copper(I) iodide</b>	99%	RDH
<b>Benzil</b>	ACS	Sigma
<b>N-Bromosuccinimide</b>	95%	Fluka
<b>Sodium sulfite anhydrous</b>	98.1%	TEDIA
<b>Glyoxal solution</b>	38~42%	RDH
<b>Iodine</b>	99.8~100.5%	RDH
<b>Lithium bromide</b>	99%	RDH
<b>Hydrazine monohydrate 98%</b>	98%	Aldrich
<b>Fuming sulfuric acid 87% SO3</b>	87%	RDH
<b>Hydrochloric acid</b>	37%	RDH
<b>Fuming nitric acid</b>	ACS	聯工化學

<b>Sulfuric acid 95~97%</b>	ACS	Fluka
<b>Bis(triphenylphosphine) palladium( II ) chloride</b>	97%	Fluka
<b>Calcium hydride</b>	98%	Aldrich
<b>Pyrrole-1-carboxylic acid tert-butyl ester</b>	97%	Aldrich

表 2-1-1-1 實驗使用藥品

溶劑名稱	廠牌
<b>N,N-Dimethylformamide 100%</b>	J.T.Baker
<b>Methyl alcohol anhydrous 100%</b>	Mallinckrodt Chemicals
<b>Acetonitrile 99.99%</b>	ECHO
<b>Toluene 99.8%</b>	TEDIA
<b>Dimethyl sulfoxide 99.8%</b>	Scharlau
<b>Chloroform 99~99.4%</b>	RDH
<b>Ethylene glycol 99.5%</b>	RDH

表 2-1-1-2 實驗使用溶液

### 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) Infrared Spectrophotometer)
- 5.熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzser，TGA)：TA Q500型
- 6.示差掃描熱量計(Differential Scanning Calorimeter，DSC)：Perkin Elmer

## Pyris 7型

### 7.凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC) : Waters 2414型

#### 2-2、合成流程

##### 2-2-1、施體結構(1)4,4-Bis-(octyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene

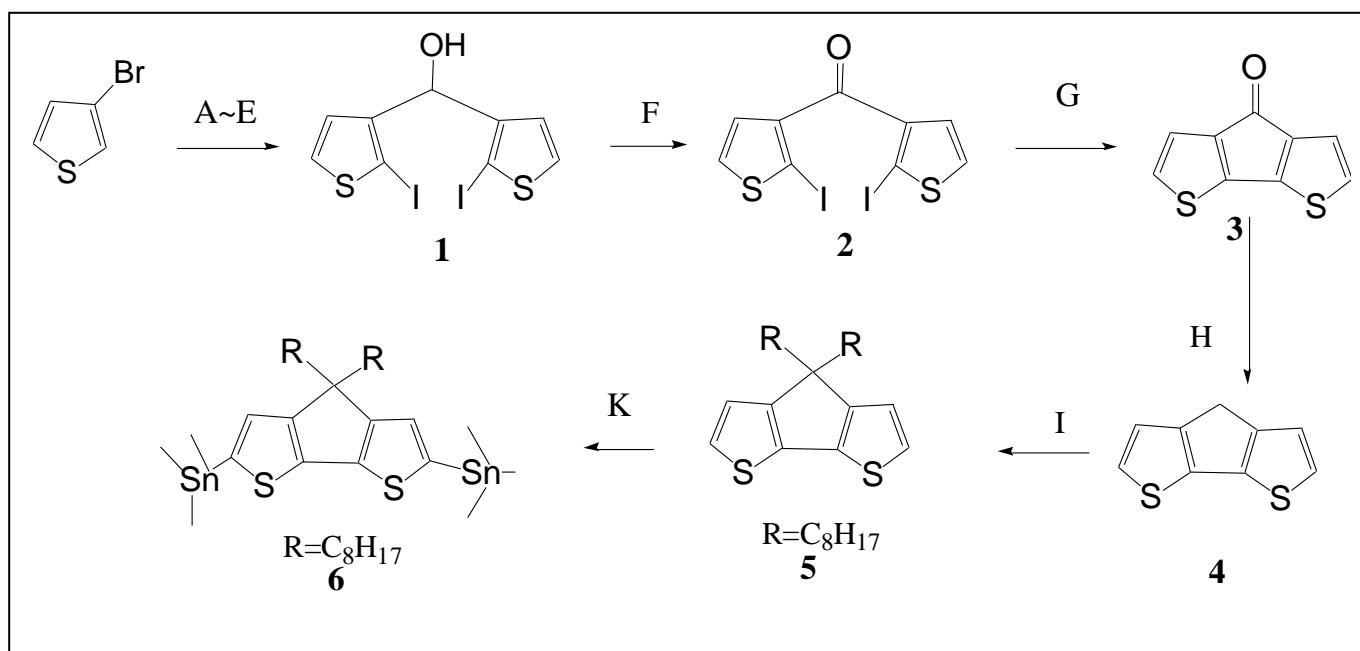


圖 2-2-1-1 施體單體(1)之合成

A. n-BuLi, Dry Et<sub>2</sub>O, -78°C, 3hr ; B. 3-ThCHO, Dry Et<sub>2</sub>O, -78°C, 0.5hr → r.t.,

0.5hr ; C. n-BuLi, -78°C, 2hr → r.t., 1hr ; D. I<sub>2</sub>, Dry Et<sub>2</sub>O ; E. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(aq) ;

F. PCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 12hr ;

G. Cu(powder), DMF, reflux 150°C, 15hr ;

H. NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, KOH, Ethylene glycol ;

I. R<sub>2</sub>Br, KOH, KI, DMSO ; K. n-BuLi, Trimethyltin chloride, Dry THF

2-2-2、前驅施體單體(2)2,5-Bis-trimethylstannanyl-pyrrole-1-carboxylic acid tert-butyl ester

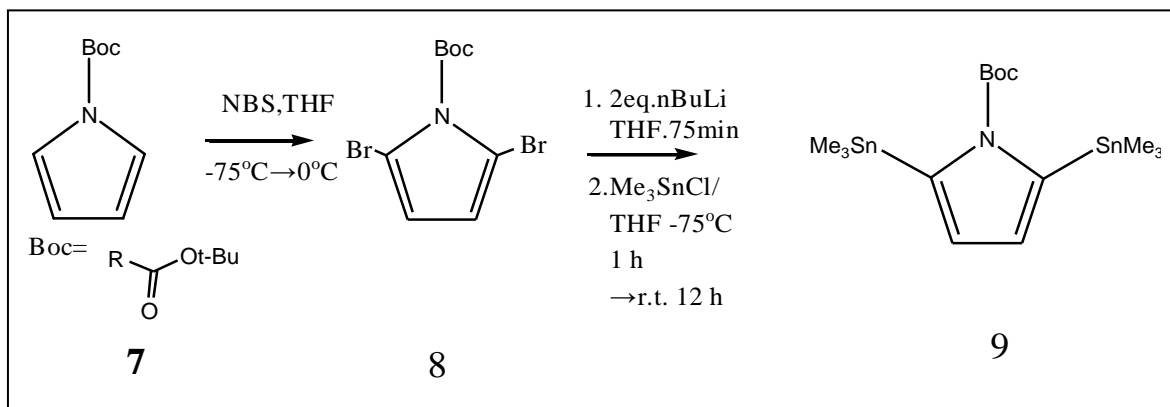


圖 2-2-2-1 施體單體(2)之合成

2-2-3、受體單體：2,3-Substituted-thieno[3,4-*b*]pyrazines

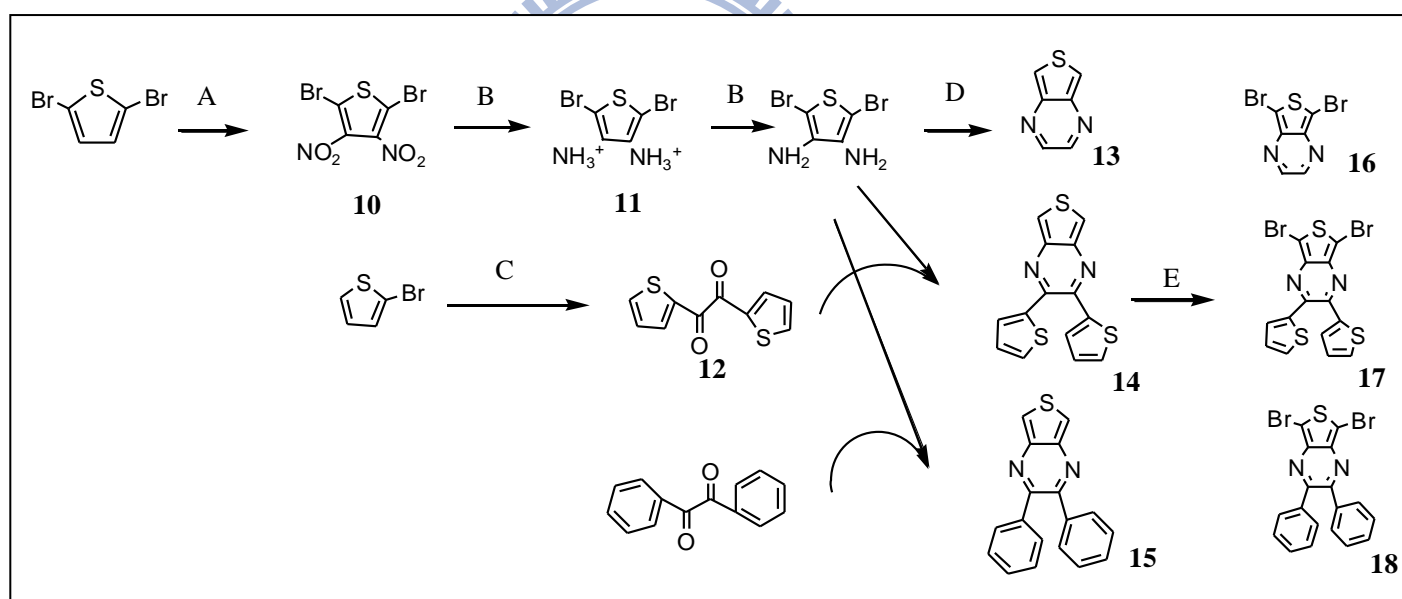


圖 2-2-3-1 受體單體之合成

A. Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fum.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fum.  $\text{HNO}_3$ ,  $20-30^{\circ}\text{C}$  ;

B. a) Sn, HCl; b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ; C. a) Mg b) CuBr, LiBr; c) Oxalyl chloride ;

D. EtOH ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ; E. NBS, DMF



## 2-2-4、高分子聚合流程圖

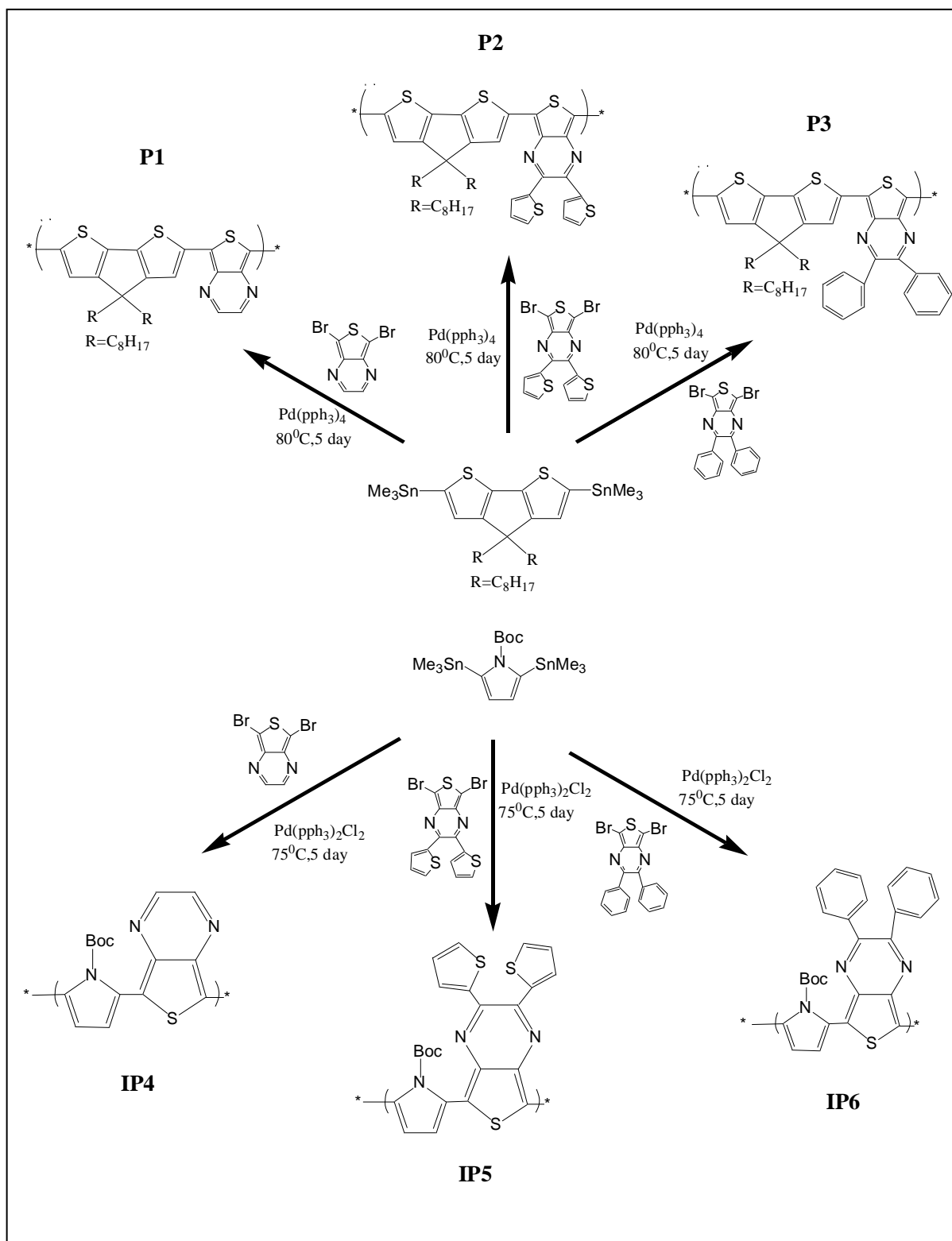
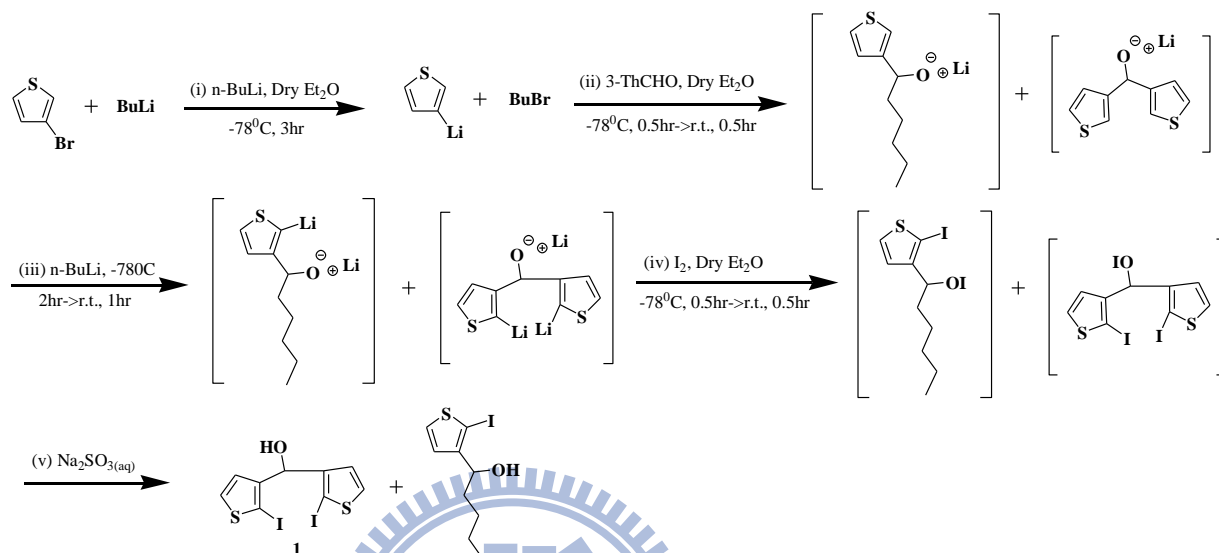


圖 2-2-4-1 高分子聚合圖

## 2-3、合成步驟

### 2-3-1、施體結構(1)4,4-Bis-(octyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene

#### A. Bis-(2-iodo-thiophen-3-yl)-methanol 1

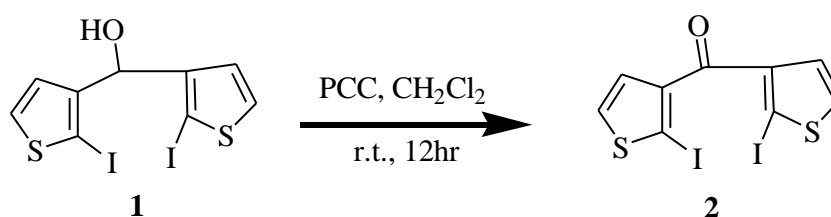


取 3-Bromothiophene(4.68ml, 50mmol)溶在無水乙醚(50ml)中，氮氣下注入三頸圓底燒瓶，並冷卻至-78<sup>0</sup>C，隨後慢慢加入 *n*-Butyllithium(*n*-BuLi) 20ml，磁石攪拌反應 3 小時後，再將 Thiophene-3-carbaldehyde(4.38ml, 50mmol)均勻溶在無水乙醚 (30ml)中，慢慢注入反應瓶內，反應半小時後，再回到室溫反應半小時。

將反應瓶的溫度再降低至-78<sup>0</sup>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<sup>0</sup>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<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液做終止反應。

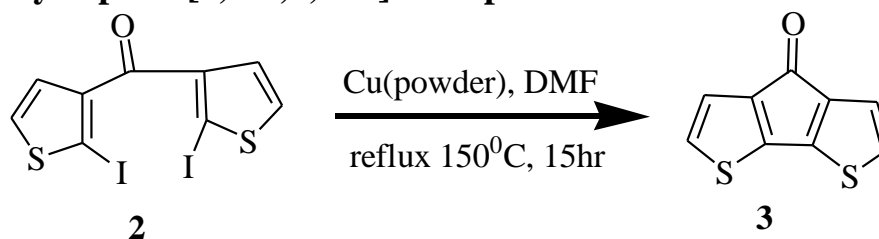
用乙酸乙酯進行萃取，用  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮後用乙酸乙酯：  
正己烷等於 1:6 當沖提液進行層析，取得棕褐色固體 14.11 克，  
產率 63%。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  2.37 (d, 1H), 5.75 (d, 1H), 6.92 (d, 2H),  
7.43 (d, 2H)。

### B. Bis-(2-iodo-thiophen-3-yl)-methanone 2



取化合物 1(14.7g, 32.7mmol)溶在二氯甲烷，並將 Pyridinium chlorochromate(PCC)溶在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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， $\text{MgSO}_4$  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。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  7.05 (d, 2H), 7.47 (d, 2H)。

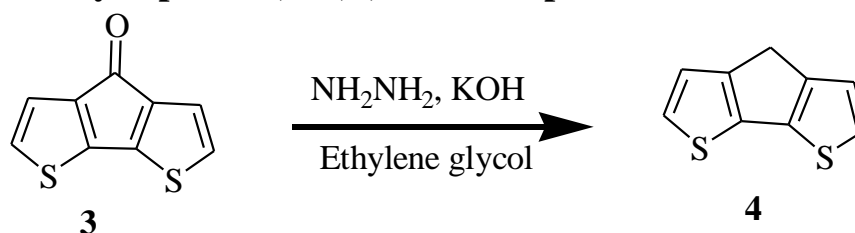
### C. Cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-one 3



取化合物 2(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  $150^\circ\text{C}$ ，反應 15

小時後，過濾掉 Cu，用水和二氯甲烷進行萃取，用 MgSO<sub>4</sub> 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。<sup>1</sup>H NMR δ 6.97 (d, 2H), 7.02 (d, 2H)。

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



取化合物 3(3g, 15.6mmol)置於三頸圓底燒瓶並注入 150ml 的 Ethylene glycol，並加入 Hydrazine hydrate(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 14.56ml, 18.655mmol)，在 80<sup>0</sup>C 下反應一個小時，當溶液呈紫紅色時，再將溫度升到 200<sup>0</sup>C 進行加熱回流一個小時，直到溶液呈橘紅色。

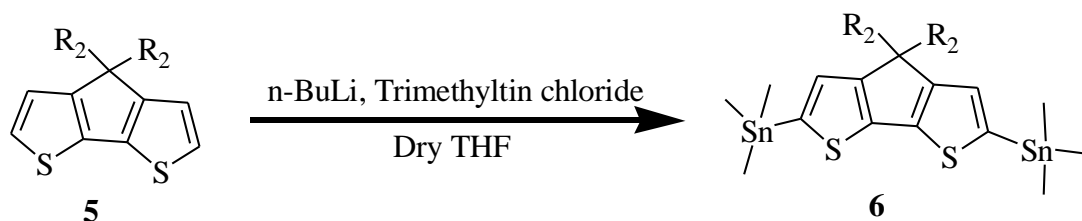
將熱的橘紅色溶液冷卻到室溫，將氫氧化鉀水溶液(4.46g/20ml)慢慢滴入溶液會成暗橘紅色。注射完後，加熱回流兩個小時，直到溶液呈黃色，用二氯甲烷萃取，用正己烷進行管柱層析，並用正己烷再結晶，可得白色片狀結晶 1.53 克，產率 55%。<sup>1</sup>H NMR δ 3.55 (s, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.18 (d, 2H)。

#### E. 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene 5



取化合物 4(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 1-Bromo-octane (2ml)，氮氣下反應溫度控制在 50~60<sup>0</sup>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<sub>4</sub>Cl 水溶液萃取第二次，用 MgSO<sub>4</sub>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%。<sup>1</sup>H 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)。

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



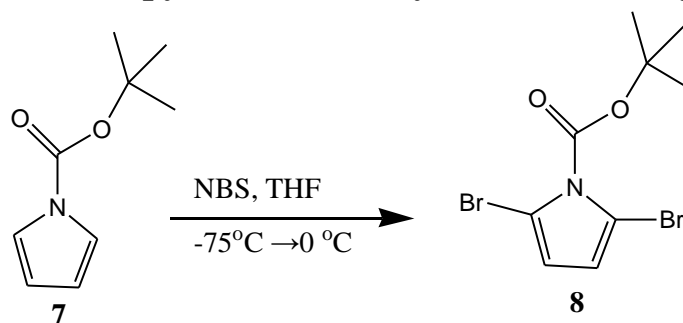
將化合物 5(1g, 2.48mmol)注入至三頸反應瓶，抽乾後，注入 15 毫升無水乙醚，將反應冷卻到 0<sup>0</sup>C，在氮氣下慢慢滴入 n-BuLi(2.6ml, 6.45mmol)，0<sup>0</sup>C 下反應 30 分鐘，隨後回溫到室溫

反應一個小時，再將溫度控制在  $0^{\circ}\text{C}$ ，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%。 $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.38 (m, 18H), 0.61 (t, 6H), 0.78 (t, 6H), 0.92 (m, 18H), 1.85 (m, 4H), 6.96 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  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。

2-3-2、施體前驅物結構(2)2,5-Bis-trimethylstannanyl-pyrrole-1-carboxylic acid tert-butyl ester

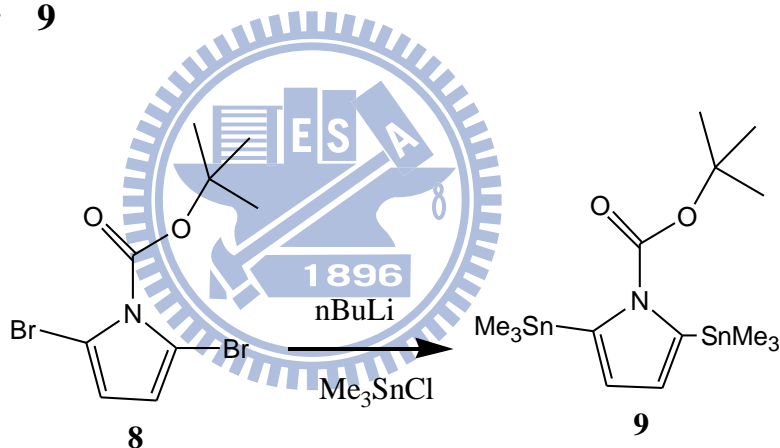
### A. 2,5-Dibromo-pyrrole-1-carboxylic acid tert-butyl ester 8



將 N-bromosuccinimide(NBS, 47.1g, 264mmol)加入裝有無水 THF(750ml)的 2L 三頸瓶當中攪拌至完全溶解後，維持低溫  $-75^{\circ}\text{C}$  加入 Pyrrole-1-carboxylic acid tert-butyl ester 7(22.12g,

132.3mmol)並持續低溫攪拌 10 分鐘後，將反應升溫到 0°C 反應至隔天。反應完後，加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(20g)攪拌 5 分鐘後，減壓迴旋濃縮得淡黃色固體。再加入 CHCl<sub>3</sub> (750ml)進行溶解後抽氣過濾收集液體。將收集到的液體進行減壓迴旋濃縮得咖啡色油狀物後立即有晶體析出。將粗產物進行兩次乙醇再結晶，初次再結晶溫度不可以超過 45°C，產率 55%(23.6g)。<sup>1</sup>H NMR δ 1.62 (s, 9H), 6.22 (s, 2H)

### B. 2,5-Bis-trimethylstannanyl-pyrrole-1-carboxylic acid tert-butyl ester **9**

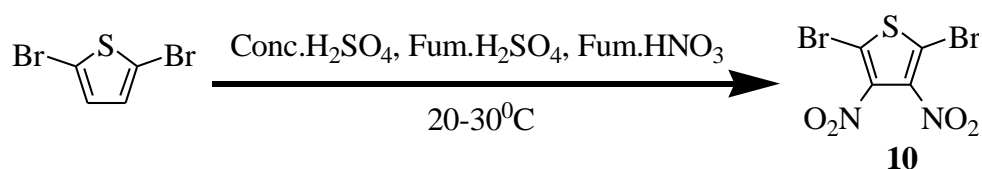


將化合物 8(1.5g, 4.62mmol)加入中充滿氮氣並有加入 THF(25ml)的 100ml 三頸瓶中，將溫度控制在-70°C 緩緩滴加用 15ml THF 稀釋後之 2.5M nBuLi 的 Hexane 溶液(12mmol, 7.68ml)。反應 75 分鐘後，降溫至-75°C 加入 11.1mmol 之 Me<sub>3</sub>SnCl(1M in Hexane)反應 1 個小時。最後回到室溫攪拌至隔天。將溶劑移除後，加入乙醚(30ml)和去離子水(30ml)進行萃取。將水相部分用乙醚(20ml) 萃取兩次，所得有機相與先前有

機相(30ml)混合後，再用去離子水(30ml)清洗三次。最後收集有機相使用硫酸鎂乾燥後，迴旋濃縮得黃色晶體。使用乙醇再結晶。<sup>1</sup>H NMR δ 0.28 (s, 18H), 1.62 (s, 9H), 6.48 (s, 2H) <sup>13</sup>C NMR δ -6.88, 28.31, 85.24, 123.75

### 2-3-3、受體結構 2,3-Substituted-thieno[3,4-*b*]pyrazines

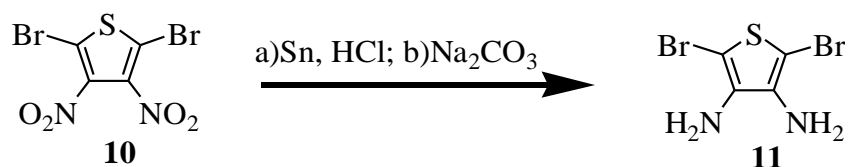
#### A. 2,5-Dibromo-3,4-dinitro-thiophene 10



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  $20\text{-}30^\circ\text{C}$ 。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)。<sup>13</sup>C NMR δ 113.7, 159.7。

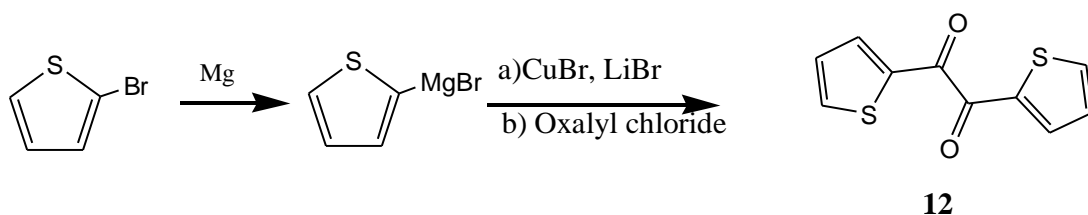
#### B. 2,5-Dibromo-thiophene-3,4-diamine 11





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<sup>0</sup>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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub>，並用乙醚進行萃取，不加熱下濃縮，取得白色固體結晶 4.82 克，產率 56%。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.31 (s, 2H), 8.44 (s, 6H)。

### C. 1,2-Di-thiophen-2-yl-ethane-1,2-dione



用 1N 的鹽酸水溶液清洗鎂粉(4g, 165mmol)，並用丙酮將殘餘的鹽酸水溶液洗去，隨後將鎂丟入雙頸圓底燒瓶後，進行除水抽真空，隨後再加入催化劑量的碘，將反應瓶充滿氮氣，攪拌約半小時，加入無水 THF(100ml)後，在 60<sup>0</sup>C 下回流攪拌一小時，再慢慢滴入 2-Bromo-thiophene(152mmol)，滴完反應至鎂粉消失，即做成

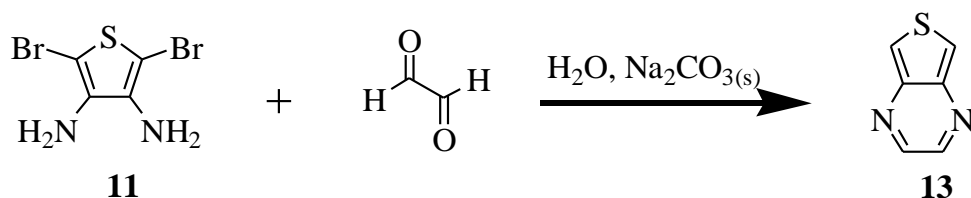
Grignard 試劑。

取 LiBr(25.5g, 293mmol), 以及 CuBr(21.1g, 0.146mol)分別倒入兩個雙頸圓底燒瓶, 抽真空灌氮氣持續三次, 再分別加入無水 THF(110ml), 攪拌均勻後, 將 LiBr 溶液氮氣下注入至 CuBr 溶液中, 此混合液會成綠色透明液。

將綠色透明液冷卻至 $-78^{\circ}\text{C}$ , 並慢慢滴入 Grignard 試劑, 注意溫度不要超過 $-70^{\circ}\text{C}$ , 滴完後, 再將 Oxalyl chloride(7.77g, 61mmol)於 $-78^{\circ}\text{C}$ 下慢慢滴入至反應瓶, 反應溫度不能超過 $-70^{\circ}\text{C}$ , 反應三小時。

反應完後, 讓其溫度逐漸回到室溫, 並用飽和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液做終止反應。此混合液用乙酸乙酯進行萃取, 用  $\text{MgSO}_4$  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, 產率 93%。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  7.00 (dd, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.50 (dd, 2H)。

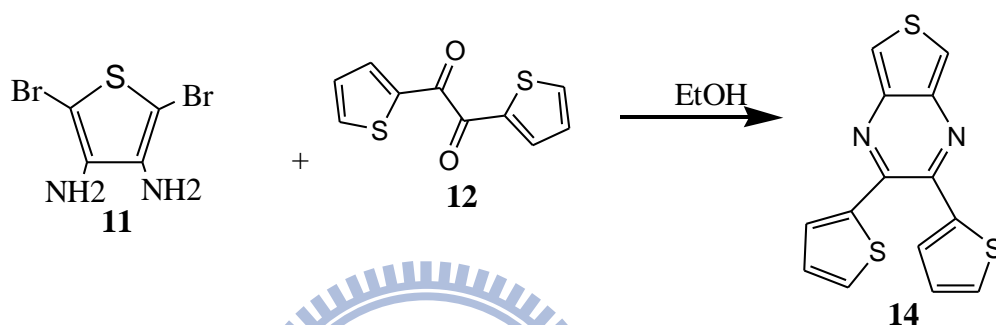
#### D. Thieno[3,4-*b*]pyrazine 13



將化合物 11(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

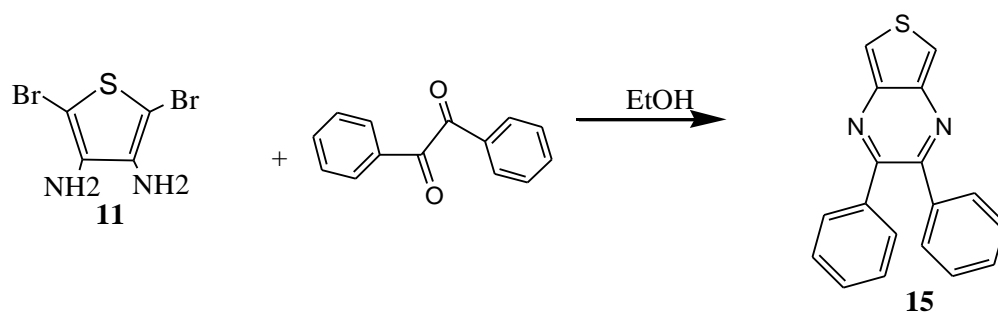
下反應兩小時。反應結束後，加入 100ml 的水並用乙醚去萃取，收集萃取後的有機層，再用水清洗。洗完後，用  $\text{MgSO}_4$  除水並濃縮得褐色油狀物，用乙醚當沖提液進行管柱層析而得到棕褐色固體 (0.627g, 產率 61.15%)。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  8.01 (s, 2H), 8.46 (s, 2H)。

### E. 2,3-Dithiophen-2-yl-thieno[3,4-*b*]pyrazine 13



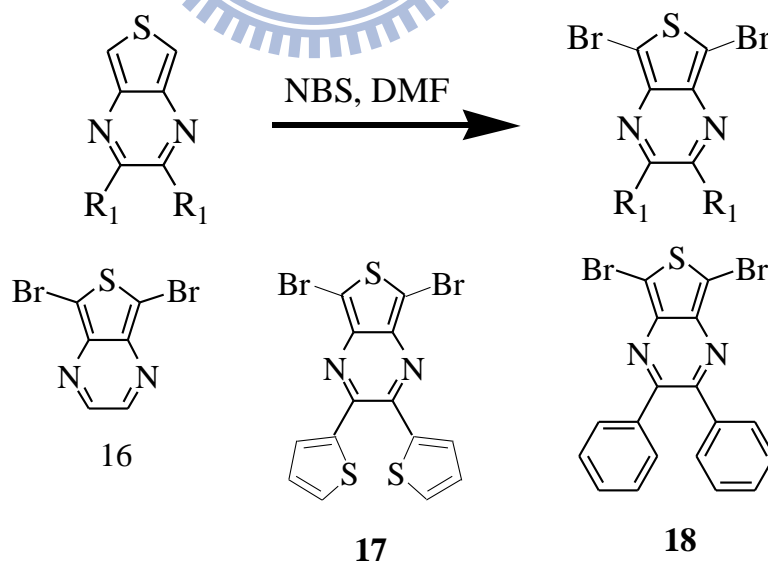
將化合物 11(1.38g, 12.09mmol)和 1.1 當量的化合物 12 都置入於反應瓶內，用純度 99.5%的酒精當溶劑而形成紅橙色溶液，反應約三個小時後，用濃縮機將酒精除去，得到的固體再用石油醚進行清洗固體，取得濾液再將其濃縮而的棕褐色固體。用二氯甲烷：正己烷等於 1:1 的比例當沖提液進行管柱層析得到黃色固體，產率 60%。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  7.00 (dd, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.50 (dd, 2H)。

### F. 2,3-Diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazine 14



將化合物 11(1.38g, 12.09mmol) 和 1.1 當量的化合物 1,2-Diphenyl-ethane-1,2-dione(Benzil)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得的棕褐色固體。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%。<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  7.30-7.45 (m, 10H), 8.05 (s, 2H)。

### G. 5,7-Dibromo-2,3-substituted thieno[3,4-*b*]pyrazines 16-18



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 $-15^{\circ}\text{C}$ ，反應 2 小時，逐漸回到室溫。到入足量的水，並用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  進行萃取，用  $\text{MgSO}_4$  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 16** 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%。  
 $^1\text{H NMR } \delta$  8.51(s, 2H)。

**5,7-Dibromo-2,3-dithiophen-2-yl-thieno[3,4-*b*]pyrazine 17** 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%。 $^1\text{H NMR } \delta$  7.00 (dd, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.50 (dd, 2H)。

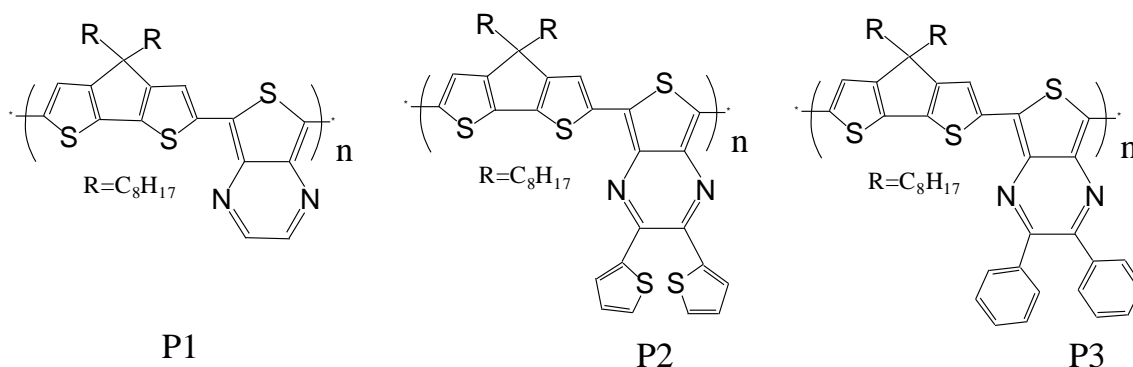
**5,7-Dibromo-2,3-diphenyl-thieno[3,4-*b*]pyrazine 18** 得到黃綠色固體，並用熱正己烷進行再結晶，得黃綠色細針狀結晶固體 85.1 毫克，產率 55%。 $^1\text{H NMR } \delta$  7.30~7.37(m, 6H), 7.44~7.48(m, 4H)。

#### 2-3-4、高分子聚合

我們採用的聚合方法是Stille coupling，而不用Suzuki coupling的最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。Stille coupling所用的單體錫試劑亦不能經過管住層析，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，就能得到高純度的單體。以下就簡單說明本實驗高分子聚合的步驟：

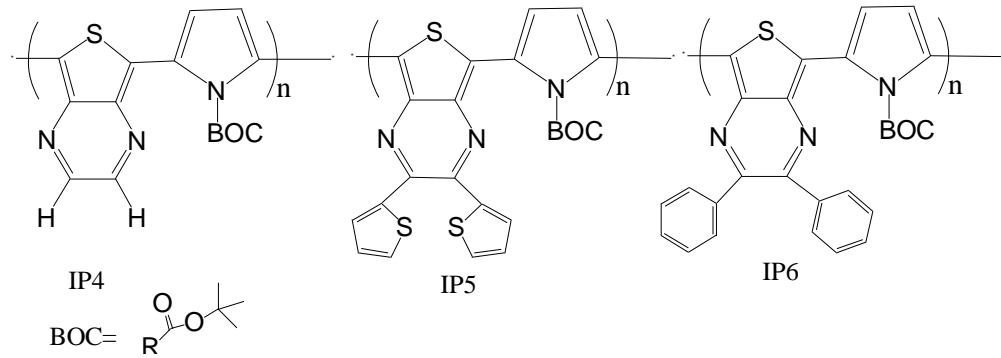
### 2-3-4-1、針對P1、 P2、 P3聚合步驟：



將 1mmol 的受體單體和 1mmol 的施體單體 (4,4-Bis-(octyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene) 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(PPh<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 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 80<sup>0</sup>C，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。

### 2-3-4-2、針對IP4、 IP5、 IP6聚合步驟：



由於IP4、IP5、IP6使用 $\text{Pd}(\text{PPh}_4)_4$ 進行聚合反應產率過低，無法產出高分子量產物。故我們嘗試多種不同Stille coupling催化劑，如： $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$ 進行聚合反應，其中發現以使用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 做為IP4、IP5、IP6聚合最為適當。其步驟和P1、P2、P3實驗步驟類似，不同點在於我們還加入了 $\text{AsPh}_3$ 來和催化劑 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 形成錯合物，穩定催化劑持續漫長五天的反應中存在。反應溫度也只控制在 $75^\circ\text{C}$ 下進行反應，盡量確保在反應進行的同時，施體單體上的酯類官能基不會同時離去。

## 2-4、有機熱電元件量測步驟

### 2-4-1、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 2-4-1-1 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  
2-4-1-2、2-4-1-3 所示。



圖 2-4-1-1 電阻儀器量測圖示一

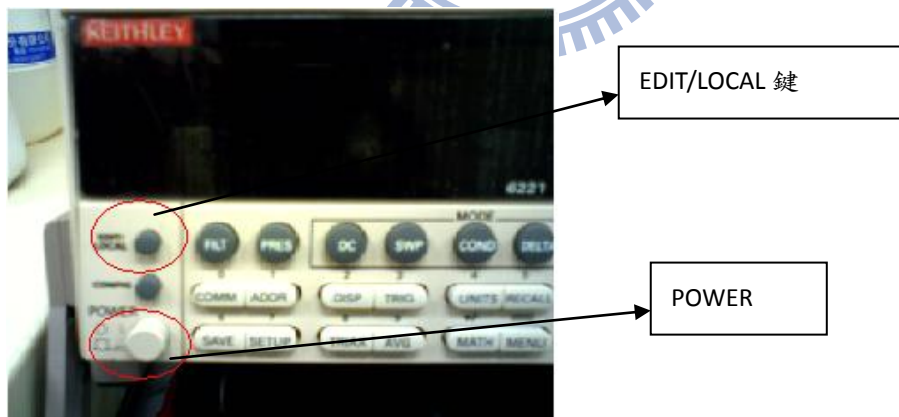


圖 2-4-1-2 電阻儀器量測圖示二



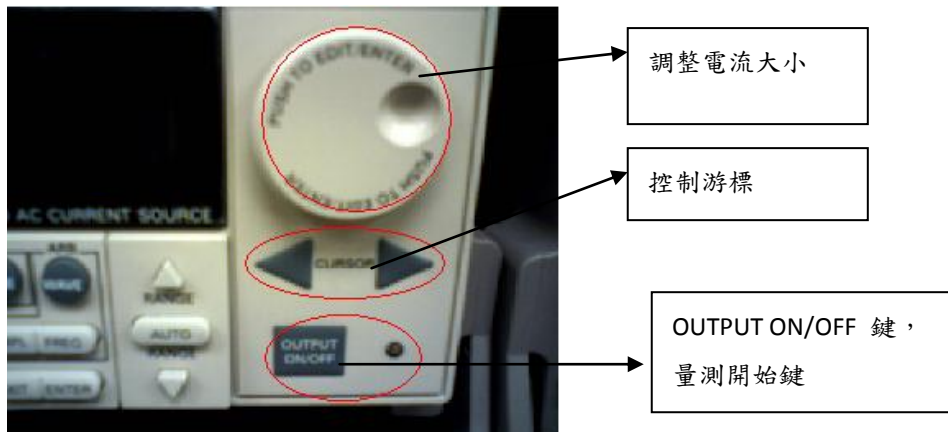


圖 2-4-1-3 電阻儀器量測圖示三

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。

#### 2-4-2、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 2-4-2-1 所示。

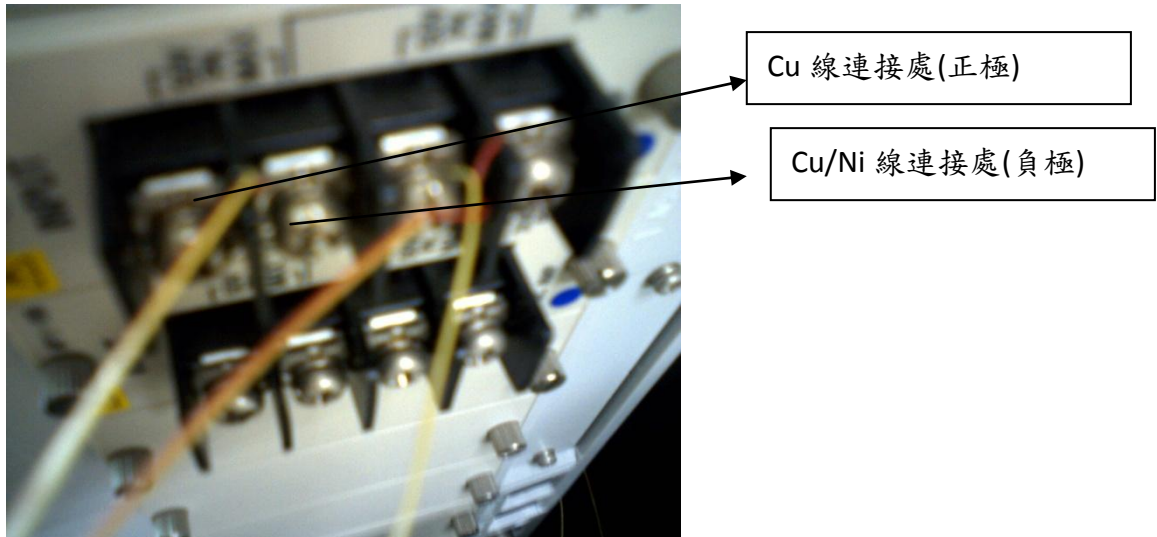


圖 2-4-2-1 Seebeck 係數量測儀器之圖示一

2. 打開觸控式溫度蒐集器開關，如圖 2-4-2-1 所示。

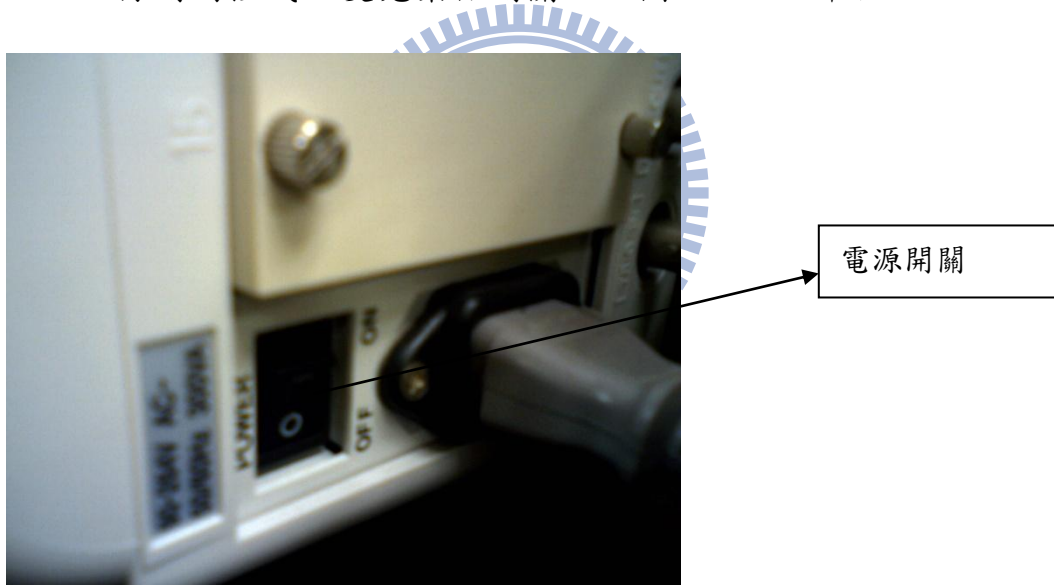


圖 2-4-2-2 Seebeck 係數量測儀器之圖示二

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。

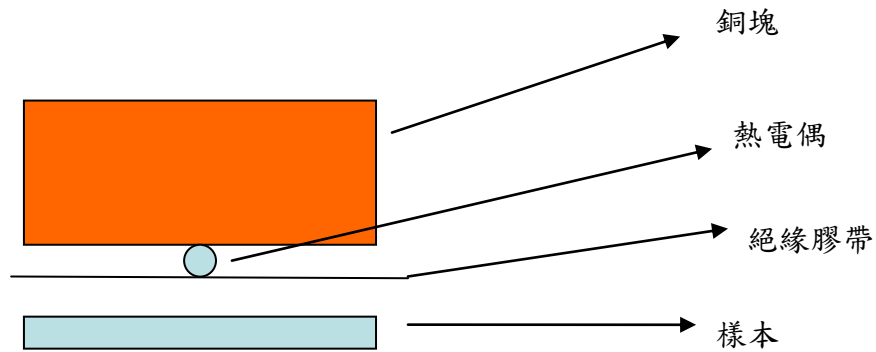


圖 2-4-2-3 Seebeck 係數量測示意圖

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。



## 參、結果與討論

### 3-1、高分子的基礎性質(GPC、TGA、DSC)

	Mn	Mw	PDI	Td(°C)
<b>P1</b>	10173	12183	1.14	369
<b>P2</b>	9028	13343	1.36	358
<b>P3</b>	11943	14643	1.36	374
<b>IP4</b>	2781	4028	1.44	151(475)
<b>IP5</b>	2393	3113	1.30	186(512)
<b>IP6</b>	4934	6694	1.42	156(490)

表 3-1-1 高分子分子量、裂解溫度

由於高分子施體的不同，導致了高分子在基礎性質方面有極端的不同之處，所以分成兩組來討論。P1、P2、P3 三個高分子的分子量大小大都在 10000 左右，可得知在各高分子聚合的條件上控制良好；在單體的純度方面也無太大的差異。此外 PDI(The Polydispersity Index)值皆小於 1.5 以下，顯示出單體(雙三甲基錫雙噻吩環戊烷)的聚合官能基(三甲基三甲基錫)在聚合的過程當中，可以穩定的存在，亦表示了我們選用了適當的催化劑和催化條件。從下圖 3-1-1 中可以知道三個高分子在裂解溫度上面並沒有太大的差異且達到 350 度以上，代表在高溫的環境之下之熱穩定性十分良好。

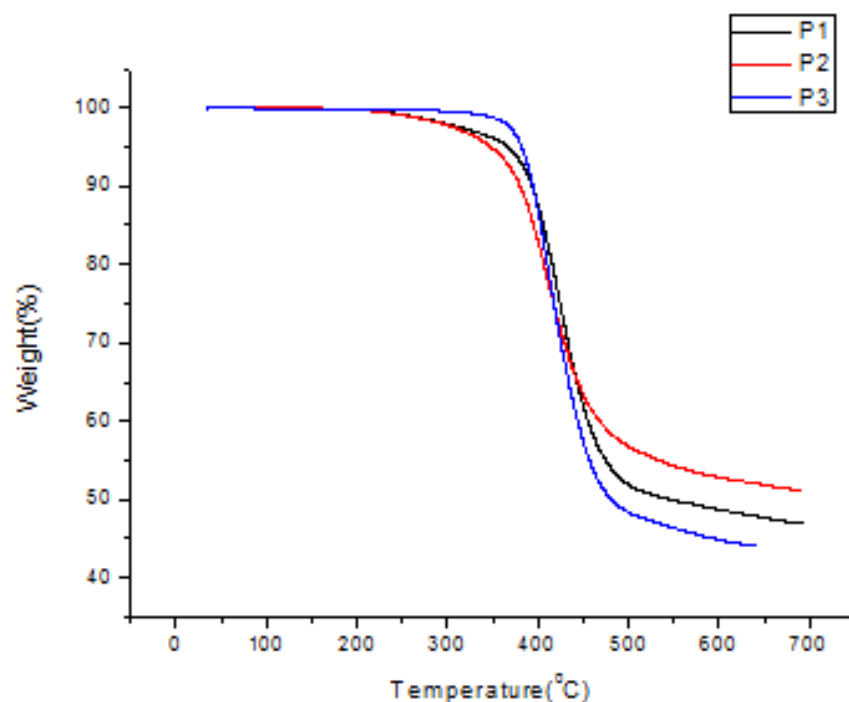


圖 3-1-1 高分子 P1、P2、P3 熱重分析圖

IP4、IP5、IP6 的分子量均偏低，推測其原因有兩個：一是因為本身高分子僅可溶於熱的 Tetrahydrofuran(THF)之部分分子量，所以實際的分子量應更大。第二點可能是因為施體結構(Pyrrole-1-carboxylic acid tert-butyl ester)雖然有 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基來增加溶解度，但其增加溶解度依然不足以讓分子聚合成高分子後維持其溶解特性，導致高分子在分子量不高時即從溶劑中沈澱下來，導致分子量無法達到高分子的水準。雖然分子量無法達到高分子的水準，但比起文獻中在聚合相似的高分子而言，將兩步的聚合反應簡化成一步反應且文獻能達到的分子量只到 2400，算是有小小的進步。

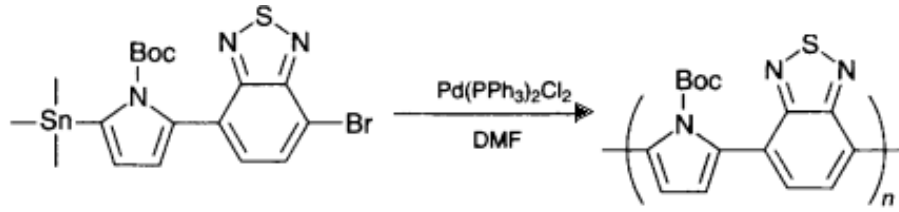


圖 3-1-2 文獻中相似結構的聚合步驟兩步<sup>49</sup>

對 IP4、IP5、IP6 的結構上面皆有一個在 150°C 後會離去的 tert-butyl 碳鏈的酯基官能，在熱穩定性量測上面也證實 150°C 左右會開始出現重量的減輕，如圖 3-1-3。

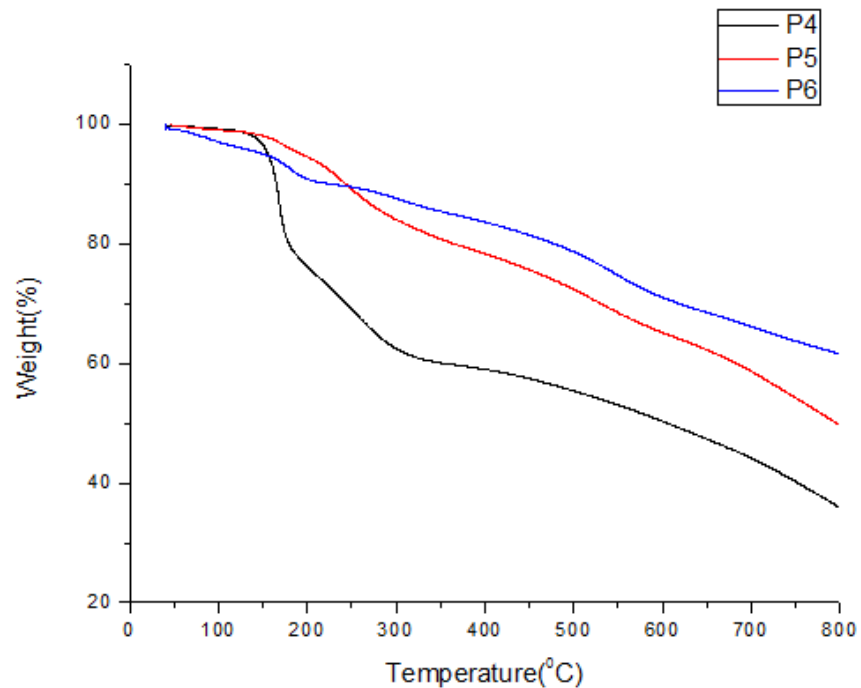


圖 3-1-3 IP4、IP5、IP6 熱重分析圖

從下表 3-1-2 中顯示出理論上 tert-butyl 碳鏈的酯基官能占整個單體重量比和熱重分析在 150°C 之後所減輕的重量比例中發現，IP4 在實驗上跟理論值是相當接近，但對於 IP5 實際值和理論值呈現小幅度差距和 IP6 偏離理論值的原因，是因為高分子聚合時，使用了

NMP( N-Methyl-2-Pyrrolidone, 甲基吡咯酮)這種高分子極性的溶劑。在文獻<sup>56</sup>中明確的指出在某些帶有 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基分子的聚合反應中，使用 NMP 當作溶劑，會有酯基脫去的情況發生。所以如果 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基提前離去，則會呈現像本實驗結果一樣的結果(理論值小於實際值的情況)。

	<b>IP4</b>	<b>IP5</b>	<b>IP6</b>
<b>重覆單元分子量</b>	301	465	453
<b>酯基官分子量</b>	102	102	102
<b>理論酯基占單體百分比</b>	66%	78%	77%
<b>實驗上酯基占單體百分比</b>	65%	81%	87%

表 3-1-2 tert-butyl 碳鏈的酯基官占高分子重覆單元比例

在 DSC 量測的部分，P1、P2、P3、IP4、IP5、IP6 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。表示了 DSC 圖裡，看不到 Tg、Tc 和 Tm 等特徵性質的圖形出現。所以我們知道在低於裂解溫度下，這些高分子是不會移動亦不會重新排列的。

### 3-2、高分子吸收光譜及電化學性質(UV-vis-NIR、CV)

	$\lambda_{\max}$ ( in THF, nm)	$\lambda_{\max}$ ( in film, nm)	Eg(Optical band gap)
<b>P1</b>	811	471	1.21
<b>P2</b>	441(890)	443	1.11
<b>P3</b>	913	456	1.14

表 3-2-1 P1、P2、P3 高分子之 UV-vis-NIR 之吸收波長及光學能隙

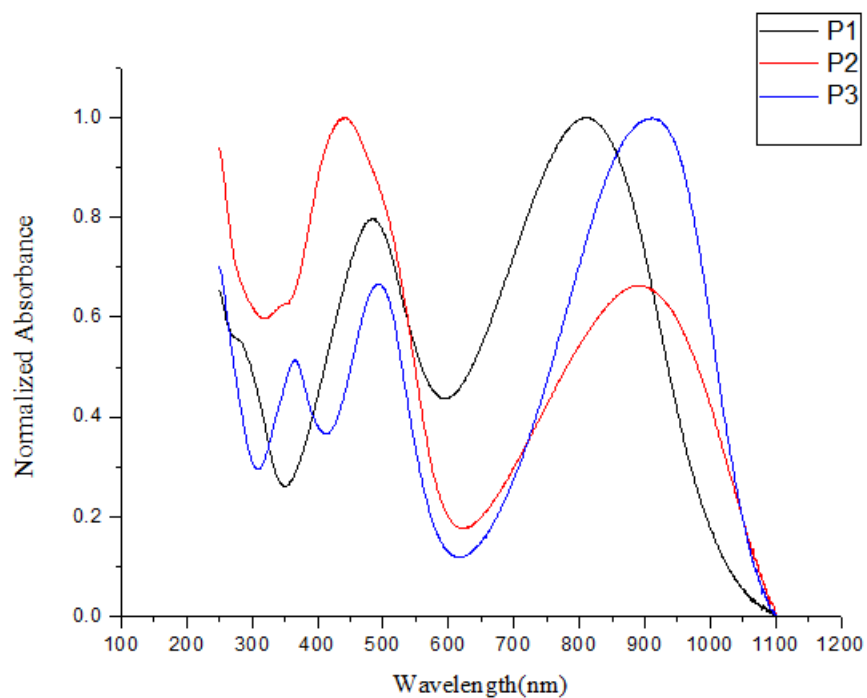


圖 3-2-1 P1、P2、P3 的溶液狀態吸收光譜圖



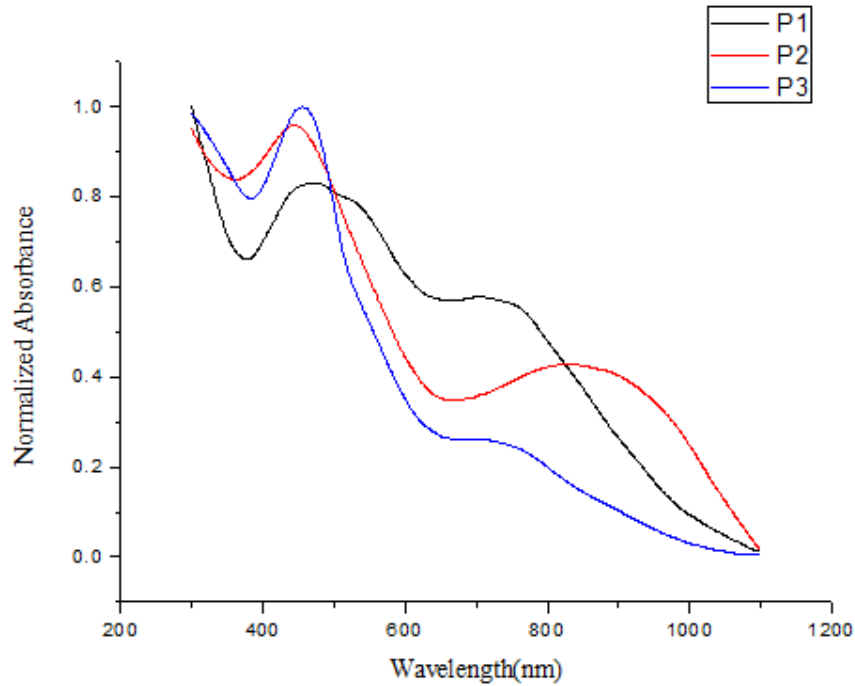


圖 3-2-2 P1、P2、P3 薄膜態吸收光譜圖

在吸收光譜圖部分，溶液態的吸收光譜皆落在 800nm 到 1000nm 左右且光學能隙約在 1.1~1.21 之間，說明了在施體結構跟受體結構之間的交互作用力強烈導致吸收光譜十分紅移。以 P2 溶液態吸收光譜由為特別，最大的吸收波長是在 441nm 不同於 P1 和 P3，其原因可能在量測吸收光譜時，採用的溶劑為 THF 所致。因為 THF 對於 P2 的溶解度不佳，導致分子量較高的主鏈無法完全溶解在溶液當中，直接造成 P2 高分子能有良好共軛部份數量不足，所以最大吸收峰沒有落再 800 到 1000nm。薄膜態的三個高分子最大吸收皆沒有落在 800nm 到 1000nm 的範圍之內的原因，在於我們使用 THF 當作溶劑和使用滴加成膜 (casting) 的方式，導致了高分子主鏈糾結無法形成大量具有良好共軛組

態的形態，所以才會使得最大吸收峰落在 400 到 600nm 之間。

	$\lambda_{\max}^a$ (in film, nm)	$\lambda_{\max}^b$ (in film, nm)	Eg(Optical band gap) <sup>a</sup>
<b>P4</b>	314	970	1.47
<b>P5</b>	325	581	2.35
<b>P6</b>	349	529	2.48

表 3-2-2 P4、P5、P6 高分子之 UV-vis-NIR 之吸收波長及光學能隙

<sup>a</sup> 未經過加熱 200°C 熱處理 30 分鐘

<sup>b</sup> 經過熱處理 200°C 熱處理 30 分鐘

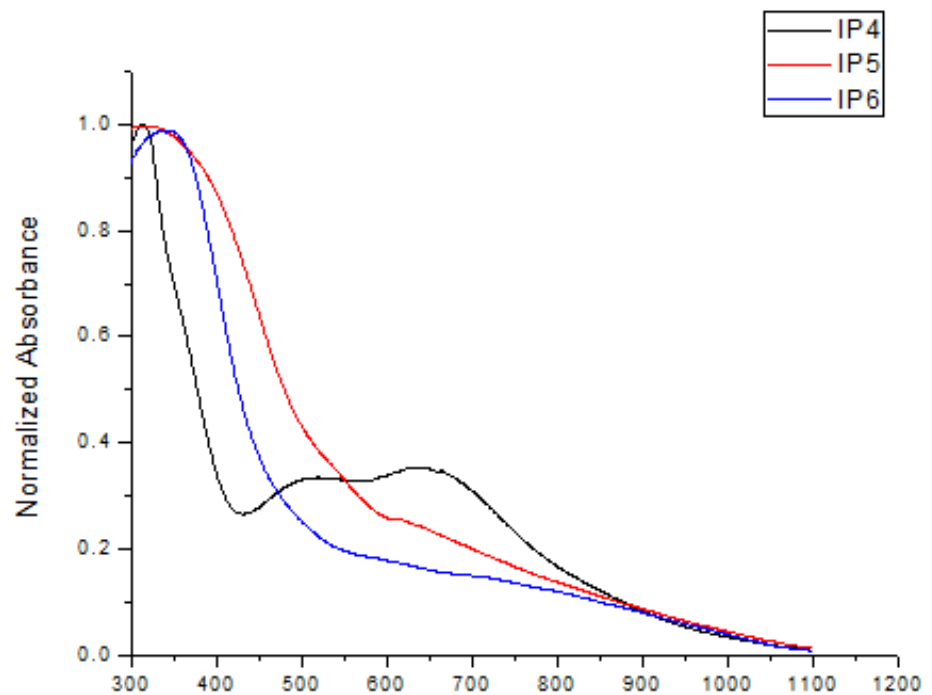


圖 3-2-3 IP4、IP5、IP6 薄膜態吸收光譜圖

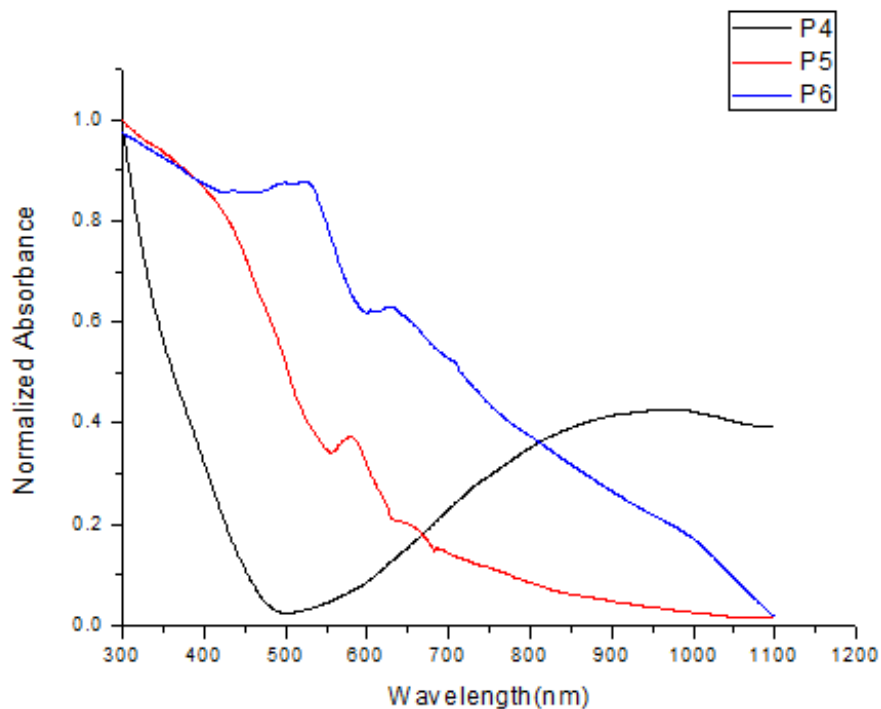


圖 3-2-4 P4、P5、P6 薄膜態吸收光譜圖(經過 200°C 熱處理)

圖 3-2-3 是尚未脫去 tert-butyl 碳鏈酯基官能基的高分子薄膜吸收光譜，從中可以發現光學能間隙並沒有達到窄能隙高分子的要求。其原因在於 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基是很強的拉電子基，導致施體無法成為好的電子供應者，而無法使高分子有良好的共軛特性，如圖 3-2-5。

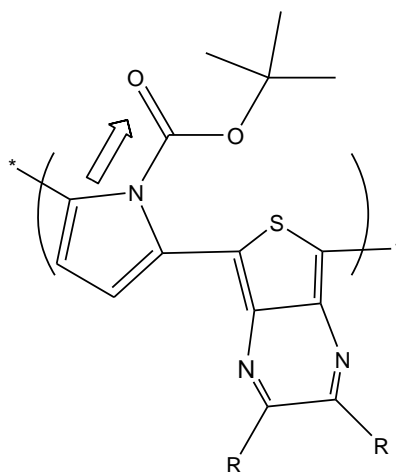


圖 3-2-5 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基為拉電官能基

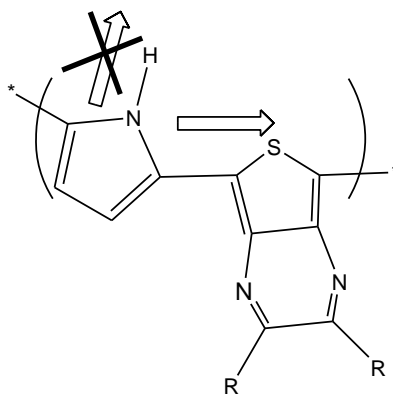


圖 3-2-6 tert-butyl 碳鏈的酯基官能脫去

當 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基脫去之後，施體結構不存在有拉電子之官能基，使得施體可以更有效的提供電子給受體，形成更好的共軛結構，導致整個吸收光譜的紅移且能間隙下降，如圖 3-2-4、圖 3-2-6 所示。其中 P5、P6 的吸收峰卻不同於 P4，可以紅移到 850nm 的原因，是因為施體結構(pyrrole)並非像 P1、P2、P3 的施體結構之 (cyclopentadithiophene) 給電子效應明顯，所以需要具強拉電子能力的受體結構。但當受體結構接上多電子的官能基如：phenyl、thiophenyl 則拉電子能力大幅下降，使得施體和受體間的共軛能力下降，直接導致了吸收光譜無法更長波長移動。

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。表 3-2-3 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：

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

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	HOMO(eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	LUMO(eV)	Eg(eV)
<b>P1</b>	0.57	-4.96	-0.72	-3.67	1.29
<b>P2</b>	0.36	-4.75	-0.71	-3.68	1.07
<b>P3</b>	0.34	-4.73	-0.76	-3.63	1.10
<b>IP4</b>	0.76	-5.15	-0.74	-3.65	1.50
<b>IP5</b>	1.58	-5.97	-0.78	-3.61	2.36
<b>IP6</b>	1.54	-5.93	-0.89	-3.50	2.43

表 3-2-3 各個高分子的電化學數據

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。雖然 P1、P2、P3 高分子都沒有達到上述的要求，但是 P3 算是三者之中較為符合，故可能成為具有較好的太陽能電池效率的高分子材料。其中我們並沒有量測脫去 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基的高分子 P4、P5、P6 的 CV 之原因，脫去其官能基必須加以強熱，

但是我們使用的工作電極無法承受 200°C 高溫，故無法在電極上面成膜後加熱冷卻並量測。但如果先將高分子脫去 tert-butyl 碳鏈的酯基官能基則又因為缺乏軟段，而難溶於各種溶劑當中亦不能在電極上面成膜。故無法得到脫去酯基 P4、P5、P6 高分子的電化學特性資料實為可惜。

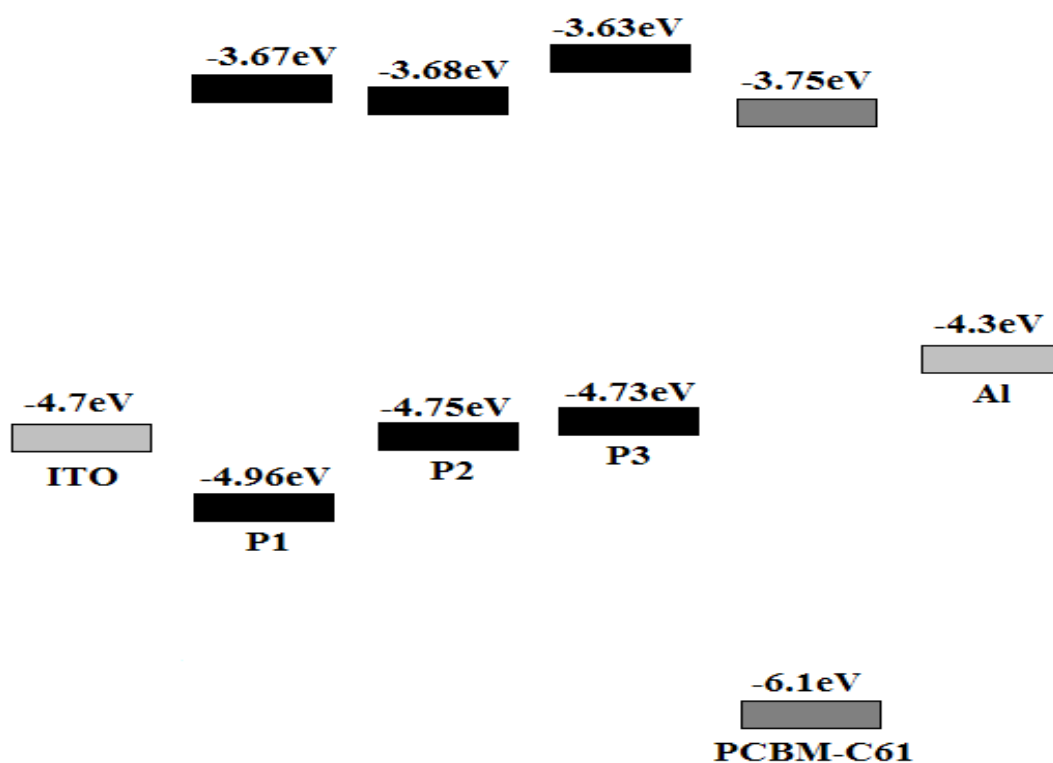


圖 3-2-7 各個高分子的 HOMO 和 LUMO 之能階示意圖

### 3-3、太陽能電池之性質

混摻異質接面型太陽能電池(Bulk heterojunction solar cells)的性質

如下介紹：

	Voc	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	PCE(%)
<b>P2<sup>a</sup></b>	0.170	0.24	0.296	0.012
<b>P3<sup>a</sup></b>	0.200	0.38	0.342	0.0257
<b>P4<sup>b</sup></b>	0.001	0.48	-	-
<b>P5<sup>b</sup></b>	0.017	0.05	0.248	0.000195
<b>P6<sup>b</sup></b>	0.006	0.008	0.281	0.000014
<b>Standard</b>	0.62	9.04	0.627	3.515

表 3-3-1 高分子和 PCBM 經過 1:1 混摻後所測得的太陽能電池數據

<sup>a</sup> Solvent : PCBM – TCB( 1:1, PCBM = 1wt) ; Spin rate : 600 RPM ;  
 Slow Dry at RT : 30min ; Solvent annealing : 70°C for 30min ; Light  
 source : 1 sun ; Filter : AM 1.5G

<sup>b</sup> Solvent : PCBM – CHCl<sub>3</sub>( 1:1, PCBM = 0.5wt%) ;  
 Spin rate : 600 RPM ; Slow Dry at RT : 30min ;  
 Solvent annealing : 230°C for 40min ; Light source : 1 sun ;  
 Filter : AM 1.5G

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。做成了元件，因膜粗糙會產生漏電流的緣故，而沒有光伏性質。P4 高分子雖然可以量測到開路電壓跟短路電流，但因 I-V 曲線是由開路電壓跟短路電流形成兩點斜直線而無法得到 FF 值，呈現沒有

光伏特性。P5、P6 雖然可以量測出光伏性質，但由於製作過程須經過和 PCBM 混摻完，再進行蒸乾後的強熱脫去 tert-butyl 碳鏈酯基官必會造成可能的空洞出現，影響了光電流的傳遞，進而影響了光伏的性質。P2 和 P3 的數據相比，因 P3 的  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  明顯比 P2 增加，進而使 PCE 的性質多了兩倍，其中原因可能是 P3 的 LUMO 能階比 PCBM 能階剛好高出了較多比例，更適合激發態高分子把電子傳遞到 PCBM 上面，故導致在兩者性質上面皆高於 P2 的原因。

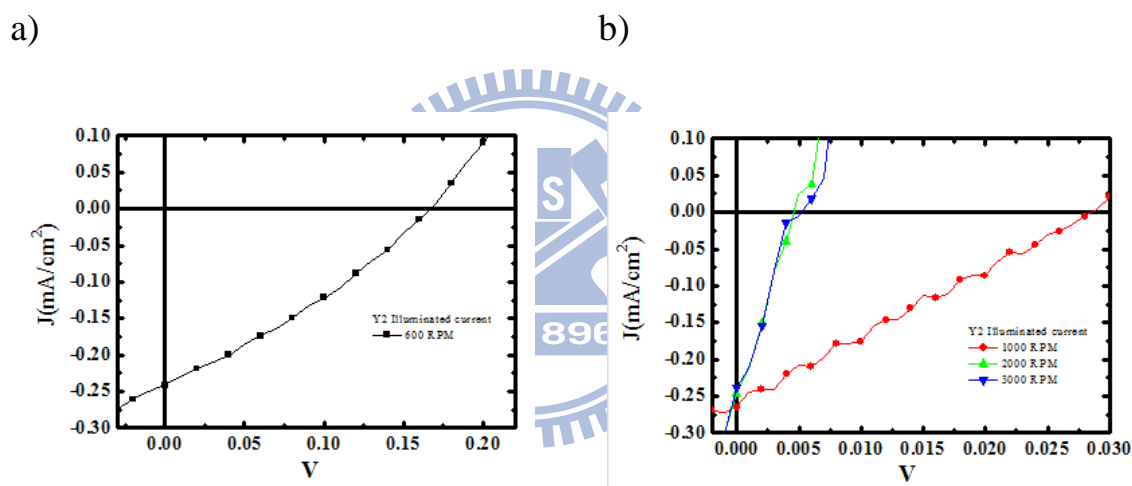


圖 3-3-1 P2 高分子的 I-V 曲線圖

a)600RPM b)1000RPM-紅 2000RPM-綠 3000RPM-藍

Label	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	PCE(%)
600 rpm	0.24	0.170	0.296	0.012
1000 rpm	0.27	0.029	0.247	0.0019
2000 rpm	0.25	0.005	0.245	0.000301
3000 rpm	0.24	0.005	0.260	0.000309

表 3-3-2 P2 高分子調整不同轉速下，元件效率變化

從上表中我們可以發現，隨著轉速的增加在短路電流部分是幾乎沒



有改變，但在開路電壓部分明顯下降許多，導致整個光伏效能降低。我們知道高分子和 PCBM 混摻溶液的濃稠程度不足，所以無法在高轉速下維持足夠的量在試片上。從下圖中暗電流的 I-V 曲線圖中更可以清楚發現此現象，由於在高轉速下製作的試片已經只剩少量殘存在試片上方，導致漏電流的現象明顯。

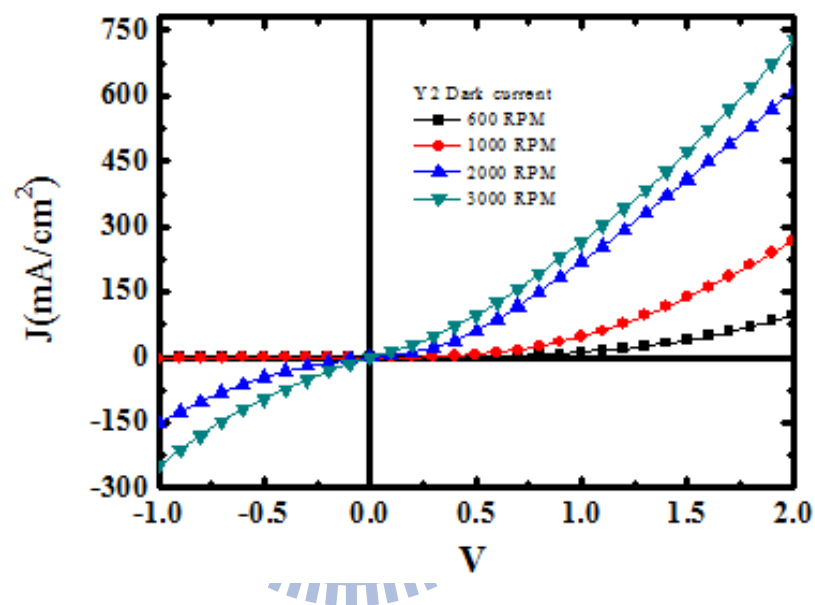


圖 3-3-2 高分子 P2 暗電流 I-V 曲線圖

### 3-4、有機熱電性質

#### 3-4-1、試片製作的方式

實驗中所用的試片是 2 x 3cm 的陶瓷薄片，而早期的製備試片的方法有兩分別是(如下圖 3-4-1-1)：

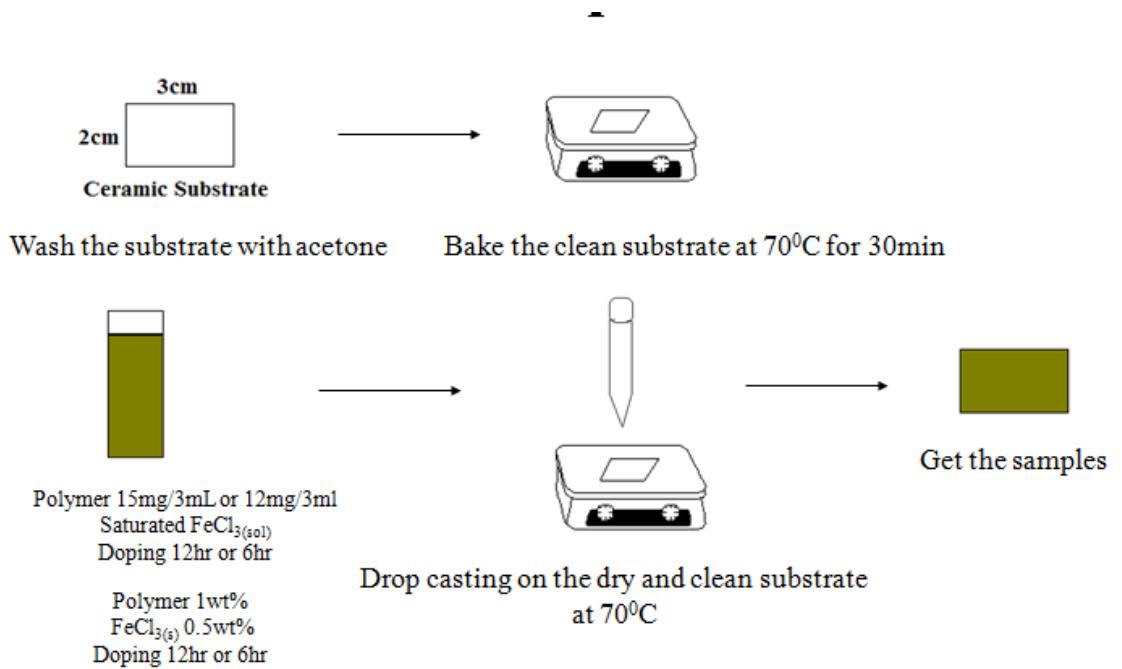


圖 3-4-1-1 早期的試片做法

第一種，取較大量的 FeCl<sub>3</sub> 分別丟入二氯苯以及氯苯裡，攪拌約一小時後，用 0.25 $\mu$ m 的濾桶過濾掉 FeCl<sub>3</sub> 顆粒，取得飽和的 FeCl<sub>3</sub> 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)。

第二種，先配置出 1wt% 的高分子溶液，再將 FeCl<sub>3</sub> 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)。

以上兩種做法，雖然早期幫助我們如預期方便做出大量的試片。有但兩點難以討論的問題：其一，使用的溶劑必須受限於對於高分子溶解度高的溶液(如：二氯甲苯、二氯苯)，但是 FeCl<sub>3</sub> 對這些溶劑的溶解度不佳也不同，導致了溶液中可能難以提供足夠的 FeCl<sub>3</sub> 量來摻雜高分子並且在不同溶劑間的數據關聯性可能會遭到質疑。其二，調控的摻雜程度的量化單位只能使用時間做為單位，不但無法精確的算出摻雜的程度。也無法說明當做成試片之後，雖然處於無溶劑狀態，但 FeCl<sub>3</sub> 的摻雜作用是否會持續進行。基於其上的缺失，本實驗投入的大量的時間來研究如何解決。

要解決上述的問題，我們第一個想法是把試片的製作跟摻雜的分成兩個步驟，先選用適當的溶劑溶解高分子後再滴加在試片上，形成高分子薄膜後，再進行摻雜的動作。如此一來，不僅僅是減化實驗數據的多參數的複雜性，也讓摻雜程度可以使用一個易懂的量化數值來闡述。下圖 3-4-1-2 為我們試片製作跟摻雜步驟。

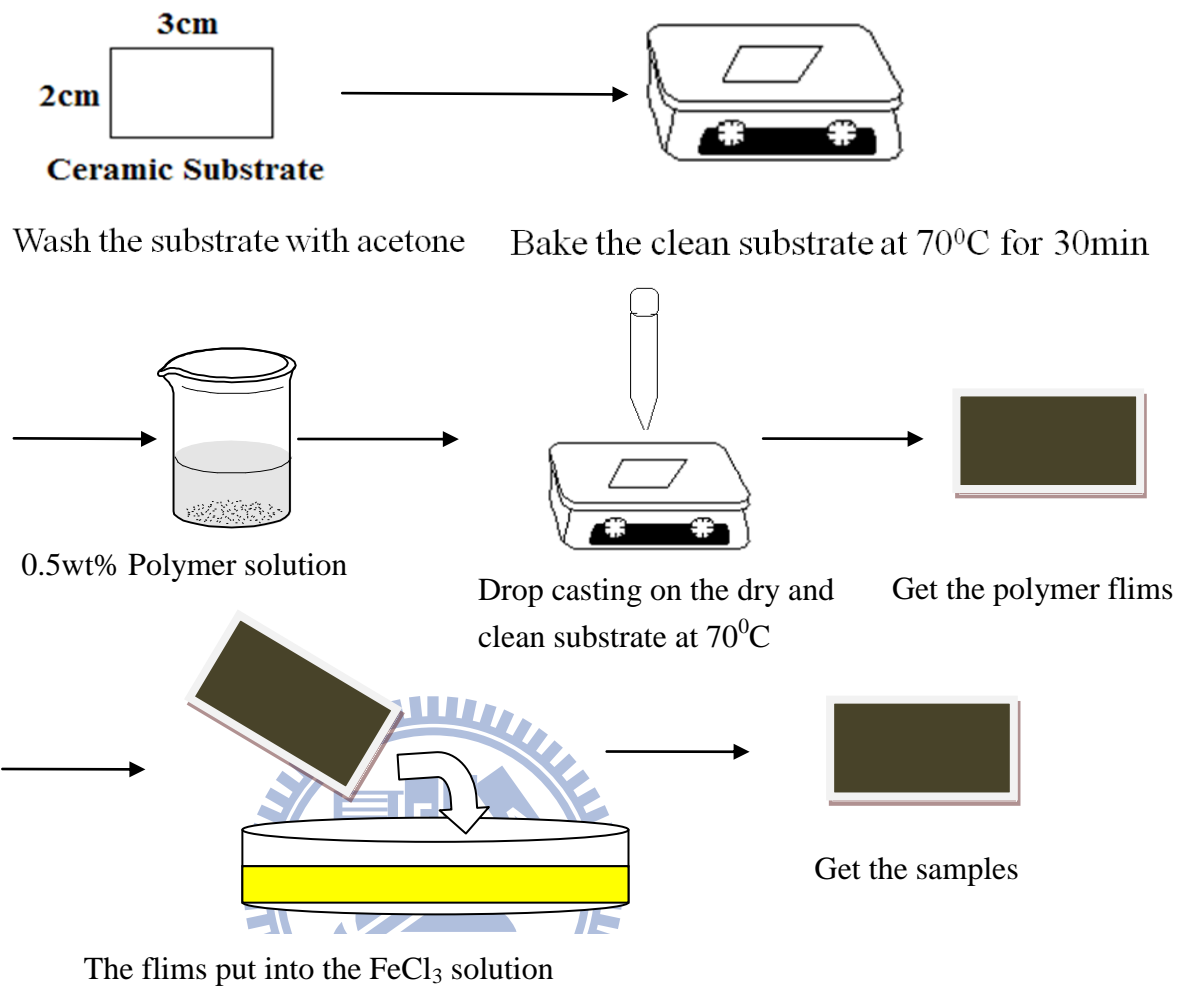


圖 3-4-1-2 試片製作步驟

首先如同前面步驟，先使用丙銅清洗陶瓷基板後，烘乾秤重紀錄空白陶瓷基板的重量( $W_1$ )。使用高分子適當的溶劑(鄰二氯苯)配出 0.5wt% 的高分子溶液後，稍微加熱( $70^{\circ}\text{C}$ )陶瓷基板並將高分子滴加成膜在基板上，進入真空烘箱抽乾試片，確保溶劑完全除去後，將試片秤重( $W_2$ )，此時完成高分子薄膜試片製作。

製備出適合濃度的  $\text{FeCl}_3$  乙晴溶液倒入培養皿中，將試片放入

後計時取出。試片必須快速放入迴旋塗佈機中，以 1500RPM 的轉速把試片多餘乙睛和  $\text{FeCl}_3$  除去，約 15 分鐘。放入真空烘箱中抽乾(30min)，確保乙睛完全蒸發後，將樣品稱重得  $W_3$ 。

經過上面稱重步驟，我們得出  $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$  三個重量後，我們即可以計算出高分子經過摻雜步驟後的摻雜程度(Doping level)，如下表 3-4-1-1。其中根據文獻<sup>57</sup>中提到，可以留在高分子上當中摻雜的物種並非  $\text{FeCl}_3$  而是  $\text{FeCl}_4^-$ ，所以計算上面使用  $\text{FeCl}_4^-$  的分子量來做計算。

編號	算式	意義
①	$W_1$	空白陶瓷基板重
②	$W_2$	高分子試片重=陶瓷基板+高分子重
③	$W_3$	樣品重=陶瓷基板+高分子重+ $\text{FeCl}_4^-$ 重
④	$(W_2 - W_1)/$ 單元分子量	高分子單元莫耳數
⑤	$(W_3 - W_2)/$ $\text{FeCl}_4^-$ 分子量	$\text{FeCl}_4^-$ 莫耳數
⑥	④/⑤	Doping level = Monomer units per $\text{FeCl}_4^-$

表 3-4-1-1 Doping level 計算方式

經過一連串的實驗設計跟改良後，成功得到可行的計算摻雜程度之計量單位。在過程中，也發現了雖然  $\text{FeCl}_3$  的乙睛溶液不會溶解高分子薄膜，但當樣品從溶液中取出，自然烘乾或直接進入真空烘箱烘乾則會造成樣品薄膜的龜裂跟與陶瓷基板分離。經過多方面的嘗試摸索，才發現只要在經

過旋轉塗佈機的甩乾就可以避免龜裂現象發生，這在實驗上面是很大的進展，表示了往後任何適合  $\text{FeCl}_3$  摻雜且不溶乙晴高分子皆可以使用此做法做出熱電材料試片。

### 3-4-2 各高分子的熱電性質

Doping level	$\sigma(\text{S/cm})$	Seebeck( $\mu\text{V/K}$ )	PF( $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ )	ZT(at 300K)
2.0	0.037	14.12	$7.37 \times 10^{-6}$	$2.21 \times 10^{-6}$
2.6	0.038	12.30	$5.72 \times 10^{-6}$	$1.71 \times 10^{-6}$
3.0	0.037	18.52	$1.28 \times 10^{-6}$	$3.83 \times 10^{-6}$
3.5	0.034	29.65	$3.03 \times 10^{-6}$	$9.08 \times 10^{-6}$
5.0	0.028	24.70	$1.70 \times 10^{-6}$	$5.09 \times 10^{-6}$
5.8	0.022	35.70	$2.58 \times 10^{-6}$	$8.55 \times 10^{-6}$

表 3-4-2-1 P1 高分子不同摻雜程度的熱電量測數據

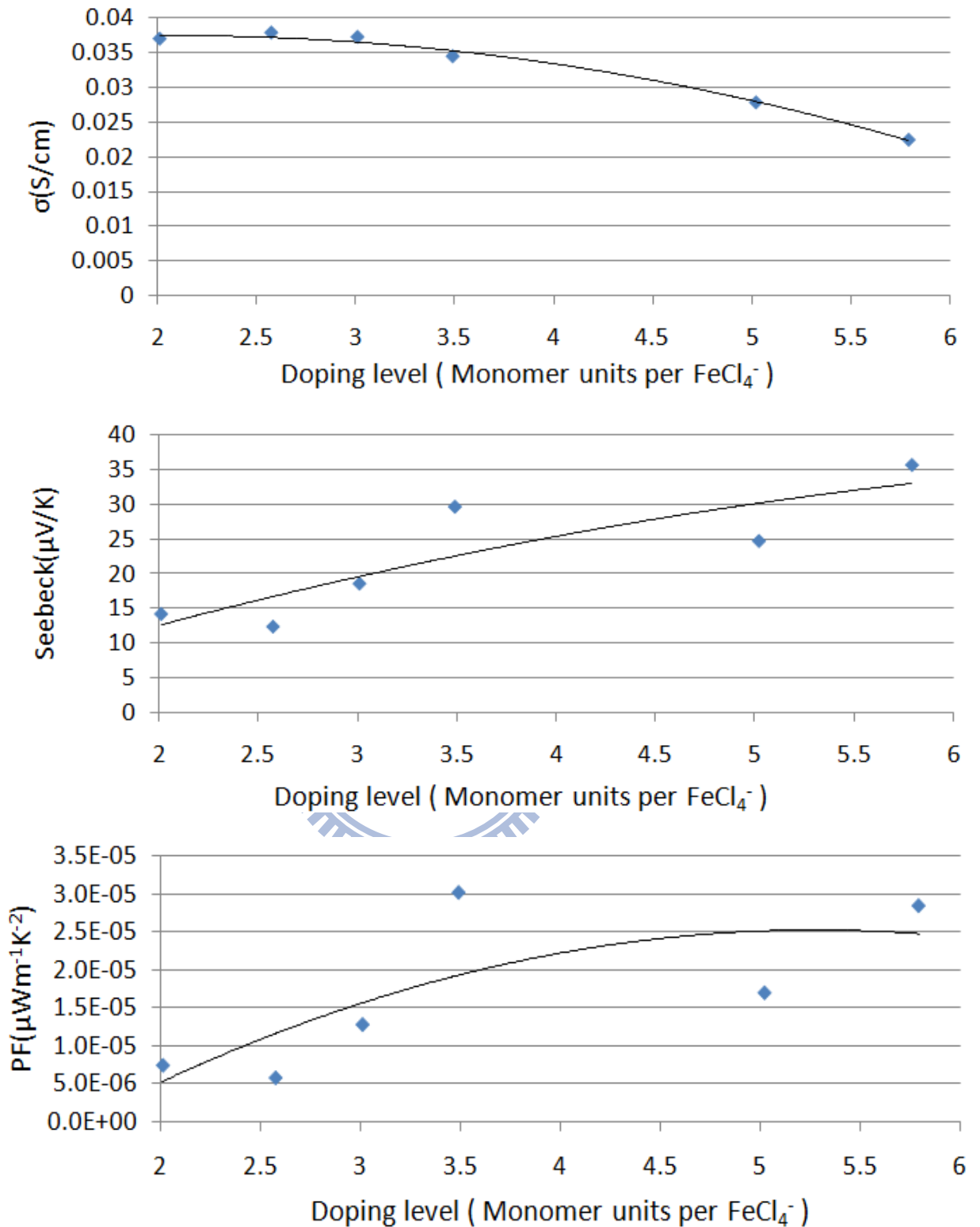
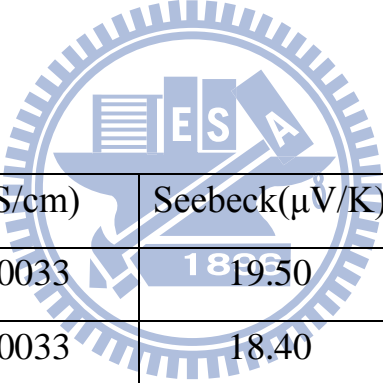


圖 3-4-2-1 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor for FeCl<sub>3</sub>-doped P1 films as a function of the doping level

由表 3-4-2-1 和圖 3-4-2-1 中我們可以發現，隨著 P1 高分子的試片

其導電度會隨著高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值增加而下降，如高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值為 2 時的導電度高於其比值為 6 時的導電度。換句話說，當摻雜物 ( $\text{FeCl}_4^-$ ) 減少時，被摻雜到的高分子單體亦減少才會導致導電度下降。其 seebeck 係數卻隨著高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值增加而上升。但在 Power factor 是綜合兩者結果，其值些微的隨著高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值增加而增加，較為類似 seebeck 係數的結果，故針對 P1 高分子而言，seebeck 係數影響較為深遠。



Doping level	$\sigma(\text{S/cm})$	Seebeck( $\mu\text{V/K}$ )	PF( $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ )	ZT(at 300K)
1.5	0.0033	19.50	$1.26 \times 10^{-6}$	$3.79 \times 10^{-7}$
1.7	0.0033	18.40	$1.13 \times 10^{-6}$	$3.38 \times 10^{-7}$
2.4	0.0031	19.46	$1.56 \times 10^{-6}$	$3.47 \times 10^{-7}$
3.3	0.0029	19.96	$1.73 \times 10^{-6}$	$3.52 \times 10^{-7}$
3.4	0.0028	19.55	$1.11 \times 10^{-6}$	$3.32 \times 10^{-7}$
5.5	0.0027	14.67	$5.82 \times 10^{-7}$	$1.75 \times 10^{-7}$
6.9	0.0015	13.85	$3.01 \times 10^{-7}$	$9.03 \times 10^{-8}$

表 3-4-2-2 P2 高分子不同摻雜程度的熱電量測數據



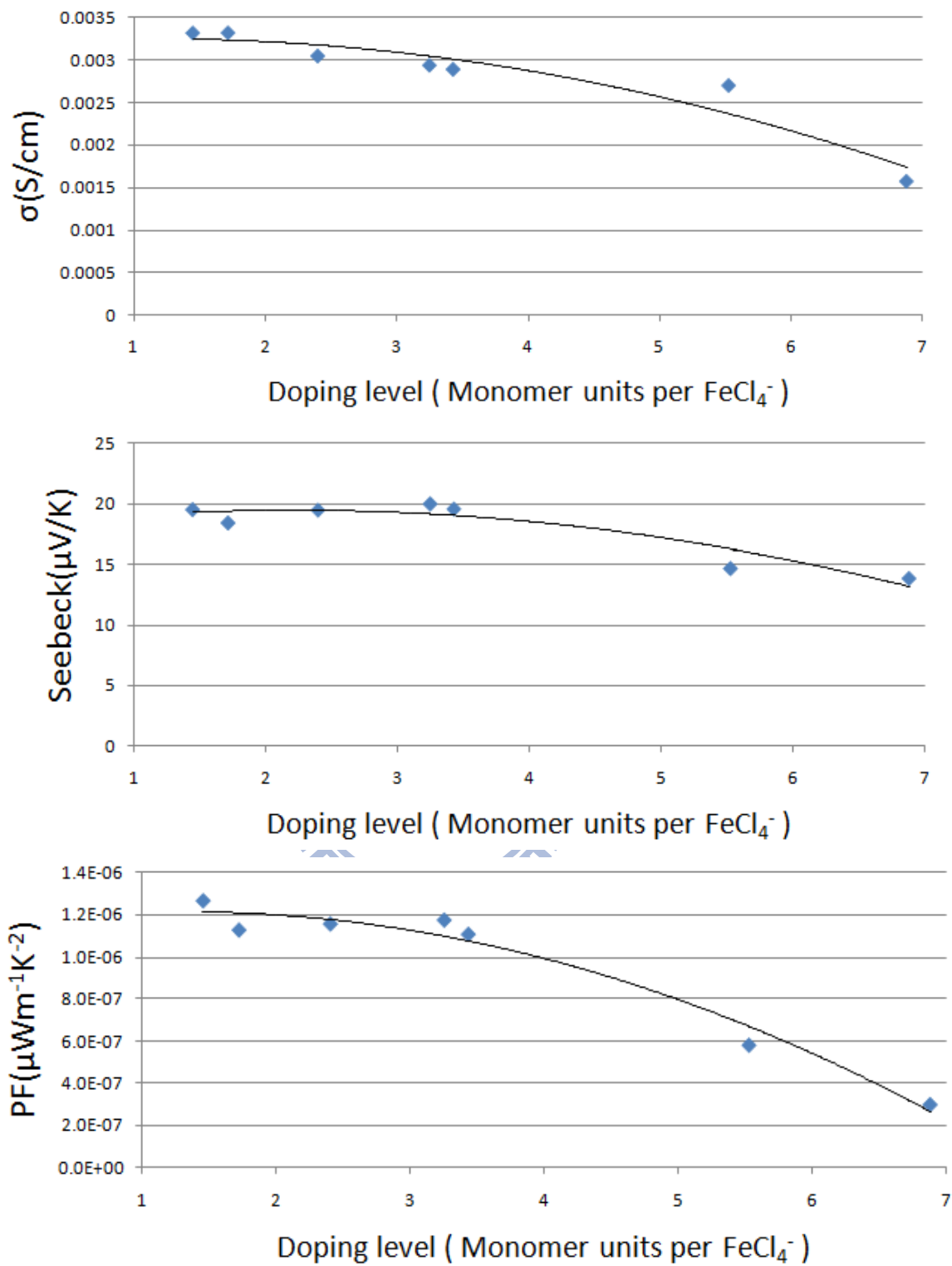


圖 3-4-2-2 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor for FeCl<sub>3</sub>-doped P2 films as a function of the doping level

對於 P2 高分子而言，導電度一樣是隨著高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值增加而下降，但不同的是 seebeck 係數只隨著高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值增加而稍微的下降，幾乎不大受高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值增加的影響，所以其 Power factor 就只隨著導電度下降而下降。故 P2 高分子將因其特性而受到限制而難以在熱電方面有所應用。

Doping level	$\sigma(\text{S/cm})$	Seebeck( $\mu\text{V/K}$ )	PF( $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ )	ZT(at 300K)
3.21	0.134	20.0	$5.38 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-5}$
3.25	0.131	22.8	$6.80 \times 10^{-5}$	$2.04 \times 10^{-5}$
3.31	0.107	23.5	$5.89 \times 10^{-5}$	$1.77 \times 10^{-5}$
3.35	0.102	25.0	$6.38 \times 10^{-5}$	$1.91 \times 10^{-5}$
3.67	0.067	38.7	$9.92 \times 10^{-5}$	$2.98 \times 10^{-5}$
3.85	0.054	46.3	$1.17 \times 10^{-4}$	$3.51 \times 10^{-5}$
5.53	0.012	148.5	$2.71 \times 10^{-4}$	$8.11 \times 10^{-5}$

表 3-4-2-3 P3 高分子不同摻雜程度的熱電量測數據

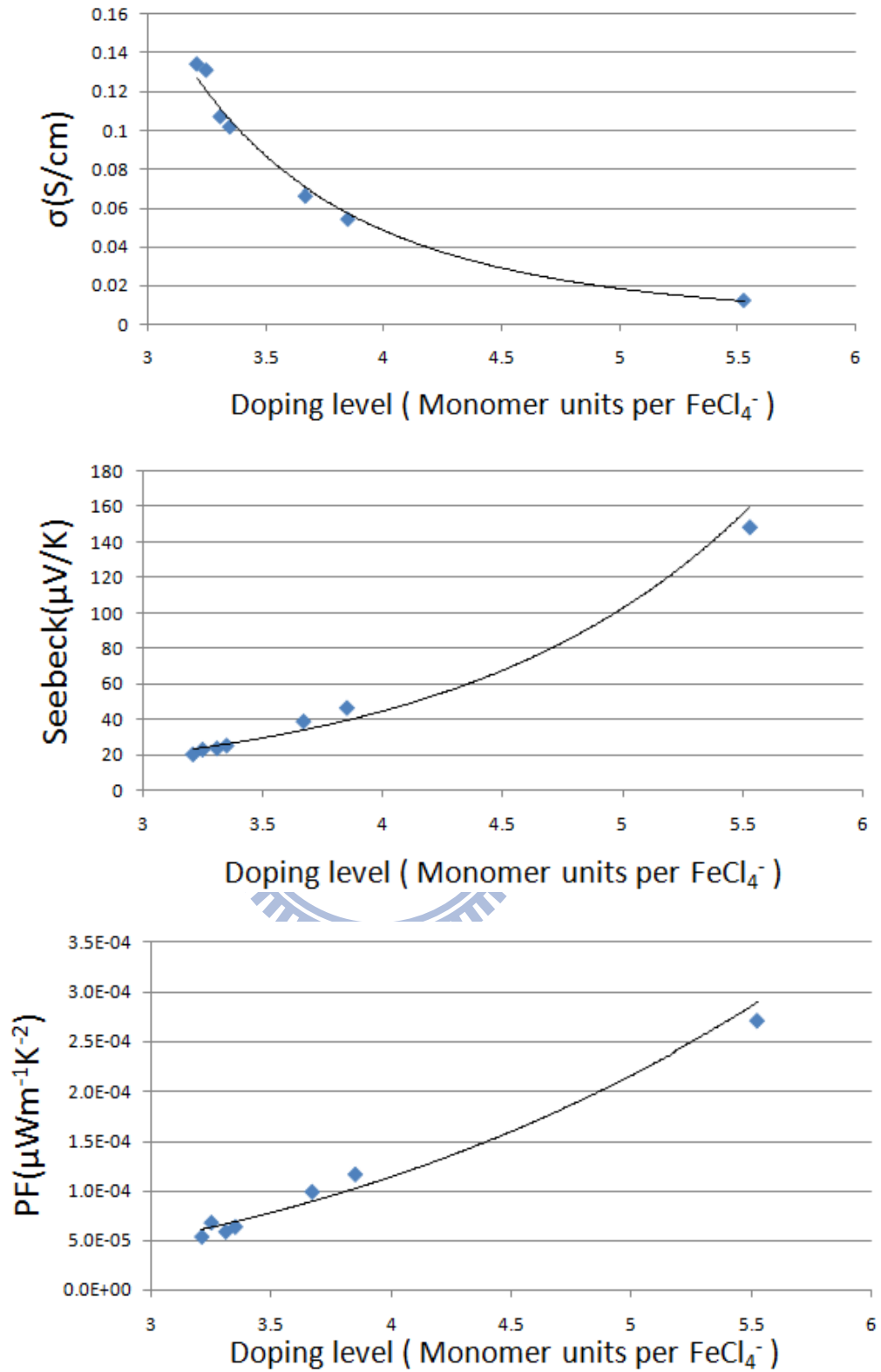


圖 3-4-2-3 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor for  $\text{FeCl}_3$ -doped P3 films as a function of the doping level

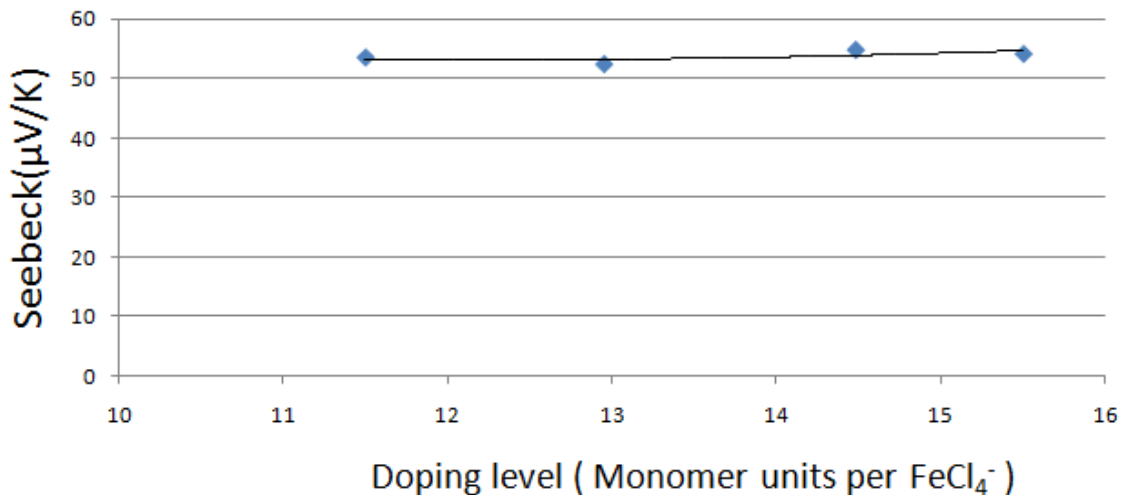
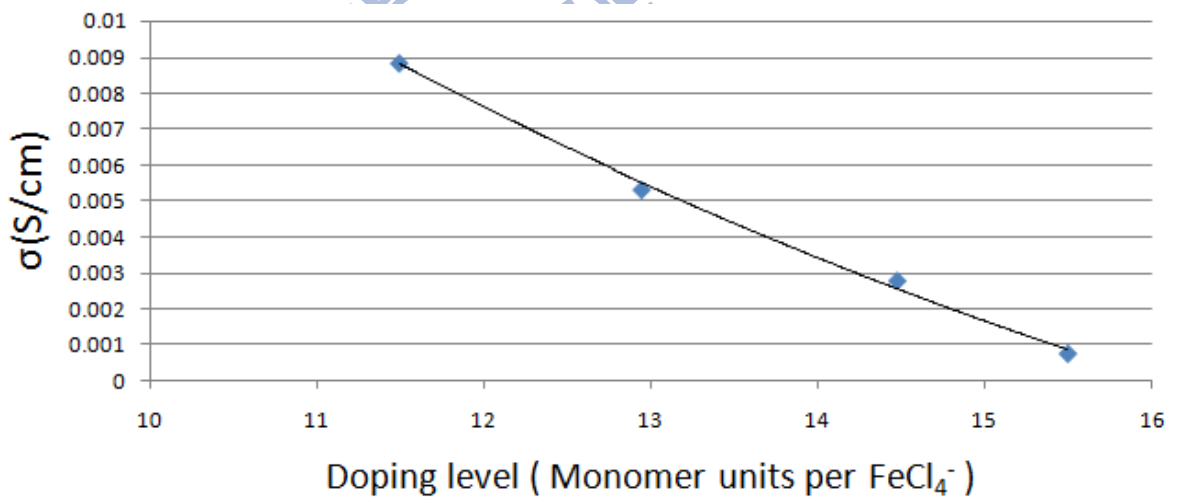
從上表中清楚發現 P3 的導電度在 P1、P2、P3 中是最好的，其原因是 P3 成膜性是最好的；在陶瓷基板上可以形成具有光澤的高分子薄膜，表示在分子的堆疊是最佳的，故利於導電度上表現。但是我們發現高分子 P3 的高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值卻無法下降，其原因在於 P3 高分子跟  $\text{FeCl}_4^-$  作用強烈，導致在長時間浸泡在  $\text{FeCl}_3$  的乙睛溶液中，在陶瓷基板較邊緣的高分子薄膜會有脫落的現象，導致摻雜完後整體重量因此而降低，造成明顯誤差。故在高導電度時，高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值是被高估的，在此必須澄清說明之。從表 3-4-2-3 中發現，雖然導電度隨著高分子單體莫耳數和  $\text{FeCl}_4^-$  莫耳數之比值增加而下降 10 倍，但 seebeck 係數卻增加了 10 倍左右，這樣的情況又因 seebeck 係數是二次方的影響 power factor，故整體 Power factor 是往上增加 10 倍左右。

最後是針對 P4、P5、P6，三個高分子作為熱電性質的元件研究。由於 P4、P5、P6 三個高分子結構上帶有 tert-butyl 碳鏈的酯基官能需要脫去，所以在製作試片尚未進行摻雜步驟之前必須給予強熱脫去其酯基官能基。其做法是將試片放入真空烘箱中，抽真空加熱  $200^\circ\text{C}$  後放置冷卻稱重確定酯基完全脫去為止。P5、P6 不論改用低濃度或高濃度的  $\text{FeCl}_3$  乙睛溶液進行摻雜亦或是延長浸泡的時間，皆無法使兩者高分子導電，表示了  $\text{FeCl}_3$  無法做為兩者的摻雜物，原因可能是  $\text{FeCl}_3$  氧化

力不足以將 P5、P6 氧化，形成導電載子（偏極子、偏雙極子、多極子）  
 所以無法導電。而 P4 是之中唯一可以使用  $\text{FeCl}_3$  做為摻雜物導電。

Doping level	$\sigma(\text{S/cm})$	Seebeck( $\mu\text{V/K}$ )	PF( $\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ )	ZT(at 300K)
11.5	0.00885	53.63	$2.55 \times 10^{-5}$	$7.64 \times 10^{-6}$
12.95	0.00533	52.46	$1.47 \times 10^{-5}$	$4.41 \times 10^{-6}$
14.48	0.00281	54.90	$8.50 \times 10^{-6}$	$2.54 \times 10^{-6}$
15.5	0.00078	54.22	$2.30 \times 10^{-6}$	$6.90 \times 10^{-6}$

表 3-4-2-4 P4 高分子不同摻雜程度的熱電量測數據



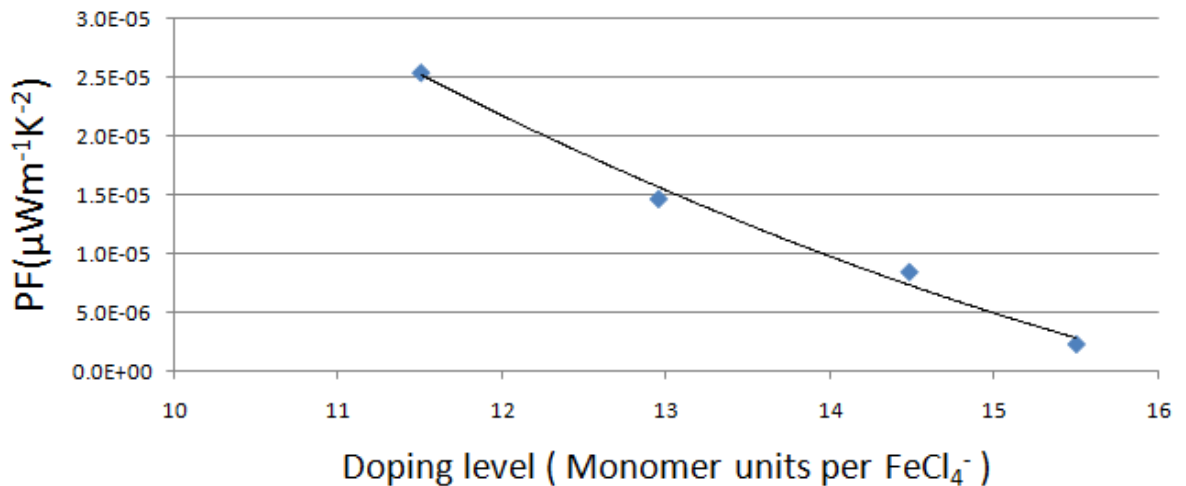


圖 3-4-2-4 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor for FeCl<sub>3</sub>-doped P4 films as a function of the doping level

從表 3-4-2-4 中清楚的知道 P4 的高分子單體莫耳數和 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 莫耳數之比很大，不同於其他的高分子。並且在 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的含量如此小的情況下，即可以產生和 P1、P2 同級數導電率，再者其 Seebeck 係數不受高分子單體莫耳數和 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 莫耳數之比值的影響，幾乎維持相同的數值範圍內，表示 P4 高分子在熱電應用的開發潛能很大。但由於 P4 這類型的高分子經過了 200°C 的燒結過程，亦可能導致了 FeCl<sub>3</sub> 的乙睛溶液無法有效的滲入到高分子的內層當中，導致了高分子單體莫耳數和 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 莫耳數之比值即使經過了長時間的浸泡，依然無法降低，直接造成了無法研究低高分子單體莫耳數和 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 莫耳數之比值時的熱電性質研究。

## 肆、結論

於結論此章，將對於本研究中所做出的貢獻與發現，做一條例式的說明，其如下所述。

1. 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~P4 和不如預期的非窄能隙高分子 P5、P6。
2. 對於 P4~P6 的高分子聚合時，成功簡化文獻中兩步聚合的步驟且在高分子分子量增加方面有明顯的進展。其中 P6 高分子的分子量(4934)增加了文獻中相似結構高分子分子量的兩倍。
3. 在有機太陽能電池元件開發上面，嘗試以高分子和 PCBM 混摻之後還必須加以高溫脫去保護基的作法，為目前當下最為創新的實驗技巧。雖然最後元件效率約達  $2 \times 10^{-3}$ ，但說明了此實驗技巧有一定的可行情之處。
4. 有機太陽能電池效能方面上，整個最高的 PCE 效率最高的是 P3，其效率為 0.0257。主要原因除了其 LUMO 能階位置和 PCBM 能階較其他高分子相符合，而使 Voc 和 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。
5. 選用了 P2 高分子在不同轉速下製作主動層發現當轉速越高其暗電流之漏電現象越明顯，表示當高分子黏稠度不足時，不能使用過高的轉速來

製作有機太陽能電池的主動層。

6. 有機熱電材料元件開發上面有兩點進展：

- i. 本論文開發出通用的摻雜程度之量化單位。此量化單位是可以方便做為不同高分子間在相同的單位下進行比較，對於未來各種不同導電高分子提供了一個簡便、互通的單位。
- ii. 使用基礎力學上的甩乾技巧，成功解決了試片摻雜完後，高分子薄膜會龜裂無法進行熱電的窘境。

7. 這本實驗所合成出的高分子中以 P3 在熱電方面的效能最佳，其最佳導電度達  $0.134 \text{ S/cm}$ ；最佳 seebeck 係數達  $148 \mu\text{V/K}$ 。而 P4 則未能在低的 doping level 部分進行研究實為可惜。





## 伍、未來展望

在聚合物基本性質量測上面，P4、P5、P6 未能量測出脫去 tert-butyl 碳鏈酯基官能基後的電化學(CV)量測，故無法知道其 HOMO 和 LUMO 能階位置，亦無法進一步藉由這些資訊來了解是否為此造成太陽能電池效率不佳。聚合成高分子後，再藉由官能基脫去形成合環或是形成氫鍵來讓高分子更加共平面的高分子已經大量合成出來，但這類高分子一直在有機太陽能電池上沒有被大家嘗試應用，所以開發出可以量測出這種脫去官能基便不溶的高分子之 HOMO 和 LUMO 能階是未來可以嘗試的方式。

在太陽能電池元件方面，實驗上我們大膽的嘗試將製做到一半的元件加以 200°C 以上高溫來脫去高分子上的 tert-butyl 碳鏈酯基官能基。雖然 TiO<sub>2</sub> 電極、電洞傳輸層(PEDOT:PSS)是可以承受高溫，但是主動層(高分子、PCBM 混摻)卻未能明了高溫下是否發生除了脫去酯基之外的其他化學反應或是在脫去反應發生時所造成主動層的表面形態(morphology)改變，故高溫下主動層的變化亦是一條很值得的研究方向。

在對於熱電研究方面，已經開發出可以使用 FeCl<sub>3</sub> 乙晴溶液的摻雜方法，應廣泛嘗試在各種不溶於乙晴且可用 FeCl<sub>3</sub> 摻雜的各種高分子上面。此外針對於不能用 FeCl<sub>3</sub> 摻雜的高分子 P5、P6 可以尋找更強烈的氧化劑或是還原劑使之導電，讓此系統的熱電研究能更加完善與完備。

## 陸、參考文獻

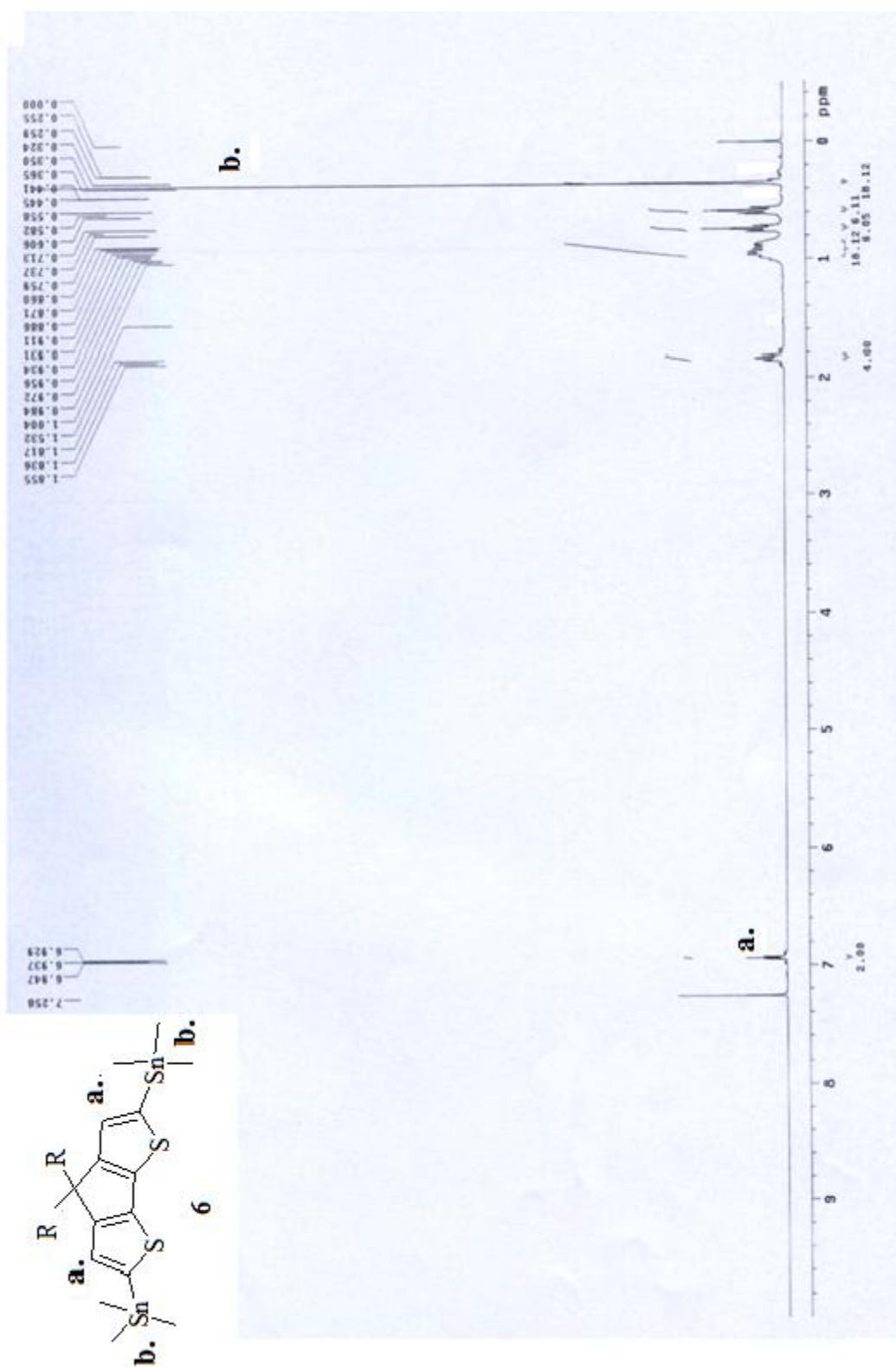
1. 路智強, 新電子科技雜誌, 2007 年 1 月號 250 期
2. Rudolf Peierls, *More Surprises in Theoretical Physics*, Princeton
3. Shirakawa, H.; Louis, E. ; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580
4. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A R. Brown, R. N. Marks, K.
5. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* 1990, 347, 539-5415 19. M. G. Kanatzids, "Conductive polymers", *C&EN*, 1990, 3, 36.
6. Kittel, Charles., "Introduction to Solid State Physics". 8th ed., John Wiley & Son, Singapore, 2005
7. 陳壽安, "意外發現的導電性高分子", 科學月刊, 第三. 十一卷第十二期 (2000)
8. M. F. Rubner, "Conjugated polymeric conductors", in *Molecular Electronics*, G. J. Ashwell, Eds., John Wiley & Sons Inc, New York, 1992
9. 黃桂武 / 工研院材化所 *工業材料雜誌* **263** 期
10. R. B. Setmour, *Conductive polymer*, 209-222 Plenum Press, N.Y.
11. A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl,\* and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1858-1859
12. A. G. Macdiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, *65*, 103(1994)
13. Ajayaghosh, A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 181-191
14. Nolas, G. S.; Sharp, J.; Goldsmid, H. J. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Material Developments*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001
15. From Duckworth, *Electricity & Magnetism*, p 183
16. Yehuda, O. B.; Shuker, R.; Gelbstein, Y.; Dashevsky, Z.; Dariel, M. P. *J.*

- Appl. Phys.* **2007**, *101*, 113707-1~113707-6
17. Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E. *Science* **2002**, *297*, 2229-2232
18. 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
19. Mateeva, N.; Niculescu, H.; Schlenoff, J.; Testard, L. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 3111-3117
20. Park, Y. W. ; Choi, E. S. ; Suh, D. S. *Synth. Met.* **1998**, *96*, 81-86
21. Choi, E. S. ; Suh, D. S. ; Kim, G. T.; Kim, D. C.; Park, Y. W. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 375-376
22. 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
23. Shakouri, A.; Suquan, L. *18th International Conference on Thermoelectrics* **1999**, 402-406
24. Yan, H.; Ohta, T., Toshima, N. *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *286*, 139-142
25. Harpaz, M. ; Narkis, M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* **2001**, *39*, 1415-1428
26. Yan, H.; Ishida, T.; Toshima, N. *Chemistry Letters* **2001**, 816-817
27. Yan, H.; Toshima, N. *Chemistry Letters* **1999**, 1217-1218
28. Yakuphanoglu, F.; Şenkal, B. F.; Sarac, A. *Journal of Electronic Materials* **2008**, *37*, 930~934
29. Yakuphanoglu, F.; Şenka, B. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1840-1846

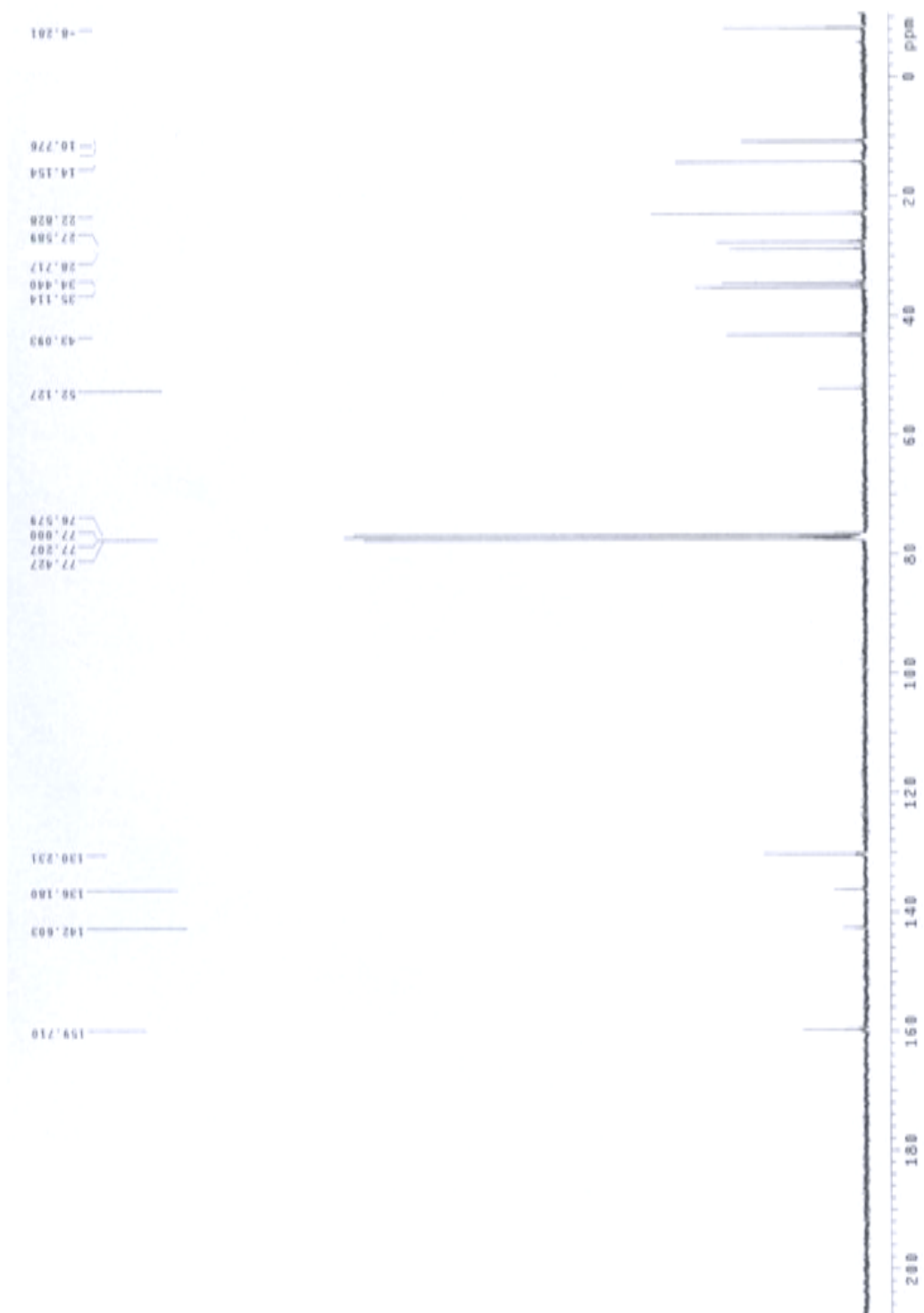
30. Kaiser, A. B. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 2806~2813
31. Hiroshige, Y.; Ookawa, M.; Toshima, N. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 1341–1347
32. Lévesque, I.; Gao, X.; Ratcliffe, C. I.; Klug, D. D.; Tse, J. S.; Blouin, N. ; Morin, J. F.; Leclerc, M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *871*, I9.41.1~I9.41.6
33. Lévesque, I.; Gao, X.; Klug, D. D.; Tse, J. S.; Ratcliffe, C. I.; Leclerc, M. *Reactive & Functional Polymers* **2005**, *65*, 23–36
34. Lévesque, I. ; Bertrand P. O. ; Blouin, N. ; et al. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2128
35. Gao, X.; Uehara, K.; Klug, D. D.; Patchkovskii, S.; Tse, J. S.; Tritt, T. M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 125202-1~125202-7
36. 陳文豪、潘俊宏、周玉□ *化學* 第六十七卷第一期 61-66
37. Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* 1986, *48*, 183 (1986).
38. Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.* 1996, *68*, 3120.
39. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* 1995, *270*, 1789.
40. Sung Heum Park ;Anshuman Roy<sup>1</sup> ;Serge Beaupre´ ; Shinuk Cho ; Nelson Coates ; Ji Sun Moon ; Daniel Moses ; Mario Leclerc ; Kwanghee Lee<sup>1</sup> ; Alan J. Heeger, *Nature photonic* **2009**, *3*,297
41. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funt. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622
42. Marisol, R. R.; Kim, K.; Carrola, D. L. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 083506

43. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty T.; Emery, K.; Yang Y.  
*Nature Materials* **2005**, *4*, 864-868
44. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q., Dante, M.;  
Heeger, A. J. *Science*, **2007**, *317*, 222-225
45. A. Dev. ; J. M. T. , *Macromolecules* 1999, *32*, 6425-6430
46. Ogawa, K.; Rasmussen, S. C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2921-2928
47. Alimet, S. O. ; Canan, A. ; Gursel, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*,  
16362-16371
48. S. Tanaka ; Y. Yamashita *Synthetic Metals* *84* **1997**, 229-230
49. H. A. M. van Mullekom; J. A. J. M. Vekemans; E. W. Meijer *Chem. Eur. J.*  
**1998**, *7*, 1235-1243
50. H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans , E. W. Meijer *Chem.*  
*Commun.* **1996**, 2163
51. Zotti', G.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Fontana, G.; Pagani, G.  
*Macromolecules* **1994**, *27*, 1938-1942
52. Winder C.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077-1086
53. Perzon, E.; Zhang, F.; Andersson, M.; Mammo, W.; Inganäs, O.; Andersson,  
M. R. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3308-3311
54. Wienk, M. M.; Struijk, M. P.; Janssen, R. A.J. *Chemical Physics Letters*  
**2006**, *422*, 488-491
55. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q., Dante, M.;  
Heeger, A. J. *Science*, **2007**, *317*, 222-225
56. Qing T. Zhang and James M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 9624-9631
57. Re ´da Badrou Aïch, Nicolas Blouin, Ange ´lique Bouchard, and Mario  
Leclerc, *Chem. Mater.*, **2009**, *21* (4), pp 751-757

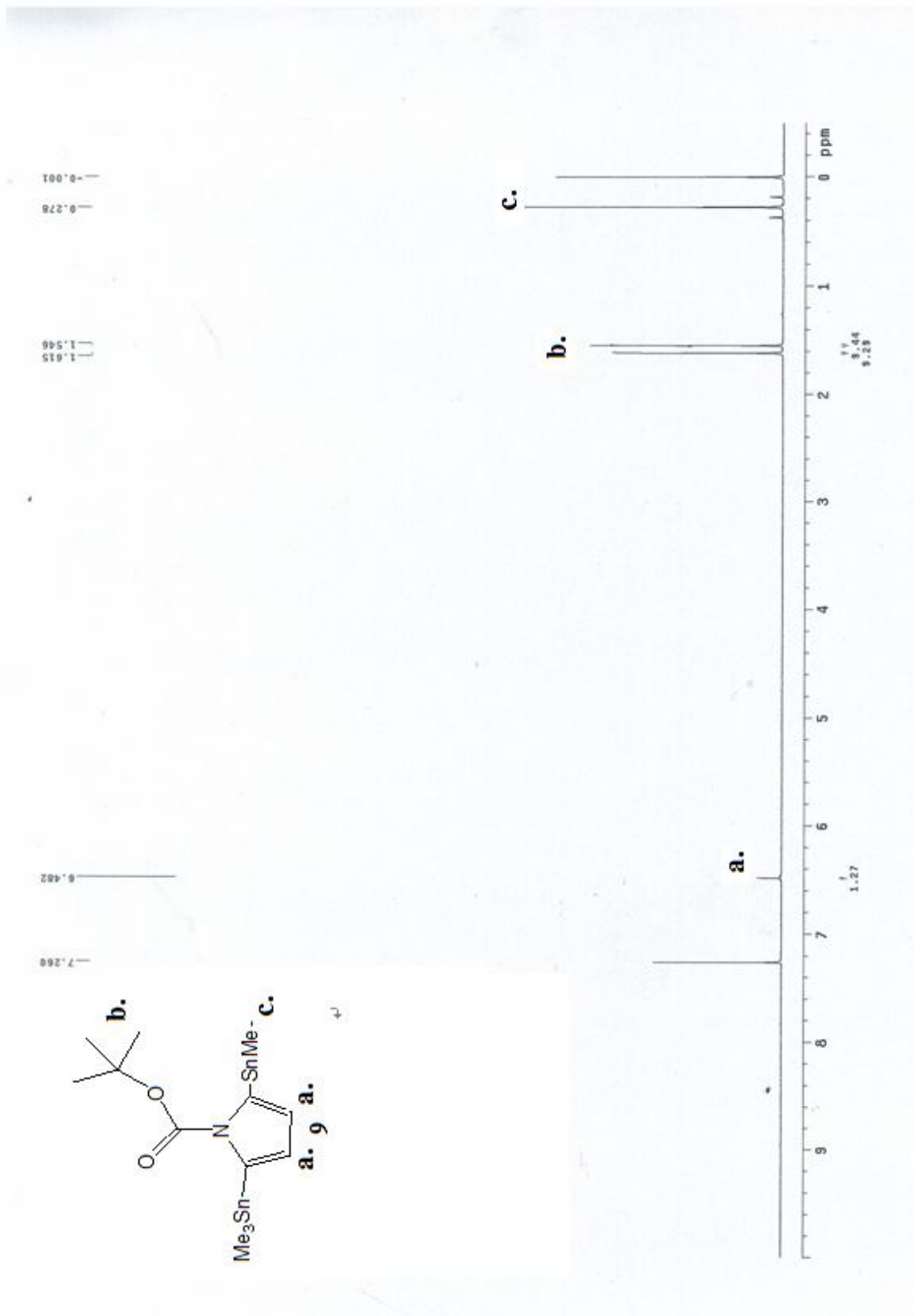
# 柒、附錄



附圖 1 化合物 6 之氫譜

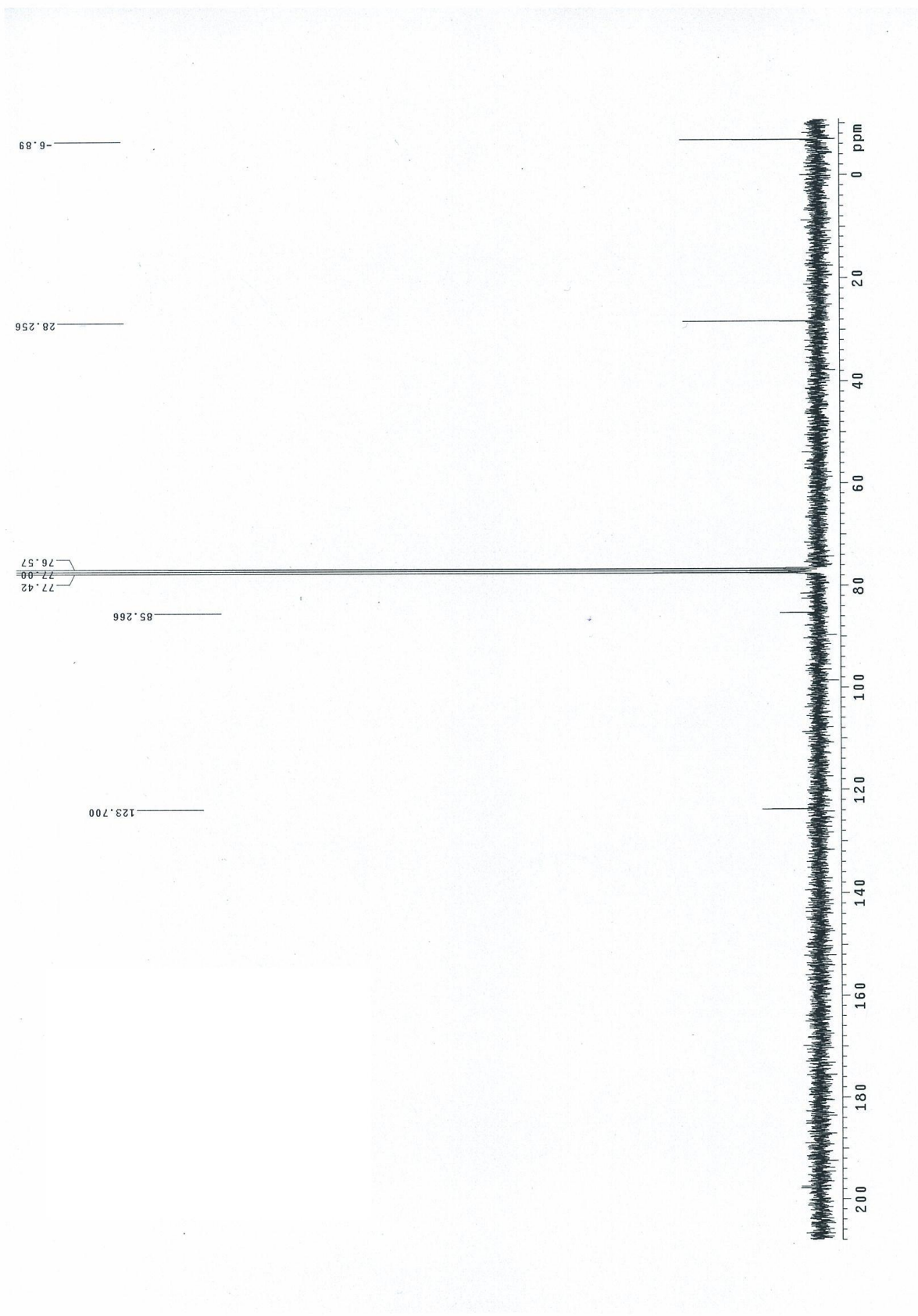


附圖 2 化合物 6 之碳譜

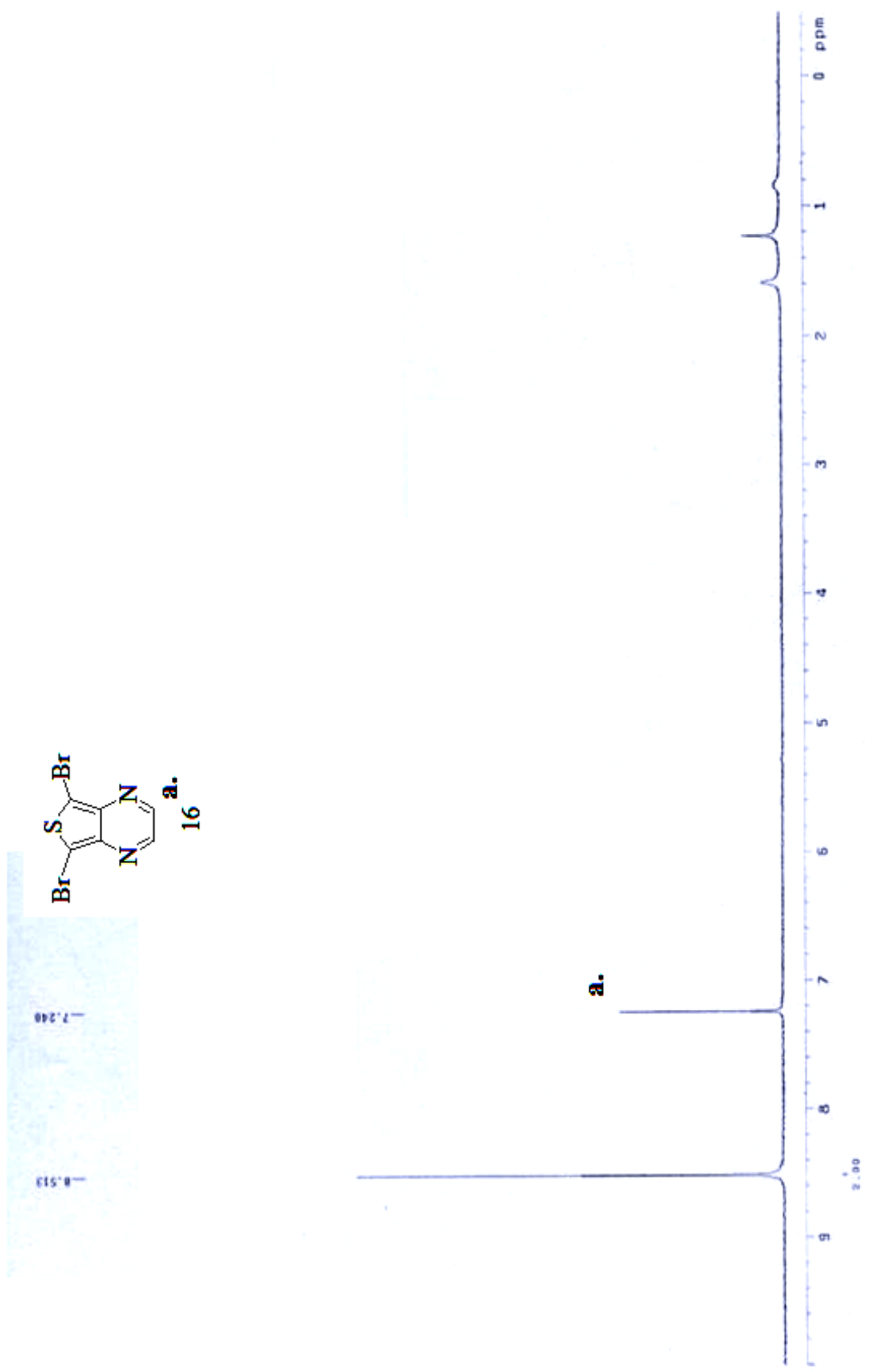


附圖 3 化合物 9 之氫譜

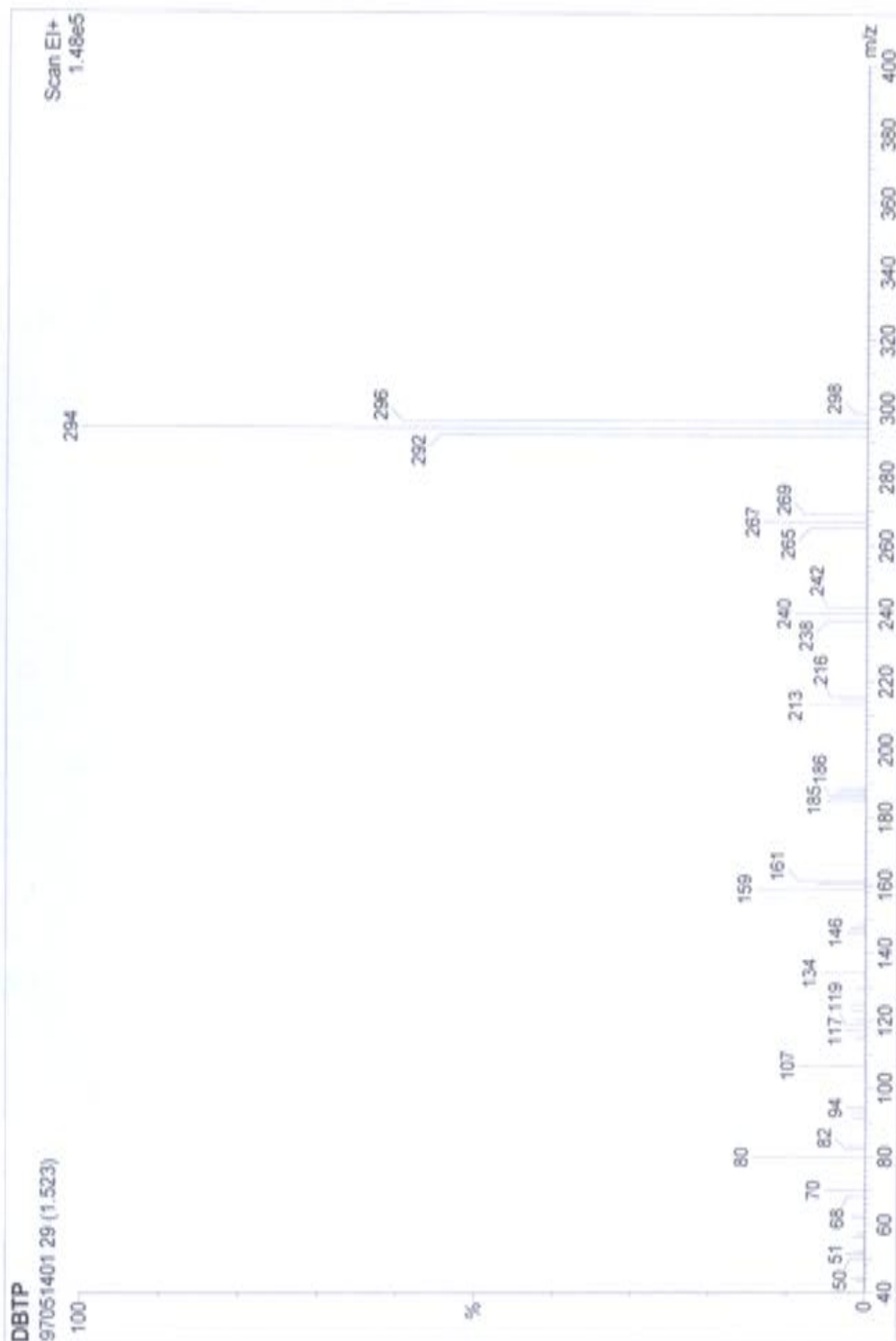




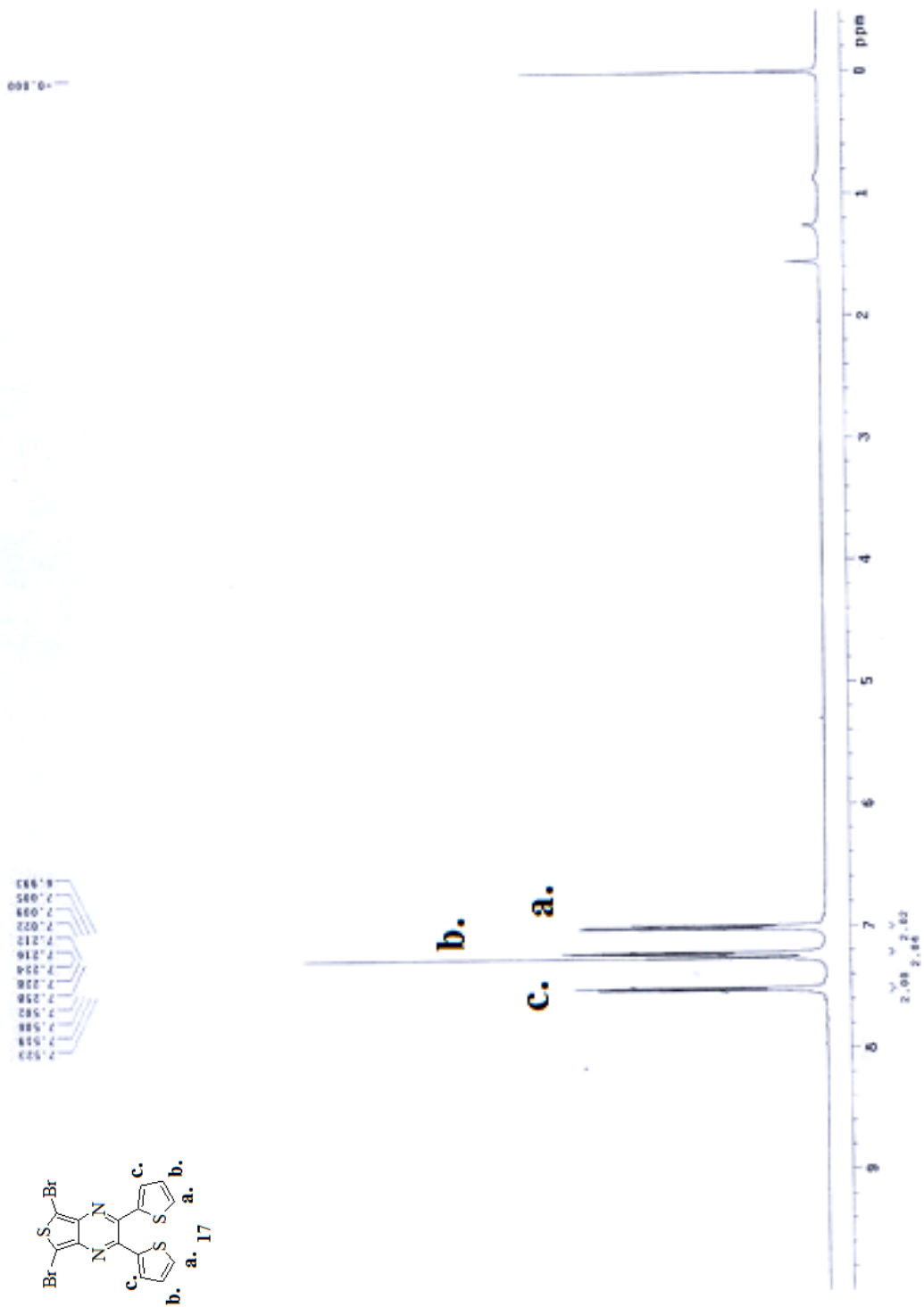
附圖 4 化合物 9 之碳譜



附圖 5 化合物 16 之氫譜



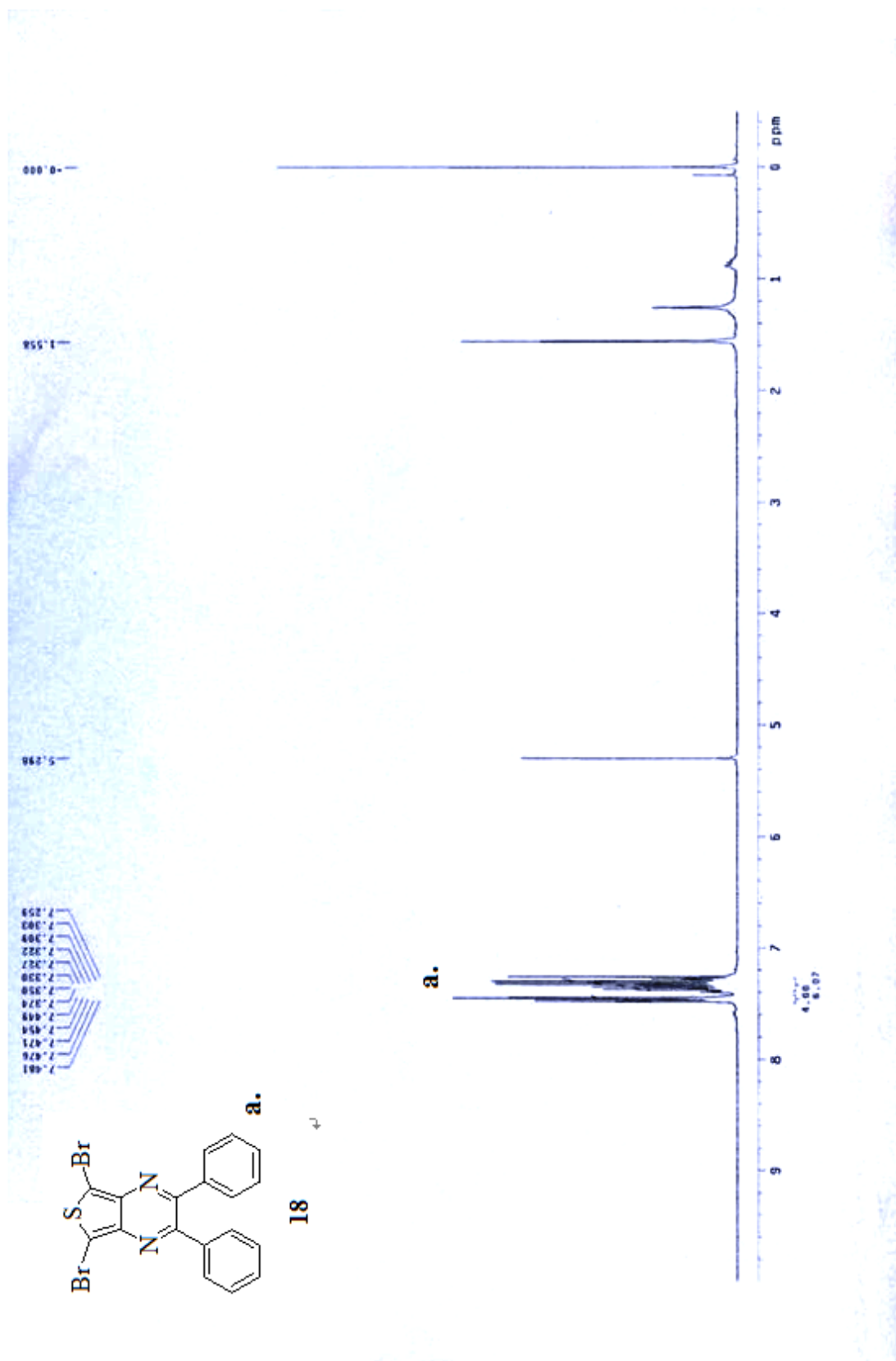
附圖 6 化合物 16 之 MS-EI 圖



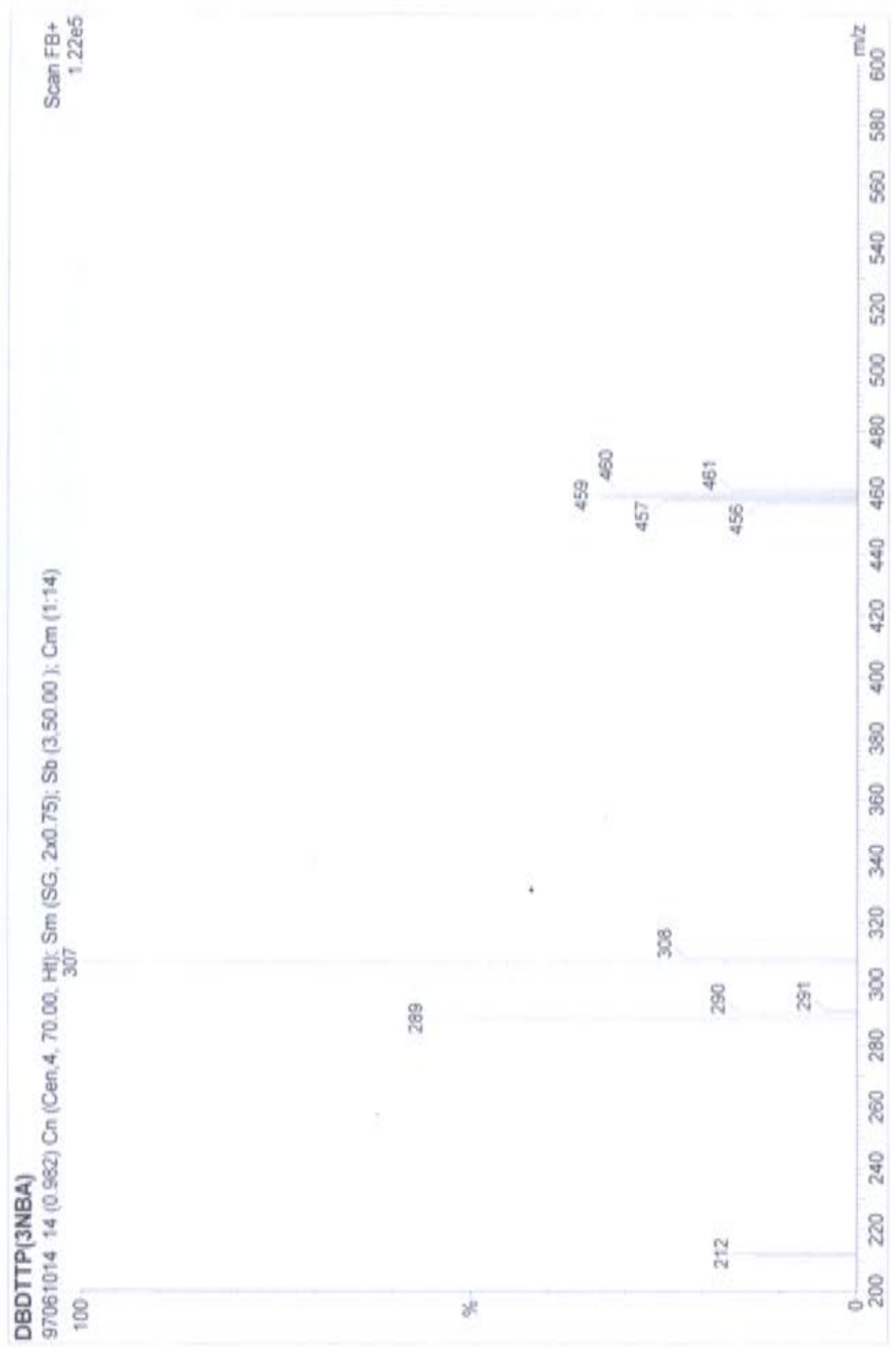
附圖 7 化合物 17 之氫譜



附圖 8 化合物 17 之 MS-FAB 圖



附圖 9 化合物 18 之氫譜



附圖 10 化合物 18 之 MS-FAB 圖