

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

披覆含有共軛樹枝狀寡噻吩配位子之鈦金屬複
合物的氧化鋅奈米粒子之合成與應用

Synthesis and Applications of ZnO Nanoparticles Capped with
Ruthenium Complexes Containing Conjugated Dendritic
Oligothiophene Ligands.

研 究 生：黃煜證

指 導 教 授：林宏洲 博士

中 華 民 國 九 十 九 年 六 月

披覆含有共軛樹枝狀寡噻吩配位子之鈦金屬複
合物的氧化鋅奈米粒子之合成與應用

Synthesis and Applications of ZnO Nanoparticles Capped with
Ruthenium Complexes Containing Conjugated Dendritic
Oligothiophene Ligands.

研 究 生：黃煜證

Student: Yucheng-Hwang

指 導 教 授：林宏洲 博士

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

國 立 交 通 大 學

材 料 科 學 與 工 程 研 究 所

碩 士 論 文

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

June 2010

Hsinchu, Taiwan

中 華 民 國 九 十 九 年 六 月

摘要

本論文中，首先我們利用 Stille coupling reaction 合成了三個擁有軟鏈分枝的樹枝狀寡噻吩分子(branched oligothiophene dendrons)，並將三個樣品命名為一代(3T)、二代(7T)及三代(15T)；將此系列分子與 4'-(5-Bromothiophene)-2,2',6',2''- terpyridine 同樣藉由 Stille coupling reaction 作結合(分別命名為 G1、G2、G3)，以便可由鈦金屬(Ru)形成有機-無機金屬配位鍵，最後連接在已經有另一個具有矽氧烷基之 Terpyridine 分子(Terpy)修飾在氧化鋅奈米粒子表面(~5 nm ZnO nanoparticle)；此系列奈米複合材(G1,2,3 - Ru-Terpy-ZnO)的吸附鑑定、吸附程度及光物理性質探索，可由 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、TGA、UV-vis、PL 及 TEM 進行研究及探討。此類奈米複合材料擁有很好的光導電荷傳輸及可溶一般溶劑(如 THF...)的良好溶解特性，但其不易成膜的特性，易造成光電轉換效率偏低，因此成為仍須克服的問題。將此類型奈米複合材料應用在太陽能電池上，因不具結晶態，故利用旋轉塗佈的方式製成薄膜，在 AM 1.5 的標準太陽光照射下，元件效率可達到 $\eta=0.047\%$ ， $J_{sc}=0.629\text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc}=0.30\text{ V}$ 、 $FF=0.25$ 。

Abstract

In this reaserch, we synthesized three compound of branched oligothiophene dendrons by Stille coupling reaction, and denominated 3T, 7T and 15T respectively. In the same way, we utilized dendrons to link with 4'-(5-Bromothiophene) -2,2',6',2''- terpyridine by Stille coupling reaction. We named G1, G2 and G3 respectively. Finally, we utilized Ru to make G1, G2 and G3 combine with ~5nm ZnO nanoparticle which modified with Terpy. Futhermore, the identification and amount of absorbent on ZnO nanoparticle as well as the investigation of photophysical properties were reaseached by ¹H-NMR, FT-IR, TGA, UV-vis, PL and TEM. This kinds of nanocomposites are very soluble in some general solvents, for instanc -e, THF... and exhibit photoinduced charge-transfer interactions between the two species. But the thin-film performance of these nanocomposites were not very good. It caused that the performances of the photovoltaics is not very well.

These three types of the nanocomposites were non-crystalline, so we investigated the potential use of the nanocomposites in bulk heterojunction solar cells by spin coating. Under the standard AM 1.5G, the power conversion efficiency has been up to $\eta = 0.047\%$ ($J_{sc} = 0.629 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.30 \text{ V}$, $FF = 0.25$.)

致謝

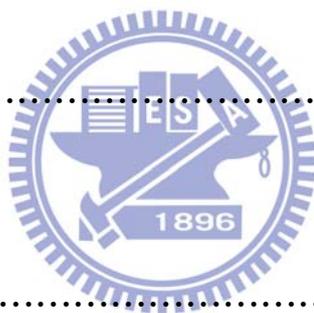
一眼瞬間，就是要與母校別離的時刻了，還記得初到交大有如大一新鮮人般的青澀模樣，往事的種種，至今仍歷歷在目！

在碩士班兩年的求學及研究期間，首先要感謝的是我的指導教授 林宏洲老師，很感謝老師引領我進入“有機合成及高分子”的領域，並在老師紮實的訓練下，對於有機太陽能電池有完全不同視野的認識，開拓了我在合成與應用學習上不間斷地追求更臻極致的領域；無論是有機合成實驗上或無機製程上都給予相當的支持與鼓勵，使我獲益良多，終能順利的完成學業及研究。此外，感謝交大材料系的 韋光華老師、林建村老師及 朱治偉老師能在百忙之中抽空審核我的論文，惠予敝人寶貴的意見，讓論文更趨完善，對於實驗的精準度給予莫大的指導。最後要感謝吳彥興學長，其對我的教導與許多夜晚的疑難解惑，讓我能夠順利進行實驗及量測。

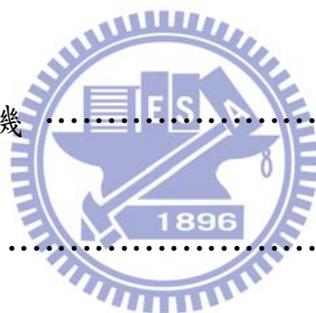
還有實驗室可愛的大家，博仁學長、之之學長、威宏學長、曉萍學姊、怡婷、阿沛妹、老魏、Sata 及學弟……因為有你們，實驗室裡的夥伴們就像大家庭一樣溫暖，讓我感覺隨時都能有朝氣與活力面對每一次的挑戰。還要感謝爸媽，他們用心栽培我，讓我衣食無缺的在新竹求學；最後希望我所認識的大家在未來都能夠平安順利的渡過每一天。

目錄

| | |
|--------------------------------------------|-----|
| 中文摘要 | I |
| 英文摘要 | II |
| 致謝..... | III |
| 目錄..... | IV |
| 圖目錄 | V |
| 表目錄..... | VI |
| 第一章 諸論..... | 1 |
| 1.1 前言..... | 2 |
| 1.2 太陽能電池..... | 4 |
| 1.2.1 簡介 | 4 |
| 1.2.2 受體-給體系統(Donor-Acceptor System) | 6 |
| 1.2.3 奈米氧化鋅之應用 | 7 |
| 1.3 太陽能電池種類..... | 8 |



| | |
|-----------------------------------|----|
| 1.3.1 單晶矽、多晶矽及非晶矽太陽能電池····· | 8 |
| 1. 單結晶矽太陽能電池····· | 9 |
| 2. 多結晶矽太陽能電池····· | 9 |
| 3. 非結晶矽太陽能電池····· | 9 |
| 1.3.2 薄膜太陽能電池····· | 10 |
| 1.3.3 有機太陽能電池····· | 11 |
| 1.4 太陽光譜介紹····· | 17 |
| 1.5 參數說明 ····· | 19 |
| 第二章 文獻回顧及研究動機 ····· | 22 |
| 2.1 有機太陽能電池的探討 ····· | 23 |
| 2.2 文獻回顧 ····· | 26 |
| 2.3 研究動機····· | 33 |
| 第三章 實驗部分 ····· | 35 |
| 3.1 實驗儀器 ····· | 36 |
| 3.2 實驗藥品及溶劑 ····· | 38 |
| 3.3 有機合成流程及 ZnO 奈米粒子製作與表面修飾 ····· | 40 |



| | |
|---------------------------------------------------------|--------|
| 3.3.1 4'-(5-Bromothiophene)-2,2',6',2''-terpyridine 的合成 | 40 |
| 3.3.2 3T,7T 及 15T 的合成 | 41 |
| 3.3.3 G1,G2 及 G3 的合成 | 46 |
| 3.3.4 ZnO 奈米粒子製作與表面的修飾 | 50 |
| 第四章 結果與討論 | 56 |
| 4.1 合成機制探討 | 57 |
| 4.2 光物理性質之探討 | 58 |
| 4.2.1 ¹ H-NMR 鑑定 | 58 |
| 4.2.2 FT-IR 之鑑定 | 59 |
| 4.2.3 TGA 熱重分析儀之鑑定 | 62 |
| 4.2.4 UV-vis 吸收光譜及 PL 放光光譜之探討 | 66 |
| 4.2.5 TEM 穿透式電子顯微鏡 | 74 |
| 4.3 電化學性質之探討 | 77 |
| 4.3.1(cyclic voltammetry, CV)循環伏安法 | 77 |
| 4.3.2 太陽能電池之性質 | 82 |
| 4.4 結論及未來展望 | 84 |
| 參考文獻 | 86 |
| 附圖 | 91 |

圖目錄

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1-1 光照強度圖 | 3 |
| 圖 1-2 太陽能電池構造 | 5 |
| 圖 1-3 施體(D)與受體(A)的分子軌域交互作用 | 7 |
| 圖 1-4 有機高分子光電轉換以及元件結構 | 14 |
| 圖 1-5 染料敏化型太陽能電池結構 | 15 |
| 圖 1-6 有機/無機奈米複合材料太陽能電池結構 | 16 |
| 圖 1-7 太陽能電池之種類分類及效率 | 17 |
| 圖 1-8 太陽光能量光譜圖 | 19 |
| 圖 1-9 太陽能電池於照光下的電流-電壓(I-V)特性曲線 | 21 |
| 圖 2-1 各式奈米粒子/高分子光伏電池性質列表 | 27 |
| 圖 2-2 奈米粒子與有機高分子電荷分離能階示意圖 | 27 |
| 圖 2-3 Conjugated Oligothiophene-Dendron-Capped CdSe Nanoparticle 示意圖 | 28 |
| 圖 2-4 All-in-one 分子電荷轉移示意圖 | 29 |
| 圖 2-5 All-in-one 分子結構圖 | 29 |
| 圖 2-6 有機染料批覆 ZnO 奈米粒子 | 30 |
| 圖 2-7 ZnO-CAMIZ 光激螢光、Life-Time 光譜圖 | 30 |
| 圖 2-8 CdSe-RB/P3HT 光伏裝置 | 31 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 2-9 I-V 曲線分布 (a) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(CdSe:RB)/Al, (b)ITO/ PEDOT:PSS /P3HT:CdSe/Al..... | 32 |
| 圖2-10 Z2907及元件內部能階圖 | 32 |
| 圖 2-11 分別結合有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物【G1、G2、G3】-Ru-Terpy-ZnO 奈米粒子 | 34 |
| 圖 4-1 Stille coupling 可能之反應機構 | 57 |
| 圖 4-2 (a)Terpy (b)Terpy-ZnO 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜鑑定..... | 58 |
| 圖 4-3 ZnO、ZnO-Terpy、ZnO-Terpy-RuCl ₃ 之 FT-IR 光譜圖..... | 59 |
| 圖 4-4 ZnO-Terpy-RuCl ₃ 、Terpy-G1、ZnO-Terpy-Ru-G1 之 FT-IR 光譜圖..... | 59 |
| 圖 4-5 ZnO-Terpy-RuCl ₃ 、Terpy-G2、ZnO-Terpy-Ru-G2 之 FT-IR 光譜圖..... | 60 |
| 圖 4-6 ZnO-Terpy-RuCl ₃ 、Terpy-G3、ZnO-Terpy-Ru-G3 之 FT-IR 光譜圖..... | 60 |
| 圖 4-7 (1)ZnO(2)ZnO-terpy(3) ZnO-terpy-RuCl ₃ 之熱重分析圖..... | 62 |
| 圖 4-8 (ZnO-terpy-Ru-G1(Cl ⁻)、ZnO-terpy- Ru-G2(Cl ⁻)、ZnO-terpy-Ru- G3(Cl ⁻)之熱重分析圖 | 63 |
| 圖 4-9 ZnO-terpy-Ru-G1(PF ₆ ⁻)、ZnO-terpy- Ru-G2(PF ₆ ⁻)、ZnO-terpy-Ru- G3(PF ₆ ⁻)之熱重分析圖 | 63 |
| 圖 4-10 ZnO、ZnO-Terpy、ZnO-Terpy-RuCl ₃ 在 THF 中(0.01wt%)的 UV-vis 吸收光譜圖 | 67 |
| 圖 4-11 G ₁ 、G ₂ 、G ₃ 在 THF 中(10 ⁻⁵ M)的(a) UV-vis 吸收光譜圖及(b)部分放 | |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 大圖 | 68 |
| 圖 4-12 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 在 THF 中(0.1wt%)的(a)UV-vis 吸收光譜圖及(b)部分放大圖 | 69 |
| 圖 4-13 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 薄膜狀態吸收光譜圖 | 71 |
| 圖 4-14 G ₁ -T、G ₂ -T、G ₃ -T 在 THF 中(10 ⁻⁵ M)的 PL 放光光譜圖 | 71 |
| 圖 4-15 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 在 THF 中(0.1wt%)的 PL 放光光譜圖 | 72 |
| 圖 4-16 ZnO-terpy-Ru-G2 及 ZnO-terpy-Ru 混合 G2 在 THF 中(0.1wt%)的(a)UV-vis 吸收光譜圖及(b)PL 放光光譜圖 | 74 |
| 圖 4-17 ZnO-terpy-RuCl ₃ 之穿透式電子顯微鏡圖(100nm) | 74 |
| 圖 4-18(a)ZnO、(b)ZnO-terpy、(c)ZnO-terpy-RuCl ₃ 、(d)ZnO-terpy-Ru-G1、(e) ZnO-terpy-Ru-G2、(f)ZnO-terpy-Ru-G3 之穿透式電子顯微鏡圖(20nm) | 75 |
| 圖 4-19 ZnO-terpy-RuCl ₃ /G2 之穿透式電子顯微鏡圖(100nm)。 | 75 |
| 圖 4-20 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 的 HOMO 和 LUMO 能階示意圖。 | 78 |
| 圖 4-21 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 在氧化電位下之循環伏安圖。 | 79 |

圖 4-22 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 在還原電位
下之循環伏安圖。80

圖 4-23 (a) ZnO (b)ZnO-terpy (c) ZnO-terpy-RuCl₃/G2 在氧化還原電位下之
循環伏安圖。81

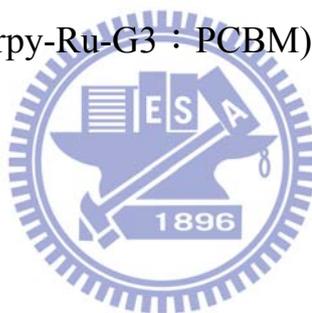
圖 4-24 太陽能電池元件結構圖82

圖 4-25 不同比混摻的 ZnO-terpy-Ru-G3:PCBM 之 J-V 曲線圖83



表目錄

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 表一 ZnO 與 ZnO-Terpy-RuCl ₃ 之熱重分析····· | 65 |
| 表二 ZnO-Terpy-Ru-G1(Cl ⁻) ₂ 、ZnO-Terpy-Ru-G2(Cl ⁻) ₂ 與 ZnO-Terpy-Ru-G3 (Cl ⁻) ₂ 之熱重分析 ····· | 66 |
| 表三 ZnO-Terpy-Ru-G1(PF ₆ ⁻) ₂ 、ZnO-Terpy-Ru-G2(PF ₆ ⁻) ₂ 與 ZnO-Terpy-Ru- G3(PF ₆ ⁻) ₂ 之熱重分析····· | 66 |
| 表四 ZnO、ZnO-terpy、ZnO-terpy-RuCl ₃ /G2、ZnO-terpy-Ru-G 之電化學性 質數據····· | 79 |
| 表五 不同混摻比例(ZnO-terpy-Ru-G3：PCBM)後之元件量測數據····· | 83 |





1.1 前言

隨著科技迅速的發展，相對的能源也不斷的大量消耗，就像是石油、天然氣、煤礦，約佔地球百分之八十五的天然能源迅速消耗；不僅如此，在燃燒這些石化能源之後，產生的二氧化碳及一些廢棄物，進而引發的空氣及環境的污染，漸漸的對我們的大自然產生嚴重的破壞，相對著「全球暖化」、「能源危機」及「生物絕種」...等問題浮上檯面，因此根據經濟部能源委員會九十一年五月「台灣能源統計年報(九十年)」資料顯示，以目前的損耗速度估計，目前地球石油蘊藏量保守估計只能維持四十年，天然氣可開採六十二年，煤炭可開採兩百二十七年。使的人類開始重視「綠色環保」、「節能省碳」及「替代能源」的問題，並在各國環保意識的抬頭下，都如火如荼地倡導、制訂規範及開發新能源。面對著即將在二十一世紀就枯竭的石油及天然氣，對於替代能源的開發，也需加快腳步，像是利用太陽能、生質能、地熱能、海洋能及風力...等。其中太陽能是一種非常純淨的能源，不會污染環境及引起全球的溫室效應，更重要的是太陽能是我們週遭”取之不盡、用之不竭”的能源。

太陽能來自太陽內部不斷的核融合反應所產生的能量⁽¹⁾。太陽能傳送到地球大氣層以後，其中部分被大氣層吸收，部分反射回太空

中，部分穿透至地表並被吸收，其照射能量為平均每平方公尺地面可達約 180 瓦特⁽²⁾。以 2005 年為例，全球人類所需的電力為 45.2TWh，而被地球吸收的太陽能(入射的總太陽能扣掉被大氣層反射的部分)高達 751296000 TWh(參見圖 1-1 光照強度圖)。由此很明確顯示，由太陽所游離出來的能量相當巨大，如果能轉換其中部分能量，或許就足夠人類的使用，因此如何將太陽能有效的轉換，將是各國所有研究人員努力的目標，此外對其使用的廣泛性、製造成本及使用年限...等各種因素，都需做最嚴謹的評估。

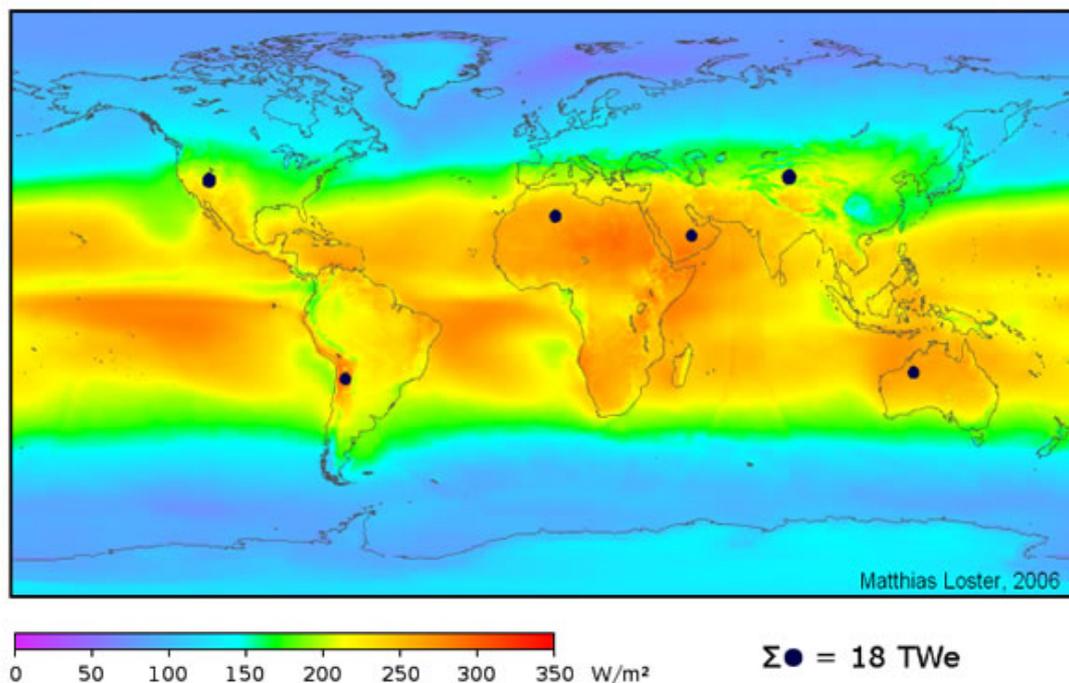


圖 1-1 光照強度圖

1.2 太陽能電池

1.2.1 簡介

為了因應能源的匱乏，太陽能電池已經吸引世界各地的研究單位注意，自 1839 年 Becquerel 首次報導在電解質中發現光生伏打效應以後，隨著科技的發展及人類的需求，目前已經進入量產的階段，太陽能電池(solar cell)是一種將光能轉換成電能的元件(結構見圖 1-2 太陽能電池構造)，其工作原理是運用光伏效應(photovoltaic effect)⁽³⁾，光伏效應(photovoltaic effect)為在 p-n 接面附近，因電子及電洞的結合形成的一個載子空乏區(depletion area)，而 P 型及 N 型半導體分別帶有正電及負電荷，因此形成一個內建電場。而太陽能電池發電原理是經由太陽光照射元件，使內部的半導體活化層(active layer)，瞬間將光能轉化成電能，使 N 型半導體的電子由價帶提升至傳導帶，並再與 P 型半導體接觸時，受到內建電場的影響，湧入 P 型半導體的電洞，相對著電洞湧入 N 型半導體的方向，造成電子及電洞的分離，並由電極形成一個迴路，產生電流及電壓，不過此種簡單接合的電池結構，由於 p-n 接面的面積不大，效率通常不高。

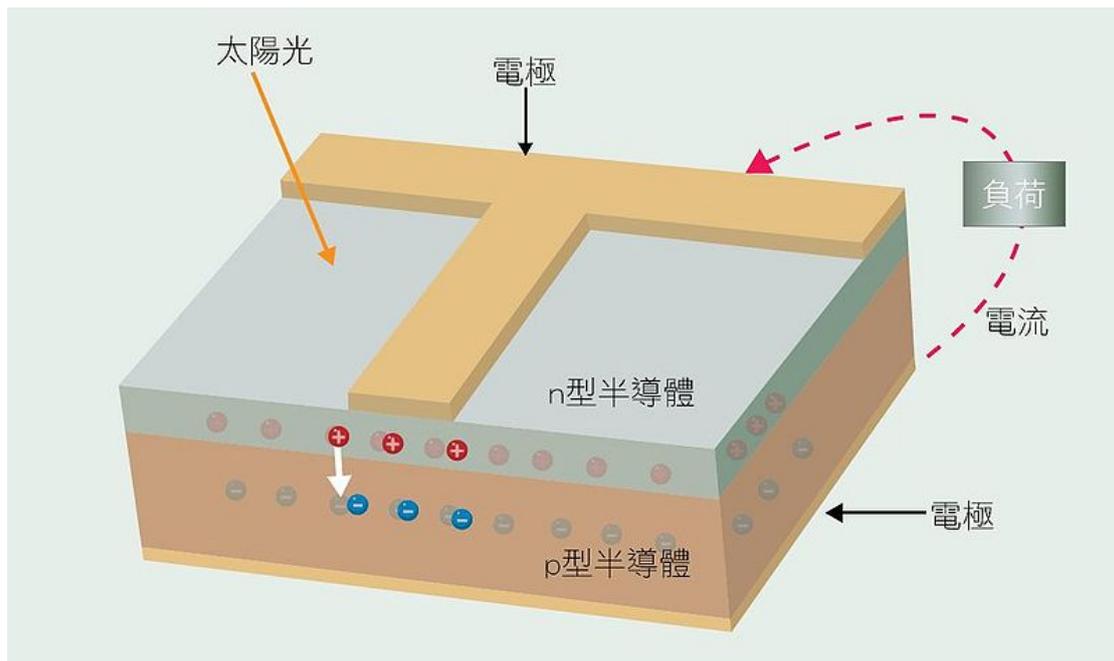


圖 1-2 太陽能電池構造

因此，光能轉化成電能的過程，主要可以分為三個步驟：(1)光生載流子 (2)光生載流子被半導體中的靜電場分離 (3)光生載流子被電池兩極收集，產生電流；或是在有機/高分子太陽能電池中：(1)exciton generation，(2)charge separation，(3)carrier transport。因此若想提升光電轉換的效率，就可以從改善成有利於這三個步驟的環境或材料著手。近來本體異質接合 (bulk heterojunction, BHJ) 之電池結構研究引起相當廣泛的注意，此型電池大大提高了主動層中 pn 接合介面的面積^(4a)。

1.2.2 受體-給體系統(Donor-Acceptor System)

能隙(band gap energy : E_g)是一種介於最高填滿的分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO)和最低未填滿的分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO)之間的能量間隔，其決定共軛分子的導電性。若降低分子的能隙將會增進傳導帶的熱量總數(Thermal Population)並且增加本質的載子數目，形成真正的"有機型金屬"(Organic metals)。另一方面，窄能隙有較低的氧化電位時，將會導致參雜狀態穩定，因此藉由化學修飾高分子來控制 HOMO-LUMO 之間的間隙，對於太陽能電池來說是極其重要的。

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，作為傳導帶。在吸收光譜裡若要得到共軛高分子的 E_g ，則是將吸收峰進行外插法而得，因此要得到窄能隙的共軛高分子，其吸收邊緣(Absorption edge)應在近紅外光區(Near infrared region)，也就是吸收長波長。

近年來的分子軌域計算呈現 Donor 和 Acceptor 之間的能階經過混成後，形成的系統具有較低的 HOMO 和 LUMO 間隔。如果 Donor

的 HOMO 和 Acceptor 部分的 LUMO 靠的很近的話，就會使的電子易被激發至 LUMO。(如圖 1-3)

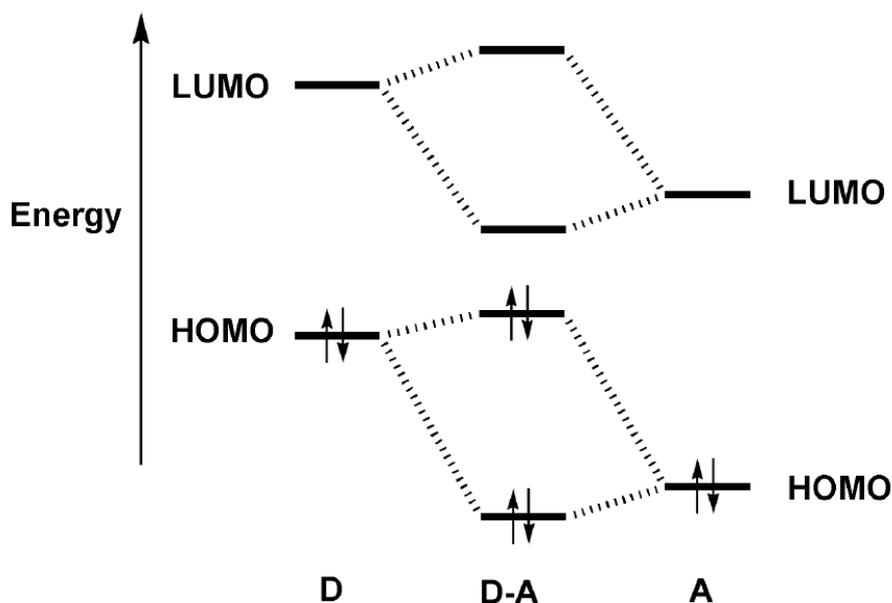


圖 1-3 施體(D)與受體(A)的分子軌域交互作用

1.2.3 奈米氧化鋅之應用性

奈米氧化鋅高激子結合能之特性使氧化鋅於室溫具有高激子放射效率，因此目前氧化鋅被認為是非常具潛力的紫外-藍光光電材料。另外，氧化鋅可吸收較本身能隙波長短之紫外線，若在氧化鋅中摻入鋁或鎵等 IIIA 族元素，可降低電阻率以利製作透明導電膜，用作透明電極的應用，另可用在場發射 (field-emission) 顯示器上。氧化鋅通電後電壓與電流間有相當高的非線性關係，可用來製作可變電阻。於工業上可作為橡膠加速劑、顏料及陶瓷添加劑，其他還有化妝品、紫外線吸收劑、奈米光觸媒、鋰電池、太陽能電池、和氣體感

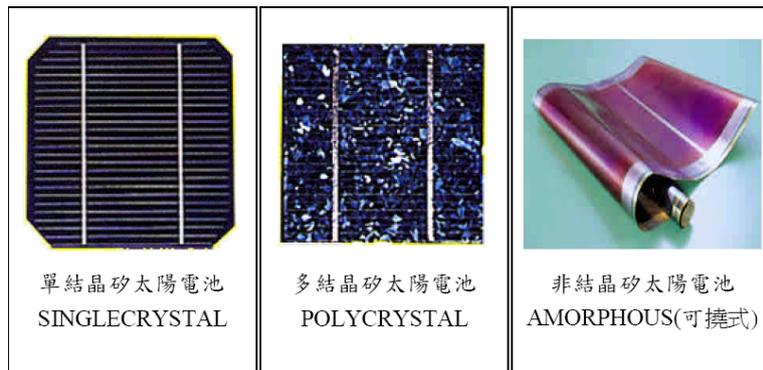
測器等光電之運用等多方面用途。奈米氧化鋅具有半導體催化劑的電子結構，在光照射下，當具有一定能量的光子或者具有超過這個能隙的光子射入半導體時，一個電子從價帶（valence band）激發到傳導帶（conduction band），而留下了一個空穴。激發態的傳導帶電子和價帶空穴能夠重新結合消除輸入的能量和熱，電子在材料的表面態被捕捉，價態電子躍遷到傳導帶，價帶的孔穴把周圍環境中的羥基電子搶奪過來使羥基變成自由基，作為強氧化劑而完全對有機物（或含氯）的降解，殺死病菌和病毒。2006年 B. Q. Sun 在薄膜電晶體（thin film transistor, TFT）上，利用氧化鋅奈米棒可製作出高 ON/OFF ratio、高移動率（mobility）、低臨界電壓（threshold voltage）之高效率薄膜電晶體元件^(4b)。在有機太陽能電池（organic solar cell）方面，氧化鋅可用於取代 C₆₁-butyric acid methyl ester（PCBM）做為電子受體物質（electron accepting material），具有非毒性、價格較低廉等好處⁽²⁵⁾。

1.3 太陽能電池種類

1.3.1 單晶矽、多晶矽及非晶矽太陽能電池

目前市場應用上大多為單結晶矽及非結晶矽，較多且廣泛，其原因有：1.單結晶矽效率最高；2.非結晶矽價格最便宜，且無需封裝，生產也最快；3.多結晶矽的切割及下游再加工較不易，而前述兩種都

較易於再切割及加工。



1.單結晶矽太陽能電池⁽⁵⁾

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%，當然效率愈高其價格也就愈貴。

2.多結晶矽太陽能電池

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.非結晶矽太陽能電池⁽⁶⁾

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%，到 1980 年已經有商品問世，而我們現今使用的太陽能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。



1.3.2 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⁽⁷⁾

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。

1.3.3 有機太陽能電池

有機太陽能電池因其具有成本低廉、製成簡易、易於大面積化及具有可繞曲性，因此吸引許多研究員投入，尤其具有可繞曲性的特點，在未來可將此有機太陽能電池材料以直接塗抹的方式，塗佈於可繞式

基板表面，因此大大減低其成本及製程，然而有機太陽能電池至今尚未取代一般半導體材料的太陽能電池，主要因為其轉換效率太低及熱穩定性的問題仍需克服。因此提高轉換效率及熱穩定性，並開發新型的太陽能電池，能是目前研究的目標。

有機太陽能電池大致上可分為三大類：

(1)有機高分子太陽能電池、(2)染料敏化型太陽能電池、(3)有機/無機奈米複合材料。

(1)有機高分子太陽能電池⁽⁵⁾

University of California, Santa Barbara Alan Heeger 研究團隊所發表第一個具備較高效率的高分子有機太陽能電池，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 100 nm (Polycrystalline CuInSe, CdTe: 1 μ m、Crystalline Silicon:100 μ m)，為最輕薄的太陽能電池，光電轉換詳細作用機制已經在 1.2 敘述，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 0.2~1.0 eV) 與無機材料 (矽的 Binding Energy；約 0.015 eV) 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 1-2 有機高分子光電轉換以及元件結構所示。

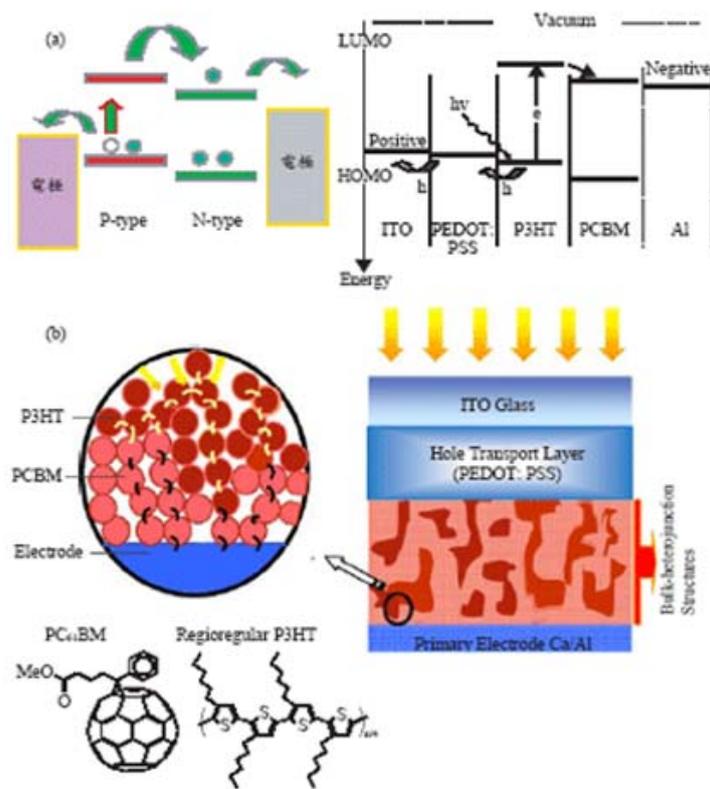


圖 1-4 有機高分子光電轉換以及元件結構⁽⁸⁾

以高分子/碳材混摻系統(Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)為 N-type 而[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)為 P-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。

(2) 染料敏化型太陽能電池⁽⁹⁾

染料敏化太陽能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能電池的 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。電池結構如圖 1-5

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_2 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-還原電位，發展出一種新型的太陽能電池，稱之染料敏化太陽能電池(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。

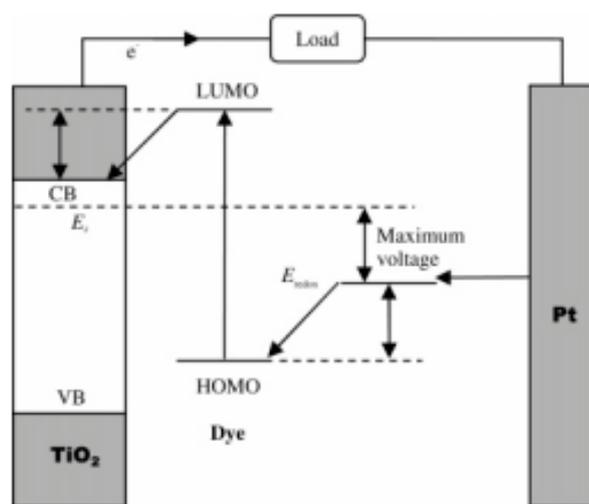


圖 1-5 染料敏化型太陽能電池結構⁽¹⁰⁾

(3) 有機/無機奈米複合材料太陽能電池

目前有機/無機奈米複合材料太陽能電池的研究，幾乎都是合成有機高分子，如 P3HT、MEH-PPV、MDMO-PPV...等，並將有機高分子充當 Donor 混合金屬奈米粒子，或是塗抹、填充於金屬奈米棒上，其選擇的金屬如 ZnO⁽¹¹⁾、CdSe⁽¹²⁾、PbS⁽¹³⁾、PbSe⁽¹⁴⁾、TiO₂⁽¹⁵⁾...等金屬則作為 Acceptor，且探討其物理性質、電化學性質及元件性質。其有機/無機奈米複合材料太陽能電池結構(如圖 1-6)。

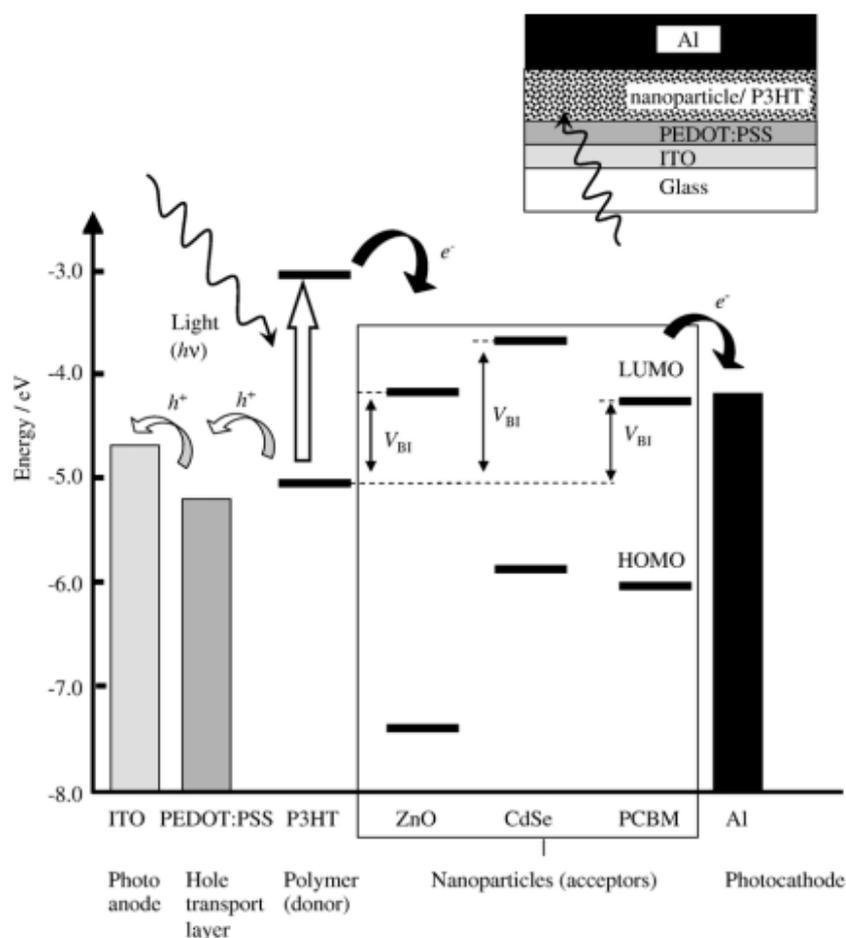


圖 1-6 有機/無機奈米複合材料太陽能電池結構⁽¹⁶⁾

然而有機混和奈米金屬的複合材料，其表面相分離(phase separation)

及型態(morphology)的程度並不佳，易造成電子及電洞再結合(recombination)。因此，有機/無機奈米複合材料太陽能電池，其轉換效率僅有大約 2%。有鑑於有機/無機奈米複合材料太陽能電池的效率或許仍然有發展的空間，因此如何提高有機/無機奈米複合材料太陽能電池的轉換效率及開發新型的太陽能電池已成一個課題。

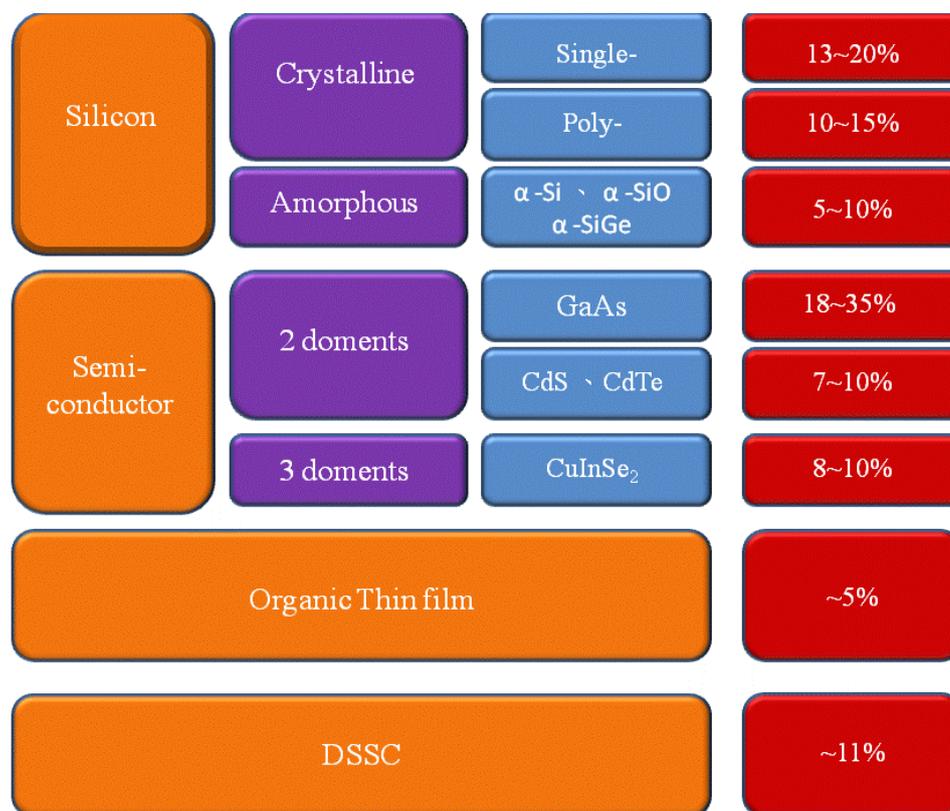


圖 1-7 太陽能電池之種類分類及效率⁽¹⁷⁾

1.4 太陽光譜介紹

太陽光譜能讓我們了解如何有效的捕捉到光子，並且對太陽能電池的效率有相當大的影響。太陽表面溫度接近6000 K，因此其放射光

譜幾乎等同於該溫度下的黑體輻射，並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，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 kW/m^2 ，因此大氣圈外的太陽光譜定義為AM 0，其中大氣質量(air mass, AM)用來估量因為大氣層吸收後，所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，而大氣質量的計算方法是使用 $\text{air mass} = 1/\cos\theta$ 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，而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，目前被慣以使用的太陽光譜AM 1.5，即是太陽光入射角偏離頭頂46.8度，當太陽光照射到地球表面時，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AM 1.5G (Global)與AM 1.5D (Direct)之分，其中AM 1.5G 即是有包含擴散部分的太陽光能量，而AM 1.5D則沒有。圖1-7表示的即是大氣圈外(AM 0)與地表上(AM 1.5)太陽光能量光譜。太空用的太陽電池元件電性量測所使用的標準光譜是採AM 0，而地面上應用的太陽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

AM 1.5G 或是AM 1.5D，其中AM 1.5G光譜的總照度為 963.75W/m^2 ，而AM 1.5D光譜的總照度為 768.31W/m^2 ，在量測計算應用上方便，常會將此二值做normalize至 1000W/m^2 (18)。

太陽輻射的光譜主要是以可見光為中心，波長從 $0.3\ \mu\text{m}$ 的紫外光到數微米的紅外光是主要的分布範圍。對於太陽光的模擬，本研究採用汞燈 (Hg lamp) 做為光源作為模擬太陽光之光源。

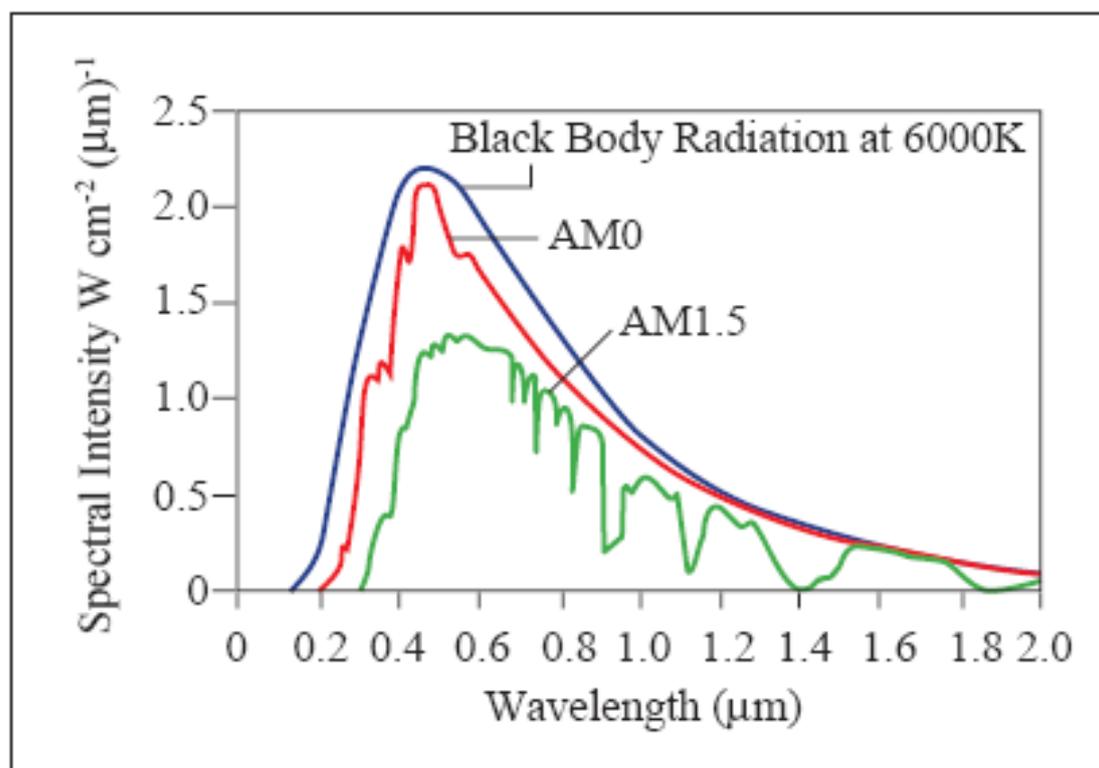


圖 1-8 太陽光能量光譜圖

1.5 參數說明

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能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⁽¹⁹⁾：

1.開路電壓(Voc)：當太陽能電池元件電流等於零時，所得之電壓值。

2.短路電流(Jsc)：當太陽能電池元件電壓等於零時，所得之電流值。

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

$$\text{Efficiency } \eta = V_{OC} * I_{SC} * FF / P_{input}$$

其中 P_{input} 為入射光強度。

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


$$FF = (I * V)_{max} / (J_{sc} * V_{oc})$$

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：

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

式中 λ 為單色光的激發波長， I 為入射光子通量。

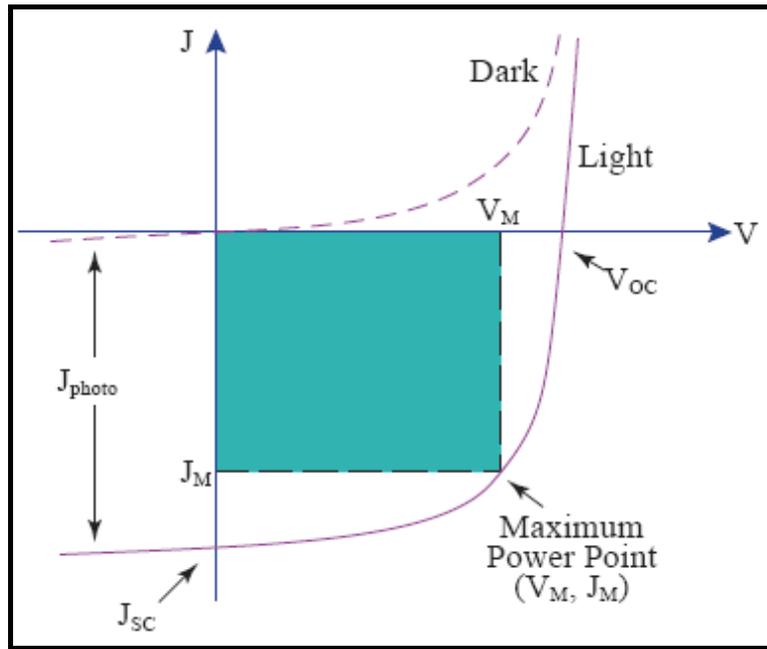


圖 1-9 太陽能電池於照光下的電流-電壓(I-V)特性曲線



第二章 文獻回顧及研究動機



2.1 有機太陽能電池的探討

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%⁽¹⁹⁾，而純有機染料(Metal-free)其最高光電轉換效率可達 9%⁽²⁰⁾。此外，典型有機高分子太陽能電池(Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 為 N-type 混合 [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) 為 P-type 材料) 所組成的主動層材料，其光電轉換效率可達約 5%⁽²¹⁾。然而有機/無機奈米複合材料太陽能電池，其轉換效率僅有大約 2%⁽²²⁾。有鑑於有機/無機奈米複合材料太陽能電池的效率或許仍然有發展的空間，因此如何提高有機/無機奈米複合材料太陽能電池的轉換效率及開發新型的太陽能電池為主要實驗目標。

以高分子太陽能電池而言，主要是利用高分子主鏈中單雙鍵組成的重複單元， π 或 π^* 鍵通過形成電荷遷移，因而具有導電性。為了提高導電性，除了分子設計使分子軌道能強烈離域和相互重疊，最好的方法就是使材料具有電子給體(donor)和受體(accepter)的系統。一個給體材料可以充當另一個給體性更強的材料的受體，因此可以在高分子主鏈或側鏈上設計具有受體性質的官能基團，可以產生推拉電子的作用，若是延長了高分子的共軛體系，也可以降低高分子的能隙 (bandgap)，增加可見光吸收的範圍。除此之外，就是將共軛高分子作為電子給體，有機小分子或無機半導體作為電子受體，形成的複合材

料，給體與受體間的界面面積大，接觸處形成異質結，整體可視為一個大異質結，這種類型的太陽能電池，被稱為本體異質結太陽能電池 (bulk heterojunction solar cell)(BHJSC)。⁽²³⁾

BHJSC，近來最多的研究當然就是添加 C_{60} 或 C_{70} 的衍生物 PCBM 作為電子受體材料⁽²⁴⁾，這種添加半導體奈米粒子的型式，也已屬於奈米粒子/高分子光伏電池(nanoparticle/polymer photovoltaic cell)的範疇，但因為 PCBM 價格昂貴，以其他半導體奈米粒子取而代之的類似研究，也逐漸受到重視。⁽²⁵⁾ 這種有機/無機奈米複合材料，除了承繼了高分子材料原本的柔韌性、溶解度及成膜性，基本的機械性質和熱性質由於奈米粒子與高分子間的界面作用力也將有效提昇⁽²⁶⁾；在光伏裝置方面，無機奈米粒子能增加可見光區的吸收，並由於無機奈米粒子本身擁有的高載流子遷移效率，其對電子的吸引力會大於有機的共軛高分子，再加上共軛高分子傳導電洞的能力極高於傳導電子的能力，因此在有機高分子與無機奈米粒子的界面，容易發生電荷的轉移，進而提升整體材料的載流子遷移率及光電轉化效率。

理論上無機半導體奈米粒子的添加的確是能提昇光電轉化效率，條件是增加給體與受體的接觸界面面積，使電荷轉移確實發生。其方法可以是改質奈米粒子的表面，使具備有機的官能基 (surfactant)，增加奈米粒子與有機共軛高分子的相容性，但這些表面

官能基通常為絕緣，為了減少這些絕緣 ligand 的影響，儘可能控制 ligand 分子鏈的長度，並想辦法增加奈米粒子與共軛高分子間的作用力，是主要研究的課題。同時並有研究指出，微相分離的複合材料通常具有較好的光電轉化效率，原因是奈米粒子之間聚集形成連續通道，比較於奈米粒子能夠在聚合物中達到均勻分散，增加給體與受體的接觸界面的原理互相矛盾，在兩者優缺點相互競爭下，通常必須嘗試有機 ligand 的種類及濃度，或是控制奈米粒子與共軛高分子摻混的比例，才能得到適合材料本身理想的條件。⁽²⁷⁾

此外當無機半導體奈米粒子的粒徑大小，小於內部電子的費米波長(Fermi wavelength)時，即可稱作量子點(Quantum dot)，量子點奈米顆粒會表現出新的光、電、聲、磁等體積效應，隨著粒徑減小，比表面積變大、能隙變寬、能帶彎曲減小、光譜藍位移，以及光生載流子從體內擴散到表面所需的時間縮短，光生電荷分離的效果就越高，電子電洞的復合率(Recombinations)越小。這些效應對太陽能電池的影響其實有好有壞，所以在奈米粒子/高分子光伏電池的研究中，量子尺寸效應也是必須考量的要素。⁽²⁸⁾

2.2 文獻回顧

2008 年，Saunders 等學者在所發表的文獻回顧 "Nanoparticle-polymer photovoltaic cell" 中⁽²⁵⁾，將以往各式無機奈米粒子與各式有機共軛高分子摻混的太陽能電池效果列表比較，(如圖 2-1)，並對奈米粒子/高分子光伏電池大致整理出一些有效的規則，如下：

- I. The nanoparticles and polymers should have high electron and hole mobilities, respectively. The interfacial area of the bulk heterojunction should be high.
- II. The polymer and nanoparticles should have high extinction coefficients and absorb light from as much of the solar spectrum as possible in a complementary manner.
- III. The energy levels for the nanoparticles and polymer should be chosen so that they promote charge separation and transfer (圖 2-2). Optimum values could be determined using the work of Scharber et al. in the case of PCBM nanoparticles.
- IV. The nanoparticles should be ligand-free (naked) within the photoactive layer and form interconnected bicontinuous solid dispersions or a vertically aligned structure.

Table 5
Materials and performance parameters for a range of selected inorganic nanoparticle-polymer cells

| Polymer ^a | NP ^b | f_{np} ^c | r_{np}/nm ^d | A_R | $A_{22}/10^{-20} J^e$ | Solvent | A_{eff}/kT^f | Thick/nm | EQE | $P/mW/cm^2$ | $I_{sc}/mA/cm^2$ | V_{oc}/V | PCE/% | Ref | |
|----------------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------------|-------|-----------------------|---------|------------------------|----------|------|-------------|------------------|------------|-------|-------|-------|
| 1 | OC ₁ C ₁₀ -PPV | CdSe tetpd | 0.51 | 2.5 | 10 | 11.0 | TCB | 2.01 | 150 | 0.52 | 89 | 9.1 | 0.76 | 2.8 | [51] |
| 2 | P3HT | CdSe nrods | 0.65 | 2.5 | 13 | 11.0 | TCB | 2.01 | 0.70 | 92 | 8.79 | 0.62 | 2.6 | [80] | |
| 3 | APFO-3 | CdSe nrods | 0.51 | 2.5 | 10 | 11.0 | Xylene | 3.5 | 0.44 | 100 | 7.23 | 0.95 | 2.4 | [109] | |
| 4 | P3HT | CdSe hbrch | | 5.0 | High | 11.0 | | | 100 | | 7.10 | 0.60 | 2.2 | [52] | |
| 5 | OC ₁ C ₁₀ -PPV | CdSe tetpd | 0.51 | 2.5 | 10 | 11.0 | CHCl ₃ /pyr | 2.01 | 0.45 | 93 | 7.30 | 0.65 | 1.8 | [40] | |
| 6 | P3HT | CdSe nrods | 0.65 | 3.5 | 8.6 | 11.0 | CHCl ₃ /pyr | 2.01 | 0.56 | 100 | 6.07 | 0.70 | 1.7 | [39] | |
| 7 | MDMO-PPV | ZnO | 0.27 | 2.5 | 1 | 9.0 | CBZ/MeOH | 0.07 | 0.39 | 100 | 2.40 | 0.81 | 1.6 | [110] | |
| 8 | P3HT | CdSe nrods | 0.43 | 3.5 | 4.3 | 11.0 | CHCl ₃ /pyr | 2.01 | 100 | | 5.80 | 0.57 | 1.4 | [61] | |
| 9 | P3HT | CdSe hbrch | 0.78 | 5.0 | High | 11.0 | CHCl ₃ /pyr | 2.01 | 100 | | 3.35 | 0.62 | 1.15 | [52] | |
| 10 | MEH-PPV | CdSe tetpd | 0.60 | 1.0 | 7 | 11.0 | CHCl ₃ /pyr | 2.01 | 0.46 | 80 | 2.86 | 0.69 | 1.13 | [81] | |
| 11 | MDMO-PPV | ZnO | 0.15 | 3.0 | 1 | 9.0 | CBZ/THF | 0.07 | 0.26 | 90 | 2.30 | 1.14 | 1.1 | [111] | |
| 12 | P3HT | CdSe | 0.62 | 2.5 | 1 | 11.0 | CBZ/other | 0.58 | 100 | | 2.03 | 0.90 | 0.85 | [82] | |
| 13 | MEH-PPV | PbS | | 2.0 | 1 | 7.8 | CBZ | 0.003 | 0.21 | 5 | 0.13 | 1.00 | 0.70 | [112] | |
| 14 | APFO-3 | ZnO | 0.27 | 2.5 | 1 | 9.0 | CBZ/CHCl ₃ | 0.07 | 0.24 | 100 | 3.10 | 0.51 | 0.45 | [113] | |
| 15 | P3HT | TiO ₂ | 0.30 | 15 | 1 | 14.3 | Xylene | 6.7 | 100 | 0.15 | 100 | 2.76 | 0.44 | 0.42 | [114] |
| 16 | P3HT | TiO ₂ -HgTe | 0.25 | 2.3 | 1 | | CBZ | | 300 | 0.09 | 100 | 2.00 | 0.40 | 0.40 | [58] |
| 17 | P3HT | ZnO-dye | | 40 | 9.4 | 9.0 | CBZ | 0.07 | 0.14 | 100 | 2.00 | 0.28 | 0.20 | [67] | |
| 18 | P3HT | CuInSe ₂ | 0.59 | 7.5 | 1.3 | | Toluene | | 200 | | 80 | 0.30 | 1.00 | 0.15 | [115] |
| 19 | P3HT | PbSe | 0.37 | 3.0 | 1 | | | | 60 | | 100 | 1.08 | 0.35 | 0.14 | [96] |
| 20 | MEH-PPV | CdSe tetpd | | 2.0 | 5 | 11.0 | CHCl ₃ /pyr | 2.01 | 100 | | 80 | 0.02 | 0.33 | 0.003 | [81] |
| 21 | MEH-PPV | PbS | | 0.34 | 1 | 7.8 | CHCl ₃ | 0.36 | | | | 0.33 | 0.001 | [103] | |

The values shown are averages if a range was given in the original article.

^a The density of P3HT was taken as 1.2 g cm^{-3} . The density of all other polymers was assumed to be 1.0 g cm^{-3} .

^b hbrch, tetpd and nrods represent hyperbranched, tetrapods, and nanorods, respectively. Nanocrystals were present when $A_R=1.0$. In the case of the PV cell data some of the parameters were calculated from the others in the original publication if that was possible. The EQE values are those values at maximum wavelength.

^c The volume fraction of polymer can be calculated from these values using $\phi_{np} + \phi_{pol} = 1.0$.

^d Particle radius and aspect ratio estimated from published electron micrographs or from reported values (if available).

^e These values were obtained from references [70] for CdSe and [116] for the other nanoparticles.

^f The A_{11} and δ_{solv} values for these solvents are shown in Table 4.

圖 2-1 各式奈米粒子/高分子光伏電池性質列表。(25)

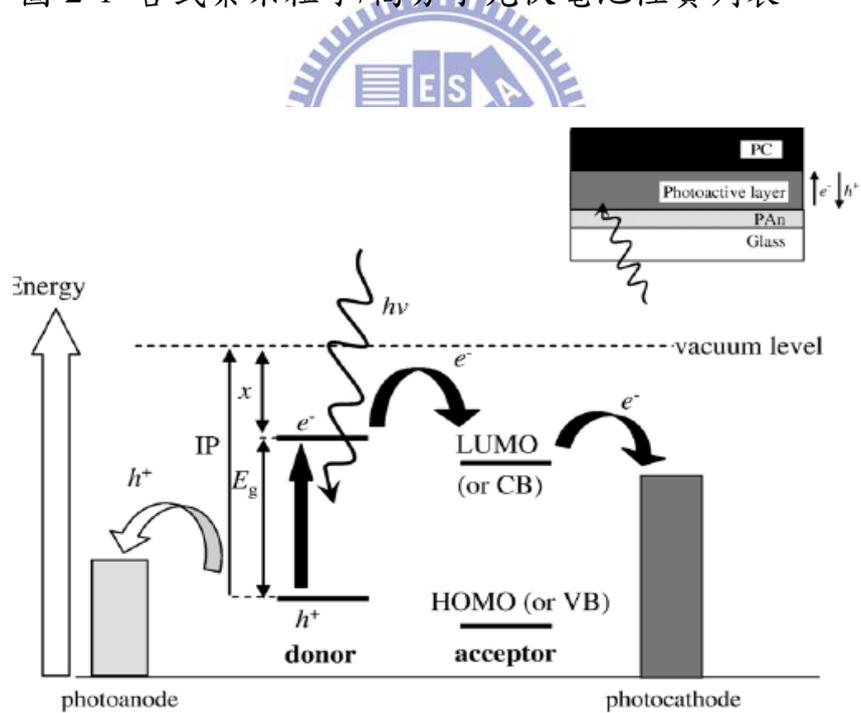


圖 2-2 奈米粒子與有機高分子電荷分離能階示意圖。(25)

2004 年，Locklin 等學者成功利用 ligand exchange 的方法將 oligothiophene 的 dendrimer 披覆在 CdSe 奈米粒子表面上(如圖 2-3)。

此 light-harvesting dendrimer 可以增加可見光區的吸收，並使披覆的奈米粒子擁有的良好的溶解度，良好的光生電荷分離效果，被應用在 BHJ 太陽能電池中，得到 0.29% 的光電轉化效率，並預期能夠藉由增加 dendrimer 的代數或與 polythiophene 結合，能夠得到更好的光電轉化效率。(29a)

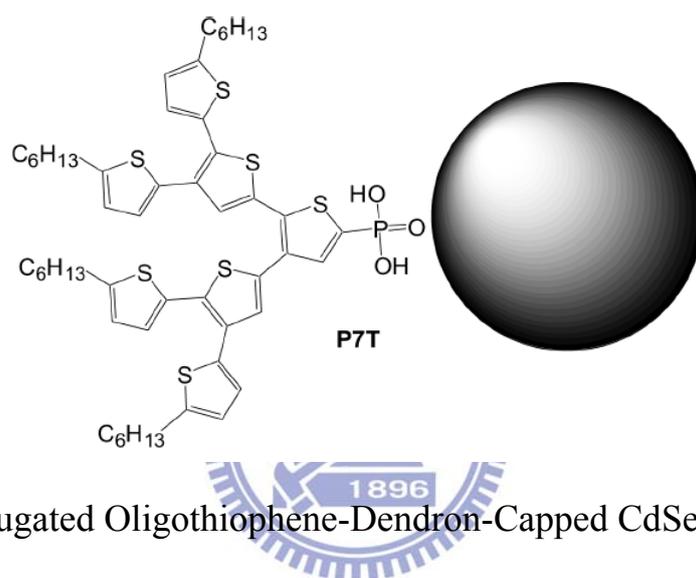


圖 2-3 Conjugated Oligothiophene-Dendron-Capped CdSe Nanoparticle

示意圖。(29a)

2007年，Zhiqun Lin 等學者利用 Vinyl-Terminated P3HT 修飾在 [(4-bromophenyl)methyl] dioctylphosphine Oxide(DOPO-Br)-Functiona-lized CdSe QD，設計理念囊括了增加吸收光範圍及良好的分子間電荷傳輸。由圖2-5可知，直接鍵結半導體粒子的發光幾乎完全被抑制(Quench)，並且螢光的 life-time 明顯下降，證明了直接鍵結半導體粒子作電子受體，能有良好的電荷轉移效果。(30)

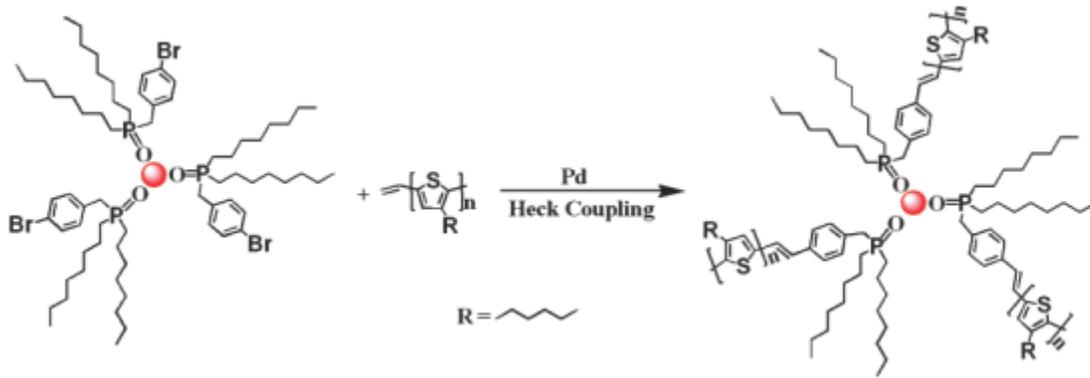


圖2-4 利用Vinyl-Terminated P3HT修飾在[(4-Bromophenyl)methyl] diethylphosphine Oxide (DOPO-Br)-Functionalized CdSe QD之合成。⁽³⁰⁾

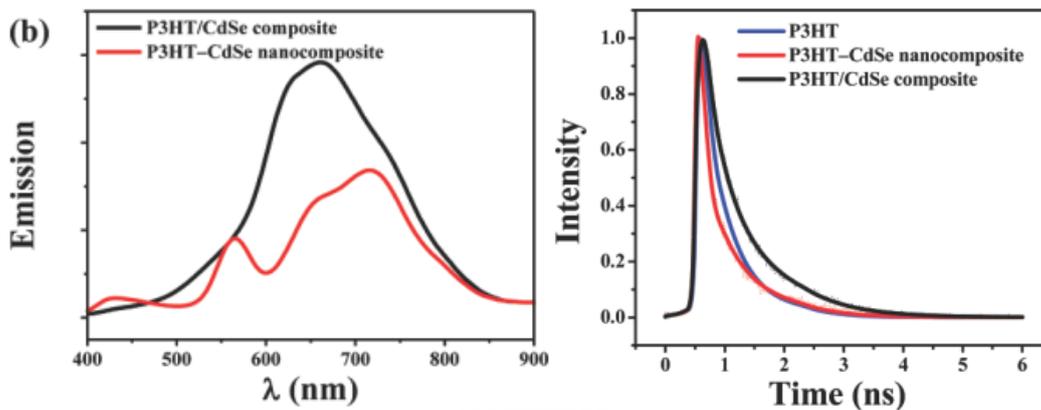


圖2-5 P3HT/CdSe composite與P3HT-CdSe nanocomposite之PL放光光譜及Life-Time光譜圖。⁽³⁰⁾

2009年，Marczak等學者，以sol-gel的方法製備約5 nm大小的ZnO奈米粒子，並利用catechol官能基對金屬氧化物的吸附能力，將有機染料porphyrinatozinc接枝到ZnO奈米粒子的表面(如圖2-6)。離心分離相分離的奈米粒子後，發現有機染料可大幅提升ZnO可見光區的吸收，且若是增加有機染料的濃度，可以使ZnO的發光幾乎完全被抑制

(Quench)，且螢光的 life-time 明顯下降(如圖2-7)，顯示電子有效轉移，證明有機染料的披覆，不僅可增加奈米粒子在有機相的相容性、提升可見光區吸收，也使電子能有效轉移。⁽³¹⁾

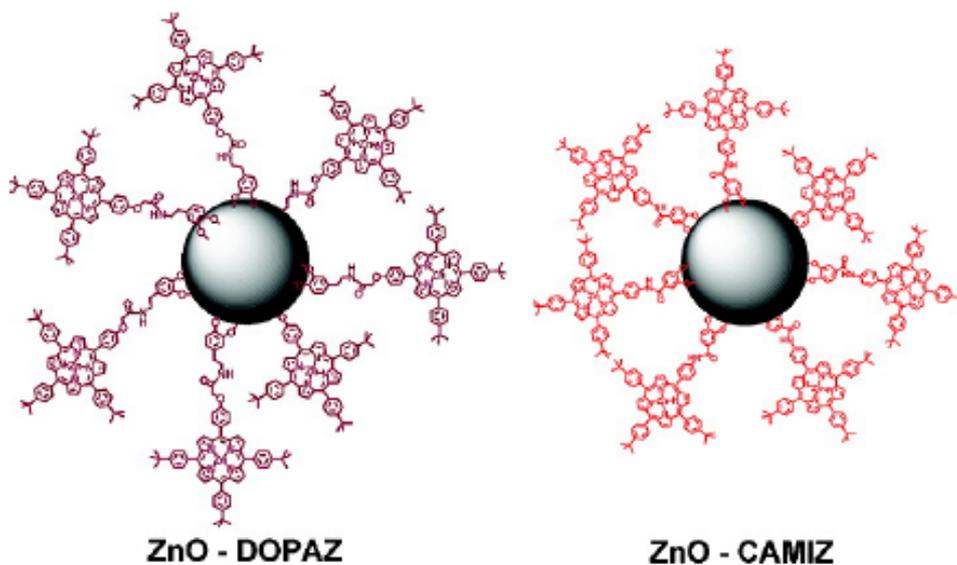


圖2-6 有機染料批覆ZnO奈米粒子。⁽³¹⁾

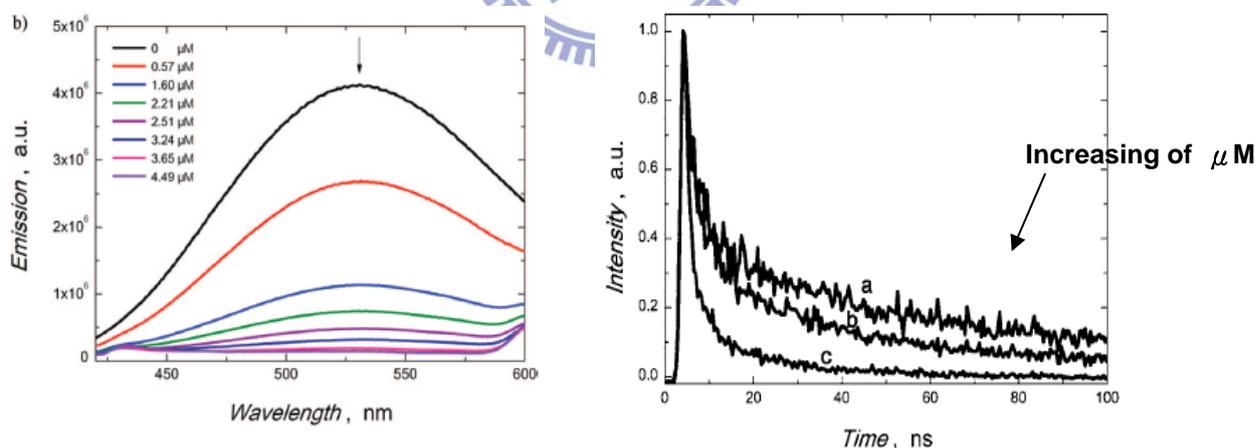


圖2-7 ZnO-CAMIZ光激螢光、Life-Time光譜圖。⁽³¹⁾

2009年，Guchhait等學者合成表面具有amine官能基的 CdSe奈米粒子，大小約為2.5 nm，使與有機染料Rose Bengal (RB)之間形成化學鍵結，形成無機Core/有機Shell的CdSe-RB奈米複合粒子(如圖2-8)。有

機染料的披覆，再一次證明可以增加奈米粒子在有機相的相容性、提升可見光區吸收，也使電子能有效轉移；此外，進一步以CdSe-RB奈米複合粒子做為電子受體，P3HT為電洞傳輸層，進行光伏裝置的應用。在最佳摻混條件下，有機染料披覆的CdSe，相對於未披覆的CdSe，皆大幅提升了光伏裝置的短路電流、光電轉化效率和external quantum efficiency(如圖2-9)，證明有機染料披覆造成光生電荷轉移的效率的提升，對光伏裝置有正面的影響。⁽³²⁾

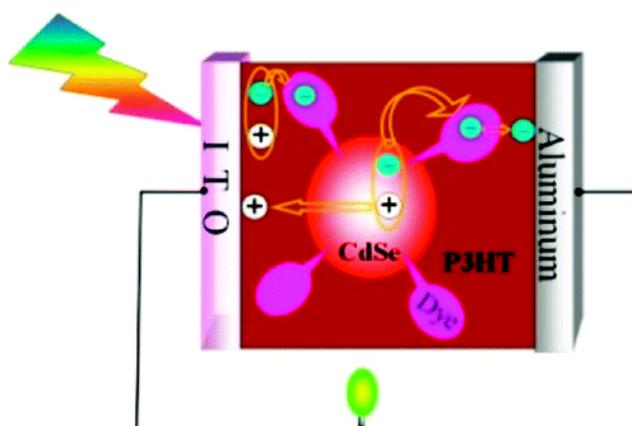


圖2-8 CdSe-RB/P3HT光伏裝置。⁽³²⁾

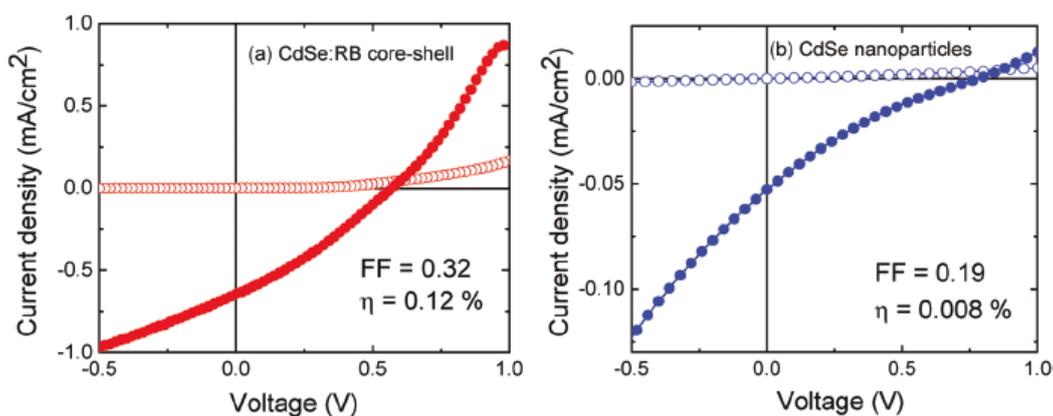


圖2-9 I-V 曲線分布(a) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(CdSe:RB)/Al,
(b) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:CdSe/Al。⁽³²⁾

在 2006 年 Punniamoorthy Ravirajan 和 Jenny Nelson 在 ZnO 及 P3HT 間置入有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物 Z2907 (如圖 2-10)，以致於降低電子及電洞再結合(Recombination)，此外更延長其可見光區的吸收範圍，以增加外部量子的轉換效率，進而增加其光電子數，並且探討 ZnO nanoparticle 及 ZnO nanorod 個別得情形，效率分別達 0.05% 及 0.2%。

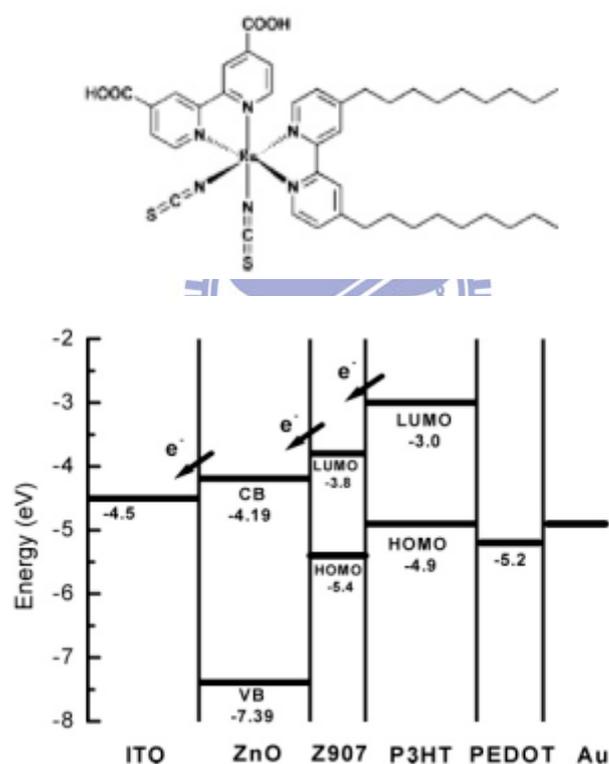


圖 2-10 Z2907 及元件內部能階圖⁽³³⁾

2.3 研究動機

基於以上文獻回顧，所得到的訊息，我們製備BHJSC的活性層時，最好加入半導體粒子作為電子受體，有效的改質半導體粒子(有機染料的批覆或過渡金屬配位鍵的生成)，可增加在有機相的相容性、提升可見光區吸收，也使電子能有效轉移，可以嚐試直接接枝共軛高分子，或是摻混理想的共軛高分子，作為電洞傳輸層，以茲光伏裝置的研究，為了增加研究的新穎性，和加強奈米粒子與共軛高分子間的界面作用力，超分子化學鍵，是值得運用的不二法門。如前文，我們有鑑於在染料敏化型太陽能電池的有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物與ZnO具有可觀的傳導電子的能力，因此我們將設計有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物G1、G2、G3去修飾ZnO奈米粒子(nanoparticle)的表面[如圖 2-11]，以減小其有機及無機奈米粒子間的距離(domain size)，因此利用三個碳的碳鏈結合有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物與ZnO，由於三個碳的長碳鏈對其吸收係數(extinction coefficient)影響效果較為良好，以便期待能改善電子傳遞能力，並且控制其奈米粒子大小於2~5 nm⁽³⁴⁾。利用有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物為Donor，除了前文所提及的電子與電洞分離效應外，能考慮到有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物具有良好的電子傳導能力，以往都製成染料敏化型太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cells; DSSC)，且與TiO₂結合，其效率都可達11%

且有良好的熱穩定性⁽³⁵⁾，於是將利用樹枝狀的oligothiophene⁽³⁶⁾去提升光電量子數及可見光吸收範圍，並給予適當的長碳鏈數以致於修飾其溶解性質；如此一來，期待能改善其表面相分離(Phase separation)及型態 (Morphology) 的程度，進而降低電子及電洞再結合 (Recombination)。

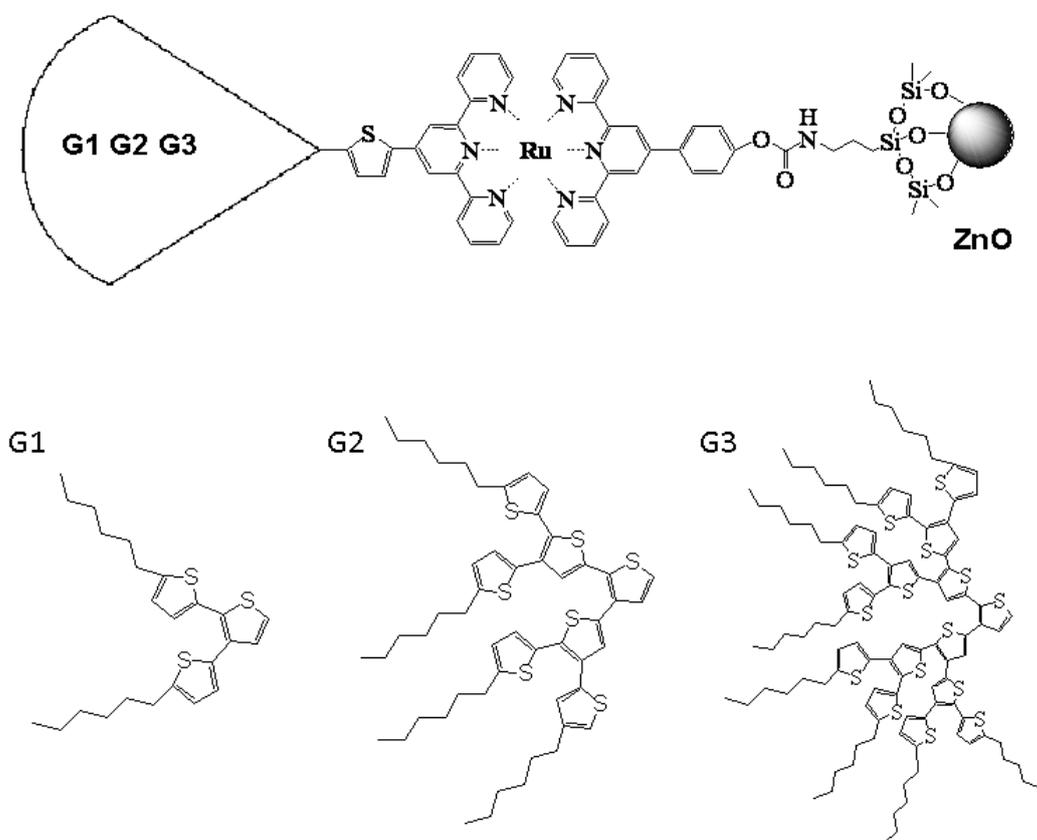


圖 2-11：分別結合有機染料鈦(Ru)的金屬錯合物 **【G1、G2、G3】**

-Ru-Terpy-ZnO 奈米粒子



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: Varian 300 型。將 sample 溶於 d-solvent 中, 利用所測得 ^1H 與 ^{13}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- CHCl_3 ^1H : $\delta = 7.24$ ppm, ^{13}C : $\delta = 77$ ppm)。s 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, m 代表 multiplet。

3. 紫外光-可見光-近紅外光光譜儀 (Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectrophotometer) :



型號: Lambda 950 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, 所以放射光的波長和物質內的電子結構有關。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, 再將溶劑倒掉, 放入樣品溶液進行掃描。

4. 螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrometer) :

型號: Hitachi F-4500 型。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型式回到基態的情況, 所以發射光的波長和物質內的電子結構有關。操作方法為配置適當濃度並設定其激發波

長，再放入螢光光譜儀掃描。

5. 循環伏安電化學儀 (Cyclic Voltammeter, CV) :

型號：AutoLab 型。先配置電解質溶液為 0.1M tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate 的無水乙睛溶液，再將各個樣品配置成 10 mg/1 ml 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 100 mV/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。

6. 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR) :

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型。

7 質譜儀 (Mass Spectrometer) :

型號：Micromass Trio-2000 型。用 FAB (Fast Atom Bombardment) 或 EI (Electron Ionization) 來將樣品離子化。此外，由於分子量較大的分子非常難以被離子化，在其離子化的過程中很容易就分散掉了，因此必須使用 MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser

Desorption/Ionization-Time Of Flight)來取得圖譜。由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

8. 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。

9. 熱重分析儀(Thermogravimetry Analysis, TGA)

型號：Du Pont TGA 2920 型 測量方法：取 2~5mg 樣品，在氮氣環境下以 10°C/min 從室溫加熱至 900°C，從曲線尖端外切兩條斜線相交而得其熱裂解溫度 Td。

3.2 實驗藥品及溶劑

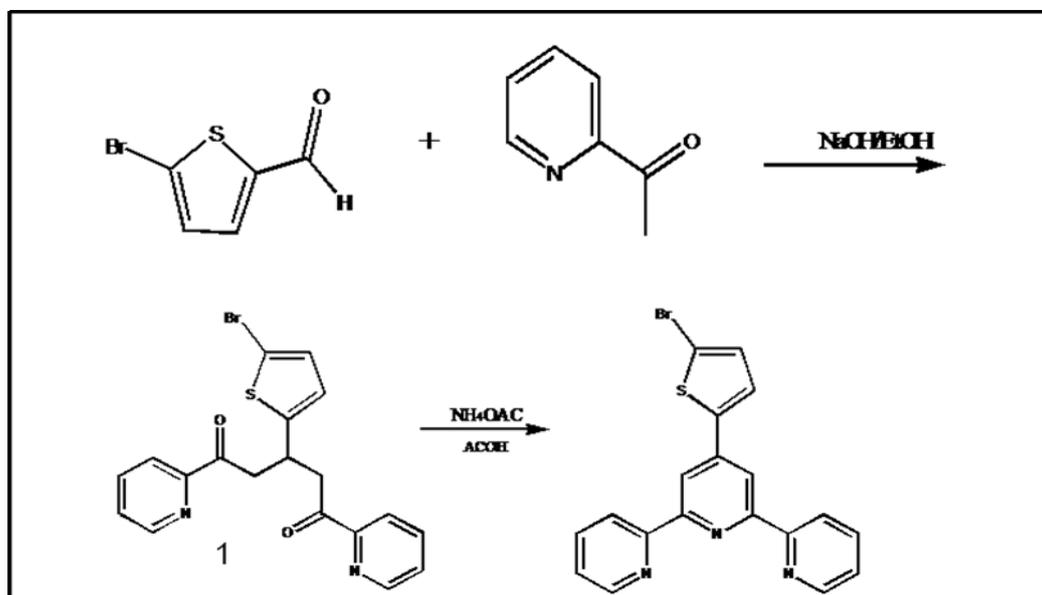
| 藥品名稱 | 廠牌 |
|------------------------------------|-------------------|
| Ammomium acetate | SHOWA |
| 2-Acetyl pyridine | ACROS |
| Bromine | MERCK |
| Butyllithium 2.5M | Chemetall |
| 1-Bromohexane | ACROS |
| 3-Bromothiophene | ACROS |
| 4-Bromobenzaldehyde | ACROS |
| 5-Bromo-2-thiophene carboxaldehyde | ACROS |
| 1,3-Bis(diphenylphosphinopropane) | ACROS |
| Nickel(II) chloride | ACROS |
| Dibutyltin dilaurate | TCI |
| Hydrochloric acid 37% | Fisher Scientific |

| | |
|------------------------------------------|--------------------------------------|
| 4-Hydroxy-benzaldehyde | ACROS |
| Magnesium | Scharlau |
| Magnesium sulfate anhydrous | SHOWA |
| <i>N</i> -Bromosuccinimide | Fluka |
| Sodium hydroxide | SHOWA |
| Tri- <i>n</i> -butyltin chloride | ACROS |
| Thiophene | Aldrich |
| 3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate | TCI |
| Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) | Ultra Fine Chemical Technology Corp. |
| 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate | Aldrich |
| Zinc Acetate | SHOWA |
| 溶劑名稱 | 廠牌 |
| Acetone | ECHO |
| <i>n</i> -Butyl Alcohol | Showa |
| Dichloromethane | Seechem |
| Ethyl Acetate | ECHO |
| <i>n</i> -Hexane | ECHO |
| Tetrahydrofuran | Mallinckrodt |
| Ethanol | Showa |
| Diethyl Ether | TEDIA |
| Toluene | TEDIA |

反應用的溶劑，如：dichloromethane、tetrahydrofuran (THF) 所有溶劑均經由標準程序蒸餾除水、除氧後氮氣下保存。

3.3 有機合成流程及 ZnO 奈米粒子製作與表面修飾

3.3.1 4'-(5-Bromothiophene)-2,2',6',2''-terpyridine 的合成



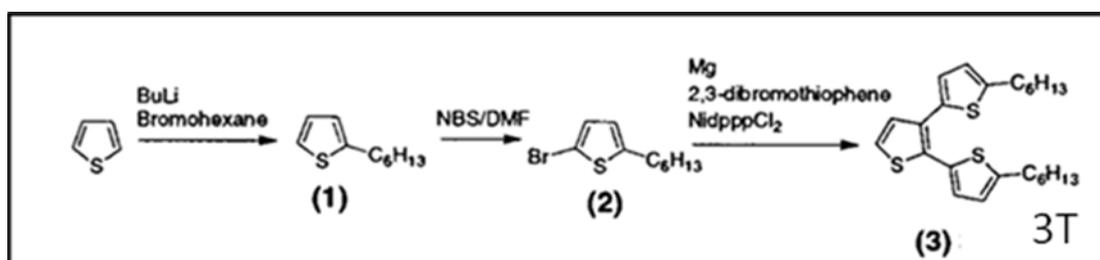
將 5.158 g 的 5-bromo-2-thiophene carboxaldehyde 溶於 150 ml 乙醇中，再注入 9.9 g 的 2-Acetyl pyridine，並於攪拌 20 分鐘後，注入已溶在 50 ml 水中的 7.57 g NaOH 攪拌 24 小時後，再用減壓濃縮裝置移除乙醇，並用 DCM : H₂O=1 : 1 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 DCM 得中間產物 1。將 70 g 的 NH₄OAc 及中間產物 1 溶入擁有 100 ml 醋酸及 20 ml 乙醇的混合溶液中，在 130 °C 下加熱迴流 24 小時後，冷卻至室溫並加入 3 公升水並過濾出固體產物，最後利用甲醇再結晶且真空抽乾得咖啡色產物 3.7 g，產率約 35%。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

8.72 (d, 2H, J = 4.8 Hz), 8.62 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 8.58 (s, 2H), 7.87 (td,

2H, J = 1.8 Hz, 7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.51 (d, 1H, 3.9Hz), 7.35 (td, 2H, J = 1 Hz, 4.8 Hz, 7.8 Hz), 7.11 (d, 1H, 3.9 Hz).

3.3.2 3T,7T and 15T的合成



(1) 2-Hexylthiophene

在雙頸瓶中，將 15 g 的 thiophene 溶入 150 ml THF(dry solvent) 中，在 -78 °C 氮氣環境下注入 60 ml 的 2.5 M n-butyllithium 並攪拌 45 分鐘。再將 27 g 1-bromohexane 注入以上的溶液中並移開冰浴且攪拌 5 小時，加入水並用 Ether : H₂O = 1 : 1 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 Ether，產物再以矽膠管柱層析純化，以 hexane 為沖提液，真空抽乾得液體產物 22 g，產率 72.22%。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) :

7.09 (dd, 1H, J=5.1Hz, 1.2Hz), 6.90 (dd, 1H, J=5.1Hz, 3.4Hz), 6.77 (dd, 1H, J=3.4Hz, 1.1Hz), 2.82 (t, 2H, J=7.7Hz), 1.67 (p, 2H, J=7.7Hz), 1.34 (m, 6H), 0.89 (t, 3H, J=6.6Hz)

(2) 2-Bromo-5-hexylthiophene

在陰暗的環境下，將 25.6 g NBS 溶在 50 ml DMF 中，在 0 °C 下逐漸滴入已溶於 150 ml DMF 的 2-hexylthiophene 中，並攪拌至室溫

達 10 小時以上，置入水並用 DCM : H₂O=1 : 1 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 DCM，產物再以矽膠管柱層析純化，以 hexane 為沖提液，真空抽乾得液體產物 27.3 g，產率 78.1 %。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) :

6.85 (d, 1H, J=3.6Hz), 6.54 (dt, 1H, J=3.6Hz, 0.9Hz), 2.74 (td, J=7.6Hz, 0.9Hz), 1.63 (p, 2H, J=8.1Hz), 1.31(m, 6H), 0.90 (t, 3H, J=6.7Hz).

(3)5,5''-Dihexyl-[2,2';3',2'']terthiophene (3T)

在 0°C 氮氣環境下，將 3.6 g Mg 及 100 ml Ether 混合於雙頸瓶中，並將 12.4 g 2-Bromo-5-hexylthiophene 緩慢注入，攪拌五個小時。在另一個雙頸瓶裡氮氣環境下，將 4.2 g 2,3-dibromothiophene 及 150 mg Ni(dppp)Cl₂ 混合溶於 100 ml Ether，五小時後再將上述的格林那試劑打入此混合液中，攪拌 24 小時。之後將 5 %HCl 溶液緩慢加入，用 Ether : H₂O=1 : 1 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 Ether，產物再以矽膠管柱層析純化，以 hexane 為沖提液，真空抽乾得液體產物 4.7 g，產率 65.1 %。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) :

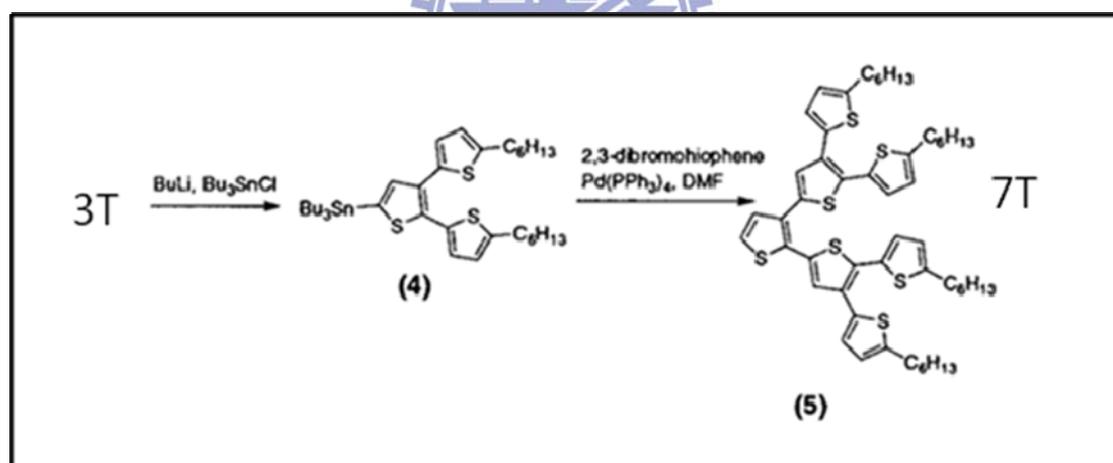
7.20 (d, 1H, J=5.3Hz), 7.11 (d, 2H, J=5.3Hz), 6.93 (d, 1H, J=3.5Hz), 6.86 (d, 1H, J=3.5Hz), 6.67 (d, 1H, J=3.5Hz), 6.64 (d, 1H, J=3.5Hz), 2.77 (t, 4H), 1.65 (m, 4H), 1.34 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, 6.5Hz).

PS : 2,3-Dibromothiophene

在反應瓶中，將 10 g (5.74 ml) 3-bromothiophene 溶於 250 ml 醋酸中，並將 3 ml Bromine 稀釋成 50 ml，並在室溫下由加料漏斗緩慢滴入以上溶液中，反應 24 小時後，用 Ether : H₂O=1 : 1 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 Ether，產物再以矽膠管柱層析純化，以 hexane 為沖提液，真空抽乾得液體產物 11.9 g，產率約 80 %。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) :

7.24 (d, 1H, J=3.6Hz), 6.88 (d, 1H, J=3.6Hz).



(4)Tributyl-(5,5''-dihexyl-[2,2';3',2''']terthiophen-5'-yl)stannane

用 150 ml THF (dry solvent) 溶解 6 g 的 5,5''-dihexyl-[2,2';3',2''']terthiophene 於雙頸瓶裡，在 -78°C 且氮氣環境下注入 9 ml 的 2.5 M n-butyllithium 攪拌兩個小時後，將 9.45 ml (10 g) tributyltin chloride 注入並放置於室溫下，攪拌 3 小時後加入水，並用 Ether : H₂O=1 : 1

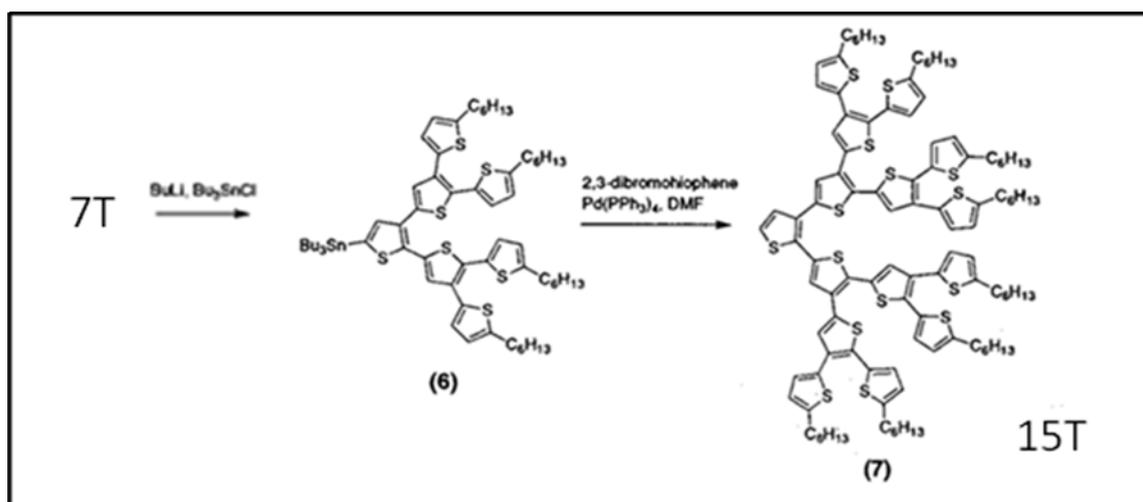
萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 Ether，真空抽乾並直接進行下一步(5)合成。

(5)2,3-Di(5,5''-dihexyl-[2,2';3',2'']terthiophen-5'-yl)thiophene (7T)

將上述的產物(4)、150 mg Pd(PPh₃)₄ 及 30 ml DMF 置入雙頸瓶中，並抽真空灌氮氣數次後，注入 1.71 g 的 2,3-dibromothiophene，並維持 100 °C 下加熱迴流 24 小時。24 小時之後回到室溫，置入水並用 DCM:H₂O=1:1 萃取且收集有機層，再加入 KF 飽和水溶液進行萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 DCM，產物再以矽膠管柱層析純化，以 hexane 為沖提液，真空抽乾得液體產物 5.17 g，產率 39.28%。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) :

7.28 (d, 1H, J=5.3Hz), 7.21 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.17 (d, 1H, J=5.3Hz), 6.94 (d, 1H, J=1.7Hz), 6.93 (d, 1H, J=1.7Hz), 6.88 (d, 1H, J=3.5Hz), 6.86 (d, 1H, J=3.5Hz), 6.51 (m, 4H), 2.76 (t, 8H), 1.66 (m, 8H), 1.34 (m, 24H), 0.88 (t, 6H, J=6.7Hz).



(6) Tributyl- $\{2,3\text{-di}(5,5''\text{-dihexyl-[2,2';3',2'']\text{terthiophen-5'-yl}}\}$ thiophene-5-yl}stannane

用 150 ml THF(dry solvent) 溶解 4 g 2,3-di(5,5''-dihexyl-[2,2';3',2'']terthiophen -5'-yl)thiophene(7T)於雙頸瓶裡，在-78 °C 且氮氣環境下注入 2.1 ml 的 2.5 M n-butyllithium 攪拌兩個小時後，將 2.4 ml(2.88 g) Tributyltin chloride 注入並放置於室溫下，攪拌 3 小時後加入水，並用 Ether : H₂O=1 : 1 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 Ether，真空抽乾並直接進行下一步 (7)合成。

(7)15T

將上述的產物(6)、150 mg Pd(PPh₃)₄ 及 30 ml DMF 置入雙頸瓶中，並抽真空灌氮氣數次後，注入 0.53 g 的 2,3-dibromothiophene，並維持 100 °C 下加熱迴流 24 小時。24 小時之後回到室溫，置入水並用 DCM : H₂O=1 : 1 萃取且收集有機層，再加入 KF 飽和水溶液進行萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除

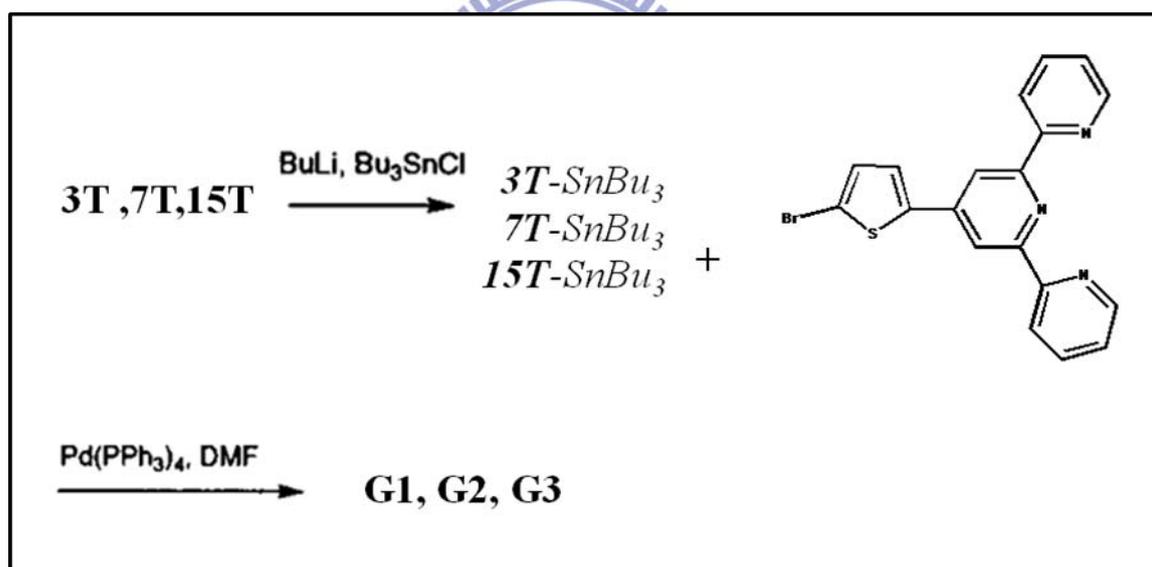
DCM，產物再以矽膠管柱層析純化，以 hexane : EA=10 : 1 為沖提液，

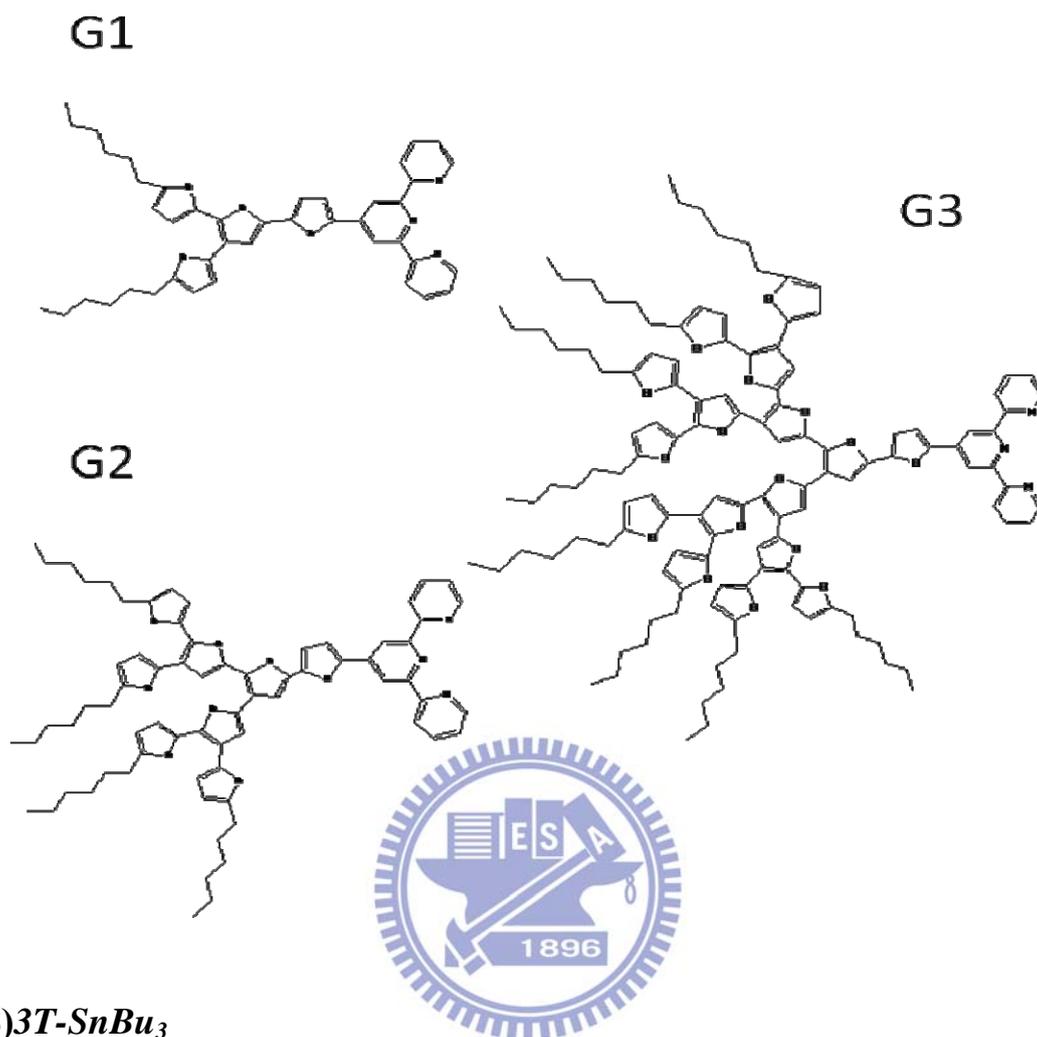
真空抽乾得液體產物 2.35 g，產率 28.21 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) :

7.33 (d, 1H, 5.3Hz), 7.28 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.237 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.20 (d, 1H, J=5.3Hz), 7.19 (s, 1H), 6.93 (m, 4H), 6.84 (m, 4H), 6.62 (m, 8H), 2.74 (t, 16H, J=7.4Hz), 1.61 (m, 16H), 1.29 (m, 48H), 0.88 (t, 24H, 5.4Hz).

3.3.3 G1, G2 及 G3 的合成





(8)3T-SnBu₃

同上述步驟(4)。

(9)G1

將上述的中間產物、150 mg Pd(PPh₃)₄ 及 30 ml DMF 置入雙頸瓶中，並抽真空灌氮氣數次後，注入 5.67 g 的 4'-(5-Bromothiophene)-2,2',6',2''-terpyridine，並維持 100°C 下加熱迴流 24 小時。24 小時之後回到室溫，置入水並用 DCM:H₂O=1:1 萃取且收集有機層，再加入 KF 飽和水溶液進行萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過

濾，用減壓濃縮裝置移除 DCM，產物再以鋁膠管柱層析純化，以 hexane : EA=20 : 1 為沖提液，真空抽乾得液體黏稠產物 6.04 g，產率 57.06 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) :

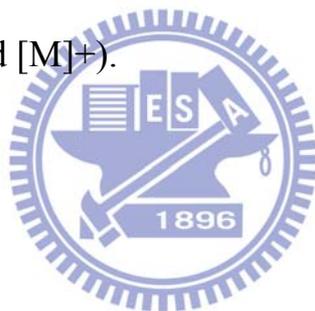
8.74 (d, 2H, $J=0.9\text{Hz}$), 8.64 (m, 2H), 8.62 (m, 2H), 7.88 (td, 2H, $J=7.8\text{Hz}$), 7.72 (d, 2H, $J=3.9\text{Hz}$), 7.34 (m, 2H), 7.32 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 6.96 (d, 1H, $J=3.6\text{Hz}$), 6.90 (d, 1H, $J=3.3\text{Hz}$), 6.67 (d, 2H, $J=3.3\text{Hz}$), 2.78 (m, 4H), 1.68 (m, 4H), 1.30 (m, 12H), 0.88 (m, 6H).

Elemental analysis for $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{S}_4$: Calculated : (%)C, 70.74; H, 5.94; N, 5.76. Found : (%) C, 70.29; H, 5.93 ; N, 5.90。

MS (FAB): m/z 730 (calcd $[\text{M}]^+$).

(10) *7T-SnBu₃*

同上述步驟(6)。



(11) *G2*

將上述的中間產物、150 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 及 30 ml DMF 置入雙頸瓶中，並抽真空灌氮氣數次後，注入 1.76 g 的 4'-(5-Bromothiophene)-2,2',6',2''-terpyridine，並維持 100 °C 下加熱迴流 24 小時。24 小時之後回到室溫，置入水並用 $\text{DCM}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ 萃取且收集有機層，再加入 KF 飽和水溶液進行萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 DCM，產物再以鋁膠管柱層析純化，以 hexane : EA=15 : 1 為沖提液，真空抽乾得液體黏稠產物 2.67 g，產

率 49.64 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) :

8.75 (d, 2H, $J=3.0\text{Hz}$), 8.68 (m, 2H), 8.65 (m, 2H), 7.88 (td, 2H, $J=7.5\text{Hz}$), 7.73 (d, 1H, $J=3.0\text{Hz}$), 7.36 (m, 2H), 7.29(m, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.22 (m, 2H), 6.99 (m, 2H), 6.89 (d, 2H, $J=6.0\text{Hz}$), 6.67 (m, 4H), 2.77 (m, 8H), 1.65 (m, 8H) , 1.32 (m, 24H), 0.88 (m, 12H).

Elemental analysis for $\text{C}_{71}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{S}_8$: Calculated : (%) C, 69.51 ; H, 6.16 ; N, 3.42. Found : (%) C, 69.32; H, 6.63 ; N,3.41 。

MS (FAB): m/z 1227 (calcd $[\text{M}]^+$).

(12) *15T-SnBu₃*

用 150 ml THF(dry solvent)溶解 3 g 的 15T 於雙頸瓶裡，在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 且氮氣環境下注入 1 ml 的 2.5 M *n*-butyllithium 攪拌兩個小時後，將 1 ml Tributyltin chloride 注入並放置於室溫下，攪拌 3 小時後加入水，並用 Ether : $\text{H}_2\text{O}=1:1$ 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 Ether，真空抽乾並直接進行下一步(13)合成。

(13) G3

將上述的中間產物、150 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 及 30ml DMF 置入雙頸瓶中，並抽真空灌氮氣數次後，注入 0.62 g 的 4'-(5-Bromothiophene)-2,2',6',2''-terpyridine，並維持 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下加熱迴流 24 小時。24 小時之後回到室溫，置入水並用 $\text{DCM}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ 萃取且收集有機層，再加

入 KF 飽和水溶液進行萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 DCM，產物再以鋁膠管柱層析純化，以 hexane : EA=15 : 1 為沖提液，真空抽乾得液體黏稠產物 1.4 g，產率 40.24 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) :

8.74 (d, 2H, $J=4.2\text{Hz}$), 8.69 (m, 2H), 8.64 (m, 2H), 7.87 (td, 2H, $J=7.5\text{Hz}$), 7.73 (d, 1H, $J=3.9\text{Hz}$), 7.36 (m, 2H), 7.31(m, 1H), 7.28 (m, 1H), 7.25 (m, 4H), 6.92 (m, 4H), 6.67 (m, 4H), 6.61 (d, 8H), 2.74 (m, 16H), 1.61 (m, 16H), 1.30 (m, 48H), 0.87(m, 24H).

Elemental analysis for $\text{C}_{127}\text{H}_{139}\text{N}_3\text{S}_{16}$: Calculated : (%) C, 68.69 ; H, 6.31 ; N,1.89 Found : (%) C, 67.86; H, 6.75 ; N,1.73 。

MS (MALDI-TOF): m/z 2220.7 (calcd $[\text{M}]^+$).

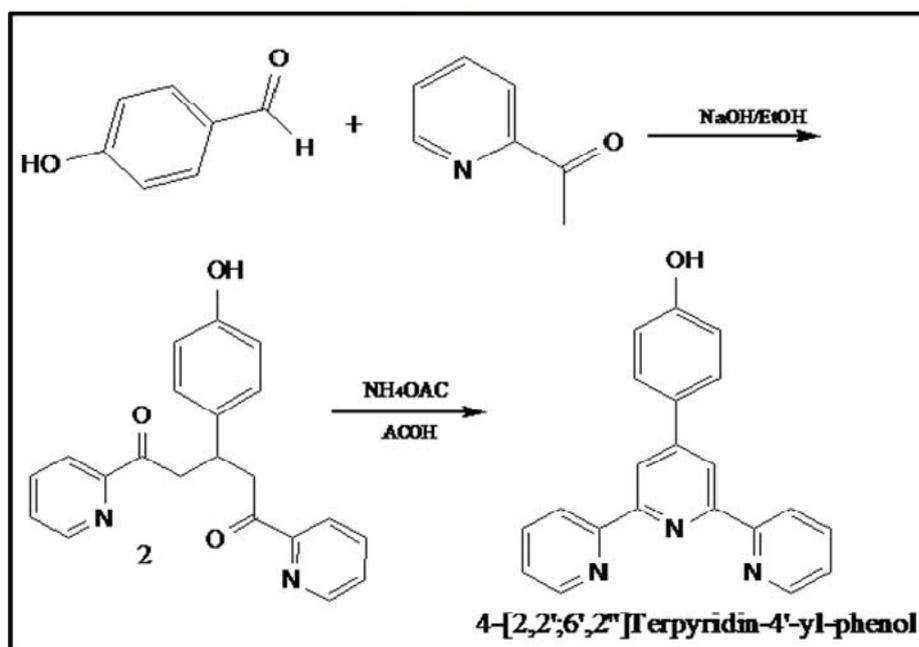
3.3.4 ZnO 奈米粒子製作與表面的修飾

將 3.29 g (15 mmol) 之 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶於 150 mL 之 ethanol 中，在氮氣下加熱至 80°C 迴流 3 小時。在迴流 2 小時後，開始藉由 Dean-Stark 裝置移除 90 mL 之 ethanol，接著再加入同體積 (90 mL) 的新鮮 ethanol，並冷卻至 0°C ，形成前驅物溶液。

分別將 0.87 g (20.7 mmol) 之 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶於 90 mL 之 ethanol 中，在 0°C 兩小時內緩慢加入前驅物溶液中並均勻攪拌，回至室溫後，再加熱至 40°C 反應兩小時，待溶液變為澄清，停止加

熱。最後使用 0.1 μm 之 glass fiber filter 過濾，以便移除不可溶的不純物。為了穩定 ZnO 奈米粒子的表面將 6.0 g 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate 溶於 10 mL 的 ethanol，在 1 小時內 0 $^{\circ}\text{C}$ 下緩慢加入上述溶液中，加完後保持在室溫反應 12 小時。反應結束後使用 0.1 μm 之 glass fiber filter 過濾出不純物，並以 3:1 的體積比加入 heptane 將濾液中的氧化鋅奈米粒子沈澱析出，使用 6000 rpm 的速度，將奈米粒子分離。最後將之溶回 ethanol 保存。

(14)4-[2,2';6',2'']Terpyridin-4'-yl-phenol

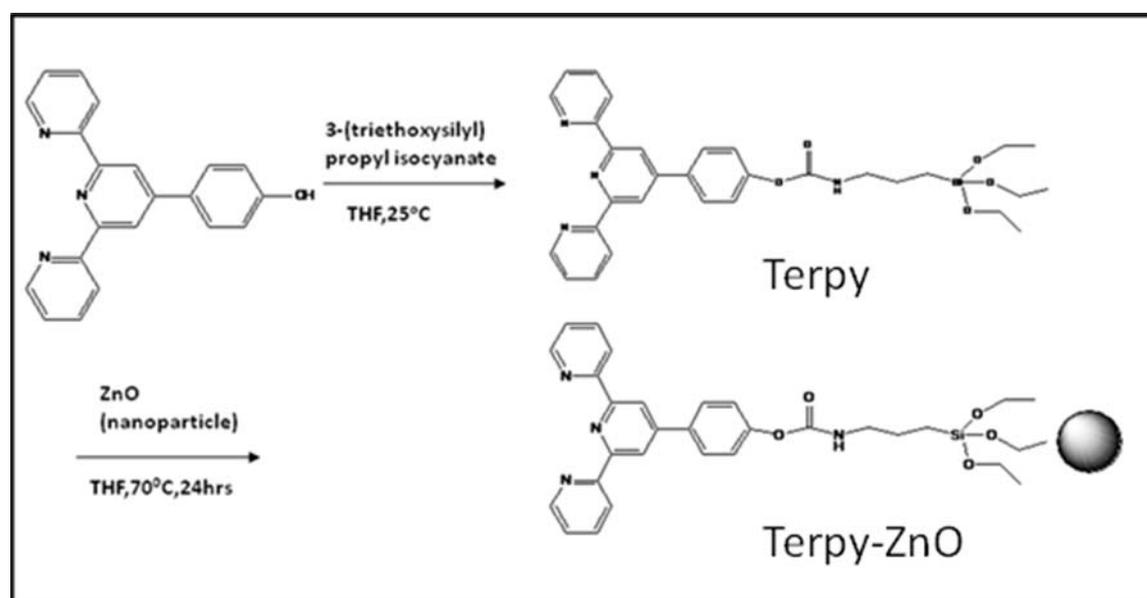


將 3.29 g 的 4-Hydroxy-benzaldehyde 溶於 150 ml 乙醇中，再注入 9.82 g 的 2-Acetyl pyridine，並於攪拌 20 分鐘後，注入已溶在 50 ml 水中的 7.566 g NaOH 攪拌 24 小時後，加入 1 wt% HCl 溶液，並用 DCM : H₂O=1 : 1 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用

減壓濃縮裝置移除 DCM 得中間產物 2。將 70 g 的 NH₄OAc 及中間產物 1 溶入擁有 100 ml 醋酸及 20 ml 乙醇的混合溶液中，在 130°C 下加熱迴流 24 小時後，冷卻至室溫並加入 3L 水並過濾出固體產物，最後利用甲醇再結晶且真空抽乾得咖啡色產物約 5 g，產率約 75%。

¹H NMR (DMSO, 300 MHz):

10.07 (d, 1H, J=7.2Hz), 9.15 (m, 2H), 8.69 (m, 4H), 8.02 (t, 2H, J=7.5Hz), 7.79 (d, 2H, J=8.7Hz), 7.51 (m, 2H), 7.21 (m, 2H).



(15)Terpy-

在迴流裝置雙頸瓶裡置入 1.872g (5.76mmol) 4-[2,2';6',2''] Terpyridin-4'-yl- phenol 並抽真空灌氮氣數次後，注入 15ml THF 均勻攪拌後，再注入另外溶在 15mlTHF 的 1.99 g (8.064mmol) 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate，最後緩慢滴入 36mg(58mmol)

dibutyltin dilaurate 且在氮氣環境下維持 60°C 加熱迴流 24 小時；反應完放冷並用 DCM:H₂O=1:1 萃取且收集有機層，經無水硫酸鎂除水後過濾，用減壓濃縮裝置移除 DCM，產物再以鋁膠管柱層析純化，以 DCM:EA=5:1 為沖提液，真空抽乾得固體產物 2.18g，產率約 66.1%。

NMR (CDCl₃, 300 MHz):

8.75 (d, 2H, J=3.2Hz), 8.66 (m, 2H), 8.64 (m, 2H), 8.13 (s, 1H), 8.00 (t, 2H, J=6.3Hz), 7.79 (d, 2H, J=8.7Hz), 7.52 (m, 2H), 6.97 (d, 2H, J=8.4Hz), 3.87 (m, 6H), 2.48 (m, 6H), 1.22 (m, 9H) .

(16) Terpy-ZnO⁽³⁸⁾

在 250 ml 雙頸瓶中，將 0.3 g ZnO 溶於 20ml toluene 中，緩慢加入溶有 1 g Terpy 的 10 ml THF 溶液，並維持 100°C 加熱迴流 24 小時；反應結束後冷卻，再用離心出固體且以 toluene、THF 個別數次清洗至澄清溶液後，離心並在真空下烘乾得 0.37 g 固體，再置入乙醇中保存。(4.2.1 ¹H-NMR 鑑定)

(17) ZnO-Terpy-RuCl₃

在 250 ml 雙頸瓶中，將 0.37 g Terpy-ZnO 分散於 25ml 乙醇中，同時 0.9 g RuCl₃ 過量溶於 30 ml 乙醇中並緩慢滴入，最後在氮氣環境下，攪拌 24 小時；反應結束後離心出固體，並以乙醇數次清洗過多

的 RuCl_3 ，最後在真空下烘乾得約 0.45 g 固體。(由 4.2 之 FT-IR、TGA、TEM 鑑定)

(18)ZnO-Terpy-Ru-G1(PF₆)₂

在 250 ml 雙頸瓶中，將 0.1 g ZnO-Terpy-RuCl₃ 溶於 10 ml 的丁醇中，同時 0.3 g G1 溶在 10 ml 己醇中並緩慢滴入，最後維持 130°C 加熱迴流三天；反應完成後冷卻，加入過量的 $[\text{NH}_4]\text{PF}_6$ 並攪拌 3 小時，離心出固體並用 hexane、乙醇個別清洗數次至澄清溶液並離心出固體，最後在真空下烘乾得 0.06 g 固體。⁽³⁸⁾ (由 4.2 之 FT-IR、TGA、TEM 鑑定)



(19)ZnO-Terpy-Ru-G2(PF₆)₂

在 250 ml 雙頸瓶中，將 0.1 g ZnO-Terpy-RuCl₃ 溶於 10 ml 的丁醇中，同時 0.3 g G2 溶在 10 ml 丁醇中並緩慢滴入，最後維持 130°C 加熱迴流三天；反應完成後冷卻，加入過量的 $[\text{NH}_4]\text{PF}_6$ 並攪拌 3 小時，離心出固體並用 hexane、乙醇個別清洗數次至澄清溶液並離心出固體，最後在真空下烘乾得 0.09 g 固體。⁽³⁸⁾ (由 4.2 之 FT-IR、TGA、TEM 鑑定)

(20)ZnO-Terpy-Ru-G3(PF₆)₂

在 250 ml 雙頸瓶中，將 0.1 g ZnO-Terpy-RuCl₃ 溶於 10 ml 的丁醇中，同時 0.3 g G3 溶在 10 ml 丁醇中並緩慢滴入，最後維持 130°C 加熱迴流三天；反應完成後冷卻，加入過量的[NH₄]PF₆ 並攪拌 3 小時，離心出固體並用 hexane、乙醇個別清洗數次至澄清溶液並離心出固體，最後在真空下烘乾得 0.10 g 固體。⁽³⁸⁾(由 4.2 之 FT-IR、TGA、TEM 鑑定)





第四章 結果與討論

4.1 合成機制探討

Stille coupling reaction

Stille 反應是一個利用鈀金屬催化有機錫化合物與有機鹵化物，而形成 C-C 鍵化學偶合的反應，反應式如下所示：



本文中，使用的鹵化物是以溴為主，故必須先使用 NBS (*N*-bromosuccinimide) 或 bromine 將化合物進行溴化反應(bromination)後，和有機錫化合物再進一步行偶合反應，可能反應機構如圖 4-1。但由於金屬錫毒性甚大，除非必要應避免使用，可以其他有機反應可取代之，如 Suzuki reaction、Negishi reaction 等。

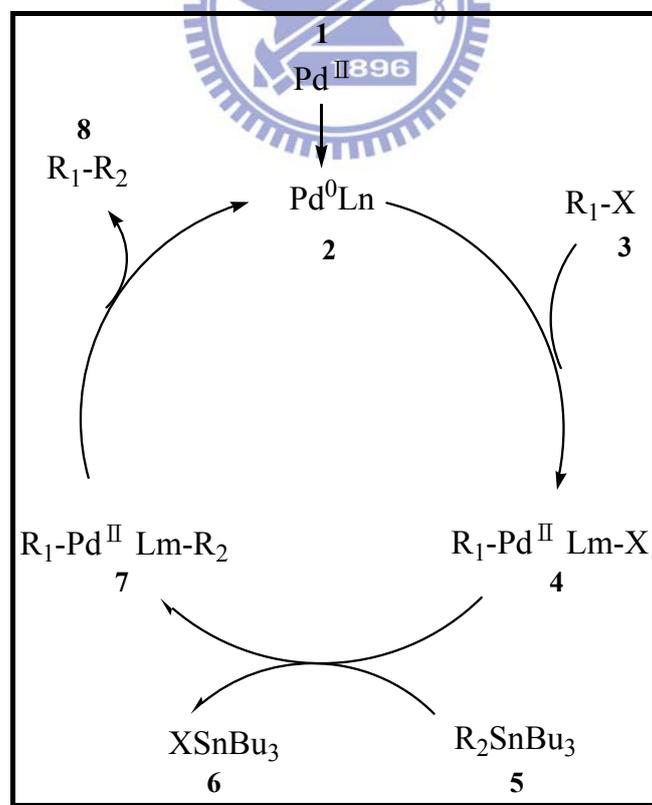
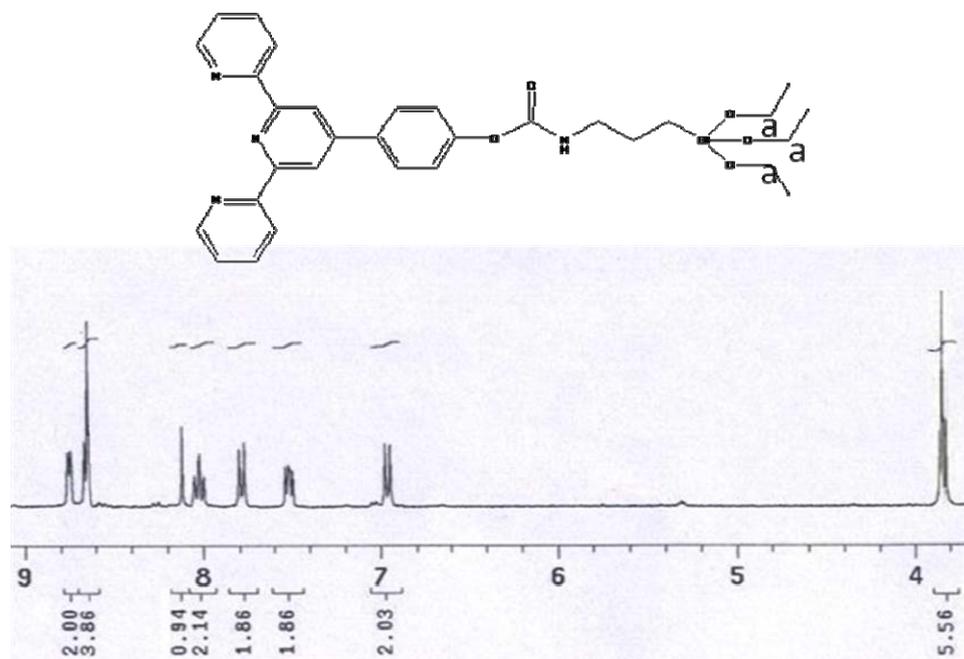


圖 4-1 Stille coupling 可能之反應機構

4.2 光物理性質之探討

4.2.1 $^1\text{H-NMR}$ 鑑定

(a)



(b)

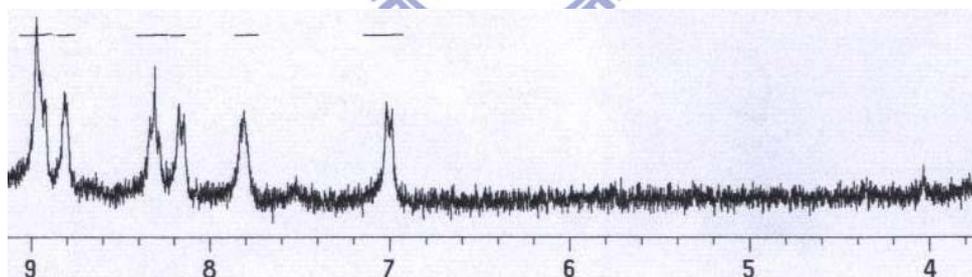


圖 4-2 (a)Terpy (b)Terpy-ZnO 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

實驗過程中，利用 Terpy 上的矽氧基去修飾在 ZnO 奈米粒子上以後，則 Terpy 上 a 位置的乙基軟段將會斷裂；如圖 4-2(a)的 3.872 ppm 即為 a 位置上的六個氫，在修飾之後如圖 4-2(b)，a 位置上六個氫消失了，因此鑑定⁽³⁷⁾利用 Terpy 去修飾在 ZnO 奈米粒子。

4.2.2 FT-IR 之鑑定

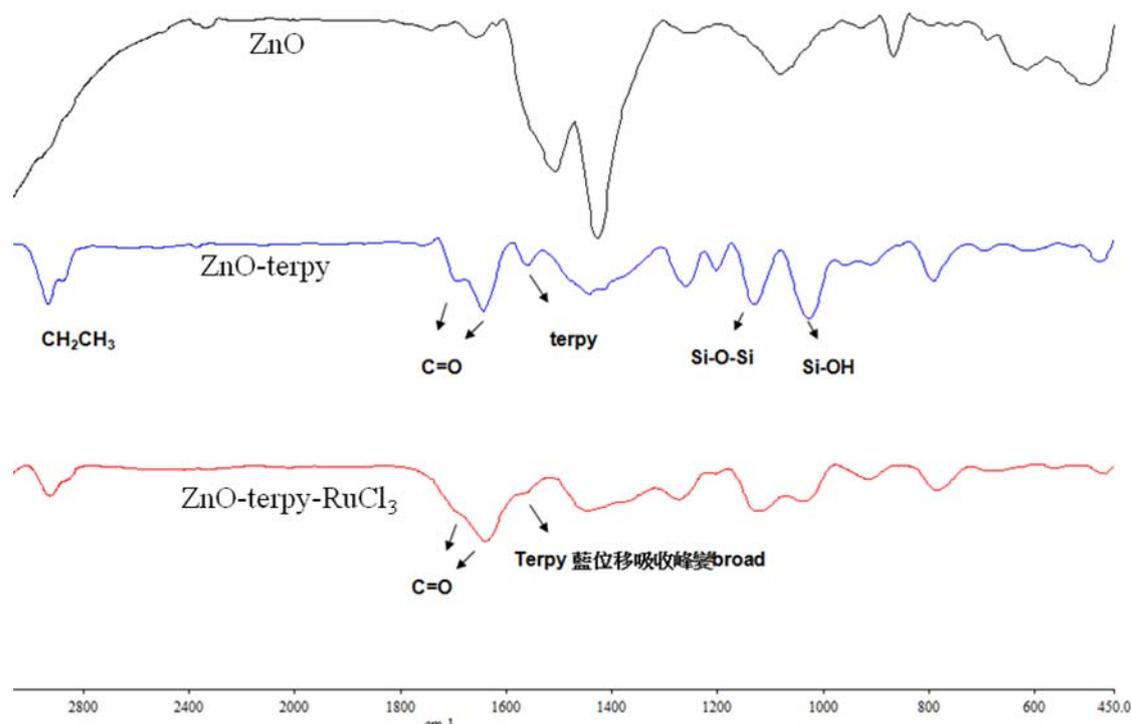


圖 4-3 ZnO、ZnO-Terpy、ZnO-Terpy-RuCl₃ 之 FT-IR 光譜圖。

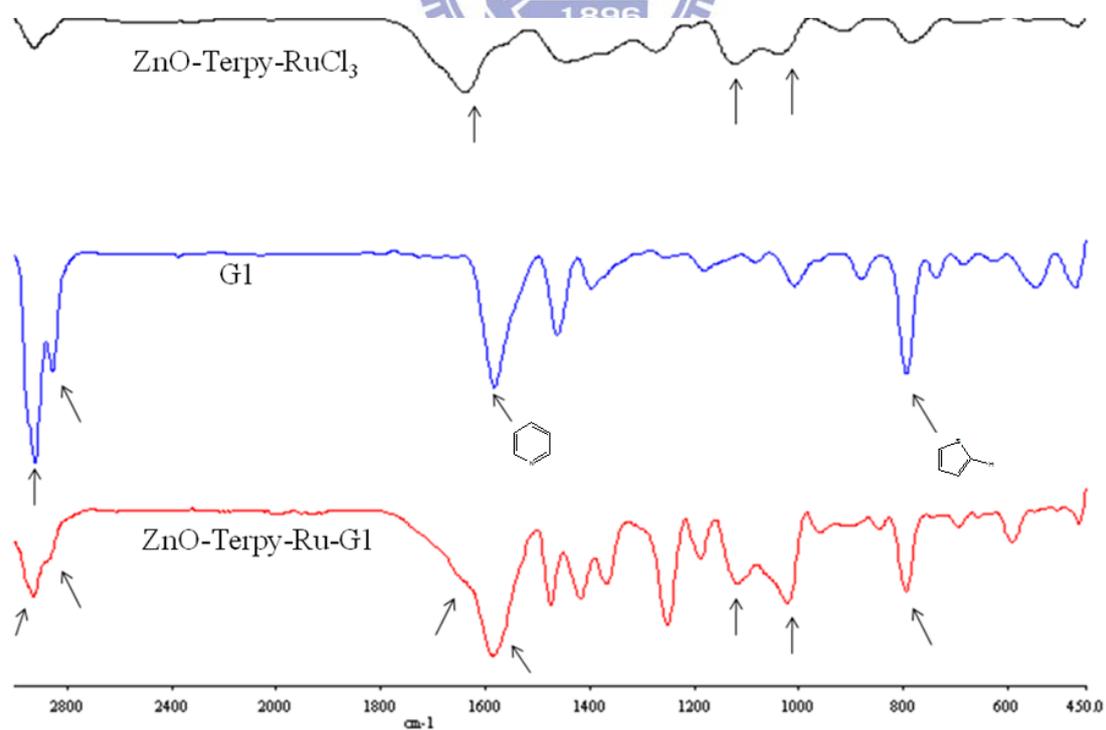


圖 4-4 ZnO-Terpy-RuCl₃、G1、ZnO-Terpy-Ru-G1 之 FT-IR 光譜圖。

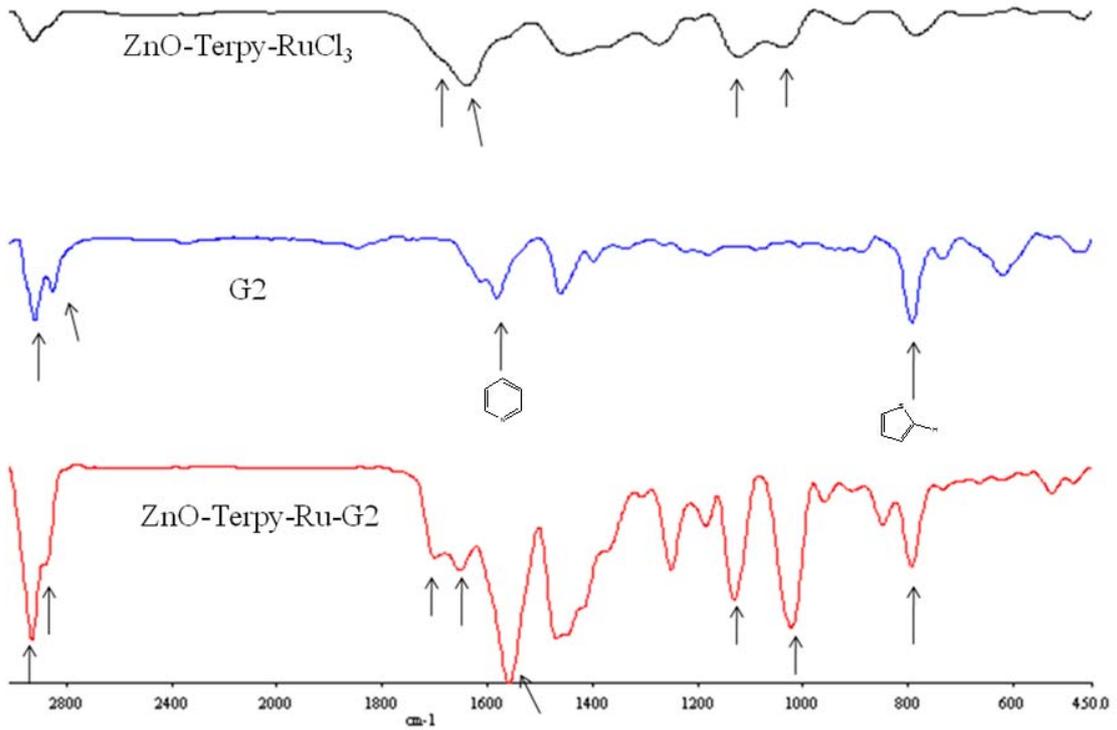


圖 4-5 ZnO-Terpy-RuCl₃、G2、ZnO-Terpy-Ru-G2 之 FT-IR 光譜圖。

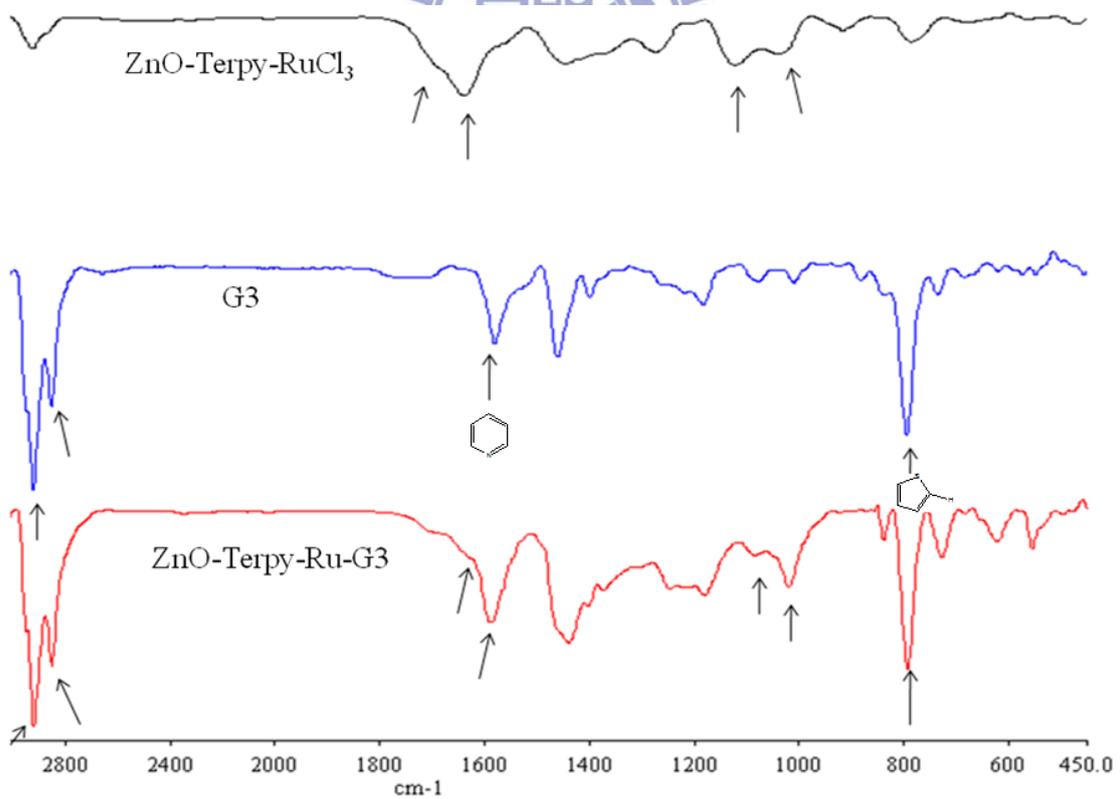
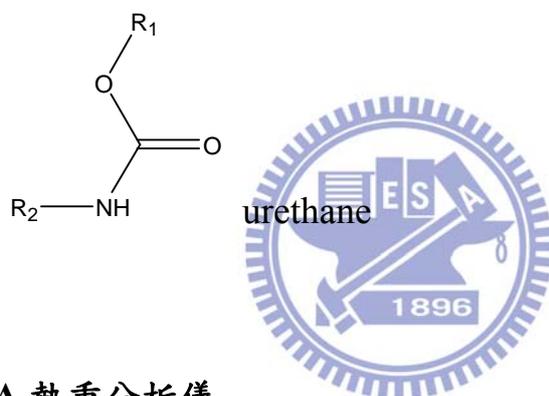


圖 4-6 ZnO-Terpy-RuCl₃、G3、ZnO-Terpy-Ru-G3 之 FT-IR 光譜圖。

由圖 4-3 可知，當 Terpy 去修飾 ZnO nanoparticle 表面後，發現 urethane 上 C=O 的伸縮(1696.87cm^{-1} 、 1643.13cm^{-1})、具有芳香性之 Terpyridine 的伸縮(1574.21cm^{-1})、Si-O-Si 的非對稱伸縮(1125.03cm^{-1})、silanol 上 Si-O 的伸縮(1023.99cm^{-1})；並且在與 Ru 形成有機-無機金屬配位鍵後，對於吸收峰變得較寬以外，原來在 1574.21cm^{-1} Terpyridine 的吸收峰位移至 1582.44cm^{-1} 。由圖 4-4 可知，對於 G1 可發現-CH₂-的伸縮(2935.34 、 2853.44cm^{-1})、具有芳香性之 Terpyridine 的伸縮(1587.23cm^{-1})^(29b)、樹枝狀 thiophene 上造成的 C-H 伸縮(791.81cm^{-1})^(29a)；同樣地，在圖 4-5 發現 G2 可發現-CH₂-的伸縮(2931.03 、 2862.06cm^{-1})、具有芳香性之 Terpyridine 的伸縮(1576.49cm^{-1})^(29b)、樹枝狀 thiophene 上造成的 C-H 伸縮(789.66cm^{-1})^(29a)及在圖 4-6 發現 G3 可發現-CH₂-的伸縮(2918.10 、 2857.75cm^{-1})、具有芳香性之 Terpyridine 的伸縮(1585.09cm^{-1})^(29b)、樹枝狀 thiophene 上造成的 C-H 伸縮(789.41cm^{-1})^(29a)；由圖 4-4、圖 4-5、圖 4-6 可知其 G1、G2、G3 的特徵峰在與 ZnO-Terpy-Ru 鍵結後，從 FT-IR 圖可看出其各官能基在鍵結後仍保有特徵峰，以 ZnO-Terpy-RuCl₃、G1、ZnO-Terpy-Ru-G1 系列為例，對於 ZnO-Terpy-Ru-G1 可發現-CH₂-的伸縮 (2932.93 、 2834.41cm^{-1})、urethane 上 C=O 的伸縮

(1659.22cm^{-1})、具有芳香性之 Terpyridine 的伸縮(1587.32 cm^{-1})^(29b)、Si-O-Si 的非對稱伸縮 (1116.43cm^{-1})、silanol 上 Si-O 的伸縮(1021.84 cm^{-1})、樹枝狀 thiophene 上造成的 C-H 伸縮(790.92 cm^{-1})^(29a)，相對於 ZnO-Terpy-RuCl₃、G1 的特徵峰，大致上都只有稍微的位移並保有其特徵峰；如此一來，也間接證明 ZnO-Terpy-Ru-G1、ZnO-Terpy-Ru-G2 及 ZnO-Terpy-Ru- G3 的形成。

註：



4.2.3 TGA 熱重分析儀

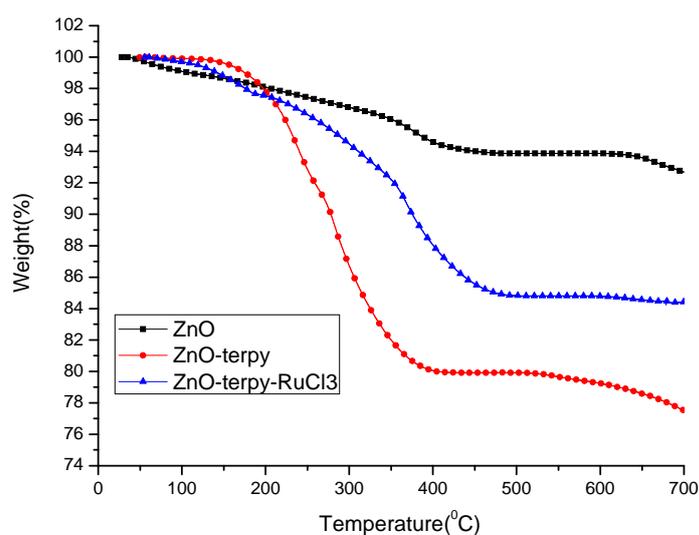


圖 4-7 ZnO、ZnO-terpy、ZnO-terpy-RuCl₃ 之熱重分析圖。

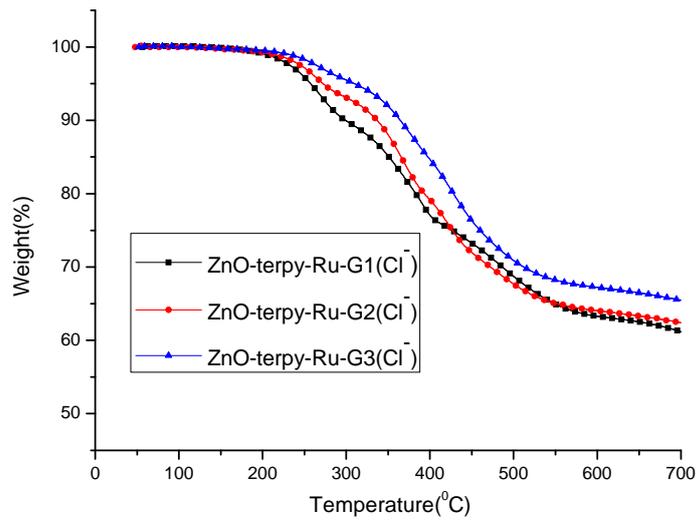


圖 4-8 ZnO-terpy-Ru-G1(Cl⁻)、ZnO-terpy- Ru-G2(Cl⁻)、ZnO-terpy-Ru-G3(Cl⁻)之熱重分析圖。

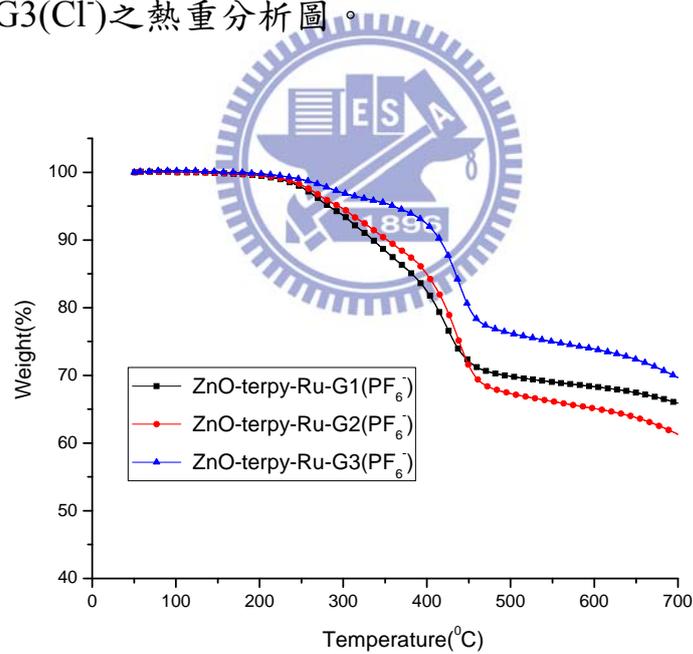


圖 4-9 ZnO-terpy-Ru-G1(PF₆⁻)、ZnO-terpy- Ru-G2(PF₆⁻)、ZnO-terpy-Ru-G3(PF₆⁻)之熱重分析圖。

為了瞭解 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy- Ru-G2、ZnO-terpy-

-Ru-G3 大致的吸附情形，因此藉由熱重分析儀(TGA)去分析(如圖 4-7)，並由圖 4-7 中的(b)得知在溫度 200°C 至 400°C 內，在 ZnO 奈米粒子上的 Terpy 熱重損失約 20%，相對地其 ZnO 奈米粒子約為 80%；藉由以上的比例 ZnO : Terpy = 80% : 20%，在圖 4-7 中其 ZnO-terpy-RuCl₃ 的 Terpy 熱重損失約 16%，故換算其 ZnO 奈米粒子為 64% 及 RuCl₃ 為 20% (其值整理如表一)；除此之外，在反應完成後，在未加入 NH₄⁺PF₆⁻ 去置換 Cl⁻ 之前，由於 terpyridine 所配位的 Ru²⁺ 將相對應兩個 Cl⁻，故經由分子量比 RuCl₃ : Ru²⁺(Cl⁻)₂ = 207.4 : 171.97 可換算出其熱重損失比由 ZnO : RuCl₃ = 64% : 20% 變成 ZnO : Ru²⁺(Cl⁻)₂ = 64% : 16.58%；相同地，利用 ZnO 與 Ru²⁺(Cl⁻)₂ 的比例及 ZnO 與 Terpy 的比例，由圖 4-8 中在 200°C 至 500°C 內所得的有機化合物之熱重損失，可換算出 ZnO-Terpy-Ru-G1(Cl⁻)₂、ZnO-Terpy-Ru-G2(Cl⁻)₂ 與 ZnO-Terpy-Ru-G3(Cl⁻)₂ 的各自 ZnO 奈米粒子分別為 51.4%、51.6% 及 53.2%；Terpy 含量分別為 12.9%、12.9% 及 13.3%；G1、G2 及 G3 分別為 22.5%、22.1% 及 19.7%。(數據整理如表二)；相對地在加入 NH₄⁺PF₆⁻ 去置換 Cl⁻ 之後，同樣地 terpyridine 所配位的 Ru²⁺ 將相對應兩個 PF₆⁻，因此同文獻所說 PF₆⁻ 能幾乎完全置換 Cl⁻(³⁸)，故經由分子量比 RuCl₃ : Ru²⁺(PF₆⁻)₂ = 207.4 : 492.1 可換算出其熱重損失比為 ZnO : Ru²⁺(PF₆⁻)₂ = 64% : 47.45%；相同地，利用 ZnO 與 Ru²⁺(PF₆⁻)₂

的比例及 ZnO 與 Terpy 的比例，由圖 4-9 中在 200°C 至 500°C 內所得的有機化合物之熱重損失，可換算出 ZnO-Terpy-Ru-G1(PF₆)₂、ZnO-Terpy-Ru-G2(PF₆)₂ 與 ZnO-Terpy-Ru-G3(PF₆)₂ 的 ZnO 奈米粒子分別為 39.5%、37.5% 及 42.6%；Terpy 含量分別為 9.9%、9.4% 及 10.7%；G1、G2 及 G3 分別為 21.5%、25.2% 及 15%。(數據整理如表三)。由以上換算所得到的數據，可以瞭解到在製作過程中熱重損失的趨勢，由表一及圖 4-7 可知在接上 RuCl₃ 之後，使得有機物質在溫度 200°C 至 400°C 內之熱重損失將會提升；表二及圖 4-8 可得知當 G1、G2、G3 接上之後，在各代的 Terpy 幾乎有相同熱重損失下，G1、G2 及 G3 分別為 22.5%、22.1% 及 19.7%，將其值對照其各代之分子量 G1 : G2 : G3 = 730.1 : 1226.9 : 2220.7，最後我們將表二中 G1、G2、G3 換算成莫耳比以後 G1 : G2 : G3 = 1 : 0.58 : 0.25 可間接得知隨著代數上升其吸附量是相對下降，可能由於立體效應所造成；最後我們將表三中 G1、G2、G3 換算成莫耳比以後，得到 G1 : G2 : G3 = 1 : 0.67 : 0.22，同樣的在置換陰離子之後，也有相同的趨勢，如表三及圖 4-9。

表一 ZnO 與 ZnO-Terpy-RuCl₃ 之熱重分析

| | ZnO | Terpy | RuCl ₃ |
|-----------------------------|-----|-------|-------------------|
| ZnO-Terpy | 80% | 20% | ----- |
| ZnO-Terpy-RuCl ₃ | 64% | 16% | 20% |

表二 ZnO-Terpy-Ru-G1(Cl⁻)₂、ZnO-Terpy-Ru-G2(Cl⁻)₂ 與

ZnO-Terpy-Ru-G3(Cl⁻)₂ 之熱重分析

| | ZnO | Terpy | Ru ²⁺ 及 (Cl ⁻) ₂ | G1/G2/G3 |
|------------------------|-------|-------|-------------------------------------------------------|----------|
| ZnO-Terpy-Ru-G1 | 51.4% | 12.9% | 13.3% | 22.5% |
| ZnO-Terpy-Ru-G2 | 51.6% | 12.9% | 13.4% | 22.1% |
| ZnO-Terpy-Ru-G3 | 53.2% | 13.3% | 13.8% | 19.7% |

表三 ZnO-Terpy-Ru-G1(PF₆⁻)₂、ZnO-Terpy-Ru-G2(PF₆⁻)₂ 與

ZnO-Terpy-Ru-G3(PF₆⁻)₂ 之熱重分析

| | ZnO | Terpy | Ru ²⁺ 及 (PF ₆ ⁻) ₂ | G1/G2/G3 |
|------------------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------|----------|
| ZnO-Terpy-Ru-G1 | 39.5% | 9.9% | 29.3% | 21.5% |
| ZnO-Terpy-Ru-G2 | 37.5% | 9.4% | 27.9% | 25.2% |
| ZnO-Terpy-Ru-G3 | 42.6% | 10.7% | 31.7% | 15.0% |

4.2.4 UV-vis 吸收光譜及 PL 放光光譜之探討

圖 4-10 為 ZnO、ZnO-Terpy、ZnO-Terpy-RuCl₃ 在 THF 中，重量百分濃度為 0.01% 的 UV-vis 吸收光譜圖；由吸收光譜圖可以知道 ZnO 有吸收峰在 323nm；藉由擁有三個氮的 Terpyridine 進行修飾後 (ZnO-Terpy)，則發現有兩個吸收峰在 337nm 及 452nm，並且對照未修飾前的 ZnO 吸收光譜圖，發現有些微的紅位移 (Red shift) 現象從 323nm 位移至 337nm；在修飾之後再與 RuCl₃ 形成有機-無機金屬鍵結 (ZnO-Terpy-RuCl₃)，其吸收光譜圖可發現在 453nm 有一個較高吸

收峰，但在 300nm 附近 ZnO 的吸收卻下降，目前推測是因為在 RuCl_3 形成有機-無機金屬鍵結後，會使 ZnO 形成較大的聚集(Aggregation)的現象(如圖 4-17 ZnO-terpy-RuCl₃ 之 TEM 圖)，而聚集會使入射光產生部分散射現象^{41(a)}，因此造成 ZnO 在 300nm 附近吸收程度下降。

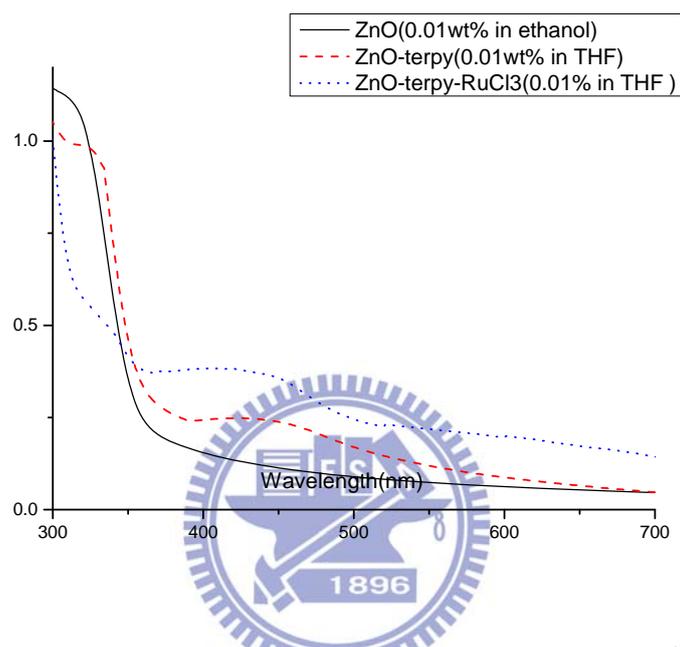


圖 4-10 ZnO、ZnO-Terpy、ZnO-Terpy-RuCl₃ 在 THF 中(0.01wt%)的 UV-vis 吸收光譜圖。

圖 4-11 為 G_1 、 G_2 、 G_3 在 THF 中，重量百分濃度固定為 10^{-5}M 的 UV-vis 吸收光譜圖及部分放大圖；由圖可知 G_1 有兩個吸收峰在 285nm 及 398nm， G_2 有兩個吸收峰在 283nm 及 363nm，而 G_3 有兩個吸收峰在 280nm 附近及 375nm；在重量百分濃度固定為 0.01wt% 的定量情況下，討論 G_1 、 G_2 、 G_3 的吸收，由圖發現吸收強度由 G_1 、 G_2 、 G_3 逐漸遞增，並且吸收範圍也是 G_1 、 G_2 、 G_3 逐漸增寬趨勢。

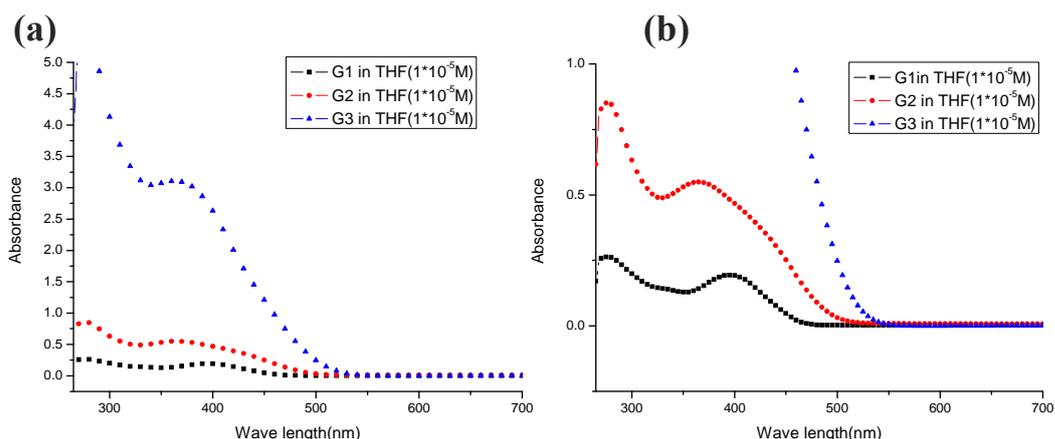
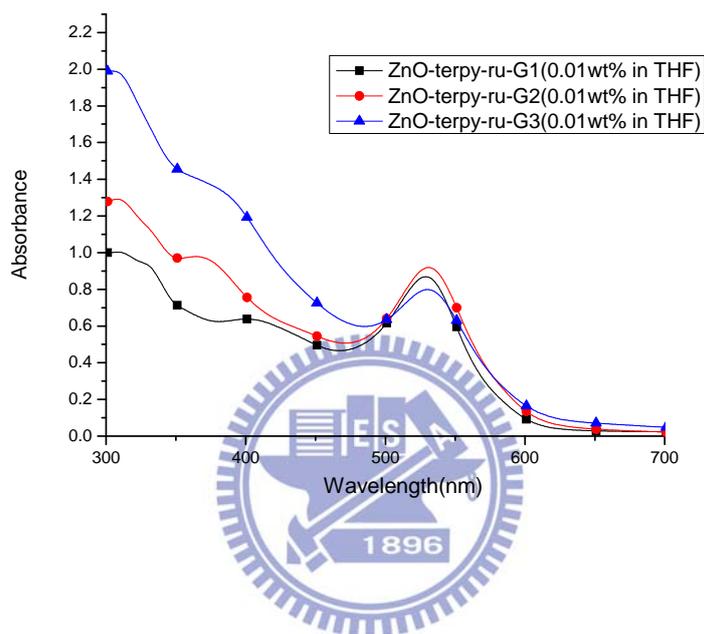


圖 4-11 G_1 、 G_2 、 G_3 在 THF 中($10^{-5}M$)的(a) UV-vis 吸收光譜圖及(b) 部分放大圖。

圖 4-12 為 ZnO-terpy-Ru- G_1 、ZnO-terpy-Ru- G_2 、ZnO-terpy-Ru- G_3 在 THF 中重量百分濃度固定為 0.01wt% 的 UV-vis 吸收光譜圖及其部分放大圖；由圖可知，ZnO-terpy-Ru- G_1 有兩個吸收峰在 313nm、404nm 及 529nm，ZnO-terpy-Ru- G_2 有兩個吸收峰在 310nm、369nm 及 536nm，ZnO-terpy-Ru- G_3 有兩個吸收峰在 309nm、389nm 及 537nm；分別藉由圖 4-12(a) 及圖 4-12(b) 比較可指出 ZnO-terpy-Ru- G_1 、ZnO-terpy-Ru- G_2 、ZnO-terpy-Ru- G_3 在 404nm、369nm、389nm 分別的吸收峰及在 310nm 附近的吸收，都來自 Terpyridine 及 dendrons (3T,7T and 15T) 所貢獻的吸收，並且在 529nm、536nm、537nm 的吸收峰，歸因於 MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)；此外，由圖可知，整體上 ZnO-terpy-Ru- G_3 與 ZnO-terpy-Ru- G_2 在 300~400nm 附近

的吸收強度較 ZnO-terpy-Ru-G1 強，而在 525~540nm 附近的 MLCT 的吸收強度 ZnO-terpy-Ru-T-G2 > ZnO-terpy-Ru-G1 > ZnO-terpy-Ru-G3。

(a)



(b)

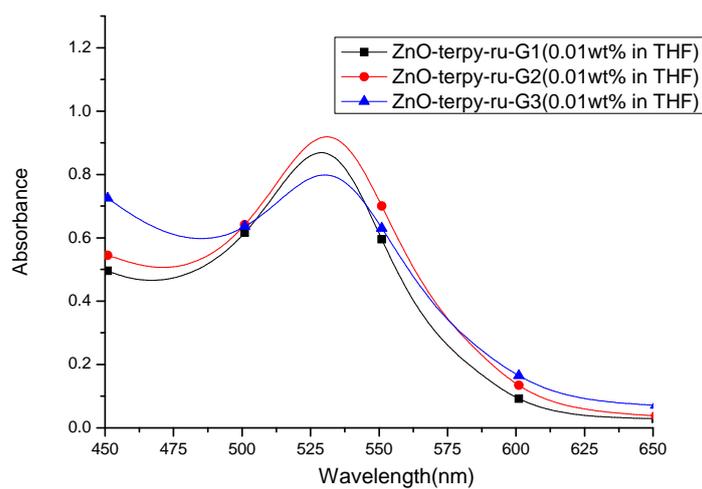


圖 4-12 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 在 THF 中(0.01wt%)的(a)UV-vis 吸收光譜圖及(b)部分放大圖

圖 4-13 為 G_1 、 G_2 、 G_3 在 THF 中，重量百分濃度固定為 $10^{-5}M$ 的 UV-vis 吸收光譜圖及部分放大圖；由圖可知，在 365nm 激發後，發現 G_1 在約 502nm 有放光， G_2 在約 540nm 有放光， G_3 在約 575nm 有放光並且 G_1 、 G_2 、 G_3 其放光強度隨著代數增加而逐漸增加。由 ZnO-terpy-Ru- G_1 、ZnO-terpy-Ru- G_2 、ZnO-terpy-Ru- G_3 在 THF 中 (0.01wt%) 的 PL 放光光譜圖(如圖 4-14)發現藉由 Ru 形成有機-無機金屬鍵結，修飾於 ZnO 奈米粒子表面，ZnO-terpy-Ru- G_1 在 487nm 及 589nm 有放光，ZnO-terpy-Ru- G_2 在 418nm 及 603nm 有放光，ZnO-terpy-Ru- G_3 在 437nm 及 612nm 有放光，並且 380~500nm 的放光由 Terpy 所貢獻，500~700nm 的放光由 G_1 、 G_2 、 G_3 所貢獻；兩圖比較卻發現各代的放光位置在修飾於 ZnO 奈米粒子表面之後，有紅位移(Red shift)的現象外，其放光強度有相反趨勢。

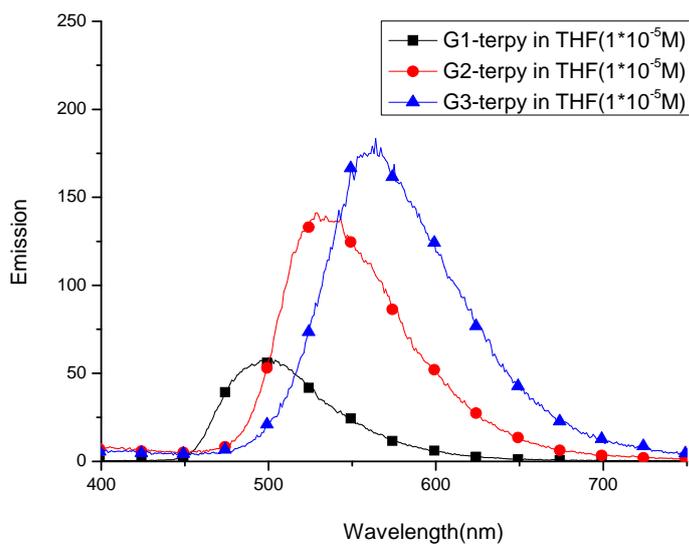


圖 4-13 G₁、G₂、G₃ 在 THF 中(10⁻⁵M)的 PL 放光光譜圖。

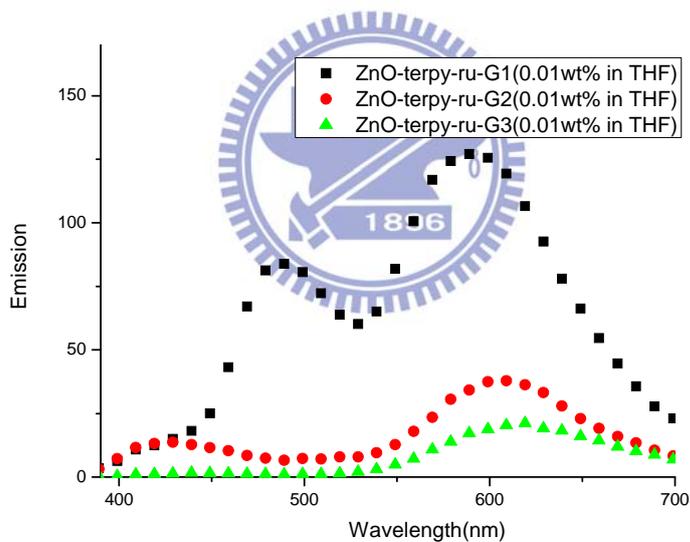


圖 4-14 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 在 THF 中(0.01wt%)的 PL 放光光譜圖。

圖 4-15 為 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 在旋轉塗佈(Spin-coating)在石英玻璃上的 UV 吸收光譜圖；由圖可

知，ZnO-terpy-Ru-G1 有兩個吸收峰在 451nm 及 550nm，ZnO-terpy-Ru-G2 有兩個吸收峰在 462nm 及 547nm，ZnO-terpy-Ru-G3 有兩個吸收峰在 411nm 及 552nm，雷同在溶液中的討論，各自的吸收峰 451nm、462nm 及 411nm 來自的 Terpyridine 及 dendrons 貢獻，各自在 550nm 附近的吸收峰歸因於 MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)；相較於在 THF 溶液中測得的吸收光譜圖，可知在薄膜中的吸收光譜都有明顯的紅位移(Red shift)的現象；此外，ZnO-terpy-Ru-G3 與 ZnO-terpy-Ru-G2 在 450nm 附近的吸收強度較 ZnO-terpy-Ru-G1 強，而 ZnO-terpy-Ru-G3 與 ZnO-terpy-Ru-G2 在 550nm 附近由 MLCT 的吸收強度較 ZnO-terpy-Ru-T-G1 弱。

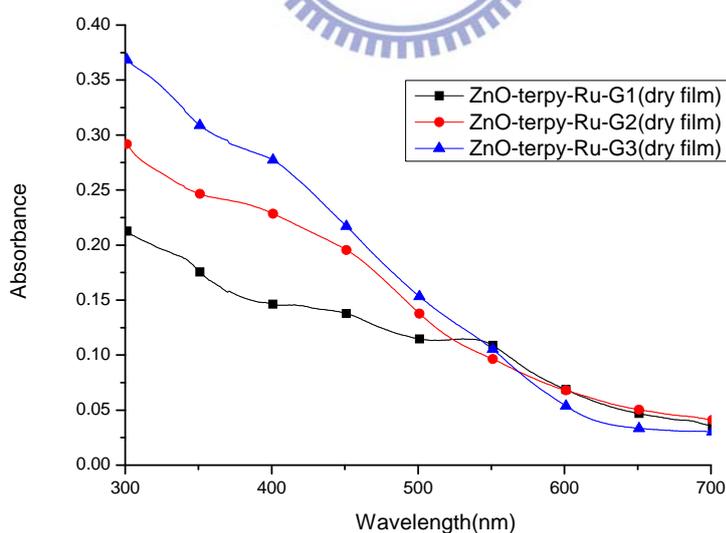
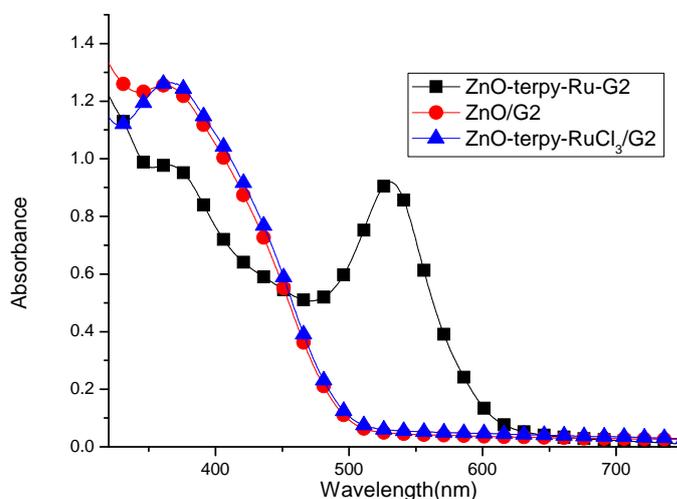


圖 4-15 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 薄膜狀態吸收光譜。

由 UV-vis 吸收光譜圖(如圖 4-16(a))，發現利用鍵結去修飾 ZnO 表面相較於純 ZnO 奈米粒子及 ZnO-terpy-RuCl₃ 直接混合 G2，其吸收範圍來得更寬，有顯著的 MLCT 吸收強度；此外，純氧化鋅奈米粒子及 ZnO-terpy-RuCl₃ 直接混合 G2，有幾乎相同的吸收情況，但在 PL 放光光譜圖中(如圖 4-16(b))，發現 ZnO-terpy-Ru-G2 相較 ZnO-terpy-RuCl₃/G2(由 TGA 得重量比為 3:1)與純 ZnO/G2(由 TGA 得重量比為 1.6:1)有明顯的淬滅(Quench)的現象。因此間接說明利用三個碳的碳鏈直接地鍵結，以便修飾 ZnO 奈米粒子表面，相較於 ZnO-terpy-RuCl₃ /G2 與 ZnO/G2 的混合方式，有較好的分子間電子轉移⁽³⁹⁾(Intramaterial Charge Transfer)，並且降低了電子及電洞再結合(Recombination)。對於 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 薄膜狀態的放光光譜，幾乎完全淬滅(Quench)了。

(a)



(b)

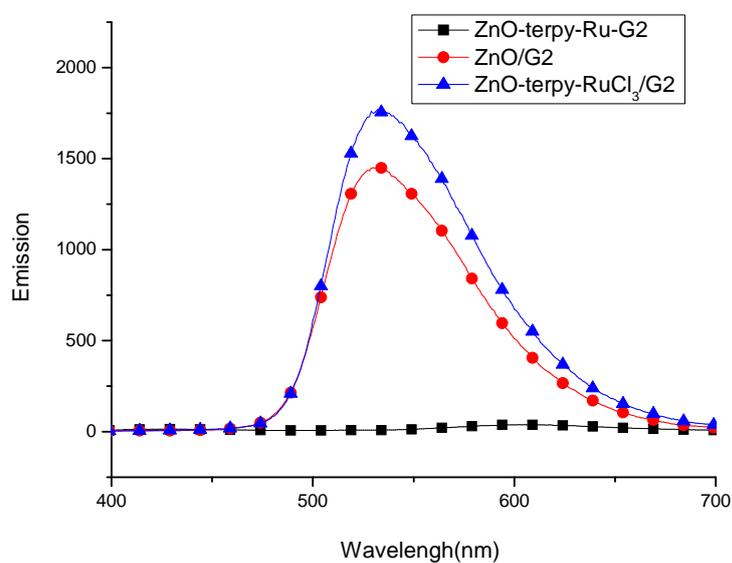


圖 4-16 ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO/G2 及 ZnO-terpy-RuCl₃/G2 在 THF

中的(a)UV-vis 吸收光譜圖及(b)PL 放光光譜圖。

4.2.5 TEM 穿透式電子顯微鏡

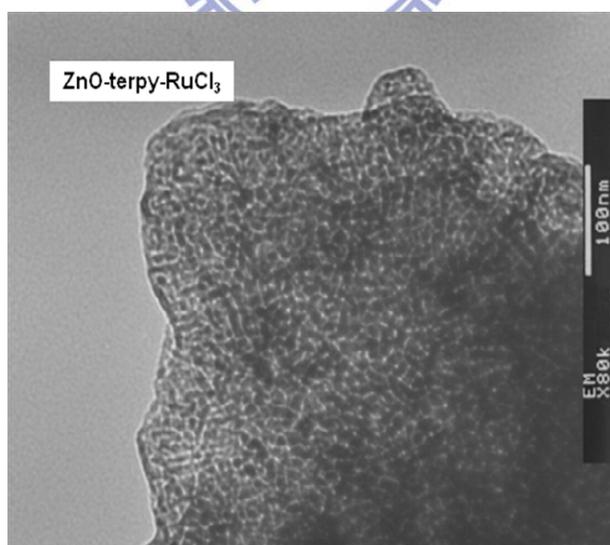


圖 4-17 ZnO-terpy-RuCl₃ 之穿透式電子顯微鏡圖(100nm)。

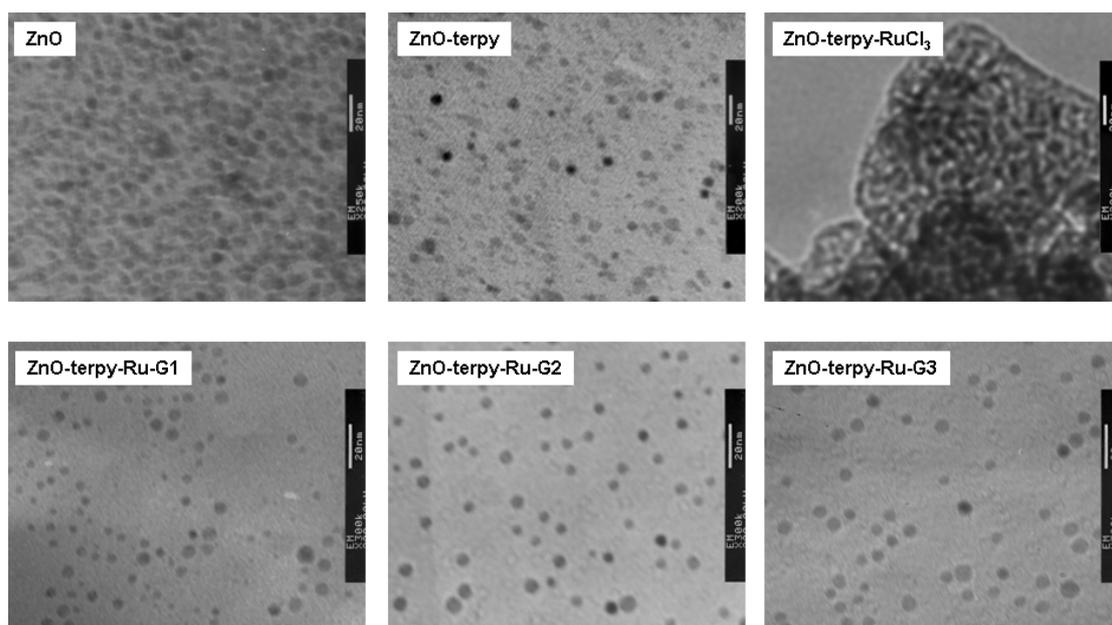


圖 4-18 (a)ZnO、(b)ZnO-terpy、(c)ZnO-terpy-RuCl₃、(d)ZnO-terpy-Ru-G1、(e)ZnO-terpy-Ru-G2、(f)ZnO-terpy-Ru-G3 之穿透式電子顯微鏡圖(20nm)。

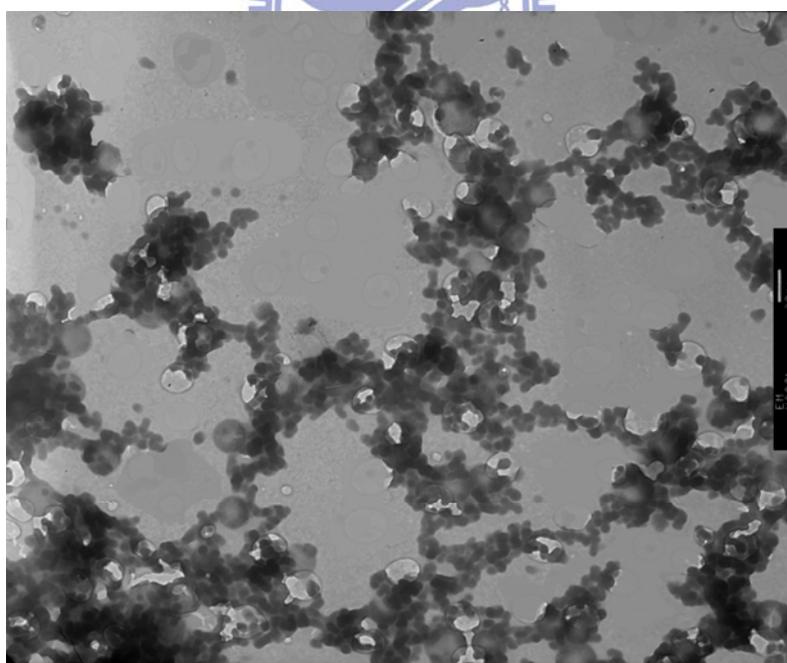


圖 4-19 ZnO-terpy-RuCl₃/G2 之穿透式電子顯微鏡圖(100nm)。

將樣品溶液滴入 300mesh 銅網，並在室溫下蒸發(solvent annealing)後去 TEM 分析(如圖 4-15)。從圖 4-18 (a) 可知尚未改質的 ZnO 奈米粒子，明顯顆粒證明 ZnO 奈米粒子成功合成，粒徑大小約為 5nm；圖 4-18(b) 為接枝上 terpyridine group 的 ZnO-Terpy 奈米粒子，觀察可見由於有機官能基的改質，使奈米粒子在有機溶液中有較好的分散性；圖 4-18(c)是將鈦(Ru)與 ZnO-Terpy 形成有機-無機金屬配位鍵 (ZnO-Terpy-RuCl₃)⁽⁴⁰⁾，從圖可見粒子表面由於金屬離子的吸附，造成 Image 有染色的效果，影像對比度明顯較高，證明金屬配位鍵的存在並且由於金屬易傾向於聚集 (如圖 4-15 ZnO-terpy-RuCl₃ 之 100nm TEM 圖)；最後將 G1、G2 及 G3 與 ZnO-Terpy-RuCl₃ 形成最後產物 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2 及 ZnO-terpy-Ru-G3(圖 4-18(d,e,f))，從圖可知在與 G1、G2 及 G3 接合後，發現具有分散的現象⁽³⁹⁾，並且隨著代數的增加，其分散程度更均勻。除此之外，由圖 4-18(a)~(f)的各種現象，可間接證明其各產物的形成過程。藉由 ZnO-terpy-RuCl₃/G2(如圖 4-19)與 ZnO-terpy-Ru-G2(如圖 4-18(e))之穿透式電子顯微鏡圖，可以瞭解到藉由 Dendrons 的直接鍵結，會使奈米粒子更均勻地分散，因此對其溶解度能有所改善。

4.3 電化學性質之探討

4.3.1 循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)

我們利用循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)，量測各高分子之電化學性質。進行 CV 量測時，先配置電解質溶液為 0.1 M 的 tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (Bu₄NPF₆) 無水 aceton-nitrile 溶液，ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 配置成 20 mg/1 ml 的 chlorobenzene 溶液。本次實驗所使用的 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。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 100 mV/s 的掃描速率去進行電化學的量測。在本文中，主要利用 CV 測得 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 之氧化電位求得最高填滿分子軌域(HOMO)，配合吸收光譜也可得到化合物之最低未填滿分子軌域(LUMO)。詳細的電化學資料則列於表四及圖 4-19。由於本次 CV 量測的是薄膜狀態的氧化還原，其膜厚較難逐一控制，因此電流範圍較廣。

由圖 4-20 可得知，HOMO、LUMO 以及光學能隙幾乎相近。其中 ZnO-terpy-Ru-G3 因為分子主鏈上 π 共軛長度的延伸，光學能隙稍微較窄。由文獻可知製成的太陽能電池元件時，其 donor 的 LUMO

電位最好要比 acceptor(如 ZnO)的 LUMO 電位高 0.3 eV 以上，以確保能有效地將電子傳遞到 Acceptor 上。而在本實驗中，三個修飾在 ZnO 奈米粒子上的染料分子其 LUMO 電位皆大於 ZnO 的 LUMO 電位 0.3 eV 以上，此數據雖然可以預測電流傳遞可能沒有問題；但就理論上的電子電洞分離能力來探討，若 Donor 的 HOMO 電位和 Acceptor 的 LUMO 電位差距越大，其分離效果則越好。

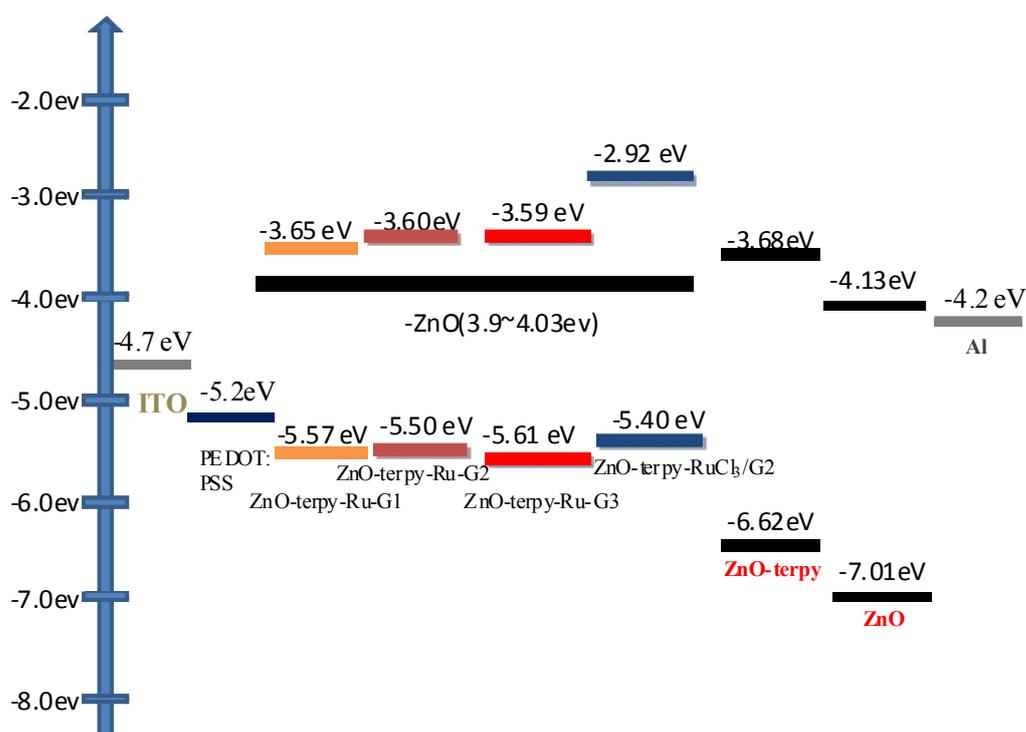


圖 4-20 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 的 HOMO 和 LUMO 能階示意圖。

表四 ZnO、ZnO-terpy、ZnO-terpy-RuCl₃/G2、ZnO-terpy-Ru-G 之電

化學性質數據

| Sample | $\lambda_{\text{onset, abs}}$ (nm) | E_g^a (eV) | $E_{(\text{ox})}^b$ | HOMO ^c | LUMO ^d | $E_{(\text{red})}^b$ | LUMO ^c | E_g^e |
|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|---------|
| ZnO-terpy-Ru-G1 | 648 | 1.91 | 0.98 | -5.57 | -3.65 | -0.56 | -4.03 | 1.54 |
| ZnO-terpy-Ru-G2 | 651 | 1.90 | 0.91 | -5.50 | -3.60 | -0.63 | -3.96 | 1.53 |
| ZnO-terpy-Ru-G3 | 613 | 2.02 | 1.02 | -5.61 | -3.59 | -0.60 | -3.99 | 1.62 |
| ZnO | ----- | ----- | 2.42 | -7.01 | ----- | -0.46 | -4.13 | 2.88 |
| ZnO-terpy | ----- | ----- | 2.03 | -6.62 | ----- | -0.91 | -3.68 | 3.05 |
| ZnO-terpy-RuCl ₃ /G2 | 501 | 2.47 | 0.81 | -5.40 | -2.93 | -0.67 | -3.92 | 1.48 |

a. 光學能帶 $E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ ，其中 λ_{onset} 為吸收光譜(in THF solution)中吸收波長的切線。

b. 以 Acetonitrile 作為溶劑，加入 [(n-C₄H₉)₄N]PF₆ 作為電解質。

c. 依方程式 $E_{\text{HOMO}} = [-(E_{\text{ox}} - 0.21) - 4.8]$ eV，其中 0.21 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。

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

e. 電子能帶 $E_g = E_{(\text{red})}^b - E_{(\text{ox})}^b$ (如表四)

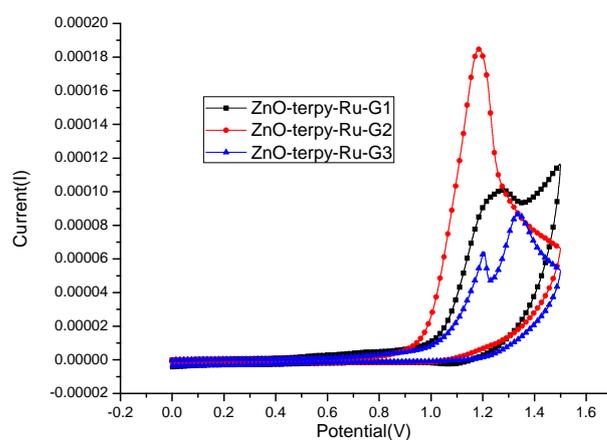


圖4-21 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3在氧

化電位下之循環伏安圖。

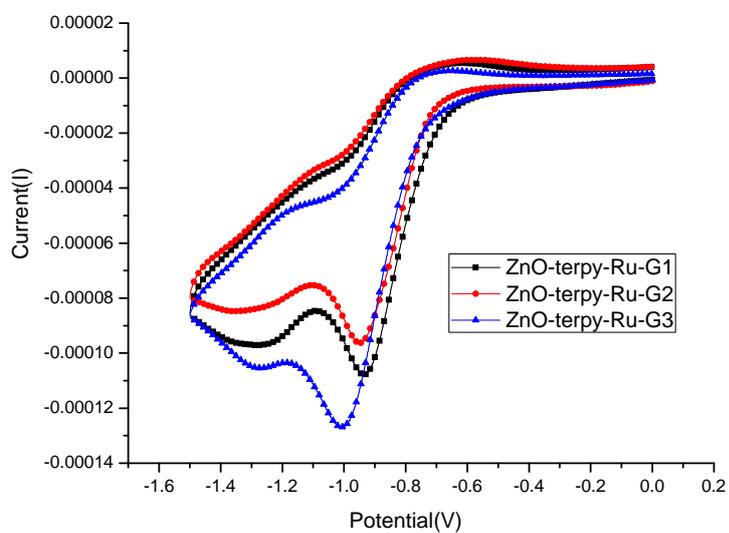
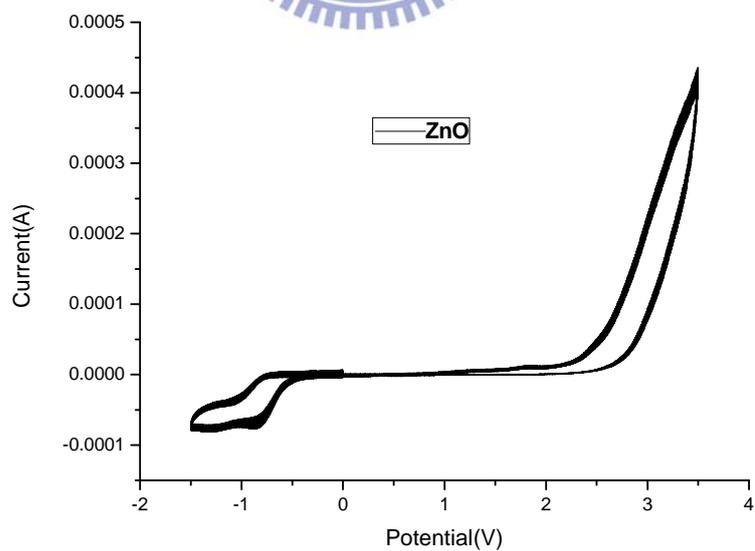


圖 4-22 ZnO-terpy-Ru-G1、ZnO-terpy-Ru-G2、ZnO-terpy-Ru-G3 在還

原電位下之循環伏安圖。

(a)



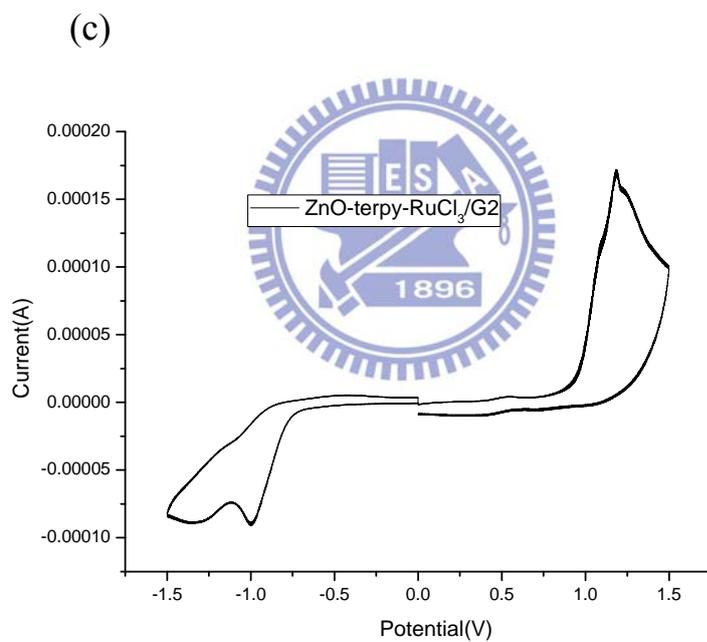
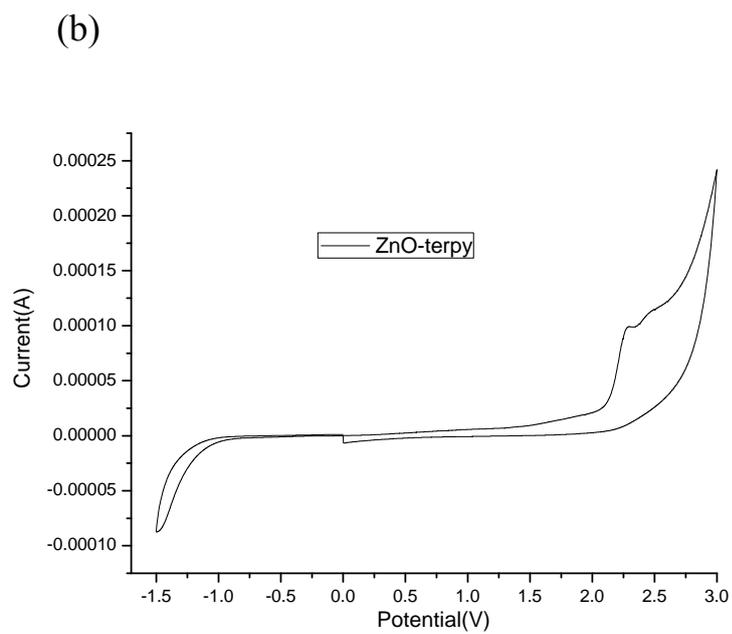


圖 4-23 (a) ZnO (b)ZnO-terpy (c) ZnO-terpy-RuCl₃/G2 在氧化還原電

位下之循環伏安圖。

4.3.2 太陽能電池之性質

將已修飾的氧化鋅奈米粒子(ZnO-terpy-Ru-G3 : PCBM)以不同比例混摻 PCBM 的異質接面太陽能電池(bulk heterojunction solar cells)之短路電流 (J_{sc})、開環電壓(V_{oc})、填充因子(FF)、轉換效率(PCE)如表五所示。本論文元件中的主動層(active layer)所選用的溶劑是 Chloroform，以不同比例混摻 PCBM，再用固定轉速 2500 rpm 塗佈在 PEDOT : PSS 層上，並鍍上電極 Al，而所選用的基材是 ITO 玻璃。其元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/ Active layer/Al，如圖 4-24 所示。

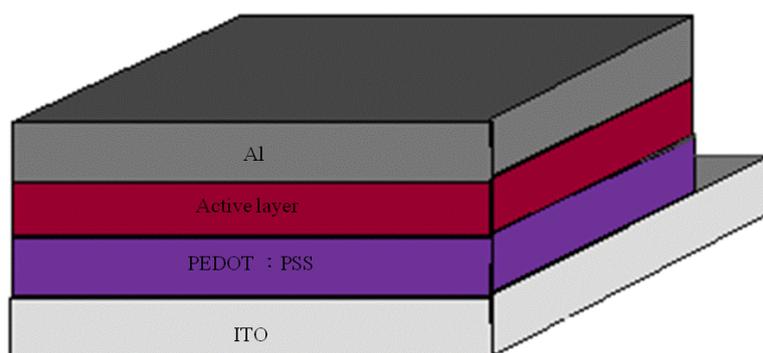


圖 4-24 太陽能電池元件結構圖。

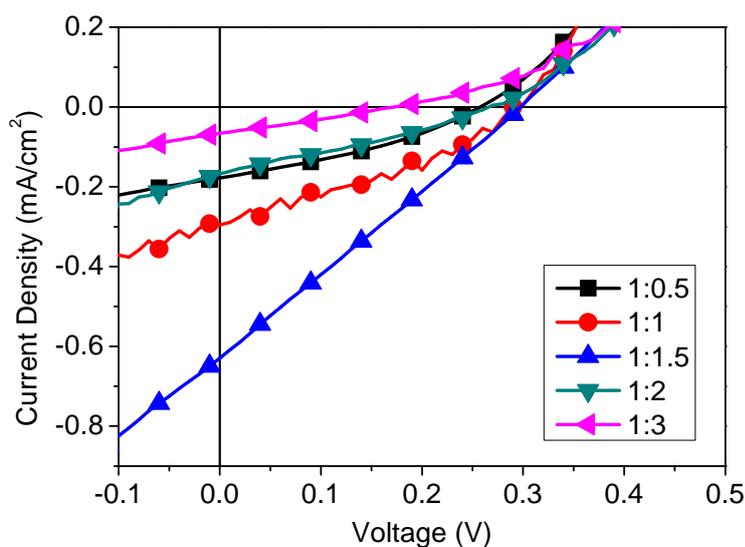


圖 4-25 不同比混摻的 ZnO-terpy-Ru-G3 : PCBM 之 J-V 曲線圖。

表五 不同混摻比例(ZnO-terpy-Ru-G3 : PCBM)後之元件量測數據。

| ZnO-terpy-Ru-G3 :PCBM (wt %) | $J_{sc}(mA/cm^2)$ | Voc(V) | FF | $\eta(\%)$ |
|---------------------------------|-------------------|--------|------|------------|
| 1:0.5 | 0.177 | 0.26 | 0.32 | 0.015 |
| 1:1 | 0.341 | 0.33 | 0.26 | 0.029 |
| 1:1.5 | 0.629 | 0.30 | 0.25 | 0.047 |
| 1:2 | 0.167 | 0.27 | 0.29 | 0.013 |
| 1:3 | 0.066 | 0.18 | 0.25 | 0.003 |

我們將三個樣品製作成太陽能電池，由於其成膜特性不佳，我們將 ZnO-terpy-Ru-G3 混摻不同比例的 PCBM 去測其太陽能電池的性質，並且我們利用不同的溶劑去旋轉塗佈，經過測試以後，目前以 chloroform 作為主要的溶劑，以 15mg/ml 濃度固定轉速 2500 rpm 塗

佈，可發現以 ZnO-terpy-Ru-G3 :PCBM=1 : 1.5 的混摻比例，在 AM 1.5 的標準太陽光照射下，元件效率可達到 $\eta=0.047\%$ ， $J_{sc}=0.629 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc}=0.30 \text{ V}$ 、 $FF=0.25$ 。

4.4 結論及未來展望

本實驗將含有樹枝狀寡噻吩的鈦金屬複合物成功的修飾在 5nm 的氧化鋅奈米粒子表面，其中鈦金屬複合物來作為電子予體部分，藉由矽氧基成功地去鍵結於氧化鋅奈米粒子表面，並且合成出三個不同共軛長度的樹枝狀寡噻吩分子，進一步探討其光物理性質、電化學性質以及光電轉換效率。

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，藉由鈦金屬鍵結後，我們的吸收光譜變得較為寬廣，此外此現象有助於光電轉換效率的提升。隨著代數的增加也增寬了吸收光譜的吸收範圍並且我們藉由放光光譜證明了鈦金屬複合物能夠有效地電子遷移 (**Charge Transfer**) 至氧化鋅奈米粒子；從 TEM 瞭解到在利用鈦金屬結合樹枝狀寡噻吩分子與氧化鋅奈米粒子後，有良好的分散程度。如此一來，在擁有良好的電荷轉移能力及廣泛的吸收範圍，我們將此奈米複合材料應用在太陽能電池上，然而由於成膜特性不佳的影響，成為製作元件上的問題，因此我們利用不同溶劑嘗試去製作元件，目前我

們嘗試出利用 **Chloroform** 作為主要的溶劑，可發現以 **ZnO-terpy-**
Ru-G3 :PCBM=1 : 1.5 的混摻比例，在 **AM 1.5** 的標準太陽光照射下，
元件效率可達到 $\eta=0.047\%$ ， $J_{sc}=0.629 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc}=0.30 \text{ V}$ 、
FF=0.25。我們成功的開發出新一系列不同於以往的奈米複合材料，
未來可在分子的設計上，將針對於電子予體，以成膜特性為主要課
題，進行取代基的轉換，以利於光電轉換效率的提升，進一步改變奈
米金屬形狀進行改良與探討。



參考文獻

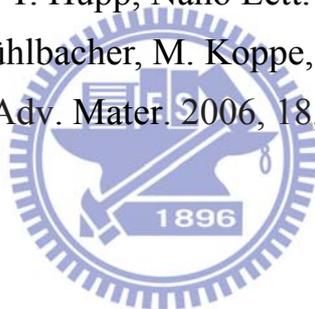
- 1.熊谷秀，「太陽能電池多晶矽基板製造技術」，太陽能及新能源學刊，第二卷，2007。
- 2.吳玉祥、李源弘、賴相宇，「太陽能電池多晶矽基板製造技術」，太陽能及新能源學刊，第一卷，2007。
- 3.物理雙月刊（廿七卷五期）2005年10月，701/(文/蔡進譯)
- 4.(a) 儀科中心簡訊 95 期/先進薄膜技術應用組 蔡孟諺；(b) B. Sun, H. Sirringhaus, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16231.
- 5.黃建昇，「結晶矽太陽能電池發展近況」，工業材料雜誌，150, 2003.
- 6.D. E. Carlson, C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 1976, 28, 671.
- 7.M. Powalla, ZSW Stuttgart, CIS and CdTe technology.
- 8.崔孟晉，「染料敏化太陽能電池電解質材料近況發展」，工業材料雜誌，257 期，184，2008。
- 9.崔孟晉，「染料敏化太陽能電池電解質材料近況發展」，工業材料雜誌，257 期，184，2008。
- 10.Z. Sheng. Wang; K. Sayama; and H. Sugihara; J. Phys. Chem. B .2005, 109, 22449 .
- 11.(a) W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, Adv. Mater. 2004, 16, 1009； (b) W. J. E. Beek, L. H. Slooff, M. M. Wienk, J. M. Kroon, R. A. J. Janssen, Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1703； (c) H. M. P. Wong, P. Wang, A. Abrusci, M Svensson, M. R. Andersson, N. C. Greenham, J. Phys. Chem. C. 2007, 111, 5244； (d) M. T. Lloyd, R. P.

- Prasankumar, M. B. Sinclair, A. C. Mayer, D. C. Olson and J. W. P. Hsu, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 4609.
- 12.(a) J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, and J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 6550 ; (b) I. Gur, N. A. Fromer, C. P. Chen, A. G. Kanaras, A. P. Alivisatos, *Nano Letters.* 2007, 7, 409.
- 13.F. Zhang, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2169.
- 14.D. Cui, J. Xu, T. Zhu, G. Paradee, S. Ashok, M. Gerhold, *Appl. Phys Lett.* 2006, 88, 183111.
- 15.S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, J. Roither, M. Kovalenko, G. Pillwein, W. Heiss, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 1095.
- 16.B. R. Saunders, M. L. Turner, *Advances in Colloid and Interface Science.* 2008, 138, 1.
- 17.C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48, 183.
- 18.F. Zhang, K. G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundström, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 667.
- 19.陳頤承，郭昭顯，陳俊亨，「太陽能電池量測技術」，*工業材料雜誌*，258期，249，2008。
- 20.(a) M. K. Nazeeruddin, F. DeAngelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 16835 ; (b) M. J. Grätzel, *Photochem. Photobiol. C.* 2003, 4, 145 ; (c) M. P. Grätzel, *Photo Voltaics*, 2006, 14, 429 ; (d) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han. *J. Appl. Phys. Part 2.* 2006, 45, L638 ; (e) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10720.

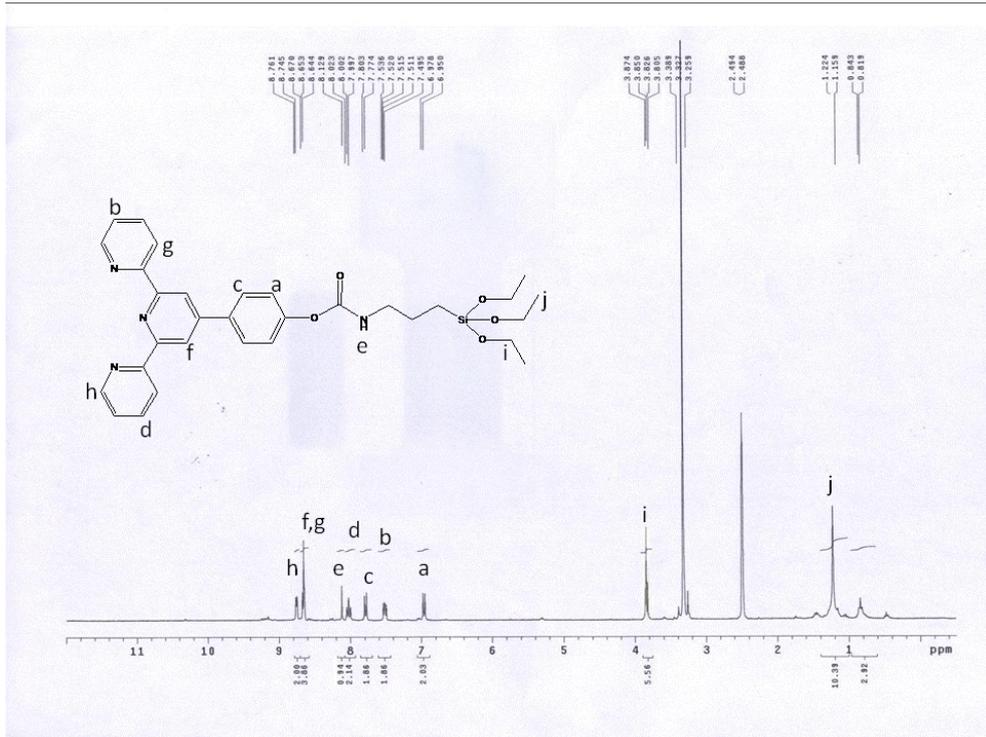
21. S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pe'chy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* 2006, 18, 1202.
22. (a) A. J. Moulé, J. B. Bonekamp, and K. Meerholz. *J. Appl. Phys.* 2006, 100, 094503. ; (b) B. Sun , N. C. Greenham, *Phys Chem Chem Phys.* 2006, 8, 3557. ; (c) P. Wang, A. Abrusci, H. M. P. Wong, M. Svensson, M. R. Andersson, N. C. Greenham. *Nano Let.* 2006, 6, 1789.
23. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* 2007, 107, 1324.
24. B. C. Thompson, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 58.
25. B. R. Saunders, M. L. Turner, *Advances in Colloid and Interface Science* 2008, 138, 1.
26. J. Kwak, W. K. Bae, M. Zorn, H. Woo, H. Y. Jaehoonv ,S. W. Kang,S. Weber, H. J. Butt, R. Zentel, S. Lee, K. Char, C. Lee, *Adv. Mater.* 2009, 21, 1.
27. (a) C. Y. Kwong, A. B. Djuricic, P. C. Chui, K. W. Cheng, W. K. Chan, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 384, 372. (b) P. Ravirajan, M. A. Peiro, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. C. Bradley, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 7635 ; (c) J. Boucle, P. Ravirajanac, J. Nelson, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 3141.
28. Z. Lin, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 6294.
29. (a) J. Locklin, D. Patton, S. Deng, A. Baba, M. Millan, R. C. Advincula, *Chem. Mater.* 2004, 16, 5187 ; (b) H. Hofmeier, A. El, Ghayoury, U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42, 4028.
30. J. Xu, J. Wang, M. Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries-EL, J. W. Petrich, and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 12828.

31. R. Marczak, F. Werner, J. F. Gnichwitz, A. Hirsch, D. M. Guldi, W. P. Eukert, *J. Phys. Chem. C*. 2009, 113, 4669.
32. A. Guchhait, A. K. Rath, A. J. Pal, *Chem. Mater.* 2009, 21, 5292.
33. P. Ravirajan, A. M. Peiro, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, and J. Nelson, *J. Phys. Chem. B*. 2006, 110, 7635.
34. M. R. Vasic, L. D. Cola, and H. Zuilhof, *J. Phys. Chem. C*. 2009, 113, 2235.
35. (a) C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, and K. C. Ho, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5954; (b) C. Y. Chen, J. G. Chen, S. J. Wu, J. Y. Li, C. G. Wu, and K. C. Ho, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7452 ; (c) P. Wang, C. Klein, R. H. Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 808 ; (d) C. Y. Chen, N. Pootrakulchote, S. J. Wu, M. Wang, J. Y. Li, J. H. Tsai, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin, and M. Graetzel, *J. Phys. Chem. C*. 2009, 113, 20752.
36. (a) Z. Lin, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 6294 ; (b) M. K. R. Fischer, C. Q. Ma, R. A. J. Janssen, and P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 4784.
37. J. Xu, J. Wang, M. Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries-EL, J. W. Petrich, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 12828.
38. (a) N. R. Jana, H. H. Yu, E. M. Ali, Y. G. Zheng, J. Y. Ying, *Chemical Communications* 2007, 14, 1406. ; (b) A. G. Marti'nez, J. P. Juste, L. M. Liz-Marza'n, *Adv. Mater.* 2009, 21, 1.
39. (a) L. Viaene, J. D'Olieslager, and S. D. Jaegere, *Inorganic Chemistry*, 1975, 14, 2733 ; (b) B. P. Sullivan, J. M. Calvert, and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1404. ; (c) J. P. Collin, S. Guillerez, J. P. Sauvage, F. Barigelletti, L. D. Cola, L. Flamigni, V. Balzan, *Inorg.*

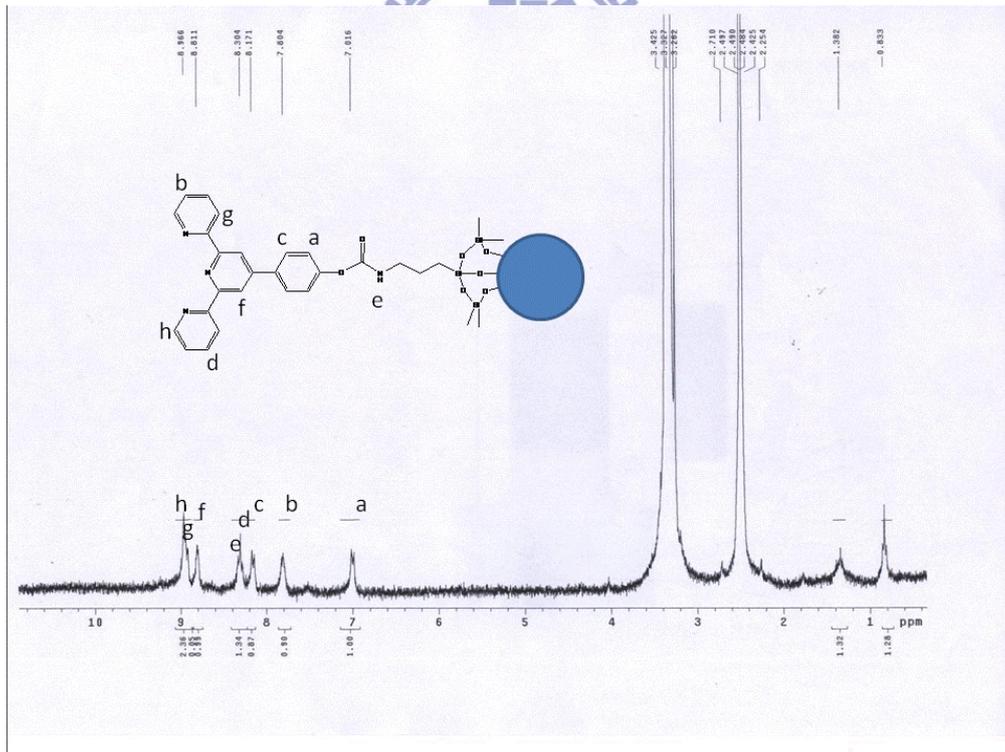
- Chem. 1991, 30, 4230 ; (d) B. D. Koivisto, K. C. D. Robson, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 9644 ; (e) I. Eryazici, G. R. Newkome, *New J. Chem.* 2009, 33, 345 ; (f) D. Qiu, Y. Cheng, L. Wang, *Dalton. Trans.* 2009, 3247.
40. (a) J. Xu, J. Wang, M. Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries-EL, J. W. Petrich, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 12828 ; (b) M. M. Alam, M. Mushfiq, H. Han, P. K. Bhowmik, K. Goswami, *Macromolecules.* 2008, 41, 7790.
41. (a) W. Chen, X. Tu, X Guo, *Chem. Commun.* 2009, 13, 1736 ; (b) Y. Kim, R. C. Johnson, J. T. Hupp, *Nano Lett.* 2001, 1, 165.
42. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* 2006, 18, 789.



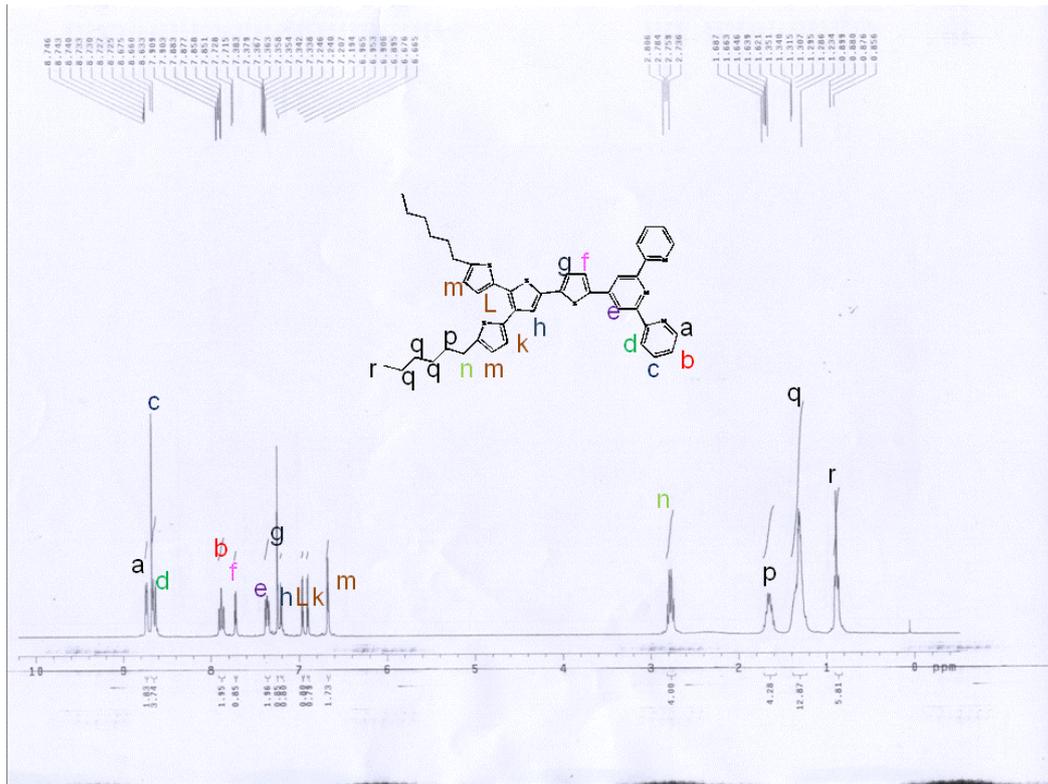




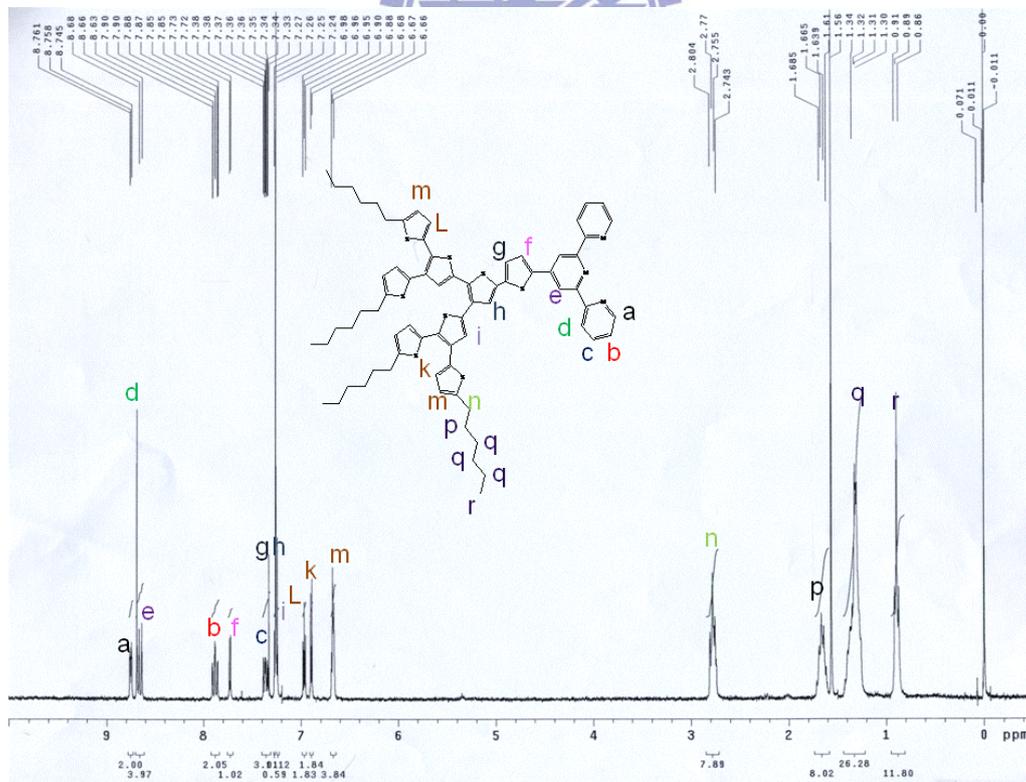
附圖 1 化合物 Terpy 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖



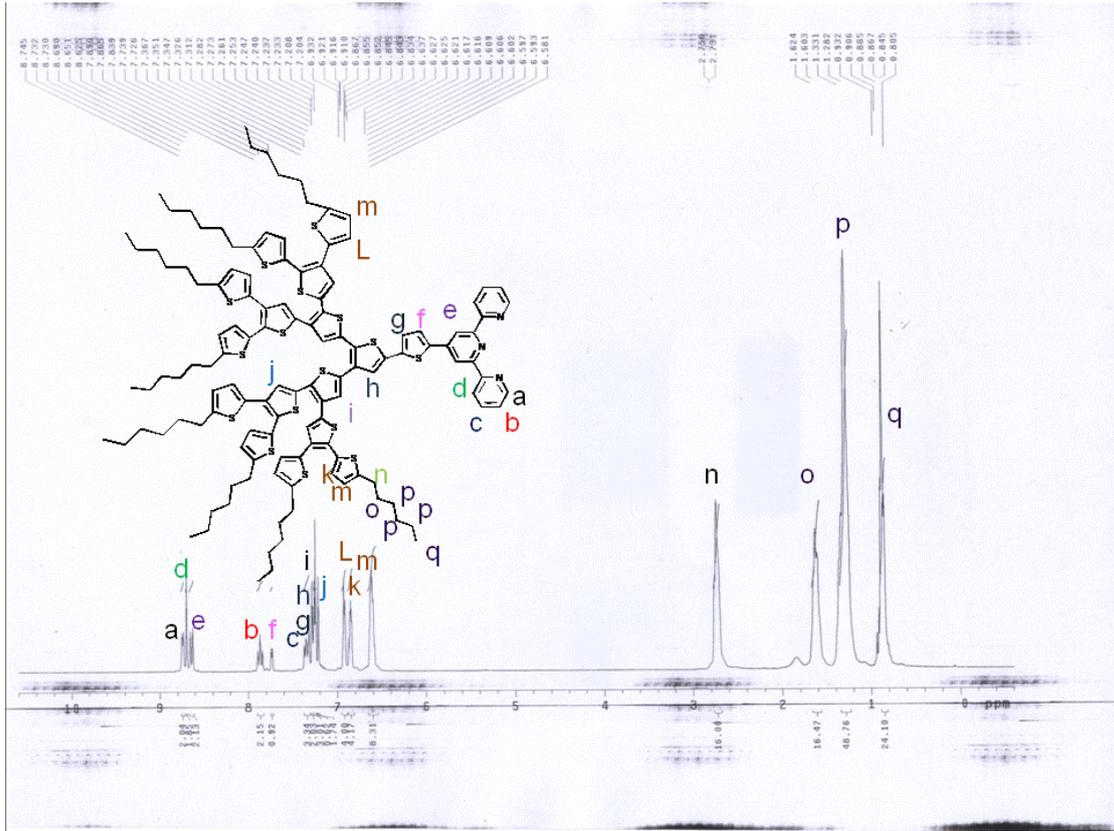
附圖 2 化合物 Terpy-ZnO 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖



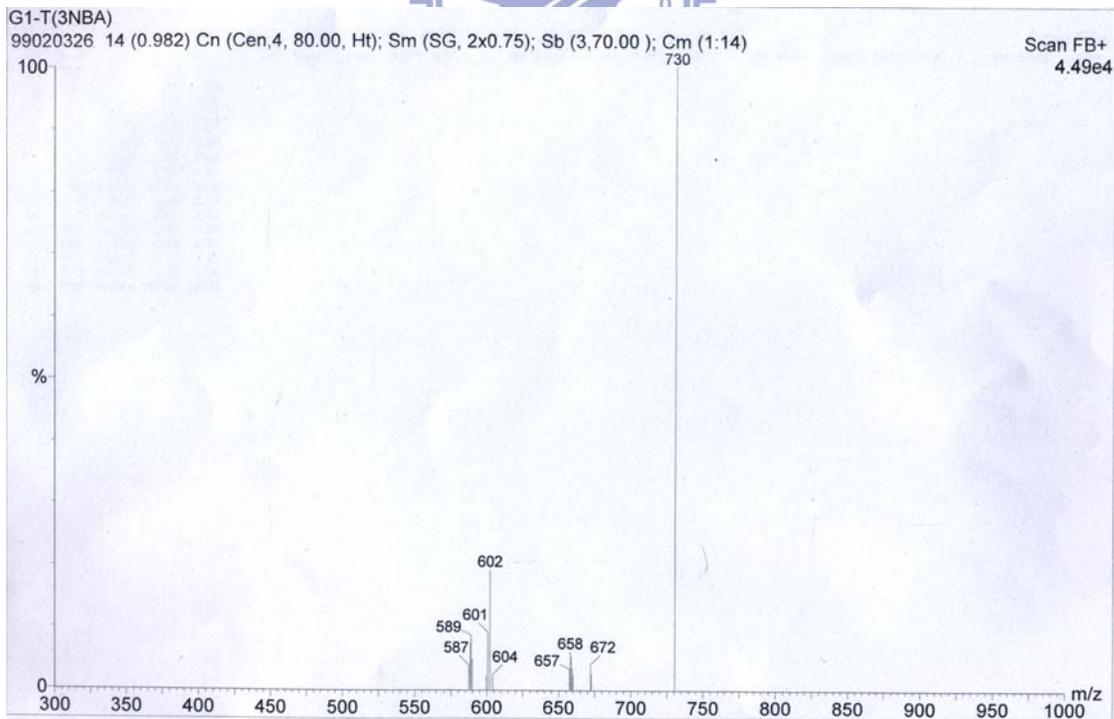
附圖 3 化合物 G1 之 ¹H-NMR 圖



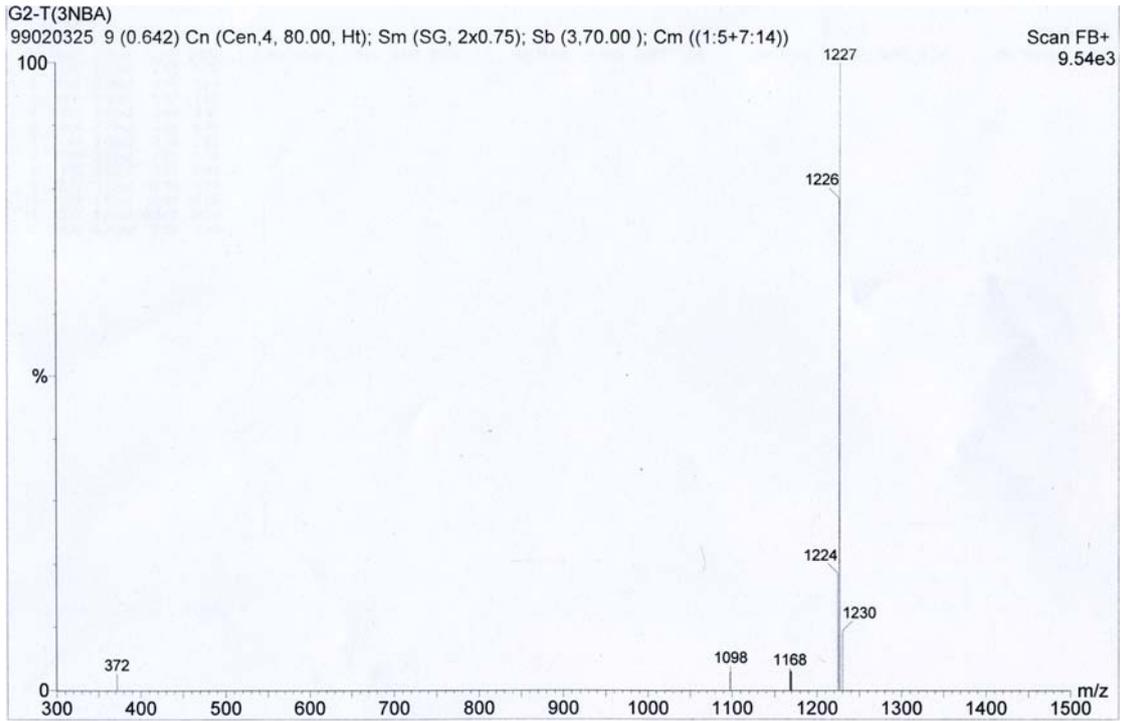
附圖 4 化合物 G2 之 ¹H-NMR 圖



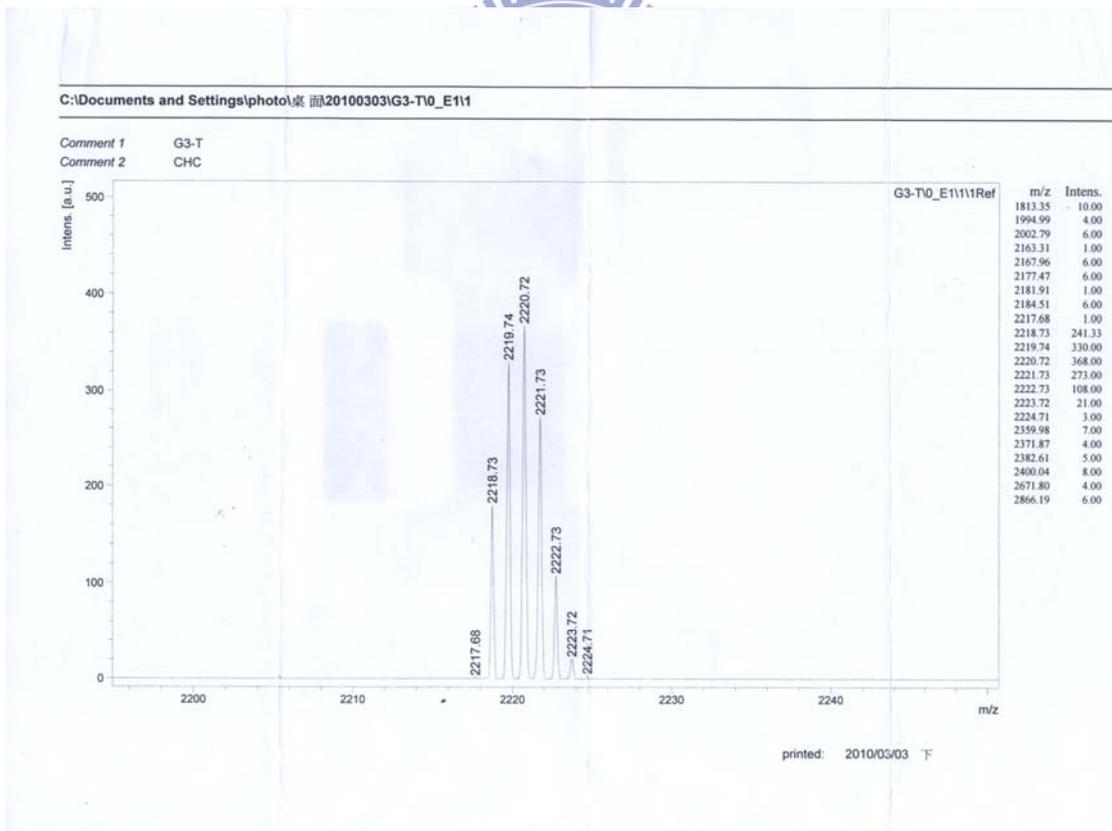
附圖 5 化合物 G3 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖



附圖 6 化合物 G1 之 MS-FAB 圖



附圖 7 化合物 G2 之 MS-FAB 圖



附圖 8 化合物 G3 之 MS-(MALDI-TOF)圖

國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

| | | | |
|-----------------------------------------|------------|--------------|------|
| 使用者姓名: 黃煜證 | | 中心編號: 990577 | |
| 服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: G1-Terpy | | | |
| 收件日期: 99 年 5 月 10 日 完成日期: 99 年 5 月 13 日 | | | |
| 分析結果: | | | |
| 實驗值: | N% | C% | H% |
| 1. | 5.94 | 70.24 | 5.85 |
| 2. | 5.90 | 70.29 | 5.93 |
| 3. | | | |
| 4. | | | |
| 推測值: | 5.76 | 70.74 | 5.94 |
| 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: | 10.30 | 71.18 | 6.50 |
| 建議: | | | |
| 費用核算: NCH: 800 元 | | | |
| 報告日期: 99 年 5 月 14 日 | | | |

儀器負責人簽章: 謝有容

技術員簽章: 技士李蕊明

附圖 9 化合物 G1 之元素分析

國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

| | | | |
|--------------------------------------|------------|-------------|------|
| 使用者姓名：黃煜證 | | 中心編號：990326 | |
| 服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：G2-T | | | |
| 收件日期：99 年 2 月 24 日 完成日期：99 年 3 月 3 日 | | | |
| 分析結果： | | | |
| 實驗值： | N% | C% | H% |
| 1. | 3.41 | 69.32 | 6.40 |
| 2. | 3.43 | 68.95 | 6.63 |
| 3. | | | |
| 4. | | | |
| 推測值： | | | |
| 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： | 10.43 | 70.92 | 6.50 |
| 建議： | | | |
| 費用核算：NCH：800 元 | | | |
| 報告日期：99 年 3 月 5 日 | | | |

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

附圖 10 化合物 G2 之元素分析
(理論值 N, 3.42; C, 69.51; H, 6.16)

國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

| | | | |
|-----------------------------------------|------------|--------------|------|
| 使用者姓名: 黃煜證 | | 中心編號: 990449 | |
| 服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: G3-T | | | |
| 收件日期: 99 年 4 月 14 日 完成日期: 99 年 4 月 21 日 | | | |
| 分析結果: | | | |
| 實驗值: | N% | C% | H% |
| 1. | 1.73 | 67.86 | 6.15 |
| 2. | 1.79 | 67.76 | 6.17 |
| 3. | | | |
| 4. | | | |
| 推測值: | 1.89 | 68.69 | 6.31 |
| 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: | 10.36 | 71.10 | 6.54 |
| 建議: | | | |
| 費用核算: NCH: 800 元 | | | |
| 報告日期: 99 年 4 月 26 日 | | | |

儀器負責人簽章: 謝有容

技術員簽章:

技士李蘊明

附圖 11 化合物 G3 之元素分析