

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

染料敏化太陽能電池染料共軛結構對穩定度
之探討

Dye Sensitized Solar Cells: The Effect of
 π -Conjugation Structure on Dye Stability

研究生：洪崇堯

指導教授：陳錦地 博士

中華民國九十九年八月

染料敏化太陽能電池染料共軛結構對穩定度之探討

Dye Sensitized Solar Cells: The Effect of
 π -Conjugation Structure on Dye Stability

研究生：洪崇堯

Student: Chong-Yao, Hong

指導教授：陳錦地 博士

Advisor: Dr. Chin-Ti, Chen

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

Aug. 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年八月

摘要

本論文中成功的合成出此系列 Donor- π -Acceptor (D- π -A) 有機染料，可分為兩大類：一類為其結構中具有可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料化合物，分別為 AN1CA、AN2CA、AN3CA；另一類為其結構中具有 ring-locked 不可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料化合物，分別為 ANR1CA 與 ANR2CA。經由理論計算的研究得知此系列化合物皆具明顯的 intramolecular charge transfer (ICT)。藉由染料化合物分別在溶劑中與吸附在二氧化鈦上時之吸收光譜、染料在二氧化鈦上的吸附量、染料莫耳消光係數、染料 HOMO/LUMO 能階之電化學測量、低能光電子能階 (AV-2) 之測量，以及染料化合物分別在溶劑中與吸附在二氧化鈦上穩定度之測量，來探討 π 共軛結構對穩定度及能量轉換效率之影響。

經由元件測試其能量轉換效率分別為 AN1CA 3.86% (參考之 N719 為 6.87%)、AN2CA 4.27% (參考之 Z907 為 5.06%)、AN3CA 4.39% (參考之 N719 為 6.27%)、ANR1CA 2.76% (參考之 N719 為 6.87%)、ANR2CA 1.92% (參考之 N719 為 6.87%)。

Abstract

In this thesis, we successfully synthesized series of Donor- π -Acceptor (D- π -A) organic dye. They can be divided into two categories: First, their structure is free-rotating π -conjugation structures, which are AN1CA, AN2CA, AN3CA; and the second is the structure with the ring-locked π -conjugation system, which are ANR1CA and ANR2CA. By theoretical calculation of this series of structures, we can know that they show the intramolecular charge transfer (ICT). Furthermore, we discussed the differences of π -conjugation structures influencing the stability and power conversion efficiencies. And then, we got the evidences by UV-vis spectra of the dyes were dissolved in a solvent and adsorbed on titanium dioxide surface, the loading of dyes on titanium dioxide, the dyes' molar extinction coefficient, the dyes' HOMO / LUMO energy level of the CV and DPV measurements, the AC-2 measurements, and the stability measurements of dyes were dissolved in a solvent and adsorbed on titanium dioxide surface.

Under the device measurement, their power conversion efficiency are AN1CA 3.86% (reference to the N719 is 6.87%), AN2CA 4.27% (reference to the Z907 is 5.06%), AN3CA 4.39% (reference N719 is 6.27%), ANR1CA 2.76% (reference to the N719 is 6.87%), ANR2CA 1.92% (reference to the N719 was 6.87%).

謝誌

在碩士班就讀的這兩年中，雖然遇到了很多挫折，但也得到了許多人的幫助與教導，訓練了我許多方面獨立思考的能力，讓所面臨的難題總能找到解決方法，使我受益良多，由衷感謝所有幫助我的人：

首先我要特別感謝的是中央研究院化學所陳錦地教授，由於進入了陳錦地教授實驗室使我開始接觸到有機材料科學，在研究的這兩年中，雖然陳老師很忙碌，但每當實驗遇到問題時，老師總是很有耐心的傾聽我們所遇到的問題，然後逐一的與我們討論與尋求解決的辦法，這為我建立了很好的專業基礎，也使我對化學有更進一步的了解。

接著我要非常感謝口試委員林建村與孫世勝教授、實驗室的每個成員及林建村實驗室的徐英展博士，由於你們的大力幫助使我才能順利的完成碩士論文。

再來我要感謝大學的化學老師高華生教授，也就因為高老師給了我做專題的機會，使我在大學期間有了一段很好訓練過程，對我碩士班所做的研究很有幫助。同時我也非常感謝高中的化學老師，王宇老師，在高中初次接觸到化學總是感覺很陌生且充滿了種種問號，但王老師總是以淺顯易懂的方式敘述使我們了解，這開啟了我對化學的興趣之門。

最後要感謝我的家人及朋友，在這兩年的研究過程中給了我很多實際與精神上的支柱，這也是我能完成論文的一大動力來源。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
謝誌.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vii
表目錄.....	xi
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 太陽能電池簡介.....	3
1-3 太陽能電池分類.....	4
1-3-1 矽基半導體型太陽能電池.....	5
1-3-2 化合物半導體型太陽能電池.....	7
1-3-3 有機材料型太陽能電池.....	9
1-3-3-1 有機光伏電池.....	9
1-3-3-2 染料敏化太陽能電池.....	12
1-4 染料敏化太陽能電池構造、設計、與工作原理.....	14
1-4-1 染料敏化太陽能電池構造.....	14
1-4-2 染料敏化太陽能電池工作原理.....	15

1-4-3 染料結構的設計.....	20
1-5 太陽放射光譜圖.....	27
1-6 太陽能電池元件數據量測.....	29
1-6-1 能量轉換效率(η).....	30
1-6-2 短路電流(short circuit current, J_{SC}).....	33
1-6-3 開路電壓(open circuit voltage, V_{OC}).....	34
1-6-4 填充因子(fill factor, FF).....	34
1-6-5 光電轉換效率(IPCE).....	35
1-7 有機染料敏化太陽能電池之分類.....	36
1-7-1 鈦(Ru)金屬錯合物染料(Ru-metal complex).....	36
1-7-2 不含金屬有機染料(metal-free organic dye).....	41
1-8 半導體材料層與其鍵結基團.....	52
1-9 研究動機.....	58
第二章 實驗.....	60
2-1 藥品.....	60
2-2 溶劑之前處理.....	61
2-3 實驗儀器.....	62
2-4 合成部分.....	66
第三章 結果與討.....	87

3-1 紫外-可見光吸收光譜與莫耳消光係數.....	88
3-2 染料在二氧化鈦上之吸收光譜與吸附量.....	97
3-3 染料分子之穩定度測試.....	101
3-3-1 染料分子在 THF 溶液中之穩定度.....	101
3-3-2 染料分子在二氧化鈦上之穩定度.....	105
3-4 染料HOMO/LUMO能階之電化學測量.....	108
3-5 低能光電子能階 (Low-Energy Photoelectron Spectrometer) 之測量(AC-2).....	117
3-6 染料HOMO/LUMO能階理論計算.....	121
3-7 DSSC元件光電效能表現與其分析.....	127
第四章 結論.....	132
參考文獻.....	134
附錄一、化合物鑑定圖譜.....	140

圖目錄

圖1-1-1, 世界能源使用比例圖與二氧化碳排放量.....	2
圖1-3-1, 太陽能電池分類圖.....	4
圖1-3-2, 太陽能種類、材料及光電轉換效率.....	5
圖1-3-3, 矽基太陽電池發電原理.....	6
圖1-3-4, 連續式濺鍍法與典型CIGS太陽能電池元件.....	8
圖1-3-5, 串聯式化合物太陽能電池.....	9
圖1-3-6, 有機光伏電池基本結構.....	10
圖1-3-7, 有機光伏電池工作機制.....	11
圖1-3-8, N3、Black dye、N719結構.....	13
圖1-4-1, 染料敏化太陽能電池構造.....	15
圖1-4-2, 染料敏化太陽能電池機制原理.....	15
圖1-4-3, 電荷轉移路徑及所需時間.....	17
圖1-4-4, 染料敏化太陽能電池中各界面的電荷轉移所需時間簡圖.....	18
圖1-4-5, 驅動力(driving force)示意圖.....	21
圖1-4-6, JK-57、JK-58、JK-59結構圖.....	21
圖1-4-7, JK-57、JK-58、JK-59吸附在TiO ₂ 時的吸收光譜.....	22
圖1-4-8, JK-57、JK-58、JK-59在照光前後的電子雲分佈.....	23
圖1-4-9, 電子傳遞示意圖.....	24

圖 1-4-10, 常見的共吸附劑結構.....	25
圖 1-4-11, TT1 改變不同 CDCA 濃度的吸收光譜及 IPCE 圖.....	26
圖 1-4-12, C101 元件 C 測量值.....	27
圖 1-5-1, 太陽放射光譜圖.....	28
圖 1-5-2, Air Mass 示意圖.....	29
圖 1-6-1, 染料 N719 製成元件之 IV curve.....	31
圖 1-6-2, 染料 C101、C102 的分子結構.....	32
圖 1-6-3, 染料 C101、C102 元件 IV curve.....	33
圖 1-6-4, 太陽能電池之 I-V 曲線特性圖.....	35
圖 1-6-5, C101、C102 之 IPCE 曲線.....	36
圖 1-7-1, N3 染料電子傳遞情形.....	38
圖 1-7-2, N3 與 Black dye 的 IPCE 圖.....	39
圖 1-7-3, 常用來調控 LUMO 能階的配位基.....	40
圖 1-7-4, Coumarin 衍生物.....	43
圖 1-7-5, Donor- π -Acceptor (D- π -A) 系統示意圖.....	43
圖 1-7-6, C206、C211 結構與效率.....	44
圖 1-7-7, 此類含有 1,3-cyclohexadiene 之染料其結構與吸收光譜.....	48
圖 1-7-8, 此類含有 1,3-cyclohexadiene 之染料其莫耳消光係數與效率.....	49
圖 1-7-9, 此類含有 isophorone 之染料其結構與吸收光譜.....	50

圖 1-7-10, 此類含有 isophorone 之染料其 I-V curve、IPCE、效率.....	51
圖 1-8-1, 不同尺寸的二氧化鈦所造成 IPCE 差異.....	53
圖 1-8-2, 以掃描式電子顯微鏡(SEM)拍攝二氧化鈦顆粒圖.....	53
圖 1-8-3, 半導體材料的能帶分佈.....	54
圖 1-8-4, C101、C102 FTIR 光譜.....	55
圖 1-8-5, 染料分子與二氧化鈦的三種鍵結方式.....	56
圖 1-8-6, PO ₃ H ₂ 、COOH 吸附在 TiO ₂ 表面可能的情形.....	56
圖 1-8-7, 酸根數目與位置對二氧化鈦上染料排列之影響.....	57
圖 1-9-1, ANR1CA 與 ANR2CA 之結構.....	58
圖 1-9-2, AN1CA、AN2CA、AN3CA 染料分子之結構.....	59
圖 3-1-1, 各化合物吸收光譜圖.....	88
圖 3-1-2, AN1CA 之吸收光譜圖.....	89
圖 3-1-3, AN2CA 之吸收光譜圖.....	90
圖 3-1-4, AN3CA 之吸收光譜圖.....	91
圖 3-1-5, ANR1CA 之吸收光譜圖.....	92
圖 3-1-6, ANR2CA 之吸收光譜圖.....	93
圖 3-1-7, 此系列染料在 MeOH、EA 和 toluene 溶劑下之吸收光譜.....	96
圖 3-2-1, 此系列染料分別在 THF 溶劑中和吸附在 TiO ₂ 上之吸收光譜.....	98

圖 3-3-1，此系列染料分子分別在 THF 溶劑中非照光(左邊)與照光 (右邊)之吸收光譜圖.....	103
圖 3-3-2，此系列染料分子在二氧化鈦上照光之吸收光譜圖.....	106
圖 3-4-1，此系列染料在 THF 中的 CV 圖.....	110
圖 3-4-2，此系列染料利用 CV 所測得之能階圖(能階差= E_g).....	113
圖 3-4-3，此系列染料在 THF 中的 DPV 圖.....	115
圖 3-4-4，此系列染料利用 DPV 所測得之能階圖(能階差= E_g).....	116
圖 3-5-1，吸附在二氧化鈦上的染料利用低能表面功函數量測儀 (AC-2) 決定染料 HOMO 能階.....	118
圖 3-5-2，染料分子吸附在二氧化鈦之能階圖 (利用染料在 THF 溶劑中 UV-visible 吸收光譜上的 λ_{onset} 與 AC-2 測量數據計算而得).....	120
圖 3-5-3，染料分子吸附在二氧化鈦之能階圖 (利用染料鍵結在 TiO_2 時 UV-visible 吸收光譜上的 λ_{onset} 與 AC-2 測量數據計算而得).....	120
圖 3-6-1，此系列染料理論計算之能階圖.....	126
圖 3-7-1，此系列染料 DSSC 元件電流-電壓特性曲線.....	128
圖 3-7-2，此系列染料 IPCE 光譜圖.....	129

表目錄

表 1-4-1, JK-57、JK-58、JK-59、N719 太陽能電池數據.....	22
表 1-4-2, CDCA 濃度對 TT1 染料效率之影響.....	26
表 1-7-1, 鈦金屬錯合物染料結構及元件數據.....	40
表 1-7-2, 有機染料結構及元件數據.....	45
表 3-1-1, 染料分子在 THF 中吸收峰之吸收波長與其莫耳消光係數.....	94
表 3-1-2, 此系列染料在 MeOH、EA 和 toluene 溶劑中吸收光譜數據.....	96
表 3-2-1, 化合物吸附在 TiO ₂ 、於溶劑中之吸收值及半波寬.....	98
表 3-2-2, 染料分子在二氧化鈦上的吸附度.....	100
表 3-3-1, 此系列化合物在 THF 中照光與非照光之吸收波長、吸收值、 與衰減比例.....	103
表 3-3-2, 吸附在二氧化鈦上染料之吸收波長、吸收值、衰減比例.....	107
表 3-4-1, 此系列染料之電化學(CV)數據.....	112
表 3-4-2, 此系列染料之電化學(DPV)數據.....	115
表 3-5-1, 系列染料在二氧化鈦上之 AC-2 測量數據.....	119
表 3-6-1, AN1CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖.....	122
表 3-6-2, TDDFT 計算 AN1CA S ₁ 電子躍遷結果.....	122
表 3-6-3, AN2CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖.....	123
表 3-6-4, TDDFT 計算 AN2CA S ₁ 電子躍遷結果.....	123

表 3-6-5, AN3CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖.....	123
表 3-6-6, TDDFT 計算 AN3CA S_1 電子躍遷結果.....	124
表 3-6-7, ANR1CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖.....	124
表 3-6-8, TDDFT 計算 ANR1CA S_1 電子躍遷結果.....	124
表 3-6-9, ANR2CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖.....	125
表 3-6-10, TDDFT 計算 ANR2CA S_1 電子躍遷結果.....	125
表 3-7-1, 系列染料的 DSSC 量測數據.....	128



第一章 緒論

1-1 前言

諾貝爾化學得主 Richard Smalley 曾提出：「Top Ten Problems of Humanity for Next 50 Years¹」，依序為：

1. Energy
2. Water
3. Food
4. Environment
5. Poverty
6. Terrorism and War
7. Disease
8. Education
9. Democracy
10. Population

這十項問題其實都是一環扣著一環、互相牽制影響。目前世界各國都面臨能源危機的問題，倘若這危機無法得到一個良好的解決辦法，接踵而來便將是上述所提這十項人類的大問題。

目前能源主要還是仰賴石化能源(圖 1-1-1)^{2,3}。但根據統計這些石化能源儲存的量僅可供人類未來幾十年所使用，使用石化能源會排放大量溫室氣體二氧化碳(圖 1-1-1)^{2,3}，長久下來會造成嚴重的溫室效應，因此尋找、開發對環境不會造成汙染又可取代傳統石化能源的「綠色再生能源」便是當務之急。

目前「綠色再生能源」包含風力、水力、地熱能、潮汐發電、生質能及太陽能。前幾項能源因受限於環境及地形無法大量生產，唯有

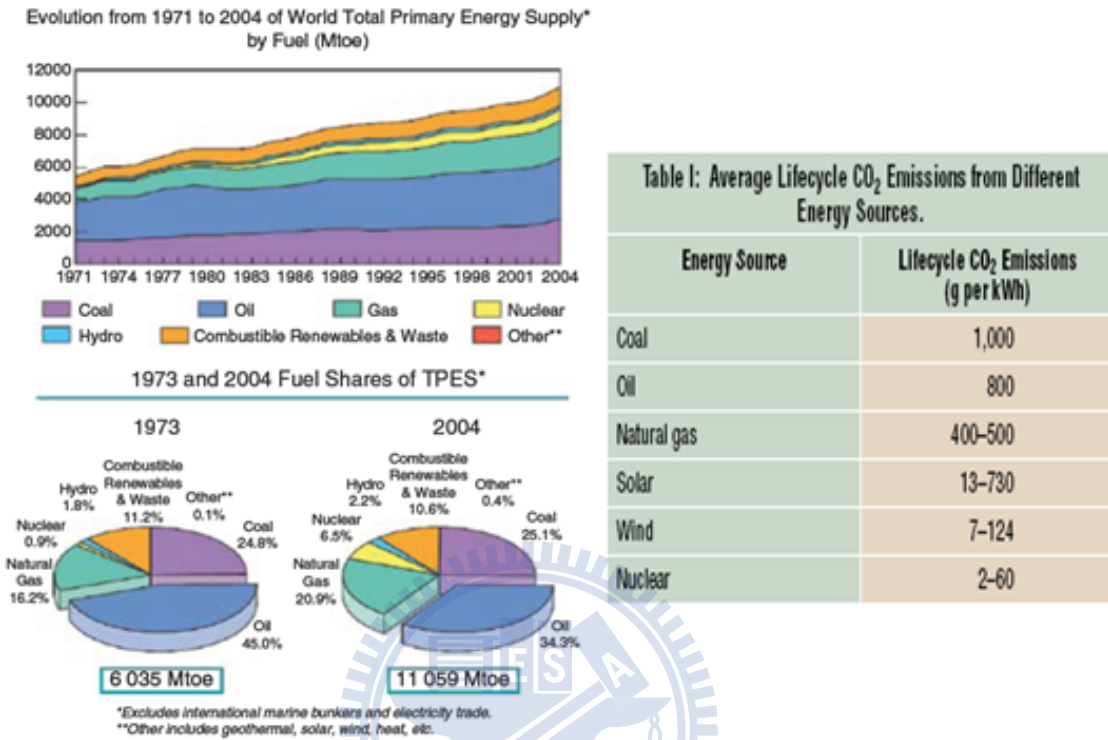


圖 1-1-1，世界能源使用比例圖與二氧化碳排放量^{2,3}

太陽能不受這些限制，且在短時間內並無消耗殆盡的疑慮，極具開發潛力。太陽一年照射到地表的能源約有 3×10^{24} 焦耳，是人類一年所需消耗能量的 10000 倍，若能以一個光電轉換效率為 10% 的太陽能電池有效擷取 0.1% 太陽照射到地表的能量⁴，便足以供全人類所使用，可見太陽光真的是一個很好的能量來源。

臺灣目前大部分能源需仰賴國外進口，若能有效的結合台灣發達的高科技產業與自然賦予的充沛陽光，不但使我們能源可以自給自足，且能避免傳統石化能源所造成的環境汙染。

1-2 太陽能電池簡介

Photovoltaic effect 早在1839年就由法國物理學家A. E. Becquerel所發現，直到1883年，第一顆太陽能電池才由美國發明家Charles Fritts所發明。他將半導體硒（selenium）鍍在一層極薄的金（gold）上來進行光電轉換，但其元件效率大約只有1%左右⁵。隨後陸續有其他科學家發明構造較不一樣的太陽能電池，但皆效率不佳。

直到1954年，貝爾實驗室的三位科學家Daryl Chapin, Calvin Fuller, and Gerald Pearson意外在實驗中發現，若將少量的雜質參入矽中形成p-n junction可對光更加敏感，藉此製作出現代版太陽能電池⁶。當時其能量轉換效率為2-6%。

1970年中期，這類的單晶矽太陽能電池效率可達10%左右。到了80年代，美國Heller和義大利Razzini等人所製作的光電化學電池轉換效率已達12%⁷，但由於其價格仍然很昂貴所以並不普遍被大眾所使用，主要是被用在人造衛星及太空船上的電子儀器和設備，其需重量輕、壽命長，可承受各種衝擊且持續不斷提供電能之電池，而太陽能電池剛好可滿足這幾項基本的要求，美國的「先鋒一號」人造衛星就是用了這類太陽能電池做為電源供應，成為世界上第一個使用太陽能供應電流的衛星。

由於1970年代出現了世界石油危機，迫使人類需尋求新的能源，太陽能電池也因此由外太空轉向地表的使用。近年來由於科技的不斷進步加上

半導體產業的蓬勃發展，使得太陽能電池的效率及壽命都獲得大幅的提升，價格也大幅下降，使太陽能電池的應用漸趨普及。

1-3 太陽能電池分類

目前太陽能電池約可分為三類：矽基半導體型 (silicon type)、化合物半導體型 (compound type)、有機材料型 (organic type)，如圖

1-3-1⁸ 及圖 1-3-2⁹ 所示。

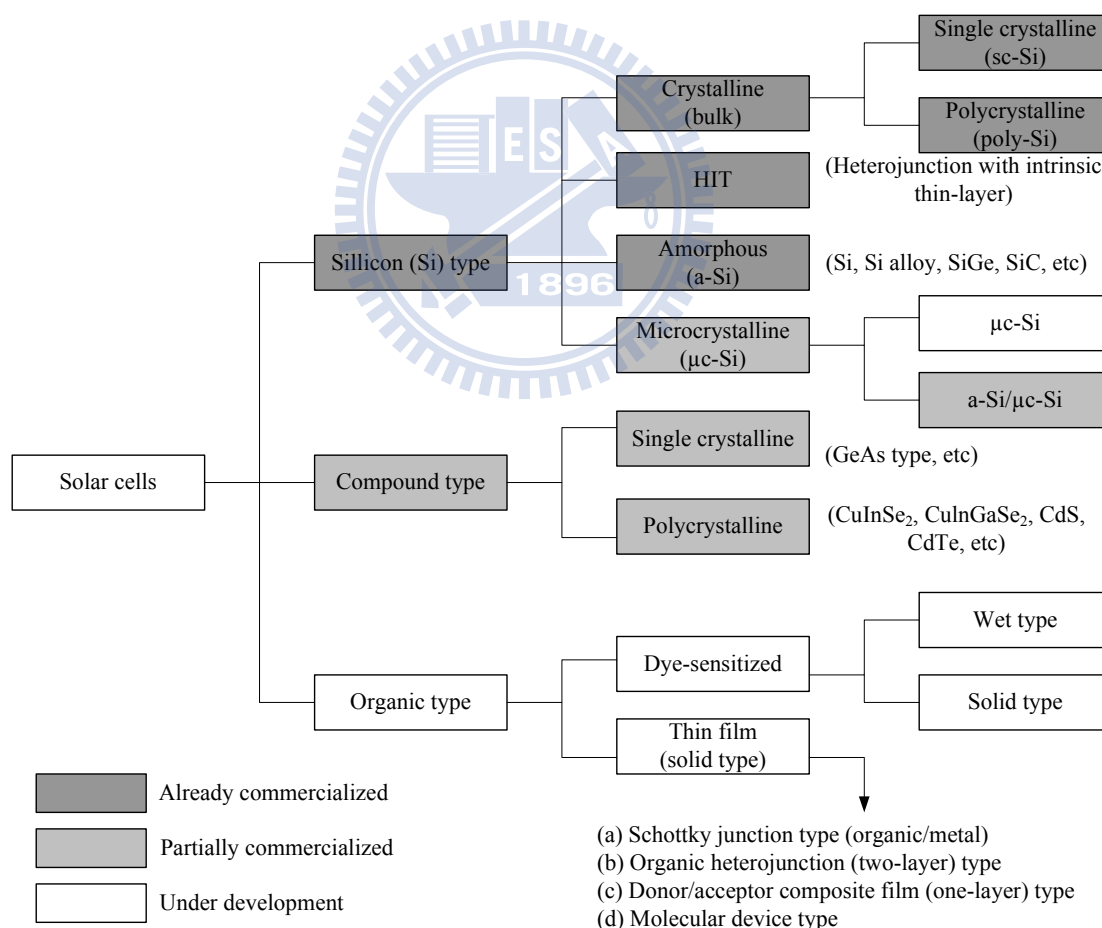


圖 1-3-1，太陽能電池分類圖⁸

種類	種類	半導體材料	Cell效率	Module效率	價格	信賴度
矽	結晶矽	單晶矽 (晶圓型)	15-24%	13-20%	高	高
		多晶矽 (晶圓型、薄膜型)	10-17%	10-15%	中	中
	非晶矽	a-Si、 μ -Si 微晶矽(薄膜型)	8-13%	5-10%	低	高
化合物 半導體	二元素	GaAs(晶圓型)	19-32%	25-30%	最高	最高
		CdTe(薄膜型)	10-15%	7-10%	中	中
	三元素	CuInSe ₂ (薄膜型)	10-12%	8-10%	中	中
染料敏化 TiO ₂ (Dye-Sensitized Solar Cells)		染料敏化	8-11%	8-10%	低	中
有機半導體 (有機薄膜太陽能電池)		有機半導體	3-5%	-	低	低

圖 1-3-2，太陽能種類、材料及光電轉換效率⁹

1-3-1 矽基半導體型太陽能電池

矽基太陽能電池可分為單晶矽 (monocrystalline silicon)、多晶矽 (polycrystalline silicon)及非晶矽 (amorphous silicon)三類。其發電原理主要是先利用將高純度矽基半導體加入一些3A或5A之不純物形成P型半導體或N型半導體，當太陽光照射時，p-n junction 處會產生電子及電洞對的分離，電子會向N型半導體移動，電洞會向P型半導體移動，電子與電洞便分別聚集在兩側進而形成電位差，此時外部如果用電極連接起來，將會形成一個迴路，這就是矽基太陽電池的發電原理，如圖1-3-3¹⁰所示。

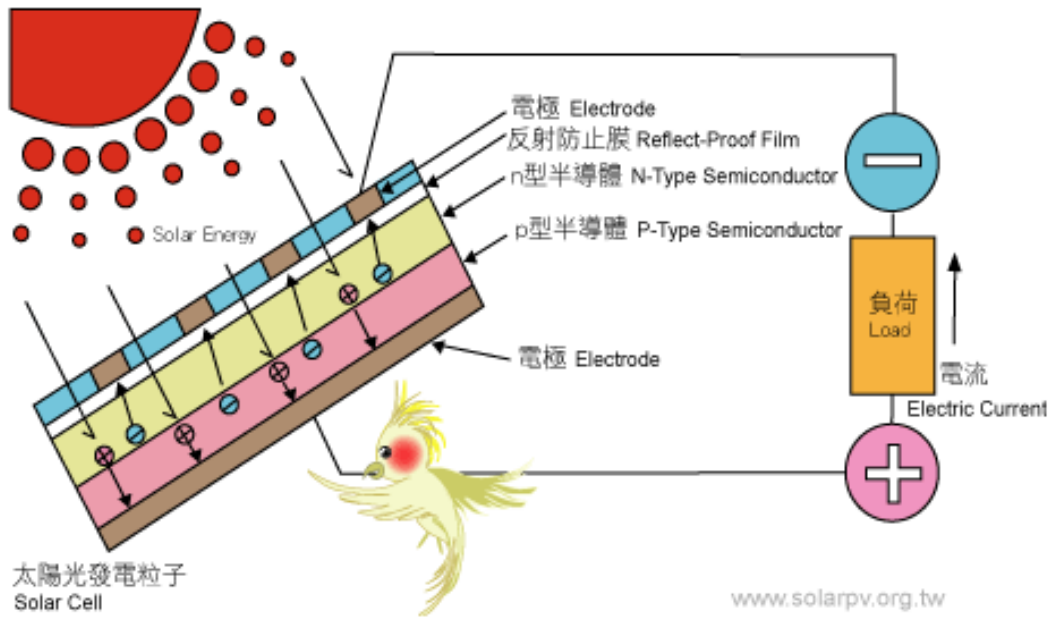


圖 1-3-3，矽基太陽電池發電原理¹⁰

單晶矽太陽能電池：在矽基太陽能電池中單晶矽太陽能電池其光電轉換效率最高，可達 24%、且較穩定，壽命較長，這些優點是由於其所使用的矽半導體基材純度極高，可避免吸光與放電的過程中電子與電洞的損耗，但相對製造價格就會提高。單晶矽太陽能電池為核發電廠或交通照明號誌等場所使用，世界生產太陽能電池的主要大廠，如德國的西門子及日本的夏普公司，都以生產這類型的單晶矽太陽能電池為主。

多晶矽太陽能電池：多晶矽是由多種不同排列方向的單晶所組成，能量轉換效率可達近 20%。多晶矽是以熔融的矽鑄造固化而成，因其製程簡單，所以成本較低，但其能量轉換效率相對的沒有單晶矽太陽能電池來得高。

非晶矽：非晶矽是指矽原子的排列非常雜亂，沒有規則可循，能量轉換

效率約百分之十幾，一般非晶矽是以化學氣相沉積法（Chemical Vapor Deposition，簡稱CVD）在玻璃或其它基板鍍上厚度約一微米左右的非晶矽薄膜。由於非晶矽對光的吸收性很強，只需要薄薄的一層就可以把光子的能量有效地吸收，且不需要使用昂貴的結晶矽基板，用較便宜的玻璃、陶瓷或是金屬等基板。不僅可以節省大量的材料成本，也使得製作大面積的太陽電池成為可行之事（結晶矽太陽電池的面積受限於矽晶圓的尺寸）。由於價格最便宜，且生產速度最快，非晶矽太陽能電池較常應用在消費性電子產品上，且新的應用也在不斷地研發中。

1-3-2 化合物半導體型太陽能電池

化合物太陽能電池包括 III-V 族的 GaAs、InP、InAs 及 InSb，II-VI 族的 CdTe、CdS 及 CdSe，以及三元化合物 CuInSe₂(CIS)、四元化合物 CuInGaSe₂(CIGS)。其中 CIGS 為最具潛力的化合物，其吸光(光譜)範圍很廣，穩定性佳，能量轉換效率約可達 20% 左右，且若利用聚光裝置的輔助，能量轉換效率可達 30%，足以媲美單晶矽太陽電池的最佳能量轉換效率。

CIGS 薄膜太陽能電池的結構：最底層為基板(substrate)，通常使用玻璃(glass)或是具有可撓性的金屬(如鋁合金箔、銅箔等)和 Polyimide (PI)，基板上會濺鍍（圖 1-3-4¹¹）一層 Mo 背電極主要利於電傳導，往上一層為 CIGS 光吸收層，再上一層為半導體

CdS，具有緩衝、幫助電子有效傳導，之後最上層為透明導電層（TCO），此層除了作為上電極之外，還須能讓光線順利通過到達CIGS光吸收層，最後會再鍍上金屬導線，如圖 1-3-4¹¹所示。此類型太陽能電池可以藉由元素組成比例改變進而使得能階差有所變化，可用來吸收不同波段的光線，若再搭配二層串聯（dual-junction）、三層串聯（dual-junction）或多層串聯（multi-junction）等之串聯式電池可使光電轉換效率提升到45%左右，如圖 1-3-5¹²所示。CdS材料目前廣泛使用於CIGS太陽能電池技術之中，但鎘（Cd）會造成嚴重的重金屬污染，所以許多國家已明確規定不可使用，加上銦(In)及鎵(Ga)等材料在地球上蘊藏量有限，材料隨時可能短缺，因此此類太陽能電池在未來的發展中受到很大的限制。

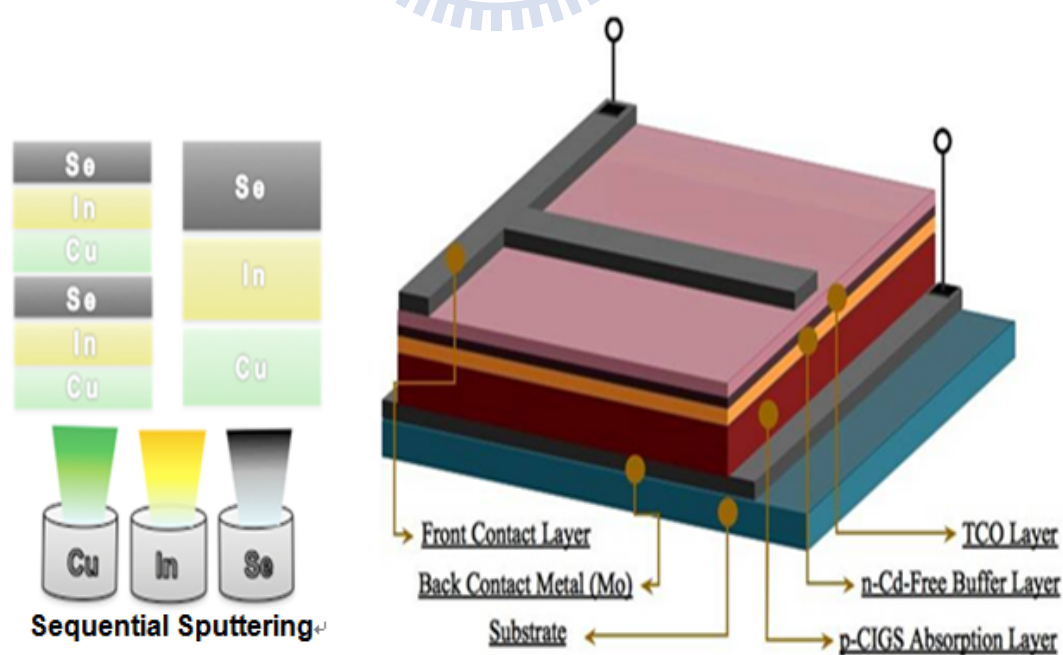


圖 1-3-4，連續式濺鍍法與典型 CIGS 太陽能電池元件¹¹

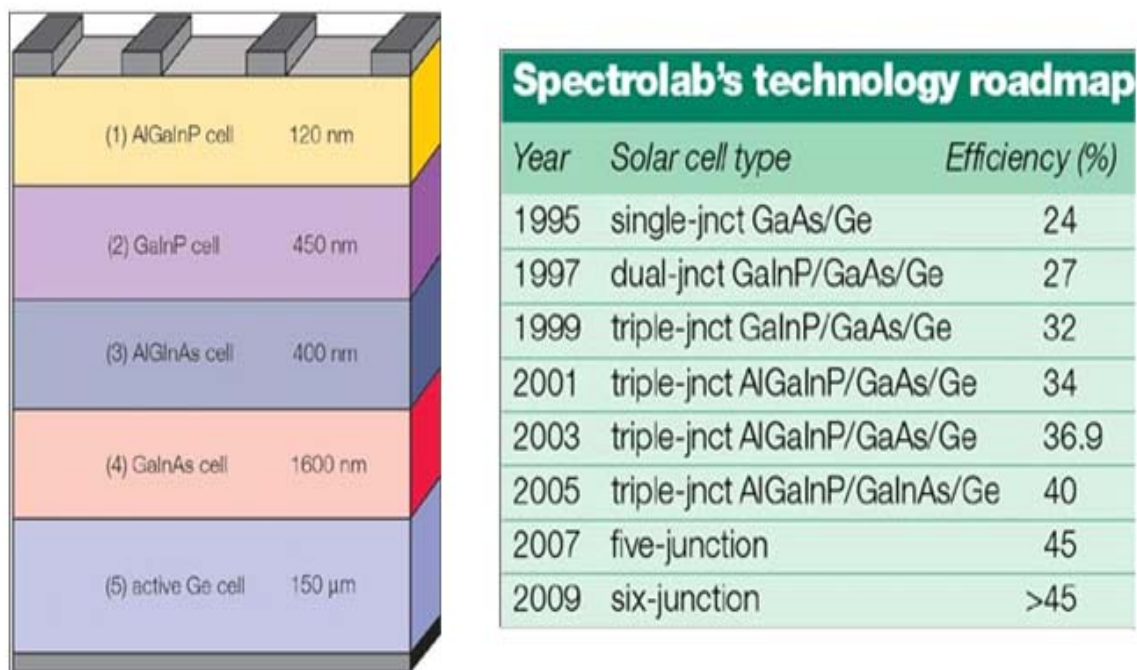


圖 1-3-5，串聯式化合物太陽能電池¹²

1-3-3 有機材料型太陽能電池

有機材料型太陽能電池主要分為兩大類：（1）有機光伏電池（Organic Photovoltaic Solar Cell, OPV），也稱作有機半導體；（2）染料敏化太陽能電池（Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC）。

1-3-3-1 有機光伏電池（Organic Photovoltaic Solar Cell, OPV）

有機光伏電池為藉太陽光給予能量來使材料形成激發子（exciton），再透過激發子拆解成電子電洞對，電子會先傳遞到 n-type 有機材料上之後再傳至陰極；電洞會先傳遞至 p-type 有機材料上再傳至陽極，若再接上一個外部電路便可成為一個迴路，如圖 1-3-6¹³，目前能量轉換效率約可達 6%。

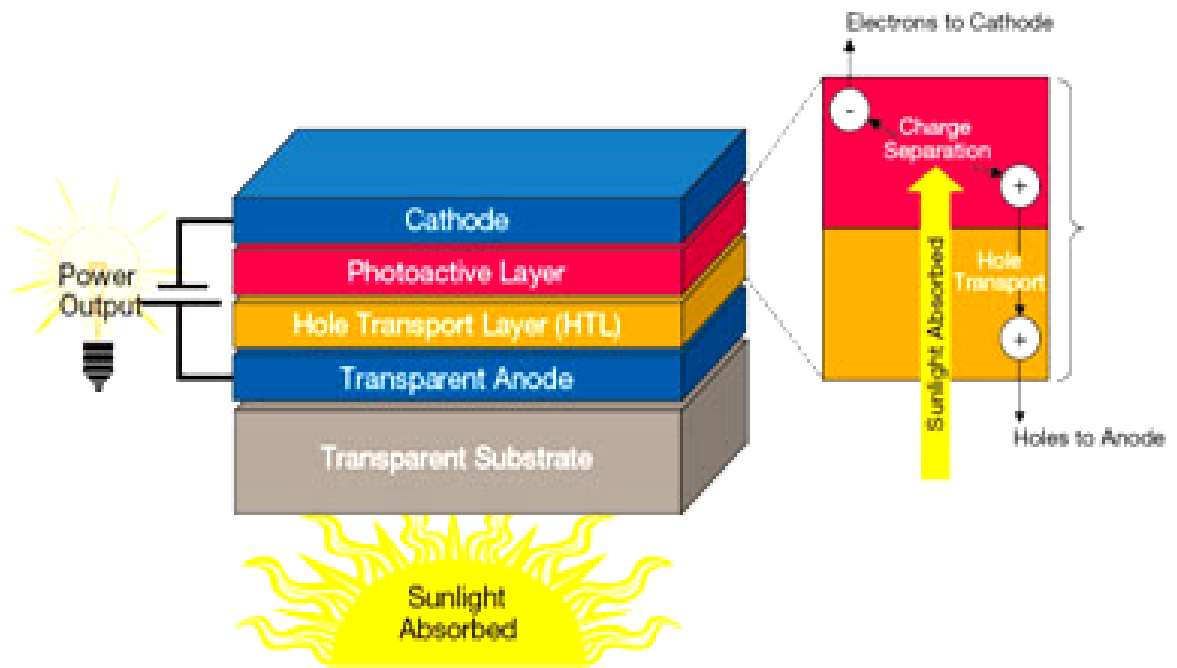


圖 1-3-6，有機光伏電池基本結構¹³

有機光伏電池工作機制，如圖 1-3-7¹⁴，其主要分成四個步驟：首先為光吸收 (light absorption)，若光源可提供足夠能量則可使電池內的有機半導體材料中的電子從 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 被激發至 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)，此時因存在著庫倫作用力，被激發的電子會與電洞形成一的激發子 (exciton)，所以此步驟也稱為激發子的生成 (exciton generation)；其次為激發子擴散 (exciton diffusion)，激發子在有機半導體材料中會以擴散的方式移動到受體 (acceptor) 或施體 (donor) 材料附近，若無法順利移動到受體或施體材料的界面時則激發子會以輻射光或動能的形式散失掉；再來為電荷轉移 (charge transfer)，當激發子移動到受體或施體材料的界面時，因施體材料的 HOMO 與受體材料的

LUMO 存在著一電位差，所以會驅使激發子克服其束縛能而拆解成電子與電洞，此時電子會傳遞至受體材料的 LUMO；電洞會傳遞至施體材料的 HOMO，所以此步驟也稱為激發子的分離 (exciton dissociation)；最後為電荷收集 (charge collection)，當電子移動陰極附近時，由於受體材料的 LUMO 與電極的功函數 (work function) 存在著一電位差，所以可驅使電子從受體的 LUMO 轉移至陰極的金屬電極上；相對的當電洞移動到陽極附近時，由於施體材料的 HOMO 與電極的功函數存在著一電位差，所以可驅使電洞從 HOMO 轉移至陽極的透明導電玻璃上，所以此步驟也稱為電荷的傳輸 (charge transportation)。

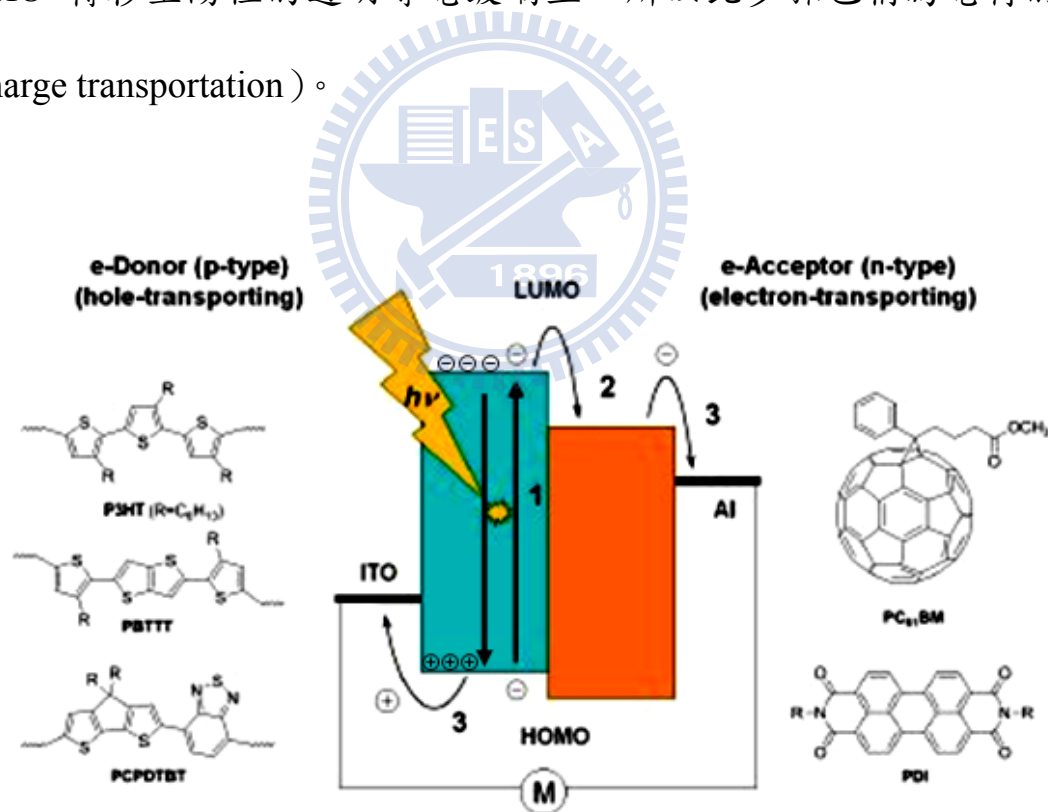


圖 1-3-7，有機光伏電池工作機制¹⁴

有機光伏電池內部量子效率 (internal quantum efficiency), $\eta_{IQE} = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CT} \times \eta_{CC}$

η_A : 光吸收效率 (light absorption efficiency)

η_{ED} : 激發子擴散效率 (exciton diffusion efficiency)

η_{CT} : 電荷轉移效率 (charge transfer efficiency)

η_{CC} : 電荷效率 (charge collection efficiency)

有機光伏電池外部量子效率 (External Quantum Efficiency),

$\eta_{EQE} = (1-R) \times \eta_{IQE}$ 。R : 在空氣與材料之間的界面的折射率 (reflectivity of the substrate-air interface)。

1-3-3-2 染料敏化太陽能電池

早在 1910 年代就有學者開始研究這類的染料敏化原料，但當時主要是研究光敏化氧化-還原反應¹⁵。50 年代開始有人應用在染料敏化聚合 (dye-sensitized photopolymerization) 以及染料於催化物質表面修飾敏化後的氧化反應的相關研究^{16,17,18,19,20,21}，到了 60 年代就已經有人開始研究將染料敏化應用於太陽能電池之上²²。由於當時所使用的平面光滑電極表面積太小而導致了兩個嚴重影響效率的問題：(一) 吸收太陽光有限、(二) 吸附在電極上的染料數目有限，所以當時的太陽能電池效率並不佳。1976 年日本 Tsubomura 等人對於這類染料敏化太陽能電池有了重大的突破，其利用多孔性 ZnO 作為太陽能電池的工作電極，大幅改善了對太陽光的吸收與染

料對電極的吸附量，得到了 2.5% 的光電轉換效率²³。在 1991 年時，瑞士洛桑聯邦理工學院 Micheal Grätzel 實驗室發展出一種新型染料敏化太陽能電池²⁴，發表在 1991 年 *Nature* 期刊上，其利用奈米級具有高表面積的二氧化鈦吸附鈦金屬錯化合物 (Ru-complex) 作為元件的陽極、將導電玻璃鍍上鉑 (platinum) 金屬做為元件的陰極、以碘離子與三碘離子 (iodide/triiodide, I/I_3^-) 的溶液作為元件的電解液，此能量轉換效率已可達到 7% 左右。之後 Micheal Grätzel 實驗室在 1993 年發表了鈦金屬錯化合物 N3^{25,26}，效率可達到 10% (目前可達 11.04%)、2001 年發了鈦金屬錯化合物 Black dye^{27,28,29}，效率可達 10.4% (目前可達 11.1%)、2003 年表了鈦金屬錯化合物 N719^{26,30,31}，效率可達 9.18% (目前更可高達 11.18%，效率為染料敏化太陽能電池之首)，此時這類低成本、低污染的有機染料敏化太陽能電池已跟非晶矽太陽能電池的效率相近，也就表示在未來染料敏化太陽能電池有很好的發展前景。

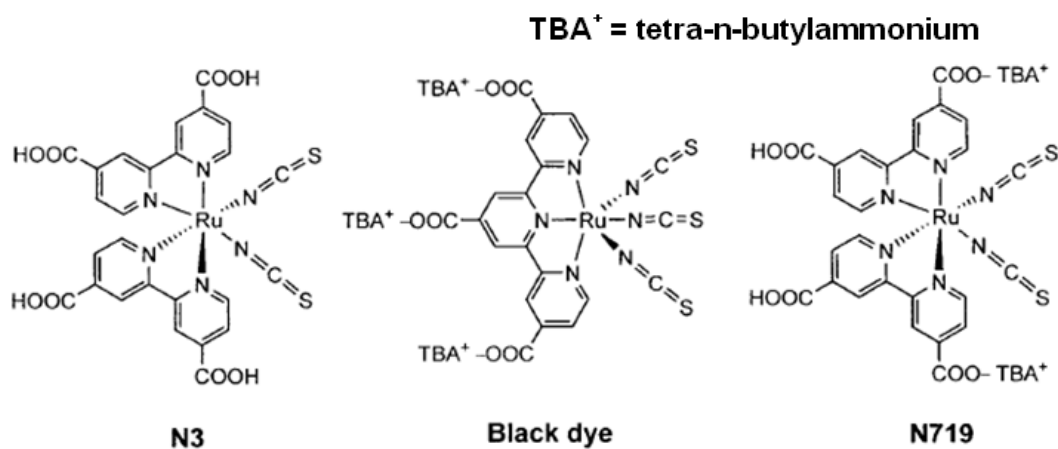


圖 1-3-8，N3、Black dye、N719 結構^{25,26,27}

1-4 染料敏化太陽能電池構造、設計、與工作原理

1-4-1 染料敏化太陽能電池構造

染料敏化太陽能電池構造主要分成幾個重要部分，如圖 1-4-1³² 所示：

1. 透明導電氧化層 (transparent conductive oxide)：也稱透明導電玻璃，主要材料為 FTO、ITO 等，作為染料敏化太陽能電池的陽極。
2. 光電極(photoanode)：也稱為金屬氧化物半導體，目前主要由奈米等級的二氧化鈦所 (TiO₂) 所組成。
3. 敏化染料 (sensitizer dye)：目前主要可分為非金屬有機染料 (metal-free organic dye)、鈦金屬錯合物染料 (Ru-metal complex dye)。
4. 電解液 (electrolyte)：典型的太陽能電池是以碘離子 (iodine / triiodine；I⁻ / I₃⁻) 的乙腈 (acetonitrile) 溶液作為其氧化還原對，之後陸續有研發出新的電解液用來延長電池的壽命。
5. 對電極 (counter electrode)：常用的材料為 Pt、FTO、ITO 等來作為染料敏化太陽能電池的陰極。

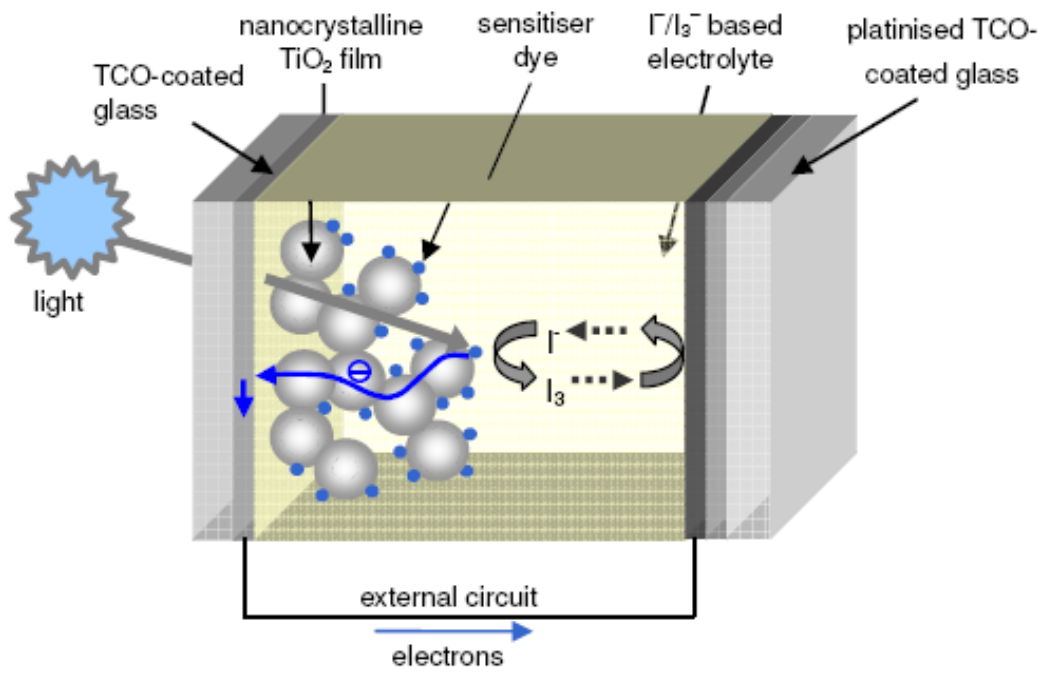


圖 1-4-1，染料敏化太陽能電池構造³²

1-4-2 染料敏化太陽能電池工作原理

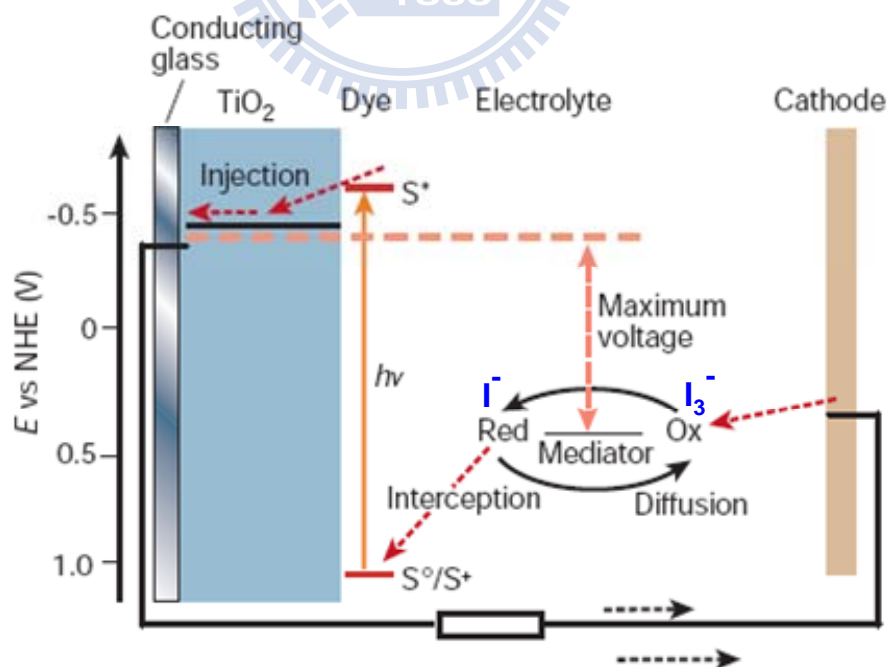
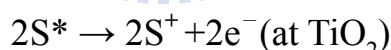


圖 1-4-2，染料敏化太陽能電池機制原理³³

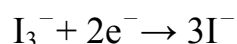
將有機染料 (dye) 吸附在奈米結晶的二氧化鈦 (titanium dioxide, TiO_2) 半導體材料上，當太陽光給予一足夠能量時會使染料上的電子由基態 (ground state, S) 躍遷到激發態 (excited state, S^*)，其化學方程式如下：



當染料分子處於激發態時並不穩定，其會尋求一個釋放能量途徑，所以此時染料分子內的電子有可能快速的從其 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 能階注入 (injection) 到二氧化鈦的導帶 (conduction band) 上，注入約需 150 ps，之後電子會再傳遞至導電玻璃上，此時失去電子的染料分子便會形成一個帶正電的染料分子，其化學方程式如下：

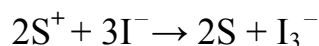


導電玻璃上的電子會經由外部電路傳至對電極 (counter electrode)，也就是染料敏化太陽能電池的陰極，之後電子會傳遞至三碘離子 (I_3^-) 使其還原成碘離子 (I^-)，其化學反應式如下：



電解液中的碘離子會經由擴散作用靠近帶正電的染料分子，約需 1 μs ，

還原此帶正電分子回基態，這個過程稱為再生（regeneration）。隨後碘離子自身並氧化回三碘離子，完成了這整個電子傳遞的循環，其化學方程式如下：



並非所有的電子都會如我們所預期的方式傳遞出去，當電子以非我們所預期的方式傳遞出去時會在電池內部形成一個逆向的電流，此電流不僅會削減原本的正向電流，也會降低太陽能電池的輸出電壓而使得太陽能電池的能量轉換效率下降，這逆向的電流通常會以三個形式出現：鬆弛（relaxation）、再結合（recombination）、暗電流（dark current），如圖 1-4-3³⁴、1-4-4³⁴，但由於電子以逆向方式傳遞時所需時間較正向電流來的稍為長一些，所以整體而言電子主要還是以我們所預期的方式也就是以正向的方式來傳遞，這也是為什麼染料敏化太陽能電池能有效成功的運作。

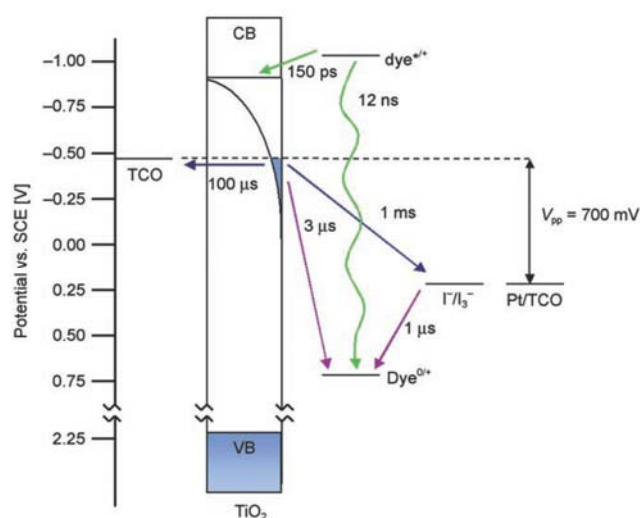


圖 1-4-3，電荷轉移路徑及所需時間³⁴

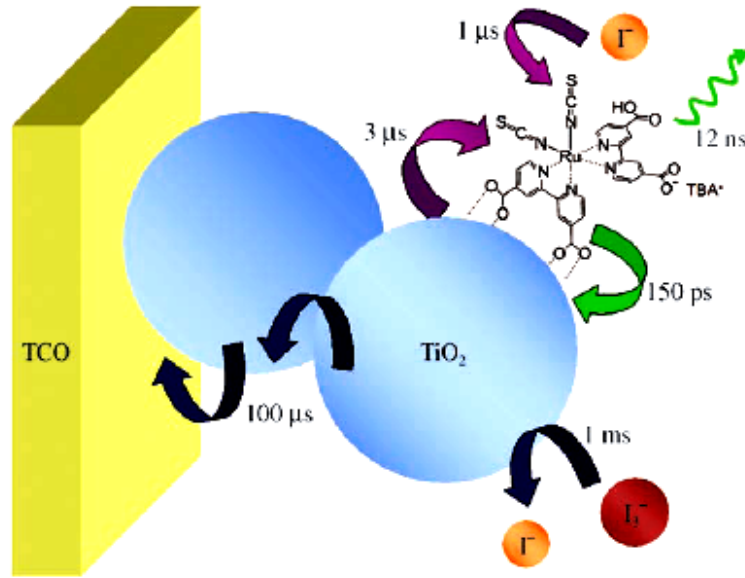
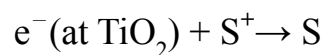


圖 1-4-4，染料敏化太陽能電池中各界面的電荷轉移所需時間簡圖³⁴

鬆弛 (relaxation)：電子由激發態跳回至基態而非我們所預期的方式傳遞至二氧化鈦的導帶上，過程中能量會以光或熱的形式釋放出來，過程所需時間約 12 ns，其化學反應式如下：

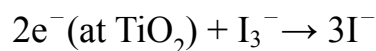


再結合 (recombination)：當電子已注入到二氧化鈦上時，此時電子並不如我們所預期的方式傳遞至外部電路，反而跳回至染料分子的 HOMO 能階上與帶正電的染料分子做結合，還原成電中性的染料分子，過程所需約 3 μs，其化學反應式如下：



暗電流 (dark current)：當電子已注入到二氧化鈦上時，此時電子並不

如我們所預期的方式傳遞至外部電路，反而跳回至電解液中與三碘離子作結合，使其還原成碘離子，過程所需約 1 ms，此傳遞路徑又稱為電荷截取 (charge interception)，其化學反應式如下：



由圖 1-4-2 中可以得知激發態染料分子中電子注入到二氧化鈦的導帶上所需時間約 150 ps；激發態染料分子中電子跳回至其基態所需時間約 12 ns，後者比前者足足大上八十倍，這代表說當染料分子處於激發態時其大部分的電子會快速的注入到二氧化鈦的導帶上，只有少部分的電子會跳回至其基態能階上而造成鬆弛的現象。

由圖 1-4-2 中可以得知當二氧化鈦導帶上的電子傳遞至透明導電玻璃所需時間約為 100 μs；二氧化鈦導帶上的電子傳遞至電解液中所需時間約為 1 ms，後者比前者大上十倍，這代表說當電子位於二氧化鈦導帶上時，其大部分的電子會傳遞至透明導電玻璃上，只有少部電子會跳回至電解液中而造成暗電流。二氧化鈦導帶上的電子傳遞至染料分子的基態所需時間約為 3 μs，這是二氧化鈦導帶上的電子傳遞至透明導電玻璃所需時間的十分之三，但電子由電解液傳至染料分子的激態所需時間更只要 1 μs，所以當電子想要以再結合的方式回到染料分子的基態時，電解液會以更迅速的方式提供電子給帶正電的染料分子，如此一來可以有效的減少電子再結合的比

例，所以綜合上述電子所有的傳遞方式與其所需時間，我們可以得知染料敏化太陽能電池可以有效的傳遞因外在光源所激發出來染料分子中的電子。

1-4-3 染料結構的設計

染料結構的設計會直接影響到該染料敏化太陽能電池效率的好壞，若要設計一個具有高光電轉換效率的有機染料分子應先具備以下五個基本要求：

1. 染料分子的 LUMO 能階應高於二氧化鈦的導帶能階如此一來當電子由 HOMO 被激發到 LUMO 之後，其才有足夠的驅動力 (driving force) 使電子注入到二氧化鈦的導帶能階上，如圖 1-4-5 中的 ΔG_2 。此處的能階差能量是用來拆散激發子 (exciton) 成電子與電洞，一般有機材料的激發子拆散能大約需 0.3 eV ⁶⁷。
2. 染料分子的 HOMO 應低於 $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ 的能階，如此當染料分子因外在光源激發使其放出電子而生成帶正電的染料分子時， $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ 能階才有足夠的驅動力去驅使電子注入到染料分子的 HOMO 上，如圖 1-4-4 中的 ΔG_1 ，這也會使得帶正電的染料分子從氧化態 (oxidized state) 變回至原本的電中性狀帶 (neutral state)。

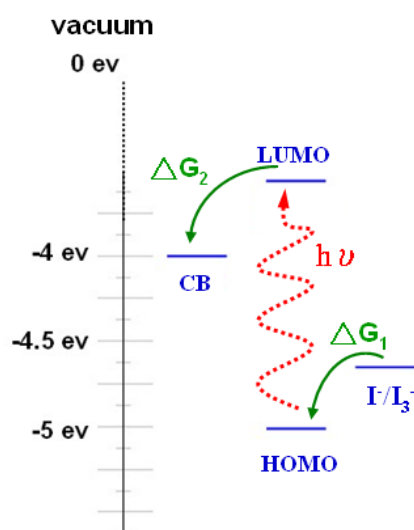


圖 1-4-5，驅動力 (driving force) 示意圖

3. 需設計分子使其吸光區域由可見光區 (visible region) 延長至近紅光區 (near-IR)，如此才能更有效的吸收太陽光，可提升太陽能電池的電流。如圖 1-4-6³⁵、1-4-7³⁵，作者透過延長 π 共軛的長度來延長其對太陽光的吸收長。

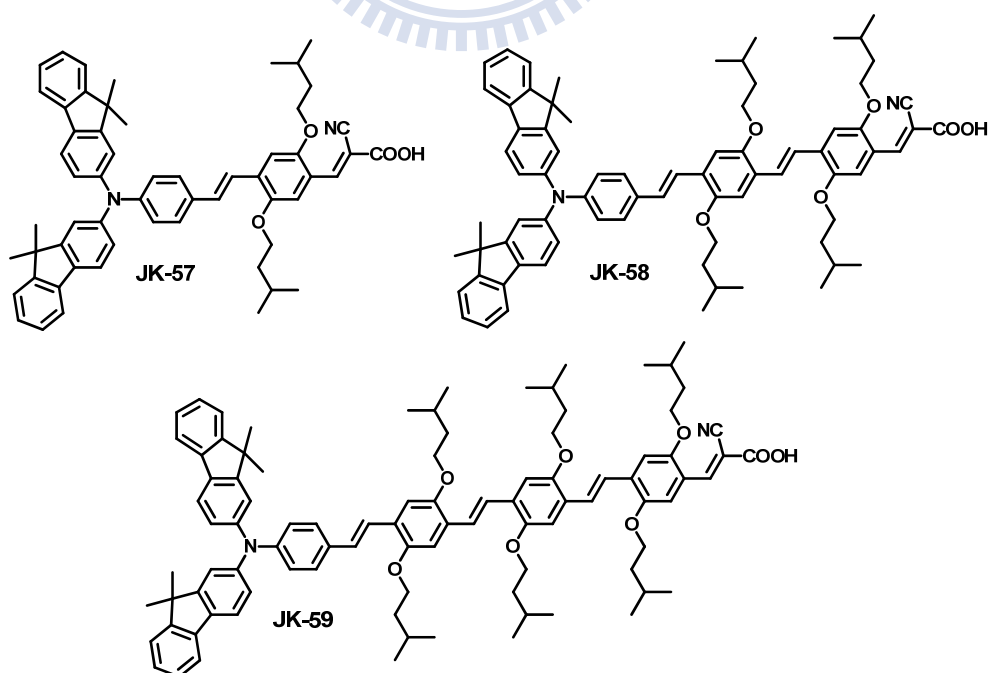


圖 1-4-6，JK-57、JK-58、JK-59 結構圖

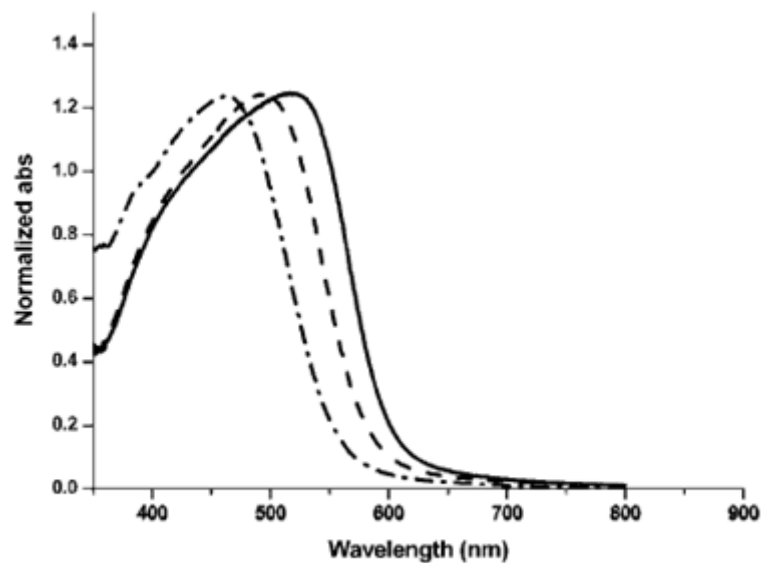


FIGURE 2. Absorption spectra of JK-57 (dash dot line), JK-58 (dash line), and JK-59 (solid line) adsorbed on TiO₂ film.

圖 1-4-7，JK-57、JK-58、JK-59 吸附在 TiO₂ 時的吸收光譜³⁵

當吸收波長延長時，可增加其對太陽光的吸收，所以會使得太陽能電池電流增強，也就會使其光電轉換效率提升，如表 1-4-1³⁵，所以吸收波長的位置是影響太陽能電池光電轉換效率一個非常重要的因素。

表 1-4-1，JK-57、JK-58、JK-59、N719 太陽能電池數據³⁵

Dye	Abs/nm ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Jsc/mA-cm-2	Voc/V	FF	η %
JK-57	369 (3.57), 457 (3.87)	10.50	0.69	0.73	5.34
JK-58	373 (4.97), 466 (7.01)	13.26	0.73	0.71	6.89
JK-59	375 (4.56), 472 (6.84)	14.26	0.70	0.70	7.02
N719	535 (1.47)	17.33	0.73	0.72	9.02

所設計的染料分子在照光後其內部的 π 電子須呈現有方向性的分布 (directional change)，也就是說在照光前電子應主要集中在電子施體 (electron donor)；照光後電子應主要集中在電子受體 (electron acceptor)，如此一來在照光前後才能呈現一個有方向性的電子傳遞，如圖 1-4-8³⁵。

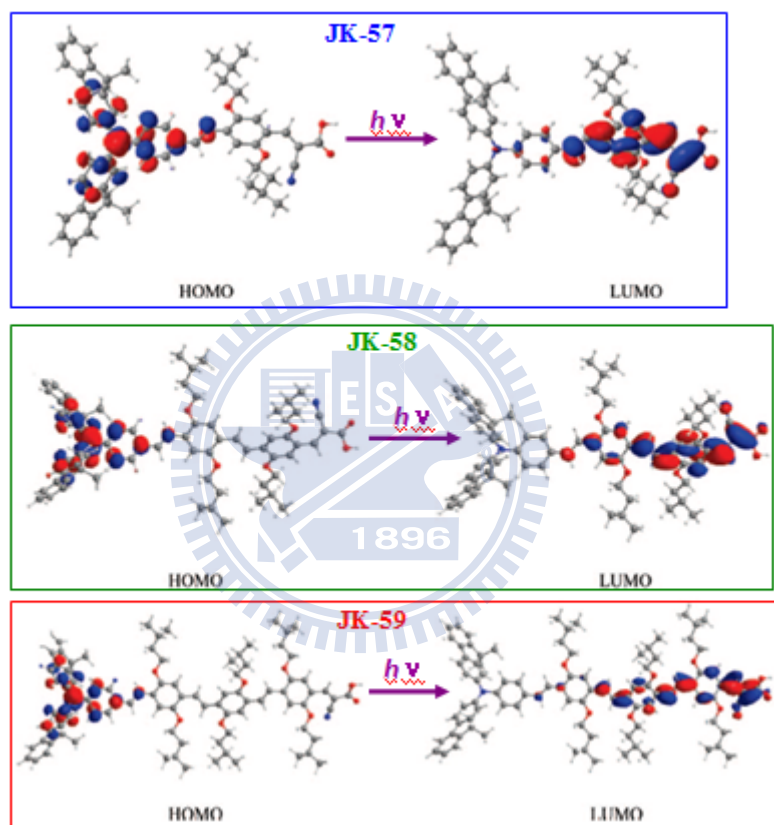


圖 1-4-8，JK-57、JK-58、JK-59 在照光前後的電子雲分佈³⁵

4. 設計出來的染料分子其電荷密度為正之區域 (positive charge density) 與其電荷密度為負之區域 (negative charge density) 也就是電子注入區 (electron injection) 需有足夠的空間距離，若空間距離不夠，則當電子已由電荷密度為正之區域傳至電子注入區時，電子很有可能會再跳回到

電荷密度為正之區域，而無法傳至 TiO_2 上，如圖 1-4-9。

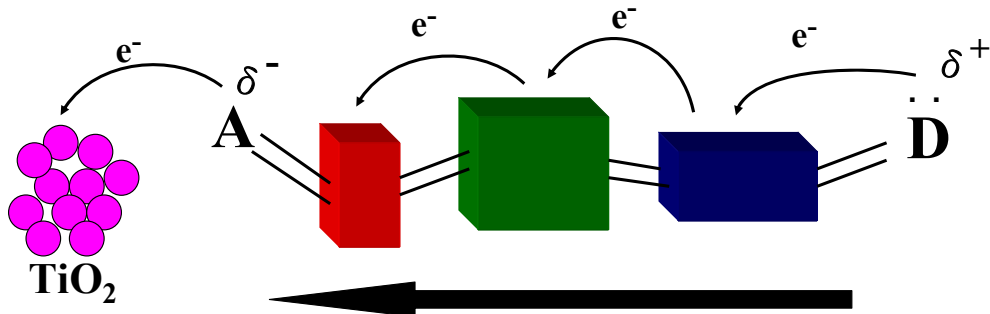


圖 1-4-9，電子傳遞示意圖

若已符合以上的五個基本要求，但其染料敏化太陽能電池元件所測出來的光電轉換效率仍不佳時，我們就會考慮到是否有分子間的堆疊 (aggregation) 造成其 π - π interaction，而使得 TiO_2 導帶上的電子容易跳回至染料分子的 HOMO 能階上。若真是如此的話，當測量元件時我們就可利用加入共吸附劑 (co-adsorbent)，來防止染料分子間的接觸，看是否可以改善該元件的效率，但要注意到的是當加入共吸附劑同時也會造成染料分子吸附在 TiO_2 的數量減少，這會降低元件的效率，所以加入共吸附劑到底可否改善效率或者是到底要加入多少量的共吸附劑，這些都是要等到我們實際做元件測量之後才能得知。一般常用的共吸附劑有 chenodeoxycholic acid (CDCA)、guanidinohexanoic acid (GAA、GBA、GHA、GPA)、hexadecylmalonic acid (HDMA)，其化學結構如圖 1-4-10^{36,37,38} 所示。

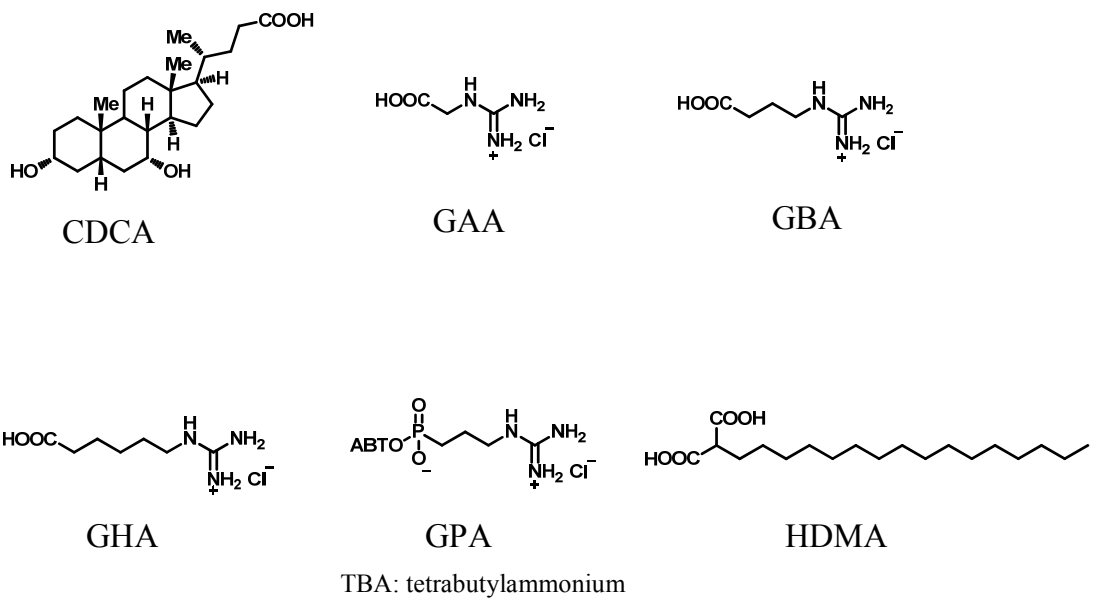
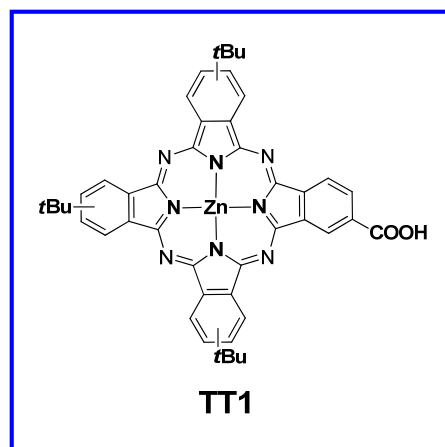


圖 1-4-10，常見的共吸附劑結構

例如在 *Langmuir* **2008**, 24, 5636 中探討 co-adsorbents CDCA 對 TT1 DSSC 的影響。隨著 co-adsorbents 的濃度增加更能改善 ZnPc 染料分子的堆疊的情形，但相對的也會降低染料分子在二氧化鈦上的吸附量因而導致能量轉換效率下降，從表 1-4-2³⁹ 可看到加入不同濃度的 CDCA 對其元件效率的影響。



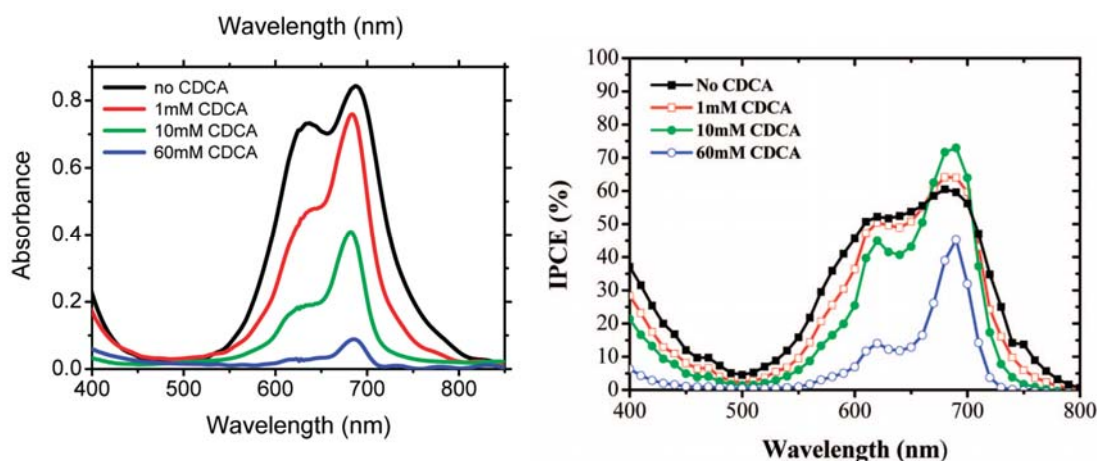


圖1-4-11 TT1改變不同CDCA濃度的吸收光譜及IPCE圖³⁹

表 1-4-2，CDCA 濃度對 TT1 染料效率之影響³⁹

CDCA additive (mM)	J (mA/cm ²)	V (mV)	ff	efficiency
0	7.03	580	0.714	2.91
1	6.55	603	0.743	2.93
10	5.93	614	0.745	2.71
60	2.28	632	0.751	1.08

例如在 *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10720. 染料分子 C101 在元件 A 的測試中其能量轉換效率達 10.5%；然而染料分子 C101 在元件 C 的測試中先將染料分子 C101 內加入共吸附劑 cheno 來避免分子與分子間的堆疊，效率可提升至 11%，且在不同的光照強度下做測量，效率甚至可達 11.3%⁴⁰。雖然說加入共吸附劑只能讓光電轉換效率由原先的 10.5% 提升至 11%，但由於

未加入共吸附劑時的光電轉換效率就已經很高了，所以能讓這本來就已經很好的效率再提高，即使提升的幅度不大但也是一件很令我們所雀躍的發現，如圖 1-4-12⁴⁰ 所示。

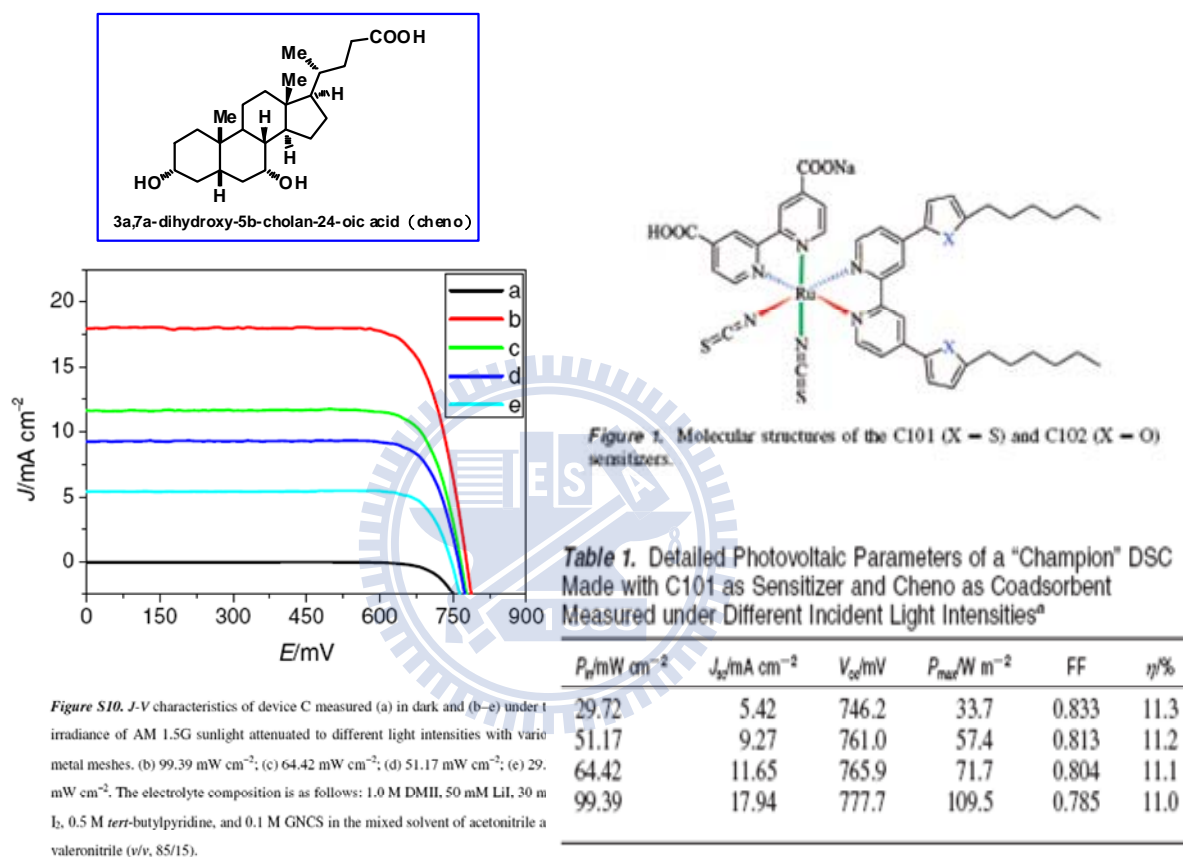


圖 1-4-12，C101 元件 C 測量值⁴⁰

1-5 太陽放射光譜圖

在太陽放射光譜圖中，依其放射波長主要可分成三個區域：紫外線光譜區（波長小於 400 nm，約占 8.3%）、可見光譜區（波長約為 400~700 nm，約占 40.3%）、紅外線光譜區（波長約 700~2000 nm，約占 51.4%），如圖

1-5-1⁴¹。在圖中我們可以得知太陽光放射能量最強的區域集中在可見光區和近紅外光區，所以當我們在設計染料分子時，首要考量會希望能夠有效吸收這兩個區域的光能，也就是利用太陽能量最大的區域，如此才能提升光電轉換效率。

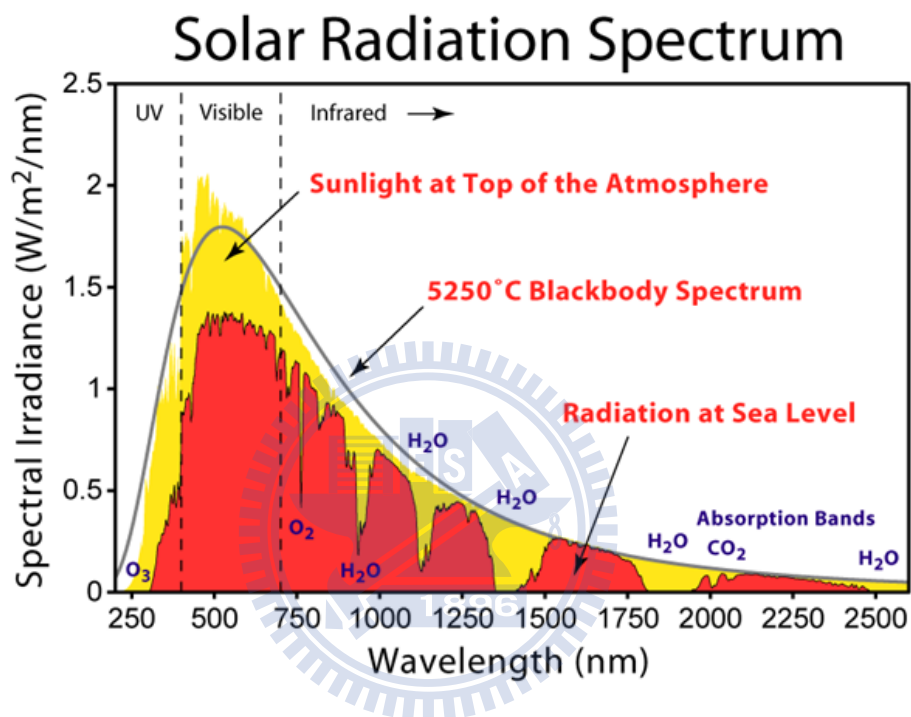


圖 1-5-1，太陽放射光譜圖⁴¹

當太陽光以不同的角度照射進來時，其太陽放射光譜的強度就會有所不同，所以在地表上所接受到的光強度就會有所不同，且當太陽光射入地球時會先通過大氣層，此時會受到大氣層中的空氣分子、水氣及灰塵所散射，也會受到大氣中的氧氣、臭氧、水和二氧化碳的吸收，所以經過大氣而達到地面的太陽光能量產生衰退。因此訂定一個參數為AM X (Air Mass)，如圖1-5-2所示，其公式如下：

$$X = 1/\cos\theta$$

其中 θ 為太陽光與垂直入射的夾角，所以當入射光為垂直入射進地球時，因此時太陽輻射定義為 AM 1 ($1=1/\cos\theta$, $\theta=90^{\circ}$)；同理當入射光與垂直入射的夾角 θ 為 48.2° 時，則定義為AM 1.5 ($1.5=1/\cos\theta$, $\theta=48.2^{\circ}$)，當AM值為零時，則表示光線不進入大氣層僅在真空的狀態下進行光照，所以不同的AM數值就代表不同的光源種類。當測試元件效能時須固定光源以確保相同的光照強度，單位為 W/m^2 ，如此才能公平且正確的比較每一種染料分子其元件效率的好壞。

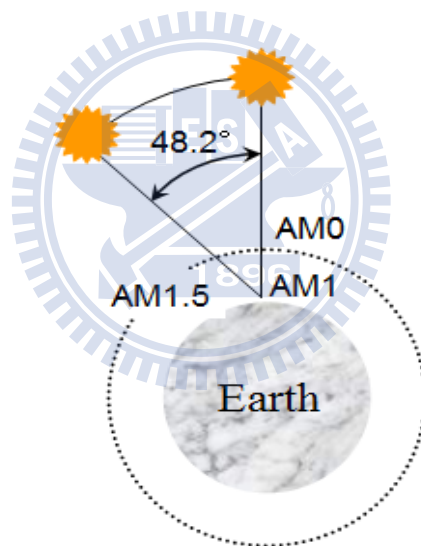


圖 1-5-2，Air Mass 示意圖

1-6 太陽能電池元件數據量測

在太陽能電池的相關報導中，我們常會看到幾個關鍵的數據，包含能量轉換效率 (power conversion efficient, η)、開路電壓 (open circuit voltage,

V_{OC})、短路電流 (short circuit current, I_{SC})、填充因子 (fill factor, FF) 及入射光光電轉換效率 (incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE))，透過這些數據才能科學化的比較不同元件的優劣。

1-6-1 能量轉換效率 (η)

為了要比較所有太陽能電池的光電轉換效率所以訂了一套公式來計算每一種染料分子其輸入光能可轉換成多少輸出電能的百分比，百分比越高表示對轉換的效率越好，此百分比稱為能量轉換效率(η)，也就是代表該太陽能電池全部波長的光電轉換效率，公式如下：

$$\eta (\%) = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{I_s} \times 100$$

其中 η 為光電轉換效率 (Power conversion efficiency)

I_s : 為入射光能 (light intensity, mW/cm^2)

J_{SC} : 短路電流 (short circuit current, mA/cm^2)

V_{OC} : 開路電壓 (open circuit voltage, mV)

FF : 填充因子 (fill factor)

$$\text{又因 } FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{P_{max}}{J_{SC} \times V_{OC}}$$

I_{max} 為輸出能量最大值時的電流(mA/cm^2)

V_{max} 為輸出能量最大值的電壓(mV)

P_{\max} 為輸出能量最大值(mW/cm^2)

$$\text{所以經換算後 } \eta = \frac{J_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}} \times \frac{P_{\max}}{J_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}}}}{I_{\text{S}}} = \frac{P_{\max}}{I_{\text{S}}}$$

這換算後的功式就直接代表說當太陽能電池接受一光源能量時其到底可以轉換出所少的輸出電能，所以就透過這公式的計算就可以比較哪一種太陽能電池其光電轉換效率較佳。

在計算光電轉換效率之前需先得知該元件的 J_{SC} 與 V_{OC} 所以需以電化學的方式在固定模擬光源種類及強度下，施加電壓產生相對應的電流，並算出 FF(填充因子)，進而求得能量轉換效率。為了清楚得知數據點分布情況，會以電壓為橫軸並以電流為縱軸，描繪出圖表，數據點會分布成一條曲線，稱為 IV curve，圖 1-6-1²⁷ 為染料 N719 所製成元件之 IV curve。

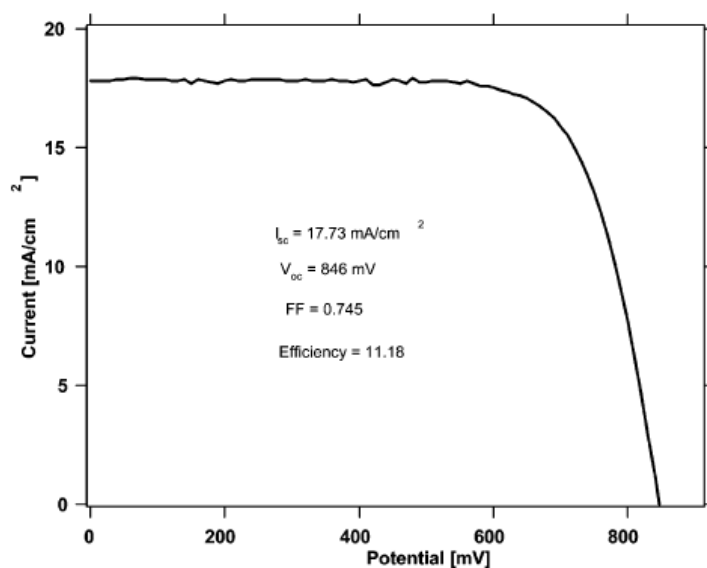


圖 1-6-1，染料 N719 製成元件之 IV curve²⁷

在圖 1-6-3⁴² 中我們可以看到其 I-V curve 分成上下兩個部分，其上面部分所代表的意思為在光照條件下所測得元件 A、B 的 I-V curve，且我們稱這部分的電流為光電流；下面部分所代表的意思為不照模擬光在黑暗中所測得元件 A、B 的 I-V curve，且我們稱這部分的電流為暗電流，暗電流主要反映電池內部電路的情形，為一反向的電流，若暗電流較大表示其會抵消較多的光電流，使得的 J_{SC} 下降，又電壓等於電流與電阻的乘積，所以 J_{SC} 下降會連帶使得 V_{OC} 跟著下降，這也可以用來解釋為何每一種染料太陽能電池其 V_{OC} 都會小於二氧化鈦的導帶與電解液 I^-/I_3^- 間的電位差，因為電池內部的暗電流是無法完全避免的。在圖 1-6-3⁴² 中所呈現出來的意思為元件 A 的 J_{SC} 與 V_{OC} 皆比元件 B 所測得的數值大，且元件 B 的暗電流比元件 A 所測得的數值大，這些數值會連帶的反應在效率的高低。

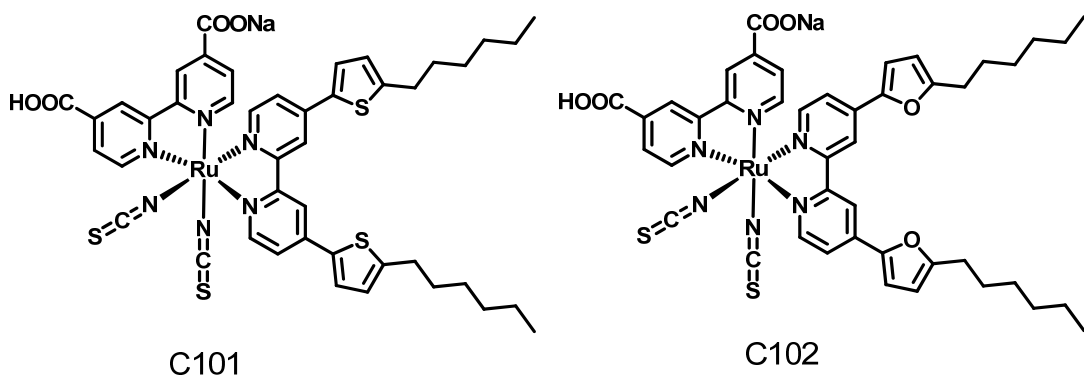


圖 1-6-2，染料 C101、C102 的分子結構

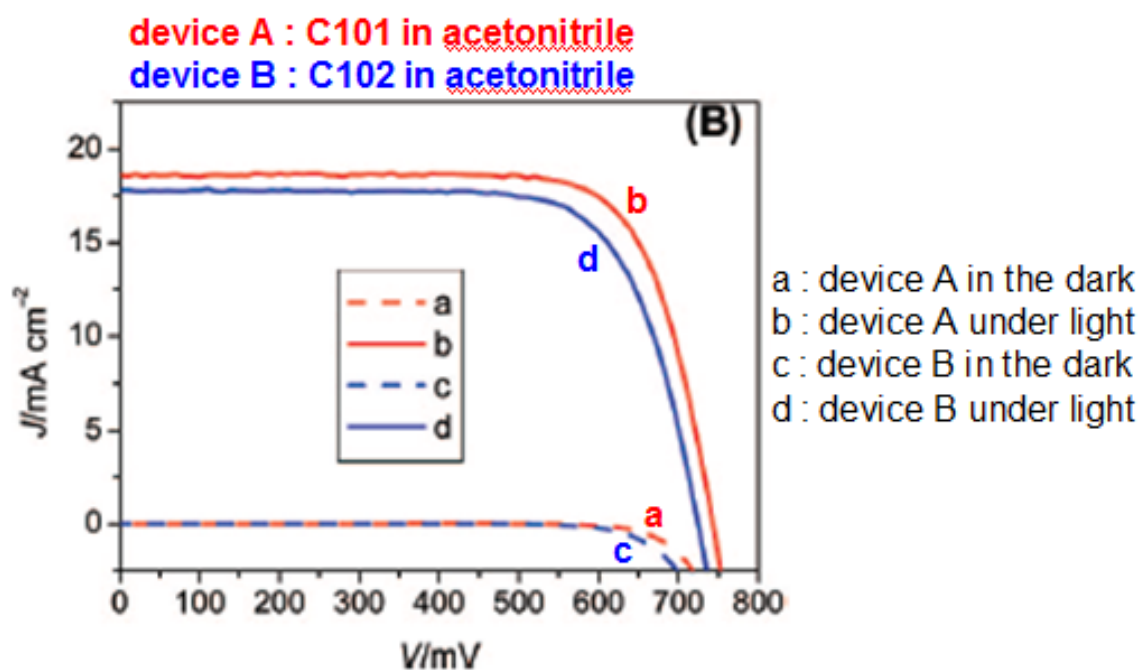


圖 1-6-3，染料 C101、C102 元件 IV curve⁴²

1-6-2 短路電流 (short circuit current, J_{SC})

當元件在短路的情形下照光後形成的電子、電洞會因為內建電場的關係而向特定方向飄移，而此飄移電流也就是光電流，即為短路電流 J_{SC} ，短路電流為元件理論上能達到的最大電流，當此電流發生時，其電壓為零。部份文獻中會以 I_{SC} 表示短路電流。原先 J_{SC} 指的是電流密度 (current density)、 I_{SC} 指的是電流 (current)，但目前這兩項代號幾乎都互相通用，但要注意到的是當在計算能量轉換效率 (η) 時必須以電流密度下去計算。

1-6-3 開路電壓 (open circuit voltage, V_{OC})

當元件在斷路的情形下，照光後形成的電子、電洞會各別向兩端累積，而形成一電動勢，而此電動勢即稱做開路電壓 V_{OC} ，開路電壓為此元件理論上能達到的最大電壓，此時電流為零。

1-6-4 填充因子 (fill factor, FF)

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{P_{max}}{J_{SC} \times V_{OC}}$$

由上式可知，填充因子為太陽能電池元件的 P_{max} 與 $V_{OC} \times J_{SC}$ 之間的比值，是一個沒有單位的數值，其理論最大值為 1，此時 P_{max} 等於 $V_{OC} \times J_{SC}$ ，實驗上因為元件內部電阻的關係，其值小於 1，此值越大代表元件的內部電阻越小，表示電流的損耗越少。

若想計算出 FF 的數值需先經由 I - V 特性曲線上每一點電流與電壓的相乘積，所換算出的功率，找到一最大功率 (max power point, MPP) 之後再除與 J_{SC} 與 V_{OC} 即可得知，如圖 1-6-4⁴³ 太陽能電池之 I-V 曲線特性圖中藍色的區域即是我們所計算出來的最大輸出功率。

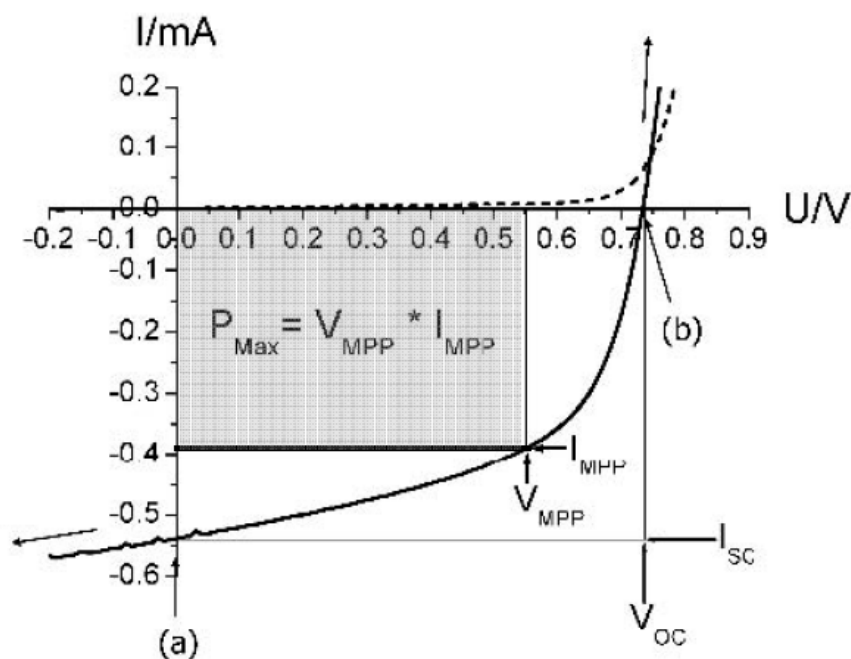


圖1-6-4，太陽能電池之I-V曲線特性圖⁴³

1-6-5 光電轉換效率 (IPCE)

光電轉換效率 IPCE 的全名是 incident photon-to-electron conversion efficiency，指的是單頻(monochromic)入射光子轉換成電子的效能，以下是其物理意義，

$$\text{IPCE} = \frac{\text{No. of } e^- \text{ flowing through the external circuit}}{\text{No. of monochromatic photons incident}} = \frac{1240 \text{ (eVnm)} I_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)}}{\lambda \text{ (nm)} I_s \text{ (mW/cm}^2\text{)}}$$

其與能量轉換效率 (η) 不同的是 IPCE 指的是單一波長的光電轉換效率而 η 指的是全波長的光電轉換效率。若 IPCE curve 涵蓋的範圍越廣，表示可利用的波長範圍就越廣，若轉換比例高，表示對該波長的轉換效率越好，若涵蓋的面積越大，代表會得到較大的電流，就有機會得到較大的能

量轉換效率(power conversion efficient)。圖 1-6-5 為元件 A (紅色) 與元件 B (藍色) 的 IPCE⁴², C101(圖 1-6-2) 的 IPCE 涵蓋面積大於 C102(圖 1-6-2), 可以產生較大的 I_{SC} ($C101 = 18.62 \text{ mA/cm}^2$, $C102 = 17.89 \text{ mA/cm}^2$), 這也會部分影響使得 C101 的效率會比 C102 來的高 ($\eta_{C101} = 10.5\%$, $\eta_{C102} = 9.5\%$)。

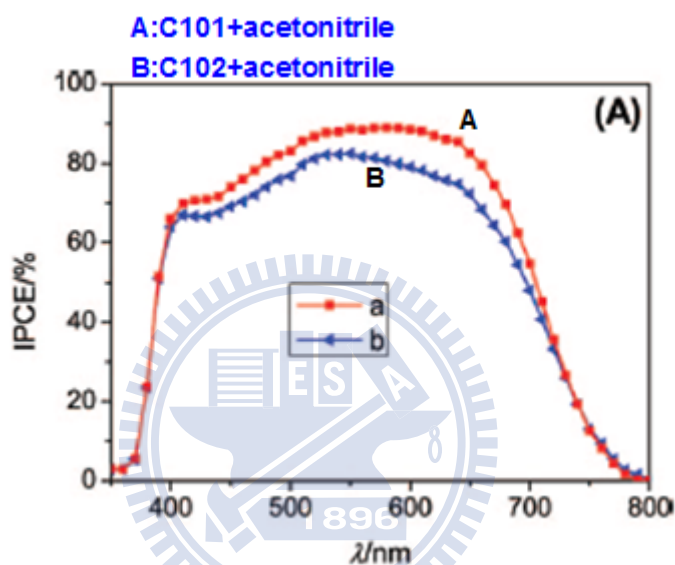


圖 1-6-5, C101、C102 之 IPCE 曲線⁴²

1-7 有機染料敏化太陽能電池之分類

目前有機染料敏化太陽能電池大致可分成三類：(一) 鈦(Ru)金屬錯合物染料(Ru-metal complex); (二) 不含金屬有機染料(metal-free organic dye)。

1-7-1 鈦(Ru)金屬錯合物染料(Ru-metal complex)

在染料敏化劑中，典型的鈦金屬多吡啶錯合物的化學結構最早是由 M.

Grätzel 團隊所研發出來，其在 1993 年發表了 $\text{cis-RuL}_2(\text{NCS})_2$ 有機染料，其中 L 為 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid，也就是俗稱為的 N3^{25,26} 染料，效率可達到 10%（目前已可達 11.04%），在 2001 年發表了鈦金屬錯化合物 Black dye^{27,28,29}，效率可達 10.4%（目前已可達 11.1%），之後在 2003 年發表了鈦金屬錯化合物 N719^{26,30,31}，效率可達 9.18%（目前更可高達 11.18%），效率為染料敏化太陽能電池之首）。

鈦（Ru）金屬錯合物染料由三個部分所組成，第一部分為中心金屬，中心金屬為六配位 octahedral 形式的二價鈦，由兩個二配位的 2,2'-bipyridine 配位基（ligand）鍵結於中心金屬上，此配基上有酸根者可與二氧化鈦形成鍵結，此酸根稱為固定配基（anchor ligand），若此配位基上無酸根者稱為輔助配基（ancillary ligand），第三部分為配位基 NCS^- ，用來進行電荷平衡。表 1-7-1 為高效率鈦金屬錯合物染料結構及元件數據。

此類型化合物在吸收太陽光能量之後會有 MLCT(metal-to-ligand charge transfer)，與 $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子的躍遷，此 MLCT 吸收波長約在 540 nm、400 nm 左右，其消光係數約 $15000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 左右、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子的躍遷其吸收波長約在 300 nm、350 nm 左右，因此類染料吸收波峰具有較寬的波寬，可以涵蓋到 700 nm 以上，且在 700 nm 時仍具有光電轉換能力，加上其 IPCE 約 50%，在波長 500 nm 到 600 nm 的 IPCE 可達 80% 以上，所以使該類染料具有高的光電轉換效率

另一方面根據理論計算，發現 LUMO 時的電子主要分布在鈦金屬以及固定配基上，如此一來電子可以直接的傳遞到半導體材料上，HOMO 時的電子主要分布在鈦金屬以及 NCS⁻上，如此一來碘離子可以由外部直接還原染料陽離子，如此分子方向與及電子傳遞路徑的謀合也是此類型化合物效率佳的原因之一。

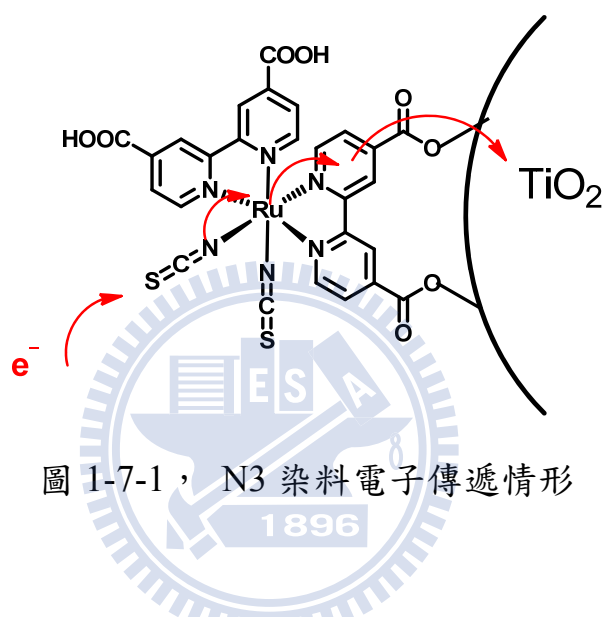


圖 1-7-1， N3 染料電子傳遞情形

雖然說 N3 與 black dye 的光電轉換效率相差不大，且此兩種染料在可見光區都具有相當高的光電轉換效率，但 N3 染料有一個比較嚴重的缺陷在於其在長波長時幾乎沒有吸收，而 Black dye 在 920 nm 時都仍具吸收，如圖 1-7-2⁴⁴，所以如何保持短波長的光電轉換效率且同時增加染料分子在近紅外光區的吸收變成為該類太陽能電池染料分子設計的方向，因此輔助配位基開始扮演相當重要的角色，因為其可以改變分子的性質，輔助配基最大的功用在於縮小 MLCT (metal-to-ligand charge transfer) 之間的能階差 (band gap)，故新的設計常會延長輔助配位基 π 共軛的長度，例如增加烯

⁴⁵、增加苯基⁴⁶、增加 thiophene⁴⁷；或增加電子密度大的官能基到染料分子上，例如氧烷基⁴⁸、3,4-ethylenedioxythiophene⁴⁹ (EDOT)；輔助配基也可以用來使分子的消光係數上升，增加分子吸光能力；也可在輔助基中加入長碳鏈以用來降低電子傳遞時所造成的暗電流 (dark current)。另外也可以透過延長固定配位基 π 共軛的長度來降低配位基 π^* 能階，即染料分子 LUMO 的能階，這也是另外一種增加吸收範圍的方法。

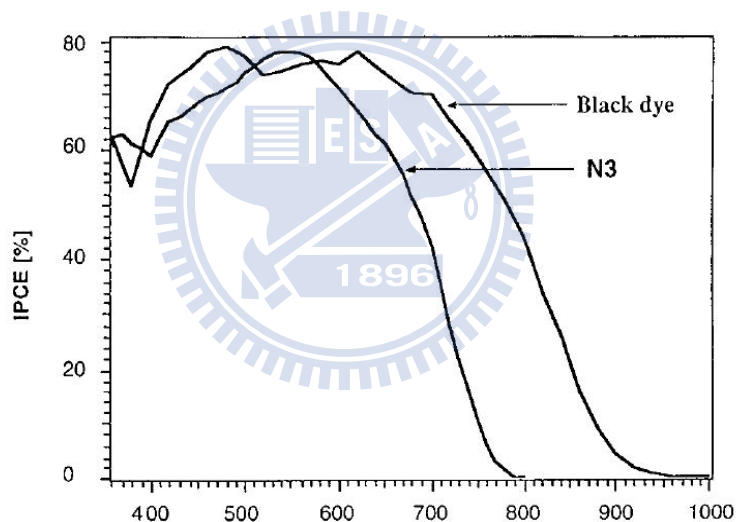


圖 1-7-2，N3 與 Black dye 的 IPCE 圖⁴⁴

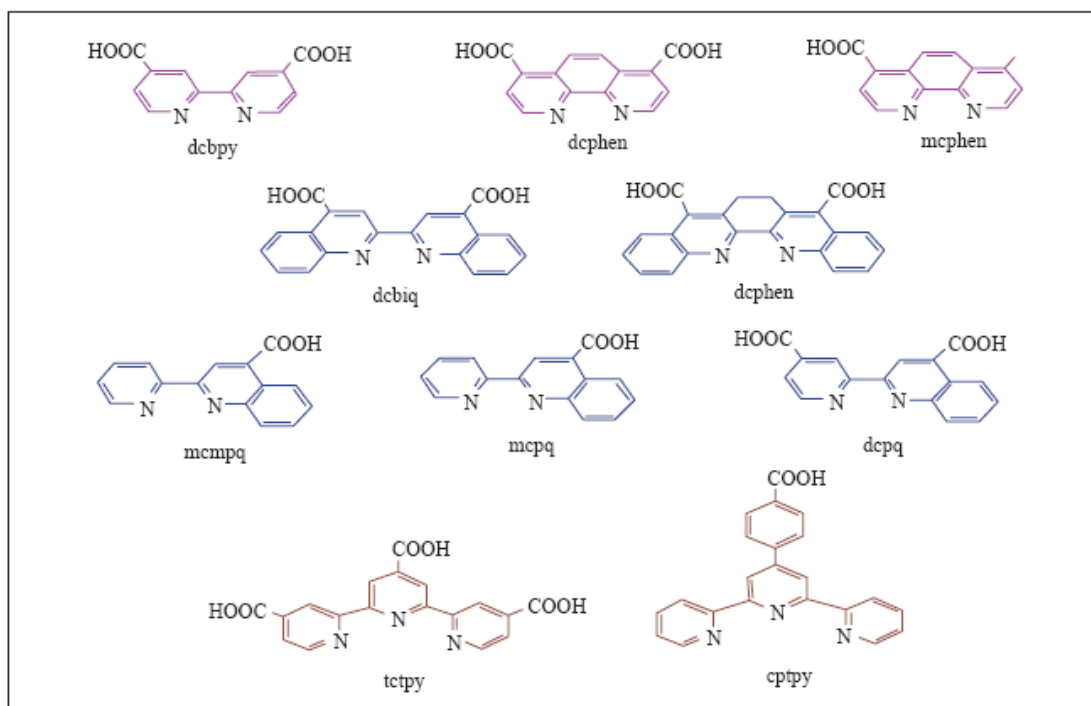


圖 1-7-3，常用來調控 LUMO 能階的配位基⁵⁰

表 1-7-1，鈦金屬錯合物染料結構及元件數據

染料名稱	染料化學結構	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)	參考 文獻
N3		18.2	720	0.73	10	25
N719		17.73	846	0.75	11.18	30

Black dye		20.9	720	0.736	11.1	29
Z907		16.7	753	0.75	9.5	51
C101		17.94	777.7	0.785	11.0	42
K51		14.8	730	0.715	7.7	52

1-7-2 不含金屬有機染料(metal-free organic dye)

由於鈦金屬目前的價格還是很昂貴，且重金屬對環境會造成很大傷害，加上鈦金屬錯合物染料其莫耳消光係數普遍偏低。2001 年時，日本 Hironori

Arakawa 研究團隊發表一系列不含金屬的有機染料，該結構能量轉換效率約 5.4 ~ 6.8 %，如圖 1-7-4⁵³ 所示，此時不含金屬有機染料化合物也從此開始受到大家注目。

這套新系統稱做為 Donor- π -Acceptor (D- π -A) 系統，也稱做 Donor-Spacer-Acceptor (DSA) 系統，如圖 1-7-5⁵⁴ 所示。此系統主要由三個部分所構成：donor、 π -conjugation system、acceptor，透過 donor 提供電子經由 π -conjugation system 傳遞到 acceptor 之後再注入到二氧化鈦的導帶上，要注意的是 acceptor 上必須要有可與二氧化鈦做鍵結的官能基，如此電子才能傳至半導體，此部分在後面章節「半導體材料層與其鍵結基團」會再詳細說明。



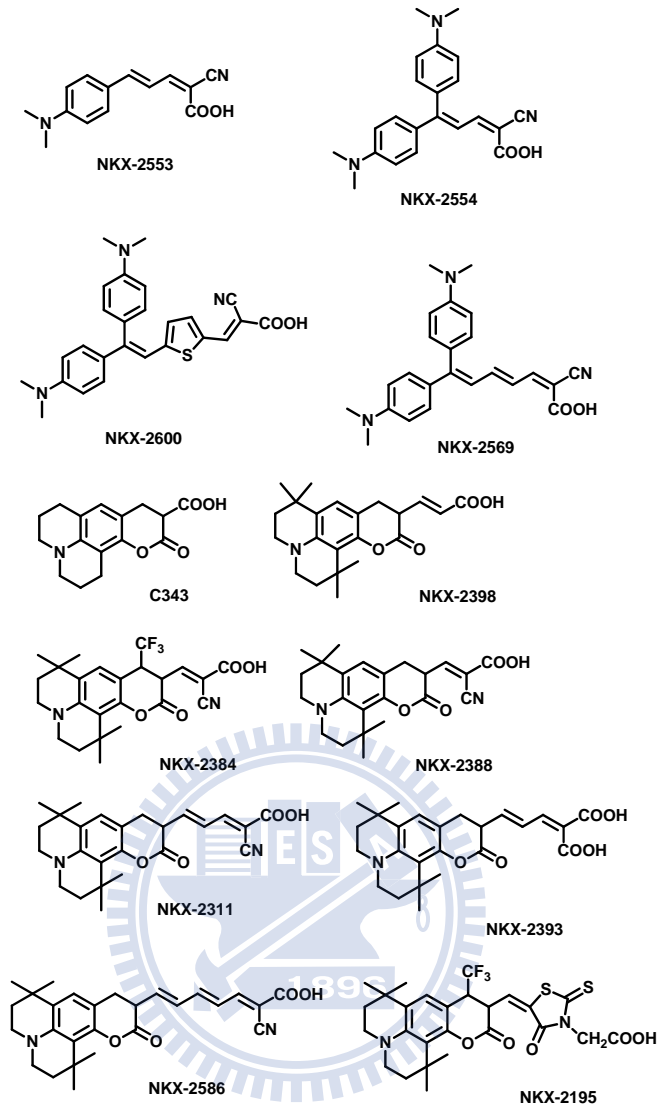


圖1-7-4、Coumarin衍生物⁵³

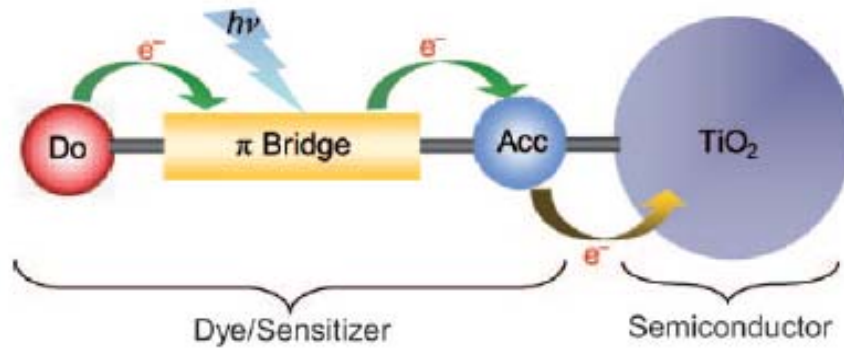


圖 1-7-5，Donor- π -Acceptor (D- π -A) 系統示意圖⁵⁴

一般而言 donor 材料必須選擇可以有效推電子的基團、acceptor 材料必須選擇可以有效拉電子的基團、 π -conjugation system 材料必須選擇有連續 π 共軛的基團，且該 π 共軛必須達到一定的長度，就如同先前所敘述的若 π 共軛太短時容易造成再結合（recombination）導致光電轉換效率下降。

有機染料分子的吸收波長普遍偏短，因此在設計染料分子的時候可透過兩個方法來使其吸收波長紅位移（red-shifted）來增加其吸收太陽光的比例：方法一，利用將染料分子的 HOMO 位置加入推電子基團或在 LUMO 位置加入拉電子基團，如此一來 HOMO 與 LUMO 間的能階差會縮小而使得染料分子吸收波長紅位移；方法二，將染料分子中 π -conjugation system 的 π 共軛長度增加，每增加一個 π 共軛雙鍵吸收波長就會紅位移一些，如此藉由適當長度的 π -conjugation system 可用來增加其吸收太陽光的效率，如圖 1-7-6⁶⁰ 所示。

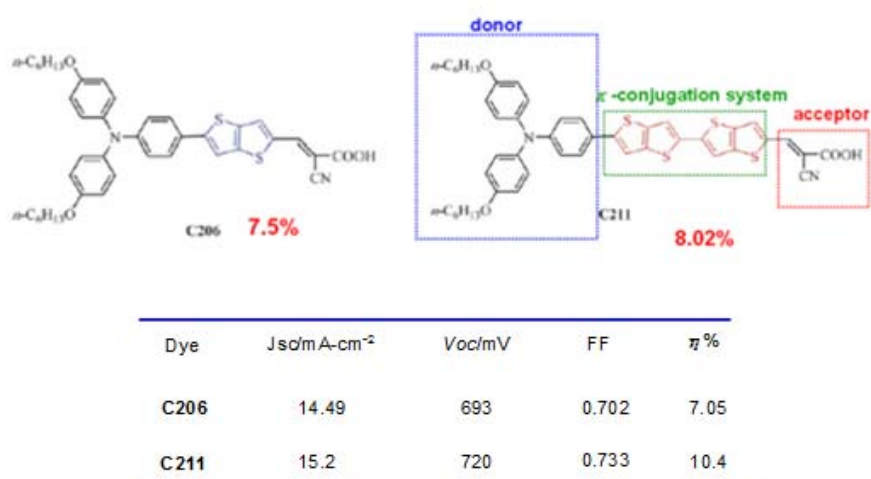
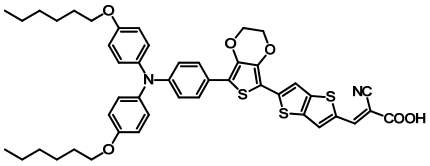
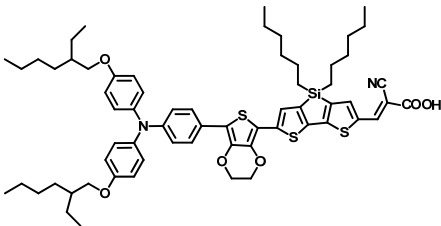
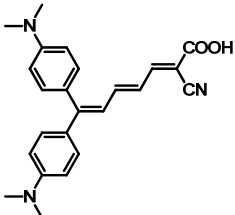
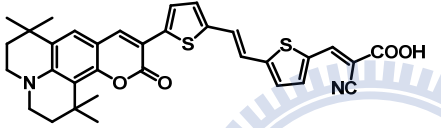
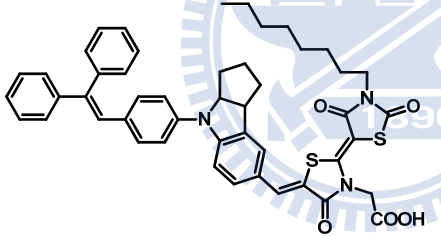
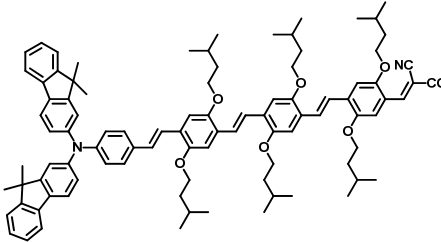
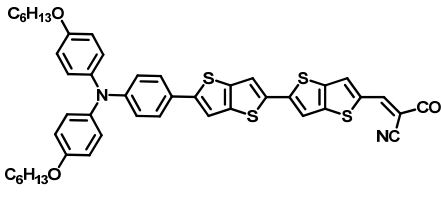


圖 1-7-6，C206、C211 結構與效率⁶⁰

染料分子吸收紅位移固然可增加其吸收太陽光效率，但由於其所造成的 HOMO 與 LUMO 間的能階差縮小也會使得電子從染料分子 LUMO 能階注入到二氧化鈦導帶或從電解液擴散至染料分子 HOMO 能階的驅動力 (driving force) 下降造成電子無法順利傳遞的比例增加； π -conjugation system 的 π 共軛長度也不能無限制的延長，因為會有合成或純化上的限制，且 π 共軛長度越長時其電子在經過 π -conjugation system 時不一定就能順利的傳至 acceptor 基團，所以設計染料分子使其吸收波長紅位移對於提升效率與否還是需要元件的測試之後才能得知。目前文獻上所記載不含金屬有基染料光電轉換效率最高為 C219 的 10.3%⁵⁶，如表 1-7-2 所示，這已經和非晶矽太陽能電池的轉換效率相近，但礙於純有機分子染料因其激發態生命週期較短、光熱穩定性差及在可見光的吸收範圍狹窄等問題，使得其目前還是無法大量的運用在日常生活當中，這也是目前許多科學家期盼想要解決的問題。

表 1-7-2，有機染料結構及元件數據

染料名稱	染料化學結構	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)	參考文獻
C217		16.1	803	0.759	9.8	55

C219		17.94	770	0.730	10.1	56
oligoene		12.9	710	0.74	6.8	57
coumarin		15.9	690	0.75	8.2	58
indoline		18.6	720	0.71	9.5	59
JK-59		14.36	700	0.70	7.02	35
C211		15.2	720	0.733	8.02	60

JK-2		14.0	753	0.77	8.01	61
D9		14.00	694	0.71	6.90	62
D5		12.00	688	0.72	5.94	62
S1		16.48	0.67	0.64	6.90	63

具有 ring-locked π 共軛系統結構的不含金屬有機染料分子

雖說鈦錯合物染料其具有高穩定性與高效率，但就目前而言鈦金屬的價格還是很昂貴且其染料的莫耳消光係數普遍偏低（約 $14700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ）⁷⁴，所以當這類染料在做元件時其半導體材料層幾乎都要鍍上兩層不同尺寸的

二氧化鈦，第一層稱做為 transparent layer

、第二層稱做為 light scattering layer，來增加其吸收光的效率，如此都是增加成本，所以還有改進的空間。

在一般不含金屬的有機染料，雖然說其製造成本較低，但普遍穩定性不佳，所以之後有科學家對有機染料結構設計做了改變，將一些具有 ring-locked π 共軛系統的結構用來做為連結推電子基與拉電子基之間的橋梁，如此一來的確增加了此類染料的熱穩定度，如圖 1-7-7⁷³，將吸附在二氧化鈦上的此類化合物進行照光 3 小時後其吸收光譜並沒有太多的改變。

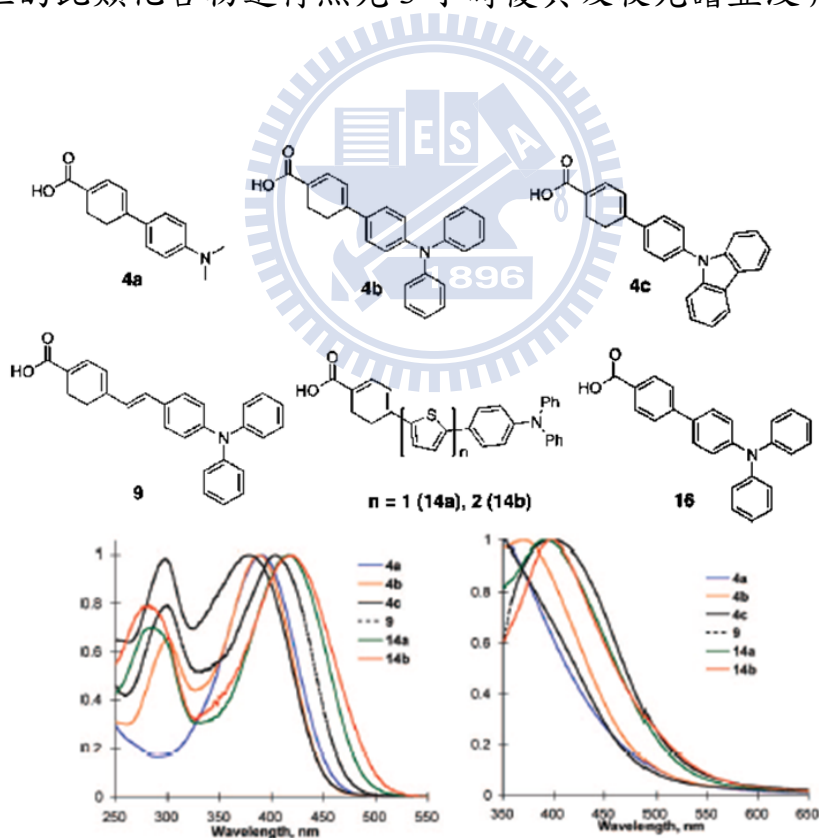


Figure 2. (Left) Normalized UV-vis absorption spectra of dyes in acetonitrile solution. (Right) Normalized absorption spectra of different dyes on 1.5 μm TiO₂ films.

圖 1-7-7，此類含有 1,3-cyclohexadiene 之染料其結構與吸收光譜⁷³

此類含有 1,3-cyclohexadiene 染料其莫耳消光係數幾乎都可以高於 N719 的莫耳消光係數 ($14700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)，且其中 14a 的能量轉換效率更可高達 4.4%，如圖 1-7-8 中數據所示⁷³。

dye	λ_{max} , nm ($\epsilon \times 10^{-4}$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} , nm	dye loading, $10^{-6}\text{mol}/\text{cm}^2$
4a	391 (1.4)	481	1.0
4b	299 (2.3), 387 (1.5)	536	1.4
4c	298 (1.9), 379 (1.9)	447	1.0
9	300 (2.1), 404 (2.7)	528	1.5
14a	284 (1.6), 416 (2.3)	527	0.43
14b	279 (1.3), 417 (1.1)	542	0.38
16	350 (1.9)	501	0.97

dye	V_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm^2	ff	η , % ^b
4a	577	7.89	0.59	2.69 ± 0.20
4b	660	9.40	0.65	4.03 ± 0.01
4c	626	7.92	0.66	3.27 ± 0.33
9	660	7.39	0.64	3.33 ± 1.01
14a	682	9.92	0.65	4.40 ± 0.28
14b	585	9.42	0.60	3.31 ± 0.35
16	660	2.06	0.66	0.90 ± 0.01
N719	695	11.9	0.71	5.87 ± 0.02

圖 1-7-8，此類含有 1,3-cyclohexadiene 之染料其莫耳消光係數與效率⁷³

在 *Chem. Commun.*, 2009, 1766. 中作者利用 triarylamine 為其推電子基可用來降低 π - π 堆疊，再利用 isophorone 做為其 ring-locked π 共軛系統的結構，用來做為連結推電子基與拉電子基之間的橋梁，由於 isophorone 六員環結構上有兩個甲基可用來增加立體障礙，如此一樣可以減少 π - π 堆疊，如圖 1-7-9⁷⁴ 所示。

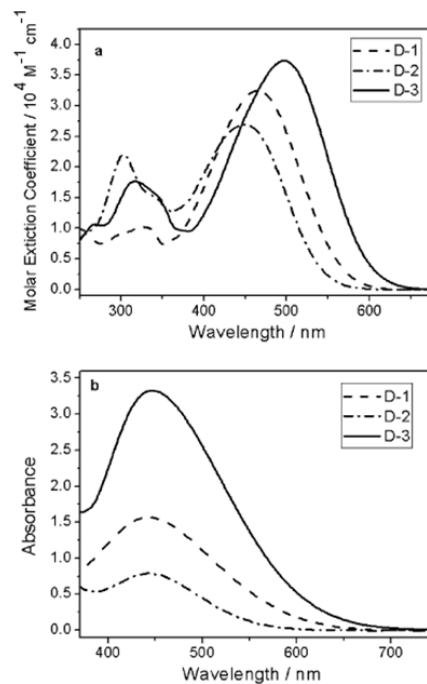
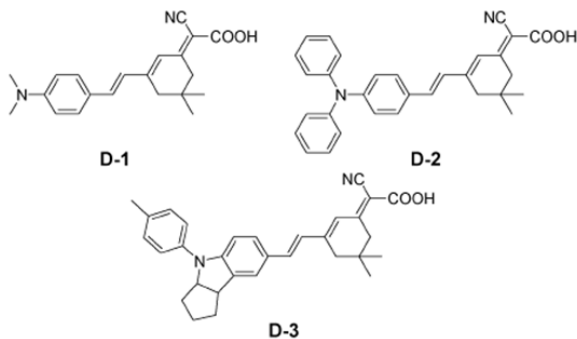


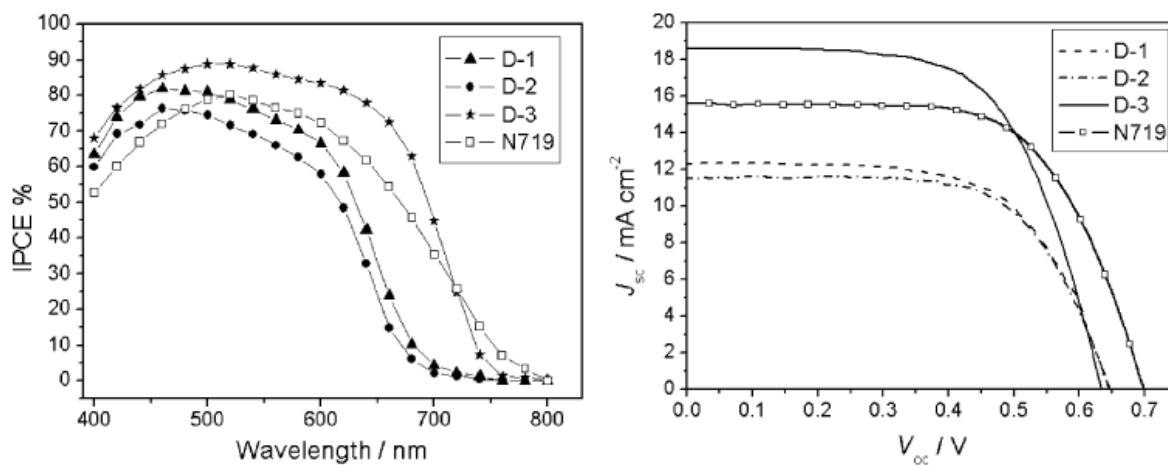
Fig. 2 Absorption spectra of D-1, D-2 and D-3 in (a) acetonitrile and (b) anchored on a 3.4 μm TiO_2 .

圖 1-7-9，此類含有 isophorone 之染料其結構與吸收光譜⁷⁴

由圖 1-7-9 中我們可以看到 D-3 的結構中其是利用 indoline 為其推電子基，作者將單獨的 D-3 染料分子做元件測試後，又將 D-3 染料分子加入共吸附劑之後再做另一個元件測試，發現沒有加入共吸附劑的 D-3 染料元件其吸收峰反而是比較尖的，代表說 indoline 與 isophorone 這兩部分的結構可以有效的將染料分子扭轉成一個角度，如此一來可以有效的減少 π - π 堆疊而使其效率提高，作者也利用計算其扭轉角度 (torsion angles) 來證實他的說法。

作者分別對 D-1、D-2、D-3、N719 做了消光係數、I-V curve、IPCE 的測試，得到消光係數分別為 32700、26900、37600、14700 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ，此類化合物的消光係數皆比 N719 大，在經由元件中半導體材料層不含 light

scattering layer 做測試，結果 D-3 的效率 7.41% 甚至高於 N719 的 7.03%。



Sensitizers	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
D-1	12.33	642	0.64	5.08
D-2	11.46	643	0.66	4.93
D-3	18.63	634	0.63	7.41
N719	15.60	698	0.62	7.03

圖 1-7-10，此類含有 isophorone 之染料其 I-V curve、IPCE、效率⁷⁴

1-8 半導體材料層與其鍵結基團

前部分已提過，60年代時就已有有人開始研究將染料敏化應用於太陽能電池之上，但由於當時所使用的平面光滑電極表面積太小而導致了兩個嚴重影響效率的問題：（一）吸收太陽光有限、（二）吸附在電極上的染料數目有限，所以當時的太陽能電池效率並不佳。所以之後科學家便開始研發新的半導體材料。直到1991年，桑聯邦理工學院Micheal Grätzel實驗室將高表面積的奈米二氧化鈦用作染料敏化太陽能電池的電極，成功製造出低成本、低汙染、高效率的新型染料敏化太陽能電池，這也成為日後大家研究的新方向。

一個好的半導體材料需具備高表面積、多孔洞、透光度佳、為光導體且具高導電度、穩定度佳，半導體材料的好壞會直接影響到光電轉換效率的高低，如圖1-8-1⁶⁴所示當二氧化鈦顆粒為單晶（single crystal）或奈米晶體（nanocrystalline）時其光電轉換效率就相差甚多，這是由於當二氧化鈦為奈米晶體時其表面積比單晶時大上很多，所以相對的其染料吸附在二氧化鈦上的數目會增加，染料的吸附數目增加就會使其吸光的能力提升，所以也就會使其轉換的電流與效率都獲得提升。目前二氧化鈦所採用的以銳鈦礦(anatase phase)為主，因為其表面積最大所以可吸附的量最多，其它半導體材料包含了ZnO、SnO₂、Nb₂O₅、In₂O₃ 以及 ZrO₂⁶⁵，但還是以二氧化鈦（TiO₂）的效率最高。

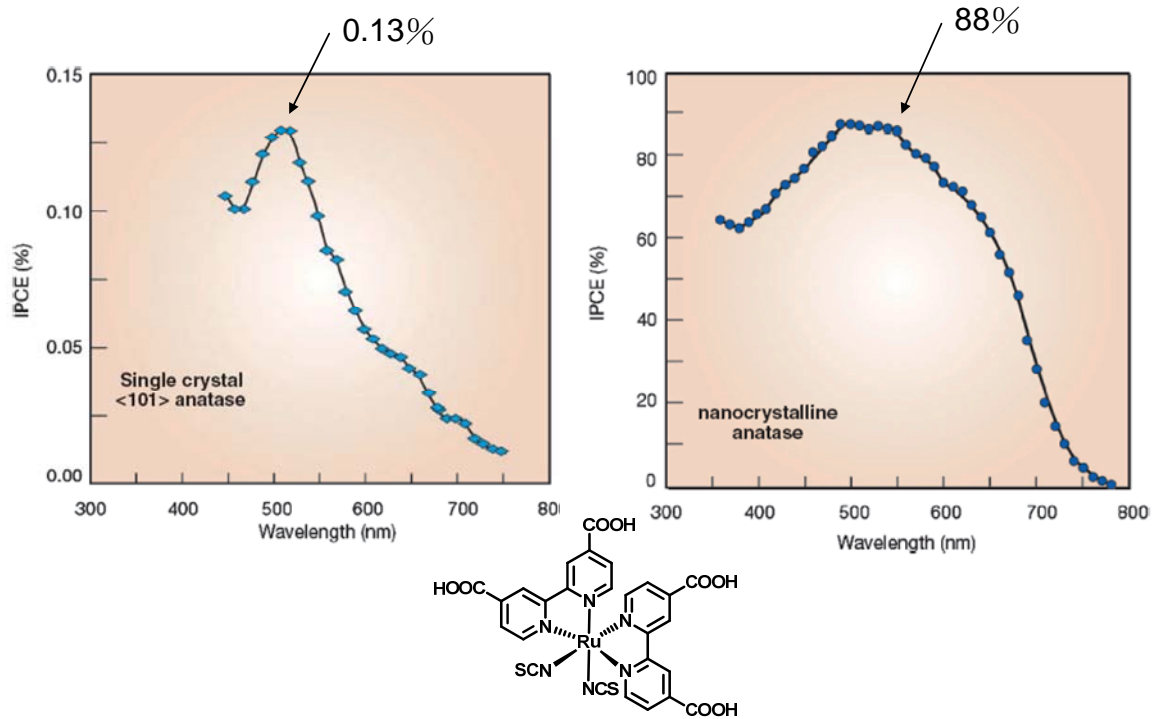
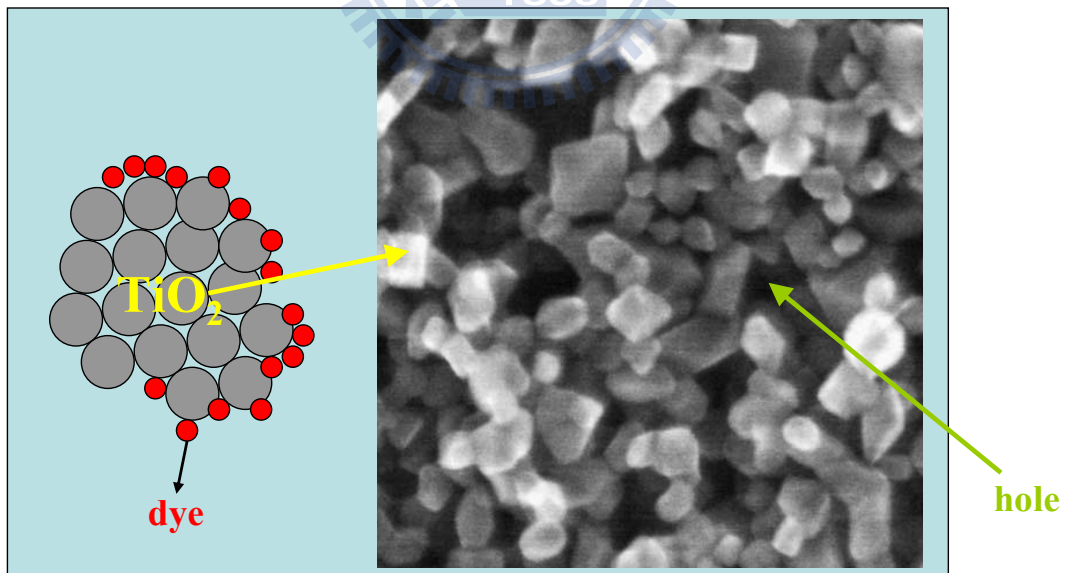


圖1-8-1，不同尺寸的二氧化鈦所造成IPCE差異⁶⁴



圖

1-8-2，以掃描式電子顯微鏡（SEM）拍攝二氧化鈦顆粒圖⁶⁹

二氧化鈦為一個 N-type 半導體材料可用來傳遞電子，其價帶與導帶間的能階差 (band gap) 為 3.2 eV，如圖 1-8-3⁶⁶ 所示，由於其只能吸收紫外光會反射所有的可見光，所以肉眼所看到的二氧化鈦為白色固體，也就因為如此我們需加入染料分子來增加其對太陽光的吸收。在二氧化鈦顆粒與顆粒間會存在著孔洞 (hole)，如圖 1-8-2⁶⁹ 所示，可以有助於電解液擴散進入與染料分子進行氧化還原反應，但同時也會使得暗電流的增加。當二氧化鈦的膜越厚時其可吸附較多的染料分子，有利於對太陽光的吸收，但膜越厚也會使其產生暗電流的機會越大，所以就每個染料分子而言都有屬於其最佳化的膜厚，需靠實驗才能得知。

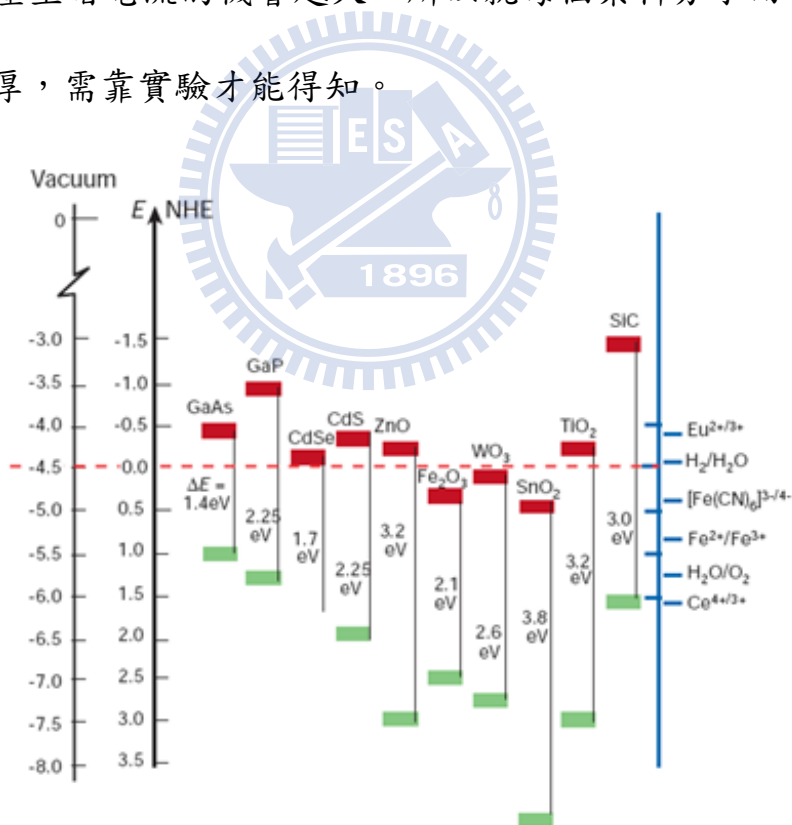


圖 1-8-3，半導體材料的能帶分佈⁶⁶

目前尚無法證實染料分子與二氧化鈦的鍵結到底為共價鍵或是離子鍵，因為兩種鍵結皆有人發現，所以就目前比較合理的推測為兩種鍵結可能都存在，但其分別的含量不太相同，倘若當共價鍵結的含量較多時就可利用測量紅外線光譜 (infrared spectrometry, IR spectrometry) 而得知，如圖 1-8-4⁴⁰，由於 C101 在 1609 與 1383 cm^{-1} ；C102 在 1616 與 1383 cm^{-1} 分別各含有兩個吸收峰，所以表此兩個染料分子皆以 bidentate chelation 或是 bridging 的方式鍵結在二氧化鈦上，因為若是其以 ester type 鍵結在二氧化鈦時 (如圖 1-8-5)，在 1735 cm^{-1} 左右應該會有一個吸收峰；若以離子鍵的形式做鍵結的話則剛剛所提的那些訊號就皆不會出現在光譜中。

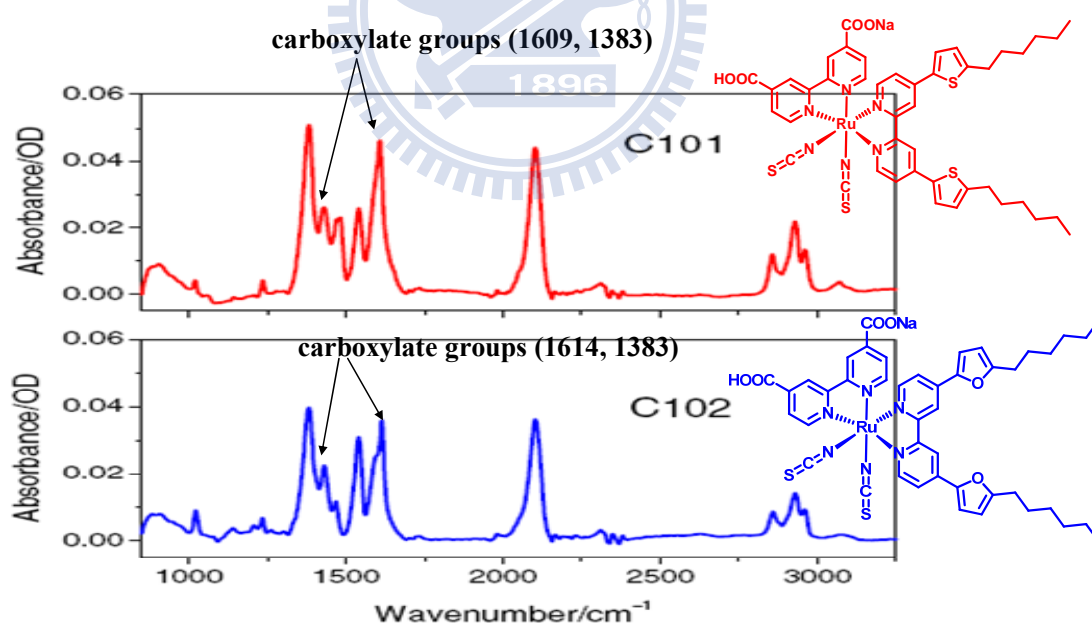


圖 1-8-4，C101、C102 FTIR 光譜⁴⁰

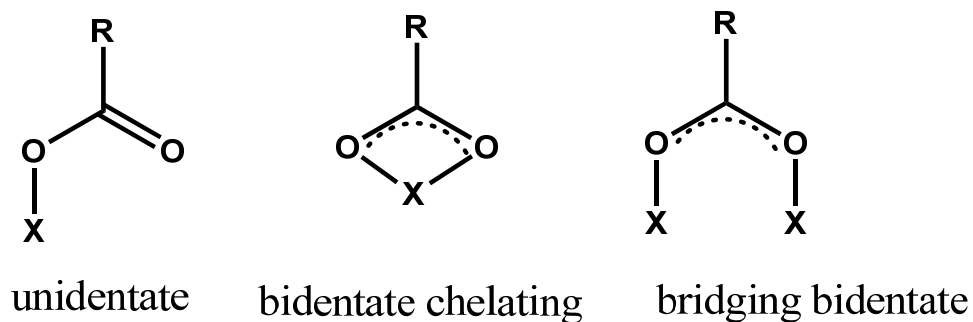


圖 1-8-5，染料分子與二氧化鈦的三種鍵結方式

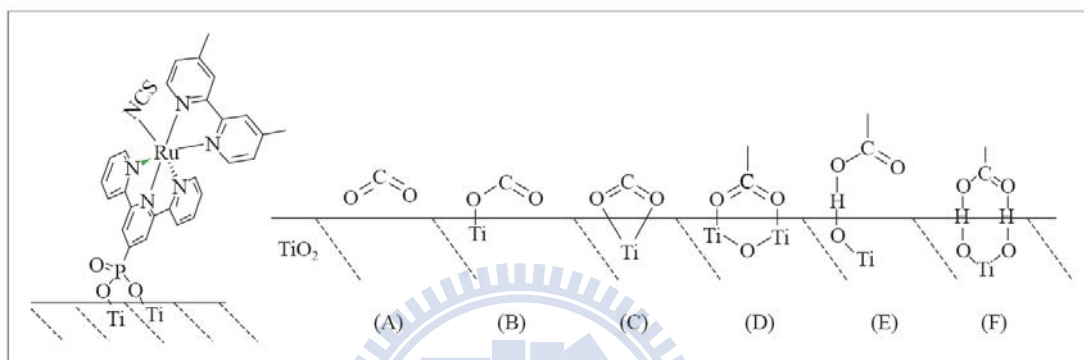


圖 1-8-6， PO_3H_2 、 COOH 吸附在 TiO_2 表面可能的情形⁶⁷

當我們所設計出來的染料分子若其酸根的位置不同、酸根的數目不同時皆可能會影響到分子內電子傳遞情形與染料分子鍵結在二氧化鈦表面的數量，如此一來即使是同系列的染料分子其光電轉換效率也會有所不同，如圖 1-8-7⁶⁸ 所示，Zn-1a、Zn-T3CPP、Zn-TCPP 三種同系列染料分子其短路流落差很大，其中 Zn-1a 的短路電流大約是 Zn-T3CPP 的兩倍，雖然說 Zn-1a 與 Zn-T3CPP 鍵結在二氧化鈦時，分子皆可整齊排列，但由於 Zn-1a 只有一個酸根所以其每一個分子與二氧化鈦接觸面積較小，所以可吸附較多數目的染料，且因一個酸根的緣故使其電子在分子內的傳遞可能會比四個酸根者來的具方向性，綜合這些原因使得 Zn-1a 的短路電流會比 Zn-T3CPP 來的

高；在圖中我們又可得知一樣是四個酸根分子的 Zn-T3CPP 與 Zn-TCPP 其短路電流卻相差五倍之多，這主要是由於 Zn-TCPP 其四個酸根會有許多不同的型式鍵結在二氧化鈦上，會使該分子無法很整齊的排列在二氧化鈦上，加上其分子最多只會有兩個酸根同時鍵結在二氧化鈦上，剩下來的酸根就會影響到電子有效注入到二氧化鈦的方向性，所以雖說 Zn-T3CPP 其鍵結在二氧化鈦上的數量較少，但由於其分子的四個酸根全部鍵結在二氧化鈦上，所以造成其分子內電子可快速且有效的注入到二氧化鈦上使其電流較大。

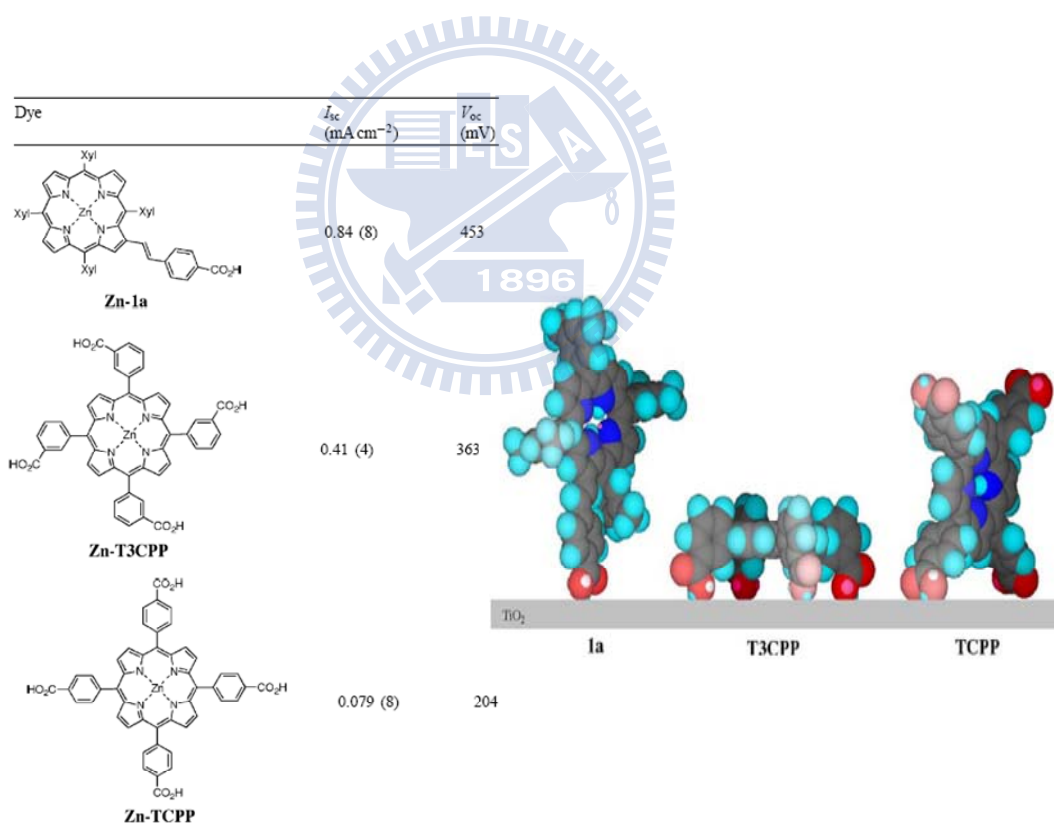


圖 1-8-7，酸根數目與位置對二氧化鈦上染料排列之影響⁶⁸

1-9 研究動機

雖說鈦錯合物染料其具有高穩定性與高效率，但就目前而言鈦金屬的價格還是很昂貴且該染料的莫耳消光係數普遍偏低，但在一般不含金屬的有機染料，雖然說其製造成本較低，但穩定性普遍不佳，所以我們希望可以設計出穩定度高但不含金屬的有機染料分子，因此設計出了 ANR1CA 與 ANR2CA 這類具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子，此類染料分子其相鄰的碳碳雙鍵會被六員環鎖住，因此相鄰的兩個碳碳雙鍵間的單鍵無法自由旋轉，所以結構應該會比較穩定，如圖1-9-1。

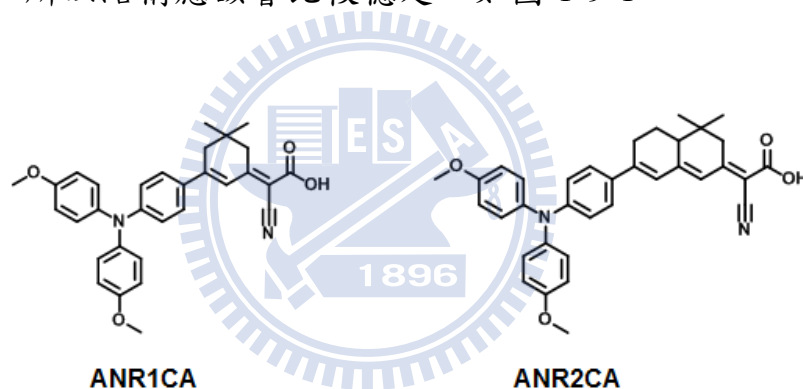


圖 1-9-1，ANR1CA 與 ANR2CA 之結構

由圖 1-9-1 中我們可以看到，當我們在設計這染料分子時是以 diarylamine 為其推電子基，如此有助於抵抗 π - π 堆疊的情形，再來我們利用 isophorone 為其連接推電子基與拉電子基的 π 共軛橋梁，位於 isophorone 上的兩個甲基也可用來增加分子間的立體障礙，有助於減少分子間的 π - π 堆疊。由圖中可以看到所設計出來的 ANR2CA 比 ANR1CA 又多了一個 cyclohexene，目的在用來延長其吸收太陽光的波長，增加其吸光效率，如此種種的設計想

法都是希望可以提升該染料分子的穩定度與能量轉換效率。

此外我們又合成另一類可自由旋轉的 π 共軛系統結構的染料分子，分別為具有不同的 π 共軛長度的 AN1CA、AN2CA、AN3CA，如圖 1-9-2，藉此用來與 ANR1CA、ANR2CA 比較穩定度、UV-Vis 吸收光譜、 π - π 堆疊程度、電子在 LUMO 和二氧化鈦導帶間的驅動力、電子在 HOMO 與 I^-/I_3^- 間的驅動力及染料敏化太陽能電池能量轉換效率。

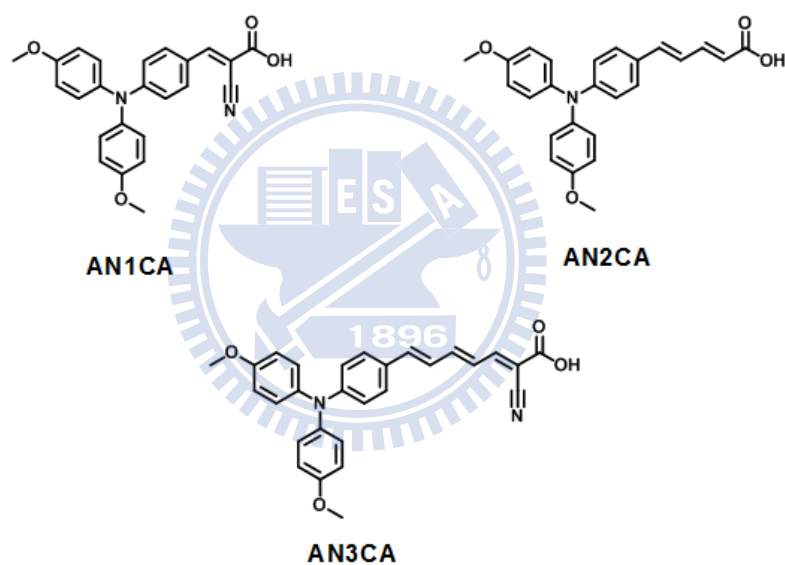


圖 1-9-2，AN1CA、AN2CA、AN3CA 染料分子之結構

第二章 實驗

2-1 藥品

Acetic acid	購自 Scharlou
Aniline	購自 Acros
Ammonium acetate	購自 Showa
2-Bromomethyl-1,3-dioxane	購自 Aldrich
Tri- <i>n</i> -butyl-phosphine	購自 Acros
<i>n</i> -Butyllithium solution	購自 Chemetall
Cu powder >99.7%	購自 Merck
18-Crown-6 ether	購自 Acros
Cyanoacetic acid	購自 Acros
1,2-Dimethylformamide (DMF)	購自 J.T.Baker
Dichloromethane (DCM)	購自 Mallinckrodt
Diethyl ether	購自 Riedel-deHaen
Diisopropylamine	購自 LAN
<i>o</i> -Dichlorobenzene	購自 Acros
Ethanol	購自 Mallinckrodt
Ethyl acetate (EA)	購自 Mallinckrodt
Ethyl cyanoacetate	購自 Alfa
Hexane	購自 Mallinckrodt
Hydrochloric acid	購自 Riedel-deHaen
Lithium hydroxide	購自 Acros
4-Iodoaniline	購自 Acros
Methyl vinyl ketone	購自 Alfa

5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexane	購自 Acros
Methanol	購自 Mallinckrodt
Magnesium sulfate (MgSO ₄)	購自 Riedel-deHaen
Trimethyl orthoformate	購自 Acros
<i>N</i> -Bromosuccinimide	購自 Acros
1,2-Dimethylformamide (DMF)	購自 Mallinckrodt
<i>N</i> -methyilmorpholine	購自 Acros
Potassium carbonate (K ₂ CO ₃)	購自 Acros
Piperidine	購自 Aldrich
Phosphorus oxychloride (POCl ₃)	購自 Acros
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid	購自 Acros
Sodium	購自 Aldrich
Tetrahydrofuran (THF)	購自 J.T.Baker
Toluene	購自 Mallinckrodt
Titanium chloride	購自 Showa



2-2 溶劑之前處理

(1) 反應用的乙醇鈉溶液 (1 M)，是將金屬鈉加入無水 ethanol 中配製而成。反應用的無水 ethanol 是使用試藥級溶劑經鎂乾燥除水，以加熱迴流之方式，蒸餾出使用。

(2) 反應用的無水 DMF 是使用試藥級溶劑經硫酸鈣乾燥除水，攪拌至硫酸鈣固體成粉末狀，以減壓蒸餾之方式，蒸餾出使用。

(3) 反應用的dry THF、DCM皆是使用試藥級溶劑經由亞翁企業有限公司獨家代理的AWS-300無水溶劑純化取樣系統處理，以低壓惰性氣體推動有機溶劑通過高效能AT-01B純化管柱，以物理吸附之方式除去溶劑中的水分，除水能力可達到95% 或 20-1 ppm之間以下的含水量。

(4) 反應用的甲醇鈉溶液 (3 M)，是將金屬鈉加入無水 methanol 中配製而成。反應用的無水 methanol 是利用與 CaSO_4 攪拌過夜，升溫至 70°C ，收集冷卻後密封保存。

2-3 實驗儀器

紫外/可見光光譜儀 (UV/Visible spectrophotometer)

係使用 Hewlett-Packard 8453 型紫外/可見光光譜儀，以光譜級溶劑配製液體樣品，置於 10 mm 的石英樣品槽，測量之波長範圍為 200-800 nm，藉此得知化合物在何種波長下具有吸收之特性。

電化學儀器 (electrochemical analyzer)

係使用 Electrochemical Analyzer BAS 100B 型，內建模式使用 Cyclic Voltammetry (CV)、Differential Pulse Voltammetry (DPV)、Square Wave Voltammetry (SWV)。本實驗以鉑電極為工作電極(working electrode)、白金絲為輔助電極 (counter electrode)、 Ag/AgNO_3 為參考電極 (reference

electrode)，並以 tetrabutylammonium perchlorate ($(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$)當作電解質，溶劑為除水之 N,N-Dimethylformamide (DMF)，配置溶液之總體積為 10 毫升，濃度為 10^{-1} M，並以二茂鐵(ferrocene)為內標準物。

質譜儀 (mass spectroscopy)

係使用 JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan)，以 10 kV 的操作電壓加速氙 (Xenon; Xe)，在基質為 3-硝基苯甲醇 (3-nitrobenzyl alcohol)條件下，以 FAB (fast atom bombardment)、EI (Electron ionization)或是 MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry)為游離方式測量其分子量，圖譜由中央研究院化學所質譜分析實驗室代測。

光電子光譜儀 (Photoelectron Spectrometer, AC-2)

係使用 Riken-keiki PT5-0210 型光電子光譜儀將固體化合物平鋪在特定的容器或玻璃上，使用氘燈 (deuterium lamp)當光源，利用光柵單光器以連續光波長變化將光子撞擊在待測化合物上，圖譜中橫座標為激發光子能量 (photoelectron incident photon energy)，縱座標為光子強度 (intensity)，將圖譜中曲線水平的部分做一直線，上升部分再做一直線，兩條直線交點極為 HOMO 能階。

管柱色層析法 (column chromatography)

係使用 Macherey-Nagel 製造的 Kieselgel 60M (230-400 mesh ASTM) 矽膠，濕式方法填充管柱，以快速管柱色層分析法 (flash column chromatography) 執行。

核磁共振光譜儀 (NMR)

係使用 Bruker DRX-400 MHz 或 Bruker AC-300 MHz 核磁共振光譜儀，鑑定化合物之結構。氫 (^1H) 譜和碳 (^{13}C) 譜化學位移單位為 ppm、偶合常數單位為 Hz，並以 CDCl_3 (^1H , $\delta = 7.24$ ppm, ^{13}C , $\delta = 77$ ppm) 和 $\text{DMSO}-d_6$ (^1H , $\delta = 2.49$ ppm, ^{13}C , $\delta = 39.5$ ppm) 為內標。圖譜標示以 s 代表單分裂 (singlet)、d 代表雙分裂 (doublet)、t 代表三分裂 (triplet) 和 m 代表多分裂 (multiplet)。

太陽光模擬器 (solar simulator)

為了測試太陽能電池的效率，需有一穩定光源來模擬太陽光以便測試。太陽光模擬器 (Solar simulator) 是採用 Oriel class A Solar Simulators (Model: 91160A, Newport)，構造是利用氙燈作為光源，經多重光學濾光片校正各波長光線強度後，調整成 AM 1.5 及 $100\text{W}/\text{m}^2$ 之規格。實驗時，由中央研究院化學研究所徐英展博士操作執行，將染料敏化太陽能電池放在指定位置後，待光源穩定時進行量測。

定電位/定電流儀 (potentiostat/galvanostat)

我們利用定電位/定電流儀 (potentiostat/galvanostat)來得到電流-電壓的輸出特性圖，採用的儀器為 AUTOLAB，ECO Chemie，The Netherlands。量測時，由中央研究院化學研究所徐英展博士操作執行，將待側的電池放在指定位置上，在太陽光模擬器照射下給予對電極 (Pt)一個偏壓，其偏壓產生的電流需為光電流的反向，之後慢慢加高偏壓，即可得一電流-電壓輸出特性圖。此圖可以幫助我們得到短路電流 (J_{SC})、開環電壓 (V_{OC})、最大功率 (maximum power)、填充因子 (fill factor, FF)、能量轉換效率 (power conversion efficiency, η)。

光電轉化效率 (IPCE measurement)

光電轉換效率測定儀 (IPCE measurement)由多個部份組裝而成，主要可分為光源、water filter、單光分光儀 (monochromator)，再加上電流計、能量計、power detector。光源為氙燈，其包含紅外光、可見光、紫外光之全波段光源。量測時由中央研究院化學研究所徐英展博士操作執行，會用 water filter將紅外光部分濾掉，再以單光分光儀將全光譜分成單光，先以每段單光照射於元件上，再利用電流計、能量計、power detector分別將電流、入射光強度記錄起來。最後得一入射光強度-波長之特性圖。

染料敏化太陽能電池元件及數據量測

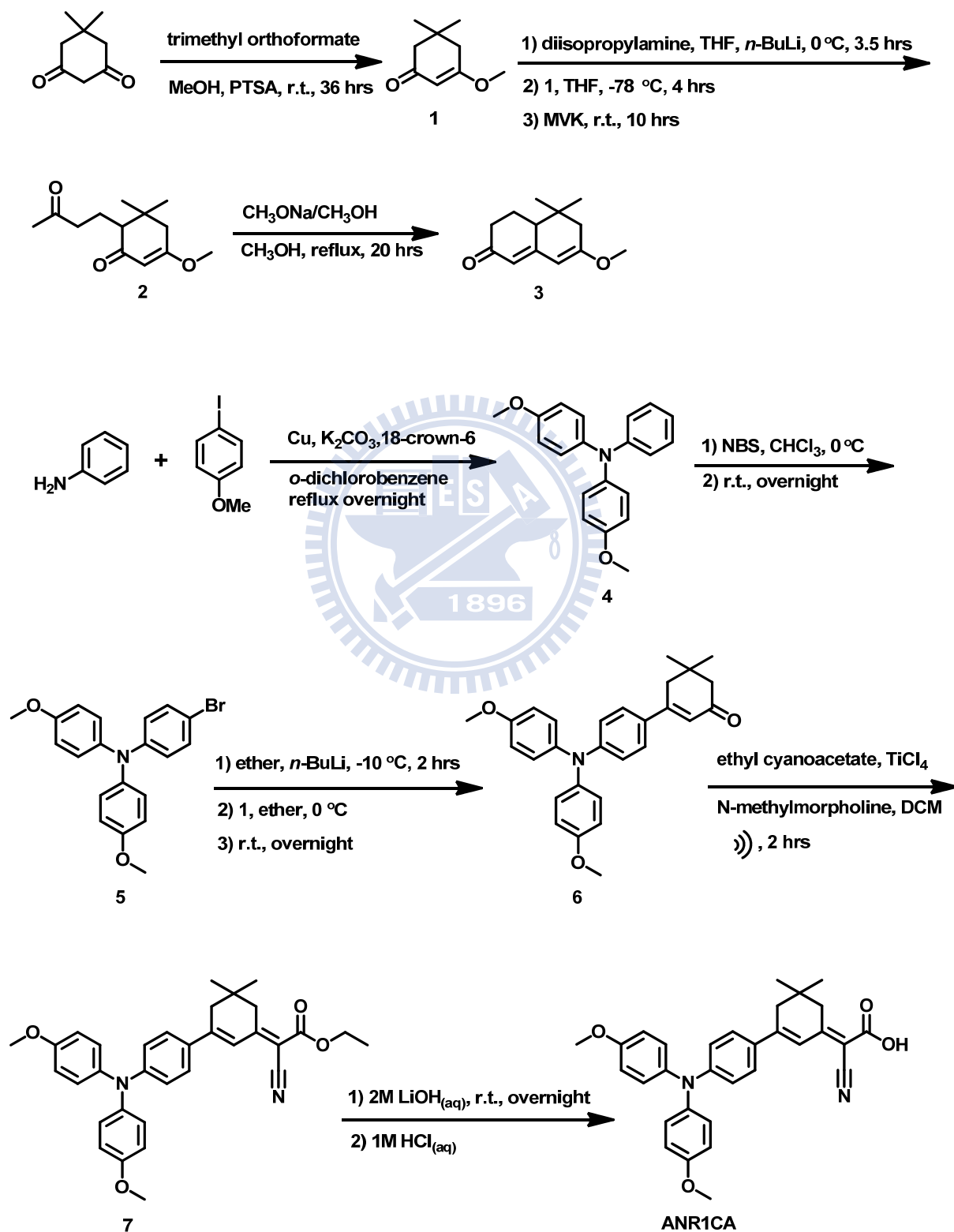
染料敏化太陽能電池元件及數據量測委託中央研究院化學所林建村老師實驗室徐英展博士製作及量測，其製作及量測方式詳述如下。

取FTO (Fluorine doped Tin Oxide)當作玻璃基板，在機板上以Sol-gel法置作 $18\ \mu\text{m}$ 厚、 $0.25\ \text{cm}^2$ ($0.5\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$)的奈米尺度大小二氧化鈦層，秤取 $3 \times 10^{-6}\ \text{mol}$ 的化合物溶於10 ml的溶劑THF，配置成 $3 \times 10^{-4}\ \text{M}$ 的溶液，將FTO及二氧化鈦層浸泡在溶液裡，經12小時取出，並以THF將未吸附之染料沖洗下來，以免殘留在電解液所造成的影響。取一鍍上鉑的導電玻璃為counter electrode，另外配置電解液，電解液包含0.5 M 碘化鋰 (lithium iodide, LiI)，0.05 M 碘 (iodine, I_2)，和 0.5 M 4-tertbutylpyridine 溶於acetonitrile。將電解液滴在鉑的導電玻璃上，再覆蓋浸泡染料過後的二氧化鈦層，以 $0.6\ \text{cm} \times 0.6\ \text{cm}$ 開口面積的紙板做為遮罩，避免多於光線進入而虛增效率，此時元件製作完成。

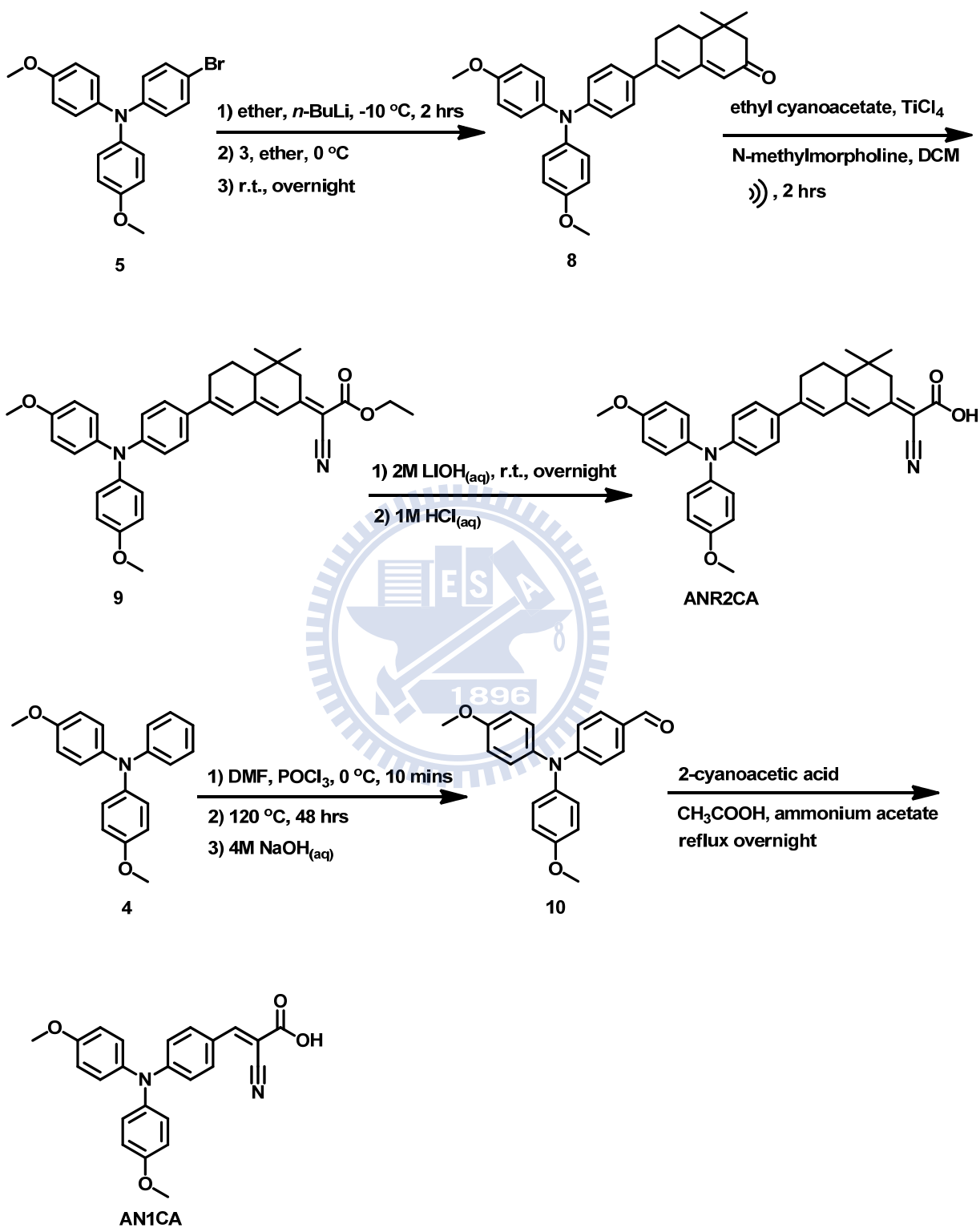
光源利用校正過的300 W Xe lamp (Oriel, No. 6258)，裝有IR filter and AM 1.5 filter，光強度由radiant power meter (Oriel, No. 70310)測得約 $100\ \text{mW cm}^{-2}$ ，光電流-電壓曲線由galvanostat (CHI650B, CH Instruments, Inc., USA)測得。能量轉換效率及IPCE自行用Excel計算而得。

2-4 合成步驟

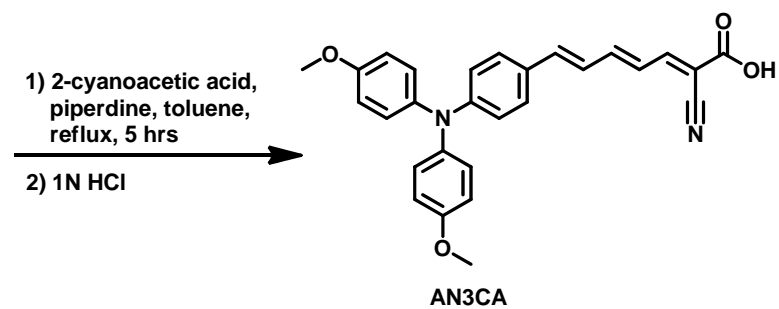
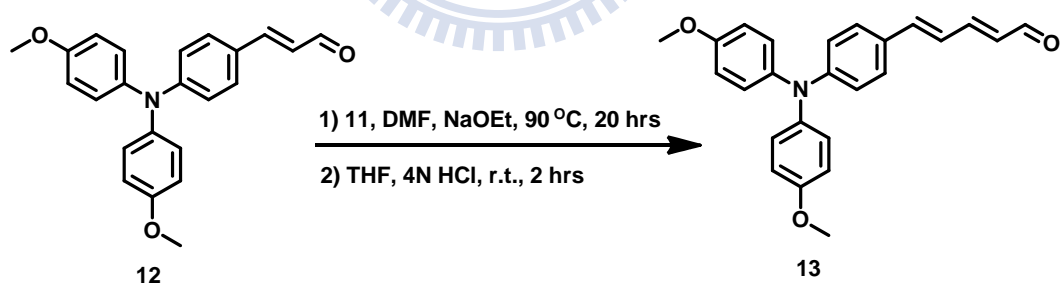
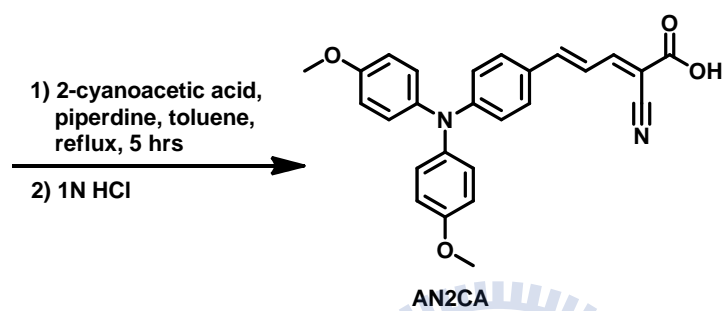
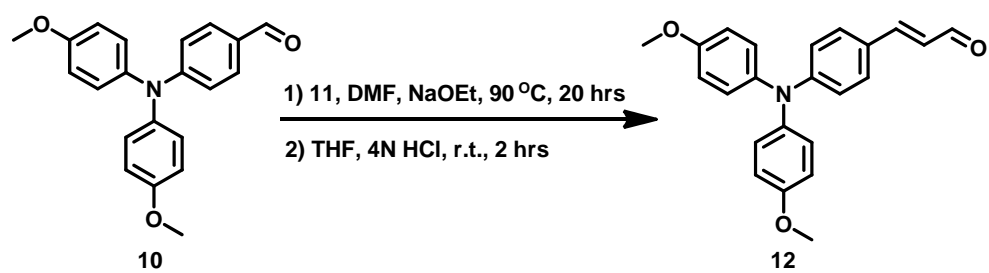
化合物 ANR1CA之合成步驟



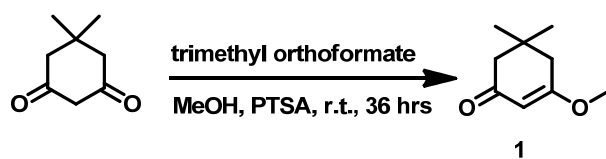
化合物ANR2CA與AN1CA之合成步驟



化合物 AN2CA 與 AN3CA 之合成步驟

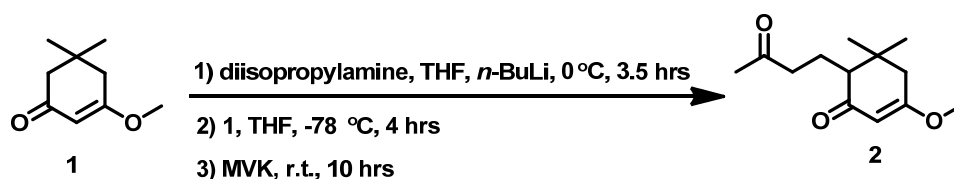


3-Methoxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one (1)



先取一大小適合的雙頸瓶將其放入磁石且抽真空加熱除水，在氮氣保護下將 5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione (20 克，142.7 毫莫耳) 與 140 毫升無水 MeOH 加入其中，待其全溶後再加入 trimethyl orthoformate (15.2 克，15.7 毫升，142.7 毫莫耳)、PTSA (*p*-toluenesulfonic acid monohydrate, 140 毫克，0.72 毫莫耳)，室溫攪拌 36 小時。利用迴旋濃縮將溶劑抽至約 60 毫升，以去離水與 DCM 萃取，收集有機層以無水 MgSO₄ 除水、過濾移除乾燥劑，迴旋濃縮將溶劑抽乾，最後利用減壓蒸餾純化得到濃稠透明液體 (19.79 克，128.3 毫莫耳)，產率為 90%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.04 (s, 6H), 2.18 (s, 2H), 2.24 (s, 2H), 3.67 (s, 3H), 5.34 (s, 1H).

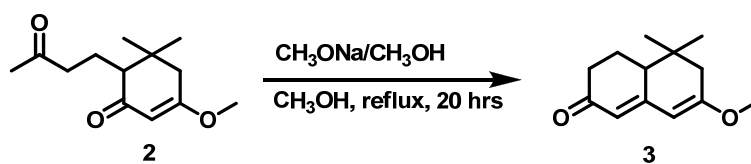
3-Methoxy-5,5-dimethyl-6-(3-oxobutyl)-2-cyclohexen-1-one (2)



先將一大小適合之雙頸瓶抽真空加熱除水，在氮氣保護下加入

diisopropylamine (7 毫升, 52.03 毫莫耳) 及 110 毫升無水 THF, 待全溶後溫度降至 0 °C 且慢慢加入 2.5M *n*-BuLi (22.8 毫升, 56.76 毫莫耳), 在 0 °C 攪拌 3.5 小時。取另一大小適合雙頸瓶真空加熱除水, 在氮氣保護下加入 1 (7.3 克, 47.3 毫莫耳) 及 15 毫升無水 THF, 待其均勻混合後在 -78 °C 下慢慢將其加入上一反應瓶中, -78 °C 攪拌 4 小時。再取另一大小適合雙頸瓶真空加熱除水, 在氮氣保護下加入 MVK (methyl vinyl ketone, 4.1 毫升, 47.3 毫莫耳) 及 12 毫升無水 THF, 待其均勻混合後在 -78 °C 下慢慢將其加入上一反應瓶中, 室溫攪拌 10 小時。加入水與乙酸乙酯萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂乾燥, 過濾移除乾燥劑, 濾液迴旋濃縮將溶劑抽乾後減壓蒸餾, 蒸餾出來的產物仍有些許雜質, 直接進行下一步反應。

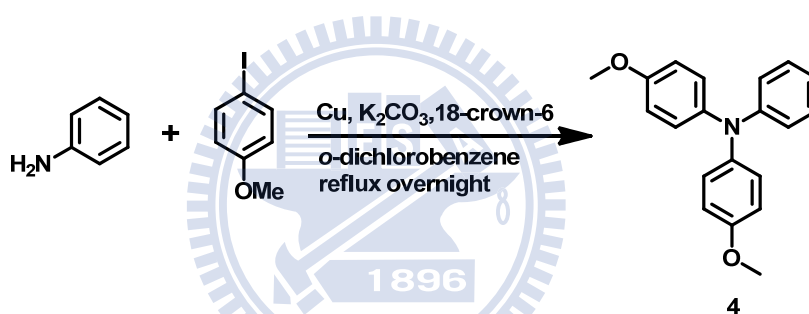
7-Methoxy-5,5-dimethyl-2,3,4,4a,5,6-hexahydro-2-naphthalenone (3)



取一大小適合雙頸瓶真空加熱除水, 在氮氣保護下加入上一步仍有些許雜質的化合物 2 (6.4 克) 及無水 20 毫升甲醇, 待其完全混合後慢慢加入 3M $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{MeOH}$ (25.3 毫升, 75.81 毫莫耳), 加熱迴流 20 小時。加入水與二氯甲烷萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂乾燥, 過濾移除乾燥劑,

濾液迴旋濃縮將溶劑抽乾，再以矽膠管柱層析分離純化，乙酸乙酯/正己烷 (1 : 2) 為充提液，得到橘黃色固體 (3.88 克，18.8 毫莫耳)，從 1 生成 3 的總產率為 40%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 0.82 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.63-2.47 (m, 7H), 3.67 (s, 3H), 5.39 (s, 1H), 5.76 (s, 1H). FAB-MS: calcd. MW 206.13, m/z = 207.1 (M+H)⁺.

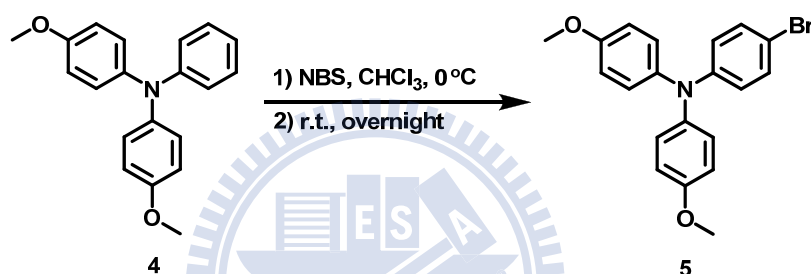
4-Methoxy-N-(4-methoxyphenyl)-N-phenylaniline (4)



取一大小適合雙頸瓶，加入 aniline (4.66 克，4.54 毫升，50 毫莫耳)，4-iodoanisole (28.1 克，120 毫莫耳)，K₂CO₃ (55.3 克，400 毫莫耳)，18-crown-6 (2.65 克，10 毫莫耳)，Cu (12.71 克，200 毫莫耳)，o-dichlorobenzene 100 毫升，加熱迴流過夜。趁熱過濾且以二氯甲烷沖洗瓶內化合物，迴旋濃縮移去有機溶劑，再利用減壓蒸餾將 o-dichlorobenzene 抽乾，呈現黑色黏稠狀液體，加入水與二氯甲烷萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂乾燥，過濾移除乾燥劑，迴旋濃縮移去有機溶劑。最後利用矽膠管柱層析分離純化，先以二氯甲烷/正己烷 (1 : 100) 為充提液流出第一個雜質之後再以乙酸乙

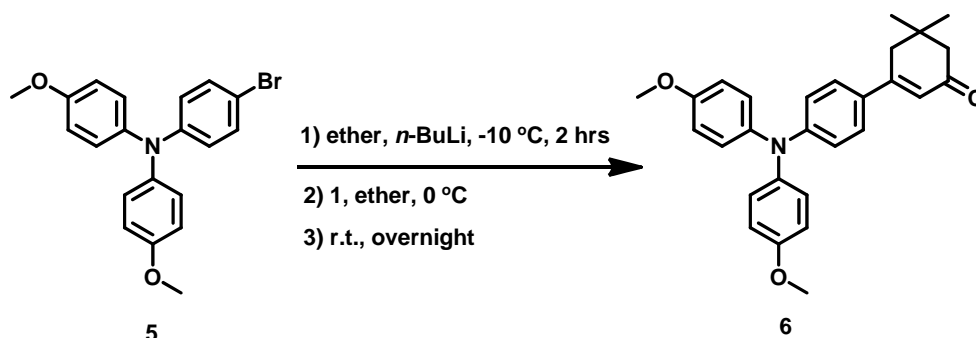
酯/正己烷 (1:100) 為充提液流出產物，得到白色固體 (11 克，36.02 毫莫耳)，產率為 72%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 3.77 (s, 6H), 6.80 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 6.84-6.86 (m, 1H), 6.90-6.93 (m, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.10-7.13 (m, 2H).

4-Bromo-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)aniline (5)



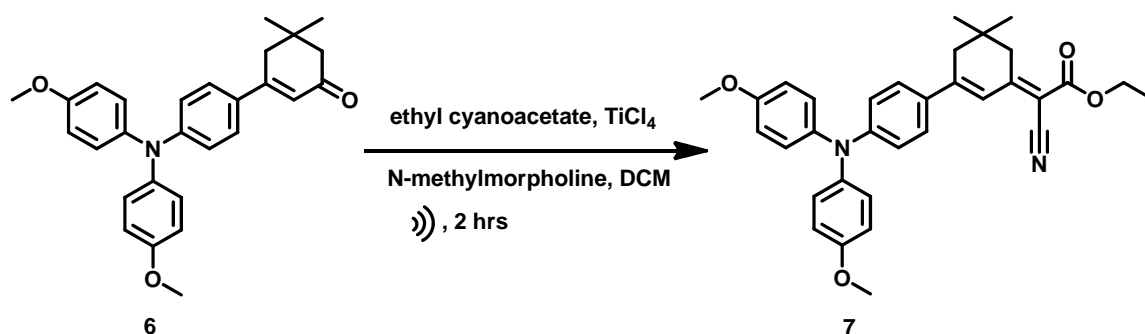
先將 5 (12.5 克，41 毫莫耳) 溶於 CHCl₃ 之後再將溫度降至 0 °C, 加入 NBS (*N*-bromosuccinimide, 7.3 克，41 毫莫耳)，使其慢慢回至室溫，攪拌過夜。迴旋濃縮移去有機溶劑, 得到一濃稠液體，加入乙醇，且使其快速攪拌，會有白色固體漸出，再以抽氣過濾除去液體，得到白色固體 (13 克，33.8 毫莫耳)，產率為 83%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 3.78 (s, 6H), 6.74 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.28 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H).

5,5-Dimethyl-3-[*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)]aniline-4-yl]-cyclohex-2-enone (6)



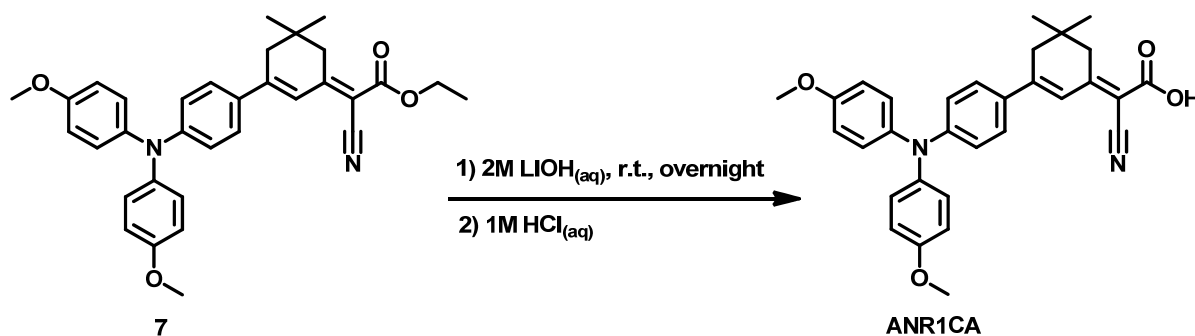
先將一大小適合之雙頸瓶抽真空加熱除水，在氮氣保護下加入 5 (3 克，7.81 毫莫耳) 及 39 毫升無水乙醚，待近全溶後溫度降至 -10 °C 且慢慢加入 2.5M *n*-BuLi (3.44 毫升，8.59 毫莫耳)，在 -10 °C 攪拌兩小時之後使其溫度回至 0 °C。取另一大小適合雙頸瓶真空加熱除水，在氮氣保護下加入 1 (1.2 克，7.81 毫莫耳) 及 39 毫升無水乙醚，待其均勻混合後在 0 °C 下慢慢將其加入上一反應瓶中，室溫攪拌過夜。反應物呈現黃色液體，加入飽和食鹽水與乙醚進行萃取，收集有機層，以無水硫酸鈉乾燥，過濾移除乾燥劑，迴旋濃縮移去有機溶劑，最後利用矽膠管柱層析分離純化，以二氯甲烷/乙酸乙酯/正己烷 (100 : 5 : 3) 為充提液，得到亮黃色固體 (1.68 克，3.93 毫莫耳)，產率為 50%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.09 (s, 6H), 2.29 (s, 2H), 2.57 (s, 2H), 3.79 (s, 6H), 6.36 (s, 1H), 6.83-6.85 (m, 6H), 7.07 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.36 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 28.7, 33.8, 42.0, 51.1, 55.7, 115.1, 118.8, 121.7, 127.3, 127.6, 129.4, 140.1, 150.8, 156.9, 157.0, 200.3. FAB-MS: calcd. MW 427.21, *m/z* = 427.2 (M)⁺.

Ethyl-2-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-5,5-dimethyl-5,6-dihydro-[1,1'-biphenyl]-3(4*H*)-ylidene)-2-cyanoacetate (7)



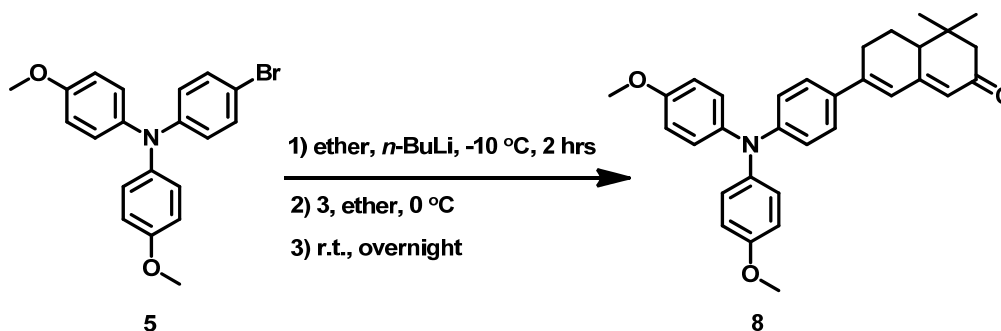
先將化合物 6 (0.3 克, 0.7 毫莫耳) 溶於二氯甲烷 (20 毫升) 之後再加入 ethyl cyanoacetate (0.38 毫升, 3.5 毫莫耳) 和 N-methylmorpholine (0.67 毫升, 6.09 毫莫耳), 利用超音波震動使其完全溶解, 在震動的過程中慢慢加入 TiCl_4 (0.17 毫升, 1.54 毫莫耳), 完全加入之後混合物在超音波下震動約兩小時。加入蒸餾水終止反應, 再利用二氯甲烷萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂乾燥, 過濾移除乾燥劑, 迴旋濃縮移去有機溶劑, 最後利用矽膠管柱層析分離純化, 以二氯甲烷/乙酸乙酯/正己烷 (1:1:5) 為充提液, 得到深紅色固體 (0.26 克, 0.5 毫莫耳), 產率為 71%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.03 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.33 (t, $J=7.1$ Hz, 3H), 2.50-2.52 (m, 2H), 2.62 (s, 1.2H), 2.97 (s, 0.8H), 3.79 (s, 6H), 4.25-4.27 (m, 2H), 6.83-6.85 (m, 6H), 7.06 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.20 (s, 0.4 H), 7.43-7.45 (m, 2H), 8.30 (s, 0.6 H). EI-MS: calcd. MW 522.25, $m/z = 522.4$ (M) $^+$.

2-(4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-5,5-dimethyl-5,6-dihydro-[1,1'-biphenyl]-3(4*H*)-ylidene)-2-cyanoacetic acid (ANR1CA)



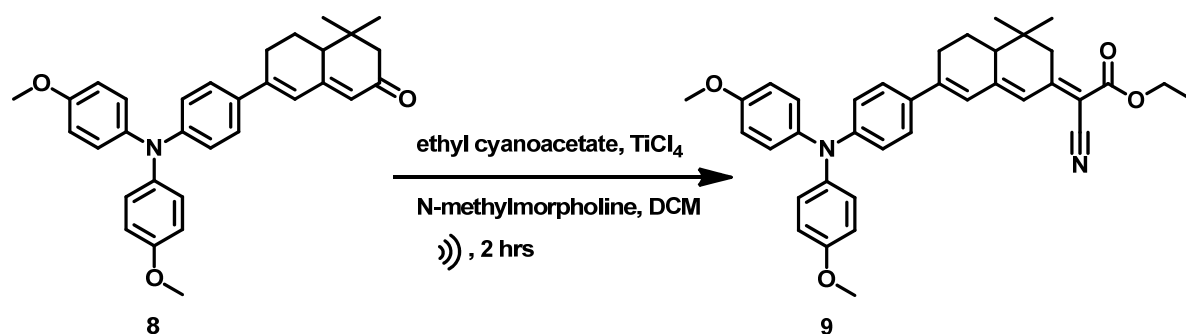
先將起始物 7 (0.1 克, 0.19 毫莫耳) 溶於乙醇 (5 毫升), 待其完全溶解後加入 2M LiOH 水溶液 (5 毫升), 室溫攪拌過夜。反應物呈現橘色透明液體, 滴入數滴 1M HCl 水溶液使其 PH 值降至 6 左右, 此時會有紫色固體析出, 過濾移除溶劑, 使用蒸餾水沖洗產物, 再上真空將溶劑和水分子抽乾, 最後利用 THF 與 hexane 再結晶, 得到紫紅色固體 (0.075 克, 0.15 毫莫耳), 產率 79%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.04 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 2.53-2.55 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 2.66(s, 1H), 2.97(s, 1H), 3.79 (s, 6H), 6.84-6.86 (m, 6H), 7.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.44 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.28 (s, 1H). MALDI-MS: calcd. MW 494.22, *m/z* = 495.2 (M+H)⁺.

7-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-4,4-dimethyl-4,4a,5,6-tetrahydronaphthalen-2(3H)-one (8)



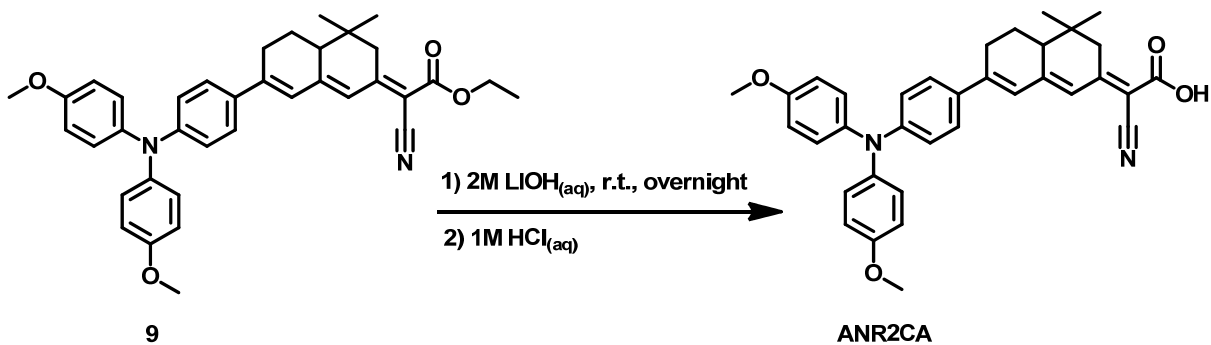
先將一大小適合之雙頸瓶抽真空加熱除水，在氮氣保護下加入 5 (3 克，7.81 毫莫耳) 及 39 毫升無水乙醚，待近全溶後溫度降至 -10 °C 且慢慢加入 *n*-BuLi (3.44 毫升，8.59 毫莫耳)，在 -10 °C 攪拌兩小時之後使其溫度回至 0 °C。取另一大小適合雙頸瓶真空加熱除水，在氮氣保護下加入 1 (1.6 克，7.81 毫莫耳) 及 39 毫升無水乙醚，待其均勻混合後在 0 °C 下慢慢將其加入上一反應瓶中，室溫攪拌過夜。反應物呈現咖啡色液體，加入飽和食鹽水與乙醚進行萃取，收集有機層，以無水硫酸鈉乾燥，迴旋濃縮移去有機溶劑，最後利用矽膠管柱層析分離純化，以二氯甲烷/乙酸乙酯/正己烷 (100 : 5 : 3) 為充提液，得到亮橘色固體，產率為 65%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.91 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 2.08-2.84 (m, 7H), 3.80 (s, 6H), 5.28 (s, 1H), 5.87 (s, 1H), 6.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.85-6.87 (m, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.33 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 20.3, 22.9, 28.6, 29.1, 36.3, 45.7, 54.1, 55.7, 115.0, 119.5, 123.3, 123.4, 126.5, 127.2, 130.8, 140.4, 148.2, 149.7, 156.5, 157.4, 199.8. FAB-MS: calcd. MW 479.25, *m/z* = 480.2 (M+H)⁺.

Ethyl-2-(7-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-4,4-dimethyl-4,4a,5,6-tetrahydronaphthalen-2(3H)-ylidene)-2-cyanoacetate (9)



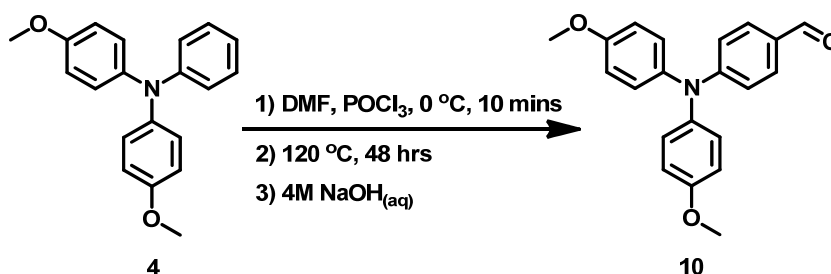
先將 8 (0.5 克, 1.04 毫莫耳) 溶解於 30 毫升的二氯甲烷之中, 再加入 ethyl cyanoacetate (0.59 克, 0.56 毫升, 5.2 毫莫耳)、N-methylmorpholine (0.92 克, 1 毫升, 9.1 毫莫耳), 利用超音波去使反應物均勻混合, 慢慢加入 titanium(IV) chloride (0.44 克, 0.25 毫升, 2.3 毫莫耳), 超音波下震動 2 小時。加入水終止反應, 用二氯甲烷萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鈉乾燥, 過濾移除乾燥劑, 迴旋濃縮移去有機溶劑, 最後利用矽膠管柱層析分離純化, 以二氯甲烷/乙酸乙酯/正己烷 (1:1:5) 為充提液, 得到黑色固體, 產率為 79%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.77-0.81 (d, 3H), 0.81 (s, 3H), 1.33 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.44-3.70 (m, 7H), 3.79 (s, 6H), 4.23-4.26 (m, 2H), 6.70 (s, 1H), 6.82-6.84 (m, 6H), 7.06 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.33 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.72 (s, 1H). FAB-MS: calcd. MW 574.28, $m/z = 574.4$ (M) $^+$.

2-(7-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-4,4-dimethyl-4,4a,5,6-tetrahydronaphthalen-2(3H)-ylidene)-2-cyanoacetic acid (ANR2CA)



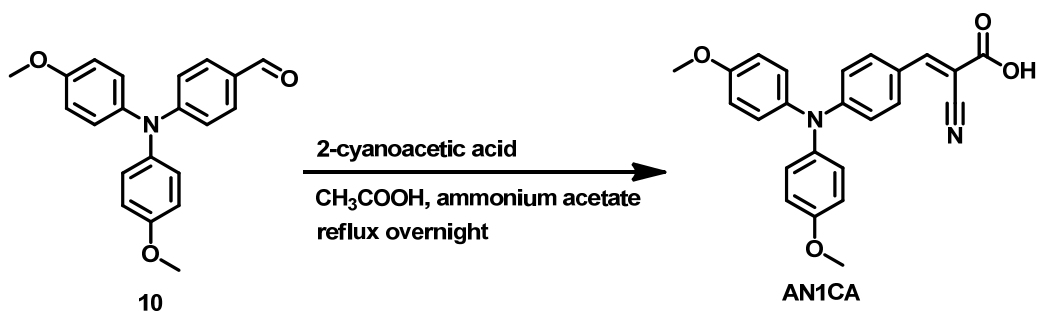
先將起始物 9 (0.05 克, 0.087 毫莫耳) 溶於乙醇 (3 毫升), 待其完全溶解後加入 2M LiOH 水溶液 (3 毫升), 室溫攪拌過夜。反應物呈現橘色透明液體, 滴入幾滴 1M HCl 水溶液使其 PH 值降至 6 左右, 此時會有紫色固體析出, 過濾移除溶劑, 使用去離子水沖洗產物, 再上真空將溶劑和水分子抽乾, 最後利用 THF 與 hexane 再結晶, 得到深紫紅色固體(0.02 克, 0.035 毫莫耳), 產率 41%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.78 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 0.82-3.72 (m, 7H), 3.79 (s, 6H), 6.72-6.73 (m, 1.5H), 6.83-6.86 (m, 6H), 7.06 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 7.35 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.45-7.69 (m, 0.5H). FAB-MS: calcd. MW 546.25, $m/z = 546.4$ (M)⁺.

4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)benzaldehyde (10)



先將一大小適合之雙頸瓶抽真空加熱除水，在氮氣保護下加入 4 (5 克，16.37 毫莫耳) 及 50 毫升無水 DMF，待近全溶後溫度降至 0 °C 且慢慢加入 phosphorus oxychloride (2.8 克，1.7 毫升，18 毫莫耳)，在 0 °C 攪拌 10 分鐘之後使其溫度加熱至 120 °C，攪拌 48 小時。等溫度降至室溫，將化合物倒入冰水中，再用 4M NaOH 水溶液中中和，抽氣過濾除去液體，加入去離子水與二氯甲烷萃取，收集有機層，以無水硫酸鈉乾燥，過濾移除乾燥劑，迴旋濃縮移去有機溶劑，最後利用矽膠管柱層析分離純化，以乙酸乙酯/正己烷 (1:4) 為充提液，得到黃綠色濃稠液體 (3.03 克，9.09 毫莫耳)，產率為 56%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 3.80 (s, 6H), 6.82 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.11 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.60 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 9.73 (s, 1H). EI-MS: calcd. MW 333.14, *m/z* = 333.1 (M)⁺.

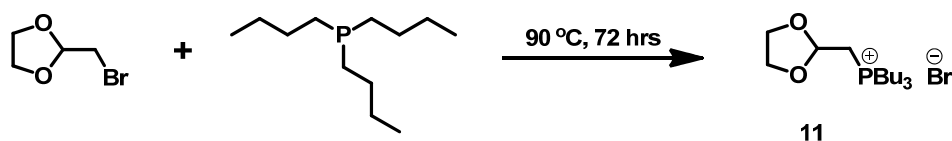
3-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-2-cyanoacrylic acid (AN1CA)



先取一大小適合的雙頸瓶，加入化合物 10(0.3, 0.9 毫莫耳)、cyanoacetic acid (0.11 克, 1.35 毫莫耳)、ammonium acetate (0.13 克, 1.62 毫莫耳)、及醋酸 (14 毫升)，加熱迴流過夜。回至室溫，將反應物倒入冰水中，抽氣過濾沉澱物，用去離子水沖洗，再用二氯甲烷與離子水萃取，收集有機層，以無水硫酸鈉乾燥，過濾移除乾燥劑，迴旋濃縮移去有機溶劑，最後利用矽膠管柱層析分離純化，先以乙酸乙酯/正己烷 (1:4) 再以醋酸/乙酸乙酯 (1:100) 為充提液，得到橘紅色固體 (0.2 克, 0.62 毫莫耳)，產率為 69%。

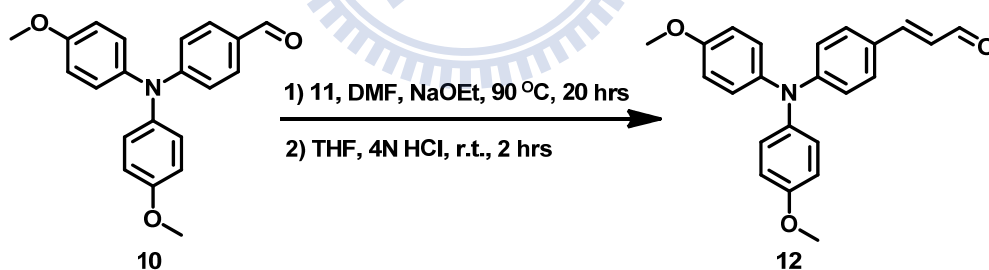
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 3.80 (s, 6H), 6.81 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.82 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.07 (s, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 55.7, 94.7, 115.4, 116.9, 117.0, 122.0, 128.3, 134.2, 138.3, 154.0, 155.7, 157.9, 169.2. EI-MS: calcd. MW 400.14, *m/z* = 400.3 (M)⁺.

1,3-Dioxan-2-ylmethyltributylphosphonium bromide (11)



取一大小適合雙頸瓶，加入 2-bromomethyl-1,3-dioxolane (2 克，11.98 毫莫耳) 及 tri-n-butylphosphine (2.42 克，11.98 毫莫耳)，加熱至 90 °C 下反應 72 小時，加入無水 DMF 配置成 1M 溶液，不做純化直接進行下一步反應。

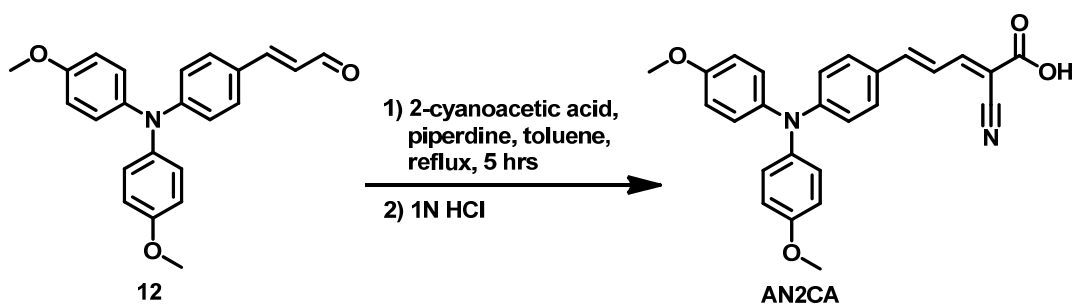
3-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)acrylaldehyde (12)



先將一大小適合之雙頸瓶抽真空加熱除水，在氮氣保護下加入 10 (2.4 克，7.2 毫莫耳)，加入 22 毫升無水 DMF，待其溶解後加入化合物 11 (10.7 毫升，7.92 毫莫耳) 及 1 M 乙醇鈉 (10.8 毫升，10.8 毫莫耳)，加熱至 90 °C 反應 20 個小時。反應結束後加入去離子水與二氯甲烷萃取，收集有機層，以無水硫酸鈉乾燥，迴旋濃縮移去有機溶劑，再加入 THF (18 毫升) 使其

完全溶解後慢慢滴入 4 N HCl (18 毫升)，室溫攪拌 2 小時。加入大量的去離子水終止反應，再用二氯甲烷萃取，收集有機層，以無水硫酸鈉乾燥，過濾移除乾燥劑，迴旋濃縮移去有機溶劑，最後利用矽膠管柱層析分離純化，先以乙酸乙酯/正己烷 (1:8)，再以乙酸乙酯/正己烷 (1:4) 為充提液，得到黃色固體 (1.81 克，5.04 毫莫耳)，產率為 70%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 3.79 (s, 6H), 6.52 (q, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.81-6.88 (m, 6H), 7.08 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.30-7.37 (m, 3H), 9.59 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 55.7, 115.2, 118.4, 125.2, 125.3, 127.9, 130.1, 139.5, 151.8, 157.1, 193.9. EI-MS: calcd. MW 359.15, *m/z* = 395.3 (M)⁺.

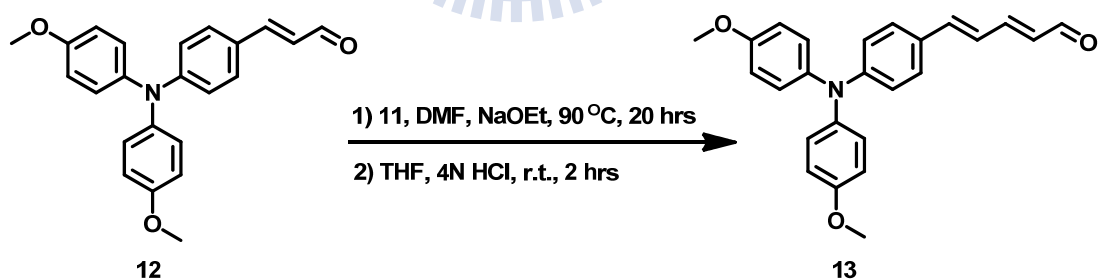
5-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-2-cyanopenta-2,4-dienoic acid
(AN2CA)



先取一大小適合的雙頸瓶，加入化合物 12 (0.2 克，0.56 毫莫耳)、cyanoacetic acid (0.24 克，2.8 毫莫耳)、piperidine (1.1 毫升，11.2 毫莫耳)、toluene (20 毫升)，加熱迴流 5 個小時，此時反應物呈現透明黃色液體。加

入幾滴 1 N HCl 使溶液呈現弱酸性，此時便會有大量的黑色固體析出，過濾移除溶劑，使用去離子水沖洗產物，再利用最少量的二氯甲烷將其全部溶解，最後利用矽膠管柱層析分離純化，先以二氯甲烷為充提液再用醋酸/二氯甲烷 (0.2% : 1) 與醋酸/二氯甲烷 (0.8% : 1)，得到黑色固體 (0.17 克，0.4 毫莫耳)，產率為 71%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 3.76 (s, 6H), 6.69 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.96-6.98 (m, 5H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.48-7.50 (m, 3H), 8.07 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 55.3, 100.6, 115.2, 115.6, 116.9, 118.8, 125.3, 128.0, 130.4, 138.5, 149.8, 151.3, 156.0, 156.9, 163.8. FAB-MS: calcd. MW 426.16, *m/z* = 426.3 (M)⁺.

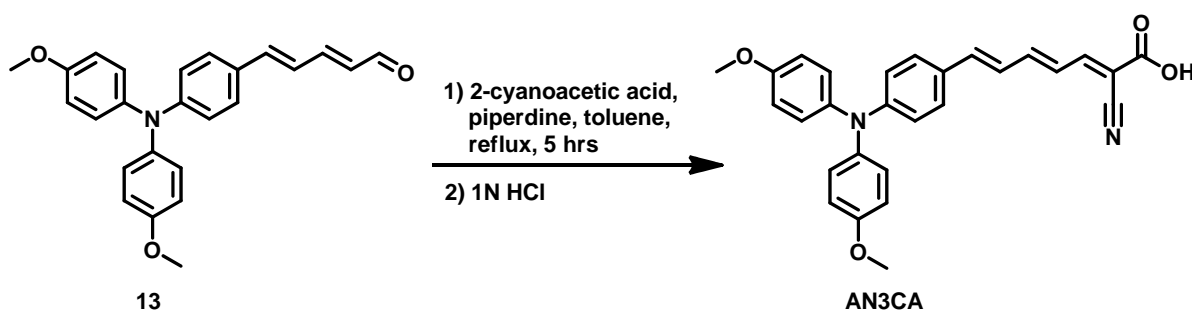
5-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)penta-2,4-dienal (13)



先將一大小適合之雙頸瓶抽真空加熱除水，在氮氣保護下加入 12 (0.2 克，0.56 毫莫耳)，加入 2 毫升無水 DMF，待其溶解後加入化合物 11 (0.84 毫升，0.62 毫莫耳) 及 1 M 乙醇鈉 (0.84 毫升，0.84 毫莫耳)，加熱至 90 °C 反應 20 個小時。反應結束後加入去離子水與乙酸乙酯萃取，收集有機層，以無水硫酸鈉乾燥，迴旋濃縮移去有機溶劑，再加入 THF (3 毫升) 使其完

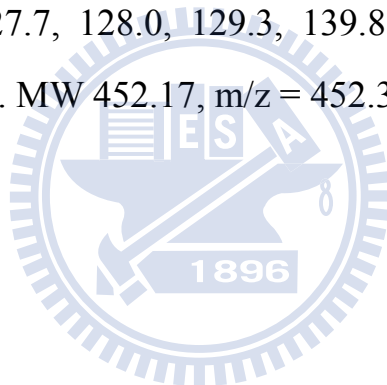
全溶解後慢慢滴入 4 N HCl (3 毫升)，室溫攪拌 2 小時。加入大量的去離子水終止反應，再用二氯甲烷萃取，收集有機層，以無水硫酸鈉乾燥，過濾移除乾燥劑，迴旋濃縮移去有機溶劑，最後利用矽膠管柱層析分離純化，先以乙酸乙酯/正己烷 (1:8)，再以乙酸乙酯/正己烷 (1:4) 為充提液為充提液，得到黃色固體(0.16 克, 0.42 毫莫耳)，產率為 74%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 3.75 (s, 6H), 6.18 (q, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.00-7.10 (m, 6H), 7.41-7.48 (m, 3H), 9.53 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 55.7, 115.1, 119.2, 123.2, 127.2, 127.5, 128.9, 130.0, 140.0, 142.9, 150.5, 153.4, 156.8, 193.8. FAB-MS: calcd. MW 385.17, *m/z* = 385.2 (M)⁺.

7-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-2-cyanohepta-2,4,6-trienoic acid
(AN3CA)



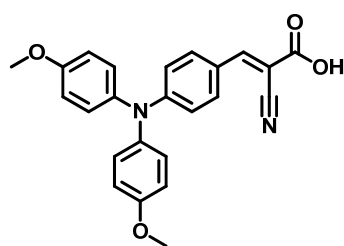
先取一大小適合的雙頸瓶，加入化合物 13 (0.15 克, 0.39 毫莫耳)、cyanoacetic acid (0.17 克, 1.95 毫莫耳)、piperidine (0.77 毫升, 7.8 毫莫耳)、

toluene (14 毫升)，加熱迴流 5 個小時，此時反應物呈現透明橘色液體。加入幾滴 1 N HCl 使溶液呈現弱酸性，此時便會有大量的黑色固體析出，過濾移除溶劑，使用去離子水沖洗產物，再利用最少量的二氯甲烷將其全部溶解，最後利用矽膠管柱層析分離純化，先以二氯甲烷再用醋酸/二氯甲烷 (0.2% : 1) 與醋酸/二氯甲烷 (0.8% : 1) 為充提液，得到黑色固體 (0.14 克, 0.3 毫莫耳)，產率為 79%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 3.79 (s, 6H), 6.73-6.92 (m, 9H), 7.06-7.13 (m, 5H), 7.24-7.28 (m, 2H), 7.92 (d, J = 12.1 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 55.7, 100.4, 114.9, 115.2, 119.0, 124.3, 125.2, 127.3, 127.7, 128.0, 129.3, 139.8, 144.2, 150.9, 151.8, 157.1, 167.6. FAB-MS: calcd. MW 452.17, m/z = 452.3 (M)⁺.

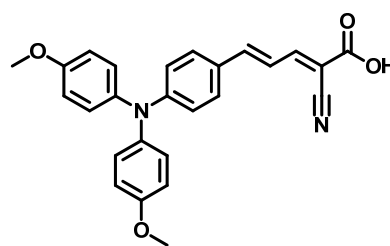


第三章 結果與討論

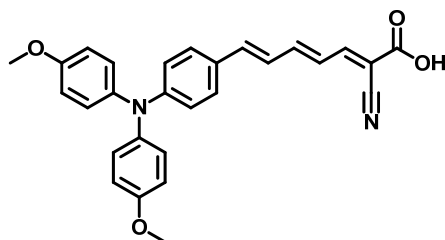
將我所合成出來的五個染料分子分成兩大類：一類為其結構中具有可自由旋轉的 π 共軛系統，分別為 AN1CA、AN2CA、AN3CA，且這三個染料分子分別具有不同的 π 共軛長度；另一類為其結構中具有 ring-locked 不可自由旋轉的構型，分別為 ANR1CA 與 ANR2CA，且此兩個染料分子具有不同的 π 共軛長度。如此一來不但可以比較 π 共軛長度對效率的影響，也可用來探討可自由旋轉與不可自由旋轉的染料分子對於有機染料穩定度是否有所差異。有機染料穩定度不佳也是目前許多科學家極力想要解決的問題，若此問題無法順利解決的話，對於有機太陽能電池普遍且大量的應用在日常生活中仍是不太可能的，所以透過此次染料分子的設計看是否能更進一步的了解染料分子結構對於穩定度、效率的影響。



AN1CA



AN2CA



AN3CA

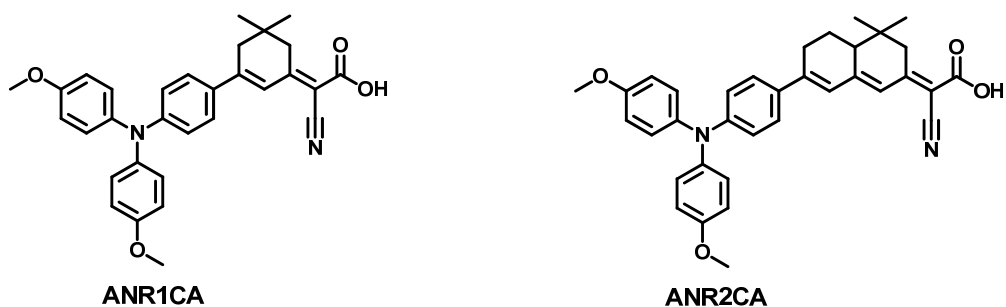


圖 3-0-1，各化合物之結構

3-1 紫外-可見光吸收光譜與莫耳消光係數

對我所合成出來的五個染料分子做紫外-可見光吸收的測試，用來比較各化合物之光物理性質。以 tetrahydrofuran 為溶劑配置溶液成 10^{-5} M 與 10^{-6} M 各三瓶，UV-Vis 的最大吸收值小於 1.2，接著將三瓶所測得的吸收值做平均，再利用吸收值除以濃度就為消光係數，所以可算出每個染料分子在較高濃度 (10^{-5} M) 與較低濃度 (10^{-6} M) 時分別的消光係數。

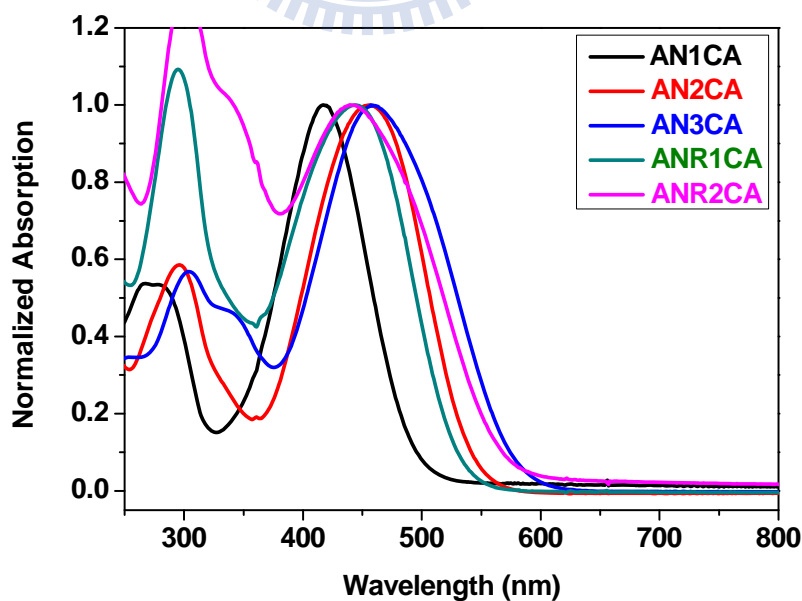


圖 3-1-1，各化合物之物吸收光譜圖

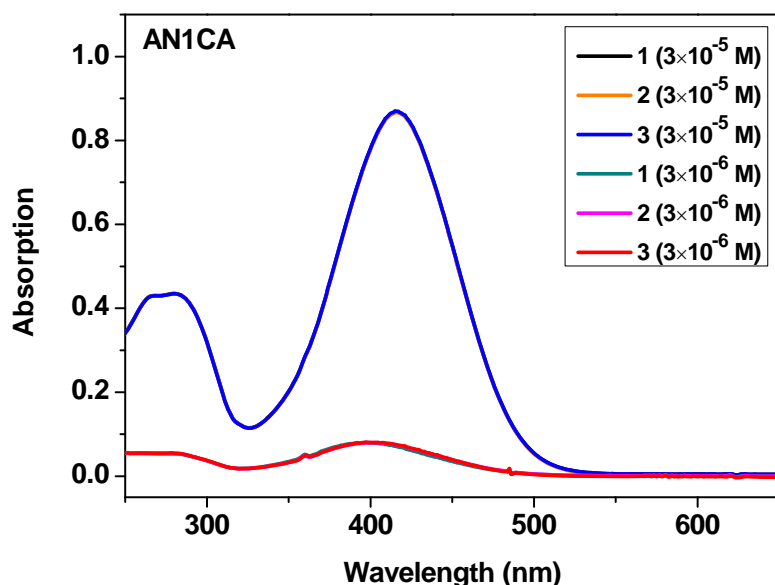


圖 3-1-2，AN1CA 之吸收光譜圖

從圖 3-1-2 得知主要吸收波峰在高濃度 ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) 時的吸收波長為 416 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 0.86844、0.86647、0.86985，平均後為 0.86825，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $28942 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

從圖 3-1-2 得知主要吸收波峰在低濃度 ($3 \times 10^{-6} \text{ M}$) 時的吸收波長為 397 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 8.0541×10^{-2} 、 8.0326×10^{-2} 、 8.09011×10^{-2} ，平均後為 8.0589×10^{-2} ，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $26863 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

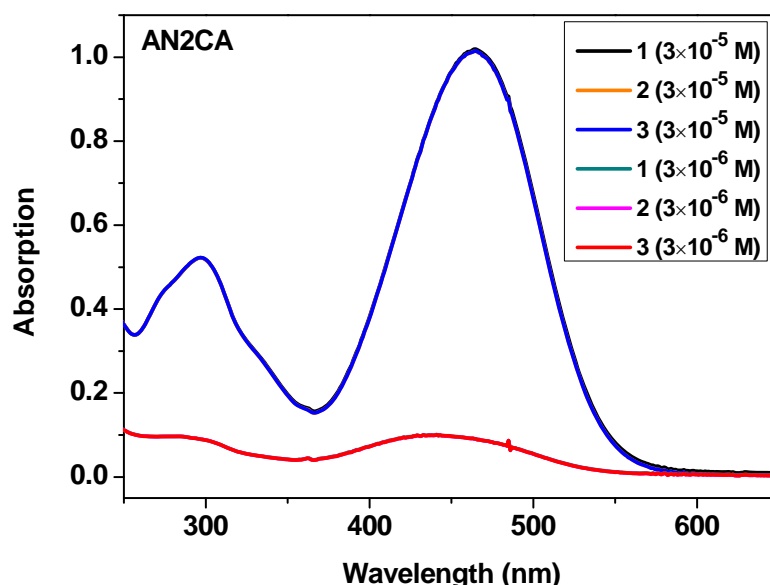


圖 3-1-3，AN2CA 之吸收光譜圖

從圖 3-1-3 得知主要吸收波峰在高濃度 ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) 時的吸收波長為 465 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 1.0195、1.0142、1.0161，平均後為 1.0166，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $33887 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

從圖 3-1-3 得知主要吸收波峰在低濃度 ($3 \times 10^{-6} \text{ M}$) 時的吸收波長為 441 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 0.10126、0.10069、0.10087，平均後為 0.10094，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $33647 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

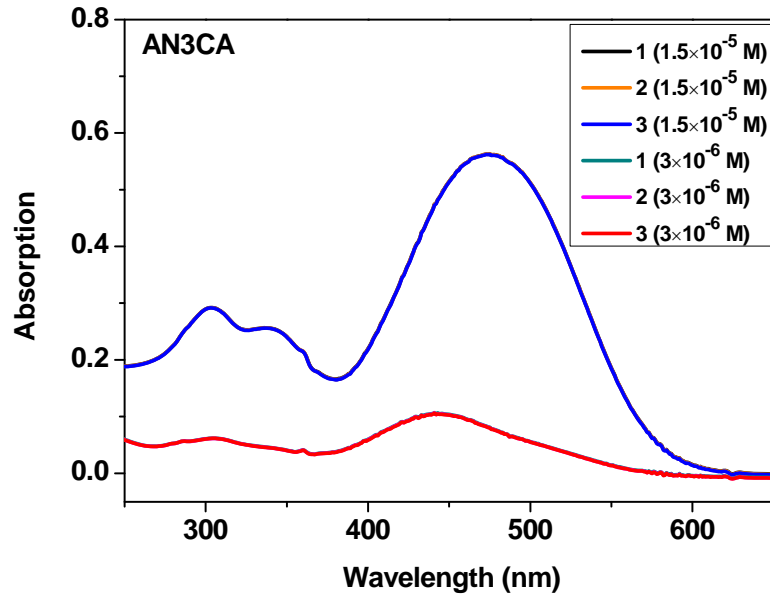


圖 3-1-4，AN3CA 之吸收光譜圖

從圖 3-1-4 得知主要吸收波峰在高濃度 (1.5×10^{-5} M) 時的吸收波長為 473 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 0.56298、0.56302、0.56213，平均後為 0.56271，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $37514 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

從圖 3-1-4 得知主要吸收波峰在低濃度 (3×10^{-6} M) 時的吸收波長為 441 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 0.10741、0.10667、0.10615，平均後為 0.10674，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $35581 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

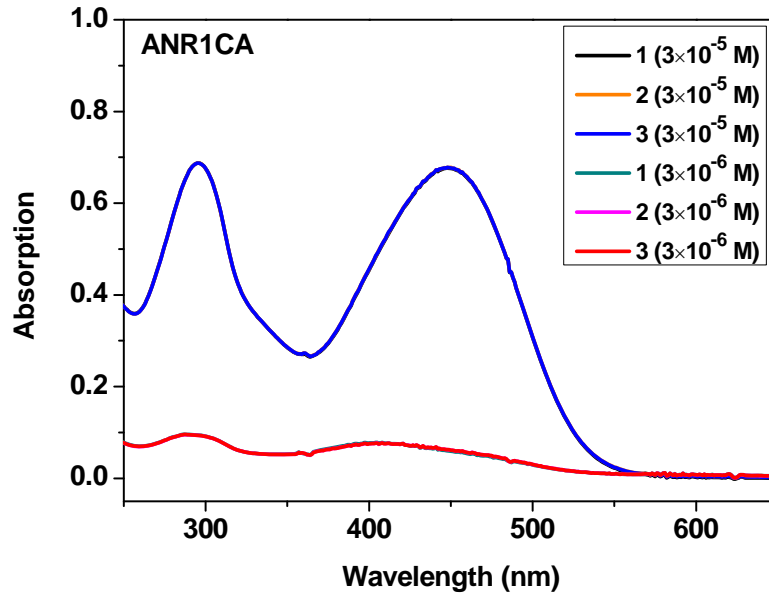


圖 3-1-5，ANR1CA 之吸收光譜圖

從圖 3-1-5 得知主要吸收波峰在高濃度 ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) 時的吸收波長為 448 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 0.67666、0.67800、0.67806，平均後為 0.67757，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $22586 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

從圖 3-1-5 得知主要吸收波峰在低濃度 ($3 \times 10^{-6} \text{ M}$) 時的吸收波長為 405 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 7.8408×10^{-2} 、 7.7022×10^{-2} 、 7.6151×10^{-2} ，平均後為 7.71937×10^{-2} ，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $25731 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

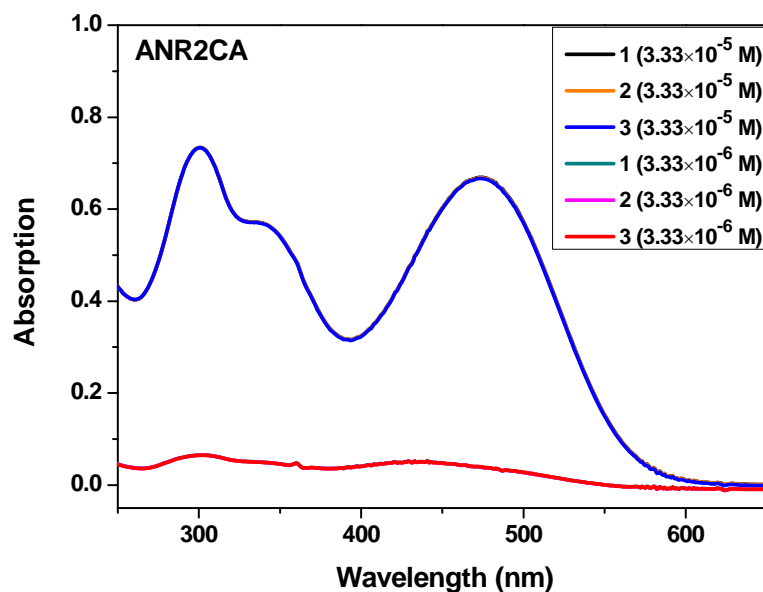


圖 3-1-6，ANR2CA 之吸收光譜圖

從圖 3-1-6 得知主要吸收波峰在高濃度 ($3.33 \times 10^{-5} \text{ M}$) 時的吸收波長為 473 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 0.66937、0.66845、0.66716，平均後為 0.66833，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $20070 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

從圖 3-1-6 得知主要吸收波峰在低濃度 ($3.33 \times 10^{-6} \text{ M}$) 時的吸收波長為 441 nm 左右，且三次所測得的吸收度分別為 5.2569×10^{-2} 、 5.2268×10^{-2} 、 5.2392×10^{-2} ，平均後為 5.2410×10^{-2} ，再經由 Beer's Law：消光係數等於吸收度除以溶液濃度再除以溶液槽寬度，可算出消光係數為 $15739 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

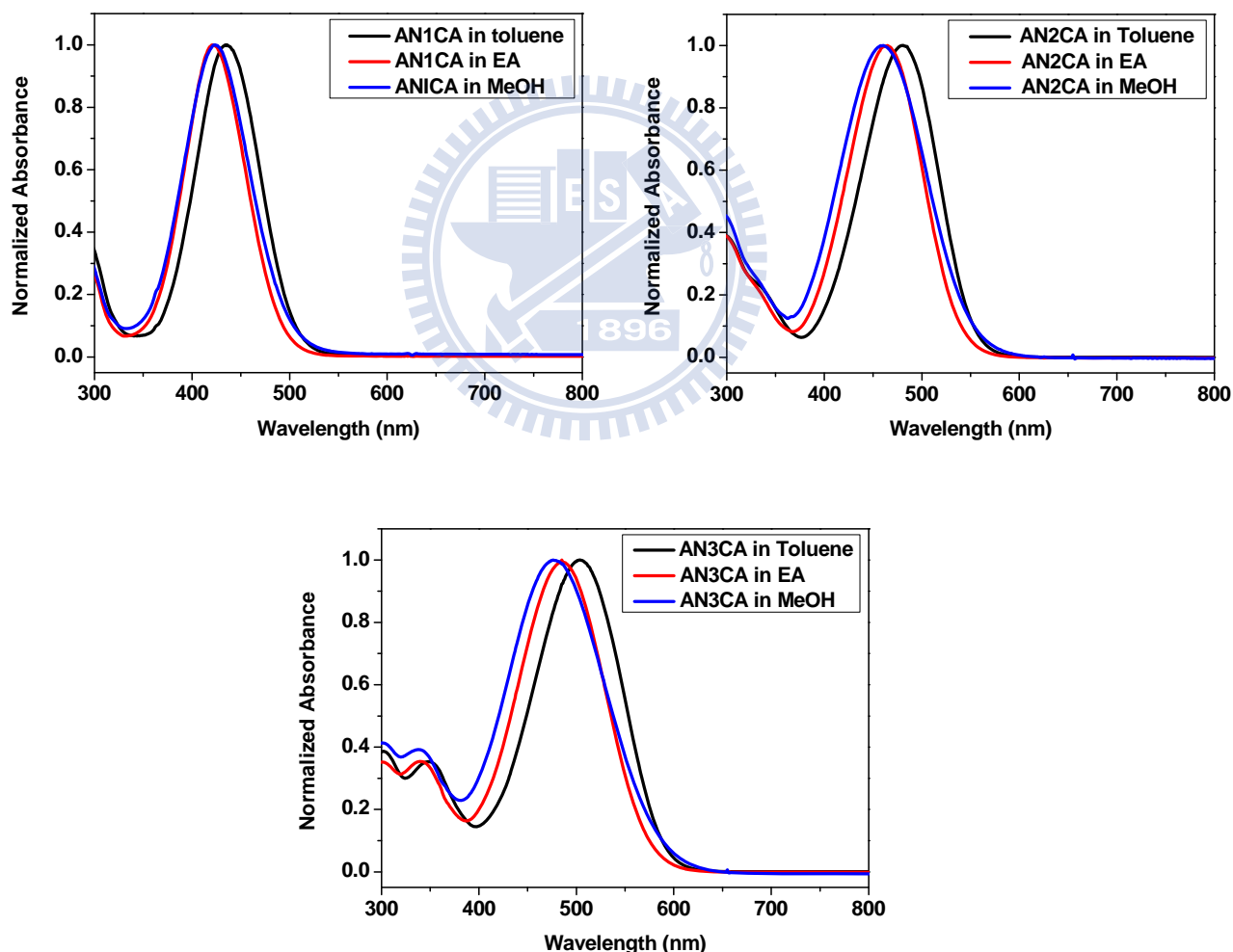
將此系列染料溶於 THF 中進行吸收光譜圖測量 (圖 3-1-1), 莫耳消光係數則是經由 Beer's Law 計算出, 數據列於表 3-1-1, 由吸收光譜圖中可得知, 五種染料分別存在 2~3 個吸收峰, 這是由於 $\pi - \pi^*$ 躍遷 ($\pi - \pi^*$ transition) 所造成。在低於 380 nm 的吸收峰為化合物本身無方向性的 $\pi - \pi^*$ 躍遷吸收; 在 390 nm 到 460 nm 間的吸收峰, 則是由分子內從推電子基 (arylamine) 到拉電子基 (cyanoacrylic acid) 間的價荷轉換 (intramolecular charge transfer; ICT) 所造成, 這是一種隨著推電子基強度及共軛程度的不同所產生具方向性 $\pi - \pi^*$ 躍遷吸收。

表 3-1-1, 染料分子在 THF 中吸收峰之吸收波長與其莫耳消光係數

Dye	溶液濃度 (M)	吸收波長 (nm)	消光係數 ($M^{-1} cm^{-1}$)	Dye	溶液濃度 (M)	吸收波長 (nm)	消光係數 ($M^{-1} cm^{-1}$)
AN1CA	3×10^{-5}	416	28942	AN1CA	3×10^{-6}	397	26863
AN2CA	3×10^{-5}	465	33886	AN2CA	3×10^{-6}	441	33647
AN3CA	1.5×10^{-5}	473	37514	AN3CA	1.5×10^{-6}	441	35581
ANR1CA	3×10^{-5}	448	22586	ANR1CA	3×10^{-6}	405	25731
ANR2CA	3.33×10^{-5}	473	20070	ANR2CA	3.33×10^{-6}	441	15739

較大之吸收波長和莫耳消光係數都表示染料能更有效的吸收太陽光, 在表 3-1-1 中我們可以看見此類化合物的莫耳消光係數會隨著 π 共軛長度的上升而上升: AN1CA < AN2CA < AN3CA、ANR1CA < ANR2CA; 且具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子其莫耳消光係數會小於可彎曲 π 共軛系統結構的染料分子: ANR1CA < AN2CA、ANR2CA < AN3CA。

為了進一步得知此系列染料化合物的溶劑色移效應趨勢，於是將此系列化合物溶解在三種不同極性的溶劑中測其吸收光譜圖，我們所選用的溶劑為 toluene、EA、MeOH，隨著極性越大，其吸收光譜朝藍位移方向移動，顯示染料之吸收光譜大致有相似的溶劑色移效應存在。通常此可解釋為染料分子在較高極性溶劑中，羧基上的質子會較多有部分的解離，導致電荷轉移吸收能量較高之故，此結果和文獻上的資料相符合⁷⁰。



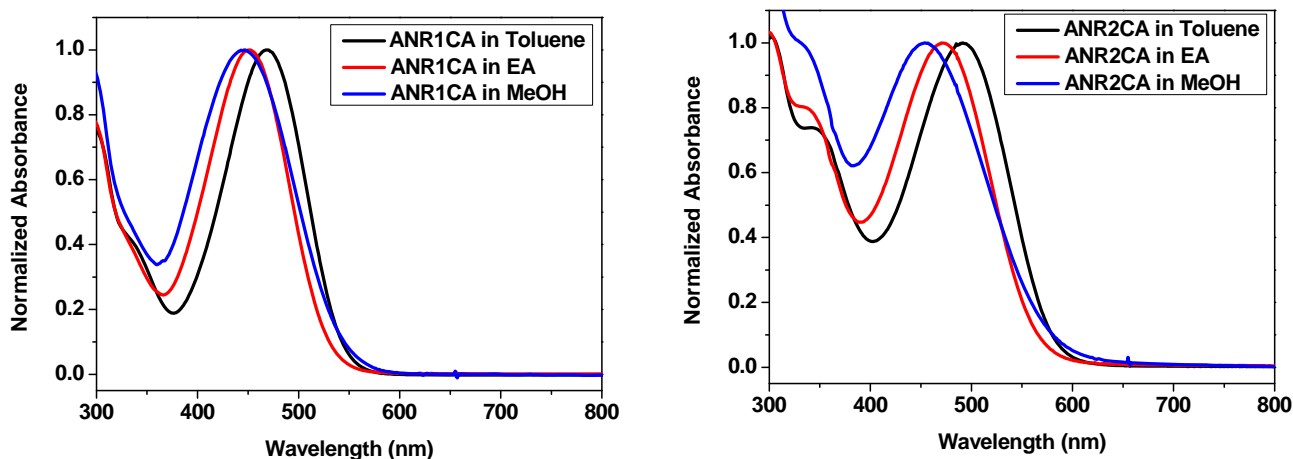


圖 3-1-7，此系列染料在 MeOH、EA 和 toluene 溶劑下之吸收光譜

表 3-1-2，此系列染料在 MeOH、EA 和 toluene 溶劑中吸收光譜數據

Dye	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{b}}$ [nm]	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{c}}$ [nm]
AN1CA	423	423	434
AN2CA	458	465	479
AN3CA	476	485	503
ANR1CA	446	452	469
ANR2CA	454	470	491

^a 溶劑為 MeOH；^b 溶劑為 EA；^c 溶劑為 toluene；

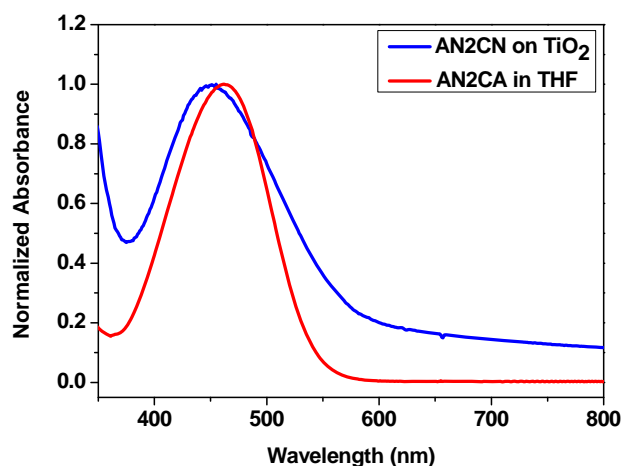
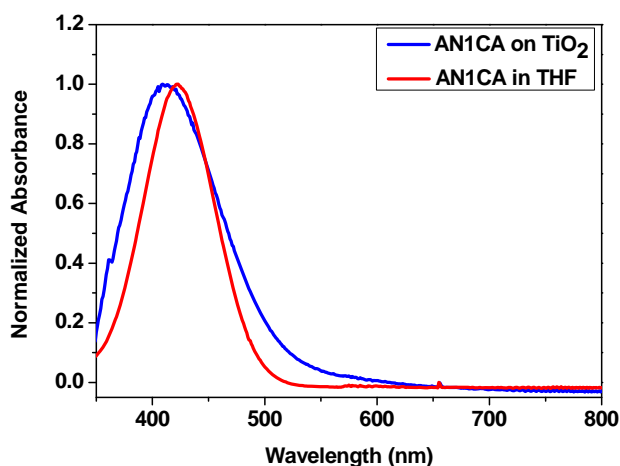
FWHM: full width half maximum

由表 3-1-2 我們可以得知在 AN1CA、AN2CA、AN3CA 這一類染料分子中由於 AN3CA 結構中的 π 共軛系統較 AN2CA、AN1CA 長，依序為 AN3CA > AN2CA > AN1CA，所以會使其吸收波峰最紅位移，有助於太陽光的吸收，這會影響到日後元件測量時效率的高低；ANR2CA 結構中的 π 共軛系統較 ANR1CA 長，這也使得 ANR2CA 的吸收波峰較 ANR1CA 紅位移。在

表中我們也可以得知此類化合物中具有 ring-locked π 共軛系結構的染料分子其吸收波長會小於具有可自由旋轉的 π 共軛系結構的染料分子：ANR1CA < AN2CA、ANR2CA < AN3CA。這些些消光係數的大小或是最大吸收波長的大小都會影響日後該元件效率的高低，但這也只是影響效率的其中一個部分，還需多方考量。

3-2 染料在二氧化鈦上之吸收光譜與吸附量

染料吸附在TiO₂上之吸收光譜和在溶液中會有所不同，為了解元件運作中染料真正吸收太陽光的情形，必須測量染料吸附在TiO₂上之吸收光譜圖，而且由光譜圖中可推測出染料在TiO₂表面吸附的情況。此實驗是將TiO₂膜浸入 3×10^{-4} M染料，THF溶液浸泡12小時。先測量未吸附上染料之TiO₂膜吸收值，後取出TiO₂膜並用CH₃CN清洗數次，測量吸附上染料之TiO₂膜吸收值。吸附染料前後之吸收光譜相減所得為染料在TiO₂膜上之吸收光譜。



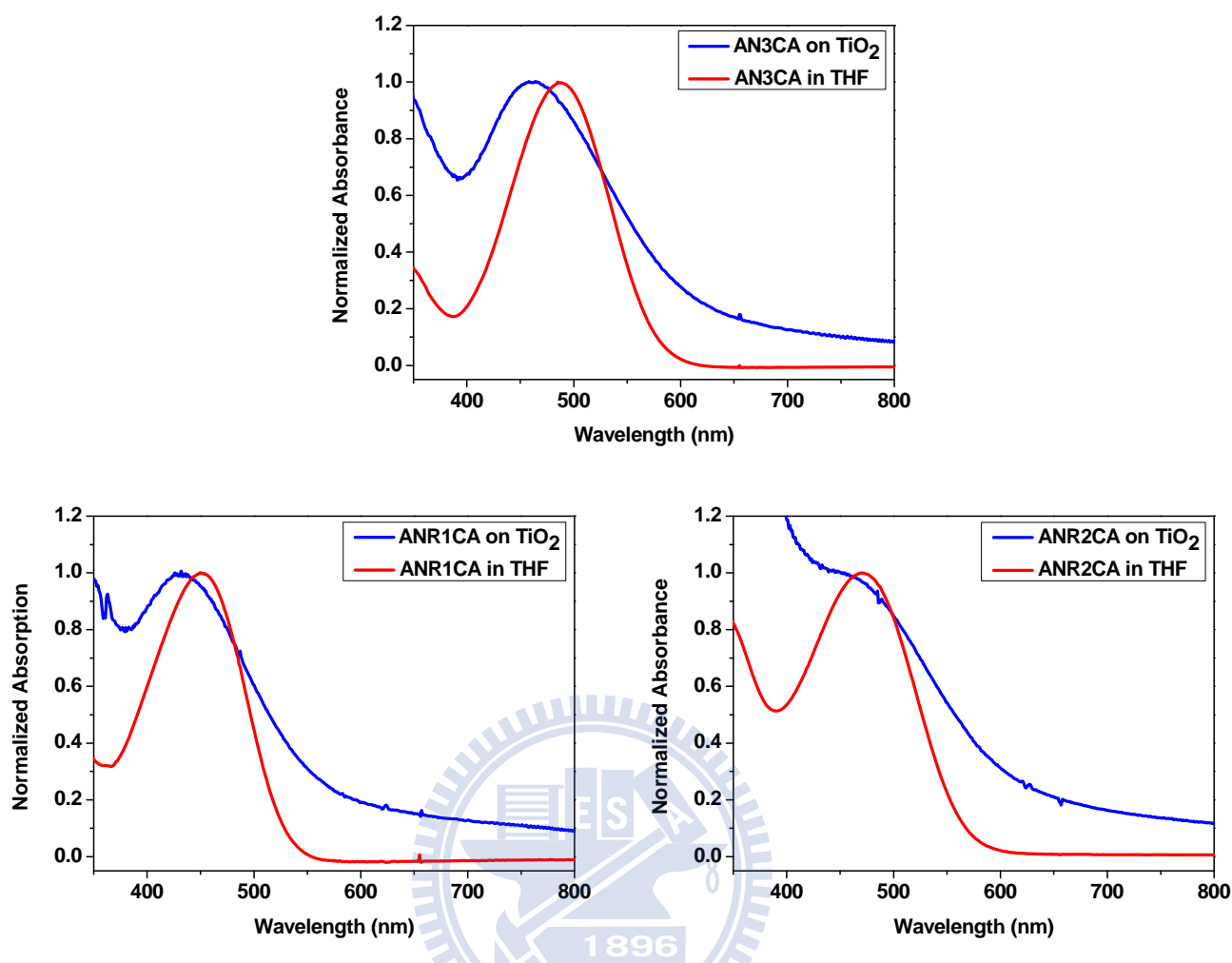


圖3-2-1，此系列染料分別在THF溶劑中和吸附在TiO₂上之吸收光譜

表 3-2-1，化合物吸附在 TiO₂、於溶劑中之吸收值及半波寬

Dye	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{b}}$ [nm]	FWHM ^a [nm]	FWHM ^b [nm]	$\Delta\text{FWHM}^{\text{c}}$ [nm]
AN1CA	422	410	72	99	27
AN2CA	463	451	102	143	41
AN3CA	489	462	107	171	64
ANR1CA	454	433	104	236	132
ANR2CA	470	454	107	247	140

^a 溶劑為 THF; ^b 鍵結在 TiO₂ 上; ^c FWHM: full width at half maximum(半波寬), ΔFWHM 為在溶劑中與在 TiO₂ 上半波寬的差值。

在圖 3-2-1 中我們可以看到當染料分子吸附在 TiO_2 表面時之吸收波長較在 THF 溶劑中藍位移，造成藍位移現象的原因，有可能是一般染料吸附在二氧化鈦表面時 $-\text{COOH}$ 會和二氧化鈦進行縮合反應，染料拉電子基會由 $-\text{COOH}$ 變成 $-\text{COO}^-$ 吸附在二氧化鈦面上，使拉電子基其拉電子能力變弱，染料分子拉電子能力變弱就會造成吸收波長藍位移的現象。

染料吸附在 TiO_2 都會有堆疊的情形發生，這會造成元件的能量轉換效率降低，我們可以從吸收光譜中波形變寬的幅度及吸收波長的改變來判斷染料在 TiO_2 的堆疊情形。由表 3-2-1 中半波寬的大小我們可以發現隨著 π 共軛長度的上升其堆疊的程度也會跟著上升： $\text{AN1CA} < \text{AN2CA} < \text{AN3CA}$ 、 $\text{ANR1CA} < \text{ANR2CA}$ ；且具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子其堆疊的程度會比可自由旋轉的 π 共軛系統結構的染料分子嚴重許多： $\text{ANR1CA} > \text{AN2CA}$ 、 $\text{ANR2CA} > \text{AN3CA}$ ，這是由於具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子其碳碳雙鍵會被六員環鎖住，因此相鄰的兩個碳碳雙鍵間的單鍵無法自由旋轉因而形成較剛硬的平面分子結構，所以才導致其堆疊程度較嚴重，若堆疊較嚴重可能造成其染料分子與染料分子間有較大的作用力，這會不利電子往二氧化鈦的方向注入而造成該元件的能量轉換效率下降。這也可能會影響到染料在二氧化鈦上的吸附量多寡。

在測量染料在二氧化鈦上的吸附度時我們所使用的為較厚的二氧化鈦薄膜，這種薄膜與我們測量元件時所用的二氧化鈦薄膜的膜厚較類似，因

此較能反應出測量元件時實際的吸附量。五個染料分子皆可順利吸附在二氧化鈦上，其所計算出來的吸附量見表 3-4。

表 3-2-2，染料分子在二氧化鈦上的吸附度

染料	吸附量 (mol/cm^2)
AN1CA	1.33×10^{-7}
AN2CA	2.44×10^{-7}
AN3CA	2.08×10^{-7}
ANR1CA	3.71×10^{-7}
ANR2CA	2.75×10^{-7}
N719	1.53×10^{-7}

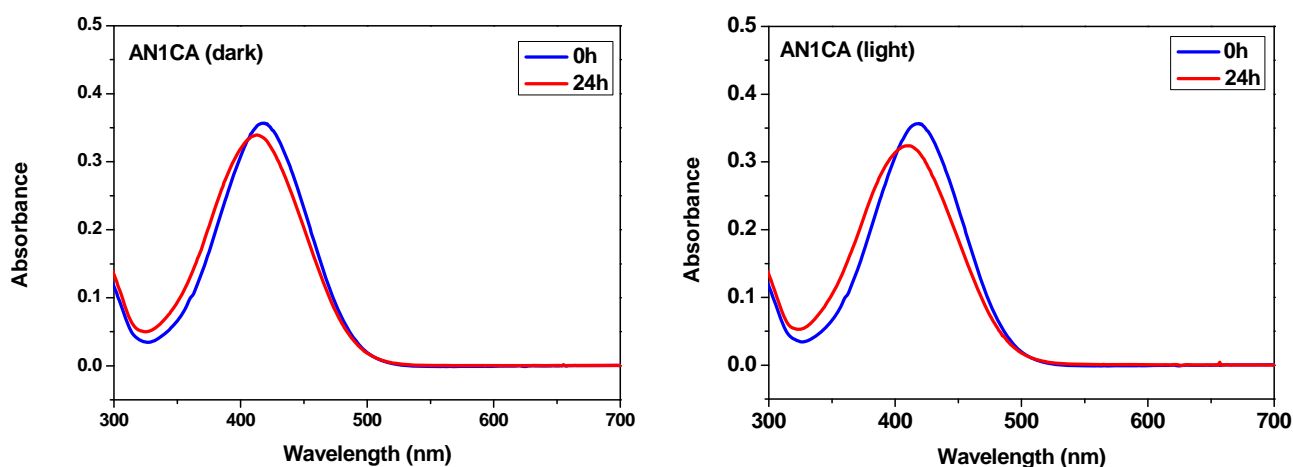
由表 3-2-2 可以得知，就如同所預期的，具有較平面的 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子其在二氧化鈦上的吸附量，的確是比可自由旋轉的 π 共軛系統結構染料分子來的多，吸附量的多或少會影響到之後元件測量的 J_{sc} 大小，進而會影響到元件的能量轉換效率。但影響 J_{sc} 或能量轉換效率高低有多重的因素，吸附量只是其中的一個影響因素，還需多方考量，在後文中的染料分子之穩定度測試還會有所討論說明。

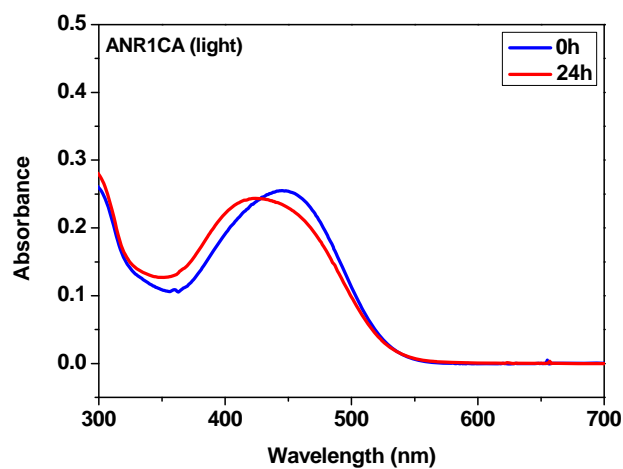
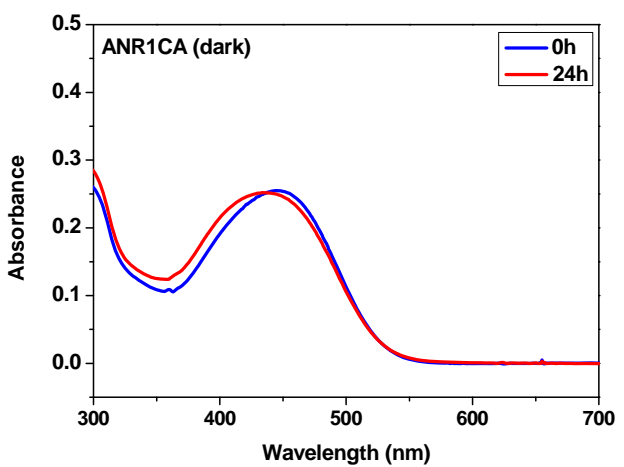
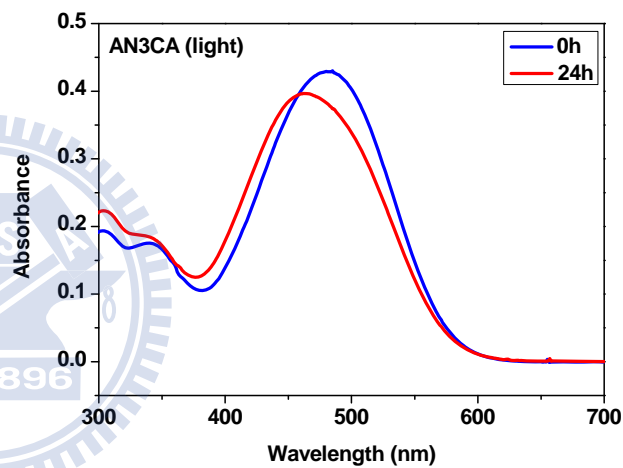
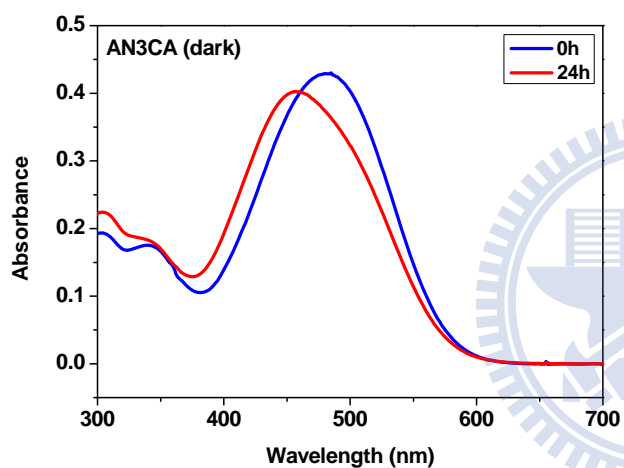
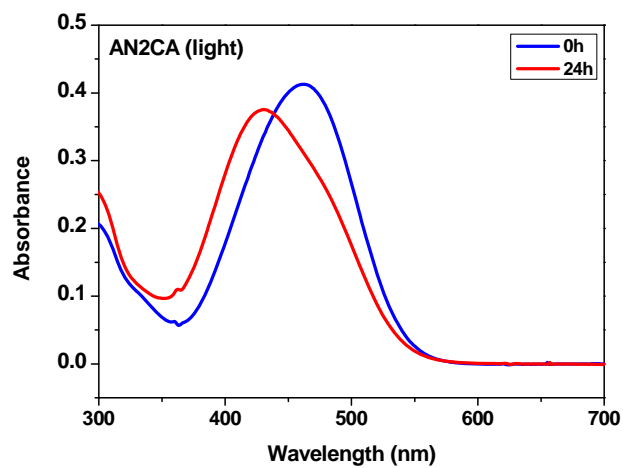
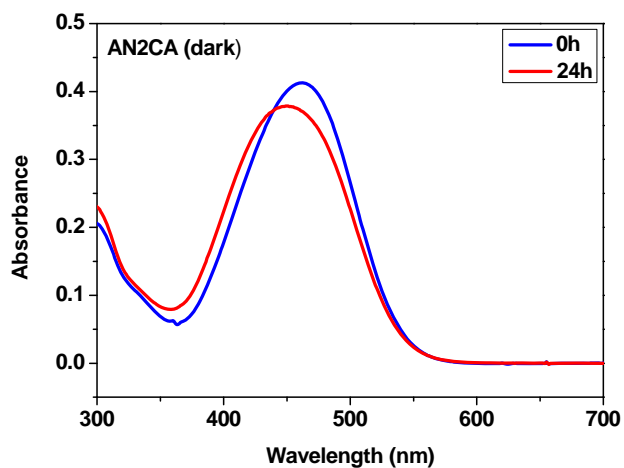
3-3 染料分子之穩定度測試

3-3-1 染料分子在 THF 溶液中之穩定度

由於壽命不夠長一直是有機染料的致命傷，尤其在照光的環境下有機染料更容易變質，加上當我們在測量染料分子在二氧化鈦上的吸附量時須先將二氧化鈦薄膜浸泡在含染料分子的溶液（所使用的溶劑為 THF）中 12 小時，再利用浸泡前後含染料分子溶液的濃度差去推算其吸附量，所以當染料溶在 THF 的這 12 小時之中若已有許多染料分子已經分解成其它分子，這就會造成該染料分子在二氧化鈦上的吸附度下降，因此我對這五個染料分子做了其在 THF 穩定度的測試。

我們將染料分子溶於 THF 中(濃度為 1.5×10^{-5} M)，將樣品分別放在照光(40 W 鎢絲燈泡)和不照光的環境下測試二十四小時之後再測量其吸收光譜，藉其來判斷在二十四個小時後，照光與不照光的環境中各染料化合物到底有多少的比例已變質，如圖 3-3-1 所示。





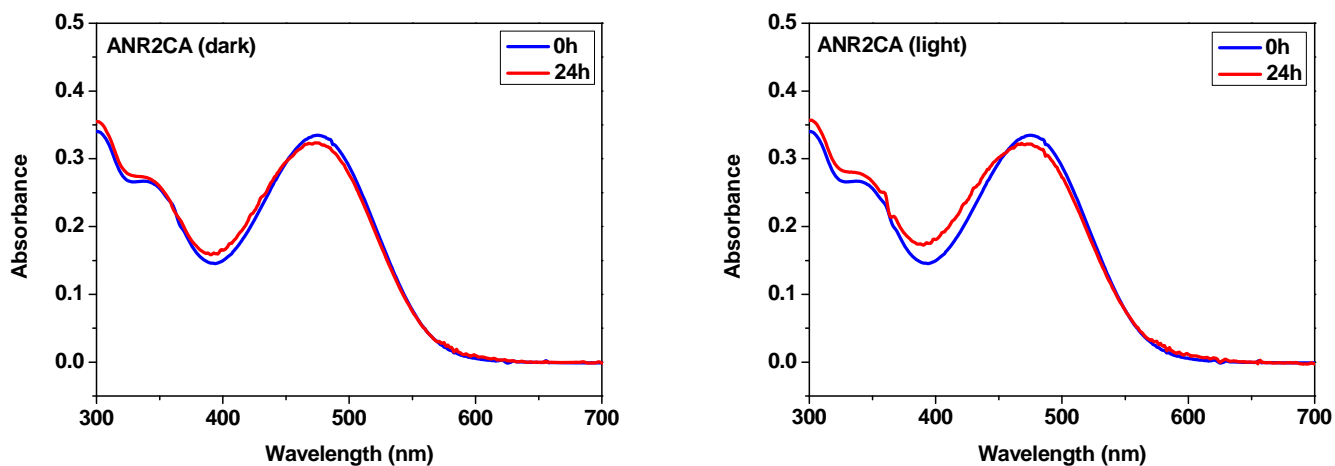


圖 3-3-1，此系列染料分子分別在 THF 溶劑中非照光(左邊)與照光(右邊)之吸收光譜圖。

表 3-3-1，此系列化合物在 THF 中照光與非照光之吸收波長、吸收值、與衰減比例

Dye Time	AN1CA		AN2CA		AN3CA		ANR1CA		ANR2CA	
	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.
不照光										
0 hr	419	0.35677	460	0.41289	485	0.43015	445	0.25506	476	0.33464
24 hr	413	0.33936	449	0.37866	457	0.40285	434	0.25223	473	0.32354
Decay ratio(%)	4.88		8.29		6.35		1.11		3.32	
照光										
0 hr	419	0.35677	460	0.41289	485	0.43015	445	0.25506	476	0.33464
24 hr	410	0.32375	431	0.37549	464	0.39669	425	0.24363	468	0.32284
Decay ratio(%)	9.26		9.06		7.79		4.48		3.52	

^a 溶劑為 THF

這個實驗分別在照光與不照光中進行。由於在照光的環境下溶劑揮發是無法避免的，溶劑一旦揮發其吸收度就會上升，所以在比較這個實驗的數據時只比較各染料化合物照光時吸收度的差別；或者是染料化合物不照光時吸收度的差別，而不比較各染料化合物照光與不照光間吸收度之差別。

從表 3-3-1 可以看到在經過二十四小時測試後，這五種染料分子分別有不同程度的分解，實驗結果得知可自由旋轉的 π 共軛系統結構的染料化合物會較具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料化合物不穩定，這與當初設計染料分子時所預期的結果相輔合。這些數據也說明著當我們在測量染料在二氧化鈦上的吸附度時，由於二氧化鈦薄膜需浸泡在含染料分子的溶液中一整個晚上，在這過程中五個染料分子早就有了不同比例的分解，所以當我們利用吸收光譜中吸收峰之吸收強度的降低來估算其吸附度，此數值應該是超過了實際的吸附度，藉由染料分子在 THF 中衰退的比例來看 AN3CA、AN2CA、AN1CA 實際的吸附量應該會比我們所測量出來的吸附量數目減少許多，但由於 ANR2CA、ANR1CA 其溶液光譜吸收強度衰退的量較少，所以其測出來的吸附度較接近實際值。

在表 3-3-1 中可以清楚的看到無論是照光或者是不照光的環境下，這類具有 ring-locked π 共軛系統無法自由旋轉結構的染料化合物 ANR1CA 與 ANR2CA 都比具有相同 π 共軛系統長度但可自由旋轉的染料化合物 AN2CA 與 AN3CA 具有較佳的穩定度。穩定度 ANR1CA > AN2CA、ANR2CA >

AN3CA。在不照光的環境測試二十四小時之後 AN2CA 衰減的比例為 8.29%、ANR1CA 衰減的比例只為 1.11%，兩者衰減比例相差近八倍，在照光的環境下測試時 AN2CA 衰減的比例為 9.06%而 ANR1CA 衰減的比例為 4.48%，兩者衰減比例相差兩倍多。在不照光的環境測試二十四小時之後共軛可自由旋轉的 AN3CA 衰減比例為 6.35%，但 ANR2CA 衰減的比例卻只有 3.32%，兩者相差了將近兩倍，同樣地在照光的環境測試二十四小時之後 AN3CA 衰減的比例為 7.79%、 π 共軛系統無法自由旋轉的 ANR2CA 衰減比例只有 3.52%，兩者相差了兩倍多。無論是照光或是不照光環境下 AN3CA 與 AN2CA 在 THF 中的穩定度皆較 ANR2CA 與 ANR1CA 為差。這樣的結果正符合當初設計分子的預期。

3-3-2 染料分子在二氧化鈦上之穩定度

在測量染料分子於 THF 之穩定度測試之後，進一步對 ring-locked π 共軛系統結構與可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料化合物測量其吸附在二氧化鈦上時之穩定度。如同先前的實驗方法，我們將已吸附在二氧化鈦上的染料進行二十四小時之照光，再測量其吸收光譜，透過光譜吸收度的改變就可得知道染料化合物衰減的比例。在這個實驗中初期由於擔心所測得的吸收值會超出機器所能準確測量的範圍（吸收度在 0~1.2 之間），所以選用較薄的二氧化鈦薄膜的玻璃載體，但擔心 ANR2CA 的消光係數較其他染料

化合物小，吸收光譜訊號會較弱，所以此染料分子改用較厚的二氧化鈦薄膜測其吸收度，其餘的四個染料分子一樣都是採用較薄的二氧化鈦薄膜。

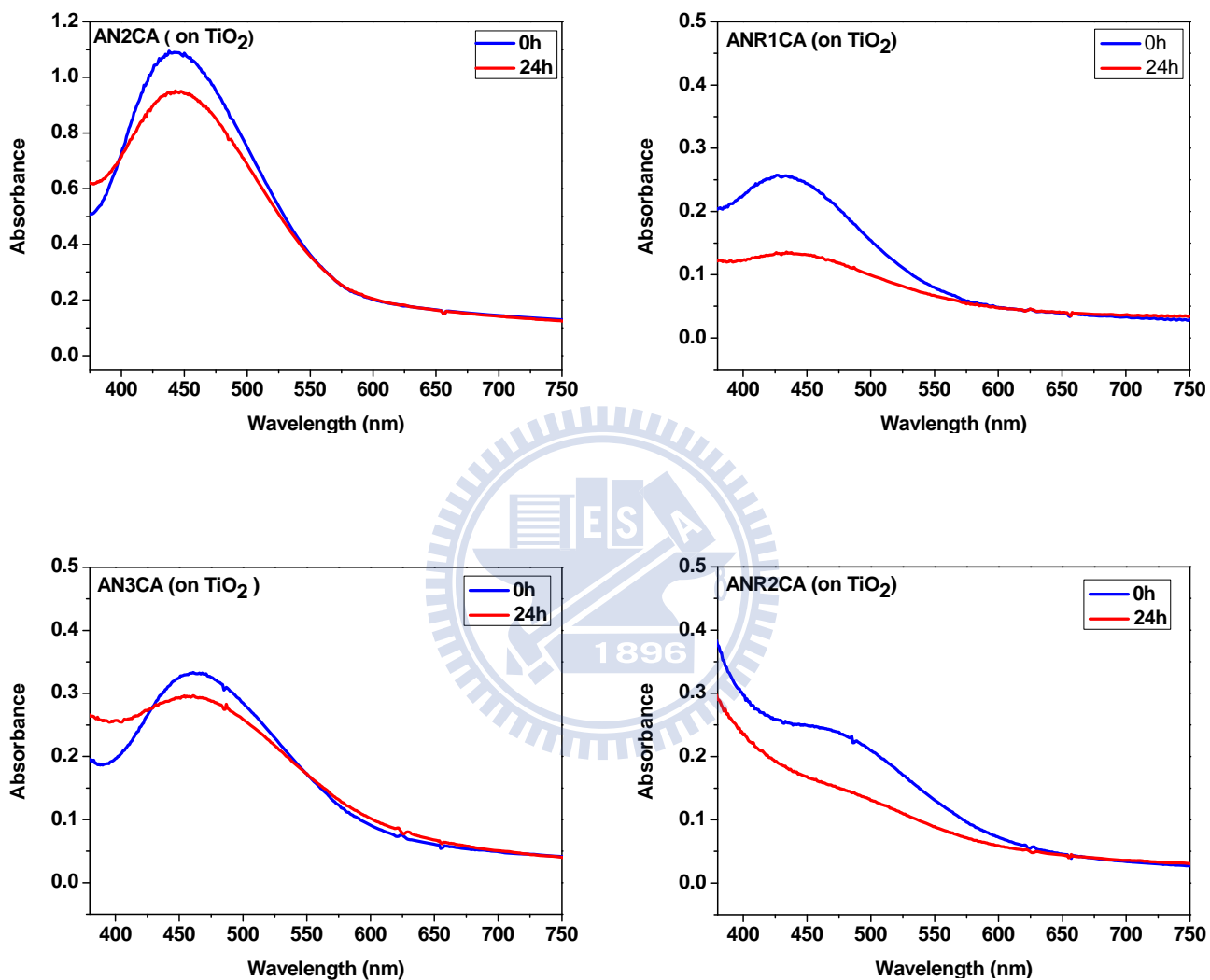


圖 3-3-2，此系列染料分子在二氧化鈦上照光之吸收光譜圖

表 3-3-2，吸附在二氧化鈦上染料之吸收波長、吸收值、衰減比例

Dye Time	AN2CA		ANR1CA		AN3CA		ANR2CA	
	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.	$\lambda_{\text{abs, a}}$ [nm]	Abs.
0 hr	442	1.09029	426	0.25729	461	0.33332	454	0.24869
24 hr	443	0.95215	426	0.13508	461	0.29668	454	0.16428
Decay ratio(%)	12.67		47.49		10.99		33.94	

從表 3-3-2 所列衰減比例 (decay ratio) 數據可以清楚的比較出染料吸附在二氧化鈦之後，原本在 THF 中較為穩定的 ring-locked π 共軛系統結構卻變得比可自由旋轉的 π 共軛系統結構染料分子不穩定許多。探討其原因為由於二氧化鈦為一個光觸媒或光氧化劑，藉由紫外光或太陽光的照射，使光觸媒表面的電子吸收足夠能量而脫離，而在電子脫離的位置便形成帶正電的電洞，電洞會將附近水分子游離出的氫氧基 (OH^-)，且進一步使其成為活性極大的氫氧自由基 (OH radical)，氫氧自由基一旦遇上有機物質，便會將電子奪回，且在我們所設計的 ring-locked π 共軛系統結構染料由於其 π 共軛系統為一不可自由旋轉的六員環結構，所以也會造成其結構環張力較大，所以一但有自由基進入時其會比可自由旋轉的 π 共軛系統結構的染料分子更易與自由基反應且可能造成開環分解共軛破壞成其他物質，所以雖說其吸附量較大，但吸附在二氧化鈦上可用來吸收太陽光的染料已大部分

分解掉了，這很有可能會使其測量元件時 J_{sc} 大幅下降，且能量轉換效率應該也會有明顯下降的趨勢。此項結果也可用來說明為什麼當選用一個較薄的二氧化鈦薄膜去測其吸附在二氧化鈦上的吸收光譜時，ANR2CA 這染料分子是幾乎測不到吸收峰，其原因可能有三，第一種原因為在測量染料分子在二氧化鈦上的吸收光譜時由於怕測出來的吸收強度超出機器所能準確測量的範圍（吸光度在 0~1.2 之間），所以我們選用較薄的二氧化鈦薄膜，使得 ANR2CA 原本可吸附上去的量就相當有限。第二種原因為染料本身的消光係數就偏低，所以原本對光的吸收強度就弱。第三種原因為此類染料分子吸附在二氧化鈦照光之後容易分解成其他物質，而使其對可見光的吸收度大幅衰減，如此一來便有可能造成我們無法測得該染料吸附在二氧化鈦上的吸收光譜。



3-4 染料HOMO/LUMO能階之電化學測量

為了探討影響 DSSC 有機染料電子傳遞的能階，必須先建立染料在各個階段時的能階圖，藉以得知我們所選用染料的特性，才能知道是否能與二氧化鈦導帶能階和電解質氧化還原電位配合。染料 LUMO 的能階須相對高於二氧化鈦傳導帶的能階，而有足夠的電子驅動力（driving force）將電子從染料 LUMO 能階注入到二氧化鈦的導帶上；在氧化還原的過程中，染料

HOMO 的能階須相對低於電解質的氧化還原能階，如此一來失去電子的染料才可以順利還原再生並重複使用。

在此利用循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV)、量測化合物在液態時氧化還原電位。此外，藉由電化學之測量，我們也可瞭解化合物在接受或失去電子後的穩定性，此穩定性也可能影響到元件使用之壽命。利用 CV 及 DPV 測得化合物之第一氧化電位求得 HOMO 能階，配合吸收光譜可求得化合物之 LUMO 能階。詳細的電化學資料則列於表 3-4-1、3-4-2。

本實驗以鉑電極為工作電極(working electrode)、白金絲為輔助電極(counter electrode)、Ag / AgNO₃ 為參考電極(reference electrode)，並以 tetrabutyl- ammonium perchlorate ((*n*-Bu)₄NClO₄) 為電解質，濃度為 10⁻¹ M，溶劑為除水 THF，配置溶液之總體積為 10 mL，二茂鐵(ferrocene)為標準物，濃度為 10⁻³ M。電化學掃描速度為 100 mV/s，範圍為 0 ~ 1 V。測量 AN1CA、AN2CA、AN3CA、ANR1CA、與 ANR2CA 之氧化電位時氧化還原電位，再以 0 ~ 1.5 V 為範圍。

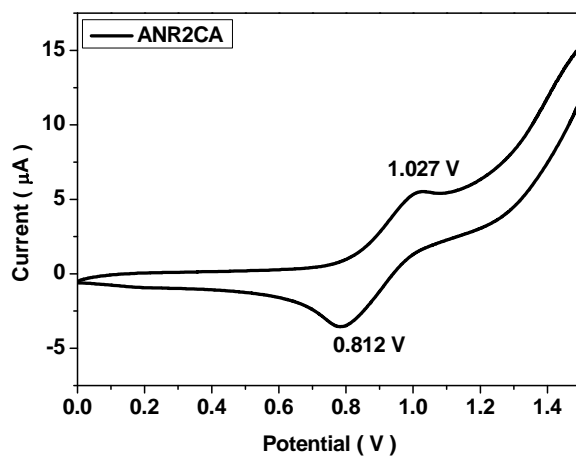
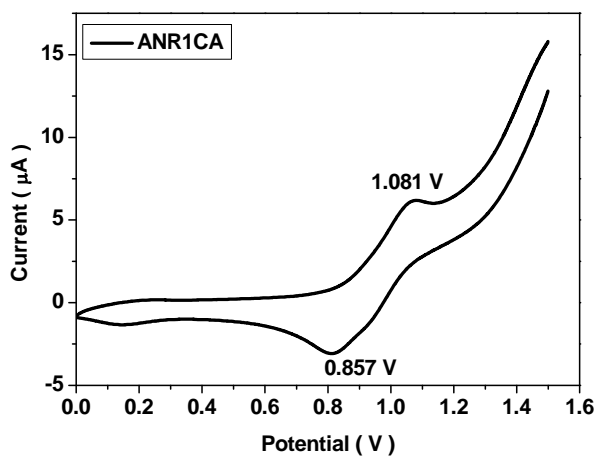
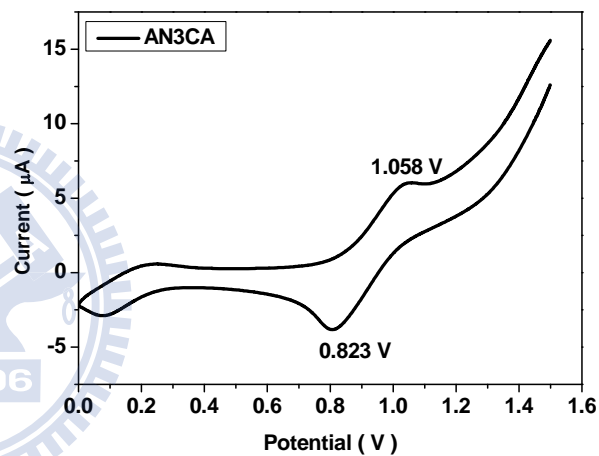
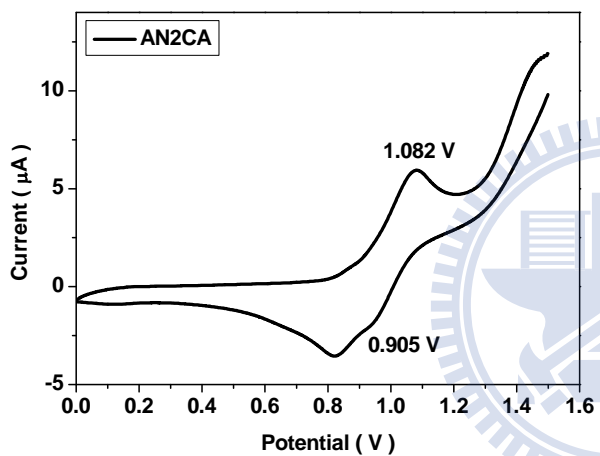
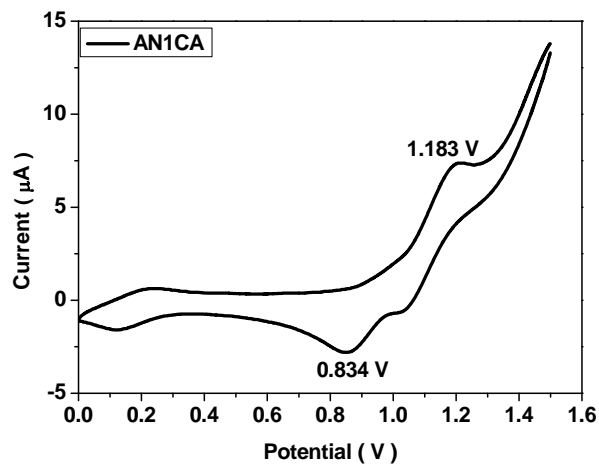
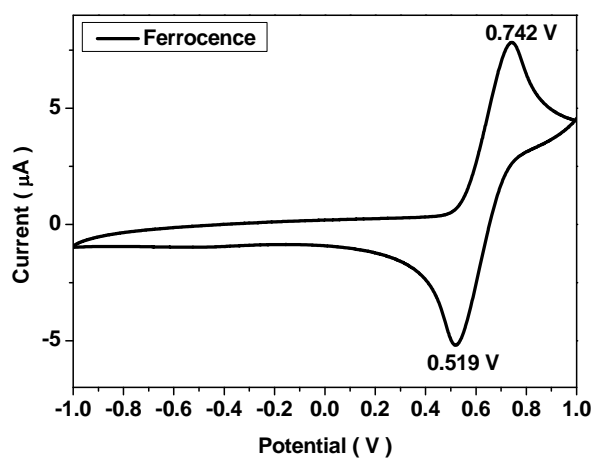


圖 3-4-1，此系列染料在 THF 中的 CV 圖

本論文的計算以兩種方式計算，其公式如下：

$$E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{ox}} - E_{\text{ferrocene}}) + (- 5.17) \text{ eV}$$

(二茂鐵相對於 NHE 的氧化還原電位為 0.67 V，NHE 相對於真空的能階為 -4.5 eV，計算得二茂鐵相對於真空的氧化能階為 -5.17eV)⁷¹

另一個則是：

$$E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{ox}} - E_{\text{ferrocene}}) + (- 4.8) \text{ eV}$$

(4.8 eV 是二茂鐵相對於真空的氧化能階位置)⁷²

經由 UV-visible 吸收光譜中之起始吸收波長換算成電子伏特，以此作為 HOMO 能階與 LUMO 能階之能量差距值 (energy gap ; E_g)。

$$E_g = h\nu = hc/\lambda_{\text{onset}} = 1240.824/\lambda_{\text{onset}}$$

$$(h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}, c = 3 \times 10^{17} \text{ nm}, 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J})$$

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_g$$

當染料敏化太陽電池照光後，染料吸收太陽光產生激發之光電子與電洞的分離，同時造成太陽能電池的電位差，此電位差即為二氧化鈦之傳導帶與染料LUMO能階之混成能階，相對染料之HOMO能階與電解質氧化還原電位(Γ / I_3^- 之 E_{Redox})的混成能階之電位差(ΔV)，而此電位差的最大值即為太陽能電池光電壓的最大值(V_{oc})。染料的HOMO能階必須低於電解質之氧化還

原能階，而LUMO能階必須高於TiO₂之導帶能階，如此電子-電洞對的分離路徑才不會被阻礙，以動力學的觀點來看整個染料敏化太陽電池的設計，電子要能快速從染料注入TiO₂的傳導層而I⁻/I₃⁻要能快速還原染料，所需要能量一般為0.2~0.3 eV⁶⁷。當HOMO能階提升至接近I⁻/I₃⁻的氧化還原能階時，短路電流(J_{sc})會明顯的下降，這可歸因於I⁻/I₃⁻還原染料的能力變弱造成的。

表 3-4-1，此系列染料之電化學 (CV) 數據

Dye	HOMO/LUMO ^a (eV)	HOMO/LUMO ^b (eV)	λ_{onset}^c (nm)	$E_g /(\text{eV})^d$
AN1CA	-5.55/-3.04	-5.18/-2.67	494	2.51
AN2CA	-5.53/-3.22	-5.16/-2.85	538	2.31
AN3CA	-5.48/-3.32	-5.11/-2.95	575	2.16
ANR1CA	-5.51/-3.17	-5.14/-2.8	530	2.34
ANR2CA	-5.46/-3.28	-5.09/-2.91	568	2.18

^a 依方程式 $E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{ox}} - E_{\text{ferrocene}}) + (-5.17) \text{ eV}$ ，來取得 HOMO 數據，其 ferrocene 標準物經校正後相對於真空下的能階為 5.17 eV，由方程式 $\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_g$ ，可取得 LUMO 資料。

^b 依方程式 $E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{ox}} - E_{\text{ferrocene}}) + (-4.8) \text{ eV}$ ，來取得 HOMO 數據，其 ferrocene 標準物經校正後相對於真空下的能階為 4.8 eV，由方程式 $\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_g$ ，可取得 LUMO 資料。

^{c,d} 染料在 THF 溶劑中 UV-visible 吸收光譜中之起始吸收波長換算成電子伏特

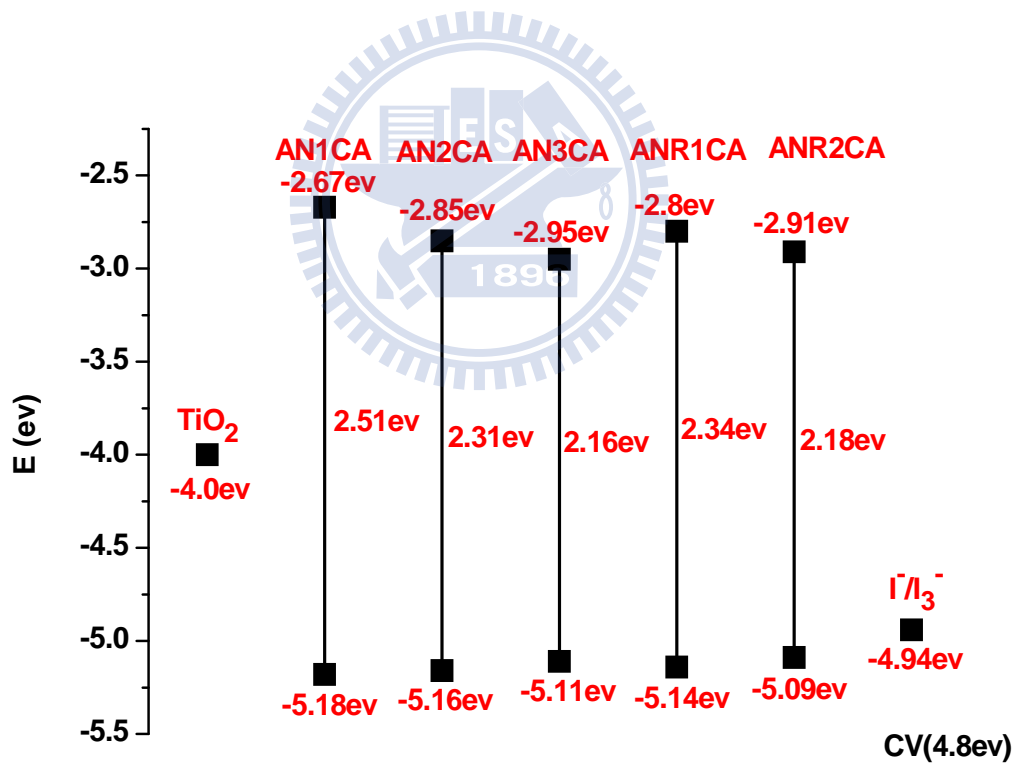
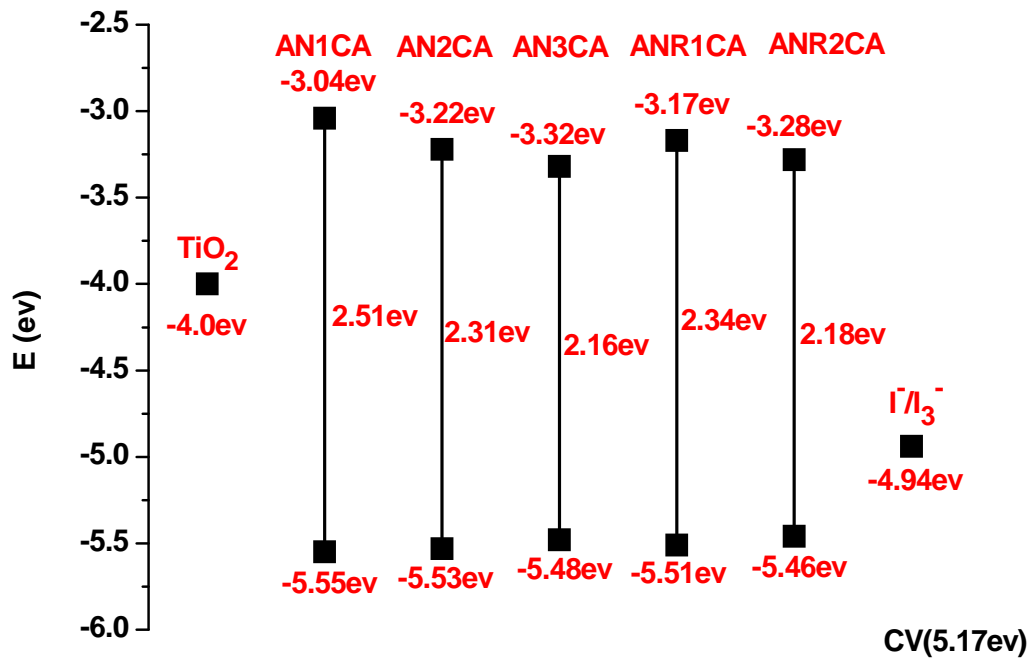
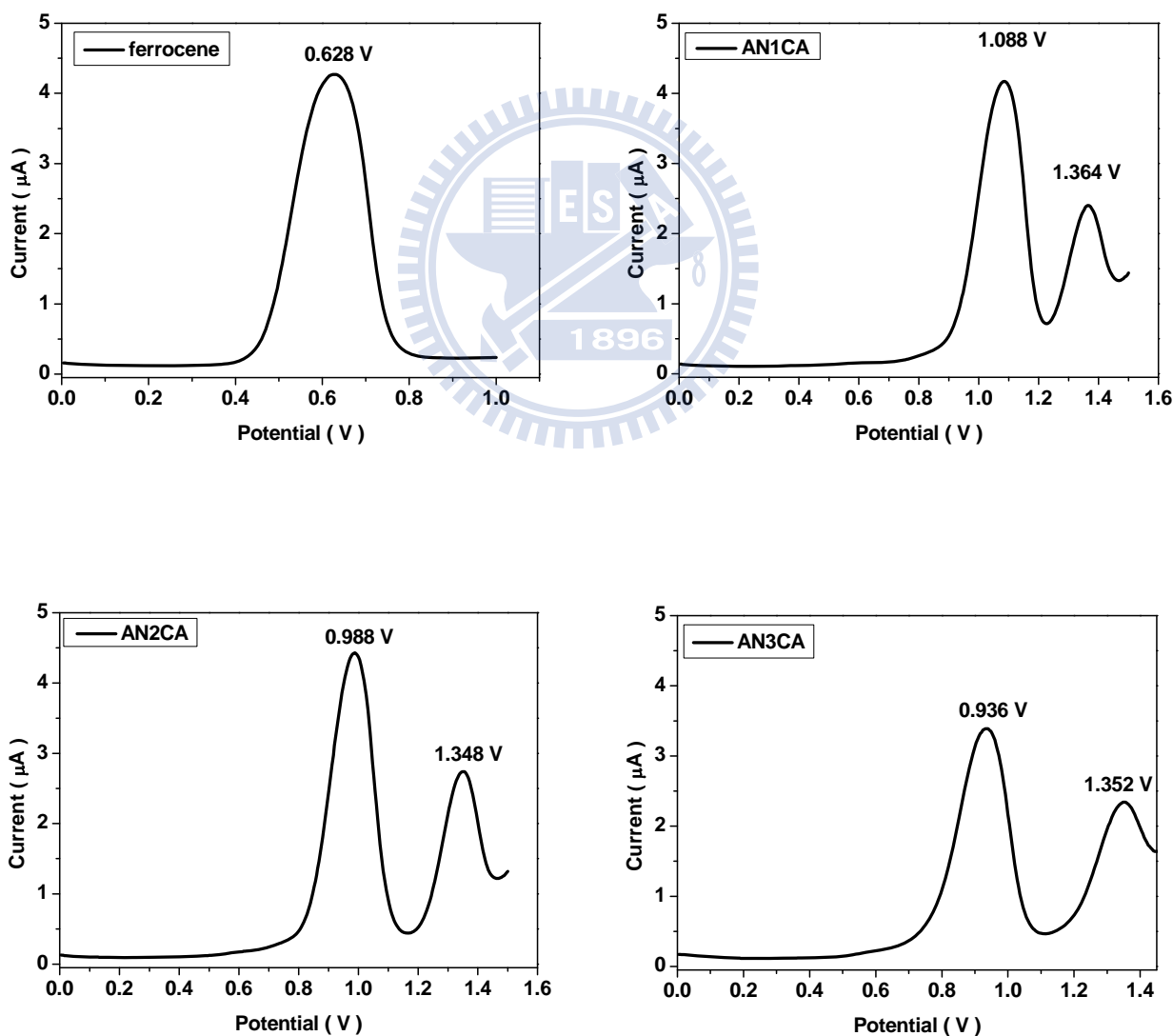


圖 3-4-2，此系列染料利用 CV 所測得之能階圖（能階差= E_g ）

由圖 3-4-2 可知若是以 -5.17 eV 做為二茂鐵相對真空的氧化能階，無論是在 LUMO 能階相對於二氧化鈦的導帶能階、或者是 I^-/I_3^- 能階相對於 HOMO 能階，電子都具有足夠的驅動力來注入，但可以看到若以 -4.8 eV 做為二茂鐵相對真空的氧化能階則會發現這五個染料分子的 HOMO 能階有可能會因過於接近 I^-/I_3^- 能階進而使得電子注入的驅動力下降，如此一來很有可能會使其 J_{sc} 下降。



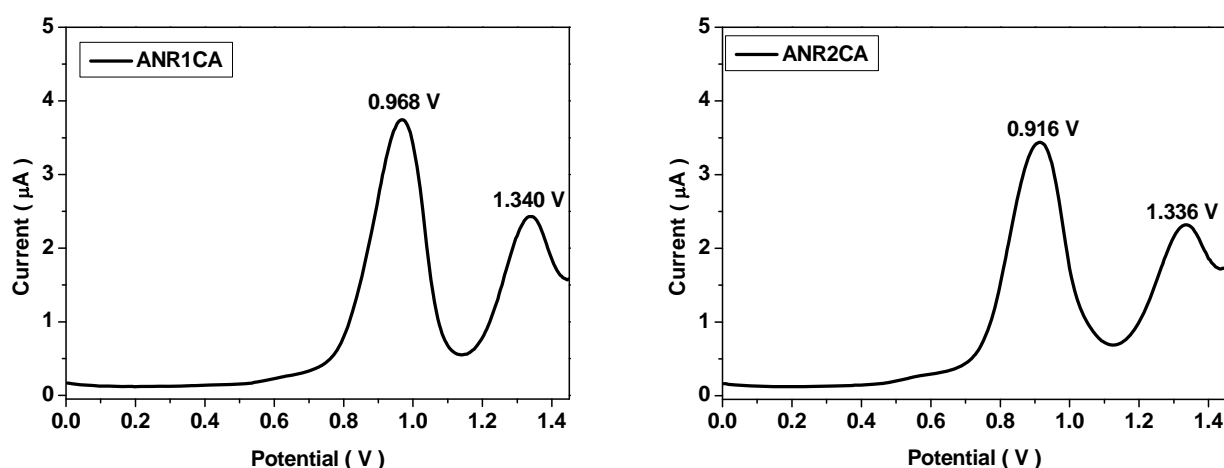


圖 3-4-3，此系列染料在 THF 中的 DPV 圖

表 3-4-2，此系列染料之電化學 (DPV) 數據

Dye	HOMO/LUMO ^a (eV)	HOMO/LUMO ^b (eV)	λ_{onset}^c (nm)	$E_g /(\text{eV})^d$
AN1CA	-5.55/-3.04	-5.18/-2.67	494	2.51
AN2CA	-5.53/-3.22	-5.16/-2.85	538	2.31
AN3CA	-5.48/-3.32	-5.11/-2.95	575	2.16
ANR1CA	-5.51/-3.17	-5.14/-2.8	530	2.34
ANR2CA	-5.46/-3.28	-5.09/-2.91	568	2.18

^a 依方程式 $E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{ox}} - E_{\text{ferrocene}}) + (-5.17) \text{ eV}$ ，來取得 HOMO 數據，其 ferrocene 標準物經校正後相對於真空下的能階為 5.17 eV，由方程式 $\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_g$ ，可取得 LUMO 資料。

^b 依方程式 $E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{ox}} - E_{\text{ferrocene}}) + (-4.8) \text{ eV}$ ，來取得 HOMO 數據，其 ferrocene 標準物經校正後相對於真空下的能階為 4.8 eV，由方程式 $\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_g$ ，可取得 LUMO 資料。

^{c,d} 染料在 THF 溶劑中 UV-visible 吸收光譜中之起始吸收波長換算成電子伏特

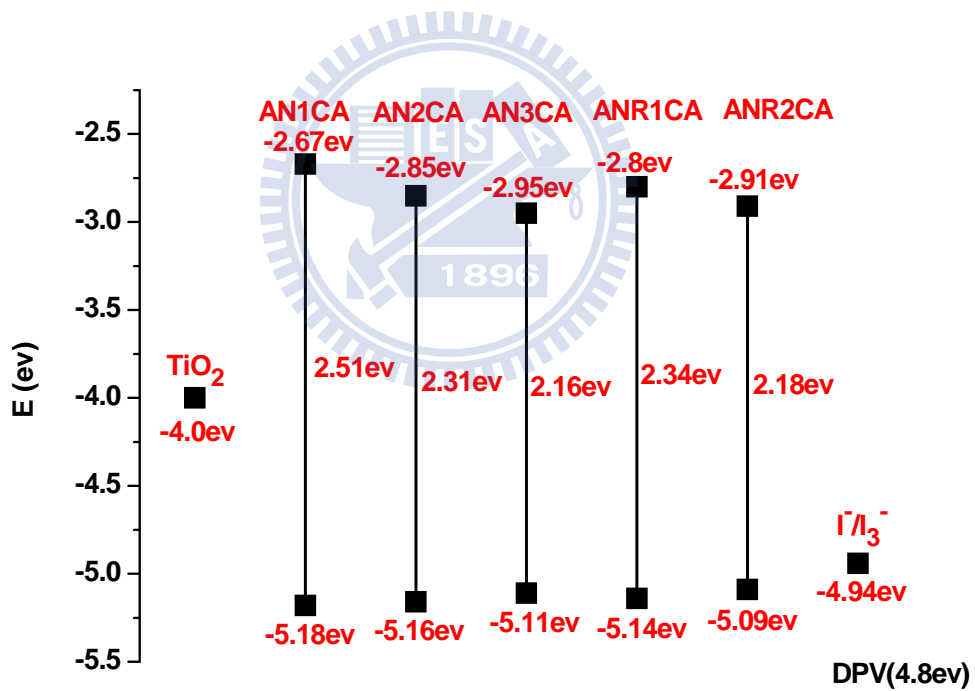
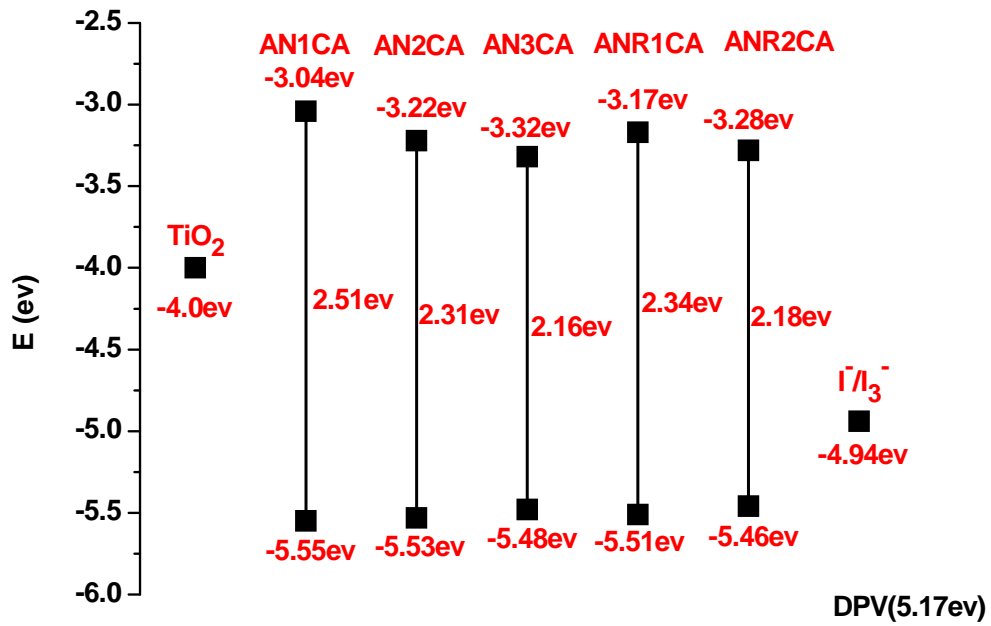


圖 3-4-4，此系列染料利用 DPV 所測得之能階圖 (能階差= E_g)

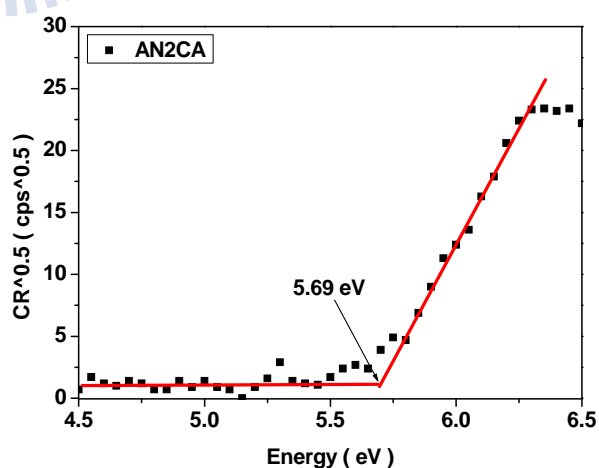
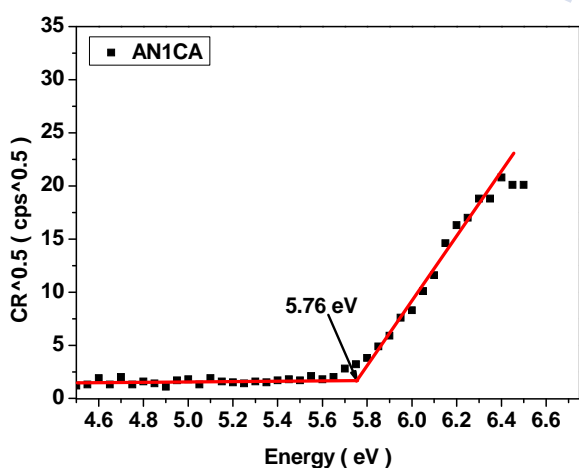
由圖 3-4-4 可知若是以 -5.17 eV 做為二茂鐵相對真空的氧化能階，無論是在 LUMO 能階相對於二氧化鈦的導帶能階、或者是 I_3^- 能階相對於

HOMO 能階，電子都具有足夠的驅動力來注入，但可以看到若以-4.8 eV 做為二茂鐵相對真空的氧化能階則會發現這五個染料分子的 HOMO 能階有可能會因過於接近 I^-/I_3^- 能階進而使得電子注入的驅動力下降，如此一來很有可能使其 J_{sc} 下降，連帶影響能量轉換效率的高低。

3-5 低能光電子能階 (Low-Energy Photoelectron Spectrometer) 之測量

(AC-2)

為了了解染料吸附在二氧化鈦上時的染料化物的能階，於是將二氧化鈦浸泡在染料(3×10^{-4} M)的THF溶液中，浸泡十二小時以後，取出晾乾，利用低能光電子能階測量其染料在吸附在二氧化鈦表面上的能階。



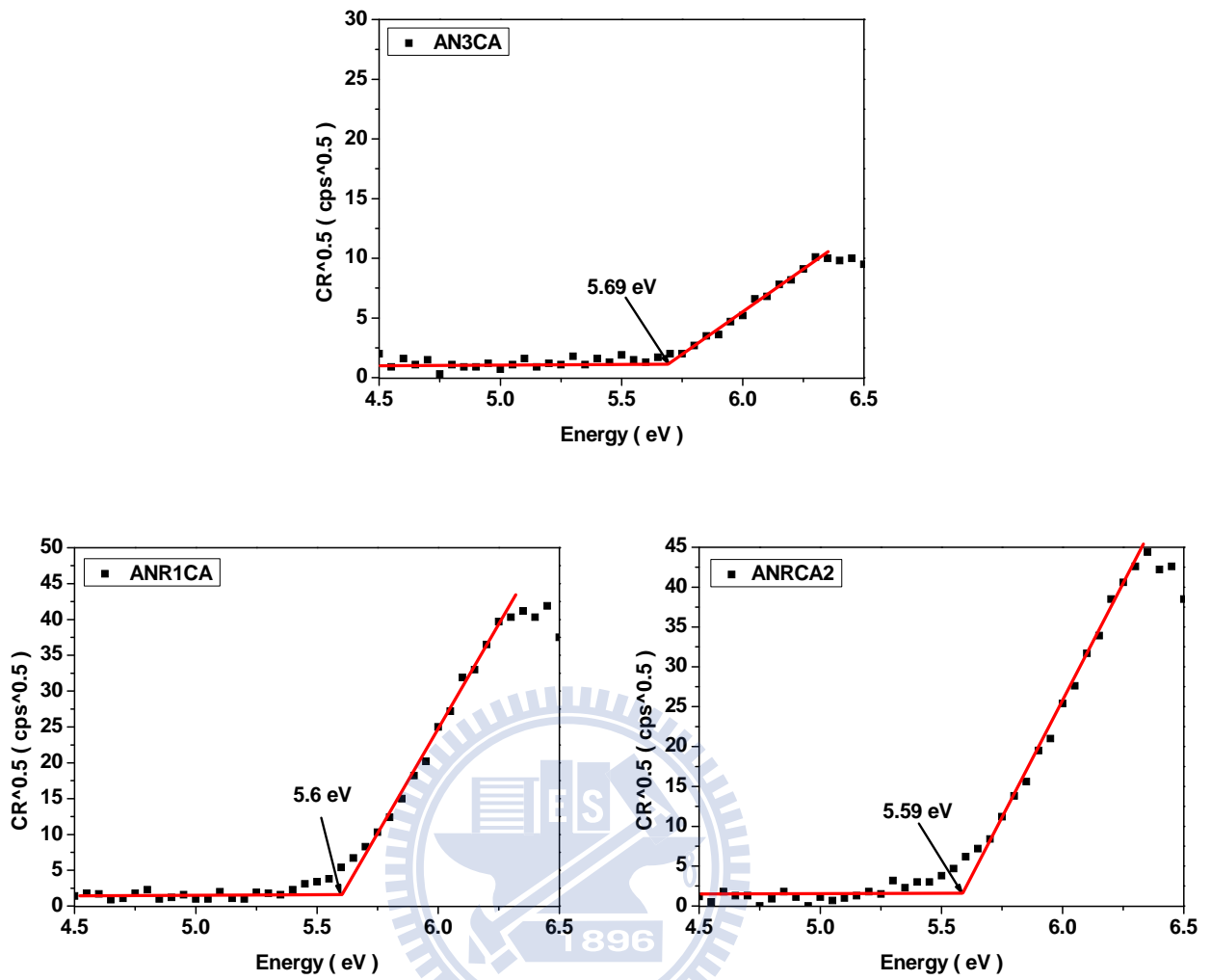


圖 3-5-1 吸附在二氧化鈦上的染料利用低能表面功函數量測儀 (AC-2) 決定染料 HOMO 能階

再利用經由 UV-visible 吸收光譜在溶劑中及吸附在二氧化鈦上之起始吸收波長換算成電子伏特，以此作為 HOMO 能階與 LUMO 能階之能量差距值 (energy gap; E_g)。

表 3-5-1 系列染料在二氧化鈦上之 AC-2 測量數據

Dye	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	λ_{onset}^a (nm)	$E_g /(\text{eV})^a$
AN1CA	-5.76	-3.25	494	2.51
AN2CA	-5.69	-3.38	538	2.31
AN3CA	-5.69	-3.53	575	2.16
ANR1CA	-5.60	-3.26	529	2.34
ANR2CA	-5.59	-3.41	568	2.18

Dye	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)	λ_{onset}^b (nm)	$E_g /(\text{eV})^b$
AN1CA	-5.76	-3.34	514	2.42
AN2CA	-5.69	-3.51	570	2.18
AN3CA	-5.69	-3.64	604	2.05
ANR1CA	-5.60	-3.36	553	2.24
ANR2CA	-5.59	-3.54	604	2.05

^a 經低能表面公函數量測儀測染料能階 (HOMO)，再利用染料在 THF 溶劑中 UV-visible 吸收光譜中之起始吸收波長換算成電子伏特 E_g ，以此作為 HOMO 能階與 LUMO 能階之能量差距值 $LUMO = HOMO - E_g$ ，可取得 LUMO 資料。圖

^b 經低能表面公函數量測儀測染料能階 (HOMO)，再利用染料二氧化鈦 UV-visible 吸收光譜中之起始吸收波長換算成電子伏特 E_g ，以此作為 HOMO 能階與 LUMO 能階之能量差距值 $LUMO = HOMO - E_g$ ，可取得 LUMO 資料。

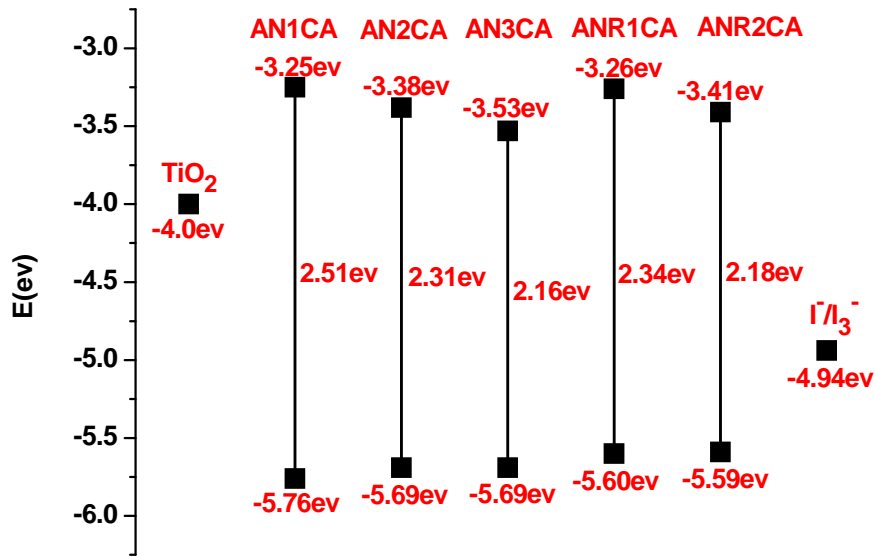


圖 3-5-2，染料分子吸附在二氧化鈦之能階圖（利用染料在 THF 溶劑中 UV-visible 吸收光譜上的 λ_{onset} 與 AC-2 測量數據計算而得）

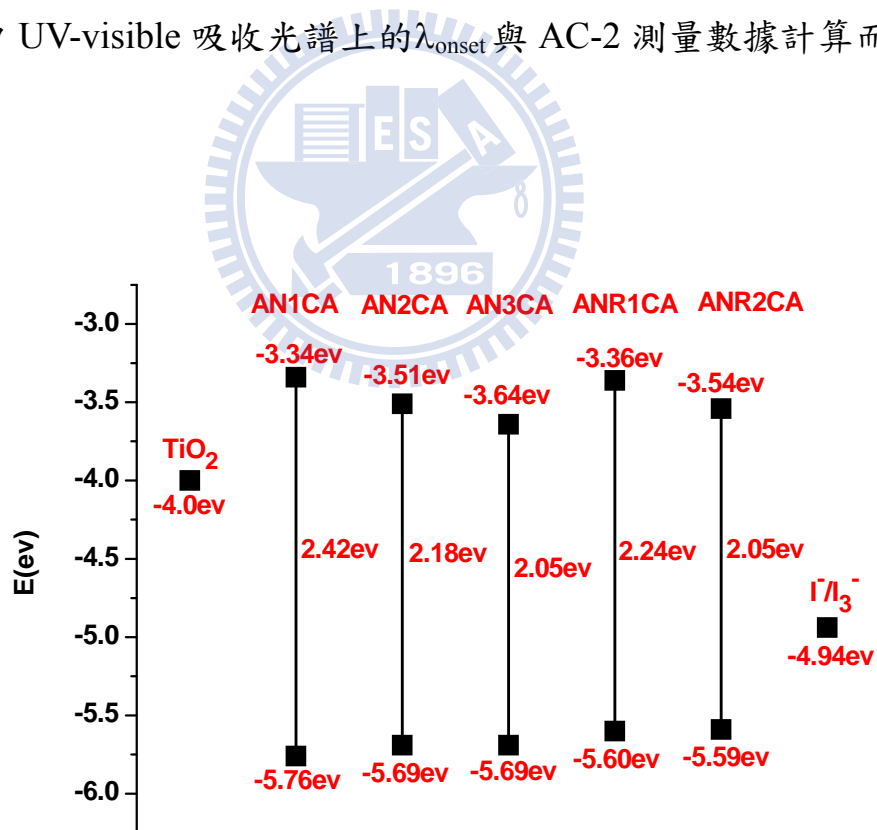


圖 3-5-3，染料吸附在二氧化鈦之能階圖（利用染料鍵結在 TiO_2 時 UV-visible 吸收光譜上的 λ_{onset} 與 AC-2 測量數據計算而得）

分別利用 UV-visible 吸收光譜在溶劑中及吸附在二氧化鈦上時之起始吸收波長換算成能階差，所計算出來的 E_g 值會有 0.09 至 0.13 eV 不等的差別，造成這樣的差異除了染料吸附在二氧化鈦上會有所堆疊外，二氧化鈦表面的散射也是另一項原因。但由圖 3-16、3-17 我們可以得知當染料分子吸附在二氧化鈦上時無論是利用染料分子溶於 THF 中與 AC-2 所算出的能階相對位置，或者是利用染料分子鍵結在二氧化鈦上與 AC-2 所算出的能階相對位置，這兩種算法其 LUMO 與二氧化鈦導帶間的能階差或是 HOMO 與電解液 I/I_3^- 間皆有足夠的能階差，所以代表染料分子鍵結在二氧化鈦上時電子有足夠的驅動力在染料、電解液、半導體間傳遞。



3-6 染料 HOMO/LUMO 能階理論計算

染料分子受光照射激發，其分子內電子 (π 電子) 移動的方向影響此染料用在染料敏化太陽能電池的效率好壞與否，所以我們利用理論計算來探討化合物在基態與激發態的電荷分佈情形，藉此來瞭解分子結構與效率間之關連性。採用的程式為 Q-Chem 3.0，先利用 DFT (Density Functional Theory)，再使用 B3LYP/6-31G* 為交換-相關泛函下計算出化合物的最佳結構、HOMO 與 LUMO 分子軌域的分佈與其相對應之能階，再利用含時密度泛函理論 (TDDFT, Time-Dependent Density Functional Theory) 可算出

oscillator strength (f , 振子強度), 如表3-6-1、3-6-2、3-6-3、3-6-4、3-6-5、3-6-7、3-6-8、3-6-9及3-6-10所示。Oscillator strength表示原子或分子體系的吸收或發射輻射能力的物理量, 與消光係數成正比。

表 3-6-1, AN1CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖

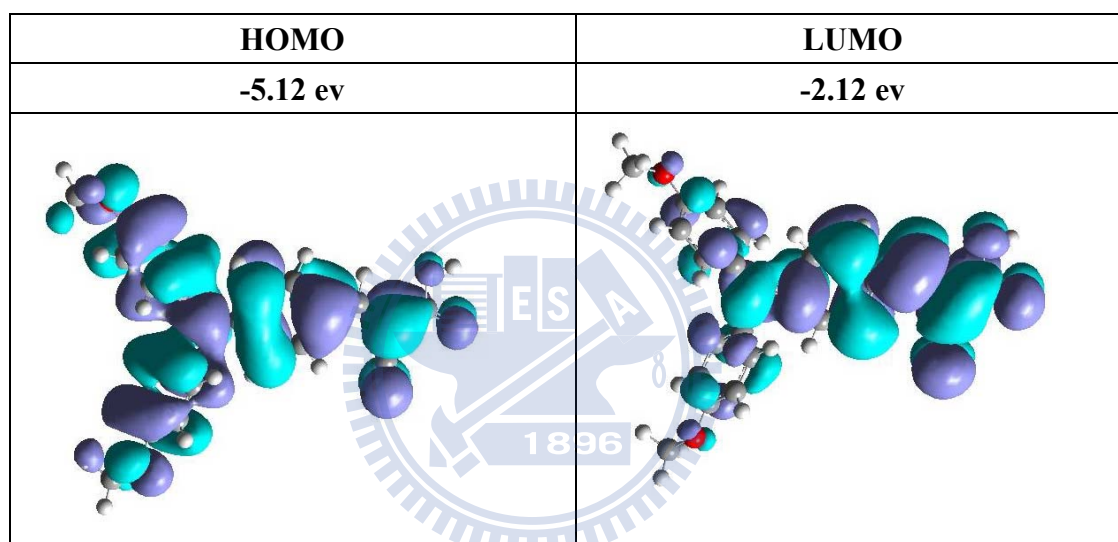


表 3-6-2, TDDFT 計算 AN1CA S_1 電子躍遷結果

dye	Excited state1	Electron transition probability (%)	E (eV)	f
AN1CA	S_1	HOMO \rightarrow LUMO probability = 98.78%	2.84	0.73

表 3-6-3，AN2CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖

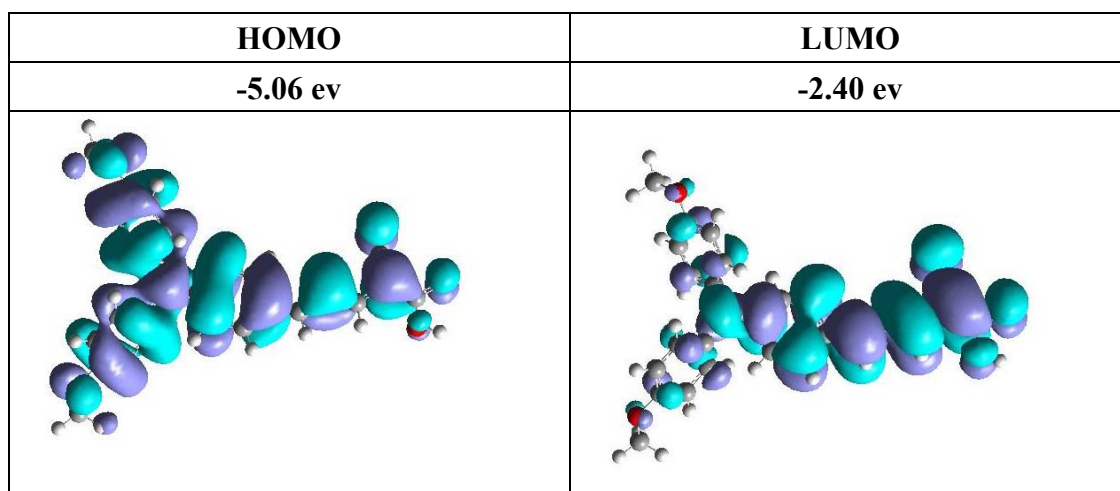


表 3-6-4，TDDFT 計算 AN2CA S₁ 電子躍遷結果

dye	Excited state1	Electron transition probability (%)	<i>E</i> (eV)	<i>f</i>
AN2CA	S ₁	HOMO → LUMO probability = 98.60%	2.52	0.93

表 3-6-5，AN3CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖

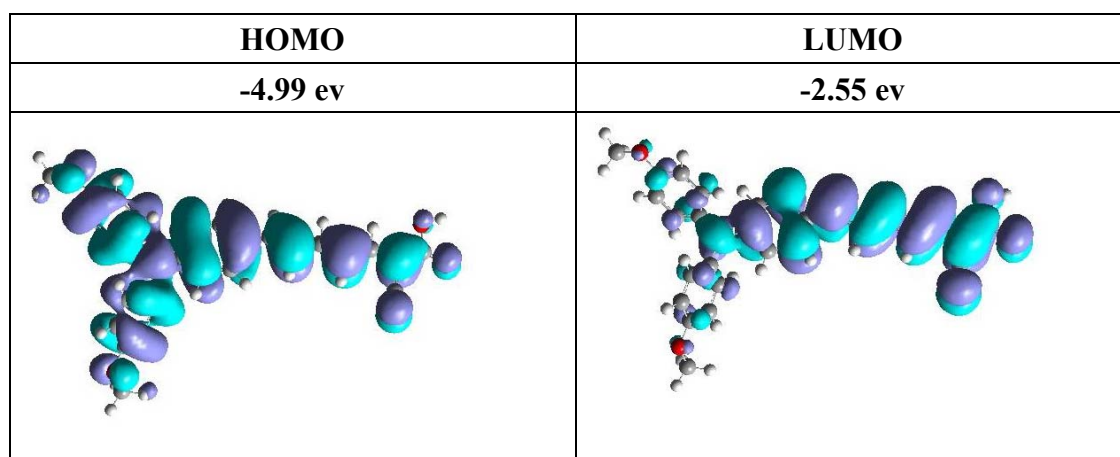


表 3-6-6，TDDFT 計算 AN3CA S₁ 電子躍遷結果

dye	Excited state1	Electron transition probability (%)	<i>E</i> (eV)	<i>f</i>
AN3CA	S ₁	HOMO → LUMO probability = 97.95%	2.33	1.17

表 3-6-7，ANR1CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖

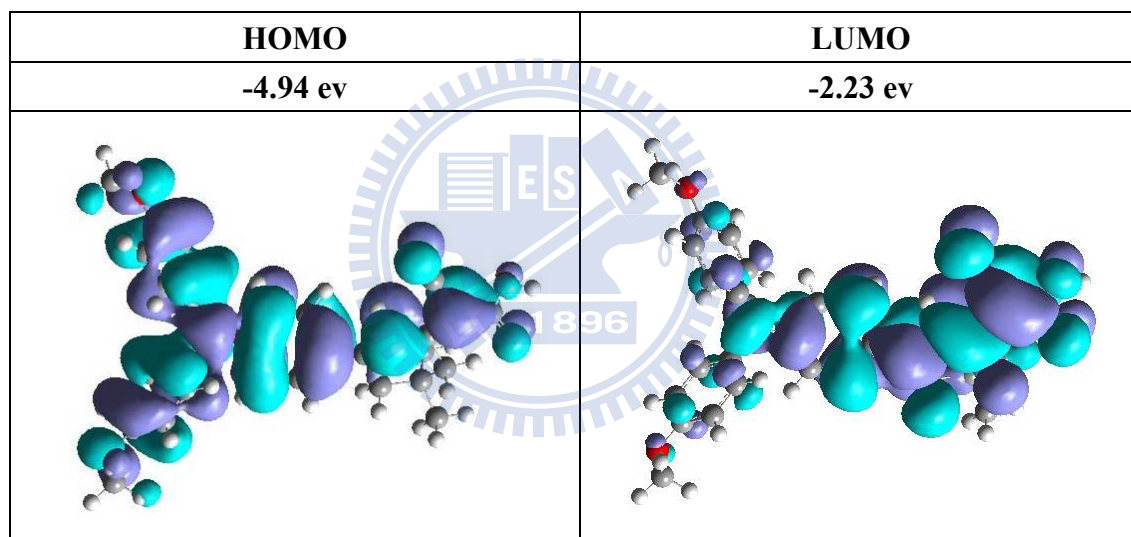


表 3-6-8，TDDFT 計算 AN3CA S₁ 電子躍遷結果

dye	Excited state1	Electron transition probability (%)	<i>E</i> (eV)	<i>f</i>
ANR1CA	S ₁	HOMO → LUMO probability = 99.30%	2.49	0.71

表 3-6-9，ANR2CA 之 6-31G* 分子軌域模擬圖

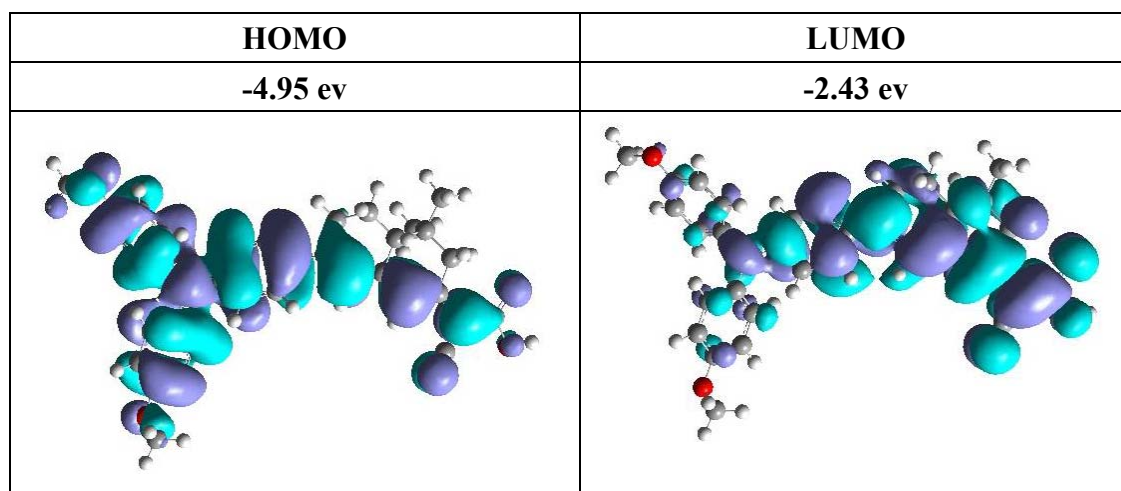


表 3-6-10，TDDFT 計算 ANR2CA S_1 電子躍遷結果

dye	Excited state 1	Electron transition probability (%)	E (eV)	f
ANR2CA	S_1	HOMO \rightarrow LUMO probability = 98.70%	2.32	0.85

從理論計算的結果我們可以得知在HOMO能階時電子雲主要集中在diarylamine電子予體側；在LUMO能階時電子雲主要集中在cyanoacrylic acid 電子受體側。當染料分子接收太陽光能量激發出電子時，電子會從HOMO區域躍升至LUMO區域，形成ICT，且理論計算數據顯示 AN1CA、AN2CA、AN3CA、ANR1CA及ANR2CA五種染料化合物，其 S_0 (ground state)至 S_1 (excited state 1)的電子躍遷幾乎都是由HOMO至LUMO所組成(皆為

98%以上，只有AN3CA為97.95%)。

由表中得知可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料化合物其振子強度為AN1CA < AN2CA < AN3CA，此結果與實驗所測得的消光係數趨勢相符合；在具ring-locked π 共軛系統結構的染料化合物其振子強度為ANR1CA < ANR2CA，此結果與實驗所測得的消光係數趨勢不相符合；比較具有相同長度的 π 共軛系統結構其振子強度為ANR1CA < AN2CA、ANR2CA < AN3CA，此結果與實驗所測得的消光係數趨勢相符合。

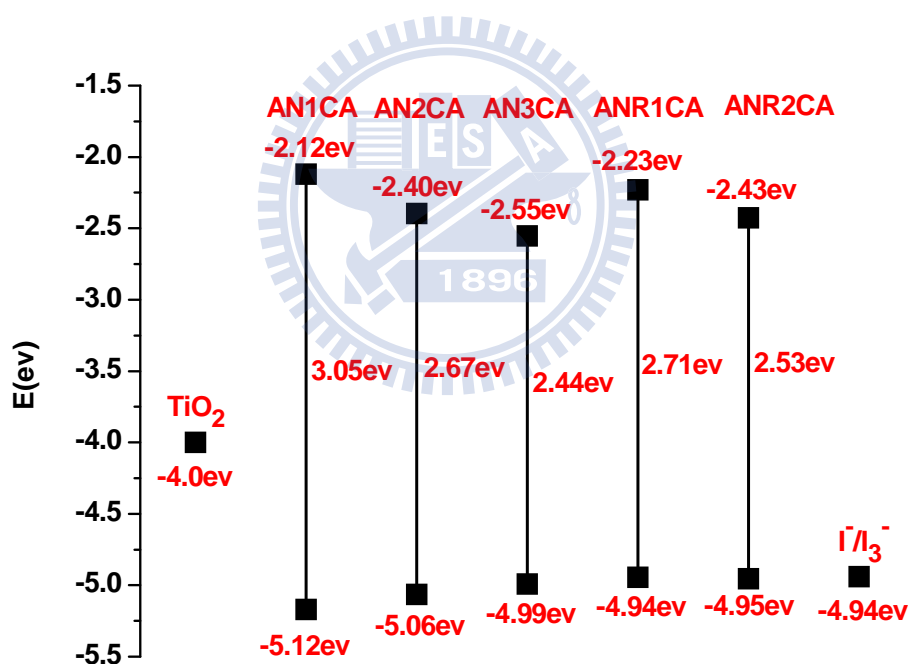



圖 3-6-1，此系列染料理論計算之能階圖

從圖 3-6-1 所列數據可以清楚的看到，當可自由旋轉的 π 共軛系統結構的染料化合物或具有 ring-locked 不可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料化合

物都隨著雙鍵數的增加而使其 E (ev) 變小，這與實驗值的趨勢一致。具有 ring-locked 不可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料化合物其 E (ev) 皆比等同共軛雙鍵數的可自由旋轉的 π 共軛系統結構的染料化合物大，這也與實驗趨勢一致。現若以利用理論計算之能階來做為我們染料分子各階段的能階時，將會使得我們 HOMO 能階與電解液 I^-/I_3^- 能階之間的能階差太小(小於 0.3 ev)而造成電子在電解液 I^-/I_3^- 時便不具有足夠的驅動力去驅使電子注入到染料分子的 HOMO 能階上，也就是說氧化態的染料分子便無法獲得電子再進行一連串的光電轉換，這便會使我們所測得的光電轉換效率偏低。



3-7 DSSC 元件光電效能表現與其分析

藉由元件的測量得到染料敏化太陽能電池中分別幾個重要參數：短路電流 (J_{sc})、開路電壓 (V_{oc})、能量轉換效率 (η)、填充因子 (FF) 和入射光電轉換效率 (IPCE)，分別整理於圖 3-7-1、表 3-7-1 和圖 3-7-2。

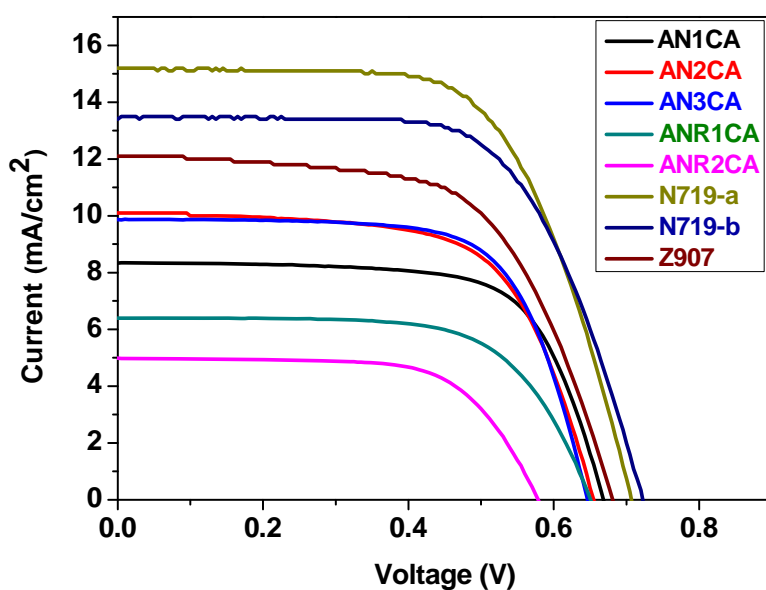


圖 3-7-1，此系列染料 DSSC 元件電流-電壓特性曲線

表 3-7-1，系列染料的 DSSC 量測數據

DSSC	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	η (%)
AN1CA	0.67	8.34	0.69	3.86
AN2CA	0.66	10.1	0.64	4.27
AN3CA	0.65	9.87	0.68	4.39
ANR1CA	0.66	6.4	0.66	2.76
ANR2CA	0.58	4.98	0.67	1.92
N719-a	0.71	15.2	0.64	6.87
N719-b	0.73	13.4	0.65	6.27
Z907	0.69	12.1	0.61	5.06

* AN1CA、ANR1CA、ANR2CA、N719-a 為同一批元件測量。

* AN2CA 與 Z907 為同一批元件測量

* AN3CA 與 N719-b 為同一批元件測量。

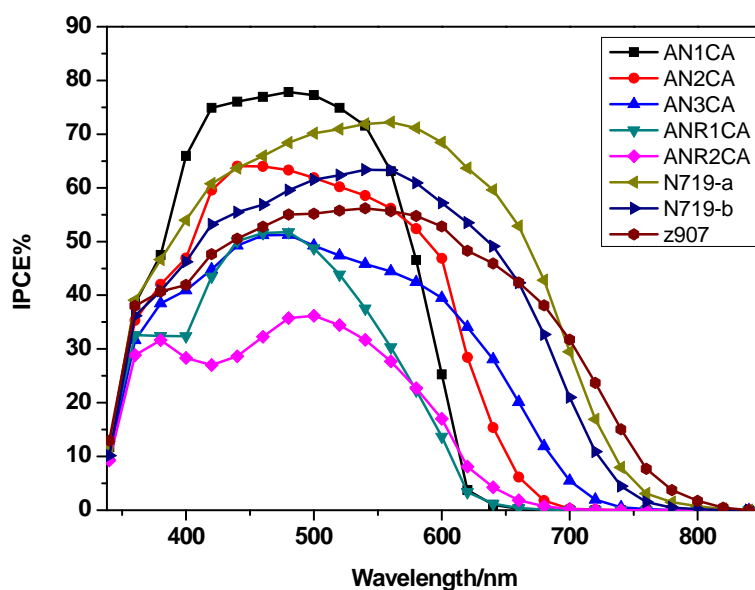


圖 3-7-2，此系列染料 IPCE 光譜圖

從圖 3-7-1 與表 3-7-1 可以發現此系列化合物的開路電壓差別不大，但短路電流的差異性就非常明顯了。可以看到具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子其短路電流明顯低於可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料分子，所以連帶使得 ANR1CA、ANR2CA 的效率較低。造成此項結果的原因主要有三：第一為由於此類 ring-locked π 共軛系統結構的染料其分子其結構較平面會使得當染料吸附在二氧化鈦上時有較嚴重的堆疊情形，若堆疊較嚴重則表示其染料分子與染料分子間的作用力較強，這會不利電子往二氧化鈦的方向注入而造成該元件的暗電流上升，也就會使得短路電流下降。第二為此類具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子其消光係數都比具有相同 π 共軛長度的可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料分子來的低，消光係數

低會造成吸收太陽光的效率下降連帶會使得輸出的電子數量減少，短路電流也會因此跟著下降。第三為當電子吸附在二氧化鈦上照光時此類具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子會變得比較不穩定，較可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料分子容易分解成其他物質。所以雖說 ANR1CA 與 ANR2CA 在二氧化鈦上具有較佳的吸附度，但其附上去的染料分子一照光容易衰解成其他物質，所以實際會吸收太陽光的染料數目遠小於吸附量所顯示，故其短路電流偏低，能量轉換效率也跟著下滑，這也是為什麼 ANR1CA 與 ANR2CA 的能量轉換效率較 AN1CA、AN2CA、與 AN3CA 皆為低的原因。

在 IPCE 光譜圖中若其所涵蓋的範圍及強度皆越大的話，代表該染料分子會較大的短路電流數值，也會有較高的光電轉換效率。IPCE 主要受兩個因素所影響：第一為染料吸附在二氧化鈦上的數目多寡，若吸附的量越多則其 IPCE 就會越大，在此由於具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料分子吸附在二氧化鈦時其很容易分解成其他物質，所以造成其 IPCE 所涵蓋的面積下降，光電轉換效率也跟著下降；第二為染料吸收波長的範圍，若吸收波長的範圍越廣且越紅位移的話其 IPCE 就會越大，在 AN1CA、AN2CA、AN3CA 我們透過延長 π 共軛的長度來使其吸收波長紅位移，以此來增加其光電轉換效率，但值得注意的是 π 共軛的長度並不是可以一昧的延伸，當其 π 共軛長度延長時的確可以增加吸收太陽光的效率，但相對的也會使其

電子較不易傳達至拉電子基團，由表 3-7-1 中可以看見當 AN2CA 延長一個雙鍵成為 AN3CA 時其短路電流反而是有些許下降的。至於 ANR1CA 延長一個 π 共軛系統成為 ANR2CA 時其吸收的確是有紅位移，但此類染料存在著堆疊、不穩定易分解等因素，使得 ANR2CA 的光電轉換效率會低於 ANR1CA，且二者效率皆低於所有可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料化合物。



第四章 結論

本論文中成功的合成出此系列 Donor- π -Acceptor (D- π -A) 有機染料，可分為兩大類：一類為其結構中具有可自由旋轉 π 共軛系統的染料化合物，分別為具有不同的 π 共軛長度的 AN1CA、AN2CA、AN3CA；另一類為其結構中具有 ring-locked 不可自由旋轉的染料化合物，分別為具有不同的 π 共軛長度 ANR1CA 與 ANR2CA，經由理論計算的研究得知此系列化合物皆具明顯的 intramolecular charge transfer (ICT)，代表分子內電子可以順利得從推電子基經由 π 共軛系統傳遞至拉電子基。

透過 π 共軛長度的延長的確可以使我們的吸收光譜紅位移但相對的也增加了分子間的堆疊程度，且經由實驗得知具有 ring-locked π 共軛系統結構的染料可能由於其分子為較剛硬的平面結構所以會使得當染料吸附在二氧化鈦上時分子間堆疊的程度會比具等同 π 共軛長度的可自由旋轉 π 共軛系統結構的染料分子嚴重許多，所以造成了 ANR1CA 與 ANR2CA 的 J_{SC} 明顯偏低。

經由穩定度的測試證實了 ANR1CA 與 ANR2CA 如同預期的其在溶劑中會比 AN1CA、AN2CA、AN3CA 來的穩定，但當時我們並沒有考慮到二氧化鈦經由紫外光的照射會產生自由基這因素而導致 ANR1CA、ANR2CA 此類結構具有環張力的染料分子吸附在二氧化鈦上時有可能會變得不穩定，所以雖然 ANR1CA、ANR2CA 在二氧化鈦上具有較大的吸附量，但終究可

能因其吸附在二氧化鈦上時結構的不穩定加上消光係數比等同 π 共軛長度的染料分子低而使其能量轉換效率偏低。經由此次計畫的研究使我們在往後有機染料結構上的設計會更完整，希望之後可以合成出一個真正具有高穩定度且高效率的有機染料化合物。



參考文獻

1. Smalley, R. E. *Energy & NanoTechnology Conference, Rice University*, **2003**, May 3.
2. Arunachalam, V. S.; Fleischer, E. L. *MRS Bull.* **2008**, 33(April), 264.
3. Benson, S. M.; Franklin M. O. J. *MRS Bull.* **2008**, 33(April), 297.
4. Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841.
5. Becquerel, A. E. *Acad. Sci.* **1839**, 9, 145.
6. Grätzel, M. *Nature* **2000**, 403, 363.
7. O'Regan, B.; Schwartz, D. T. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1501.
8. 黃建昇, *工業材料雜誌*, **2003**, 11月, 150.
9. 工研院 IEK-ITIS 計畫, **2004**, 七月.
10. <http://solarpv.itri.org.tw/aboutus/sense/principle.asp>, 太陽光電資訊網.
11. <http://fpdlab.ieo.nctu.edu.tw/main.php>, 國立交通大學顯示系統實驗室.
12. <http://physicsworld.com/cws/article/news/18790>
13. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/plexcor-e-pv-ink-system.html>
14. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleId=2434>.
15. Hurd, F.; Livingston R. *J. Phys. Chem.* **1940**, 44, 865.
16. Oster, G.; Bellin, J. S.; Kimball, R. W.; Schrader, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5095.
17. Chaberek, S.; Shepp, A.; Allen, R. J. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 641.
18. Chaberek, S.; Shepp, A.; Allen, R. J. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 647.
19. Chaberek, S.; Shepp, A.; Allen, R. J. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 2834.
20. Chaberek, S.; Shepp, A.; Allen, R. J. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 2842.

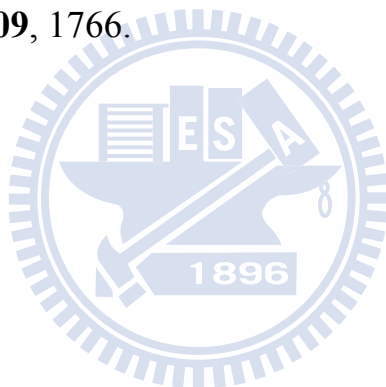
21. Kearns, D. R.; Hollins, R. A.; Khan, A. U.; Radlick, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5456.
22. 萬海保, 曹立新, 王麗穎, 曾廣賦, 席時權, *化學通報*, **1999**, 6.
23. Tsubomura, H.; Matsumura M.; Nomura Y.; Amamiya T. *Nature* **1976**, *261*, 402.
24. O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
25. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Miiller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
26. Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3.
27. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.
28. Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1705.
29. Chiba, Y.; Islam A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 638.
30. Nazeeruddin, M. K.; Angelis, F. D.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
31. Nazeeruddin, M. K.; Splivallo, R.; Liska P.; Comte, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2003**, 1456.
32. http://www.worldscibooks.com/etextbook/p217/p217_chap08.pdf
33. Grätzel M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
34. A. B. F. Martinson, T. W. Hamann, M. J. Pellin, J. T. Hupp, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4458.

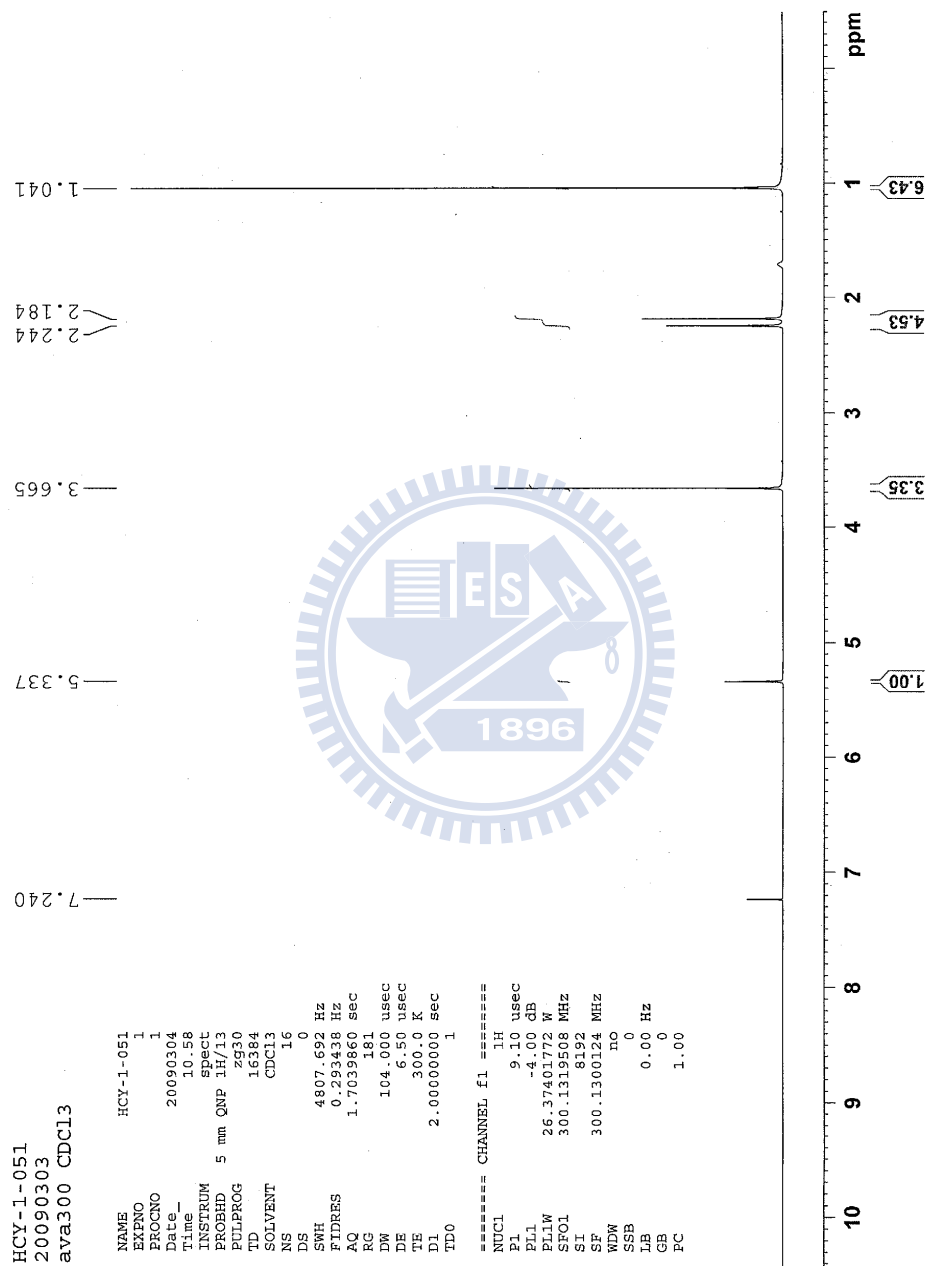
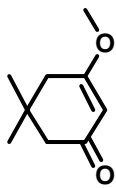
35. Kim, C.; Choi, H. Kim, S.; Baik, C.; Song, K.; Kang, M. S.; Kang, S. O.; Ko, J. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7072.
36. Neale, N. R.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23183.
37. Zhang, Z.; Evans, N.; Zakeeruddin S. M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 398.
38. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet R.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336.
39. Yum, J.-H.; Jang, S.-R.; Baker, R.; Grätzel, M.; Torres, T; Nazeeruddin, Md. K. *Langmuir* **2008**, *24*, 5636.
40. Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720.
41. <http://org.ntnu.no/solarcells/pages/Chap.2.php?part=1>
42. Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720.
43. Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 7 .
44. Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
45. Klein, C.; Nazeeruddin, Md. K.; Liska, P.; Censo, D. D.; Hirata, N.; Palomares, E.; Durrant, J. R.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 178.
46. Wang, P.; Klein, C.; Moser, J.; Humphry-Baker, R.; Cevey-Ha, N.; Charvet, R.; Comte, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17553.
47. Chen, C.-Y.; Chen, J.-G.; Wu, S.-J.; Li, J.-Y.; Wu, C.-G.; Ho, K.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7342.

48. Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808.
49. Chen, C.-Y.; Wu, S.-J.; Li, J.-Y.; Wu, C.-G.; Chen, J.-G.; Ho, K.-C. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3888.
50. 童永樑 *工業材料雜誌* **2008**, *255(3)*, 109.
51. Wang, P.; Wenger, B.; Humphry-Baker, R.; Moser, J. E.; Teuscher, J.; Kantlehner, W.; Mezger, J.; Stoyanov, E. V.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6850.
52. Kuang, D.; Klein, C.; Snaith, H. J.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 699.
53. a) Hara, K.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2003**, 252. b) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 246. c) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597. d) Hara, K.; Kurashige, M.; Oh, Y. D.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783. e) Hara, K.; Tachibana, Y.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77*, 89. f) Wang, Z. S.; Cui, Y.; Oh, Y. D.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224.
54. Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Buerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
55. Zhang, G.; Bala, H.; Cheng, Y.; Shi, D.; Lv, X.; Yu, Q.; Wang, P. *Chem. Commun.* **2009**, 2198.

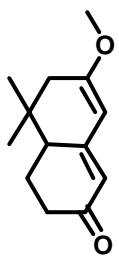
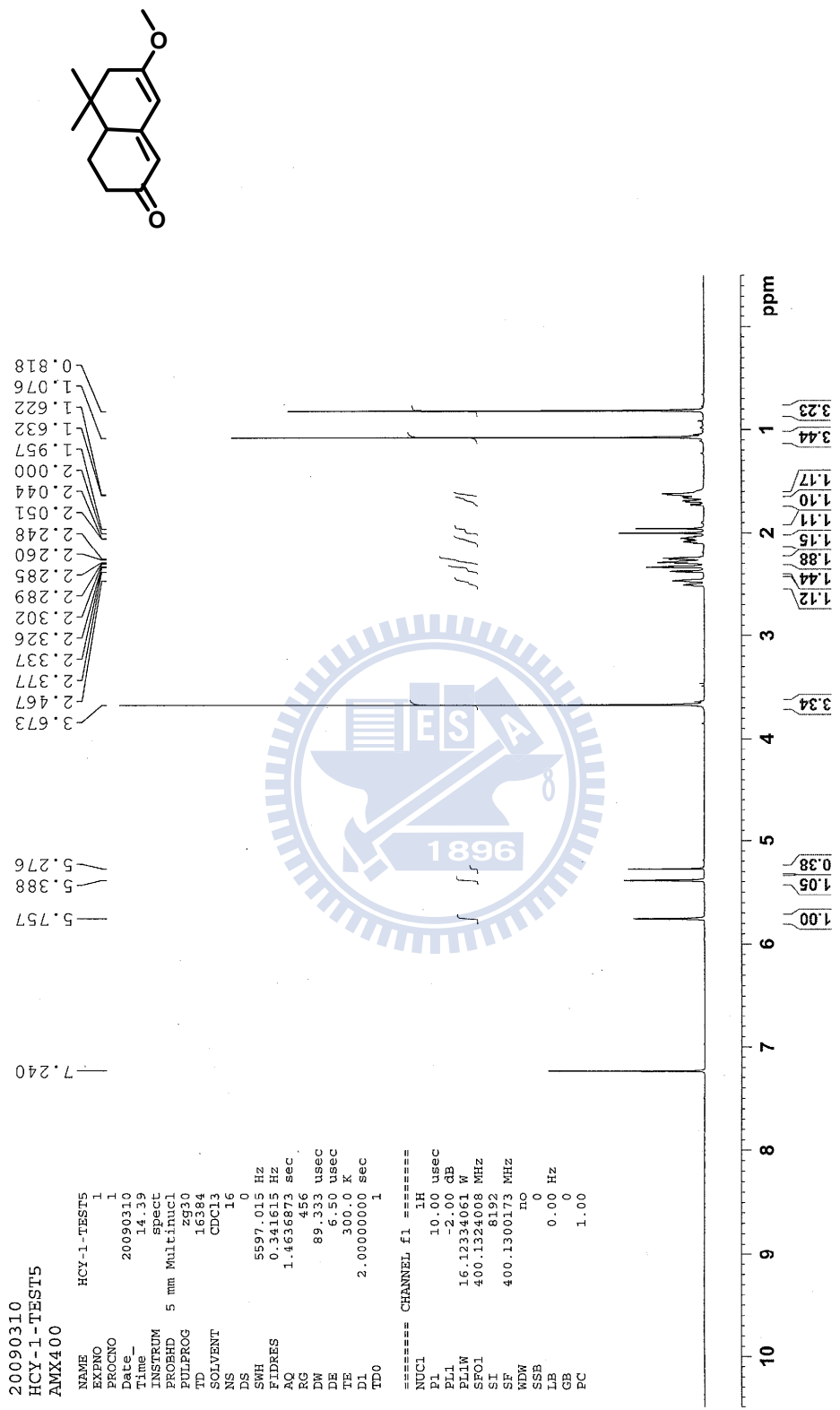
56. Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915.
57. Hara, K.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2003**, 252.
58. Wang, Z.; Cui, Y.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224.
59. Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K. Liska, P.; Comte, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
60. Zhang, G.; Bai, Y.; Li, R.; Shi, D.; Wenger, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 92.
61. Kim, S.; Lee, J. K.; Kang, S. O.; Ko, J.; Yum, J.-H.; Fantacci, S. F.; Angelis, F. D.; Censo, D. D.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701.
62. Hagberg, D. P.; Yum, J.; Lee, H.; Karlsson, K. M.; Humphry-Baker, R.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Grätzel M.; Nazeeruddin, Md. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259.
63. Yen, Y.-S.; Hsu, Y.-C.; Lin, J.-T.; Chang, C.-W.; Hsu, C.-P.; Yin, D.-J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12557.
64. Grätzel, M. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1.
65. Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Hara, K.; Fujihashi, G.; Takano, S.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4818.
66. Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
67. 童永樑, 鈎金屬染料在染料敏化太陽能電池的演進, *工業材料雜誌* **2008**, *255(3)*, 109.
68. Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Jolley, K.W. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1363.

69. Grätzel, M.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3
70. Huang, S.-T.; Hsu, Y.-C.; Yen, Y.-S.; Chou, H.-H.; Lin, J.-T.; Chang, C.-W.; Hsu, C.-P.; Tsai, C.; Yin, D.-J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19739.
71. Wang, P.; Zakeeruddin, S.-M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13280.
72. Jones, G.; Jackson, W. R.; Choi, C.-Y.; Bergmark, W. R. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294.
73. Chen, K.-U.; Hsu, Y.-C.; Wu, Q.; Yeh, M.-C. P.; Sun, S.-S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 377.
74. Liu, B.; Zhu, W.; Zhang, Q.; Wu, W.; Xu, M.; Ning, Z.; Xie, Y.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2009**, 1766.

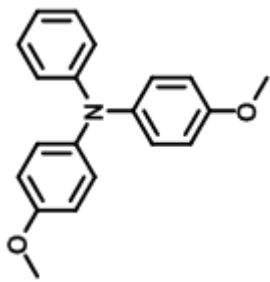




附圖一、化合物 2 之 ¹H NMR 圖譜



附圖二、化合物 3 之 ¹H NMR 圖譜



hcy-1-065-5
 AMX400 20091222
 CDCl3

NAME hcy-1-065-5
 EXENO 1
 PROCNO 1
 Date 20091222
 Time 14.23
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zgpg30
 TD 16384
 SOLVENT CDCl3
 NS 13
 DS 0
 SWH 5597.015 Hz
 FIDRES 0.341615 Hz
 AQ 1.4636873 sec
 RG 812
 DW 89.333 usec
 DE 6.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 TDO 1

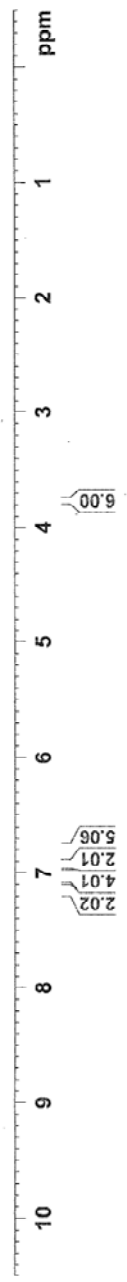
***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 LH
 P1 10.00 usec
 PL1 -2.00 dB
 PL1W 16.12334061 W
 SFO1 400.1324008 MHz
 SI B192
 SF 400.1300172 MHz
 NO no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1.525

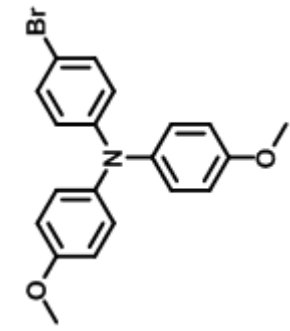
3.772

7.240
 7.165
 7.146
 7.127
 7.033
 7.011
 6.925
 6.904
 6.859
 6.841
 6.808
 6.786

Handwritten signature



附圖三、化合物 4 之 ¹H NMR 圖譜



HCY-1-153-8
20100204
ACETONE AMX400

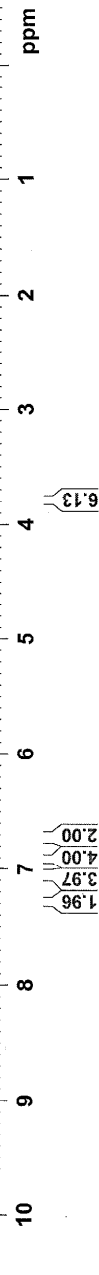
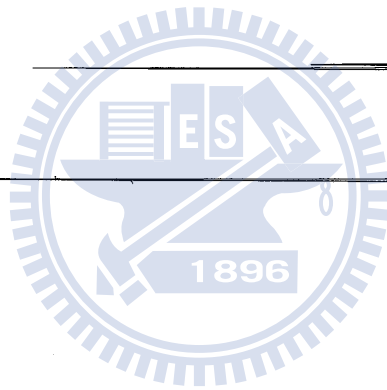
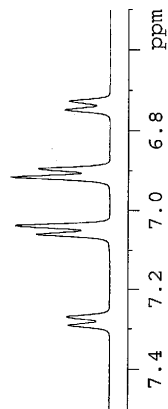
```

NAME          HCY-1-153-8
EXPNO         1
PROCNO        1
Date_         20100204
Time          14.38
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Multinucl
PULPROG       zg30
TD            16384
SOLVENT       Acetone
NS            13
DS            0
SWH           5597.015 Hz
FIDRES        0.341615 Hz
AQ            1.4636873 Sec
RG            512
DW            89.333 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
D1            2.0000000 sec
TD0           1

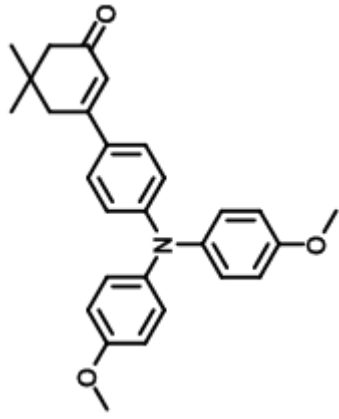
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            10.00 usec
PL1           -2.00 dB
PL12         16.12334061 W
SFO1          400.1324008 MHz
SI            8192
SF            400.1300091 MHz
WDW           no
SSB           0
LB            0.00 Hz
GB            0
PC            1.00
  
```

2.043
2.777
2.811
3.782

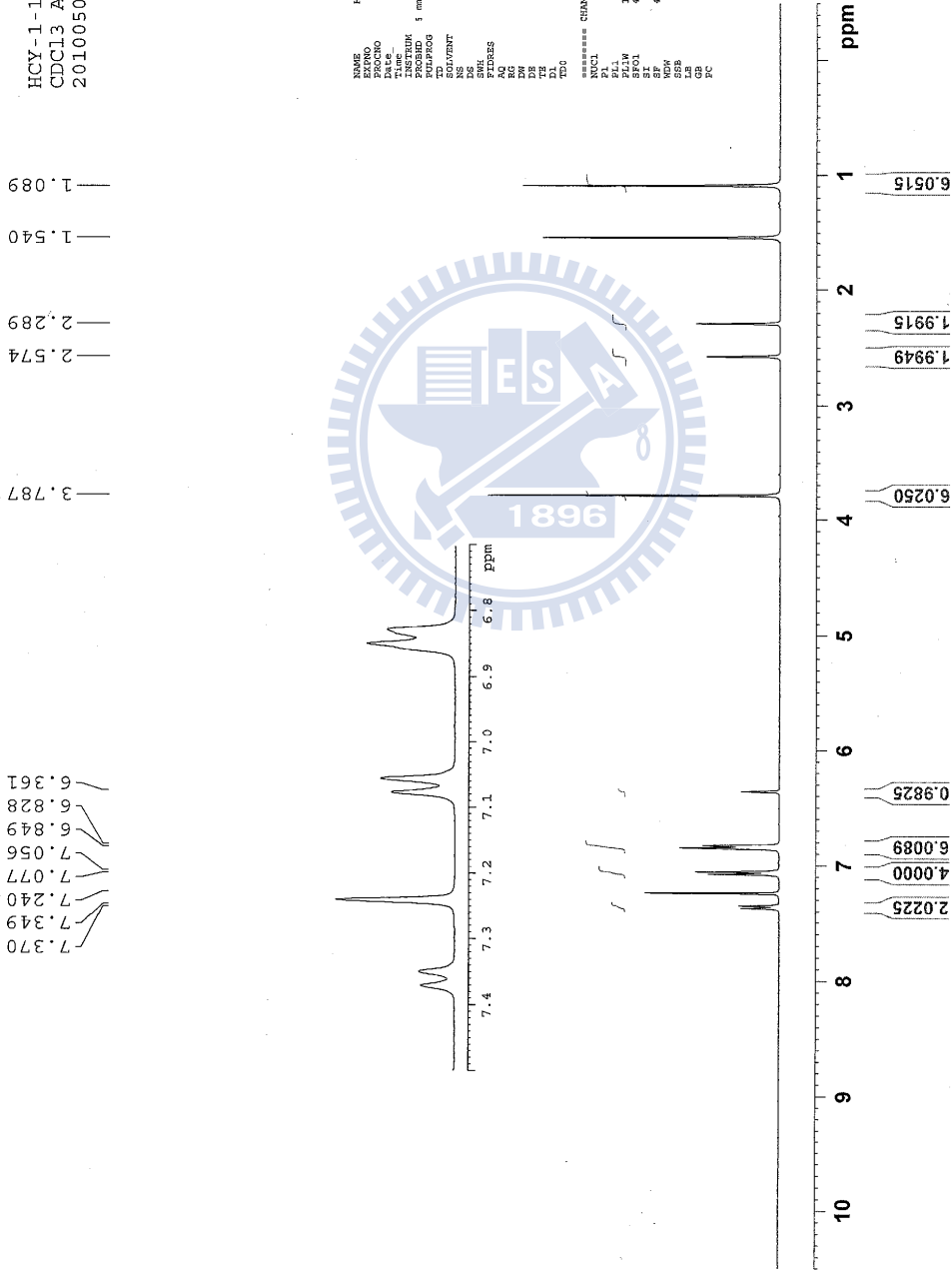
6.728
6.749
6.896
6.918
7.040
7.061
7.270
7.292



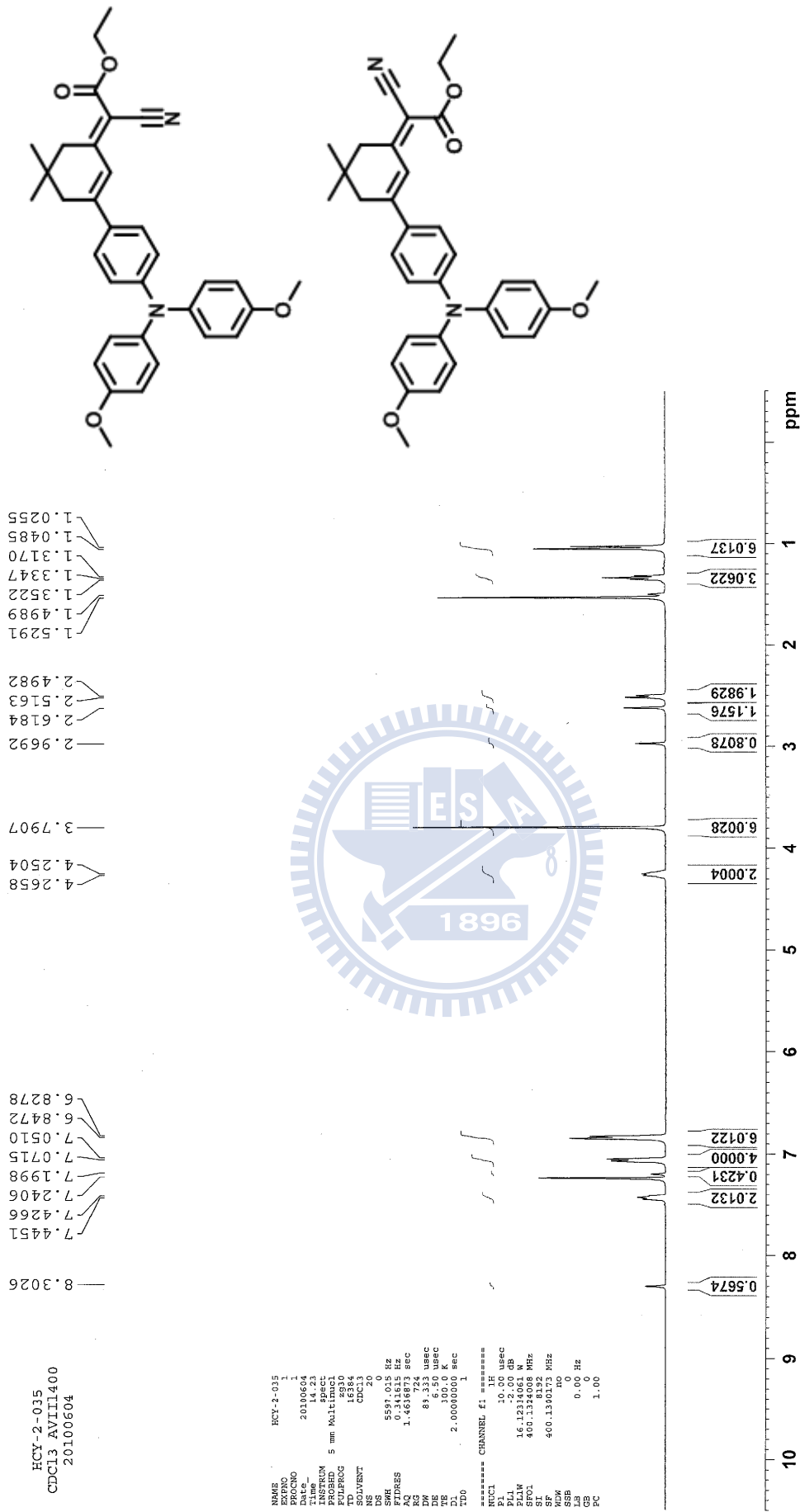
附圖四、化合物 5 之 ¹H NMR 圖譜



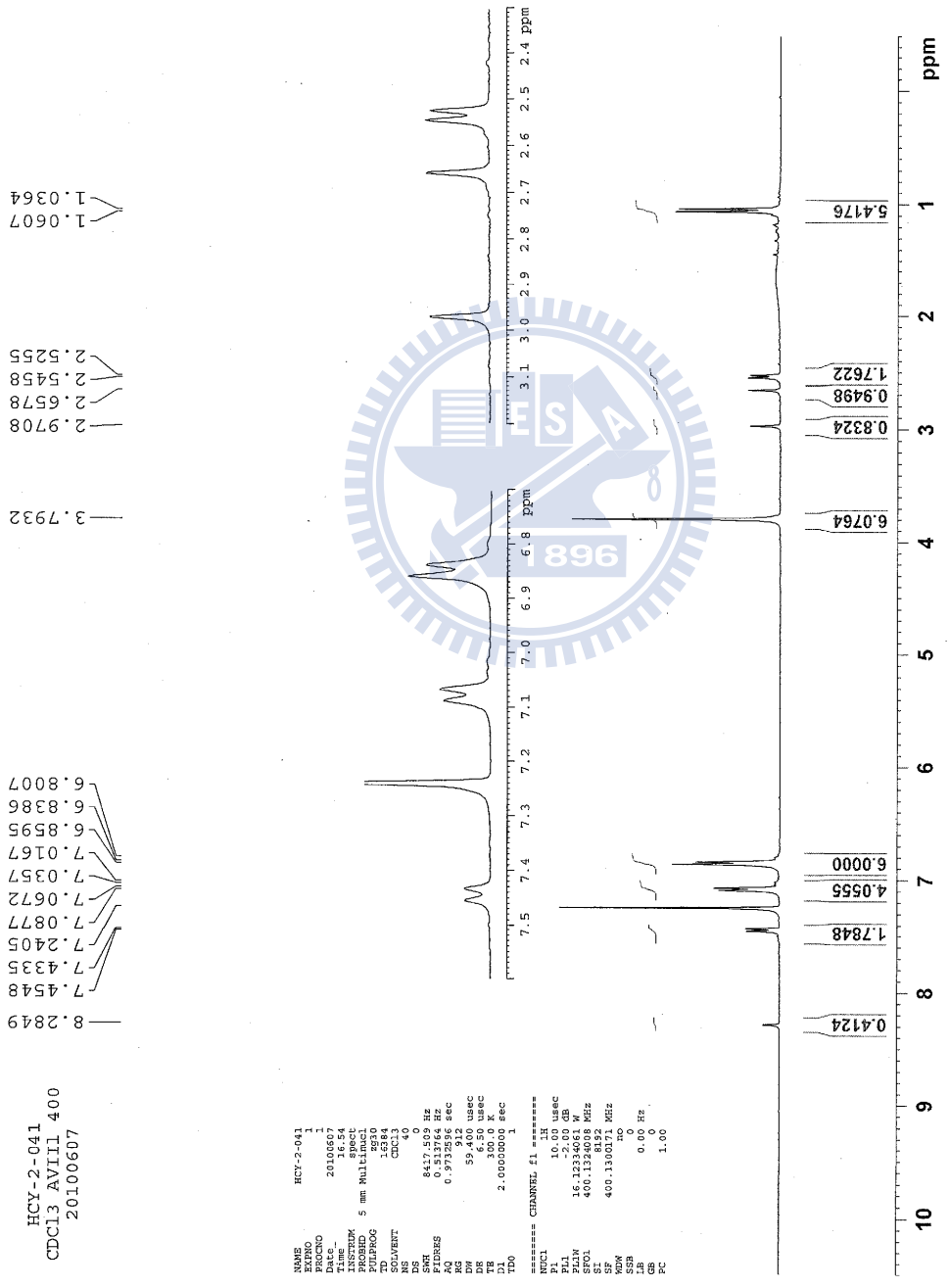
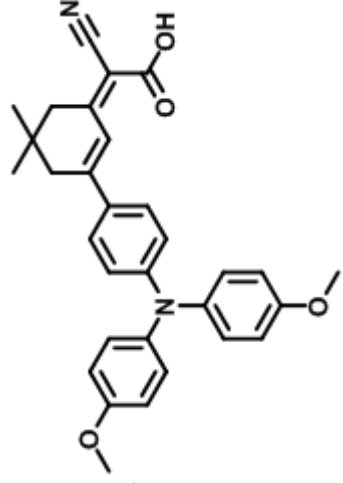
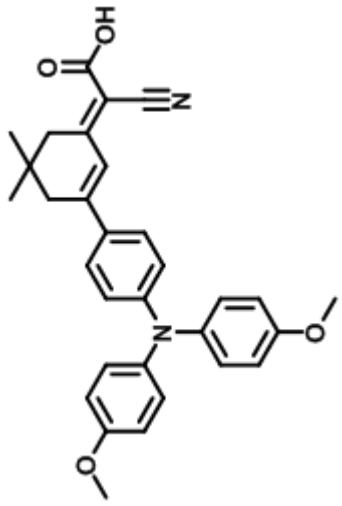
HCY-1-161-3
CDCl3 AVIII 400
20100503



附圖五、化合物 6 之 ¹H NMR 圖譜



附圖六、化合物 7 之 ¹H NMR 圖譜



HCY-2-041
 CDCl3 AVIL 400
 20100607

```

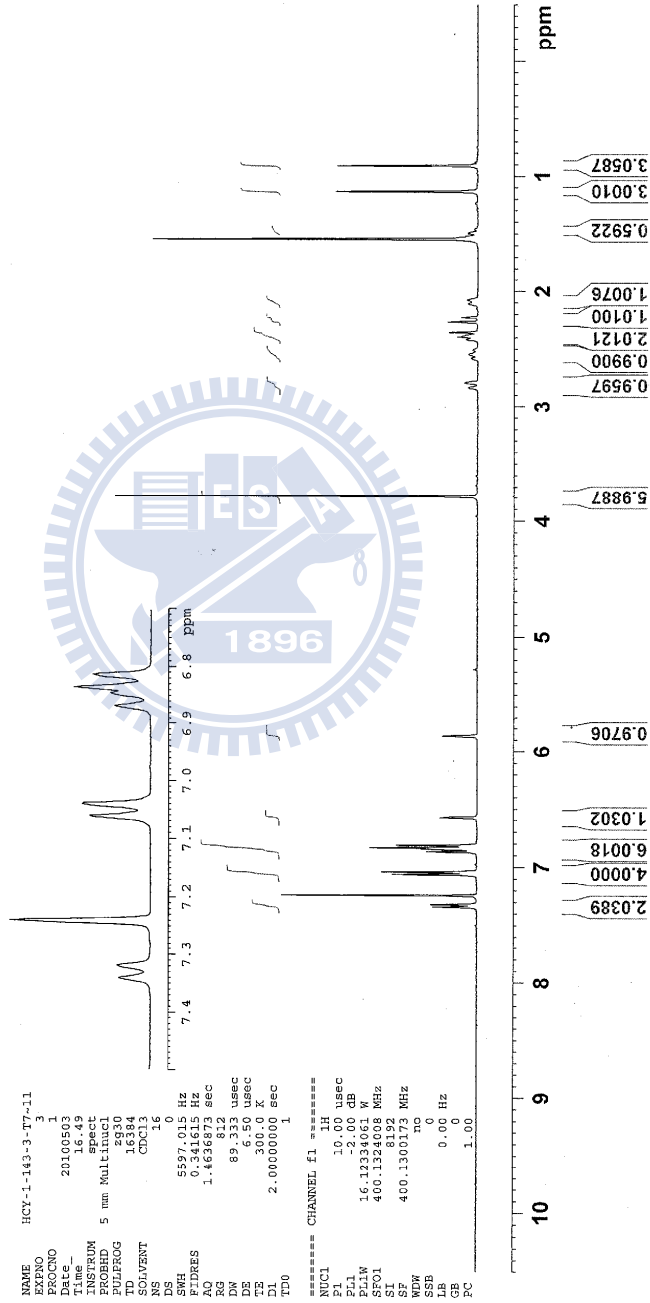
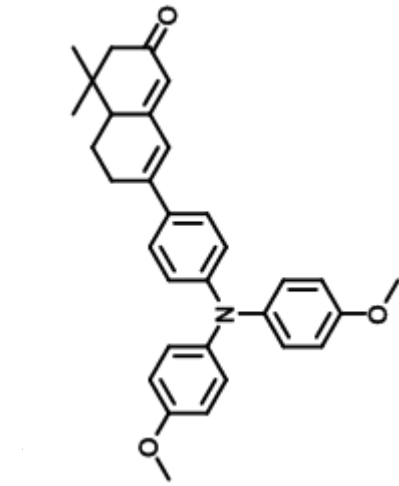
NAME          HCY-2-041
EXPNO         1
PROCNO        1
Date_         20100607
Time          16:55
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Multinuc
PULPROG       zgpg30
TD            65536
SOLVENT       CHCl3
DS            0
SWH           847.505 Hz
AQ            0.9732596 sec
RG            512
DR            59.450 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
TD0           2.0000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            10.00 usec
PL1           -2.00 dB
SFO1          101.625361 MHz
SF01          400.1334008 MHz
SI            8192
WDW           EM
SSB           0
GB            0
PC            1.00
  
```

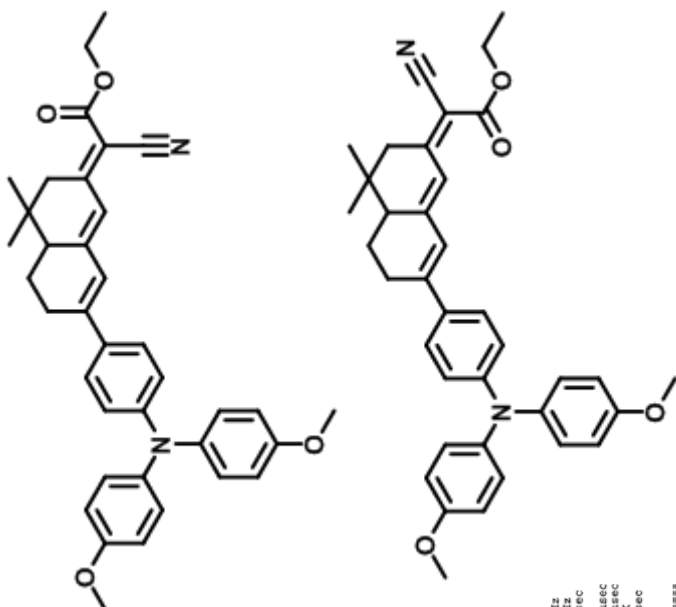
附圖七、化合物 ANRICA 之 ¹H NMR 圖譜

HCY-1-143-3-T7-11
 CDC13 AVIII 400
 20100503

7.3405
 7.3190
 7.2399
 7.0614
 7.0397
 6.8680
 6.8457
 6.8352
 6.8134
 6.5749
 5.8659
 5.2782



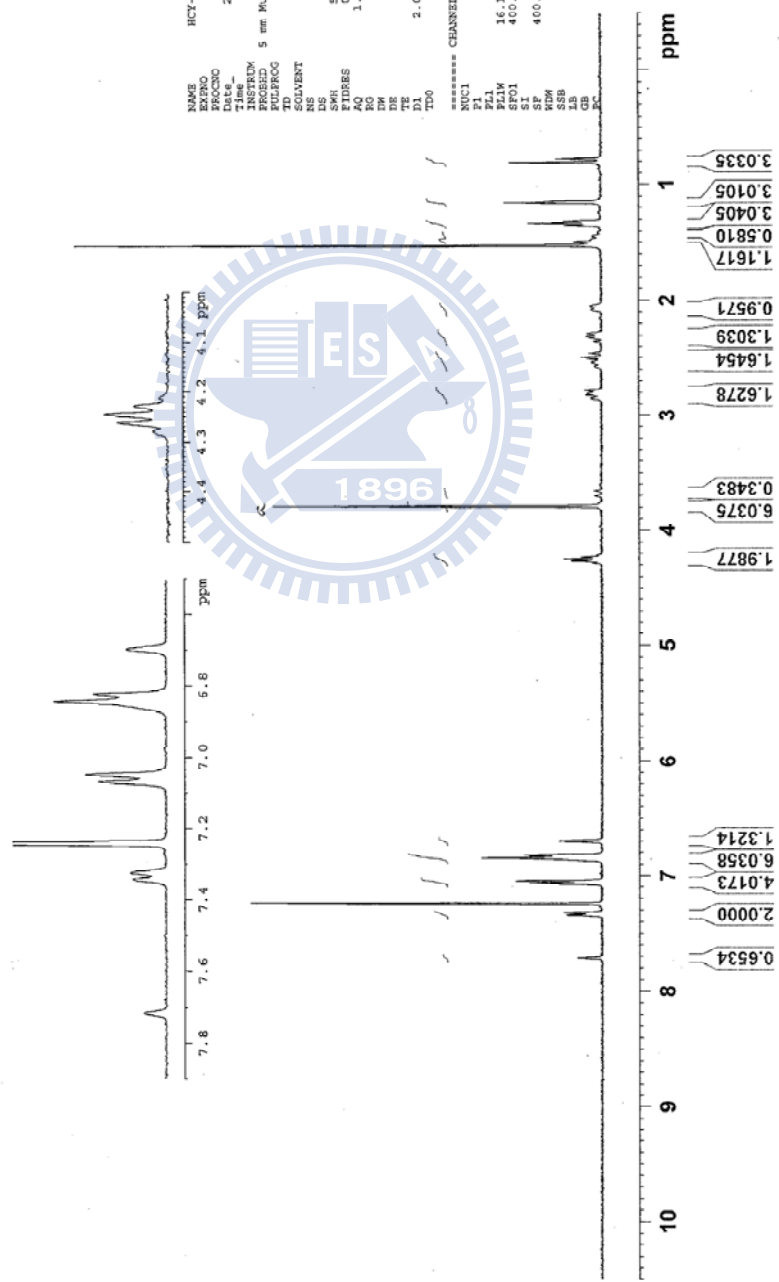
附圖八、化合物 8 之 ¹H NMR 圖譜



0.7748
 0.8100
 1.1565
 1.3152
 1.3329
 1.3508
 1.4428
 1.4960
 1.5242
 2.0464
 2.0782
 2.2843
 2.3116
 2.3521
 2.4584
 2.4992
 2.5370
 2.5700
 2.7822
 2.8050
 2.8228
 2.8473
 3.6583
 3.7005
 3.7887
 4.2278
 4.2447
 4.2622

6.6981
 6.8235
 6.8444
 7.0493
 7.0681
 7.2407
 7.3246
 7.3436
 7.7162

NAME HCY-1-189-3
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 Date_ 20100329
 Time 17.02
 INSTRUM spect
 PULPROG zgpg30
 TD 16384
 F2 400.1300167
 SOLVENT CDCl3
 NS 10
 DS 1
 SWH 557.015 Hz
 FIDRES 0.24875 Hz
 AQ 1.4486712 sec
 RG 512
 DM 89.333 usec
 DE 30.0 usec
 TE 300.2 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 1
 D12 1
 TD0 1
 ===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL 0.00 dB
 FWH 16.1233400 MHz
 SFO1 400.1300167 MHz
 SI 8192
 SF 400.1300167 MHz
 D0 0
 LB 0.00 Hz
 GB 1.00



HCY-1-189-3
 CDC13 AV111400
 20100329

附圖九、化合物 9 之 ¹H NMR 圖譜

HCY-1-141-2
 CDC13 AVIII400
 20100104

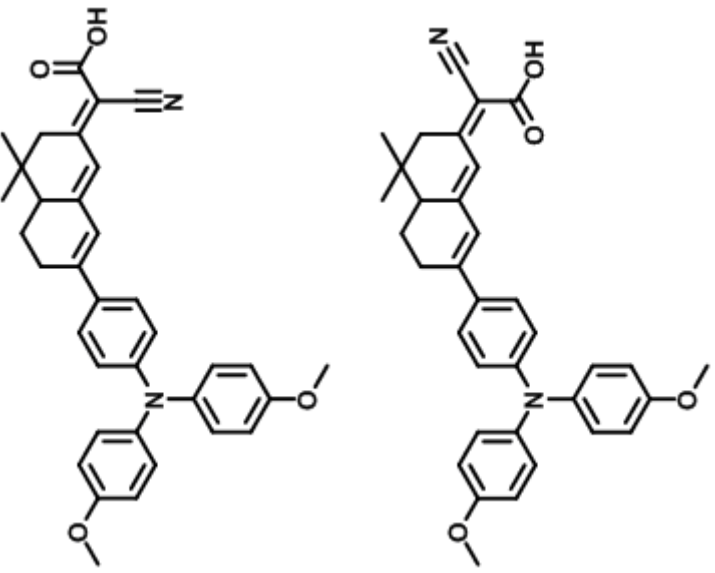
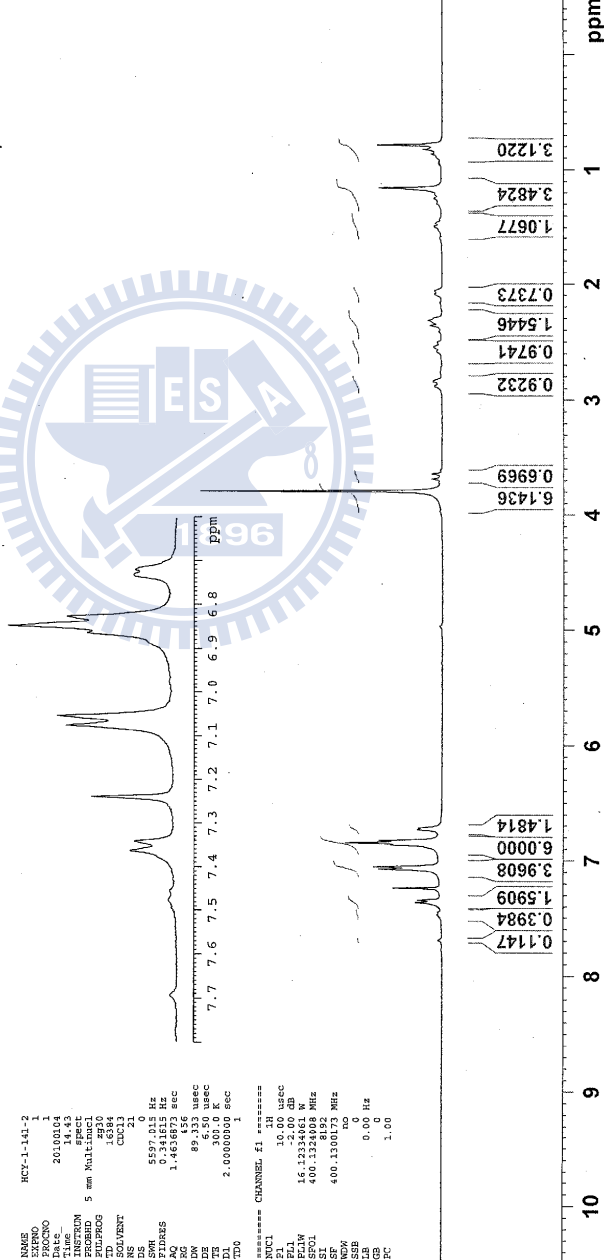
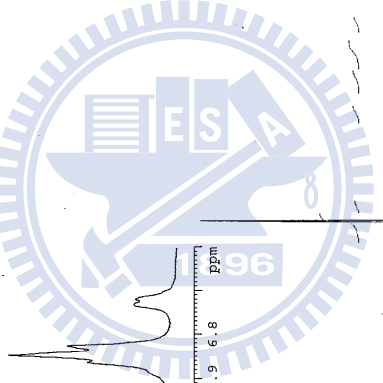
7.6939
 7.4928
 7.4756
 7.4542
 7.3636
 7.3423
 7.2395
 7.0758
 7.0541
 6.9737
 6.8649
 6.8491
 6.8275
 6.7320
 6.7207

3.9668
 3.7896
 3.7174
 3.6851
 3.6409
 2.8756
 2.8348
 2.5820
 2.5391
 2.5011
 2.3581
 2.3135
 2.0856
 1.4860
 1.4643
 1.2911
 1.2465
 1.1552
 0.9374
 0.8625
 0.8458
 0.8214
 0.7827

```

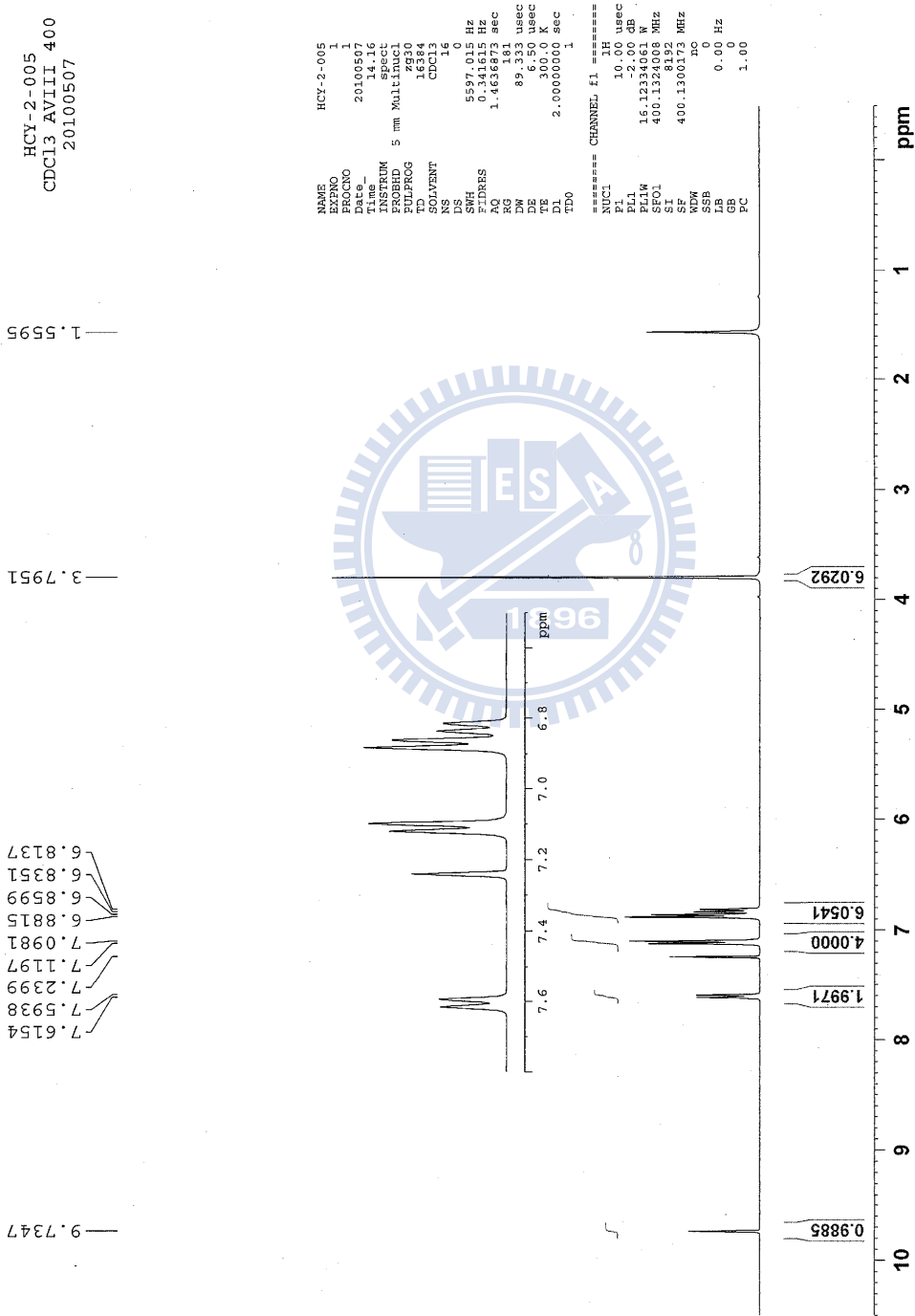
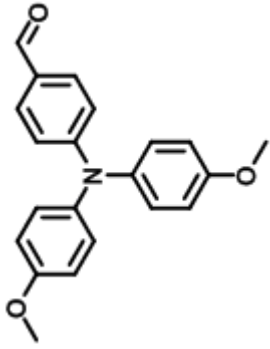
NAME      HCY-1-141-2
EXPNO     1
PROCNO    1
PROBHD    5 mm NMR
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         21
DS         4
AQ         1.461873 sec
RG         0.741515 Hz
F2         89.333 usec
DE         6.50 usec
DI         2.0000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13
PC1        10.00 usec
P1         -2.00 dB
PC2        10.00 usec
P2         -2.00 dB
PC3        10.00 usec
P3         -2.00 dB
PC4        10.00 usec
P4         -2.00 dB
PC5        10.00 usec
P5         -2.00 dB
PC6        10.00 usec
P6         -2.00 dB
PC7        10.00 usec
P7         -2.00 dB
PC8        10.00 usec
P8         -2.00 dB
PC9        10.00 usec
P9         -2.00 dB
PC10       10.00 usec
P10        -2.00 dB
PC11       10.00 usec
P11        -2.00 dB
PC12       10.00 usec
P12        -2.00 dB
PC13       10.00 usec
P13        -2.00 dB
PC14       10.00 usec
P14        -2.00 dB
PC15       10.00 usec
P15        -2.00 dB
PC16       10.00 usec
P16        -2.00 dB
PC17       10.00 usec
P17        -2.00 dB
PC18       10.00 usec
P18        -2.00 dB
PC19       10.00 usec
P19        -2.00 dB
PC20       10.00 usec
P20        -2.00 dB
PC21       10.00 usec
P21        -2.00 dB
PC22       10.00 usec
P22        -2.00 dB
PC23       10.00 usec
P23        -2.00 dB
PC24       10.00 usec
P24        -2.00 dB
PC25       10.00 usec
P25        -2.00 dB
PC26       10.00 usec
P26        -2.00 dB
PC27       10.00 usec
P27        -2.00 dB
PC28       10.00 usec
P28        -2.00 dB
PC29       10.00 usec
P29        -2.00 dB
PC30       10.00 usec
P30        -2.00 dB
PC31       10.00 usec
P31        -2.00 dB
PC32       10.00 usec
P32        -2.00 dB
PC33       10.00 usec
P33        -2.00 dB
PC34       10.00 usec
P34        -2.00 dB
PC35       10.00 usec
P35        -2.00 dB
PC36       10.00 usec
P36        -2.00 dB
PC37       10.00 usec
P37        -2.00 dB
PC38       10.00 usec
P38        -2.00 dB
PC39       10.00 usec
P39        -2.00 dB
PC40       10.00 usec
P40        -2.00 dB
PC41       10.00 usec
P41        -2.00 dB
PC42       10.00 usec
P42        -2.00 dB
PC43       10.00 usec
P43        -2.00 dB
PC44       10.00 usec
P44        -2.00 dB
PC45       10.00 usec
P45        -2.00 dB
PC46       10.00 usec
P46        -2.00 dB
PC47       10.00 usec
P47        -2.00 dB
PC48       10.00 usec
P48        -2.00 dB
PC49       10.00 usec
P49        -2.00 dB
PC50       10.00 usec
P50        -2.00 dB
PC51       10.00 usec
P51        -2.00 dB
PC52       10.00 usec
P52        -2.00 dB
PC53       10.00 usec
P53        -2.00 dB
PC54       10.00 usec
P54        -2.00 dB
PC55       10.00 usec
P55        -2.00 dB
PC56       10.00 usec
P56        -2.00 dB
PC57       10.00 usec
P57        -2.00 dB
PC58       10.00 usec
P58        -2.00 dB
PC59       10.00 usec
P59        -2.00 dB
PC60       10.00 usec
P60        -2.00 dB
PC61       10.00 usec
P61        -2.00 dB
PC62       10.00 usec
P62        -2.00 dB
PC63       10.00 usec
P63        -2.00 dB
PC64       10.00 usec
P64        -2.00 dB
PC65       10.00 usec
P65        -2.00 dB
PC66       10.00 usec
P66        -2.00 dB
PC67       10.00 usec
P67        -2.00 dB
PC68       10.00 usec
P68        -2.00 dB
PC69       10.00 usec
P69        -2.00 dB
PC70       10.00 usec
P70        -2.00 dB
PC71       10.00 usec
P71        -2.00 dB
PC72       10.00 usec
P72        -2.00 dB
PC73       10.00 usec
P73        -2.00 dB
PC74       10.00 usec
P74        -2.00 dB
PC75       10.00 usec
P75        -2.00 dB
PC76       10.00 usec
P76        -2.00 dB
PC77       10.00 usec
P77        -2.00 dB
PC78       10.00 usec
P78        -2.00 dB
PC79       10.00 usec
P79        -2.00 dB
PC80       10.00 usec
P80        -2.00 dB
PC81       10.00 usec
P81        -2.00 dB
PC82       10.00 usec
P82        -2.00 dB
PC83       10.00 usec
P83        -2.00 dB
PC84       10.00 usec
P84        -2.00 dB
PC85       10.00 usec
P85        -2.00 dB
PC86       10.00 usec
P86        -2.00 dB
PC87       10.00 usec
P87        -2.00 dB
PC88       10.00 usec
P88        -2.00 dB
PC89       10.00 usec
P89        -2.00 dB
PC90       10.00 usec
P90        -2.00 dB
PC91       10.00 usec
P91        -2.00 dB
PC92       10.00 usec
P92        -2.00 dB
PC93       10.00 usec
P93        -2.00 dB
PC94       10.00 usec
P94        -2.00 dB
PC95       10.00 usec
P95        -2.00 dB
PC96       10.00 usec
P96        -2.00 dB
PC97       10.00 usec
P97        -2.00 dB
PC98       10.00 usec
P98        -2.00 dB
PC99       10.00 usec
P99        -2.00 dB
PC100      10.00 usec
P100       -2.00 dB
  
```



附圖十、化合物 ANR2CA 之 ¹H NMR 圖譜

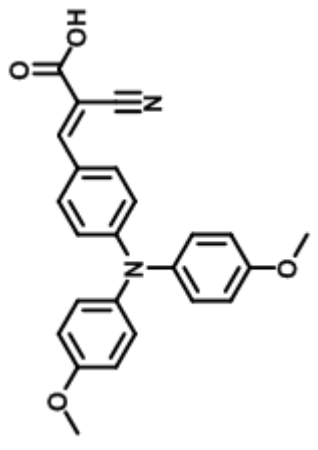
HCY-2-005
 CDCl3 AVIII 400
 20100507



附圖十一、化合物 10 之 ¹H NMR 圖譜

8.072
7.831
7.809
7.240
7.130
7.109
6.896
6.875
6.819
6.797

3.803

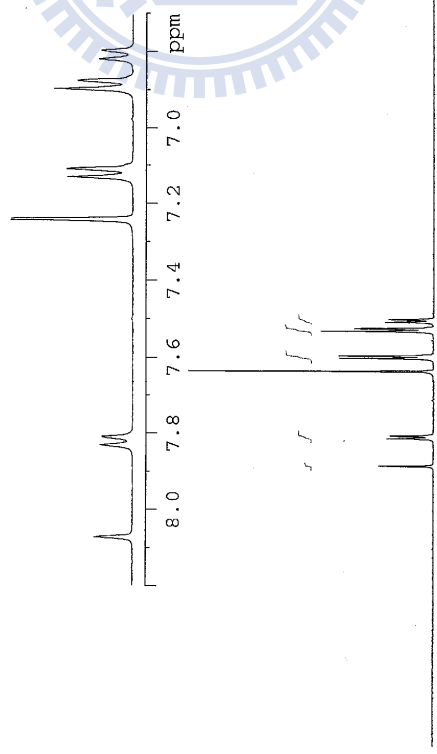
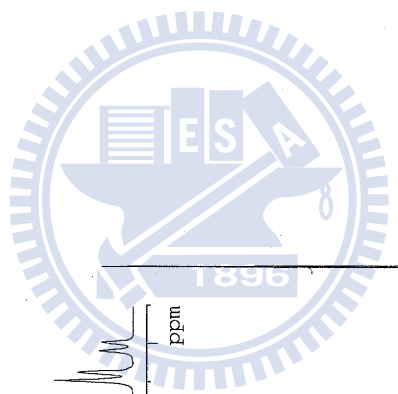


HCY-2-033
CDC13 AVIII 400
20100602

```

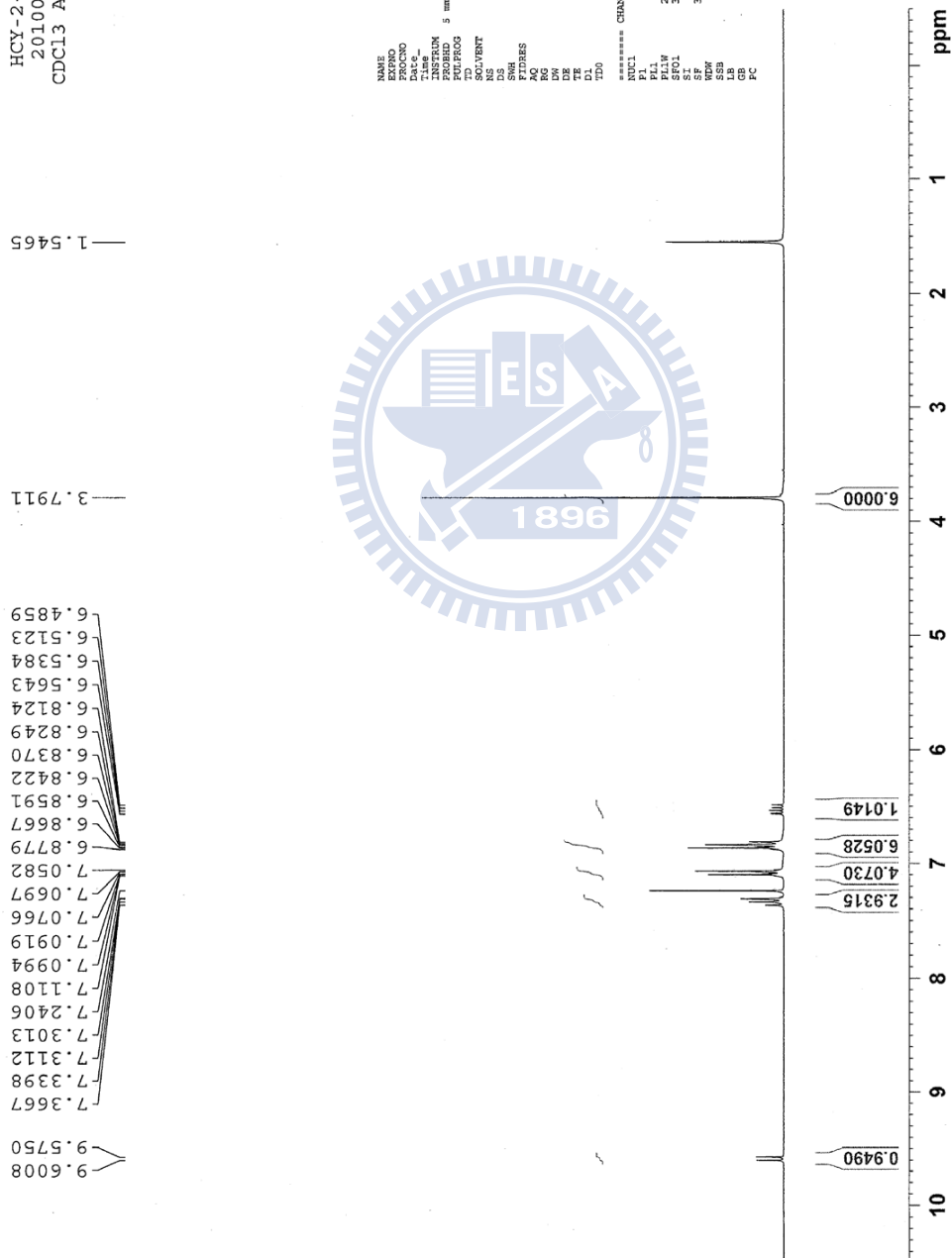
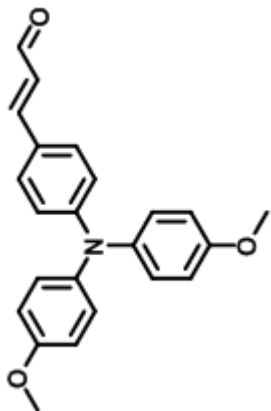
NAME          HCY-2-033
EXPNO         1
PROCNO        1
Date_         20100602
Time_         14.23
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Multinucl
PULPROG       zgpg30
TD            16384
SOLVENT       CDC13
NS            21
DS            0
SWH           8417.509 Hz
FIDRES        0.513764 Hz
AQ            0.9732596 sec
RG            812
DW           59.400 usec
DE           6.50 usec
TE            300.0 K
D1            2.00000000 sec
LDO           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            10.00 usec
PL1           -2.00 dB
PFL1W         16.12334061 W
SF01          400.1324008 MHz
SI            8192
SF            400.1300171 MHz
WDW           nc
SSB           0
LB            0.00 Hz
GB            0
PC            1.00
  
```



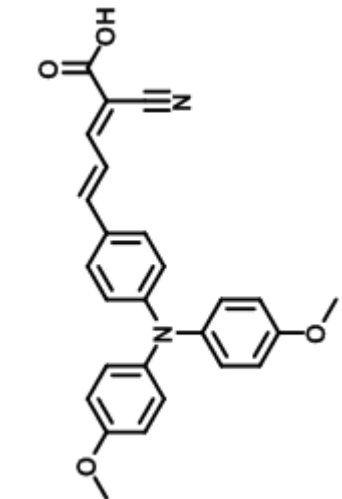
附圖十二、化合物 ANICA 之 ¹H NMR 圖譜

HCY-2-037
20100609
CDC13 AVA300



NAME HCY-2-043
EXPNO 1
PROCNO 1
Date_ 20100609
Time 11:00:00
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
DS 2
SSB 0
SHR 4807.692 Hz
F2 101.253 MHz
AQ 1.7019868 sec
RG 1290
DM 104.000 usec
DE 19.000 usec
TE 297.0 K
TD 2.00000000 sec
D1 1
D2 1
D3 1
D4 1
D5 1
D6 1
D7 1
D8 1
D9 1
D10 1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
PUL 9.10 usec
PL1 4.00 dB
PL2 4.00 dB
PL3 4.00 dB
SFO1 101.253 MHz
SFO2 300.13002 MHz
SI 8192
SF 300.1300118 MHz
SSB 0
LB 0
GB 0
PC 1.00

附圖十三、化合物 11 之 ¹H NMR 圖譜



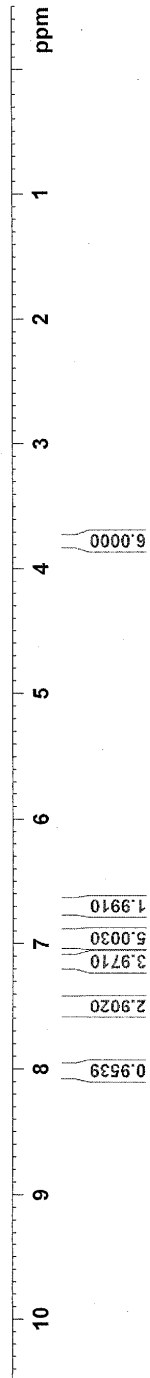
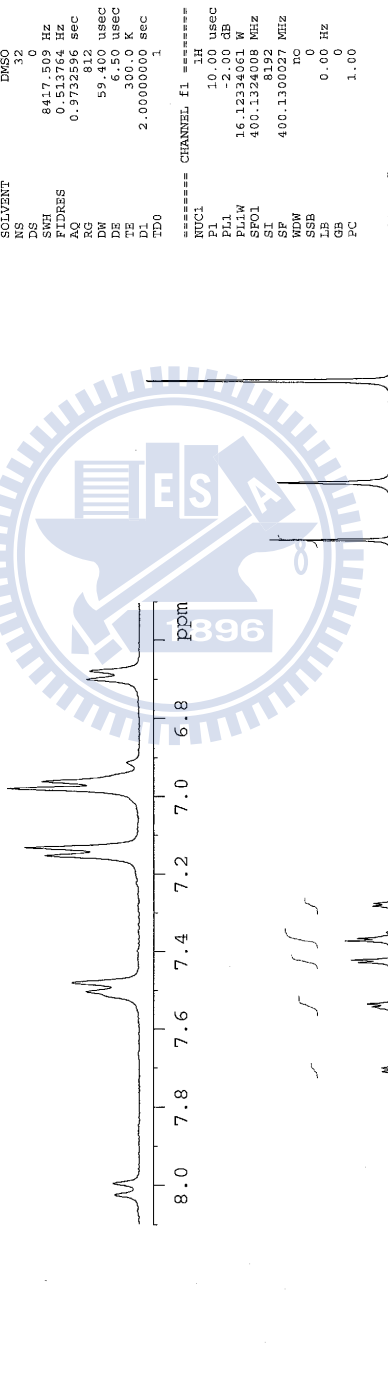
HCY-2-055
DMSO AVIII-400
02100628

```

NAME          HCY-2-055
EXPNO         1
PROCNO        1
Date_         20100628
Time          14.23
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Multinucl
PULPROG       zg30
TD            16384
SOLVENT       DMSO
NS            32
DS            8417.509 Hz
AQ            0.513764 Hz
RG            812
RG            812
DM            59.400 usec
DE            6.50 usec
TE            300.0 K
D1            2.00000000 sec
D2
D3
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            10.00 usec
PL1          -2.00 dB
PL12         16.1234061 W
SFO1         400.1324819 MHz
SI           8192
SF           400.130027 MHz
WDW          mc
SSB          0
LB           0.00 Hz
GB           0
PC           1.00
  
```

2.501
3.307
3.762

6.679
6.700
6.960
6.981
7.132
7.153
7.480
7.503
7.995
8.024

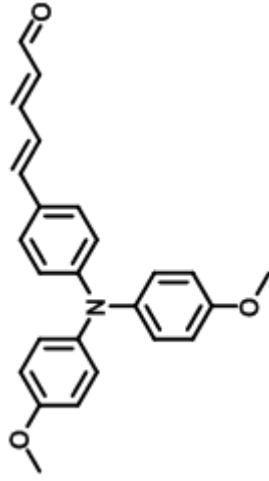


附圖十四、化合物 AN2CA 之 ¹H NMR 圖譜

9.5374
9.5170
7.4845
7.4587
7.4470
7.4265
7.4066
7.1001
7.0794
7.0564
7.0365
7.0112
6.9991
6.9570
6.9361
6.7042
6.6836
6.2082
6.1880
6.1701
6.1507

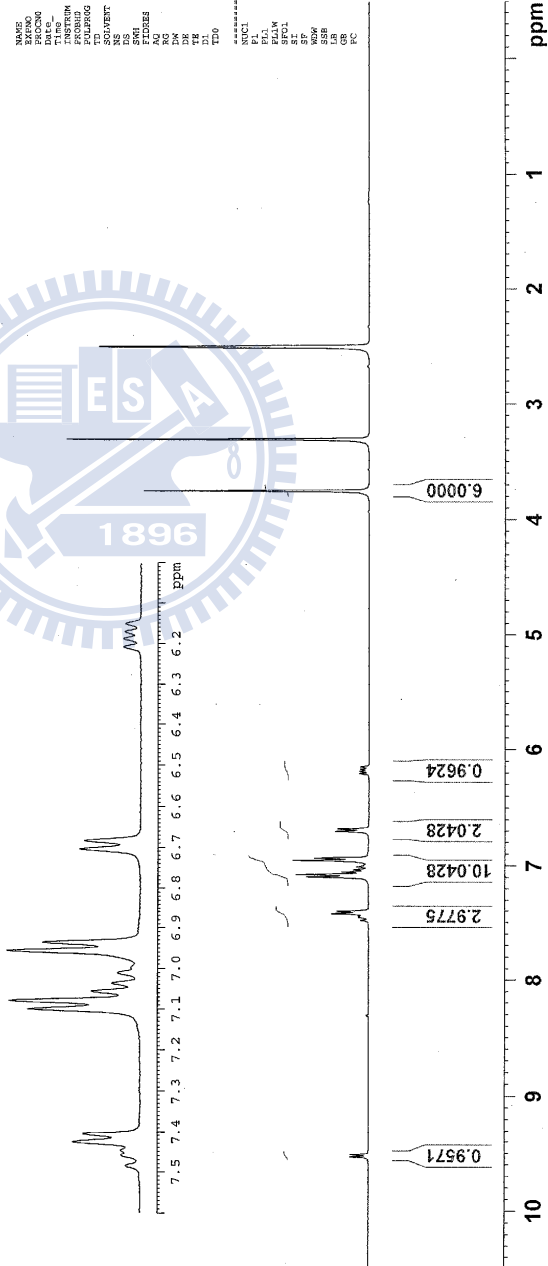
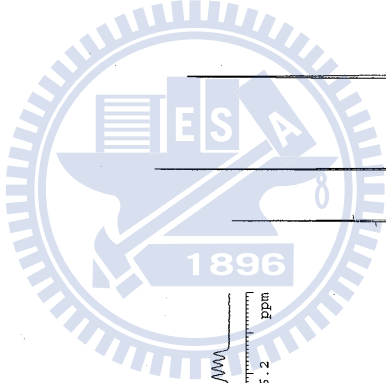
3.7527
3.3048
2.5004

HCY-2-061-2
DMSO AVIII400
20100702



NAME: HCY-2-061-2
PROCNO: 1
DATE_: 20100702
TIME: 19
INSTRUM: SPINCE
PROBHD: 5 mm MLL113
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
FIDRES: 16384
AQ: 2.50000000
RG: 24
SS: 24
DS: 4
SFO1: 5597.015 HZ
SFO2: 0.345615 HZ
FIDRES: 1.453672 HZ
RG: 724
AQ: 69.333 usec
RG: 300.0 KHz
TK: 2.50000000 sec
TD0: 2.50000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 1H
P1: 10.00 usec
PL1: 0.00 dB
PL12: 15.12334061 dB
PL14: 400.132438 MHz
SI: 32768
SF: 400.1360229 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.00 Hz
GB: 0
PC: 1.00

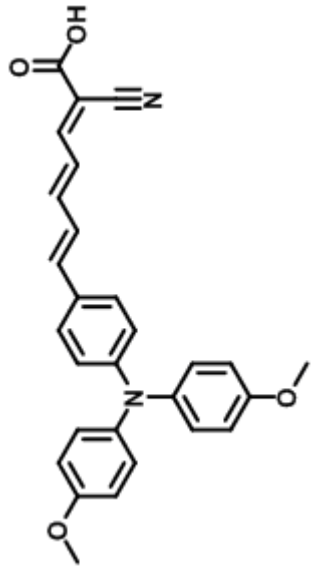


附圖十五、化合物 12 之 ¹H NMR 圖譜

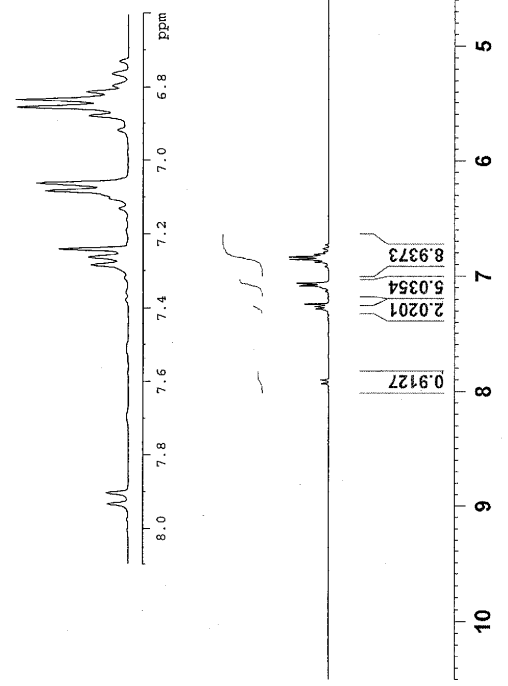
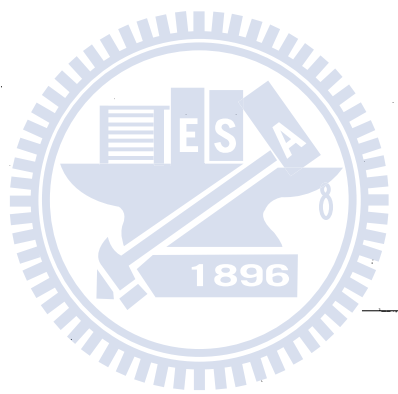
HCY-2-065-2
20100703
CDCl3 AV111400

3.7920

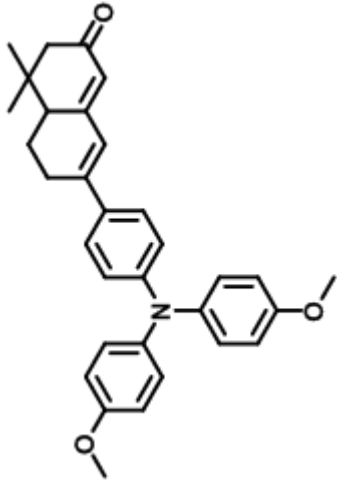
7.9331
7.9029
7.2835
7.2625
7.2407
7.1310
7.1032
7.0830
7.0625
6.9183
6.8799
6.8569
6.8353
6.8132
6.7961
6.7637
6.7301



NAME HCY-2-065-2
EXPNO 1
PROCNO 1
DATE_ 20100703
TIME 12:00:00
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PACT-1250
PULPROG zgpg30
SOLVENT CDCl3
DS 50
AQ 0.171500 Hz
RG 327.5000
AQ 0.977558 Hz
F2 59.4400 MHz
F1 400.1324058 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0
PC 1.00



附圖十六、化合物 AN3CA 之 ¹H NMR 圖譜



HCY-1-143-C13
 20100713
 CDC13 AV400
 st_1D_13C_dual

199.841
 157.354
 156.536
 149.668
 148.219
 140.401
 130.809
 127.241
 126.479
 123.394
 123.277
 119.450
 115.009

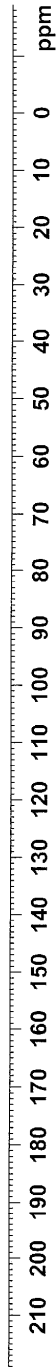
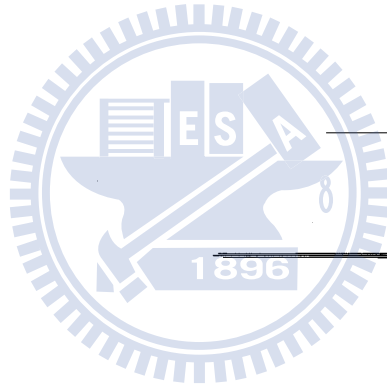
55.707
 54.135
 45.690
 36.351
 29.090
 28.564
 22.889
 20.344

```

NAME          HCY-1-143-C13
EXPNO         3
PROCNO        4
Date_         20100714
Time          9.09
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Dual 13C/
PULPROG       zgpg30
TD            32768
SOLVENT       CDC13
NS            10000
DS            8
SFO          23980.814 Hz
AQ            0.731836 Hz
RG            0.6832628 sec
RC            2896.3
DE            6.50 usec
TE            298.0 K
D1            3.0000000 sec
D11           0.0500000 sec
D12           1
D13           1

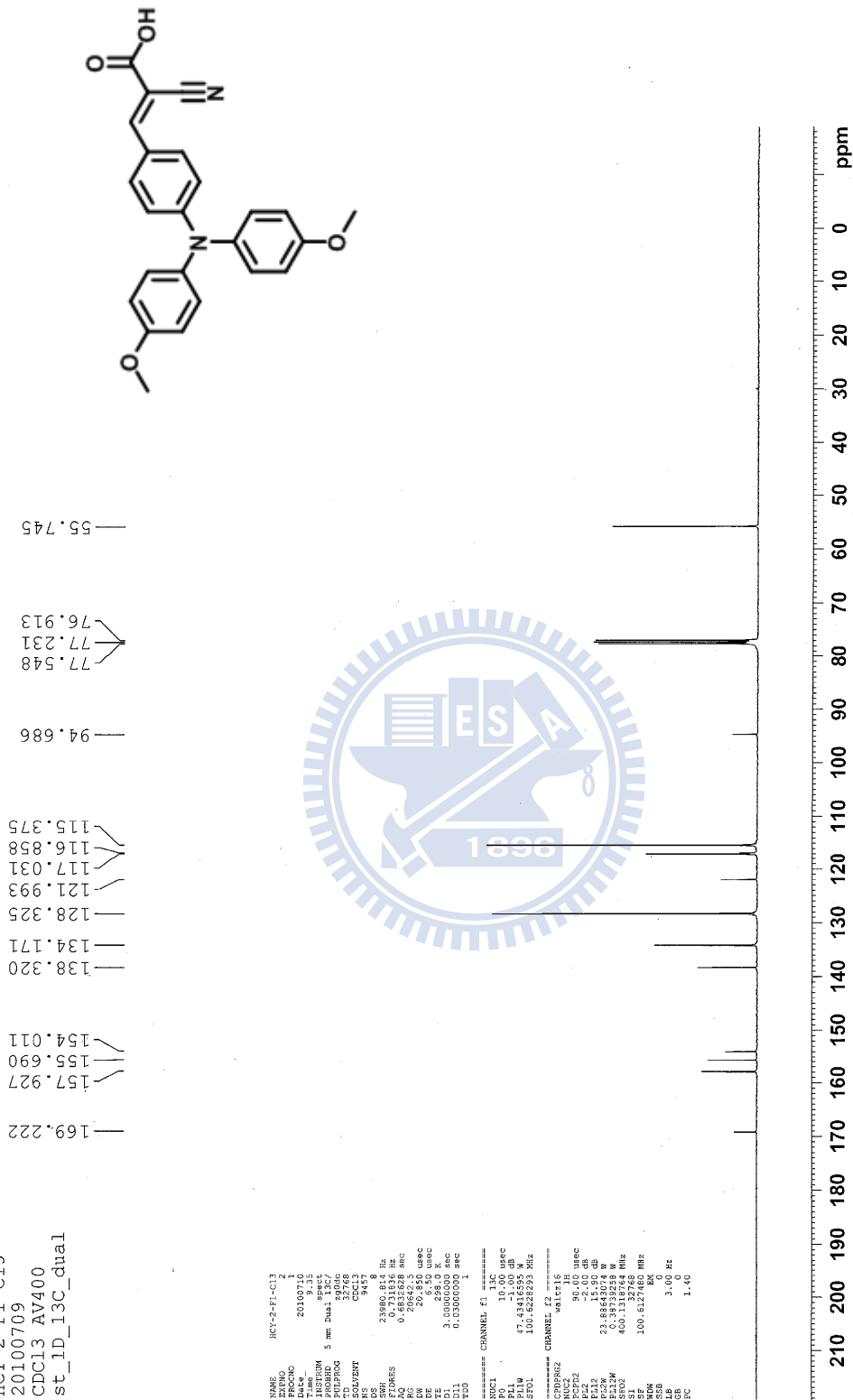
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            1.00 usec
PL1           -1.00 dB
PL1W          47.43416595 W
SFO1          100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2       waltz16
NUC2          1H
P2            90.00 usec
PL2           12.00 dB
PL2W          23.88643074 W
PL12W         0.38739258 W
SFO2          400.1318764 MHz
SF            100.6127481 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            3.00 Hz
GB            0
PC            1.40
  
```



附圖十八、化合物 8 之 ¹³C NMR 圖譜

HCY-2-F1-C13
 20100709
 CDC13 AV400
 st_1d_13C_dual



```

NAME          HCY-2-F1-C13
EXPNO         2
PROCNO        1
PROBHD        5 mm Dual 13C/
PULPROG       zgpg30
SOLVENT       CDCl3
NS            9457
DSH           23980.84 Hz
F2RES         0.211536 Hz
RG            20842.5 umc
DE            20.650 usec
TE            3.002840 K
D11           0.13000000 sec
TD0           1

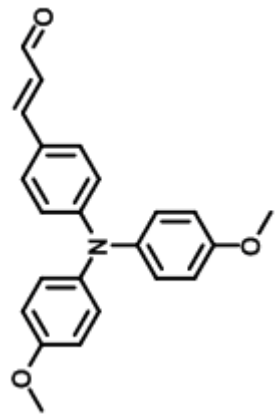
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            10.00 usec
PL1          -1.00 dBc
F1           101.625355 MHz
SFO1         100.625355 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2       waltz16
NUC2          1H
P2            9.00 usec
PL2          -2.00 dBc
F2           400.146399 MHz
SFO2         400.146399 MHz
W            0.3979258 W
E12M         100.627460 MHz
SF           100.627460 MHz
RG           3.00 Hz
LE           1.00
PC
  
```

附圖十九、化合物 ANICA 之 ¹³C NMR 圖譜

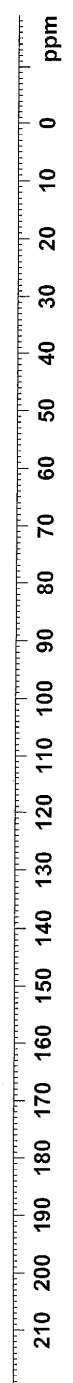
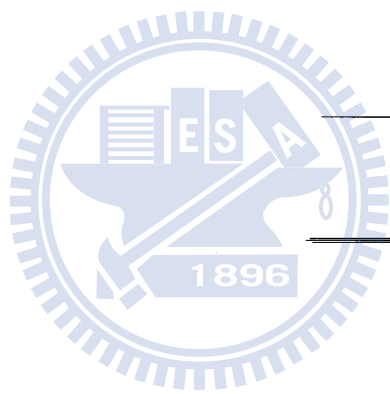
HCY-2-037-C13
 20100712
 CDC13 AV400
 st 1D 13C dual

193.9313
 157.1486
 153.2713
 151.8498
 139.5435
 130.1279
 127.8594
 125.3187
 125.1609
 118.3691
 115.1716
 77.5517
 77.2340
 76.9163
 55.7081



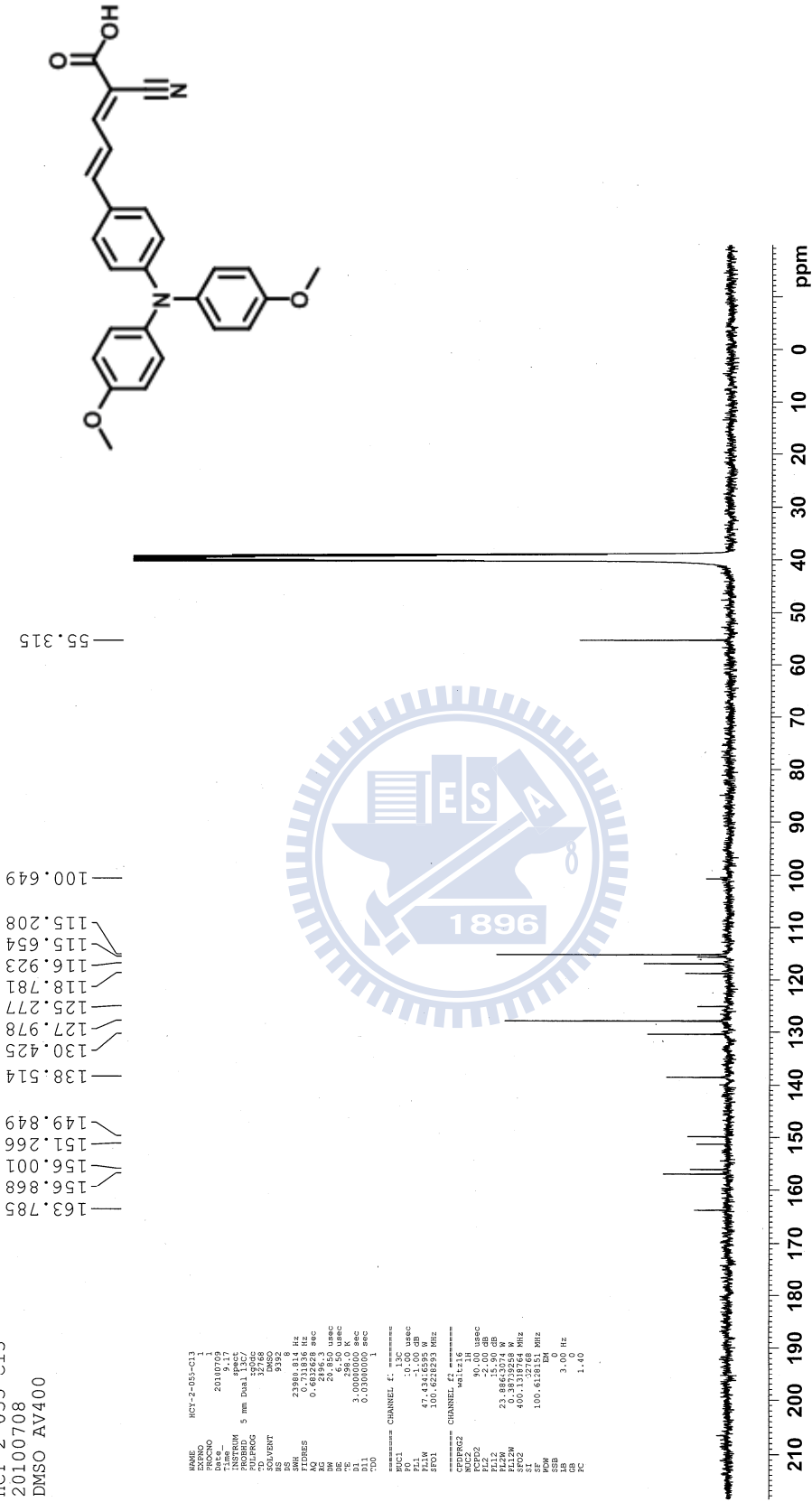
```

NAME          HCY-2-037-C13
EXPNO         2
PROCNO        1
Date_         20100712
Time          7:57
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Dual 13C/
PULPROG       zgpg30
TD            32768
SOLVENT       CDCl3
NS            8500
SI            23990.816 Hz
FIDRES        0.721836 Hz
AQ            0.6822428 sec
RG            327.68
ORIG          2D
EK            20.850 usec
DE            6.50 usec
TE            298.2 K
D1            3.0000000 sec
D11           0.0300000 sec
TD0           1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
EO            10.00 usec
PC1           1.00 dB
SFO1         100.6282893 MHz
===== CHANNEL f2 =====
NUC2          1H
EO            90.00 usec
PC2           1.00 dB
SFO2         400.1462068 MHz
=====
PL12         23.88643074 W
PL13         0.36739258 W
PL14         0.36739258 W
SF           100.6127485 MHz
WDW          EM
SSB          0
GB           3.00 Hz
PC           1.40
  
```



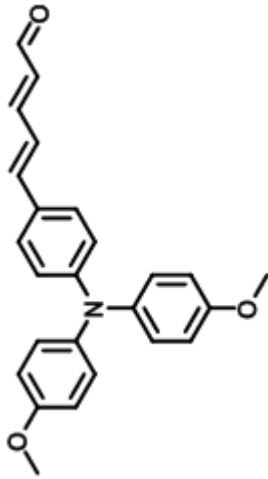
附圖二十、化合物 11 之 ¹³C NMR 圖譜

HCY-2-055-C13
 20100708
 DMSO AV400



附圖二十一、化合物 AN2CA 之 ¹³C NMR 圖譜

HCY-2-061-C13
 20100708
 CDC13 AV400

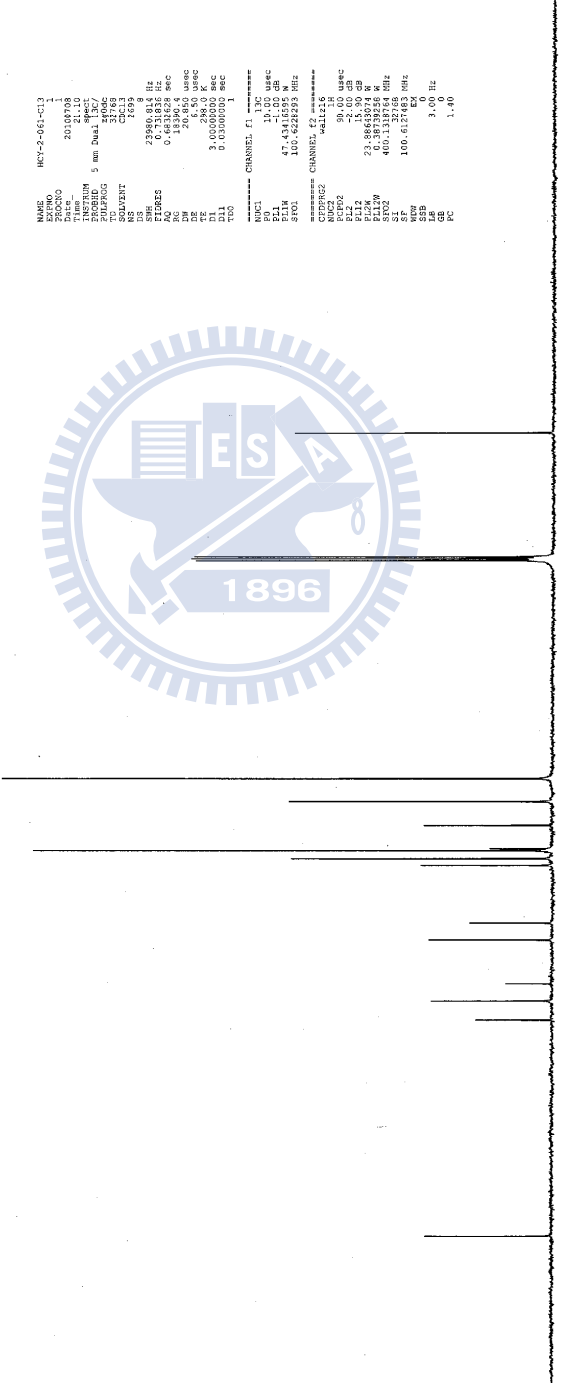


— 55.706

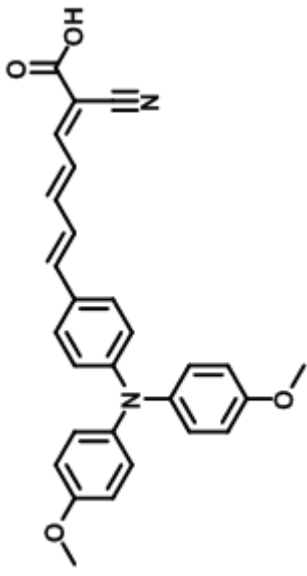
115.076
 119.171
 123.227
 127.216
 127.525
 128.896
 130.043
 140.027
 142.927
 150.458
 153.400
 156.806

— 193.801

NAME HCY-2-061-C13
 EXPNO 1
 PROCNO 20100708
 DATE_ 21.10
 TIME 21.10
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Dual 13C/7
 P2 31785
 PC 31785
 TO 0.000000
 ACQ 1.000000
 NZ 1.000000
 A2 1.000000
 SFO 23980.018 Hz
 SF 100.6261200 MHz
 RF 100.6261200 MHz
 RG 4.0960000
 DB 296.500 dB
 CB 1.0000000
 DI 3.0000000 K
 D1 0.0000000 sec
 D11 0.0000000 sec
 D12 0.0000000 sec
 D13 0.0000000 sec
 TSS 1
 NUC1 CHANNEL F1 13C
 NU1 13C
 P1 1.00 usec
 PL1 0.00 dB
 FL1 47.4311698 MHz
 SFO1 100.6261200 MHz
 CTIDPRG2 CHANNEL F2 13C
 NU2 13C
 P2 90.00 usec
 PL2 -1.00 dB
 FL2 23.8861307 MHz
 SFO2 400.3131858 MHz
 SF22 400.3131858 MHz
 SF 100.6261200 MHz
 WWP 13C
 WWPB 13C
 LFP 3.00 Hz
 GC 1.40



附圖二十二、化合物 12 之 ¹³C NMR 圖譜



HCY-F3-C13
 CDC13 AV111400
 20100706
 1D_13C_dh_BBO

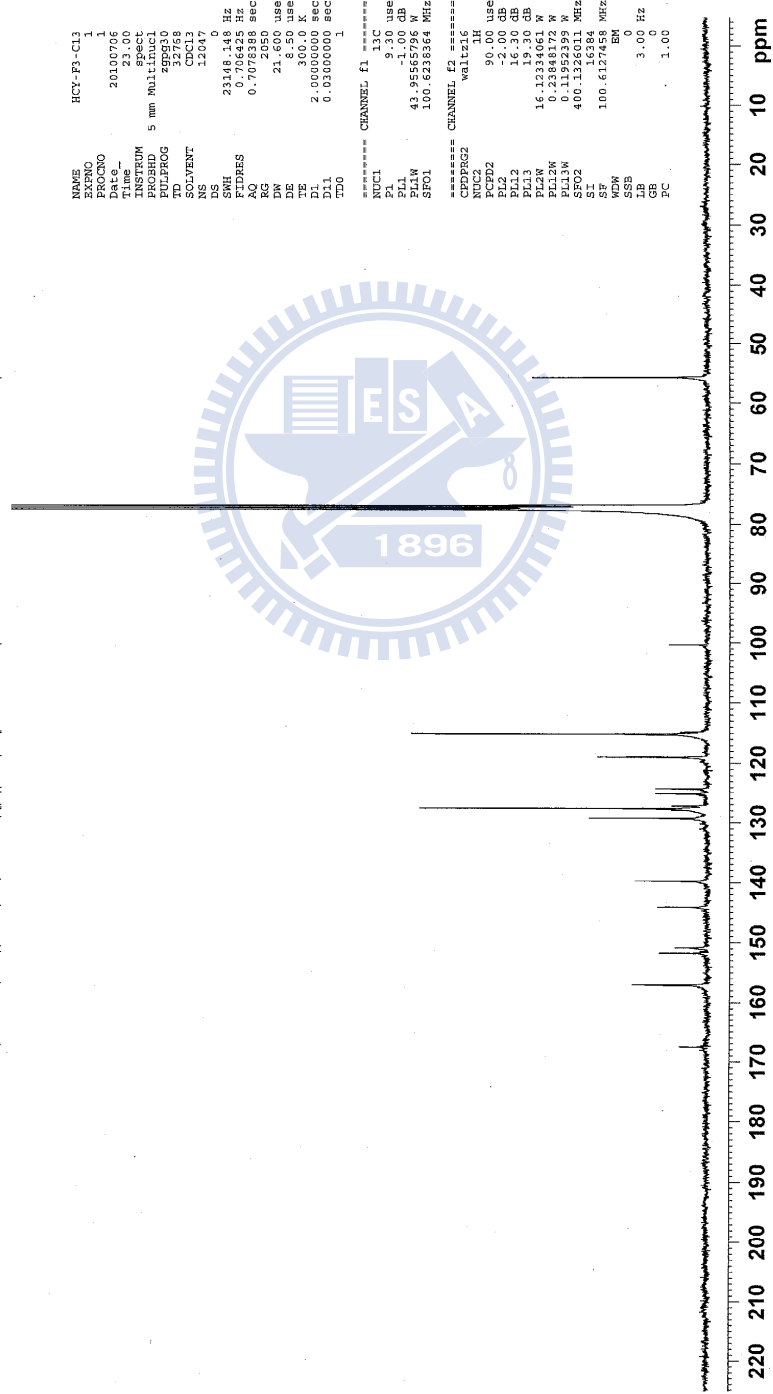
```

NAME          HCY-F3-C13
EXPNO         1
PROCNO        1
DATE_         20100706
TIME_         23.00
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Maltinuc1
PULPROG       zgpg30
AQ            0.12334061
SOLVENT       CDCl3
NS            12047
DS            0
SWH           23148.148 Hz
AQ           0.7078388 sec
RG            2050
DW            21.600 usec
DE            6.50 usec
TE            300.2 K
D1            2.00000000 sec
D11           0.03000000 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            9.30 usec
PL1           0.00 dB
PL2           19.00 dB
PL3           100.6238384 MHz
SFO1          100.6238384 MHz

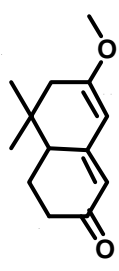
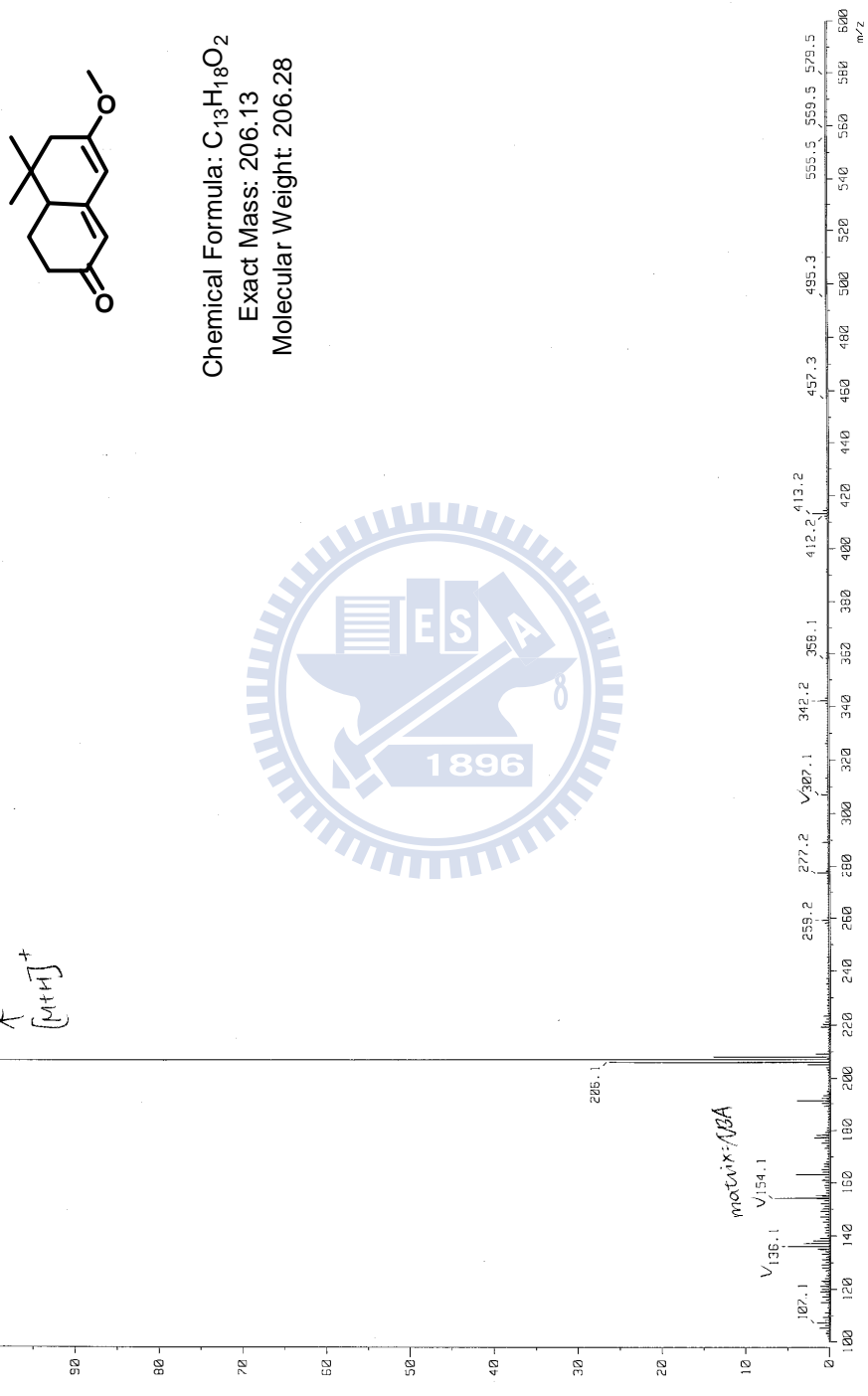
===== CHANNEL f2 =====
NUC2          1H
P2            12.00 usec
PL2           -2.00 dB
PCPD2        90.00 usec
PL12         16.30 dB
PL13         16.30 dB
PL14         16.30 dB
PL15         16.30 dB
PL16         16.30 dB
PL17         16.30 dB
PL18         16.30 dB
PL19         16.30 dB
PL20         16.30 dB
PL21         16.30 dB
PL22         16.30 dB
PL23         16.30 dB
PL24         16.30 dB
PL25         16.30 dB
PL26         16.30 dB
PL27         16.30 dB
PL28         16.30 dB
PL29         16.30 dB
PL30         16.30 dB
PL31         16.30 dB
PL32         16.30 dB
PL33         16.30 dB
PL34         16.30 dB
PL35         16.30 dB
PL36         16.30 dB
PL37         16.30 dB
PL38         16.30 dB
PL39         16.30 dB
PL40         16.30 dB
PL41         16.30 dB
PL42         16.30 dB
PL43         16.30 dB
PL44         16.30 dB
PL45         16.30 dB
PL46         16.30 dB
PL47         16.30 dB
PL48         16.30 dB
PL49         16.30 dB
PL50         16.30 dB
PL51         16.30 dB
PL52         16.30 dB
PL53         16.30 dB
PL54         16.30 dB
PL55         16.30 dB
PL56         16.30 dB
PL57         16.30 dB
PL58         16.30 dB
PL59         16.30 dB
PL60         16.30 dB
PL61         16.30 dB
PL62         16.30 dB
PL63         16.30 dB
PL64         16.30 dB
PL65         16.30 dB
PL66         16.30 dB
PL67         16.30 dB
PL68         16.30 dB
PL69         16.30 dB
PL70         16.30 dB
PL71         16.30 dB
PL72         16.30 dB
PL73         16.30 dB
PL74         16.30 dB
PL75         16.30 dB
PL76         16.30 dB
PL77         16.30 dB
PL78         16.30 dB
PL79         16.30 dB
PL80         16.30 dB
PL81         16.30 dB
PL82         16.30 dB
PL83         16.30 dB
PL84         16.30 dB
PL85         16.30 dB
PL86         16.30 dB
PL87         16.30 dB
PL88         16.30 dB
PL89         16.30 dB
PL90         16.30 dB
PL91         16.30 dB
PL92         16.30 dB
PL93         16.30 dB
PL94         16.30 dB
PL95         16.30 dB
PL96         16.30 dB
PL97         16.30 dB
PL98         16.30 dB
PL99         16.30 dB
PL100        16.30 dB
SFO2         400.1326011 MHz
SF           400.1326011 MHz
WDW           EM
SSB           0
GB            3.00 Hz
PC            1.00
  
```

167.601
 157.050
 151.783
 150.912
 144.153
 139.825
 129.304
 127.989
 127.695
 127.263
 125.212
 124.292
 118.983
 115.182
 114.896
 100.381
 55.737



附圖二十三、化合物 AN3CA 之 ¹³C NMR 圖譜

[Mass Spectrum]
 Date : 13-May-2005 18:21
 Data : 2005MAY13_14-001
 Sample : KCY-1-053
 Note : N/A
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum type : Normal Ion [M⁺-Linear]
 RT : 0.0667 Scan# : 11243
 BP : m/z 207.1(40) 100%
 Output m/z range : 100.0000 to 600.0000
 17520136
 100

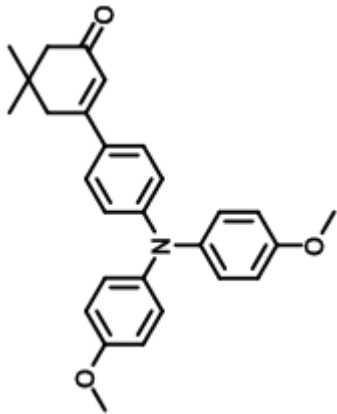
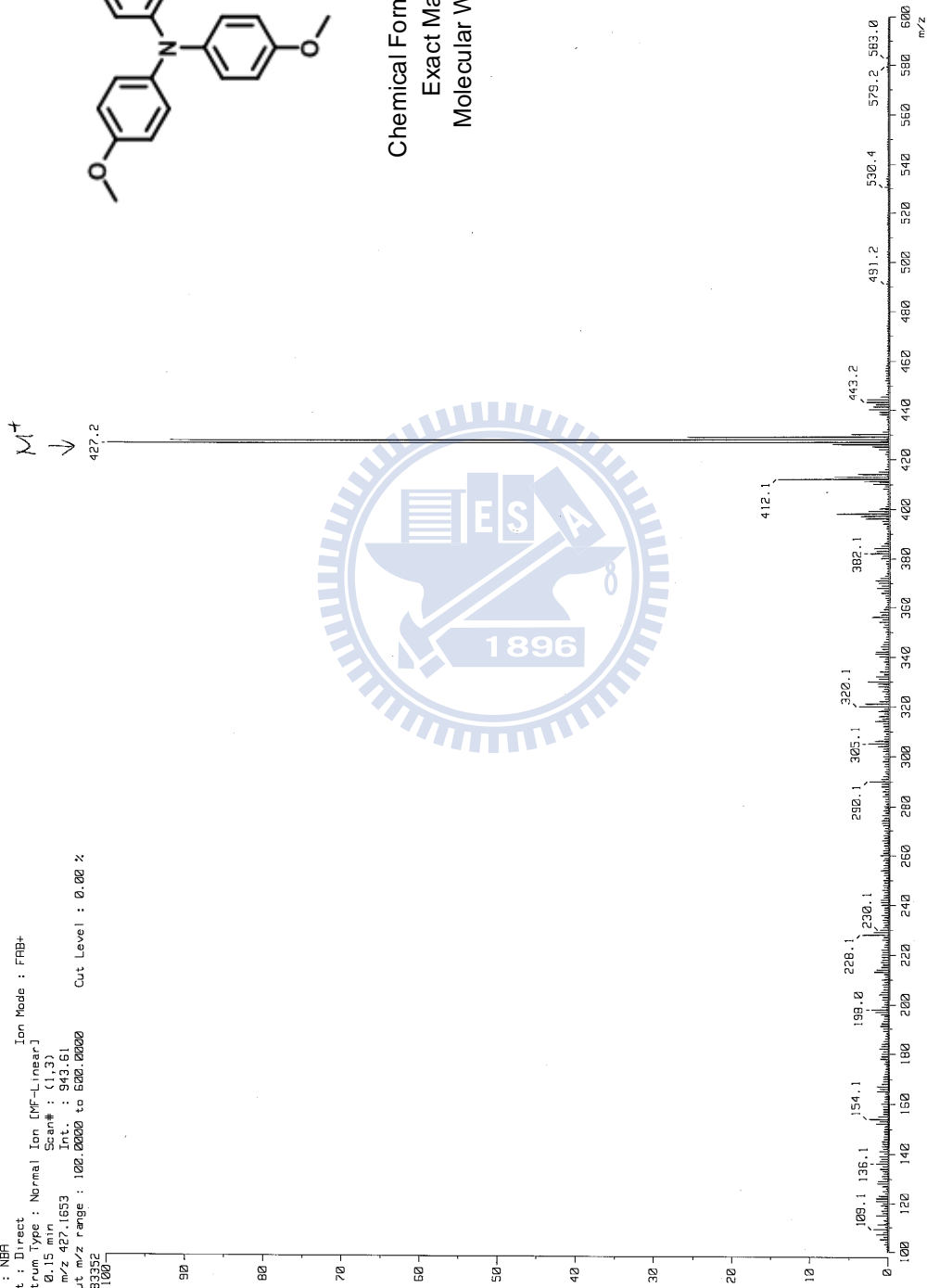


Chemical Formula: C₁₃H₁₈O₂
 Exact Mass: 206.13
 Molecular Weight: 206.28

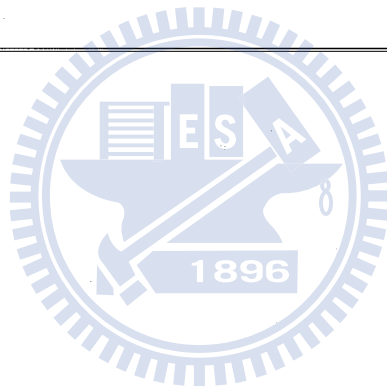


附圖二十四、化合物 3 之 FAB-MS 圖譜

[Mass Spectrum]
 Date : 20-Jan-2010 18:11
 Data : 121a2017-001
 Sample: HCY-1-145
 Note : NBR
 Inlet : Direct Ion Mode : FIB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.15 min Scan# : (1,3)
 BP : m/z 427.653 Int. : 943.61
 Output m/z range : 100.0000 to 600.0000
 25683352 Cut Level : 0.00 %

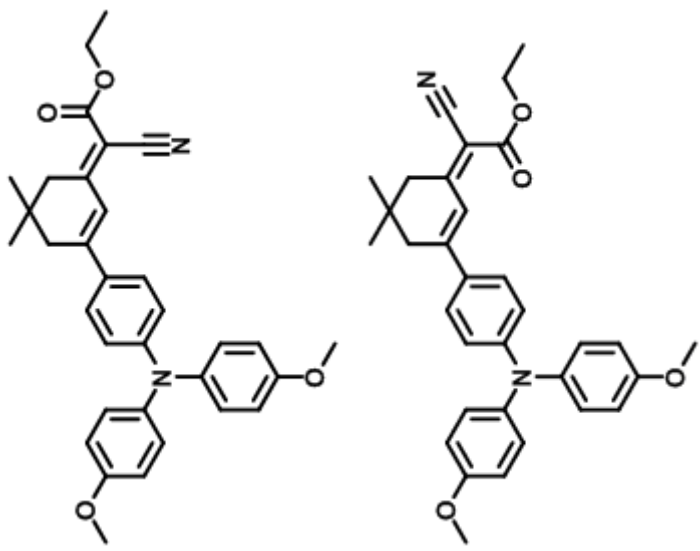
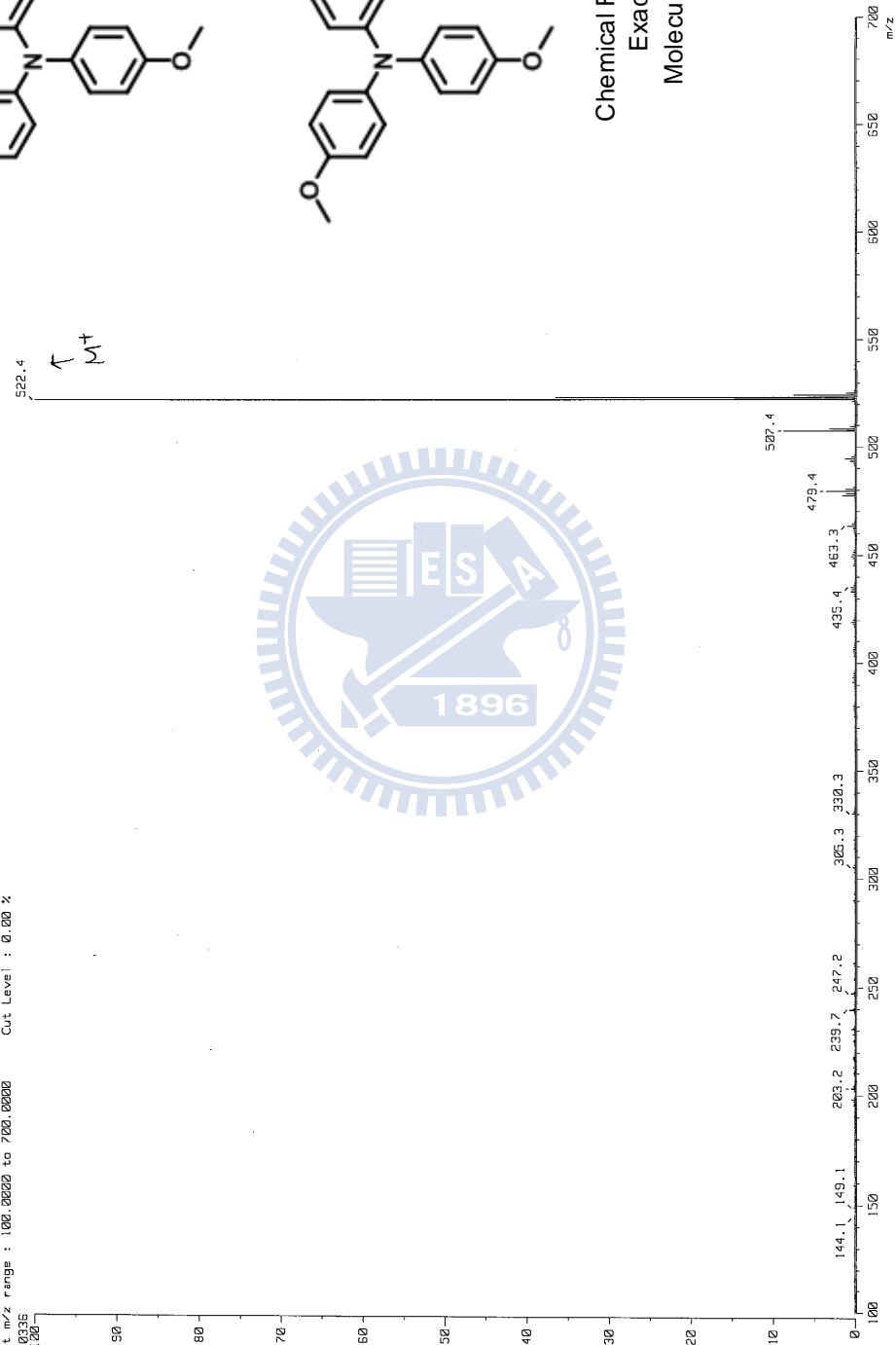


Chemical Formula: $C_{28}H_{29}NO_3$
 Exact Mass: 427.21
 Molecular Weight: 427.53



附圖二十五、化合物 6 之 FAB-MS 圖譜

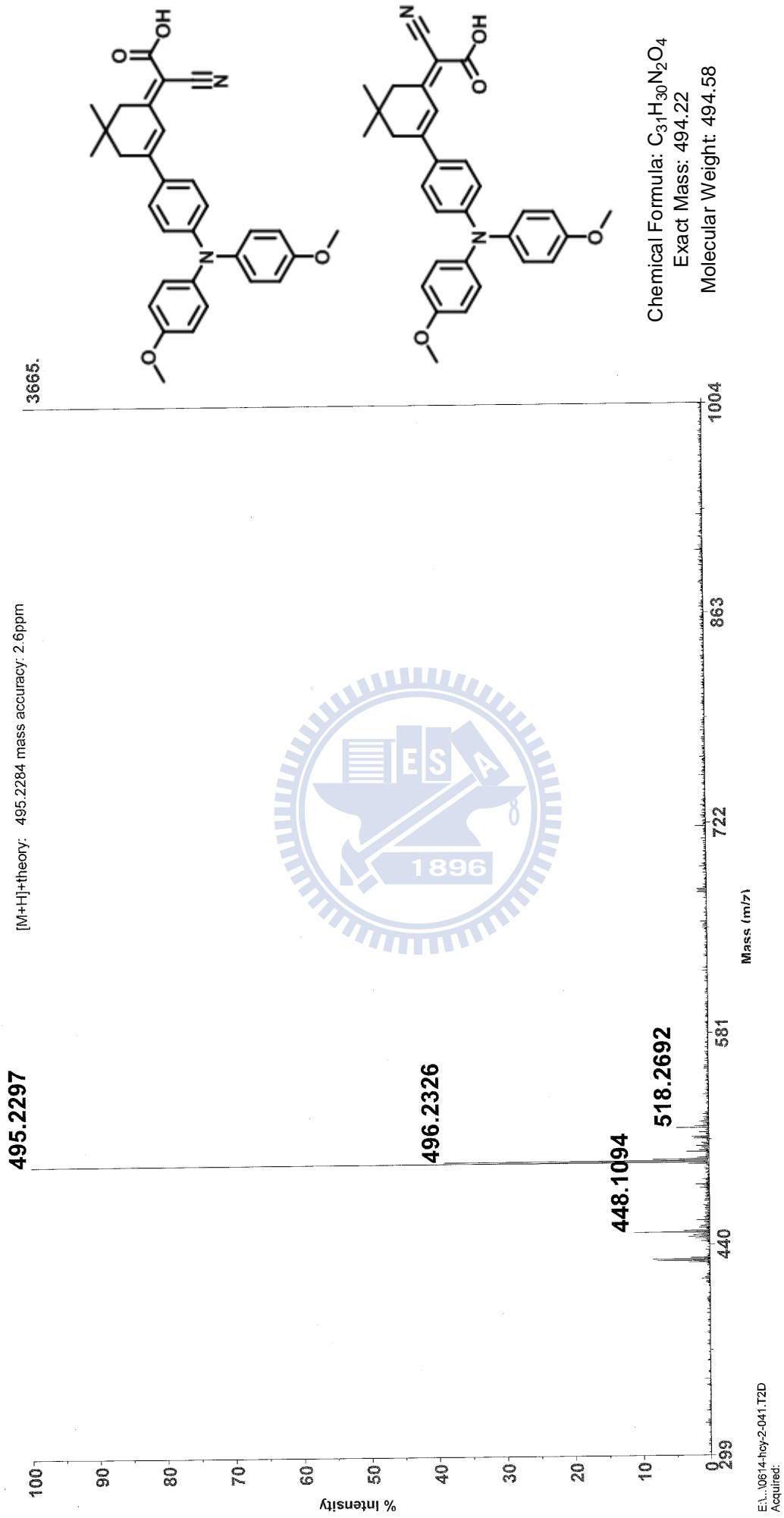
[Mass Spectrum]
 Date : 17-Jun-2010 15:02
 Sample : HCY-2-035
 Note : 70eV
 Inlet : Direct Ion Mode (EIT)
 Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
 RT : 0.76 min Scan# : 8
 BP : m/z 522.4371 Int. : 558.89
 Output m/z range : 100.0000 to 700.0000
 5960335
 100%
 50
 80
 70
 60
 50
 40
 30
 20
 10
 0



Chemical Formula: C₃₃H₃₄N₂O₄
 Exact Mass: 522.25
 Molecular Weight: 522.63

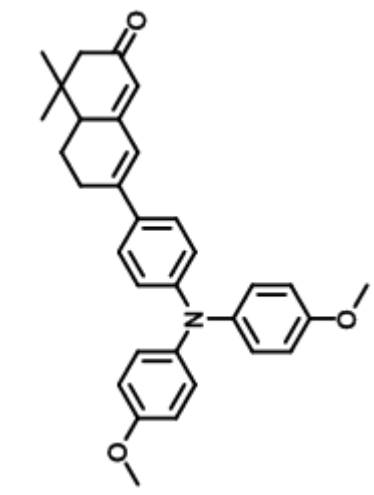
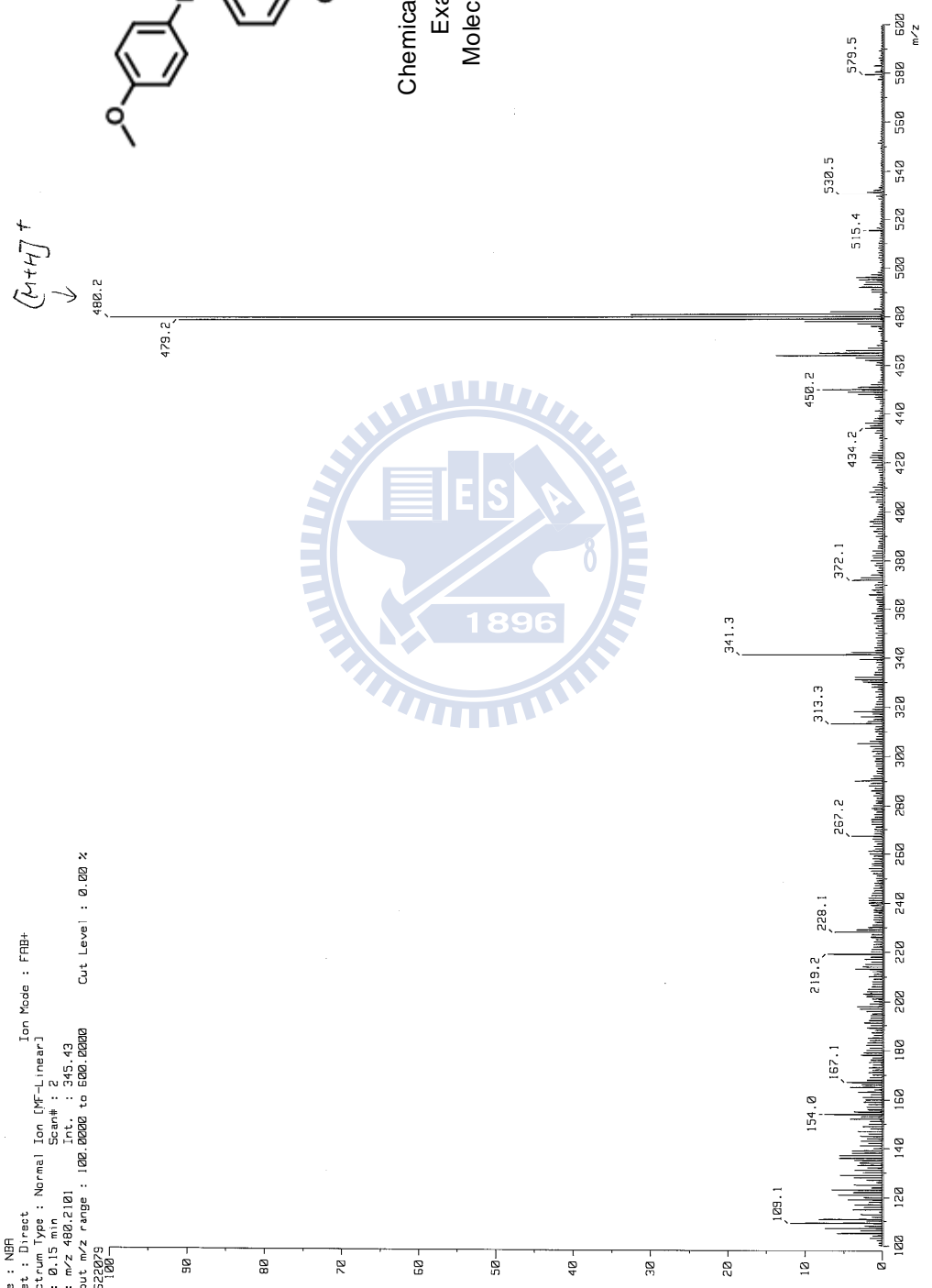
附圖二十六、化合物 7 之 EI-MS 圖譜

Hcy-2-041



附圖二十七、化合物 ANR1CA 之 MALDI-MS 圖譜

[Mass Spectrum]
 Date : 20-Jan-2010 18:28
 Data : J2Jan2010_15-001
 Sample : HCV-1-143
 Note : NBR
 Inlet : Direct Ion Mode : FBB+
 Spectrum Type : Normal Ion [W-L, linear]
 Scan# : 2
 RT : 0.115 min Int. : 345.43
 BP : m/z 400.2101 Output m/z range : 100.0000 to 600.0000
 352203 Cut Level : 0.00 %
 100

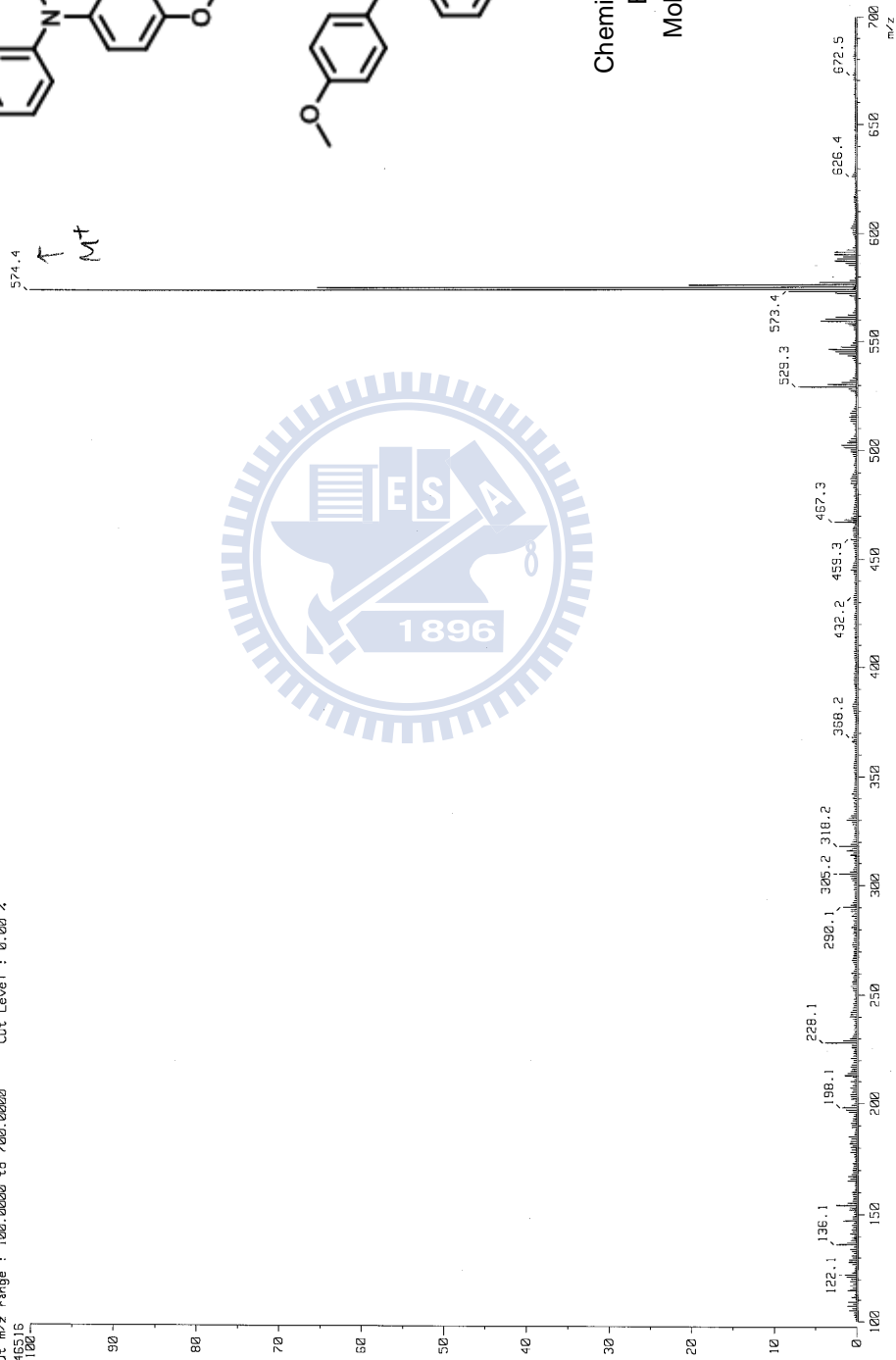


Chemical Formula: $C_{32}H_{33}NO_3$
 Exact Mass: 479.25
 Molecular Weight: 479.61



附圖二十八、化合物 8 之 FAB-MS 圖譜

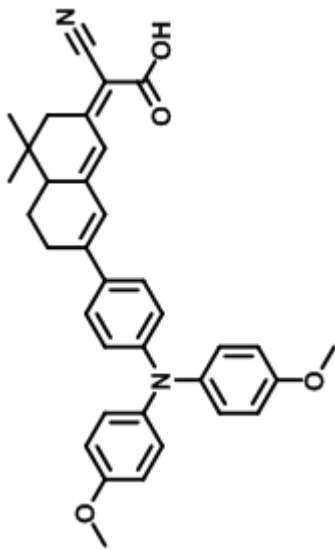
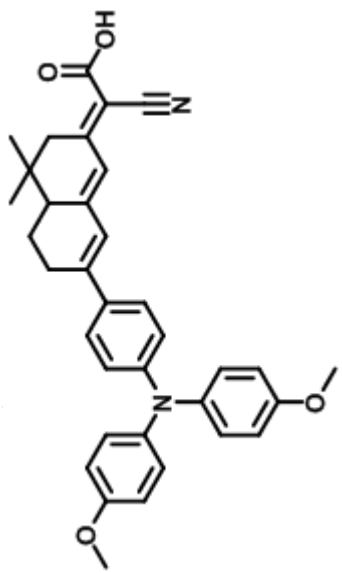
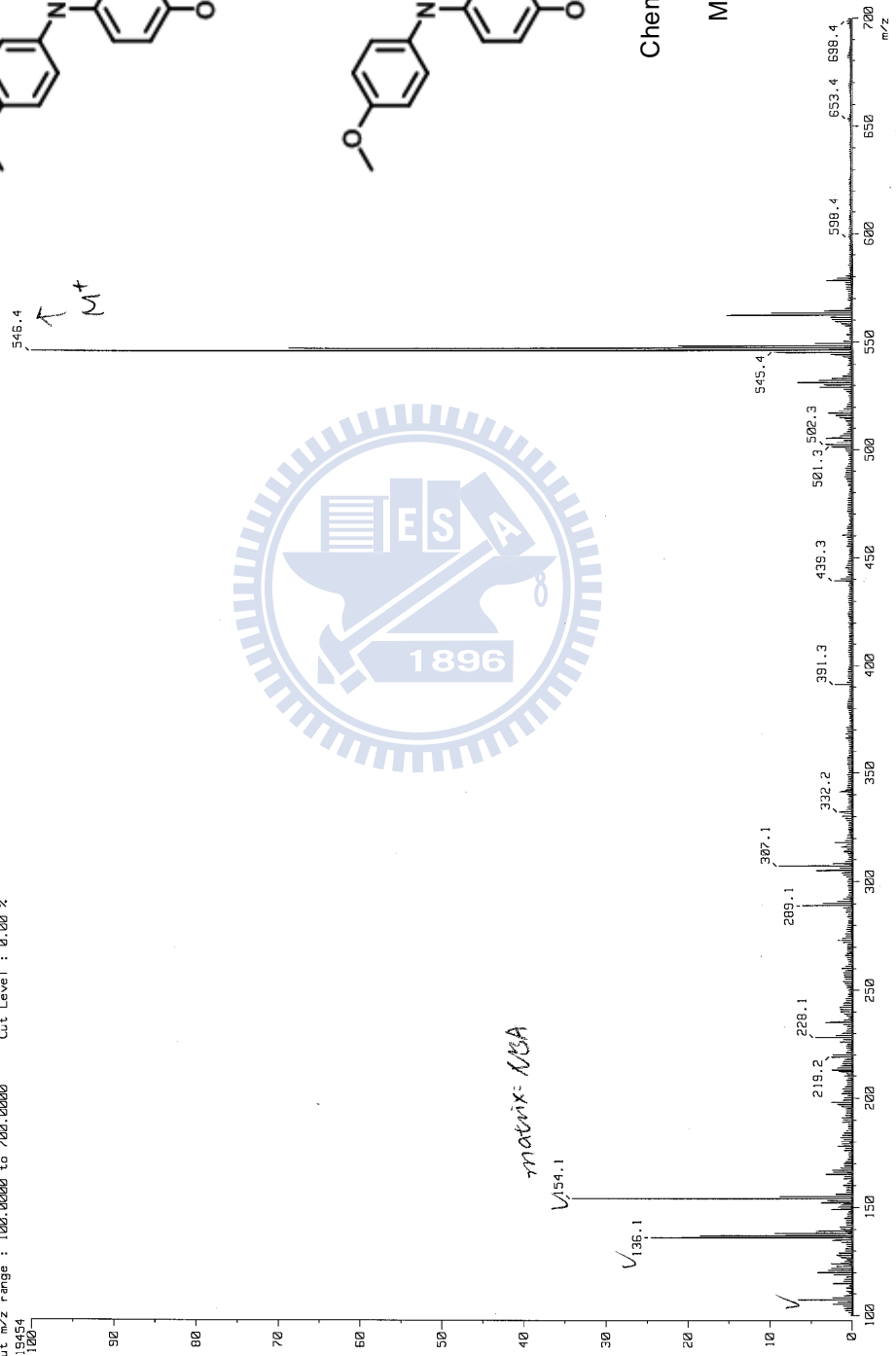
[Mass Spectrum]
 Date : 05-Jan-2010 16:31
 Sample : HCY-1159
 Name : NBR
 Inlet : Direct
 Ion Mode : FIBI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.20
 Scan# : 519.42
 BP : m/z 574.3658
 Output range : 100.0000 to 700.0000
 Cut Level : 0.00 %
 574.3658



Chemical Formula: $C_{37}H_{38}N_2O_4$
 Exact Mass: 574.28
 Molecular Weight: 574.71

附圖二十九、化合物 9 之 FAB-MS 圖譜

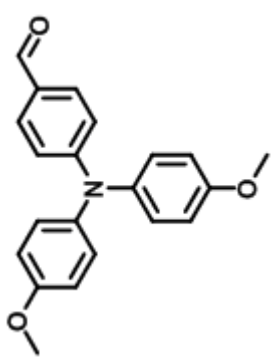
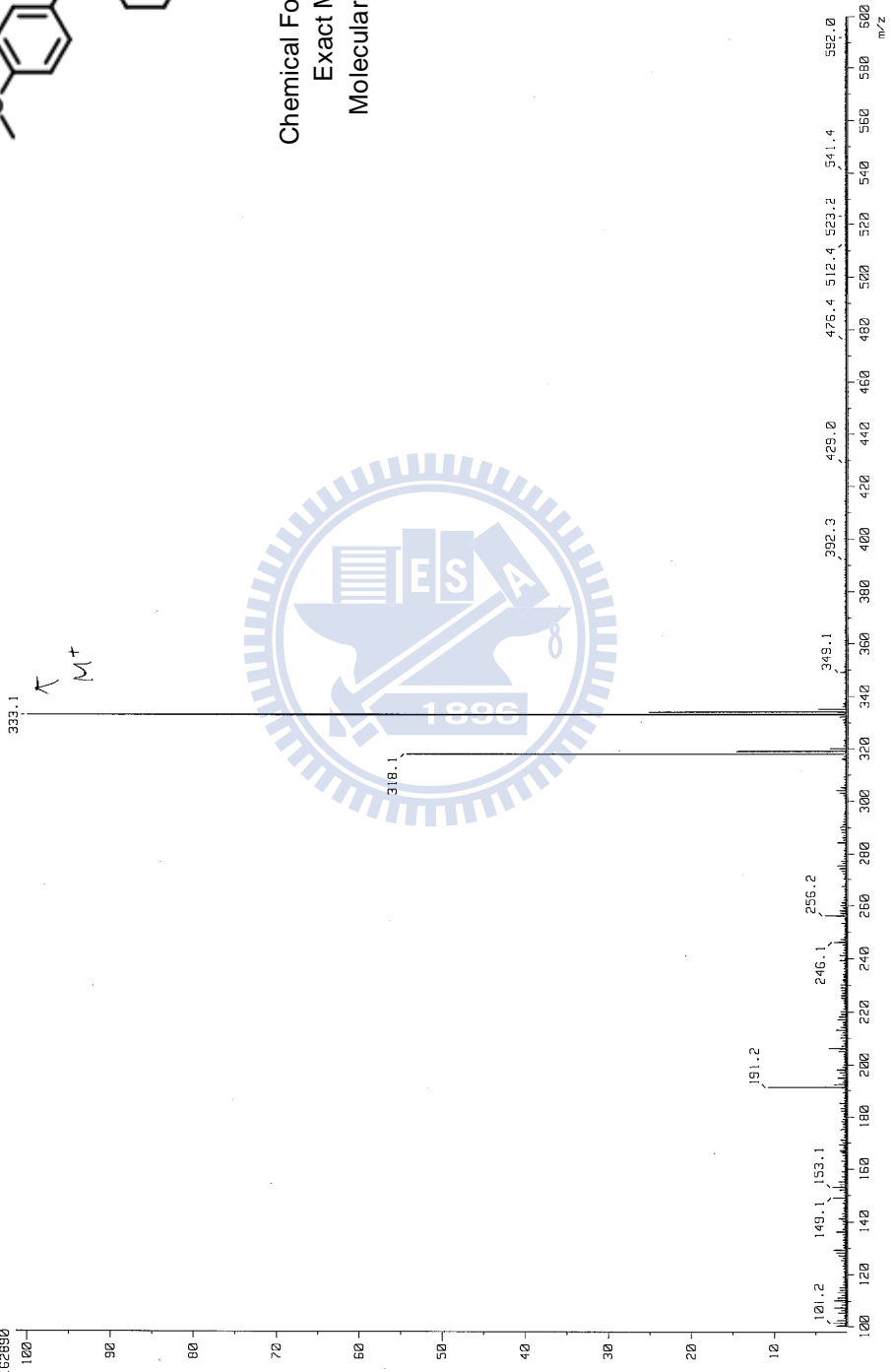
[Mass Spectrum]
 Date : 14-Jan-2010 19:30
 Sample: MCH-1-141-R
 Note : NBI
 Inlet : Direct Ion Mode : FFB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 Scan# : 1
 RT : 0.00 min Int. : 1279.78
 BP : m/z 546.3760
 Output m/z range : 100.0000 to 700.0000
 134.15454 Cut Level : 0.00 %



Chemical Formula: $C_{35}H_{34}N_2O_4$
 Exact Mass: 546.25
 Molecular Weight: 546.66

附圖三十、化合物 ANR2CA 之 FAB-MS 圖譜

[Mass Spectrum]
 Date : 17-Jun-2010 12:56
 Data : 10Jun17 05E-001
 Sample: HCY-2-029
 Note : 70eV
 Inlet : Direct
 Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [M⁺-Linear]
 Scan# : 1
 RT : 0.00 min
 BF : m/z 333.0757 Int. : 15.34
 Output m/z range : 100.0000 to 600.0000
 162890 Cut Level : 1.30 %

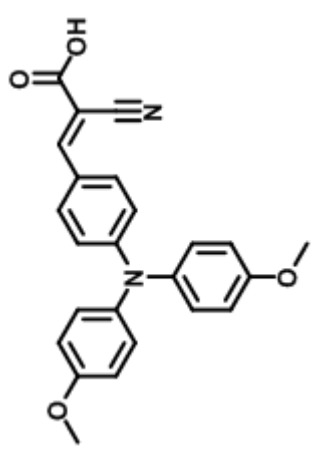


Chemical Formula: C₂₁H₁₉NO₃
 Exact Mass: 333.14
 Molecular Weight: 333.38

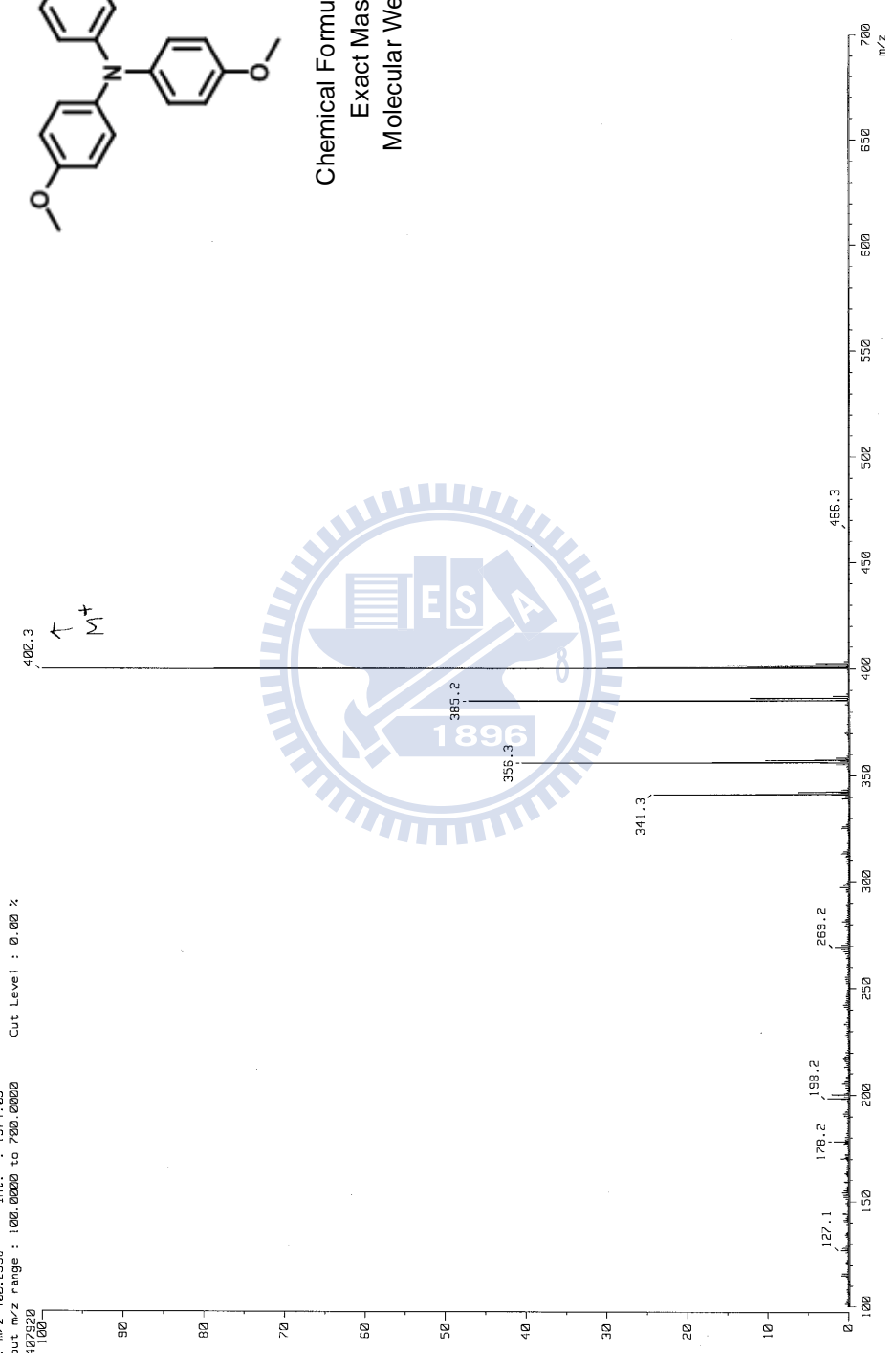


附圖三十一、化合物 10 之 EI-MS 圖譜

[Mass Spectrum]
 Date : 17-Jun-2010 15:07
 Data : 10Jun17_12E-001
 Sample: HCY-2-033
 Note : 70eV
 Inlet : Direct Ion Mode **EI+**
 Spectrum Type : Normal Ion [W-Linear]
 RT : 0.54 min Scan# : 6
 BP : m/z 400.2938 Int. : 1374.05
 Output m/z range : 100.00000 to 700.00000 Cut Level : 0.00 %
 144029320

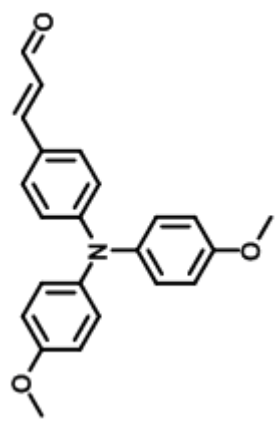


Chemical Formula: C₂₄H₂₀N₂O₄
 Exact Mass: 400.14
 Molecular Weight: 400.43

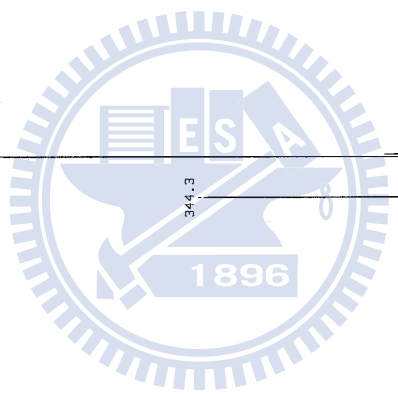
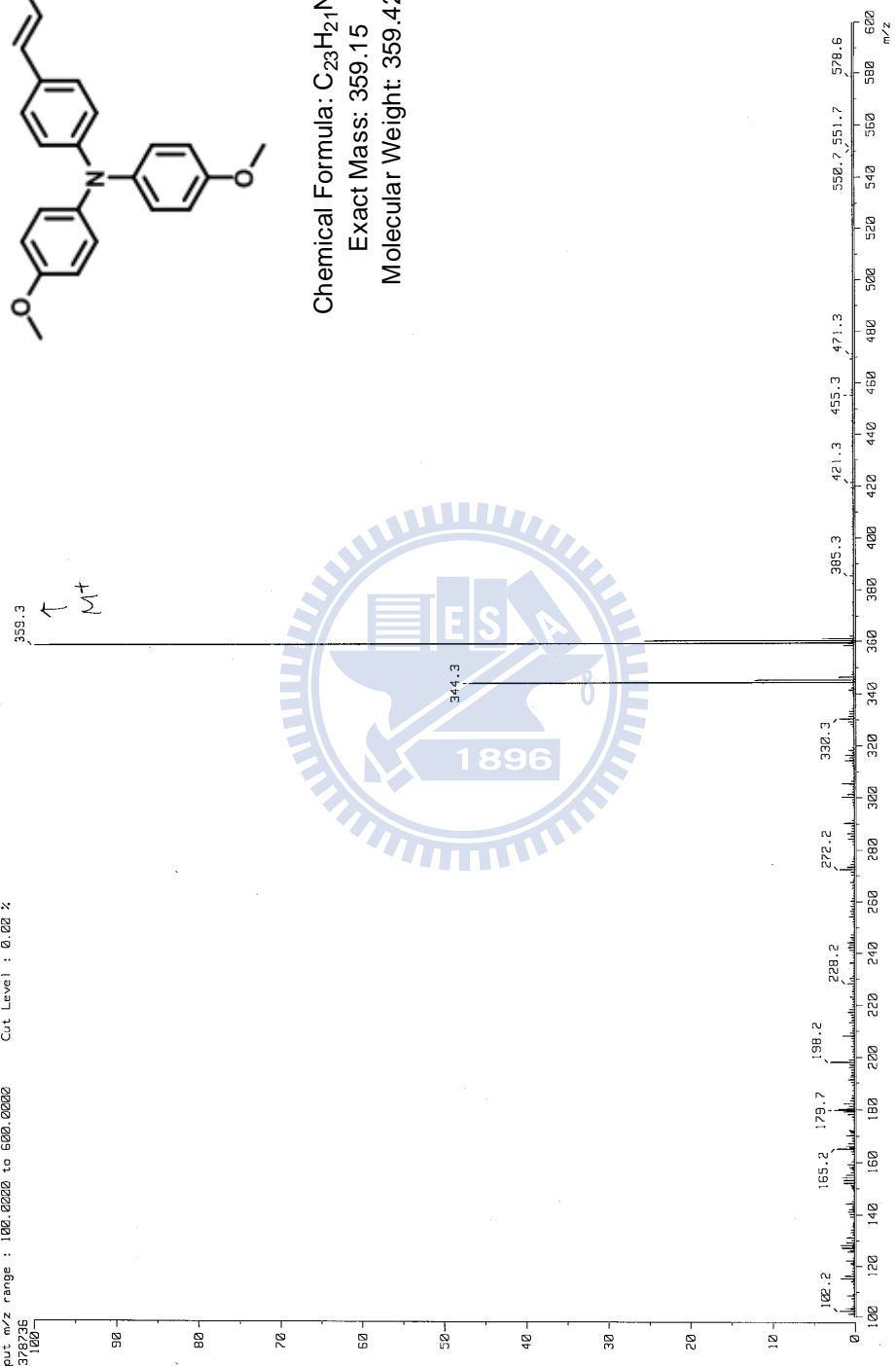


附圖三十二、化合物 ANICA 之 EI-MS 圖譜

GC-MS
 Mass Spectrum of *17-028*
 Date : 17-Jun-2010 13:02
 Data : 10Jun17_08E-001
 Sample: HCY-2-043
 Note : 70eV
 Inlet : Direct
 Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 Scan# : 4
 RT : 0.30 min
 BP : m/z 355.2863 Int. : 226.85
 Output m/z range : 100.0220 to 600.0000
 Cut Level : 0.02 %
 2378736

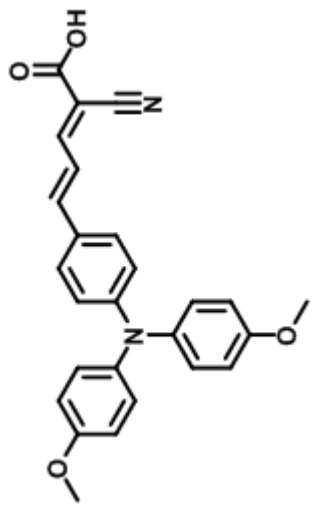


Chemical Formula: C₂₃H₂₁NO₃
 Exact Mass: 359.15
 Molecular Weight: 359.42

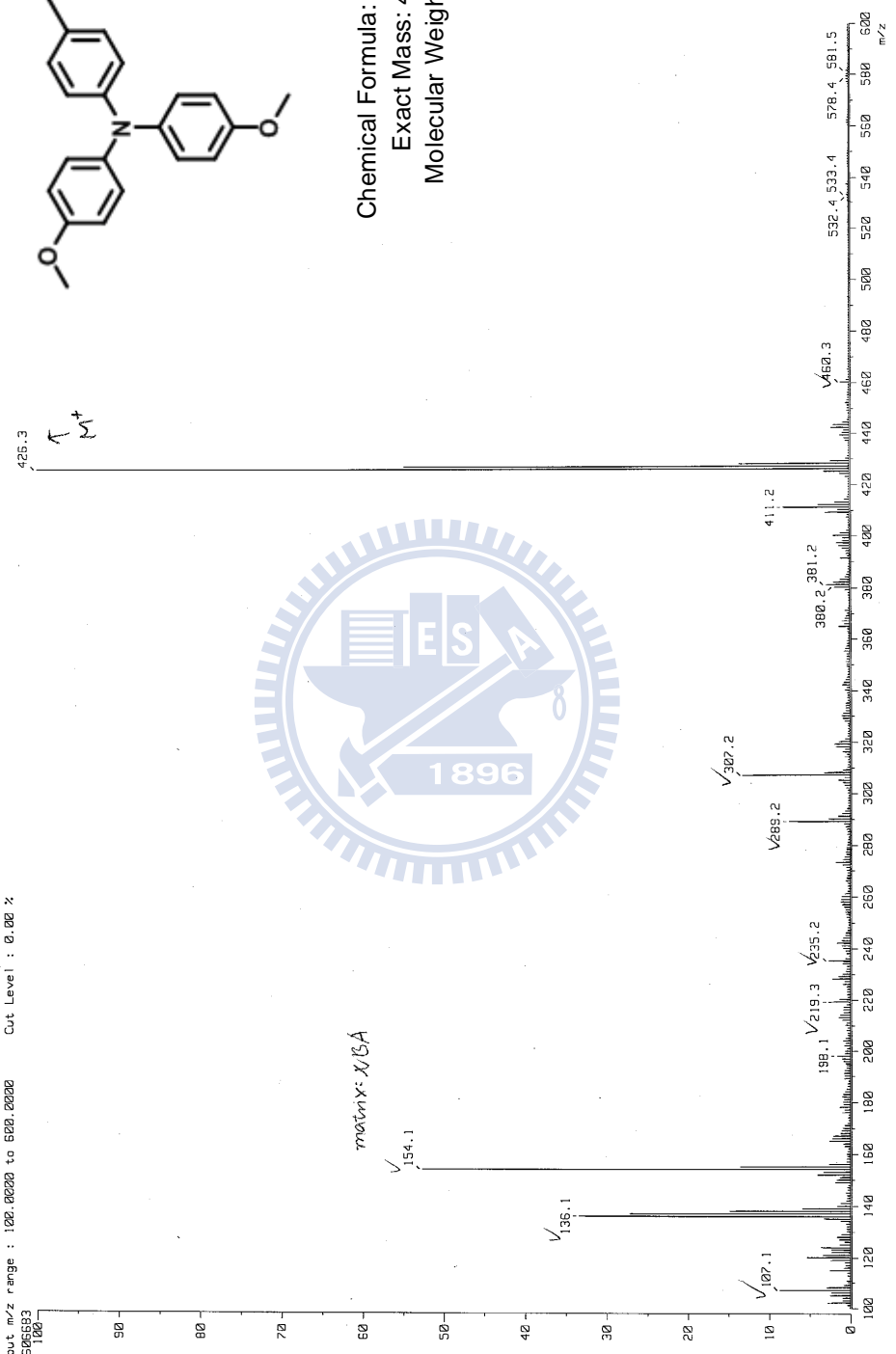


附圖三十三、化合物 11 之 EI-MS 圖譜

1111-0000
 [Mass Spectrum]
 Date : 08-Jul-2010 14:55
 Data : 100109_02-001
 Sample : C17-2-055
 Note : NBR
 Inlet : Direct Ion Mode : FFB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-L(near)]
 Scan# : 5
 RT : 0.15 min
 BP : m/z 426.2837 Int. : 725.43
 Output m/z Range : 100.0000 to 620.0000 Cut Level : 0.00 %
 7506593

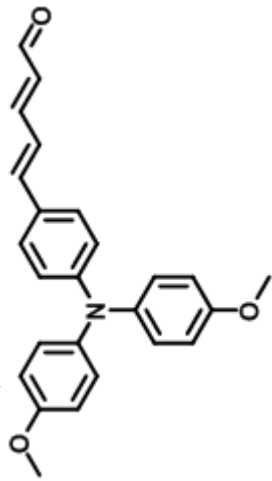


Chemical Formula: $C_{26}H_{22}N_2O_4$
 Exact Mass: 426.16
 Molecular Weight: 426.46

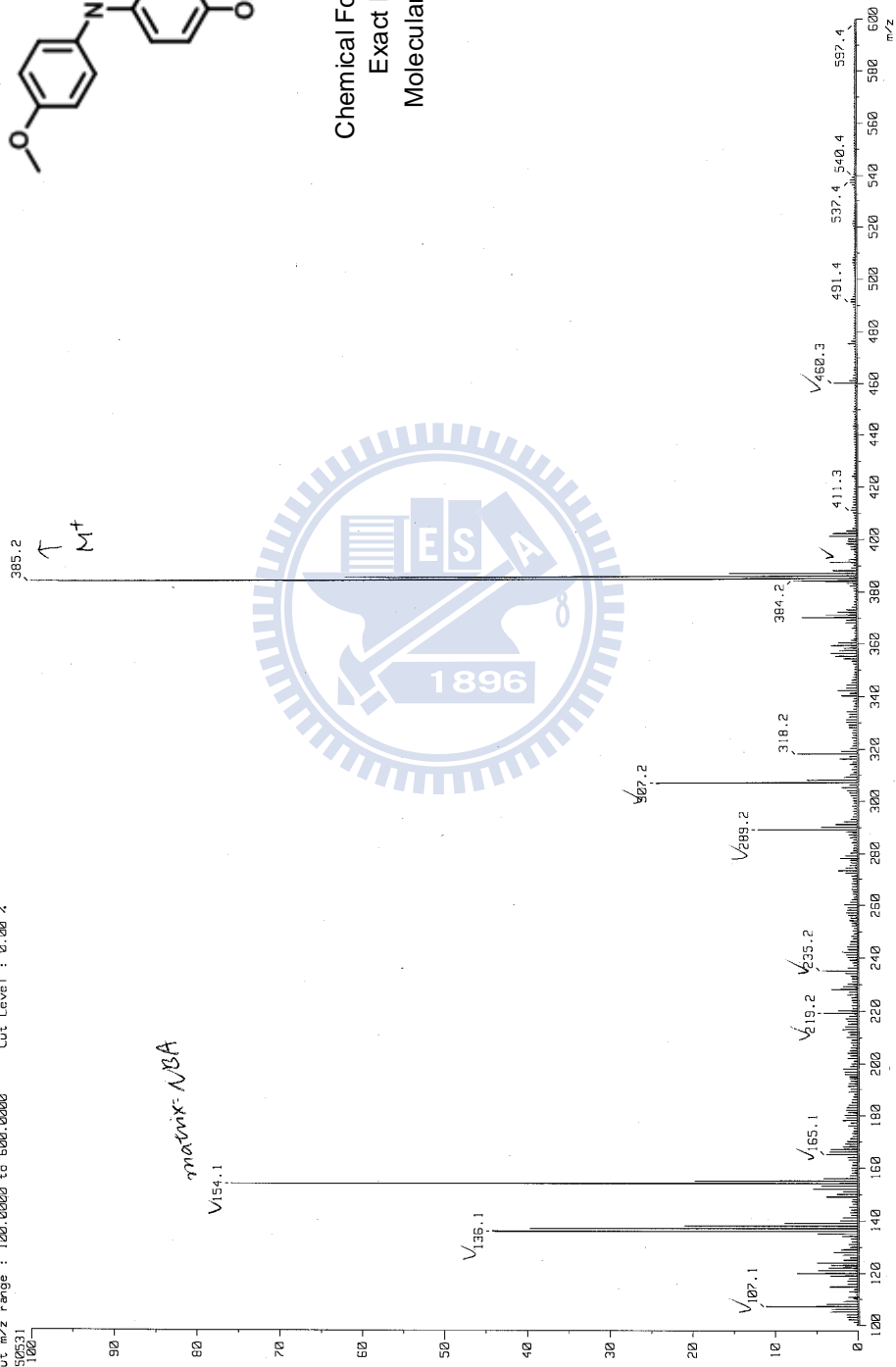


附圖三十四、化合物 AN2CA 之 FAB-MS 圖譜

[Mass Spectrum]
 Date : 13-Jul-2010 17:22
 Data : 180J113 05-001
 Sample : HCY-2-061
 Note : NBT
 Inlet : NBT
 Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 Scan# : 1
 RT : 0.00
 Mass : 701.02
 BP : m/z 385.2442
 Output m/z range : 100.0000 to 600.0000
 Cut Level : 0.00 %
 7337631

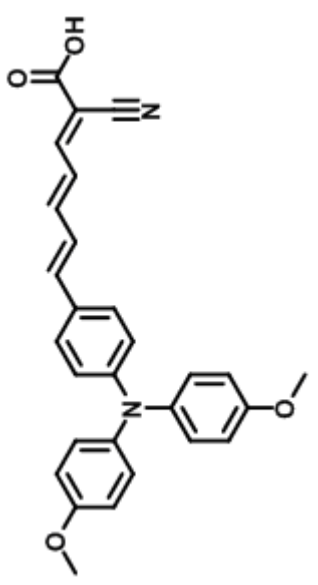


Chemical Formula: C₂₅H₂₃NO₃
 Exact Mass: 385.17
 Molecular Weight: 385.46

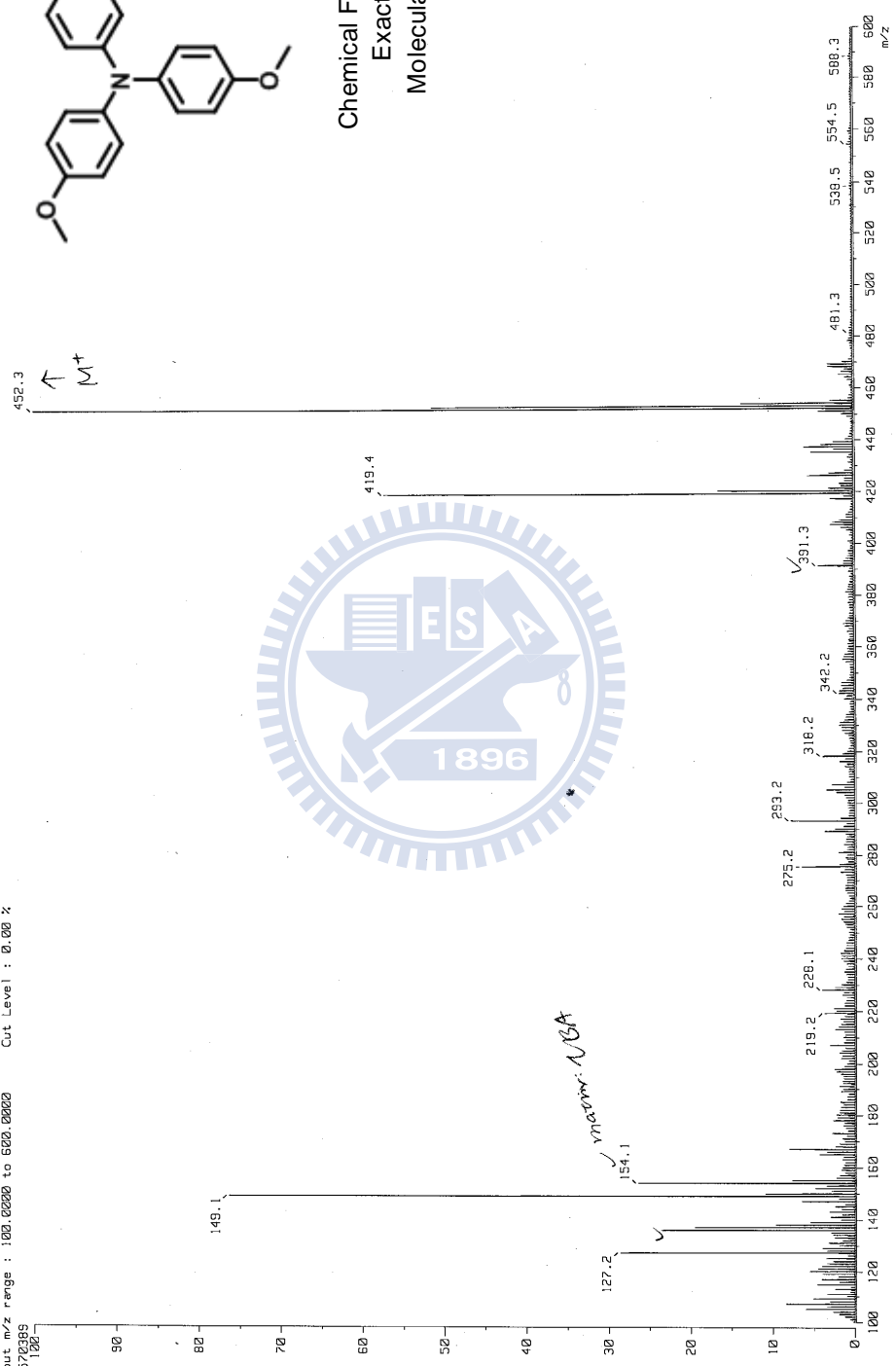


附圖三十五、化合物 12 之 FAB-MS 圖譜

[Mass Spectrum]
 Date : 13-Jul-2010 17:25
 Sample: HCY-2-065
 Note: NGA
 Inlet: Direct Ion Mode: FRB+
 Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
 RT: 0.00 min Scan#: 1
 BP: m/z 452.2787 Int.: 435.87
 Output: m/z range: 100.0000 to 600.0000
 4572385
 100



Chemical Formula: C₂₈H₂₄N₂O₄
 Exact Mass: 452.17
 Molecular Weight: 452.50



附圖三十六、化合物 AN3CA 之 FAB-MS 圖譜