

# 可熱交聯之碳六十、碳七十衍生物：合成、鑑定及其在反式 太陽能電池之應用

學生：李佩蓉

指導教授：鄭彥如 博士

國立交通大學 分子科學研究所 碩士班

## 摘要

本研究設計六個容易合成的碳六十/碳七十衍生物，內含兩個可熱交聯之苯乙烯基團的樹枝狀結構，其中PC<sub>61</sub>BSD、PC<sub>71</sub>BSD 和PCBS是以目前最廣泛被利用的PCBM分子做為主體來設計，而另外三個材料POSDF、ISDF和PASDF則是分別以pyrrolidono、isoxazolo和pyrazolo之異原子五環結構，作為連接交聯基團和碳六十之間的橋樑。這些材料經由160-180 °C的低溫加熱三十分鐘，即可在原位置完成交聯，產生一堅固可附著並具抗溶劑溶蝕力之薄膜。經由熱交聯產生的三度空間網絡，能使此中間層克服和主動層間介面溶蝕的問題，讓主動層可以成功的沈積於中間層上，實現多層反式太陽能電池元件，全程使用低成本之濕式製程製作的構想。以ITO/ZnO/C-PC<sub>61</sub>BSD/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag為結構製作的反式太陽能電池，除了可將元件效率提升到4.4%，且在元件未封裝的情況下，也表現出卓越的長期穩定性。導入中間層的元件成果，大幅的勝過未導入中間層材料，結構為ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag的反式參考元件(PCE = 3.5%)。在由 C-PC<sub>61</sub>BSD 和主動層之 P3HT 和 PCBM 形成的兩種局部異質介面 (P3HT/C-PC<sub>61</sub>BSD和PCBM/C-PC<sub>61</sub>BSD)上，C-PC<sub>61</sub>BSD都產生許多正面的影響，包含提供額外異質介面增加激子拆解的效率、抑制漏電流、降低主動層和氧化鋅層介面間的電阻和為主動層提供成核點，誘導主動層產生更有效的縱向梯度微相分離型態，並提升電子施體P3HT的結晶度，最後還有避免電洞從氧化鋅層內的晶界，傳遞到ITO陰極。導入C-POSDF中間層之元件效率為2.33%，較參考元件差，主要歸因於POSDF較高的交聯溫度和C-POSDF抗溶劑溶蝕力較差，在其後

主動層的濕式製程中會發生介面溶蝕的現象。雖然**C-ISDF**和**C-PASDF**擁有較低的LUMO能階，可提供階梯狀電子向下傳遞的途徑，但以**C-ISDF**和**C-PASDF**做為中間層之元件效率，卻出乎意料的低。推測應為**C-ISDF**和**C-PASDF**擁有較低的LUMO能階和較大的電子親和力，使得電子不能有效的傳遞到下層的氧化鋅層。此外，**C-ISDF**和**C-PASDF**所形成的交聯網絡內，分子間的排列可能異於PCBM衍生物，造成主動層型態的改變，對主動層中電子傳遞和縱向梯度微相分離產生負面影響。本研究證明，導入可熱交聯之**C-PC<sub>61</sub>BSD**作為元件的中間層，確實可以讓元件的效率增加，並作為往後製作高效率且高穩定之反式太陽能電池的標準程序。



# Thermally Cross-Linkable Fullerene Derivatives: Synthesis, Characterization, and Applications for Inverted Solar Cells

Student: Pei-Jung, Li

Advisers: Dr. Yen-Ju Cheng

Department of Molecular Science National Chiao Tung University

## Abstract:

Six fullerene derivatives, functionalized with a dendron containing two styryl groups as thermal cross-linkers, has been rationally designed and easily synthesized. The structure of **PC<sub>61</sub>BSD**, **PC<sub>71</sub>BSD** and **PCBS** is based on the most widely used methanofullerene PCBM molecule, while **POSDF**, **ISDF** and **PASDF**, respectively, consist of pyrrolidono, isoxazolo and pyrazolo heterocyclic rings as the bridges to connect the crosslinkers with fullerenes. In situ cross-linking of these materials was carried out by heating at a low temperature of 160-180 °C for 30 min to generate a robust, adhesive, and solvent-resistant thin film. The crosslinked network enable a sequential active layer to be successfully deposited on top of the interlayer to overcome the problem of interfacial erosion and realize a multilayer inverted device by all-solution processing. An inverted solar cell device based on an ITO/ZnO/C-**PC<sub>61</sub>BSD**/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag configuration not only achieves enhanced device characteristics, with an impressive PCE of 4.4%, but also exhibits an exceptional device lifetime without encapsulation. It greatly outperforms a reference device (PCE = 3.5%) based on an ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag configuration without the interlayer. This **C-PC<sub>61</sub>BSD** interlayer exerts multiple positive effects on both P3HT/**C-PC<sub>61</sub>BSD** and PCBM/**C-PC<sub>61</sub>BSD** localized heterojunctions at the interface of the active layer,

including improved exciton dissociation efficiency, reduced charge recombination, decreased interface contact resistance, and induction of vertical phase separation to reduce the bulk resistance of the active layer as well as passivation of the local shunts at the ZnO interface. The devices integrated with **C-POSDF** as the interlayer showed the inferior device performance with a PCE of 2.33 %, as compared to the reference device. The decreased performance is mainly ascribed to the higher crosslinking temperature of **POSDF** and poor solvent resistance of **C-POSDF** that resulted in the interfacial erosion during the solution-processing. Although **C-ISDF** and **C-PASDF** with lower LUMO energy levels can provide cascade electron transport pathways, unexpectedly, the devices based on **C-ISDF** and **C-PASDF** as the interlayers exhibited worse device performance. Several factors may be responsible for this result. First, **C-ISDF** and **C-PASDF** with low-lying LUMOs and higher electron affinities may hinder the electrons to efficiently enter the ZnO bottom layer. Second, the intermolecular packing in the crosslinked network of the **C-ISDF** and **C-PASDF** may be very different from that of PCBM-based materials, leading to different morphologies that negatively influence the electron transport as well as the phase separation of the active layer. Based on our study, incorporation of **C-PC<sub>61</sub>BSD** interlayer could become a standard procedure in the fabrication of highly efficient and stable multilayer inverted solar cells.

## 謝誌

終於到了可以寫謝誌的這一刻了，感覺好奇妙，兩年來的點點滴滴不斷在腦海裡播放，好像在看紀錄片一樣。這兩年真的很辛苦，尤其是物化考試的時候，念到都快要哭了，還有實驗都做不出來的時候，真的很想把 compound 抓起來毒打。能夠順利畢業，當然要感謝我最親愛的家人拉，常常要聽我抱怨哀嚎，也會常常寄好吃的食物給我吃，雖然有時候漏東漏西，不過還是讓我覺得很溫暖。同時也要感謝老師們的耐心教導，有時都很不好意思，覺得鄭老師快要被我逼瘋了，還好老師沒有放棄我，尤其在最後水深火熱的緊要關頭，給我很多幫助跟意見，真的很謝謝老師。我也要感謝我的超級好朋友，王思惠小姐，謝謝你陪我走過在新竹的這六年，以前我們天天見面，以後你去工作，我一定會很想妳的，妳不要到時見色忘友，都不理我！還有在交大的五妞妞，白目芝、機車芬、釣魚萱和騷包萱，妳們是我碩班最大的收穫，因為有妳們生活變得很有趣，跟你們出去玩耍超級開心的，每次都很期待大家一起出去玩，以後也要常常聯絡唷。陳亭芝，我一定會記得先預約的！還有在實驗室認識的好麻吉們，天心每天都陪我聊八卦分享生活，以後沒人可以跟你一樣跟我 girls' talk 怎麼辦，還有天心老是幫我買好吃的早餐，在我水深火熱時借我滑鼠，給我加油打氣，忍不住要說天心真好；小誠很熱心常常幫我的忙，而且小誠好會講又很好笑，都不會冷場 very good，還好有你當我們這一組的軍師，不然我們這一組早就垮了，我能夠畢業小誠是一大功臣耶；活潑開朗的小毛，大家都稱讚！除了幫我做元件，口試時還進來當我的擋箭牌，轉移樹哥的注意力，揪甘心~而且萬事通小毛什麼都懂，問你問題總是滿載而歸，但是玩樂起來 so crazy；還有常常關心我的美美，老是拿食物把我餵飽飽，你隔壁那個應該要好好學習一下，呵呵~當然還有跟我一起修物化的逸芃，我們終於解脫囉，物化終於離我們遠去，喔耶！！！！

當然也要感謝我的好戰友們，我們大家從碩一一起奮鬥到現在。帶很多專題生的憲哥，很榮幸成為你的第一屆學生，讓我學會使用實驗室的很多器材，希望

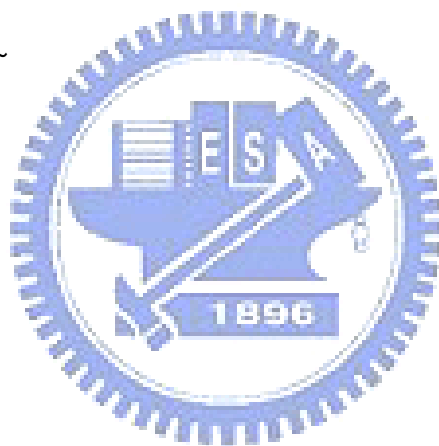
你能夠快快順利畢業囉；嘴巴很賤其實是新好男人的鴻爺，跟你一組的時候給你帶來很多麻煩，真不好意思，雖然你不讓我當紅娘，但還是希望你趕快找到氣質正妹囉；很替大家著想又熱心助人的土龍，這段時間真的受到你很多幫助，希望你也可以早早畢業；還有愛看鄉土劇的昌昌，真的是個厲害又有趣的人，每次看到你眼睛瞪很大，就好好笑。

還有還有要謝謝實驗室的好學長們：講話超級好笑的秋翔是真的很有實力，合成問題在你的幫助下都是小 case；常常講笑話給大家聽的大砲，你快回來講笑話給我們聽；知道很多美食和旅遊情報的阿輝，總是有很多出遊的鬼點子，給大家帶來很多歡樂；很細心貼心的承叡，總是給我很多關心跟幫助；總是幫大家處理雜事的小明哥，這幾年辛苦你了；大家公認的大帥哥型男群哥，雖然跟女生話少少，但是講解實驗鉅細靡遺，照群哥的方法絕對不會爆炸；愛去台北的小施哥，也是很熱心的人，在實驗上給我很多的幫助；合成鬼才晉業學長，除了做實驗又快又準，對中醫也很有研究，學妹受益良多；還有實驗一把罩，人也很好的敏碩學長，把實驗室管理的井然有序，還一個人默默的把藥品們分類，真的很辛苦；剛進實驗室不久的小朱學長，在無塵室裡給我許多幫助和建議，讓我可以順利的把 data 們生出來，真的很謝謝大家！

當然一定要感謝實驗室可愛又貼心的學弟妹們拉！我跟昌昌論文獎比賽時，你們全員到齊，真的讓人很感動。常讓人很窩心的真男人，能夠跟你一起修物化真好，你四方奔走得到的習題解答，還有期末考前的鼓勵，幫助我戰勝物化，希望你趕快找到可愛女生，下次要攜伴出遊唷；常常被說笑聲很白爛的佑勳，其實是個單純又貼心的好男生，而且你真的好好笑，有種天生的搞笑吸引力，對自己要多一點信心阿；開車很兇狠但是汽車要待轉的蔡偉撰，是個極品好男生，很聰明也很認真，全年無休做實驗，我還要出去玩拉！快點快點來計畫一下；精力充沛的小安，開車技術一流，小安快車品質保證，做事進度飛快讓人好羨慕；還有實驗室的兩大正妹，育如和 peggy，衣服不重複的育如總是跟我分享很多好康的

資訊，就跟百寶箱一樣，以後就沒人跟我說了，好傷心唷~化眼妝很厲害的peggy，睫毛眨阿眨電死一票男生，以後女生們還是要一起出來聚會耶！反應機構很強的大安，做的東西超級麻煩，但是還是很認真的勇往直前；愛吃捲心酥的修哥，人很 nice 總是跟我分享許多有趣的事，還有好好吃的捲心酥~呵呵

最後要感謝小白，陪我走過最後這段水深火熱的日子，在我不爽的時候當我的出氣桶，在我沮喪的時候給我加油打氣，在我肚子餓的時候給我好吃的食物，兩朵葉子很多的玫瑰花，長的很像小白的青蛙，暖暖的紅豆湯，只有鳳梨的鳳梨蝦球，樹形橋的夕陽，騎車騎好久的山上人家，漂亮的林美石磐步道，還有你說我是母猩猩，這些點點滴滴我會一直記在心裡！我要離開實驗室了，大家再見，謝謝你們這兩年的照顧，很捨不得你們，希望每個人都能夠快快樂樂，實驗順利早早畢業！Goodbye~~~



## 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
目錄.....	VIII
合成目錄.....	X
表目錄.....	XI
圖目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
1.1 太陽能電池簡介.....	1
1.2 有機太陽能電池的原理及元件演變.....	3
1.3 有機太陽能電池的基本參數.....	7
1.3.1 開路電壓 (Open Circuit Voltage, $V_{oc}$ ) .....	8
1.3.2 短路電流 (Short Circuit Current, $I_{sc}$ ) .....	8
1.3.3 填充係數 (Fill Factor, FF) .....	9
1.3.4 入射光轉換電效率 (incident photon to current efficiency, IPCE).....	9
1.3.5 能量轉換效率 (power conversion efficiency, PCE) .....	10
1.4 碳六十衍生物之簡介.....	10
1.5 正反結構有機太陽能電池.....	11
1.5.1 正結構有機太陽能電池.....	11
1.5.2 反結構有機太陽能.....	12
1.6 研究動機.....	14
第二章 結果與討論.....	16
2.1 合成設計與步驟.....	16



2.1.1 [6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> -butyric styryl dendron ester(PC <sub>61</sub> BSD)之合成途徑介紹.....	18
2.1.2 [6,6]-Phenyl-C <sub>71</sub> -butyric styryl dendron ester(PC <sub>71</sub> BSD)之合成途徑介紹.....	19
2.1.3 [6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> -butyric styrene(PCBS)之合成途徑介紹.....	20
2.1.4 Pyrrolidine styryl dendron fullerene (POSDF)之合成途徑介紹.....	21
2.1.5 Isoxazolo styryl dendron fullerene (ISDF)之合成途徑介紹.....	21
2.1.6 Pyrazolo styryl dendron fullerene (PASDF)之合成途徑介紹.....	23
2.2 熱性質.....	24
2.3 電化學性質.....	32
2.4 光物理性質.....	36
2.5 反式太陽能電池製作與性質.....	44
2.6 結論.....	53
第三章 實驗部分.....	55
3.1 試藥.....	55
3.2 量測儀器.....	55
3.2.1 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR).....	55
3.2.2 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) .....	55
3.2.3 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA) .....	56
3.2.4 傅立業紅外光光譜儀鑑定 (Infrared Spectrometer, IR).....	56
3.2.5 紫外線與可見光光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer).....	56
3.2.6 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV) .....	57
3.2.7 太陽光模擬元件量測系統(AM 1.5).....	57
3.3 有機太陽能電池元件製作.....	58
3.4 合成部分.....	59
第四章 參考資料.....	69
附錄.....	71

## 合成目錄

Scheme 1.	PC <sub>61</sub> BSD 之合成.....	18
Scheme 2.	PC <sub>71</sub> BSD 之合成.....	19
Scheme 3.	PCBS 之合成.....	20
Scheme 4.	POSDF 之合成.....	21
Scheme 5.	ISDF 之合成.....	22
Scheme 6.	PASDF 之合成.....	23



## 表 目 錄

Table 1.	材料之裂解溫度.....	24
Table 2.	材料之交聯溫度.....	28
Table 3.	材料之 LUMO 能階.....	32
Table 4.	材料之溶解比例.....	37
Table 5.	材料之交聯測試.....	41
Table 6.	PC <sub>61</sub> BSD 之元件效率結果.....	44
Table 7.	六個材料之元件效率結果.....	47



## 圖目錄

圖 1-1.	各類太陽能電池效率圖.....	1
圖 1-2.	單層結構元件示意圖.....	3
圖 1-3.	雙層異質接面元件示意圖.....	4
圖 1-4.	太陽能電池之光電轉換原理.....	4
圖 1-5.	塊材異質接面元件示意圖.....	6
圖 1-6.	太陽能電池的電流-電壓曲線.....	7
圖 1-7.	碳六十和碳七十吸光光譜.....	11
圖 1-8.	(a)正結構元件 (b) 正結構元件加入氧化金屬層 (c) 反結構元件 (d) 反結構元件加入交聯碳六十衍生物之中間層.....	11
圖 1-9.	正反結構電荷移動示意圖.....	13
圖 1-10.	導入自組裝中間層之反結構元件.....	14
圖 1-11.	導入可交聯碳六十衍生物之中間層的反結構元件流圖.....	15
圖 2-1.	Scheme 設計概念.....	16
圖 2-2.	苯乙烯聚合之反應機制.....	17
圖 2-3.	反式太陽能電池導入中間層後, LUMO 間電子轉移示圖.....	23
圖 2-4.	PC <sub>61</sub> BSD 之 TGA 圖.....	25
圖 2-5.	PC <sub>71</sub> BSD 之 TGA 圖.....	25
圖 2-6.	PCBS 之 TGA 圖.....	26
圖 2-7.	POSDF 之 TGA 圖.....	26
圖 2-8.	ISDF 之 TGA 圖.....	27
圖 2-9.	PASDF 之 TGA 圖.....	27
圖 2-10.	PC <sub>61</sub> BSD 之 DSC 圖.....	29
圖 2-11.	PC <sub>71</sub> BSD 之 DSC 圖.....	29

圖 2-12. PCBS 之 DSC 圖.....	30
圖 2-13. POSDF 之 DSC 圖.....	30
圖 2-14. ISDF 之 DSC 圖.....	31
圖 2-15. PASDF 之 DSC 圖.....	31
圖 2-16. PC <sub>61</sub> BSD 之 CV 圖.....	33
圖 2-17. PC <sub>71</sub> BSD 之 CV 圖.....	34
圖 2-18. PCBS 之 CV 圖.....	34
圖 2-19. POSDF 之 CV 圖.....	35
圖 2-20. ISDF 之 CV 圖.....	35
圖 2-21. PASDF 之 CV 圖.....	36
圖 2-22. PC <sub>61</sub> BSD 之 UV-Vis 圖.....	38
圖 2-23. PC <sub>71</sub> BSD 之 UV-Vis 圖.....	38
圖 2-24. PCBS 之 UV-Vis 圖.....	39
圖 2-25. POSDF 之 UV-Vis 圖.....	39
圖 2-26. ISDF 之 UV-Vis 圖.....	40
圖 2-27. PASDF 之 UV-Vis 圖.....	40
圖 2-28. PC <sub>61</sub> BSD 之 IR 圖.....	41
圖 2-29. PC <sub>71</sub> BSD 之 IR 圖.....	42
圖 2-30. PCBS 之 IR 圖.....	42
圖 2-31. ISDF 之 IR 圖.....	43
圖 2-32. PASDF 之 IR 圖.....	43
圖 2-33. 加入中間層之反結構元圖.....	44
圖 2-34. PC <sub>61</sub> BSD 之 <i>I-V</i> 曲線圖.....	44
圖 2-35. 元件 A 和 B 中,主動層和底層之四種局部異質接面圖.....	45
圖 2-36. PC <sub>71</sub> BSD 之 <i>I-V</i> 曲線圖.....	47

圖 2-37. PCBS 之 $I-V$ 曲線圖.....	48
圖 2-38. ISDF 之 $I-V$ 曲線圖.....	49
圖 2-38. ISDF 之 $I-V$ 曲線圖.....	50
圖 2-40. POSDF 之 $I-V$ 曲線圖.....	52
圖 2-41. 暴露在一般環境35天之元件效率變化.....	53
圖 3-1. 本研究之元件結構圖.....	58

