

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

含有超分子結構之共軛樹枝狀  
高分子之合成與能量轉移的探討

Synthesis of Conjugated Dendritic Polymer with  
Supramolecular Structure and Investigation on Energy Transfer

研究生：李明修

指導教授：林宏洲 教授

中華民國一百年七月

含有超分子結構之共軛樹枝狀

高分子之合成與能量轉移的探討

Synthesis of Conjugated Dendritic Polymer with  
Supramolecular Structure and Investigation on Energy Transfer

研究生：李明修

Student : Ming-Shiou Lee

指導教授：林宏洲

Advisor : Hong-Cheu Lin

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fullfillment of the Requirements

for the Degree

of Master

in Materials Science and Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

含有超分子結構之共軛樹枝狀高分子的合成與能量轉移之探討

學生：李明修

指導教授：林宏洲

國立交通大學材料科學與工程學系（研究所）碩士班

## 中文摘要

本論文主要是在合成出具有超分子氫鍵性質的奈米複合材料，並探討其之間的能量轉移效應，我們首先合成具有 Thiol 官能基之 perylene bisimide 的表面修飾材料，將其分別命名為 T-PNH 及 T-PC6，並且合成了氧化鋅奈米棒，目的為增加電子傳導出去的機率。最後利用氫鍵受體及氫鍵給體理論，我們成功合成出擁有 2,4-bis(ethyl-amino)-1,3,5-triazine 結構的塞酚樹枝狀高分子，將其命名為 15T5N。期待此類的奈米複合材料藉由氫鍵的形成，能有良好的能量轉移效應，未來可以應用於太陽能電池及化學感測材料上，來增進效率以及感測靈敏度，這些奈米複合材料利用 ESCA、變溫 FT-IR、UV-visible、PL、TGA、CV 以及 TEM 來進行物性探討，最後利用 TRPL 來探討能量以及電子轉移的效應。

關鍵字: 塞酚樹枝狀高分子、成苊苯亞醯胺、氧化鋅奈米棒、氫鍵作用力、能量轉移

# Synthesis of Conjugated Dendritic Polymer with Supramolecular Structure and Investigation on Energy Transfer

Student : Ming-Shiou Lee

Advisors : Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

The aim of this thesis is to synthesize the nano-composites with supermolecular hydrogen-bonded properties, and to investigate the energy transfer effect among these nano-composites. Above all, we successfully synthesized two kind of surfactants of perylene bisimide with thiol group were synthesized and named as T-PNH、T-PC6, which is to compare the differences to the energy-transfer properties. Moreover, ZnO nanorods was been synthesized can lead to an improved transport probability of electrons and energy. Sequentially, based on the principle of hydrogen-bonding donor and acceptor, thiophene dendrimer with 2,4-bis(ethylamino)-1,3,5-triazine was synthesized and denominated as 15T5N. We expected that these nanocomposites will have favorable energy transfer effect by means of formation of the hydrogen bonding, which could lead performances of photovoltaic cell and chemical sensor to improve in further investigations.

The identification and the investigation of photophysical properties were researched by ESCA、FT-IR、UV-visible、PL、TGA、CV and TEM. Finally, we use the TRPL to investigate the effect of energy transfer and electrons transfer.

Key words : thiophene dendrimer、perylene bisimide、ZnO nanorod、hydrogen-bonding、energy transfer

## 誌謝

承蒙恩師；指導教授 林宏洲博士於本人就讀研究所兩年期間，對於本人在研究與實驗技術提攜上以及孜孜不倦的諄諄教誨，無論是在論文題目上的選定、研究方向、研究架構上，都給予悉心的指導相授，在合成實驗上都給予相當的支持與鼓勵，並給予學習的機會為實驗室服務與訓練解決問題的能力，可以完成此篇論文，在此致上最誠摯的謝意。

論文口試期間，勞煩台灣大學材料科學與工程學系林金福教授、交通大學應用化學系許千樹教授、材料科學與工程學系黃華宗教授在百忙之中能夠撥冗細審，惠賜卓見，受益匪淺，在此對老師們的指導敬上無限的感謝。

求學與撰寫論文期間，感謝指導我有機合成的黃煜證學長、以及幫助我完成此項篇論文的吳彥興學長，使我能夠順利進行實驗以及測量，給予莫大的幫助。也相當感謝實驗室的學長姐們：玄之、奕宏、曉萍、威宏、鈞傑、Rajen、Sata、Muthiah、Raju...；同學春吉、士傑、瑋廷，還有學弟妹冠穎、佳霖、李涵、德正...等人經常給予幫助，使研究能夠順利進行，祝福大家前途光明。

最後在此也向我最摯愛的家人—爸爸、媽媽、哥哥、姐姐、大嫂，獻上無限的謝念，陪伴著我一路走來，不但提供生活經濟還有心靈相挺，因為他們一路相伴以及無悔支持！讓我得以順利畢業。

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	xi
第一章 諸論.....	1
1-1 前言.....	2
1-2 受體-給體系統.....	6
1-3 氧化鋅奈米棒.....	9
1-3-1 奈米氧化鋅簡介及應用性.....	9
1-3-2 氧化鋅奈米棒的製備.....	11
1-3-3 奈米氧化鋅的表面改質.....	13
1-4 表面修飾劑 Perylene 介紹.....	16
1-5 超分子作用力介紹.....	19
1-5-1 氫鍵作用力.....	20
1-6 螢光的能量轉移.....	24
1-6-1 能量轉移原理.....	24

第二章 文獻回顧及研究動機 .....	28
2-1 文獻回顧 .....	32
2-2 研究動機 .....	40
第三章 實驗部分 .....	42
3.1 實驗儀器設備 .....	43
3-2 實驗藥品及溶劑 .....	48
3-3 有機合成流程 .....	50
3-4 氧化鋅奈米棒的合成與表面改質 .....	63
第四章 實驗結果與討論 .....	64
4-1 UV-visible、PL 吸收圖譜分析 .....	65
4-2 TGA 熱重分析儀分析 .....	79
4-3 FT-IR 光譜之分析 .....	81
4-4 XPS 測定 .....	87
4-5 TEM 穿透式電子顯微鏡分析 .....	89
4-6 循環伏安法測定 .....	91
4-7 螢光生命週期分析 .....	97
第五章 結論與未來展望 .....	104
參考文獻 .....	107
附圖 .....	117

# 圖目錄

## (第一章)

圖 1-1 有機礦物能源存量.....	2
圖 1-2 太陽能電池中的光電轉化機制 .....	7
圖 1-3 受體-給體系統的電荷分離(Charge separation)及能量傳導 .....	8
圖 1-4 施體(D)與受體(A)的分子軌域交互作用 .....	9
圖 1-5 EAPS 修飾於氧化鋅外層，作為辨識醛基的感測材料 .....	15
圖 1-6 以 APS 修飾於氧化鋅奈米棒作具方向性之奈米發光體.....	15
圖 1-7 NTCDA、NTCDI 分子結構圖 .....	16
圖 1-8 以 PBI 取代 PCBM 之 BHJ solar cells 元件示意圖.....	17
圖 1-9 具 triazine 的 PBI 用來檢測 cyanurates 的顏色變化.....	18
圖 1-10 以 PBI 高分子鏈作為受體，探討光誘導電荷轉移效應.....	18
圖 1-11 利用多重氫鍵組成之 DNA 雙股螺旋.....	21
圖 1-12 多重氫鍵下形成穩定的化合物 .....	22
圖 1-13 三氫鍵自組裝形成 nanoparticle.....	22
圖 1-14 以多重氫鍵偵測三聚氰胺(melamine)之應用 .....	23
圖 1-15 donor 的螢光光譜與 Acceptor 的吸收光譜重疊圖 .....	25

(第二章)

圖 2- 1 thiphen dendrimer 披覆於 CdSe 奈米粒子 .....	32
圖 2- 2 P3HT/CdSe composite 與 P3HT-CdSe nanocomposite.....	33
圖 2- 3 有機染料吸附於 ZnO 奈米粒子 .....	34
圖 2- 4 ZnO-CAMIZ PL 放光光譜、TRPL 光譜 .....	34
圖 2- 5 CdSe-RB/P3HT 光伏裝置 .....	35
圖 2- 6 I-V 曲線分布 .....	35
圖 2- 7 吸光染料披覆 ZnO 之 BHJ 元件.....	36
圖 2- 8 添加 relay dye 提升染料敏化太陽能電池光電效率 .....	37
圖 2- 9 以 -SH/-COOH 官能基覆蓋於 ZnO 奈米粒子表面.....	38
圖 2- 10 ZPDI 作為選擇性偵測 perylene 的感測材料.....	38
圖 2- 11 將共軛分子 1 嫁枝於奈米氧化鋅表面及其能階圖 .....	39
圖 2- 12 (a)ZnO nanorods(left) and 1-ZnO nanorods(right) .....	39
圖 2- 13 奈米複合材料設計示意圖 .....	41

(第三章)

圖 3- 1 15T5N 合成流程圖 .....	50
圖 3- 2 Surfactants(T-PNH、T-PC6)合成流程圖 .....	59

(第四章)

圖 4- 1 ZnO、T-PNH、不同比例 ZnO-PNH 之吸收光譜.....	65
圖 4- 2 ZnO、ZnO-PNH 不同重量百分比之放光光譜圖 .....	67
圖 4- 3 T-PNH 吸收峰(accepter)、ZnO 放光波長(donor)重疊圖.....	67
圖 4- 4 T-PNH、T-PNH 吸附 ZnO 奈米棒之螢光光譜 .....	69
圖 4- 5 T-PNH 吸附於 ZnO 表面之莫耳濃度檢量線.....	70
圖 4- 6 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量比的吸收光 譜圖 (in DMF) .....	71
圖 4- 7 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量比的吸收光 譜圖 (dry film) .....	71
圖 4- 8 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量比的螢光放 光光譜圖(in DMF) .....	74
圖 4- 9 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量比的螢光放 光光譜圖(dry film) .....	74
圖 4- 10 (a) 15T5N/ZnO-PNH 與 15T5N/ZnO 吸收光譜圖(dry film) .....	76
圖 4- 11 (a)15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PNH 及 15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PC6 的吸收光譜圖(in DMF) (b)15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PNH 及 15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PC6 的吸收光譜圖 (dry film) .....	77
圖 4- 12 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH、15T5N/ZnO-PC6 的 螢光光譜圖(a) in DMF (b) dry film.....	78

圖 4- 13 ZnO <sub>100</sub> -PNH、ZnO <sub>50</sub> -PNH、ZnO <sub>30</sub> -PNH、ZnO <sub>20</sub> -PNH、 ZnO <sub>10</sub> -PNH 以及 ZnO 之熱重分析圖 .....	79
圖 4- 14 (a)奈米 ZnO 棒 (b) T-PNH (c) ZnO <sub>30</sub> -PNH (d)15T5N (e)15T5N/ ZnO <sub>30</sub> -PNH 的 FTIR 疊圖 .....	82
圖 4- 15 15T5N/ZnO-PNH 升溫/降溫過程的 FTIR 疊圖 .....	84
圖 4- 16 15T5N/ZnO-PNH 升溫/降溫過程的 FTIR 疊圖 .....	85
圖 4- 17 15T5N/ZnO-PNH 變溫過程之氫鍵變化示意圖 .....	86
圖 4- 18 XPS 圖譜: 由表面測得之 S (2p <sup>3</sup> ) 區域.....	87
圖 4- 19 穿透式電子顯微鏡圖 (a)ZnO nanorod (b)ZnO-PNH (c)15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PNH.....	90
圖 4- 20 ZnO、T-PNH、15T5N 的 HOMO 和 LUMO 能階示意圖 .....	92
圖 4- 21 ZnO、T-PNH、15T5N 在氧化還原電位下的循環伏安圖 .....	93
圖 4- 22 (a)15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO <sub>50</sub> -PNH、 15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PNH、15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PC6 氧化還原電位下的循環伏 安圖 (b)氧化電位伏安圖 .....	94
圖 4- 23 15T5N 之分子模擬圖 .....	96
圖 4- 24 T-PNH 之分子模擬圖 .....	96
圖 4- 25 15T5N/T-PNH 之混氫鍵之分子模擬圖 .....	96
圖 4- 26 ZnO、ZnO/PNH 不同重量濃度之螢光半衰期圖譜 .....	98
圖 4- 27 T-PNH、ZnO、ZnO/PNH 不同重量比之螢光半衰期圖譜 .....	98

圖 4- 28 T-PNH、ZnO-PNH 的螢光半衰期圖譜 .....99

圖 4- 29 (a) 15T5N、15T5N/ZnO-PNH 的螢光半衰期光譜圖(in DMF)

(b)15T5N、15T5N/ZnO-PNH 的螢光半衰期光譜圖(dry film).....100

圖 4- 30 15T5N 混摻 ZnO-PC6、ZnO-PNH 的螢光半衰期光譜圖.....101

(第五章)

圖 5- 1 電子、能量傳遞總路徑圖 .....106



## 表目錄

表 4- 1 氧化鋅奈米棒表面改質前後之吸收峰及其螢光放光波長 .....	65
表 4- 2 ZnO 單位面積吸附之 T-PNH 莫耳數估算表.....	70
表 4- 3 ZnO <sub>100</sub> -PNH、ZnO <sub>50</sub> -PNH、ZnO <sub>30</sub> -PNH、ZnO <sub>20</sub> -PNH、ZnO <sub>10</sub> -PNH 以及 ZnO 之熱重分析圖.....	80
表 4- 4 FTIR 特徵峰整理及其變化原因 .....	86
表 4- 5 ZnO、T-PNH、15T5N、15T5N/ZnO-PNH 之電化學性質數據.	92
表 4- 6 ZnO、ZnO-PNH 不同重量比濃度之電荷傳導常數 .....	102
表 4- 7 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 之電荷傳導常數 .....	103





## 1-1 前言

能源問題是人類共同面臨的急迫問題，由於科技迅速發展，有機礦物能源(石油、天然氣、煤礦)在本世紀即可能耗用殆盡，如圖1-1，並且燃燒這些有機礦物能源伴隨產生引發空氣、環境汙染的危害，對於我們所賴以生存的大自然產生嚴重危害，近年來全球暖化、氣候變遷、聖嬰現象、海平面上升、生物絕種..等問題都已漸漸地浮上檯面，此外，近日日本 9.1級地震所引發的海嘯，造成核能廠的損害，導致的核輻射外洩的問題，引發各國驚恐，所以開發穩定而充沛的替代能源成為重要科技課題<sup>[1]</sup>。

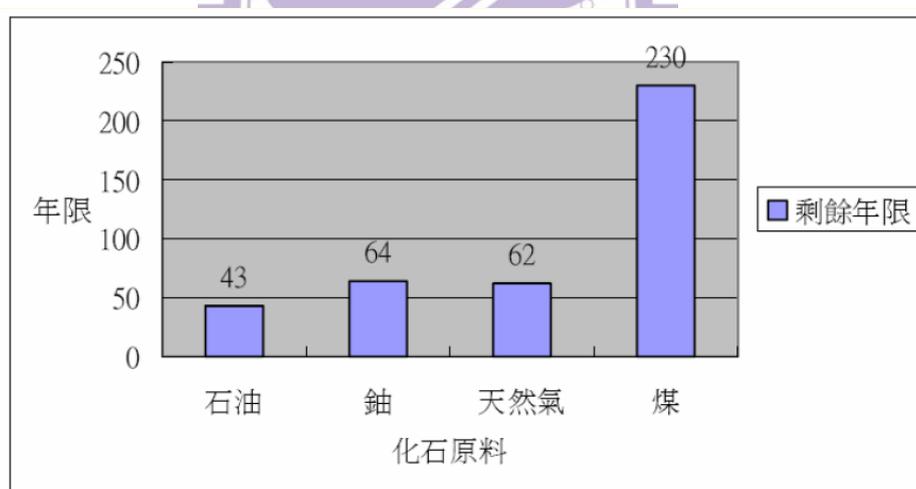


圖 1-1 有機礦物能源存量

太陽能是諸多替代能源中頗受重視的一種。它之所以受重視，其一是因為傳統有機礦物能源的源頭即為太陽能。太陽能經由光合作用進入生物圈的食物鏈底層，而大量古代生物聚落的化石即轉化為石油

礦或煤礦。所以有效率地使用太陽能就能夠解決有機礦物耗盡後能源需求的缺口。其二是因為太陽能本身不帶來任何污染，最符合環保概念；再加上它源源不絕地被傳送到地表，因而最符合永續發展的需求。

地表所接受之陽光能量約有百分之四十五集中在人類的可見光波段內。大部分的物質若能吸收這個波段的光子，其吸光的結果通常會使物質由它的電子結構基態躍遷到它的電子結構激發態。而處於激發態的物質無可避免地會經由無法以能源形式利用的其他管道耗散能量，耗散管道越多，則太陽能電池的效率會越低。

運用太陽能的技術之發展面臨的主要困難即在於防止能量耗散。生產太陽能電池也需要消耗能量。目前效率最高的矽基質太陽能電池的生產過程中所耗用的能量，超過該電池生命週期內所能產出的能量。換言之，到目前為止，太陽能電池尚不能真正成為人類能源問題的一個解決方法，仍然需要更多的學術、商界研究，來提升其太陽能電池的光電轉化效率及降低製作成本。

新型太陽能電池的發展方向大略有以下幾個重點：一是使用花費少且可以容易得到的材料；二是用最簡便的製程製作元件，降低生產成本；三是盡量吸收寬波段的陽光；四是以損耗最低方式將感光物質吸收到的光能轉化為電能，有效將電子傳遞到電極，將電能輸出<sup>[2]</sup>。

當我們在設計應用於光電材料上的有機分子/高分子結構時，最重要的就是其電子傳遞的性質，具共軛性的高分子/有機分子上未定域化的 $\pi$ 電子，透過共振來有效傳遞電子。具共軛性高分子/有機分子因為具有傳遞電子性質，所以又被稱為導電高分子/導電分子，被廣泛的應用在有機光電材料上如 LEDs (Light emitting diodes)、薄膜電晶體(Thin film transistors)、有機太陽能電池(Organic solar cells)、異質接面有機太陽能電池 (Bulk-heterojunction organic solar cells) 等<sup>[3-10]</sup>，也因其共軛性延伸，可以吸收特定波長的光，且靈敏性高的特質，可以應用在化學/金屬離子感測材料(Sensor materials)上<sup>[11]</sup>。

對於有機太陽能電池(Organic solar cells)而言，當光照射在吸光材料上形成激發子(Exciton)，再經電荷分離(Charge separation)後，其電子是否能夠有效傳遞至電極材料上，是決定此太陽能電池發光效率的主要因素<sup>[12]</sup>。對異質接面有機太陽能電池 (Bulk-heterojunction organic solar cells)而言，分別採用共軛高分子作為電子給體(Electron donor)、奈米分子作為電子受體(Electron acceptor)，將其混和做為主動層(Active layer)的材料，受光激發的共軛高分子能夠有效的將電子傳遞給奈米分子<sup>[13]</sup>。著名的BHJ太陽能電池即是以poly(3-hexylthiophene) (P3HT)作為donor material，[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)作為donor material<sup>[14]</sup>。

由於當吸光材料吸收光子而躍遷至激發態之後，將激發能量轉換成電能傳導至半導體之外而回到基態，但它也可能在未完成電子轉移的情況下，經由其它的管道釋放出能量而回到基態。這些管道可能包括各種非輻射或輻射的躍遷過程。所有這些不利於電子轉移的過程，可以統稱為耗散或弛緩過程。所以電子轉移過程會成為影響元件效率很重要的因素，透過設計材料及元件結構改良、改良半導體奈米粒子以及導入分子間作用力就可以來提升電子轉移，進而提升元件效率。

在近幾年的研究中，結合共軛結構的有機分子及奈米無機金屬材料的元件受到學術、商業界的注意<sup>[15]</sup>，目前太陽能電池結合現在的奈米技術，大概可分為下列幾類：

1. 薄吸收層太陽電池 (ThinAbsorberSolarCell)，又可分為：

(1) 染料敏化 (Dye-Sensitized) 太陽電池

(2) 超薄吸收層 (Extra-ThinAbsorber;ETA) 太陽電池

2. 有機／奈米無機複合材料太陽電池

3. 量子井 (QuantumWells) 及量子點 (QuantumDots) 太陽能電池

4. 奈米結構熱電太陽電池

在超分子化學領域，設計官能性超分子結構在有機分子上是超分子化學應用的主要設計方向，由於氫鍵鍵結的方向性及特異性的優點，可以使有機分子或無機分子擁有自組裝 (self-assembly) 的行為，提供

有效的 H-donor 及 H-accept 官能基與分子間的能量及電子轉移。

在此研究中，我們建構一個有效的電子傳遞系統，有幾個主要成分：(1) Photon absorption: 發展新穎共軛高分子能有有效吸收光子產生 exciton (2) Supramolecular force: 利用具有超分子結構設計的分​​子做為架橋(bridge)，能夠提升系統光子的吸收能力，同時透過超分子作用力，有效將電子傳到給作為電子受體的奈米分子(3) nanoparticle: 建構氧化鋅奈米棒作為電子受體，減少電子再回傳(Electron recombination)的影響，避免電子無法傳遞給電極。

## 1-2 受體-給體系統(Donor-Acceptor System)

能隙(Band gap energy :  $E_g$ )是介於最高填滿的分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO)和最低未填滿的分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO)之間的能量間隔，能隙可以決定共軛分子的導電性。透過分子結構設計改良可以降低分子的能隙進而增進傳導帶的熱量總量並增加本質載子數目，形成”有機型金屬”。另一方面，窄的能隙有較低的氧化電位，將會導致摻雜狀態穩定，因此可以藉由化學修飾來修飾共軛分子來控制 HOMO-LUMO 之間的能隙，對於太陽能電池來說是極為重要的。

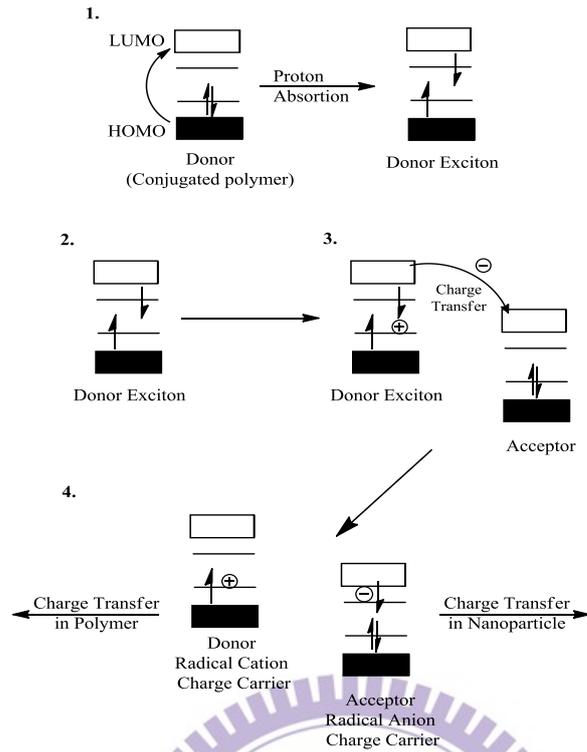


圖 1-2 太陽能電池中的光電轉化機制

圖 1-2 表示共軛分子吸收光子轉化成電能的機制，其能量轉移過程主要有 4 個基本步驟<sup>[16]</sup>：(1)光子的吸收(Protons absorption)與激發子的形成(Formation of excitons)，(2)激發子的擴散(Diffusion of excitons)，(3)激發子的分裂產生電荷分離(Charge separation)，(4)電荷傳導及電荷收集(Charge transport and collection)。

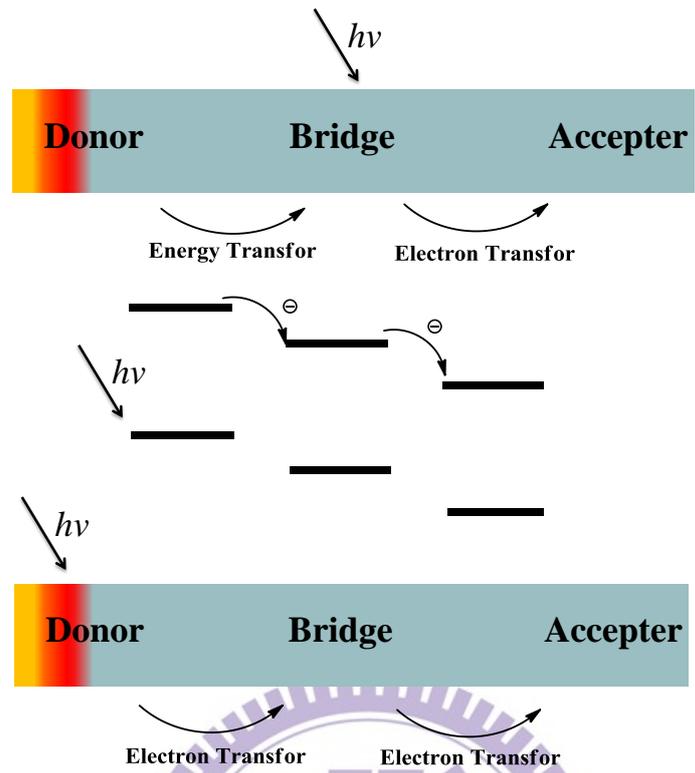


圖 1-3 受體-給體系統的電荷分離(Charge separation)及能量傳導

如圖 1-3 所示，光誘導激發受體-給體系統(Donor-Bridge-Acceptor System)的電荷分離(Charge separation)及能量傳導的現象：透過激發 donor 形成 exciton，將電子藉由 bridge 傳導給 Acceptor，此外 bridge 也可受光激發形成 excitation，將電子傳導出去。

共軛高分子的電性和光學性質是來自位於 HOMO 和 LUMO 周圍的能階所影響的。根據能帶理論來說，最高填滿帶來自於每個單體的 HOMO，也就是所謂的價帶；而最低未填滿帶則是來自於每個單體的 LUMO，作為傳導帶。在吸收光譜裡若要得到共軛分子的  $E_g$ ，則是將吸收峰進行外插法而得，因此要得到窄能隙的共軛高分子，其

吸收邊緣(Absorption edge)要越靠近紅外光區(Near infrared region)。  
近年來的分子軌域計算呈現 Donor 和 Acceptor 之間的能階經過混成後，形成的系統具有較低的 HOMO 和 LUMO 間隙。如果 Donor 的 HOMO 和 Acceptor 部分的 LUMO 靠的很近的話，就會使的電子易被激發至 LUMO，如圖 1-4 所示。

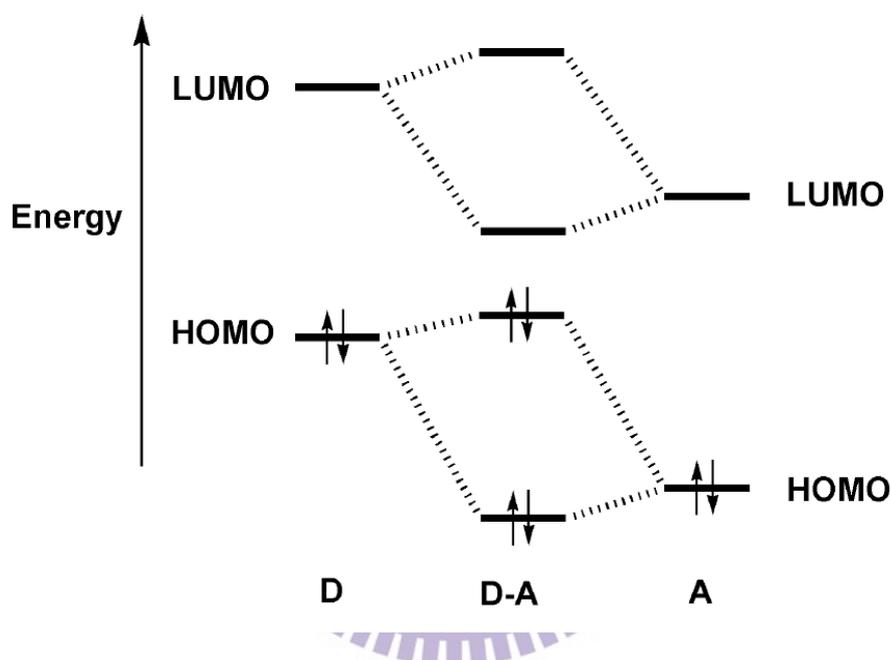


圖 1-4 施體(D)與受體(A)的分子軌域交互作用

### 1-3 氧化鋅奈米棒

#### 1-3-1 奈米氧化鋅簡介及應用性

在無機發光材料中，以量子發光元件最常見，發光性的奈米粒子亦被稱為量子點 (Quantum dot)，當 III-V 族與 II-VI 族的半導體粒子達到奈米等級時，會因為量子侷限效應 (Quantum-confinement

effect)，隨著晶體粒子大小改變，有著不同的發光特性產生。氧化鋅為 II-VI 族半導體材料，其具有寬能隙 (wide band gap)、發光性 (light-emitting)、壓電性 (piezoelectric)、價格低等特性。

奈米氧化鋅由於本身具有合適的能階(energy band gap)以及優秀的物理、化學、結構型態的性質，所以被視為有潛力的材料，被廣泛應用於光電材料、壓電材料等相關領域上。目前奈米氧化鋅常常被應用在太陽能電池、LED 發光材料、透明導電電極、sensors 以及更多的研究上。奈米氧化鋅之所以有那麼多的應用，是因為奈米氧化鋅對於其周圍環境的改變具有相當的靈敏性，同時奈米氧化鋅的高激子結合能之特性使氧化鋅在室溫下具有高激子放射效率，具有卓越的發光及光電性質。

另外，氧化鋅可吸收較本身能隙波長短之紫外線，若在氧化鋅中摻入鋁或鎵等 IIIA 族元素，可降低電阻率以利製作透明導電膜<sup>[17]</sup>，用作透明電極的應用，另可用在場發射 (field-emission) 顯示器上。氧化鋅通電後電壓與電流間有相當高的非線性關係，可用來製作可變電阻<sup>[18]</sup>。於工業上可作為橡膠加速劑、顏料及陶瓷添加劑，其他還有化妝品、紫外線吸收劑、奈米光觸媒、鋰電池、太陽能電池、和氣體感測器等光電之運用等多方面用途。奈米氧化鋅具有半導體催化劑的電子結構，在光照射下，當具有一定能量的光子或者具有超過這個能

隙的光子射入半導體時，一個電子從價帶（valence band）激發到傳導帶（conduction band），而留下了一個空穴。激發態的傳導帶電子和價帶空穴能夠重新結合消除輸入的能量和熱，電子在材料的表面態被捕捉，價態電子躍遷到傳導帶，價帶的孔穴把周圍環境中的羥基電子搶奪過來使羥基變成自由基，作為強氧化劑而完成對有機物（或含氯）的降解，殺死病菌和病毒。在薄膜電晶體（thin film transistor, TFT）上<sup>[19-21]</sup>，利用氧化鋅奈米棒可製作出高 ON/OFF ratio、高移動率（mobility）、低臨界電壓（threshold voltage）之高效率薄膜電晶體元件。在有機太陽能電池（organic solar cell）方面<sup>[22]</sup>，氧化鋅可用於取代 C61-butyric acid methyl ester（PCBM）做為電子受體物質（electron accepting material），具有非毒性、價格較低廉等好處。

### 1-3-2 氧化鋅奈米棒的製備

除了氧化鋅奈米粒子之外，其他奈米結構如奈米棒（rod）、線（wire）、平板（plate）、針（needle）等等結構亦被許多研究團隊所發表。

Cheng與Samulski<sup>[23-24]</sup> 等人也是使用水熱法以產生具有不同長寬

比之一維奈米棒。首先將醋酸鋅以及氫氧化鈉，分別溶於甲醇溶液後，混合後將產生之澄清溶液置入壓力釜中。加熱至 150 °C 後反應 24 小時。收集白色沈澱後以水和乙醇清洗，乾燥後即為氧化鋅之奈米棒。此外還比較不同的反應溶劑對於生成之奈米棒造成的影響，結果顯示使用乙醇比起使用甲醇可產生較大長寬比之氧化鋅奈米棒。另外此團隊更於另一文獻中將氫氧化鈉以有機鹼四甲基氫氧化銨 (Me<sub>4</sub>NOH) 取代，探討不同溫度、鹼濃度、反應時間、水含量，對於氧化鋅奈米結構之影響。

Yin 與 O'Brien<sup>[25]</sup> 等人則是利用在有機溶劑中將醋酸鋅熱分解的方式合成氧化鋅奈米棒。首先在室溫下將醋酸鋅溶於三辛氫 (trioctylamine) 與油酸之混合液中。10-15 分鐘內快速加熱至 286 °C 變為黃色之溶液，持續加熱一小時會產生混濁物，回到室溫後加入適量乙醇，在加入正己烷使其其產生沈澱。產生之氧化鋅奈米棒寬度平均約 2.2 nm，長度約為 43 nm。

Sun 與 Sirringhaus<sup>[19-21]</sup> 則是改進 Pacholski 在先前所報導之方法，將製備出之氧化鋅奈米棒利用在薄膜電晶體元件上。首先將醋酸鋅及極少量的水溶於甲醇中，將此溶液在攪拌下加熱至 60 °C，接著將氫氧化鉀的甲醇溶液滴入反應瓶中，於恆溫 60 °C 下反應兩小時又 15 分鐘，以形成大小約在 6 nm 之奈米粒子。為了降低所需之反

應時間，將溶液濃縮至原本之六分之一左右，再繼續於 60 °C 反應五小時，以形成長度約在 65 nm 之氧化鋅奈米棒。

### 1-3-3 奈米氧化鋅的表面改質

是在無機奈米粒子的表面形成新的化學鍵或者物理包覆上一層有機或無機化合物的方法。利用溶液中金屬離子、陰離子和修飾劑與奈米粒子中的金屬離子或非金屬離子表面相互作用以形成表面改質。通過對奈米粒子表面的修飾改善奈米粒子的分散性，防止粒子產生聚集 (Aggregation) 而降低量子效應；2) 提高粒子表面活性；3) 使粒子表面產生所需的物理、化學、機械性質；4) 改善奈米粒子與其它物質之間的相容性。奈米氧化鋅的表面修飾就是通過物理方法或化學方法對粒子表面進行處理，以達到所需的粒子表面性質。

Norberg<sup>[26]</sup> 等人探討在不同的晶體成長期間，加入十二烷銨 (dodecylamine, DDA) 與三正辛基氧磷 (trioctylphosphine oxide, TOPO) 等，包覆劑對於氧化鋅奈米粒子發光性質所造成的影響。加入 DDA 後，能減少氧化鋅奈米粒子的表面缺陷，紫外光部份的放光強度因而增加。

Guo與Yang<sup>[27]</sup> 等人則是在未加入氫氧化鈉使其水解之前，加入不同量之聚乙炔吡咯烷酮 (poly(vinylpyrrolidone), PVP)，結果顯示隨著 $Zn_2^+$ /PVP之莫耳比降低，得到之奈米結構能由球形轉變為棒狀。

在發光性質方面，隨著PVP的比例增加，near band edge的紫外光放光強度會增加，而defect-induced的綠光放光強度會隨之減少。

Demir<sup>[28-29]</sup> 在製作氧化鋅與 PMMA 的複合物的過程中，加入 *tert*-butylphosphonic acid (*t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)，此包覆劑具有以下作用：(1) 表面被 *t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> 附著後，能夠阻止oswald ripening，以降低晶體成長速度；2) 增加奈米粒子於厭水性單體 MMA 的溶解度，以利聚合過程。

修飾劑是一種同時具有與無機物和有機物分別反應的官能基之化合物。在氧化鋅奈米結構之表面修飾上，其中一端與氧化鋅表面結合，另一端可與分散介質，有強的相互作用，或是進一步可與其他化合物反應。因此，修飾劑可以實現對表面改質的目的。常用的修飾劑有矽烷 (silane) 修飾劑、鈦酸酯 (titanate) 修飾劑、及硫醇(thiol)修飾劑。

Jana<sup>[30]</sup> 等人使用 *N*-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane (AEAPS)，使氧化鋅外層帶有胺基，可與醛基反應之後形成亞胺鍵 (imine)，在紫外光的照射下，其可見光的發光會發生淬熄 (quenching) 效應，得以辨識生物體中帶有醛基 (aldehyde) 的生物分子或是環境中帶有醛基之化合物，如 圖1-5所示。

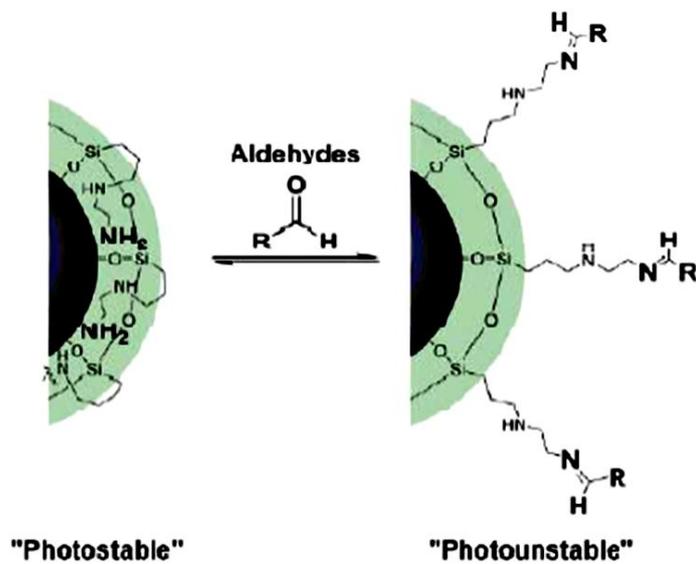


圖 1-5 AEAPS 修飾於氧化鋅外層，作為辨識醛基的感測材料

Kim 與 Osterloh<sup>[31]</sup> 則是先將 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS) 修飾在氧化鋅奈米棒之後，再與修飾上 trioctylphosphineoxide (TOPO) 之 CdSe 奈米粒子反應，以  $-NH_2$  取代 CdSe 上鍵結力較弱的 TOPO，做為具有方向性的奈米發光體，如 圖 1-6 所示

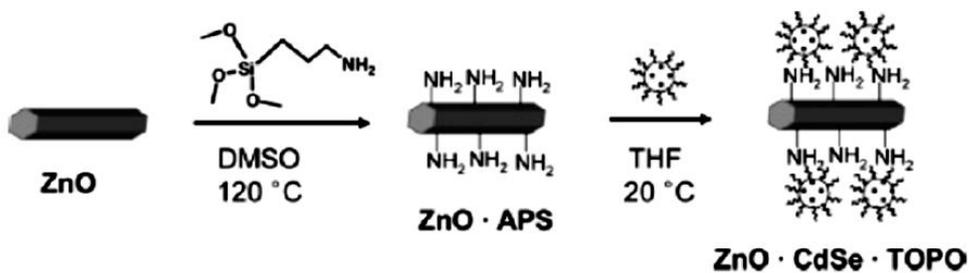


圖 1-6 以 APS 修飾於氧化鋅奈米棒外層，作具方向性之奈米發光體

#### 1-4 表面修飾劑 Perylene 介紹

在 1996 年 Katz 首度發表 Perylene bisimides(PBI)此類的化合物 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride(NTCDA)和 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic diimide(NTCDI)作為 n-type 有機半導體材料<sup>[32]</sup>，其結構如下圖。

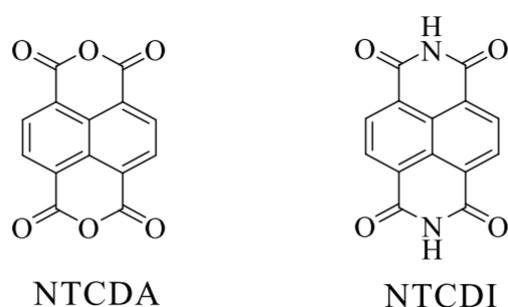


圖 1-7 NTCDA、NTCDI 分子結構圖

使用此類共軛分子 Perylene bisimides(PBI)及其衍生物作為 n-type 半導體材料，主要是因為這類化合物具有容易接受電子注入低 LUMO 能階，具有良好的電荷運送能力(charge mobility)，常被做為相當卓越的電子傳導受體材料(acceptor)<sup>[33]</sup>，並可以藉由引入不同取代基來修飾化學結構，而展現不同的物理、化學性質，所以被應用在很多的元件中，如 LEDs(Light emitting diodes)<sup>[34]</sup>、薄膜電晶體(Thin film transistors)、異質接面有機太陽能電池 (Bulk-heterojunction organic solar cells)、染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized solar cell)<sup>[34-38]</sup>。值得被注意的是，採用 Perylene bisimides(PBI) polymer blend system 的光誘導激發的電



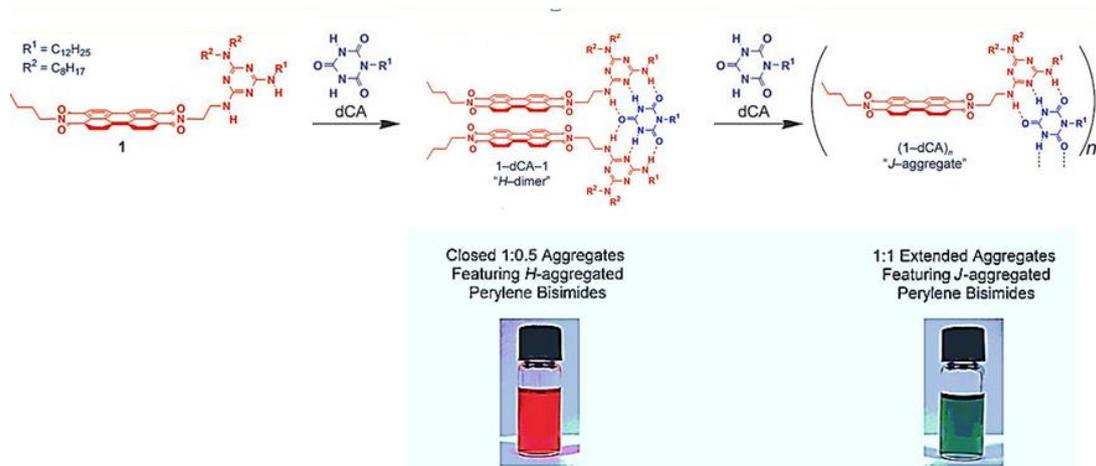


圖 1-9 具 triazine 的 PBI 用來檢測 cyanurates 的顏色變化

Arpornrat Nantalaksakul 等人<sup>[45]</sup>，則是將 perylene bisimide 作為高  
 分子側鏈當作 electron acceptor、dendrimer 做為 electron donor、  
 benzothiadiazole 作為 sensitizer。探討其光誘導電荷轉移研究  
 (Photoinduced Charge Transfer)，如圖 1-10 所示，接有 perylene bisimide  
 高分子鏈作為 coil，可有效提升電子轉移效率， $\eta_{CT}$  可達 82%。

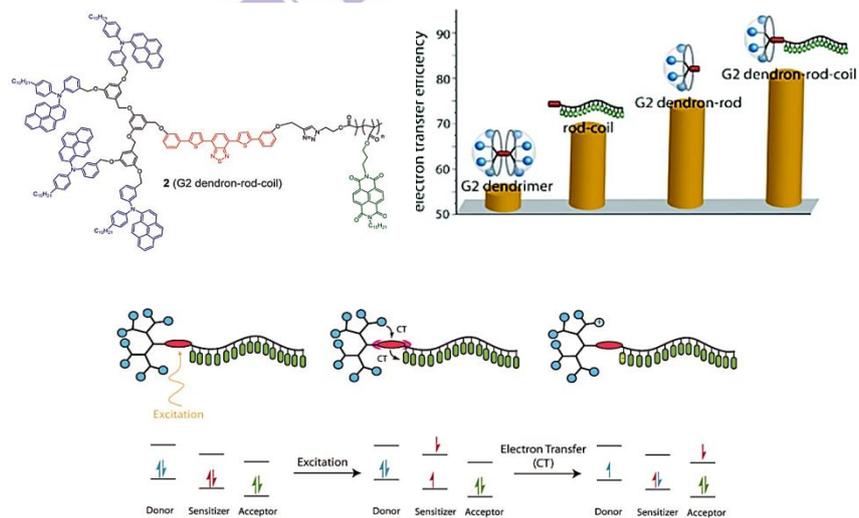


圖 1-10 以 PBI 高分子鏈作為受體，探討光誘導電荷轉移效應

## 1-5 超分子作用力介紹

近幾年來化學的研究發展，漸漸由分子化學(molecular chemistry)進入到超分子化學(supramolecular chemistry)，由於超分子探討分子與分子間的作用力與生命現象中的分子辨識以及催化、磁性和光電材料等領域間有密切的關係，如分子識別、分子自組裝、分子感測器，超分子材料等，成為了一個頗具魅力的新興科學領域。

超分子化學最早可以追朔至 1890 年 E. Fischer<sup>[46]</sup> 提出了”Lock and Key Model”來顯現酵素與受質間的作用力，隨後 Paul Ehrlich<sup>[47]</sup> 發現細胞可以非共價鍵方式與毒素形成鍵結，並提出受體(Receptor)的概念，可以說是超分子化學的根源所在。直到 1987 年 J.M.Lehn<sup>[48]</sup> 提出“超分子化學”的完整概念，他指出：“就如同分子化學領域以共價鍵為基礎一樣，另一個領域為超分子化學，是以分子組合與分子間作用力為基礎的化學”，超分子化學隨後被大量研究。

在超分子化學不同於傳統的化學，自組裝(self-assembly)係指分子在沒有人為介入的情況下自發地依循熱力學最穩定之狀態來形成有序結構，它是組裝的高級層次。其自組裝單元可以是有機/無機分子，高分子，以及生物大分子等。分子自組裝的行為主要是仰賴於分子間作用力，其分子間作用力具有一定方向性及高度選擇性，其分子間作用力強度不亞於化學鍵。分子間相互作用相當複雜並有多種形式，

除了氫鍵這種最常見和最重要的形式之外， $\pi$ - $\pi$  相互作用是另一類重要的作用方式。此外，還有一些分子間相互作用力比如靜電作用力 (Electrostatic interactions)、電荷轉移作用力 (Charge-transfer interactions)、金屬配位 (Metal coordinations)、偶極-偶極相互作用力 (Dipole-dipole interactions) 等等的作用力。

### 1-5-1 氫鍵作用力

當氫原子處在具有強電負度原子的周圍時，如氟原子、氧原子、氮原子及氯原子，氫原子會受其吸引在它們之間作用形成一個鍵結，稱這種鍵結為”氫鍵”，可視為特殊的偶極—偶極作用力，形成的氫鍵強度會因其鍵結原子電負度大小而不同，鍵結原子電負度越大，氫鍵強度越強。因為氫鍵具有極大的方向性，廣泛見於生命系統中，故常被稱為超分子化學之鎖鑰 (Master key)。Pimentel 和 McClellan<sup>[49]</sup> 指出氫鍵的種類，我們依照氫鍵其強弱大小可分為強氫鍵 (如  $\text{-OH}\cdots\text{O}$ 、 $\text{-NH}\cdots\text{N}$ 、 $\text{-NH}\cdots\text{O}$ ，鍵能約 15-40 kcal/mole)、弱氫鍵 (如  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{C-H}\cdots\text{N}$ 、 $\text{-OH}\cdots\pi$  system，鍵能約 4-15 kcal/mole)。強氫鍵可直接影響分子的結構，而較弱的氫鍵則是穩定結構相當重要的因素。

氫鍵作用力 (Hydrogen bonding interactions) 在自然界裡、生物體內<sup>[50]</sup>、超分子化學 (Supramolecular chemistry)<sup>[51]</sup>、主客系統 (Host-guest

ystem)、自組裝系統(Self-assembly system)<sup>[52]</sup>和分子辨識(Molecular recognition)等等是相當重要的非共價鍵 (Noncovalent)作用力。因為氫鍵是種具有方向性、選擇性及適當強度的分子間作用力，當鍵結中心 (Binding center) 利用多重氫鍵鍵結 (Multi- hydrogen bonds) 形成複合物，則氫鍵鍵結能 (Binding energy) 強度相對也會變強。在自然界中有很多化合物是利用多重氫鍵形成，最具代表性的就是人體中的 DNA。有關氫鍵這樣的作用力時常出現在自然界中的生物系統裡，如 DNA 的雙股螺旋(double helix)結構亦是利用多重氫鍵(multiple hydrogen bonding)所組成<sup>[53]</sup>，如圖 1-11 所示。

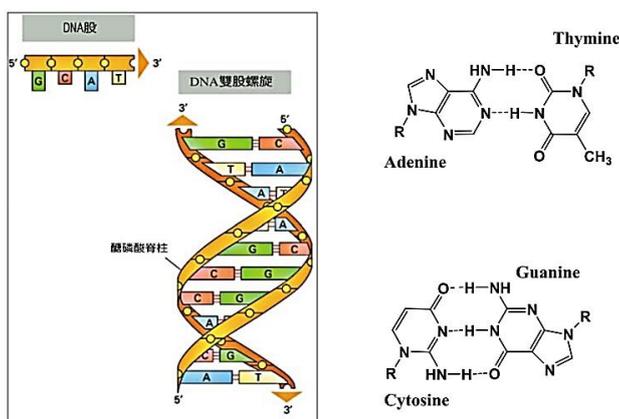


圖 1- 11 利用多重氫鍵組成之 DNA 雙股螺旋

氫鍵的形成是由一個氫給體 D-H(hydrogen donor)和一個氫受體 A (hydrogen acceptor)所組成，在給體 D-H 中，D 的電負度較 H 高，因此 D-H 為極化鍵，而在-H 一端帶有部分正電荷( $\delta+$ )。當受體 A 接近氫給體 D-H 時，受體 A 將其孤對電子或容易極化的  $\pi$  電子與給 D-H 的 H 分享，而形成氫鍵 D-H $\cdots$ A。

而單一氫鍵的作用力較為薄弱，限定了氫鍵的作用潛能與價值。若能藉由共價鍵將多組能構成氫鍵單元組合在一起，可增強其構氫鍵的穩定度，如圖 1-12 所示。

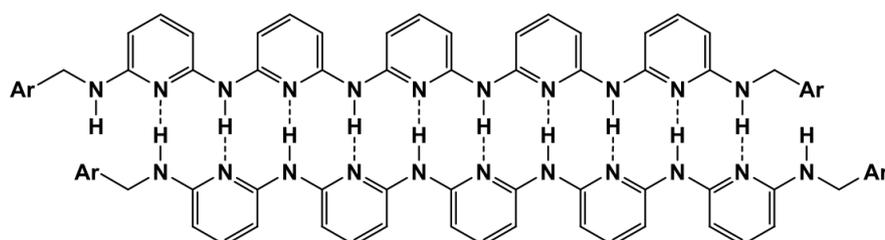


圖 1-12 多重氫鍵下形成穩定的化合物

Davide Bonifazi<sup>[54]</sup>等人，則是利用三氫鍵的結構設計，使用 uracyl 和 2,6-di(acetylamino)pyridyl 單元藉由自組裝形成三氫鍵組合，並藉由  $\pi$ - $\pi$  stacking 再次自組裝成為奈米粒子，如圖 1-13 所示，其可見光吸收光譜吸收強度上升且有紅位移現象，在高溫時，破壞氫鍵作用力可以看到吸收光譜藍位移現象。

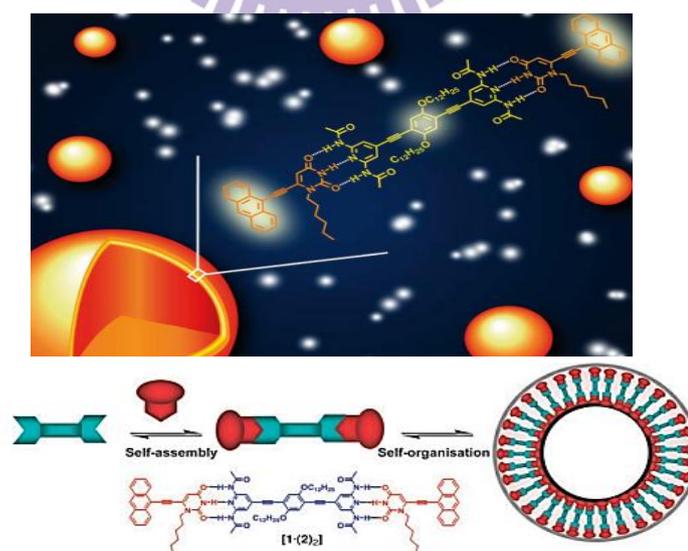


圖 1-13 三氫鍵自組裝形成 nanoparticle

Lehui Lu<sup>[55]</sup>則是使用設計 cyanuric acid 衍生物以-SH 官能基自組裝在金奈米粒子上，用來偵測三聚氰胺(melamine)，藉由 cyanuric acid 與 Melamine 形成多重氫鍵結構，如圖 1-14 所示，當三聚氰胺濃度達 20ppb 以上，就開始變色呈現灰色，並在放光光譜看到明顯的變化，對於偵測三聚氰胺靈敏度相當高。

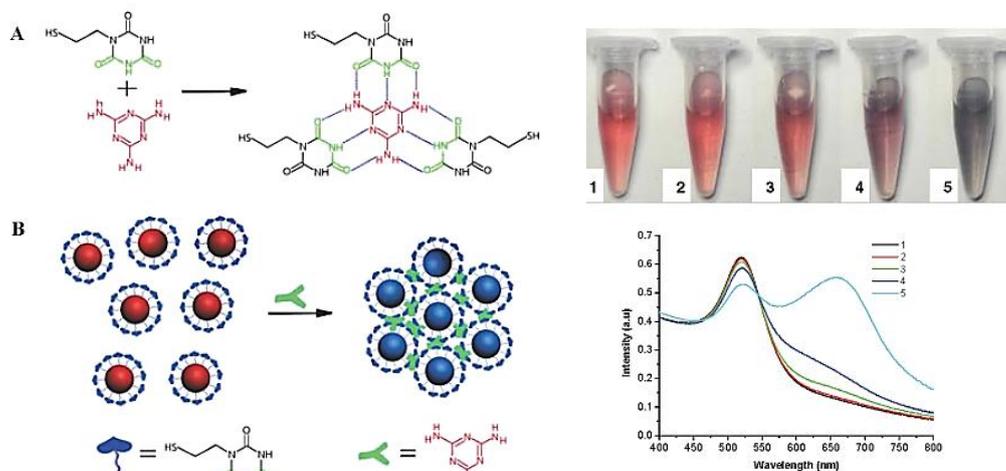


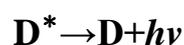
圖 1-14 以多重氫鍵偵測三聚氰胺(melamine)之應用

## 1-6 螢光的能量轉移

### 1-6-1 能量轉移原理 <sup>[56-57]</sup>

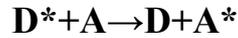
在一系統中，若含有二種分子：給體（Donor，簡稱 D 分子）與受體（Acceptor，簡稱 A 分子），當 D 分子吸收能量使其電子由基態躍遷至激發態，並經由激發 A 分子回到基態，而激發態的 A 分子以螢光的形式釋放其能量，此過程稱為能量轉移。此現象的發生可經由下面二種機制：

(1) 放光機制(Radiative): 當 D 分子被激發後，以放光的方式回到基態，此光子被 A 分子所吸收，得到激發態的 A 分子，稱為放光機制。此機制中的 D 分子與 A 分子間不需要有作用力，能量經由光譜的重疊而傳遞。 ”轉移效率與 D 分子的量子效率有很大的關係” 如過程中有再吸收的發生，會造成效率低且會螢光光譜的改變。其機制如下所示：



(2) 非放光機制(Non-Radiative): 此機制需要 D 分子與 A 分子之間的作用力，藉由激發態 D\* 分子直接與 A 分子作用（電子軌域的重疊或電磁場的作用），完成能量轉移後回到基態，而不以光的形式轉移能量。此機制中 D\* 分子回到基態，與激發 A 分子是同時發生

的。D 分子轉移的能量與激發 A 分子所需的能量要相近，D 分子與 A 分子的分子振動能階也要相似。其機制如下：



不論為何種機制，發生能量轉移的先決條件為：D 分子之放射光譜必須與 A 分子的吸收光譜有相當的重疊，如圖 1-15。其中  $J(\lambda)$  表示光譜重疊的程度，光譜上有重疊表示它們的能階有重疊，當等能階重疊愈大時能量轉移效果越好。

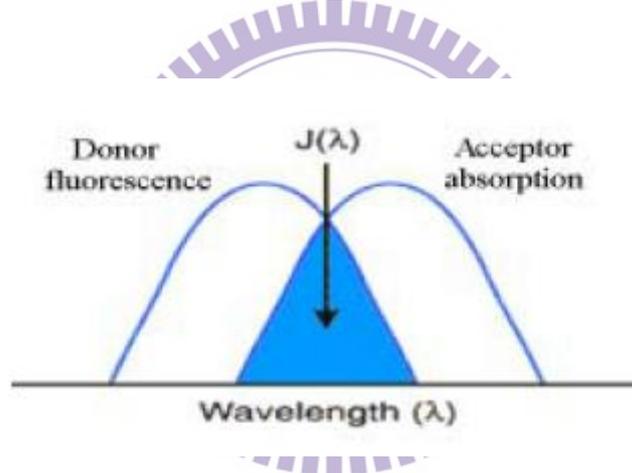


圖 1-15 donor 的螢光光譜與 Acceptor 的吸收光譜重疊圖

### 1-5-2 $R_0$ (Förster Distance) 的計算<sup>[58]</sup>

Förster 經由實驗，於 1948 年導出了能量轉移速率常數的表示式

$$k_{D \rightarrow A} = \frac{8.8 \times 10^{-25} K^2 \phi_D}{n^4 \tau_D R^6} \int_0^{\infty} F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$$

$F_D(\nu)$ : 給體的螢光放射光譜正規化的值(normalized)

$\epsilon_A(\nu)$ ：為受體的莫耳吸光係數

$\nu$ ：波數，單位 ( $\text{cm}^{-1}$ )

$n$ ：溶液的折射率

$\phi_D$ ：給體的量子效率

$\tau_D$ ：給體的生命期

$R$ ：給體與受體之間的距離

$K$ ：為位向因子 (Orientation Factor)

以上的式子必須符合在給予體與受體間，具有相互作用力存在，且能量轉移的速率是遠小於分子振動 (Vibration) 的速率。

對於 Förster-type 能量轉移的效率，可用參考半徑  $R_0$  (Förster Distance) 來表示。 $R_0$  定義為當給體與受體的距離  $R$  等於  $R_0$  時，能量轉移的速率與給體以其它形式釋放能量 (De-excitation) 的速率相同，此時能量轉移效率為 50%。如下式所表示：

$$K_{D^* \rightarrow A}(at \cdot R_0) = \frac{1}{\tau_D}$$
$$R_0^6 = \frac{8.8 \times 10^{-25} K^2 \phi_D}{n^4} \int_0^{\infty} F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$$

將上式整理後得：

$$R_0 = 8.79 \times 10^{23} (\kappa^2 n^{-4} Q_D J(\lambda))^{1/6} \quad \text{in } \text{Å}$$

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

$J(\lambda)$ 為描述給體螢光放射光譜與受體吸收光譜重疊的程度的值，代入可得  $R_0$ 。

能量轉移在小分子上的研究外，也有許多研究將此觀念應用於高分子、太陽能、有機發光二極體原件上: 1996 年，Lee<sup>[59]</sup> 將不同的高分子做混摻，發現在溶液中並不能發現能量轉移現象做成薄膜時，才有能量轉移現象，此結果表示距離與能量轉移的機制有很大的關係。後來 Burkey<sup>[60]</sup> 等人，對於聚芴高分子的能量轉移過程做更深入的動力學討論，證實激發態的給體必須移動到受體適當的距離內，才能進行能量轉移。Yu<sup>[61]</sup> 等人利用此觀念來改變給體與受體之間的距離來觀察激發態給體移動的距離。Morgado<sup>[62]</sup> 將具有低能量間隙的分子導入高分子側鏈中，並討論側鏈與高分子之間的能量轉移現象。故在研究上設計將給體與受體距離拉近，可以直接提高能量轉移的效果。

## 第二章 文獻回顧及研究動機



無機半導體與有機分子所組成的奈米複合材料(Hybrid nanomaterials) ，擴展了新材料的研究領域，這樣的奈米複合材料的各種性質不只受到其結合的組成成分的影響，也受到其介面之間的作用力影響。當無機分子與有機分子因為其之間的作用力相互結合時，可能會產生新的材料性質或是比原本材料更好的性質產生<sup>[63]</sup>。奈米複合材料近年來已有相當多的應用，如光學材料、電子材料、場發射、感測元件、太陽能材料、電磁材料<sup>[64-65]</sup>等。

典型有機高分子太陽能電池(Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)為 N-type 混合[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)為 P-type 材料所組成的主動層材料，其光電轉換效率可達約 5%<sup>[66]</sup>。然而有機/無機奈米複合材料太陽能電池，其轉換效率僅有大約 2%<sup>[67]</sup>。有鑑於有機/無機奈米複合材料太陽能電池的效率或許仍然有發展的空間，因此如何提高有機/無機奈米複合材料太陽能電池的轉換效率及開發新型的太陽能電池為主要研究目標。

以高分子太陽能電池而言，主要是利用高分子主鏈中單雙鍵組成的重複單元， $\pi$  或  $\pi^*$  鍵通過形成電荷遷移，因而具有導電性。為了提高導電性，除了分子設計使分子軌道能強烈離域和相互重疊，最好的方法就是使材料具有電子給體(donor)和受體(accepter)的系統。

若是延長了高分子的共軛體系，也可以降低高分子的能隙 (bandgap)，增加可見光吸收的範圍。除此之外，就是將共軛高分子作為電子給體，無機半導體作為電子受體，形成奈米複合材料，在 BHJ 太陽能電池的研究中，大多使用 PC<sub>61</sub>BM 或 PC<sub>71</sub>BM nanoparticles 作為系統的電子受體材料<sup>[68]</sup>，但由於 PCBM 價格昂貴，故有相當多的研究以其他的半導體奈米材料來取代 PCBM 作為受體材料<sup>[69]</sup>，這樣的有機/無機奈米複合材料，除了承繼了高分子材料原本的柔韌性、溶解度及成膜性，基本的機械性質和熱性質由於奈米粒子與高分子間的界面作用力也將有效提昇<sup>[70]</sup>；在太陽能電池 device 中，無機奈米粒子能增加可見光區的吸收，並由於無機奈米粒子本身擁有的高載流子遷移效率，其對電子的吸引力會大於有機的共軛高分子，再加上共軛高分子傳導電洞的能力極高於傳導電子的能力，因此在有機高分子與無機奈米粒子的界面，容易發生電荷的轉移，進而提升整體材料的載流子遷移率及光電轉化效率。

透過奈米粒子表面改質，使其具備有機的官能基，可以有效增加電子給體及電子受體的接觸界面面積，增加奈米粒子與有機共軛高分子的相容性，同時有研究指出，有些微相分離的奈米複合材料相較於奈米粒子均勻分散在高分子中的情況，通常有較好的光電轉換效率，主要是因為奈米粒子之間相互聚集形成連續通道可有效傳達電子，但跟分散時有較多的接觸面積時增加電子傳導的相互矛盾，主要是因為當吸光材料吸收光子而躍遷至激發態之後，將激發能量轉換成電能傳導至半導體之外而回到基態，但它也可能在未完成電子轉移的情況下，經由其它的管道釋放出能量而回到基態，這樣不利於電子轉移的過程，可以統稱為耗散或弛緩過程。可以透過奈米粒子型態或是控制奈米粒子與共軛高分子混摻的比例，並嘗試調整奈米粒子表面改質的有機 ligand 的種類及濃度，才能得到適合材料本身的條件<sup>[71]</sup>。

## 2-1 文獻回顧

2004 年，Locklin<sup>[72]</sup> 等人成功利用 ligand exchange 的方法將 oligo-thiophene 的 dendrimer 披覆在 CdSe 奈米粒子表面上。此 thiophene dendrimer 可以增加可見光區的吸收，並使披覆的奈米粒子擁有的良好的溶解度以及光誘導電荷分離現象，被應用在 BHJ 太陽能電池中，得到 0.29% 的光電轉化效率，並預期能夠藉由增加 dendrimers 的代數或與 polythiophene 結合，能夠得到更好的光電轉化效率。如圖 2-1 所示

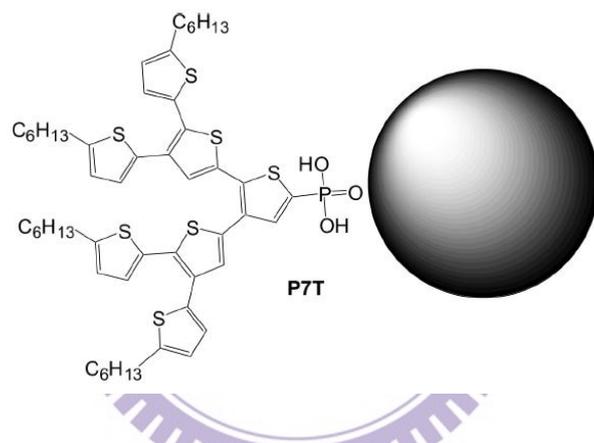


圖 2- 1 thiophene dendrimer 披覆於 CdSe 奈米粒子

2007 年，Zhiqun Lin<sup>[73]</sup> 等人利用 4-bromophenyl-methyldioctylphosphine oxide 以 -P=O 自組裝修飾於 CdSe 奈米粒子上，並將帶有 Vinyl 官能基的 P3HT 與其接合(Heck coupling)，如圖 2-2 所示，設計理念囊括了增加吸收光範圍及良好的分子間電荷傳輸。由螢光放光光譜可知，直接鍵結半導體粒子的發光幾乎完全被淬熄(quenching)，並且螢光的 life time 明顯下降，證明了直接鍵結半導體粒子作電子受體，能有良好的電荷轉移效果。

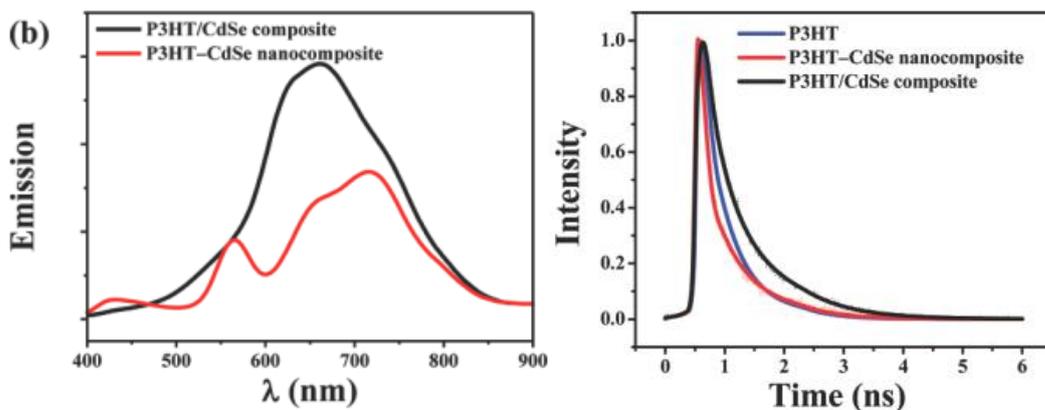
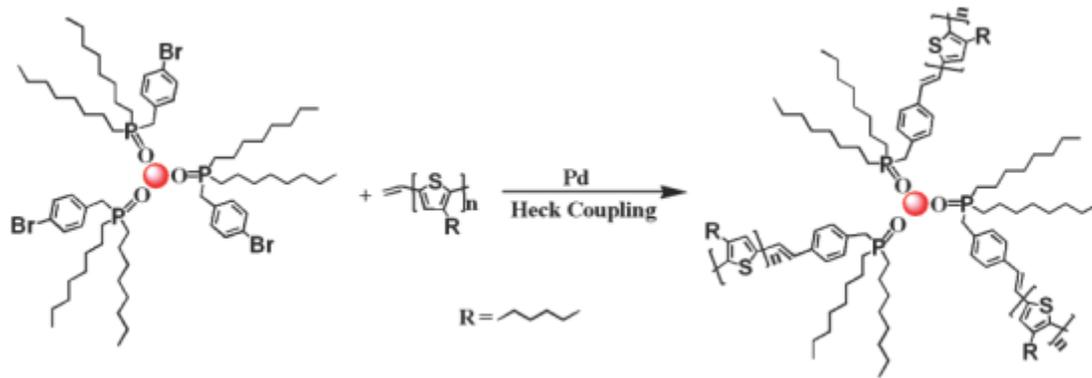


圖 2- 2 P3HT/CdSe composite 與 P3HT-CdSe nanocomposite 之 PL 放光光譜及 TRPL 光譜圖

2009年，Marczak等學者<sup>[74]</sup>，以sol-gel的方法製備約5 nm大小的ZnO奈米粒子，並利用catechol官能基對金屬氧化物的吸附能力，將有機染料porphyrinatozinc稼枝到ZnO奈米粒子的表面，如圖2-3所示。離心分離相分離的奈米粒子後，發現有機染料可大幅提升ZnO可見光區的吸收，且若是增加有機染料的濃度，可以使ZnO的發光幾乎完全被淬熄(quenching)，且螢光的 life time明顯下降，如圖2-4所示，顯示電子有效轉移，證明有機染料的吸附，不僅可增加奈米粒子在有機相的相容性、提升可見光區吸收，也使電子能有效轉移。

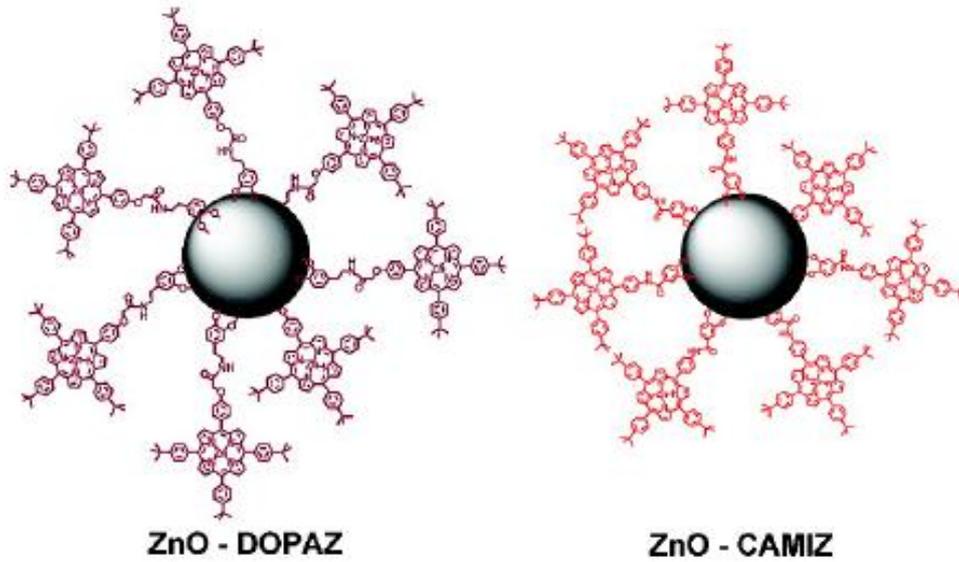


圖 2-3 有機染料吸附於 ZnO 奈米粒子

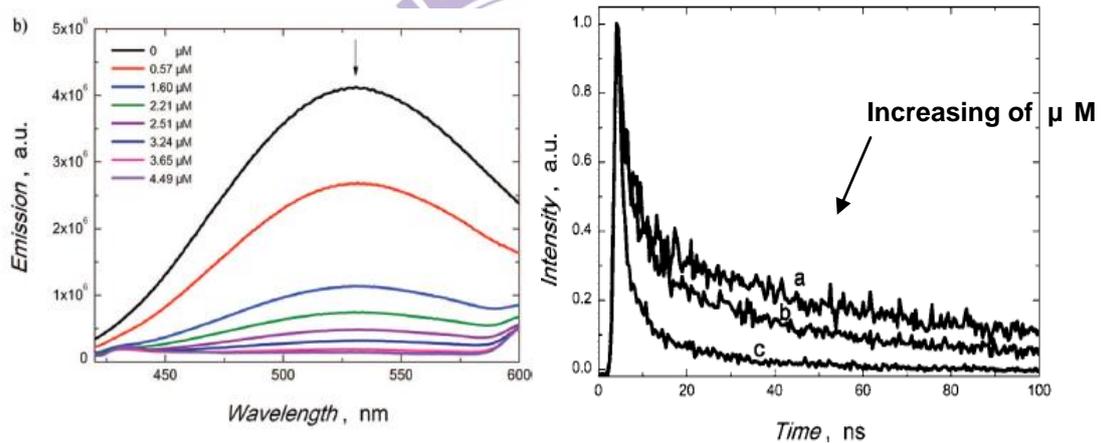


圖 2- 4 ZnO-CAMIZ PL 放光光譜、TRPL 光譜

2009年，Guchhait<sup>[75]</sup>等學者合成表面具有amine官能基CdSe奈米粒子，大小約為2.5 nm，使與有機染料Rose Bengal (RB)之間形成化學鍵結，形成無機Core/有機Shell的CdSe-RB奈米複合粒子，如圖2-5所示。有機染料的披覆，再一次證明可以增加奈米粒子在有機相的相容性、提升可見光區吸收，也使電子能有效轉移；此外，進一步以CdSe-RB

奈米複合粒子做為電子受體，P3HT為電洞傳輸層，進行光伏裝置的應用。在最佳摻混條件下，有機染料披覆的CdSe，相對於未披覆的CdSe，皆大幅提升了光伏裝置的短路電流、光電轉化效率和external quantum efficiency，如圖2-6，證明有機染料披覆造成光誘導電荷轉移的效率的提升，對光伏裝置有正面的影響。

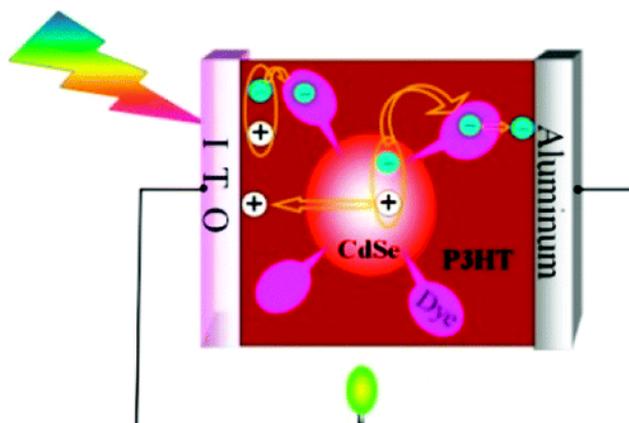


圖 2- 5 CdSe-RB/P3HT 光伏裝置

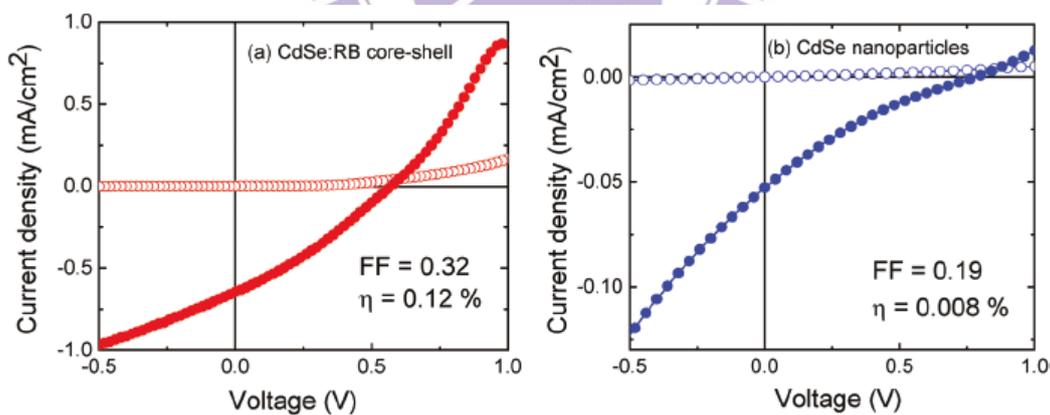


圖 2- 6 I-V 曲線分布

(a) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(CdSe:RB)/Al

(b) ITO/PEDOT:PSS/P3HT: CdSe/Al。

Ackermann 等人<sup>[76]</sup>將吸光染料 TCPP 披覆於 ZnO nanorods 上，與 P3HT 混和作為 BHJ 太陽能電池的主動層，如圖 2-7 所示，除了 P3HT 可作為電子給體以外，吸光染料也是另一個電子給體，ZnO nanorods 作為系統的電子受體，有更好的 EQE(%), 故設計於系統中加入兩種或兩種以上的電子給體，是個有效提升效率的研究方向。

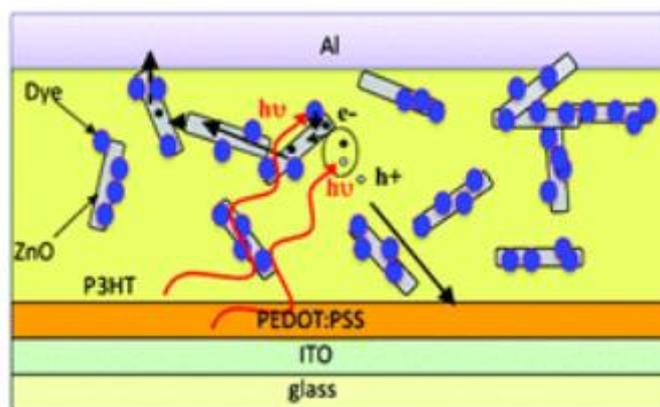


圖 2-7 吸光染料披覆 ZnO 之 BHJ 元件

McGehe 等人<sup>[77]</sup>在染料太陽能電池研究中，將感光染料材料 A 披覆於  $\text{TiO}_2$  nanoparticles 上，並在電解液中加入另外一個感光染料材料 B 均勻散佈於  $\text{TiO}_2$  周圍，如圖 2-8 所示，此元件受光照射時，除了披覆於  $\text{TiO}_2$  的感光染料材料 A 可被激發釋放電子給  $\text{TiO}_2$  以外，另一個染料 B 也會吸收光子，轉換成電能傳給  $\text{TiO}_2$  或是以 FRET 方式將能量轉移給染料材料 A，進而激發染料材料 A 使其釋放電子傳給  $\text{TiO}_2$ ，其染料敏化太陽能電池整體效率因為加入另外一個染料而提升。

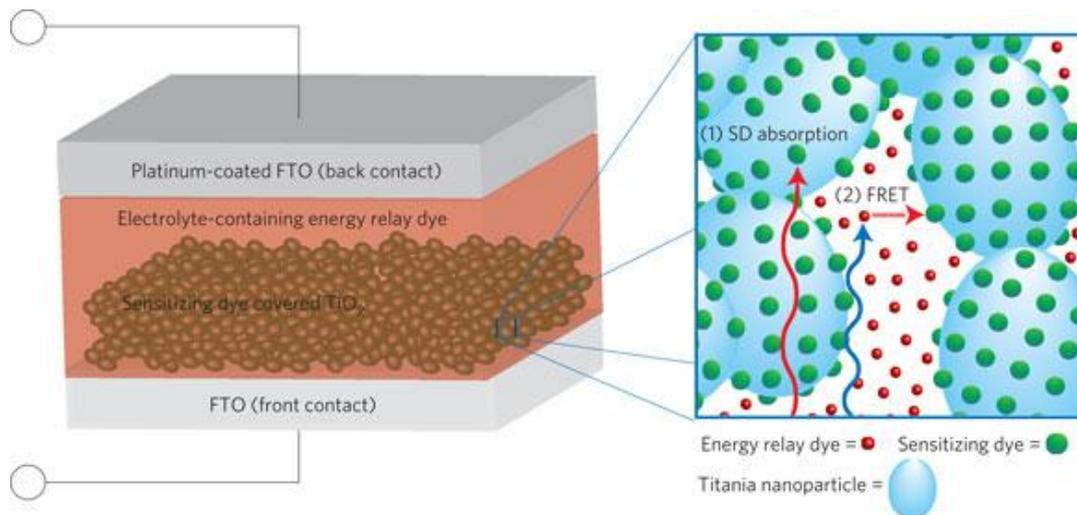


圖 2-8 添加 relay dye 提升染料敏化太陽能電池光電效率

有效的將染料或吸光材料吸附於無機奈米材料上，除了直接透過 silane 形成共價鍵以外，還可以透過自組裝技術(self-assembly)接在奈米粒子以上。如同染料敏化太陽能電池，常以-COOH 將染料自組裝在  $\text{TiO}_2$  上，近年也有相當多的研究也是採用-SH 官能基自組裝鍵結於奈米粒子上，下列有兩個例子來介紹-SH 自組裝鍵結的研究。

Lan Chen<sup>[78]</sup>等人分別將 OLA、DT、MPA 作為 ligands 與 ZnO 產生自組裝鍵結，在研究中發現，OLA 可以以-COOH 官能基鍵結於 ZnO nanoparticles 上，此外 DT 也可以用-SH 自組裝鍵結於 ZnO nanoparticles 上，但是同時具有-COOH/-SH 的官能基存在的 MPA，卻只會以-SH 官能基自組裝鍵結上 ZnO nanoparticles，表示-SH 具有比-COOH 更強的自組裝能力，如 2-9 所示。

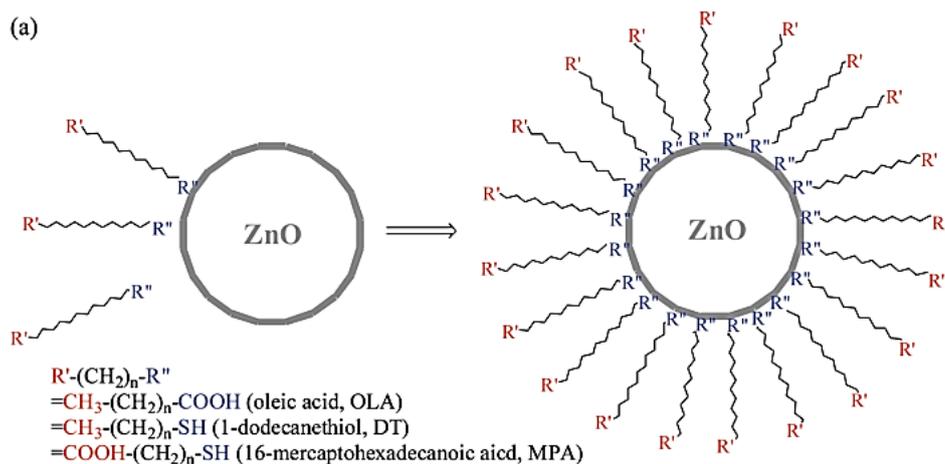


圖 2-9 以-SH/-COOH 官能基覆蓋於 ZnO 奈米粒子表面

Huibiao Liu<sup>[79]</sup>等人利用含有兩邊 thiol(-SH)的 perylene bisimide (PDI)，與 ZnO nanorods 結合形成有機/無機奈米複合材料 ZPDI，如圖 2-10 所示，其 PDI 及 ZnO nanorods 的螢光放光皆因為電子由 PDI 轉移至 ZnO nanorods 會有淬熄(quenching)效應，但是在加入 perylene 的化合物，具有平面結構 perylene 的 ZPDI 與 perylene 容易形成  $\pi$ - $\pi$  stacking 的超分子作用力，由於 perylene 本身為好的 electron donor，所以也會有分子間電子轉移，電子由 perylene 轉移至 ZPDI，再轉移至 ZnO nanorods，可以發現 PDI 及 perylene 螢光放光皆被淬熄 (quenching)，可以用來作為具有選擇性偵測 perylene 的感測材料。

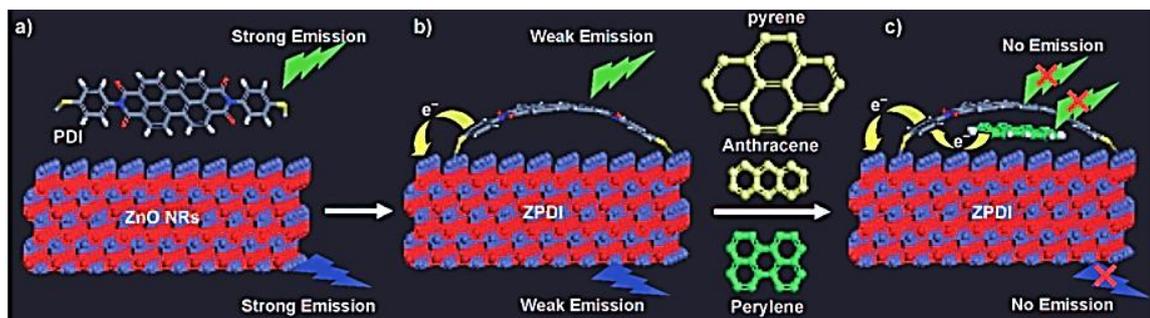


圖 2-10 ZPDI 作為選擇性偵測 perylene 的感測材料

2011 年 Frederic Fages and Jörg Ackermann<sup>[80]</sup> 等人，採用共軛分子稼接於奈米氧化鋅表面，如圖 2-11 所示，並將其運用在 BHJ solar cell 上，藉由調控表面稼接之共軛分子與奈米氧化鋅的混合比例，來影響 BHJ solar cell 其光電效值。如圖 2-12 所示，左圖為 ZnO 加入共軛分子後與沒加入前的的比較圖，右圖為混合比例不同所測得的 fill factor 及 efficiency 值，其中以 23wt% 軛分子:奈米氧化鋅混合比例測得之光電效率值為最高值，所以調控混合比例也是相關研究的重點。

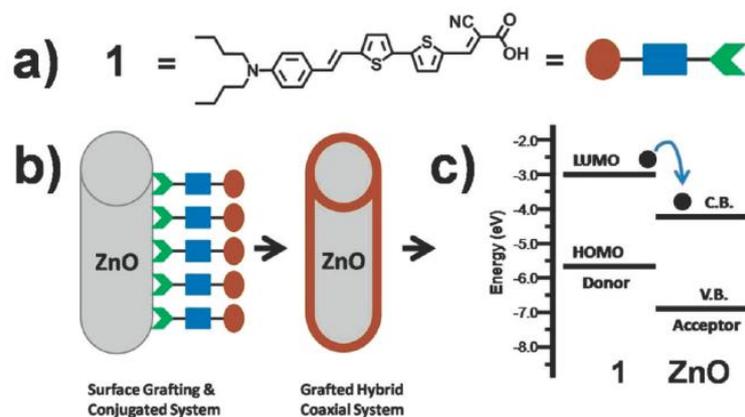


圖 2-11 將共軛分子 1 嫁枝於奈米氧化鋅表面及其能階圖

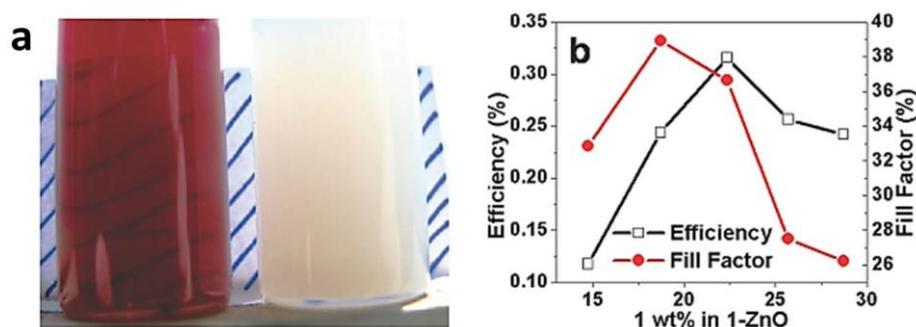


圖 2-12 (a)ZnO nanorods(left) and 1-ZnO nanorods(right)

(b)效率值及其 fill factor 隨混合重量比例不同變化示意圖

## 2-2 研究動機

基於上述文獻回顧，我們想要建構由有機/無機半導體所組成的奈米複合系統。介於無機奈米材料及有機分子之間的能量轉移以及電子轉移是相當有趣的現象。

以半導體奈米粒子做為電子受體，並以有機染料的批覆來將半導體奈米粒子做表面改質，來增加其在有機相的相容性來提升成膜性，並且使其可見光的吸收帶變寬，能夠更有效的形成光誘導價荷分離現象(photoinduced charge separation)。

鑒於共軛分子 Perylene bisimides(PBI)的 n-type 半導體材料，具有容易接受電子注入低 LUMO 能階，具有良好的電荷運送能力(charge mobility)，被廣泛做為相當卓越的電子傳導受體材料(acceptor)，此外由於 PBI 的共軛性相當高，所以也具有 photoinduced charge separation 的現象。於是我們想要將 PBI 當作有機染料披覆於半導體奈米粒子表面，透過 PBI 結構修飾使其具有常用來作為自組裝的官能基-SH，此外 ZnO 擁有更好的電荷運送能力，較 PBI 有更低的 LUMO 能階，所以可以當為接收 PBI 電子的電子受體材料。鑒於加入兩種或兩種以上的電子給體材料，可以有效提升光電元件效能，同時增加系統可見光吸收帶，於是想要加入另一種有機染料或共軛分子於系統中，由於本實驗室過去的研究中採用 thiophene dendrimer 作為電子給體，有

良好的吸光性質，代數(generations)越高，其電子給體性質越高，而且也有以 thiophene dendrimer 衍生物作為太陽能電池電子給體研究，光電轉化效率達 1.3-2.5%<sup>[81-82]</sup>，所以我們想要採用三代(3<sup>rd</sup> generations)的 thiophene dendrimer 作為主要電子給體，並給予適當的軟鏈段使其具有良好的溶解性質。

為了使 thiophene dendrimer 能夠有效且直接地將電子或能量傳遞給 PBI，鑒於超分子化學領域中氫鍵作用力形成所具有優秀的自組裝能力，所以在 thiophene dendrimer 末端接上 diethylamino triazinyl group，預期可與 PBI 上的 imide 結構，有效形成三重氫鍵，縮短 thiophene dendrimer 及 PBI 之間的距離，使其符合 FRET 的能量轉移限制，同時這樣的研究設計是很新穎的研究，我們可以來探討三重氫鍵的作用下對於電子或能量轉移效應的影響

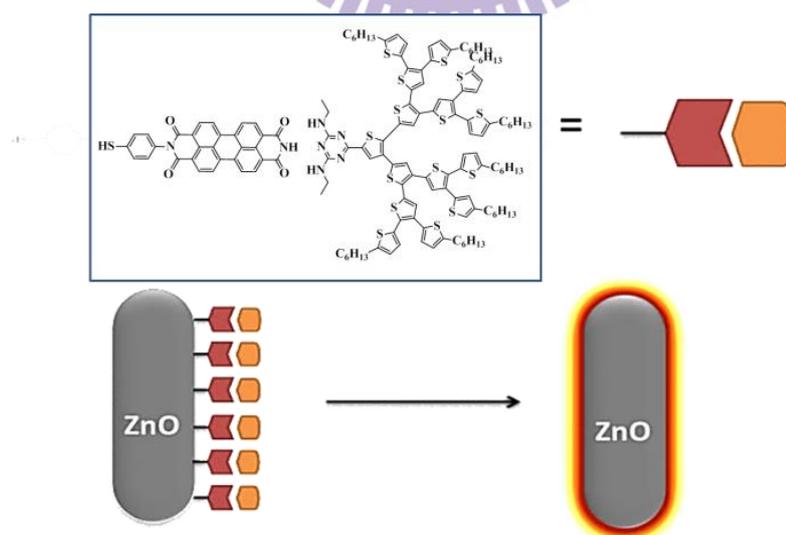


圖 2-13 奈米複合材料設計示意圖



### 第三章 實驗部分

### 3.1 實驗儀器設備

1、真空系統(Vacuum Line & Schlenk Line)

2、管柱色層分析法(Column Chromatography)

在此管柱色層分析法所採用的是購於 Macherey-Nagel(neutral silica gel, 70-230mesh)，以乾式及濕式方法填充管柱，作管柱色層分析法前，係使用購於友和化工的分析用 TLC 片(thin layer chromatography, silica gel coated)，並利用紫外光燈(254nm/366nm)來追蹤化合物，使用的沖提液係購於友和化工之工業級溶劑(Hexane、Ethyl Acetate)、景明化工之試藥級溶劑(dichloromethane)，依照不同化合物 TLC 片結果來決定溶劑比例，最後皆使用旋轉濃縮裝置除去溶劑，並以溶劑收集器回收可再重複使用的溶劑(使用前以無水硫酸鎂除水)。

3、核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance)：

型號: Varian 300 MHz 核磁共振光譜儀

將 sample 溶於 D-solvent 中，利用所測得  $^1\text{H}$  及  $^{13}\text{C}$  光譜判定化合物的結構與純度。氫( $^1\text{H}$ )譜和碳( $^{13}\text{C}$ )譜的化學位移單位為 ppm、偶合常數單位為 Hz，並以 d-solvent 值為內標(d-dichloroform  $^1\text{H} \delta$  7.24 ppm,  $^{13}\text{C} \delta$  77ppm)、DMSO - d<sub>6</sub> ( $^1\text{H} \delta$  2.50 ppm,  $^{13}\text{C} \delta$

39.5 ppm) 圖譜標示以 s 代表單裂(singlet)、d 代表雙裂(doublet)、t 代表三裂(triplet)和 m 代表多裂(multiplet)。

#### 4、傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)：

型號: Perlmer Spectrum 10

利用化合物分子中的官能基吸收特定波長的紅外光原理鑑定化合物鍵結情形，先將樣品與 KBr 混合製成鹽片，掃描範圍為(400 ~ 4000 $\text{cm}^{-1}$ )、解析度(2  $\text{cm}^{-1}$ )及掃描次數(16 次)，為確保實驗結果不受水氣干擾，實驗中使用氮氣循環、空調減少水氣干擾。變溫 FTIR 則是採用一加熱腔體，利用兩片市售可得之透明鹽片將樣品與 KBr 製成之鹽片夾住，兩個金屬環固定其鹽片於加熱腔體中，可測定不同溫度之紅外線光譜。

#### 5、紫外光-可見光光譜儀(Ultraviolet-Visible Spectrophotometer):

型號: Perkin-Elmer Lambda 950 型

紫外光-可見光吸收光譜可以用來偵測軌域中的電子被光源激發而產生電子躍遷的現象，所以放射光的波長和物質內的電子結構有關。操作方法為先將溶劑倒入石英透明 Cuvette 中，在放入儀器中的樣品槽，設好參數做 background 基線掃描，目的為扣除溶劑的吸收。隨後將樣品溶液置換即可測該樣品的吸收光譜。

## 6、螢光光譜儀(Fluorescence Spectrometer):

型號: Hitachi F-4500 型

螢光光譜儀可以用來偵測發光團分子的電子被光源激發至激發態，隨後以發光的形式回到基態的情況，其分子的發射光的波長與物質內的電子結構有關。操作發法為配置適當濃度並設定其激發波長，再放入螢光光譜儀進行掃描。

## 7、循環伏安電化學儀(Cyclic Voltammeter) 型號：

AutoLab 型

先配置電解質溶液為 0.1M tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ )的溶液，再將樣品配置成 10mg/1ml 的 chloroform 溶液。本實驗採用三電極式，工作電極為碳棒上的 Pt 薄膜，參考電極為 Ag/AgCl 參考電極，輔助電極為 Pt 白金線。量測方法可分為固態/液態，固態量測，是將溶液滴在碳棒上的 Pt 薄膜，待其風乾成薄膜後，放入電解質溶液中，已 100mV/s 的速度掃描。液態量測則是將溶液適量地直接滴入電解質溶液中，直接插入電極做量測。我們可以由循環伏安法來得知化合物的氧化還原電位，進而計算出化合物的最高填滿分子軌域(HOMO)、最低未填滿分子軌域(LUMO)，並利用 HOMO/LUMO 電位相減來求得 Energy Gap(能量間隙)。

## 8、時間解析光激螢光光譜儀 time-resolved photoluminescence (TRPL)

型號: Picoquant PDL-200, 50 ps fwhm, 2 MHz

選定特定光子能量(donor 的螢光最大放光波長)做為偵測能量位置，用脈衝雷射光源(375 nm)激發樣品產生螢光，每次脈衝只激發出單顆光子，由雷射脈衝產生的時間與單位光子被偵測到之時間差，經過多次計數，可測得螢光光子出現的機率分佈，此曲線就相當於激發停止後螢光強度隨時間衰減的曲線。光譜儀可以選擇特定發光波長，量測特定發光波長的載子生命期，接著利用時間相關單一光子計數器(Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC)記錄螢光時域變化，得到時間解析光激螢光圖形。

## 9、質譜儀(Mass Spectroscopy)：

型號: Micromass Trio 2000 型

由於本實驗化合物皆為分子量較大的分子，無法藉由 FAB(Fast Atom Bombardment)及 EI(Electron ionization)來將樣品離子化，必須使用 MALDI-TOF(Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight)來取得質譜圖譜，由中山大學貴重儀器中心代為測定。

10、元素分析儀(Elemental Analyzer, EA)：

型號: Perkin-Elmer 240C 型

以熱燃燒方式將化合物轉為簡單氣體如：二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)、氮氣(NO<sub>2</sub>)，再分離測量其熱傳導函數，得化合物中碳(C)、氫(H)、氧(O)、氮(N)各元素比例，由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

11、化學分析電子能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

化學分析電子能譜儀，又名 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)，是設計來進行物質表面定性與定量的化學分析。ESCA 的基本功能為全能譜分析(survey analysis)、元素線掃描(line scan)、化學成像(chemical imaging)與成分縱深分佈(depth profiling)。

12、熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)

型號: Du Pont TGA 2950 型

### 3-2 實驗藥品及溶劑

藥品名稱	購買廠牌
Acetic acid	Fisher Scientific
Bromine	Merck
n-Butyllithium 2.5M in hexane	Chematall
1-bromohaxane	Alfa
3-bromothiophene	Acros
1,3-Bis(diphenylphosphino)propane nickel(II) chloride	Acros
2,4-Bis(ethylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine	Fluka
Hydrogen chloride 37%	Fisher Scientific
Iodine	Alfa
Magnesium	Scharlau
Magnesium sulfate anhydrous	Showa
N-bromosuccinimide	Alfa
Tibutyltin chloride	Acros
Thiophene	Alfa
Tetrakis (triphenylphosphine) Palladium	Stream & Unitream
Potassium fluoride	Showa
溶劑名稱	購買廠牌
Acetone	ECHO
Chloroform	Sigma-Aldrich
1, 4-Dioxane	TEDIA
Dichloromethane	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylformamide	TEDIA
Dimethyl sulfoxide	TEDIA
Ethyl ether	TEDIA
Ethanol	Aldrich
Ethyl Acetate	ECHO
n-Hexane	ECHO
Methanol	ECHO
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich
Toluene	TEDIA

上述所列之藥品皆不純化直接使用，而溶劑 Dichloromethane 及 Tetrahydrofuran 須經過前處理

溶劑之前處理：

- (1) 反應用的 THF 是使用試藥級溶劑經金屬鈉乾燥除水，以 benzophenone 做指示劑，攪拌至溶液成藍紫色時，加熱迴流，蒸餾出使用。
- (2) 反應用 DCM 是使用試藥級溶劑經 calcium hydride 乾燥除水，加熱迴流，蒸餾出使用。



### 3-3 有機合成流程

#### 3-3-1 化合物 15T5N 的合成流程

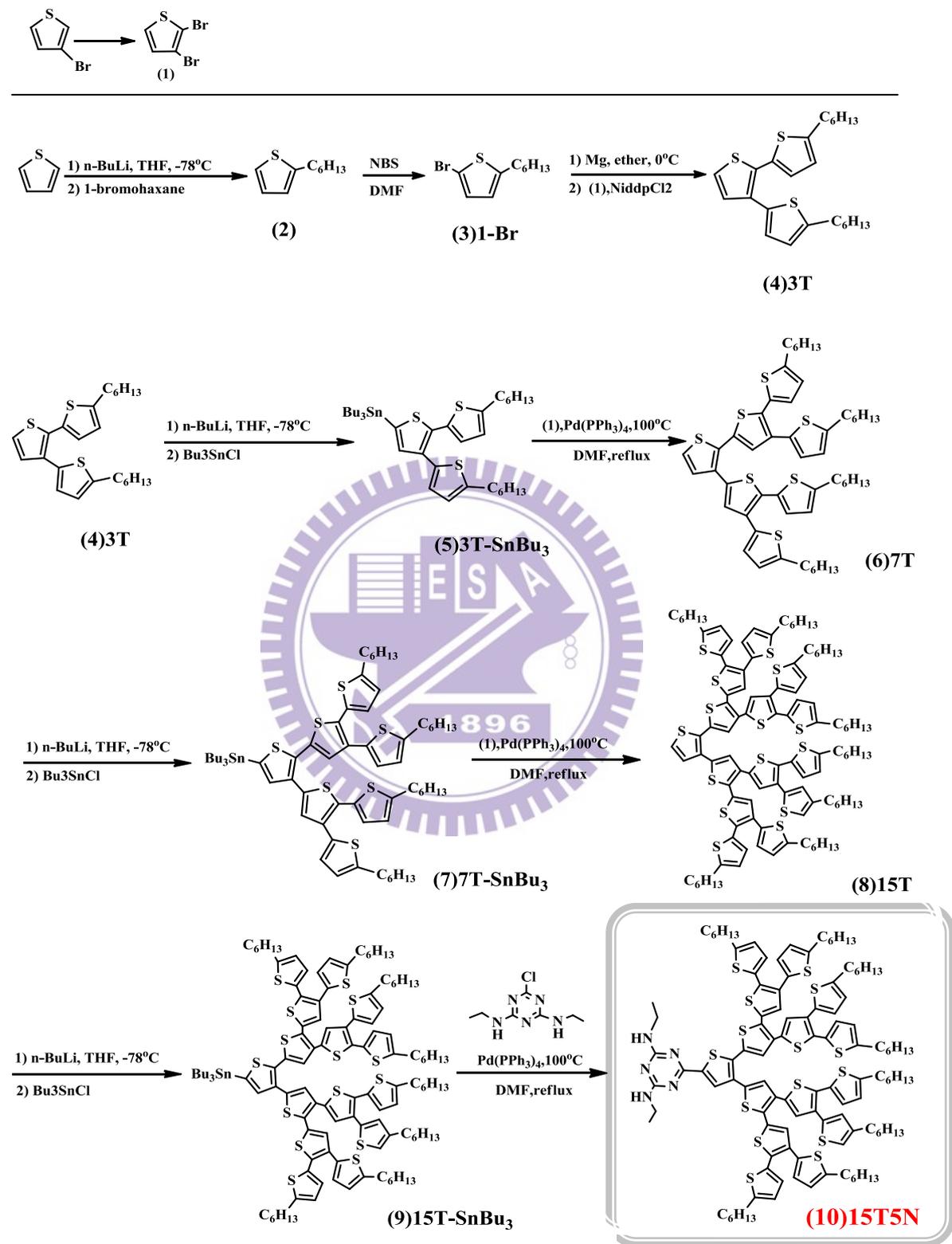
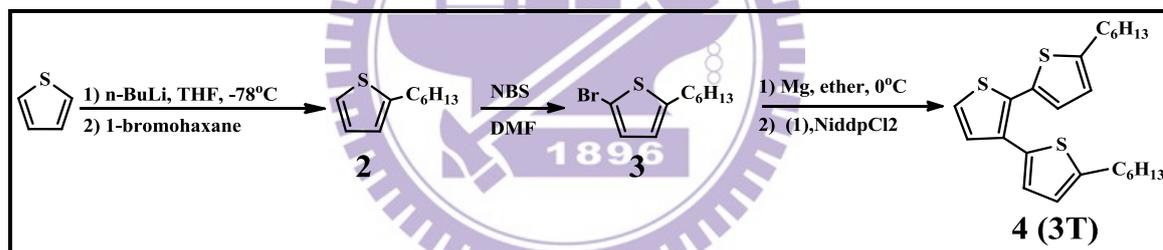


圖 3- 1 15T5N 合成流程圖

### (1) 2,3-dibromothiophene

將 10g(5.74ml) 3-bromothiophene 溶於 150ml CH<sub>3</sub>COOH 放置於反應瓶中，並將 4ml(11g) Bromine 以 50ml CH<sub>3</sub>COOH 稀釋後，在室溫下由加料漏斗緩慢滴入反應瓶中，攪拌 24 小時後，使用亞硫酸氫鈉飽和水溶液去除多餘的 Bromine，再用 EA 萃取收集有機層(以大量的水洗去 CH<sub>3</sub>COOH)，經無水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去 EA，再經矽膠管柱層析純化(以 hexane 為沖提液)，真空抽乾後得透明液體產物 11.9g；產率約 80%。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 7.25(d,1H), 6.9(d,1H)



### (2) 2-hexylthiophene

將 thiophene(15g,0.18mol) 置於反應瓶中，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，加入 150ml dry THF，在-78°C 下預冷 15~30 分鐘後，將 n-BuLi (60ml,2.5M in hexane,1.4 eq.) 緩慢注入反應瓶中，持續保持 -78°C 下攪拌 45~60 分鐘後，再注入 1-bromohexane(27g,1.6eq.)後，移出冰浴並持續攪拌 3 小時後，加入水並以 EA 萃取收集有機層，經無水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去 EA，再經矽膠管柱層析

純化(以 hexane 為沖提液)，真空抽乾後得透明液體產物 22g；產率約 72.22%.

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

$\delta$  7.09(dd,1H,J=5.1Hz,1.2Hz) , 6.90(dd,1H,J=5.1Hz,3.4Hz) ,

6.77(dd,1H,J=3.4Hz,1.1Hz)

2.82(t,2H,J=7.7Hz) , 1.67(p,2H,J=7.7Hz) , 1.34(m,6H) ,

0.89(t,3H,J=6.6Hz)

### (3) 2-bromo-5-hexylthiophene

在陰暗的環境下，將 compound(2)2-hexylthiophene(24g,0.14mole) 放置於反應瓶中，將 NBS(25.6g,1.4 eq.)溶在 DMF 中，在 0°C 冰浴下，以加料漏斗緩慢滴入反應瓶中，並攪拌至室溫，放置 overnight 後，加入水並以二氯甲烷萃取收集有機層(以大量水洗去 DMF)，以旋轉濃縮裝置除去二氯甲烷後，經無水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去再經矽膠管柱二氯甲烷，層析純化(以 hexane 為沖提液)，真空抽乾後得淡黃色液體產物 27.3g；產率約 78.1%.

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

$\delta$  6.85(d,1H,J=3.6Hz) ,

6.54(dt,1H,J=3.6Hz,0.9Hz) , 2.74(dd,1H,J=7.6Hz,0.9Hz)

1.63(p,2H,J=8.1Hz) , 1.31(m,6H) , 0.89(t,3H,J=6.7Hz)

#### (4) 5,5'-Dihexyl-[2,2' ; 3',2']terthiophene (3T)

將 Mg(3.6g,1.6eq.)及少量 I<sub>2</sub> 放置於反應瓶中，並架設迴流管，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，注入 100ml ethyl ether，在 0°C 冰浴中，緩慢注入 compound(3)2-bromo-5-hexylthiophene (12.4g,0.05mole)，攪拌三小時。在另一個反應瓶中，置入 compound(1)2,3-dibromothiophene (4.2g,0.5eq)及 150mg Ni(dpp)Cl<sub>2</sub>，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，注入 100ml ethyl ether，攪拌 15 分鐘，將上述反應瓶中的格里那試劑抽出注入至此反應瓶中，攪拌 24 小時。24 小時後，將 5% HCl 溶液緩慢加入去除殘餘的格里那試劑，然後以 EA 萃取收集取有機層，以旋轉濃縮裝置除去 EA 後，經無水硫酸鎂除水過濾，再經矽膠管柱層析純化(以 hexane 為沖提液)，真空抽乾後得深黃色液體產物 4.7g；產率約 65.1%。

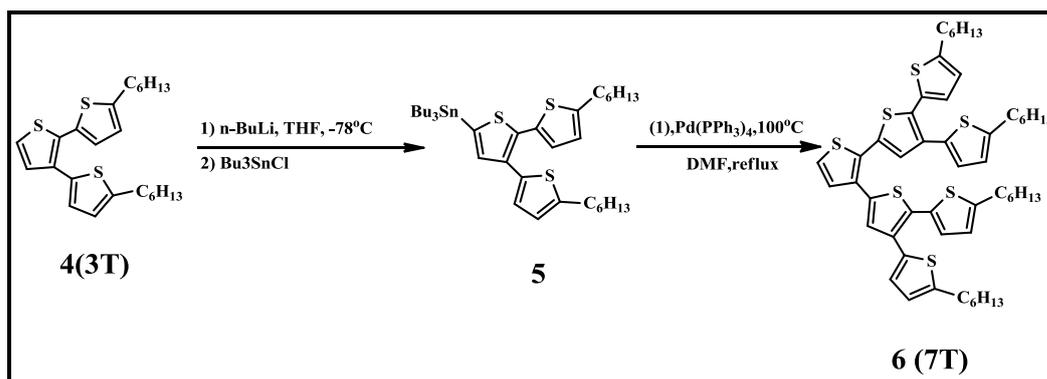
<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

δ 7.20(d,1H,J=5.3Hz) , 7.11(d,2H,J=5.3Hz) ,6.93 (d,1H,J=3.5Hz),

6.86(d,1H,J=3.5Hz),

6.67(d,1H,3.5Hz), 6.64(d,1H,3.5Hz), 2.77(t,4H), 1.65(m,4H) ,

1.34(m,12H), 0.88(t,6H,J=6.5Hz)



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

#### (3T-SnBu<sub>3</sub>)

將 compound(4) (6g,14mmole)放置於反應瓶中，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，加入 150ml dry THF，在-78°C 下預冷 15-30 分鐘後，將 n-BuLi (9ml,2.5M in hexane,1.4 eq.) 緩慢注入反應瓶中，持續保持-78°C 下攪拌 45~60 分鐘後，再注入 Tributyltin chloride(9.45ml,1.2eq) 後，移出冰浴並持續攪拌。3 小時後，加入水並以 EA 萃取收集有機層，經無水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去 EA，不須經過純化，真空抽乾後得深黃色液體產物可直接進行下一步(6)合成。

### (6) 2,3-di(5,5'-dihexyl-[2,2' ; 3',2']terthiophen-5''-yl)thiophene (7T)

將反應(5)產物、compound(1)2,3-dibromothiophene(1.71g,0.5eq)、150mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 放置於反應瓶中，並架設迴流管，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，注入 30mlDMF，並維持 100°C 下加熱迴流 24 小時。24 小時後回到室溫，置入水後，再加入 KF 飽和水溶液(除去剩餘的 Tributyltin)，過濾除去鹽類，以二氯甲烷萃取收集有機層，經無

水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去二氯甲烷，再經矽膠管柱層析純化(以 hexane:二氯甲烷=50:1 為沖提液)，真空抽乾後得橘色液體產物 4.43g；產率約 33%.

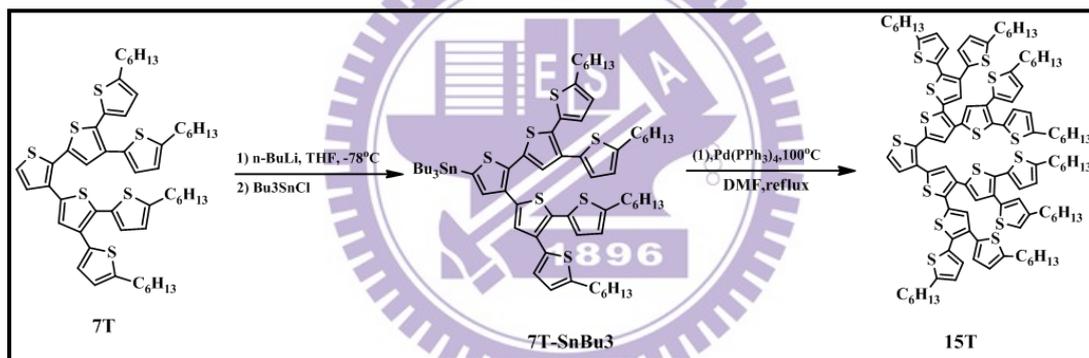
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz})$

$\delta$  7.28(d,1H,J=5.3Hz) , 7.21(s,1H), 7.18(s,1H),

7.17(d,1H,J=5.3Hz) ,6.94 (d,1H,J=1.7Hz), 6.93(d,1H,

J=1.7Hz),6.88(d,1H,3.5Hz), 6.86(d,1H,3.5Hz), 6.51(m,4H),

2.76(t,8H), 1.66(m,8H),1.34(m,24H),0.88(t,6H,6.7Hz)



(7)tributyl{2,3-di(5,5'-dihexyl[2,2' ; 3',2']terthiophen-5''-yl)thiophen-5-yl}

stannane(7T-SnBu<sub>3</sub>)

將 compound(6) 5,5'-Dihexyl-[2,2' ; 3',2']terthiophene

(4g,4.38mmole)放置於反應瓶中，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，

加入 150ml dry THF，在-78°C 下預冷 15-30 分鐘，再將 n-BuLi

(2.1ml,2.5M in hexane,1.4 eq.) 緩慢注入反應瓶中，持續保持-78°C 下

攪拌 45~60 分，再注入 Tributyltin chloride(2.4ml,1.2eq)，移出冰浴並持續攪拌。 3 小時後，加入水並以 EA 萃取收集有機層，經無水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去 EA，不須經過純化，真抽空乾後的深橘色液體產物可直接進行下一步(8)合成。

**(8)2,3-di{2',3'-di(5',5''-dihexyl-[2'',2''**

**3'',2'']terthiophen-5'''-yl)thiophen-5-yl) thiophene(15T)**

將反應(7)產物、compound(1) 2,3-dibromothiophene(0.53g,0.5eq.)、150mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 放置於反應瓶中，並架設迴流管，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，注入 30ml DMF，並維持 100°C 下加熱迴流 24 小時。24 小時後回到室溫，加入 KF 飽和水溶液(除去剩餘的 Tributyltin)，過濾除去鹽類後，以二氯甲烷萃取收集有機層，經無水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去二氯甲烷，再經矽膠管柱層析純化(以 hexane:二氯甲烷=8:1 為沖提液)，真空抽乾後得橘紅液體產物 2.25g；產率約 27%。

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

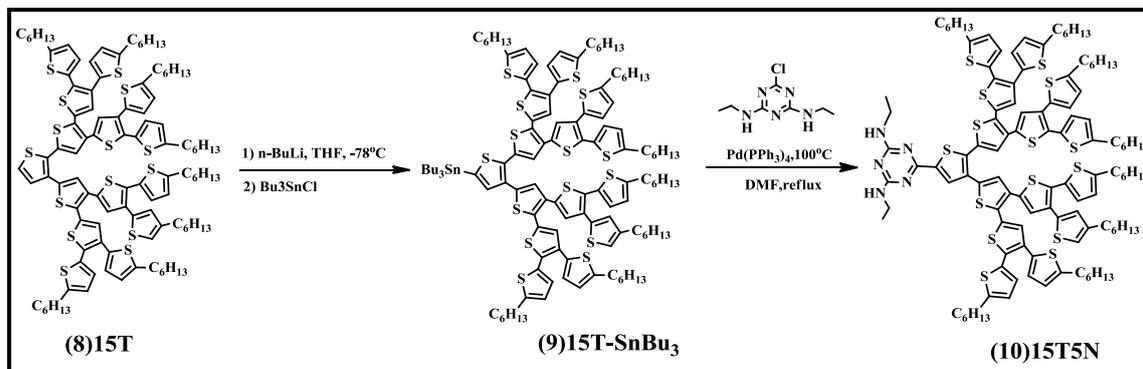
δ7.33(d,1H,J=5.3Hz), 7.28(s,1H), 7.24(s,1H), 7.237(s,1H),

7.21(s,1H), 7.20(d,1H,J=5.3Hz),

7.19(s,1H) 6.93(m,4H),6.84(m,4H), 6.62(m,8H),

2.74(t,16H,J=7.4Hz), 1.61(m,16H),

1.29(m,48H),0.88(t,24H,5.4Hz)



(9)tributyl-{2,3-di{2',3'-di(5',5''-dihexyl-[2'',2''';  
3'',2'']terthiophen-5'''-yl)thiophen-5-yl)thiophene-yl}stannane  
(15T-SnBu<sub>3</sub>)

將 compound(8) (3.5g,1.8mmole)放置於反應瓶中，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，加入 150ml dry THF，在-78°C 下預冷 15-30 分鐘，再將 n-BuLi (1ml,2.5M in hexane,1.4 eq.) 緩慢注入反應瓶中，持續保持-78°C 下攪拌 45~60 分鐘，再注入 Tributyltin chloride(1.2ml,1.2eq) 後，移出冰浴並持續攪拌。 3 小時後，加入水並以 EA 萃取有機層，經無水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去 EA，不須經過純化，真抽空乾後的深橘色液體產物可直接進行下一步(10)合成。

## (10)15T5N

將反應(9)產物、2,4-Bis(ethylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine(1.1eq)、150mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 放置於反應瓶中，並架設迴流管，以真空系統抽真空灌氮氣數次後，注入 30ml DMF，並維持 100°C 下加熱迴流 24 小時。24 小時後回到室溫，加入 KF 飽和水溶液(除去剩餘的 Tributyltin)，過濾除去鹽類後，以二氯甲烷萃取收集有機層，經無水硫酸鎂除水過濾，並以旋轉濃縮裝置除去二氯甲烷，再經矽膠管柱層析純化(以 hexane:EA=5:1 為沖提液)，真空抽乾後的橘紅色液體產物 800mg；產率約 21%。

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

δ7.97(s,1H), 7.32(s,1H), 7.26(s,1H), 7.23(s,1H), 7.22(s,1H),  
7.18(s,2H), 6.89(m,4H), 6.83(m,4H), 6.59(m,8H) 5.12(d,2H,J=7.2),  
3.49(s,4H), 2.69(t,16H,J=7.4Hz),1.61(m,16H), 1.29(m,48H),  
0.88(t,24H,5.4Hz)

Elemental analysis for 15T5N:

calculated : (%) C: 66.65 ; H: 6.76 ; N: 3.38

founded : (%) C: 66.17 ; H: 6.89 ; N: 3.51

### 3-3-2 成茈萘亞醯胺之衍生物(perylene bisimide derivatives)

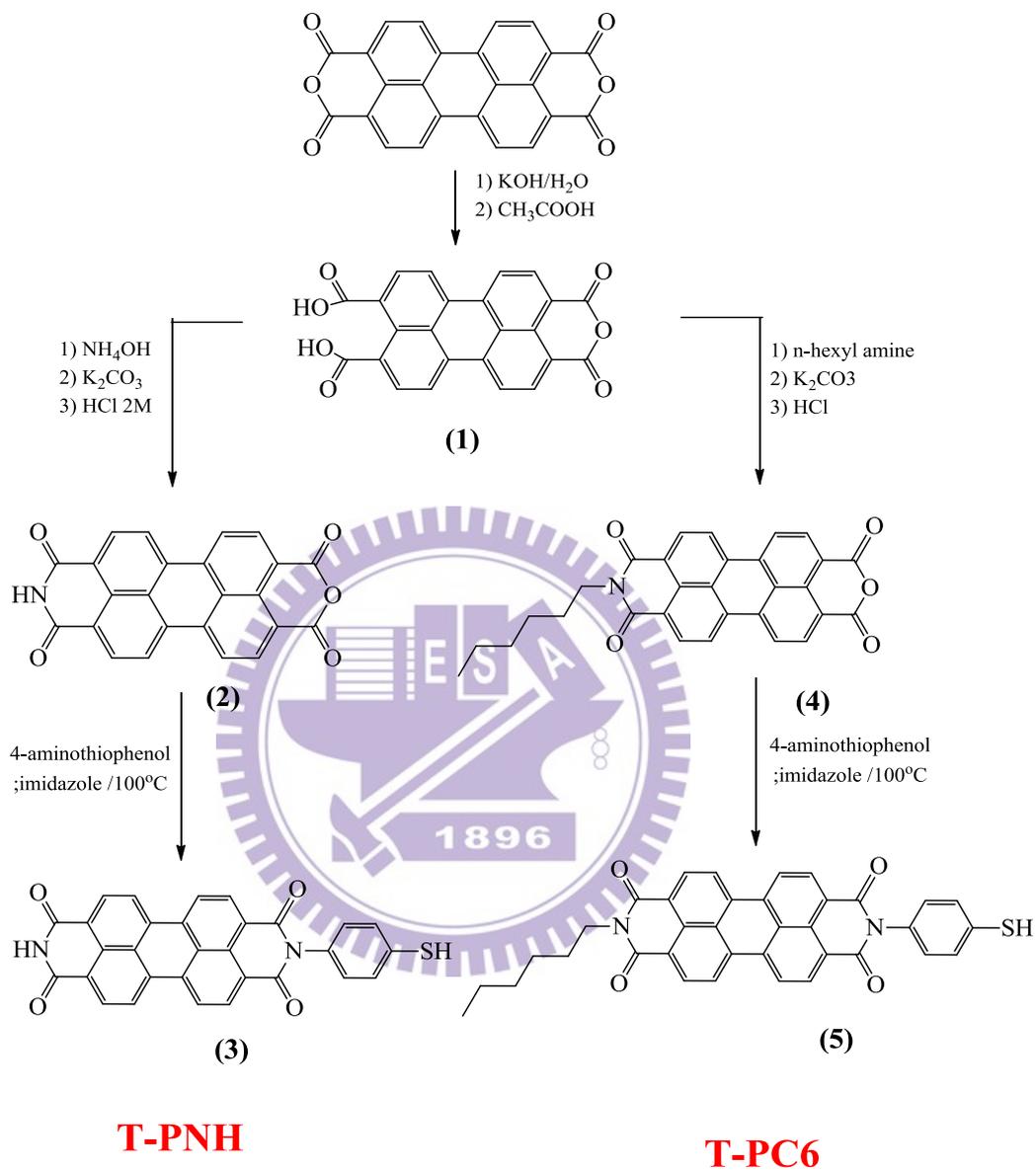


圖 3- 2 Surfactants(T-PNH、T-PC6)合成流程圖

**(1) 3,4,9,10-Perylenetetracarboxy-3,4-anhydride potassium salt** <sup>[82,83]</sup>

將 3,4,9,10-Perylenetetracarboxydianhydride (10.0 g, 25.5 mmol) 溶於水 600ml，慢慢加入 KOH 水溶液(40.0 g, 0.71 mmol in 200ml H<sub>2</sub>O)，在 90°C 攪拌 2 小時，觀察顏色由紅變綠後，慢慢加入醋酸 50ml，在 90°C 攪拌 40 分鐘後，冷卻至室溫，抽氣過濾搜集固體，並以甲醇反覆沖洗，於 100°C 下乾燥之，最後得紫色固體(10g, 產率 90%)。

**(2) 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic-3,4-anhydride-9,10-imide (PNH)** <sup>[82,83,84]</sup>

混合 3,4,9,10-Perylenetetracarboxy-3,4-anhydride potassium salt(1.92 g, 4.30 mmol)，氨水溶液(25%, 2 ml)，去離子水(60 ml)，於 90°C 攪拌 48 小時後，加入 potassium carbonate (25%, 200 mL). 再攪拌 3 小時，觀察顏色由紫變綠色後，濾掉固體，並以混合液(水 300 mL、三乙胺 10 ml) 沖洗，搜集濾液，再加入 HCl (2 M, 500 mL)，攪拌一天，觀察直到有固體沉澱。搜集沉澱固體，並以甲醇沖洗數次，得暗紅色固體，進一步以昇華裝置純化(-3 mbar, 300°C)，得最後產物(0.8g, 40%)。

Elemental analysis for PNH:

calculated : (%)C: 3.58 ; H: 73.66 ; N: 2.32

founded : (%)C: 3.56 ; H: 73.80 ; N: 2.33

MS (MALDI-TOF): m/z 391.213 (calcd [M]<sup>+</sup>).

**(3)N-(4-thiophenol)-3,4,9,10-perylenebis-(dicarboximide)(T-PNH)** <sup>[79]</sup>

均勻混合3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic-3,4-anhydride-9,10-imide (compound 2)(1g, 2.4 mmol) 、4-aminothiophenol (1.2 g, 9.36 mmol) 和20g imidazole，在氫氣、100°C下攪拌3小時後，冷卻至室溫，將混合物分散在乙醇(300ml)中，加入HCl (2M, 300ml)，持續攪拌一天。最後以0.45  $\mu\text{m}$  PTFE膜(ADVANTEC)過濾搜集濾餅，並水洗至中性，乾燥除水，得暗紅色固體(0.8g, 76%)。

Elemental analysis for T-PNH:

calculated : (%) C: 72.28 ; H: 2.83 ; N: 5.62

founded : (%) C: 72.44 ; H: 2.72 ; N: 5.58

MS (MALDI-TOF): m/z 498.070 (calcd [M]<sup>+</sup>).

**(4)N-(hexyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-3,4-anhydride-9,10-imide (PC6)** <sup>[82,83]</sup>

混合3,4,9,10-Perylenetetracarboxy-3,4-anhydride potassium salt(1.92 g, 4.30 mmol) ，n-hexyl amine (2.175 g, 21.50mmol) ，去離子水(60 ml) ，於90°C攪拌48小時後，加入potassium carbonate (25%, 200 mL).再攪拌3小時，觀察顏色由紫變綠色後，濾掉固體，並以混合液(水300 mL、三乙胺 10 ml)沖洗，搜集濾液，再加入HCl (2 M, 500 mL)，攪拌一天，觀察直到有固體沉澱。搜集沉澱固體，並以甲醇沖洗數次，得紫色固體(1.8g, 90%)。

**(5)N-(hexyl)-N'-(4-thiophenol)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide)(T-PC6)** <sup>[79]</sup>

根據Langhals <sup>[79]</sup> 的標準冷凝法，均勻混合

N-(hexyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-3,4-anhydride-9,10-imide(PC6) (1.141g, 2.4 mmol)、4-aminothiophenol (1.2 g, 9.36 mmol)

和20g imidazole，在氫氣、100°C下攪拌3小時後，冷卻至室溫，將混

合物分散在乙醇(300ml)中，加入HCl (2M, 300ml)，持續攪拌一天。

最後以0.45  $\mu\text{m}$  PTFE膜(ADVANTEC)過濾搜集濾餅，並水洗至中性，

乾燥除水，得暗紅色固體(0.9g, 80%)。

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

$\delta$ 9.82(s,1H), 8.51(m,8H,perylene), 7.60(d,2H), 7.39(d,2H),

4.21(t,2H), 1.71(dd,2H), 1.25(m,6H), 0.96(m,3H)

Elemental analysis for T-PC6:

calculated : (%) C: 74.21 ; H: 4.50 ; N: 4.81

founded : (%) C: 74.13; H: 4.48 ; N: 5.01

MS (MALDI-TOF): m/z 582.054 (calcd [M]<sup>+</sup>).

### 3-4 氧化鋅奈米棒的合成與表面改質

#### (1) 氧化鋅奈米棒的合成

將 4.89 g  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶於 210 mL 的  $\text{CH}_3\text{OH}$  中，攪拌下加熱至  $60^\circ\text{C}$ 。將 2.43 g 的  $\text{KOH}$  溶於 115 mL 的  $\text{CH}_3\text{OH}$  中，再緩慢滴入  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的溶液中。於  $60^\circ\text{C}$  持溫 2 個小時後，降至室溫並使用旋轉濃縮儀抽掉溶劑，最後大約剩下 30 mL 的溶液。接著於  $60^\circ\text{C}$  加熱 72 小時後，停止加熱並靜置 2 小時。移除上層溶液，保留下層的白色固體。再加入 150 mL 的  $\text{CH}_3\text{OH}$ ，攪拌 1 小時後再靜置 10 小時。移除上層溶液，下層再加入 50 mL 的  $\text{CH}_3\text{OH}$ ，攪拌 30 分鐘。最後先用 1500 rpm 的轉速離心，移除上層溶液，重複數次，最後將所得之白色固體分散於 DMF 中。

#### (2) 氧化鋅奈米棒表面改質<sup>[78,85]</sup>

超音波震盪使  $\text{ZnO}$  NRs 10mg 均勻分散在 1ml DMF 中，依重量比例加入具硫醇基的芘苯亞醯胺衍生物 T-PNH(3)， $\text{ZnO}$  和 T-PNH 的比例為 (300:1)、(100:1)、(50:1)、(30:1)、(20:1)、(10:1)，均勻混合後，超音波震盪 30 分鐘，以 14000rpm 離心，移除上層溶液，重複數次，並以紫外光確認無多餘 T-PNH 殘留，再分散於新鮮 DMF 中存放。其分別命名為  $\text{ZnO}_{300}$ -PNH、 $\text{ZnO}_{100}$ -PNH、 $\text{ZnO}_{50}$ -PNH、 $\text{ZnO}_{30}$ -PNH、 $\text{ZnO}_{20}$ -PNH、 $\text{ZnO}_{10}$ -PNH。另外以芘苯亞醯胺衍生物 T-PC6(5) 及同樣的方法製備比例為 (30:1) 的氧化鋅奈米棒，命名為  $\text{ZnO}_{30}$ -PC6。

## 第四章 實驗結果與討論



#### 4-1 UV-visible、PL 吸收圖譜分析

##### (1) 氧化鋅奈米棒以 T-PNH 做表面改質之吸收光譜與螢光光譜探討

由紫外光-可見光光譜、螢光光譜可以得知分子本身基態到激發態的能量間隙( $E_g$ )、光色、及放光(發光)效率，其中紫外光-可見光光譜係以 DMF 作為溶劑，配置濃度約 0.02wt% 的溶液所測得。

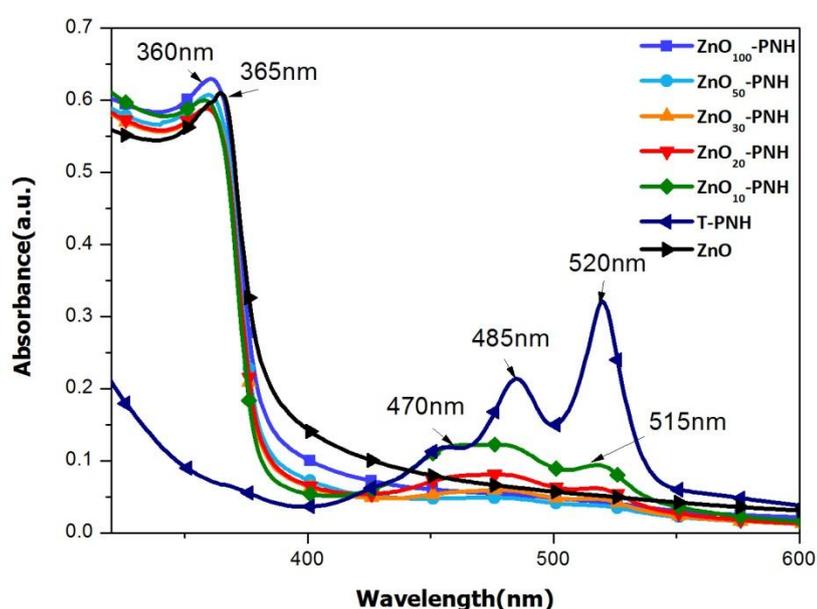


圖 4- 1 ZnO、T-PNH、不同比例 ZnO-PNH 之吸收光譜

表 4- 1 氧化鋅奈米棒表面改質前後之吸收峰及其螢光放光波長

Sample	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$
ZnO nanorods	365	562
T-PNH	485、520	537、575
ZnO-PNH	360、470、515	

圖 4-1 為 T-PNH 及氧化鋅奈米棒在 DMF 溶劑中所測得的紫外光-可見光(UV-visible)吸收光譜與數據。首先為了決定 T-PNH 吸附於奈米氧化鋅的最佳濃度，排除過多的 T-PNH 造成 ZnO 聚集 (aggregation)以及電子傳回的可能性。由圖 4-1 光譜數據可以得知，ZnO 奈米棒、T-PNH 分別在 365 nm ; 485nm、520nm 的位置有明顯的吸收峰，吸附不同重量百分比比例的 T-PNH 後，UV-visible 明顯的變化，可以看到當 T-PNH 濃度上升時，在原來 ZnO 365nm 吸收峰的吸收強度逐漸的下降，且藍位移至 360nm，主要是因為 T-PNH 接在 ZnO 奈米棒上，由於與溶劑 DMF 可形成氫鍵所以溶解度提升，進而改善奈米粒子的分散性，防止粒子產生聚集 (Aggregation)，因此造成 ZnO 在 365nm 左右的吸收峰下降以及藍位移的變化，尤其在轉折處 370-400nm 更為明顯。

當 ZnO: T-PNH 濃度比例為(50:1)時，開始有 470nm、515nm 出現吸收峰，推估為 T-PNH 吸收峰，與純 T- NH 吸收峰(485nm、520nm)相比，有藍位移的現象，主因是當 T-PNH 接在 ZnO 上面，有較佳的分散性，降低原來純 T-PNH 分子之間的  $\pi$ - $\pi$  stacking 所造成的聚集現象(aggregation)以及自身氫鍵的形成，所以產生藍位移的現象。

直到 ZnO: T-PNH 濃度比例為(20:1)時，485~520nm 吸收峰強度大幅上升，推估為 T-PNH 濃度太高，以此重量百分比濃度做接下來的物性量測，會受到 T-PNH 的干擾，而無法有效探討三氫鍵超分子作用力對於能量轉移效應的影響，故我們以 ZnO: T-PNH 濃度比例為(30:1)，作為最佳的重量百分比比例，來進行混摻 15T5N。

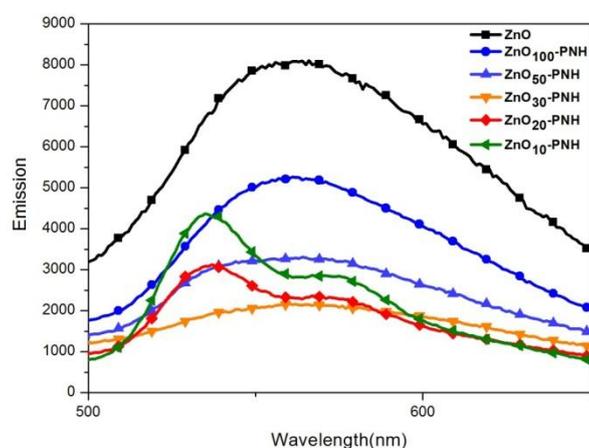


圖 4- 2 ZnO、ZnO-PNH 不同重量百分比之放光光譜圖

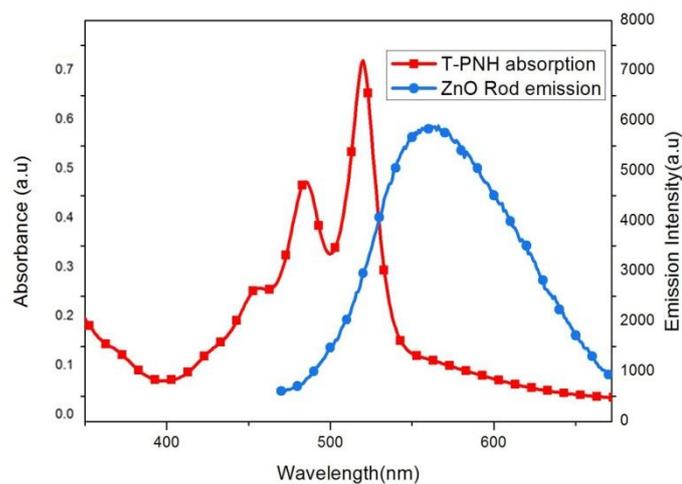


圖 4- 3 T-PNH 吸收峰(accepter)、ZnO 放光波長(donor)重疊圖

圖 4-2 為 T-PNH 及氧化鋅奈米棒以不同重量百分比配置於 DMF 溶劑中所測得的螢光放光光譜與數據。由圖可知，以 350nm 光源激發，ZnO 約在 562nm 有放螢光，隨著 T-PNH 的重量百分比濃度增加，可以發現 ZnO 放光強度逐漸下降，可以解釋為，當 T-PNH 接在 ZnO 奈米棒表面上時，當 ZnO 奈米棒被光源激發後，將能量傳遞給 T-PNH，所以 ZnO 的螢光會跟著 T-PNH 的重量百分比濃度增加而被削弱，當濃度來到 ZnO: T-PNH 濃度比例為 20:1 時，在 535nm 中出現另一個螢光峰，可以解釋 T-PNH 的重量百分比濃度增加以至於出現 T-PNH 本身的放光，而且幾乎抑制 ZnO 的放光。由圖 4-3 可以看到 T-PNH 的吸收光譜與 ZnO 的放光光譜重疊，根據能量轉移的原理，ZnO 可以有效將能量轉移給 T-PNH。

## (2) T-PNH 與 ZnO 放光光譜探討

由(1)可以看到 ZnO 奈米棒會受光激發將能量傳給 T-PNH，ZnO 帶有高能量(吸收波長較短的光)，所以會將能量往低能量的 T-PNH(吸收波長較長的光)傳遞，為了更進一步了解 T-PNH 是否回將能量回傳，或是以電荷型式將能量傳給 ZnO 奈米棒，所以我們配置  $6.69 \times 10^{-4} \text{M}$  T-PNH 溶液(in DMF)，以 T-PNH 最大吸收波長 520nm 激發，得到 T-PNH 最大放光波長 540nm(設螢光強度為 100%)，如圖 4-4 所示。隨後以(1.5:1)的重量比加入 ZnO 奈米棒，進行螢光光譜量測，加入後

30 秒，可以看到其 T-PNH 放光強度大幅降低(螢光強度: 8.2%)；隨後以超音波震盪 30 分鐘，再進行螢光光譜量測可以看到，ZnO 奈米棒幾乎抑制 T-PNH 的放光(螢光強度:5.4%)。由於並沒有看到 ZnO 的放光，所以可以推測 T-PNH 在此是以電荷型式將能量傳遞給 ZnO。

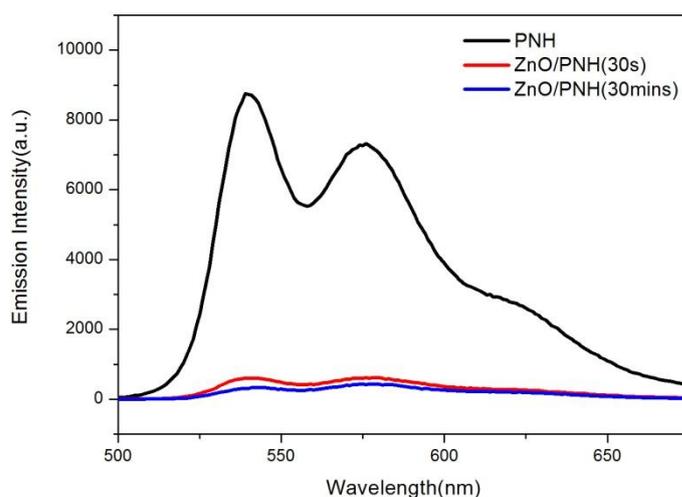


圖 4- 4 T-PNH、T-PNH 吸附 ZnO 奈米棒之螢光光譜

### (3) 氧化鋅奈米棒表面改質 T-PNH 檢量線(Calibration Curve)製作<sup>[86]</sup>

為了計算 ZnO 奈米棒上面吸附多少量的 T-PNH，我們採用製作檢量線的方式來計算出單位面積上吸附 T-PNH 量。我們首先配置 10 個濃度梯度的 T-PNH 溶液(in DMF)，以 UV-visible 吸收光譜儀做定量量測，以測得的數據作圖，為了扣除掉 ZnO 奈米棒本身吸收峰對於檢量線製作的影響，故我們選用 400nm~600nm 吸收的數據，並取其積分面積與其莫耳濃度，做成檢量線(Calibration Curve)。

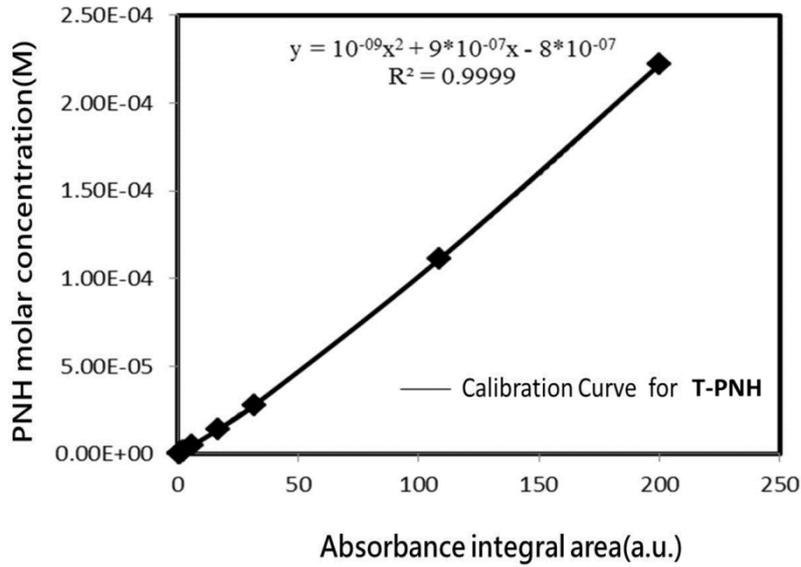


圖 4- 5 T-PNH 吸附於 ZnO 表面之莫耳濃度檢量線

如圖 4-5 所示，其檢量線多項式為  $y=10^{-9}x^2+9*10^{-7}x-8*10^{-7}$  ( $R^2=0.9999$ ， $x$  為積分面積、 $y$  為 T-PNH 莫耳濃度)，我們取圖 4-2 的 ZnO-PNH 吸收光譜圖，取其積分面積代入檢量線多項式計算出各重量百分濃度下，其 T-PNH 吸附在 ZnO 表面的總莫耳濃度(假設在離心潤洗過程中，ZnO 的重量沒有損失，則 ZnO 重量為已知)，經過計算後求出單位面積  $\text{cm}^2$  上所吸附的 T-PNH 莫耳數，如表 4-2 所示。

表 4- 2 ZnO 單位面積吸附之 T-PNH 莫耳數估算表

ZnO:T-PNH 重量百分比例	吸收峰 積分面積(a.u)	換算 T-PNH 總莫耳濃度(M)	ZnO 單位面積 吸附 T-PNH 莫耳數 ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )
100:1	6.12534	$1.0 \times 10^{-2}$	$2.10 \times 10^{-08}$
50:1	7.65069	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.92 \times 10^{-08}$
30:1	8.24576	$1.6 \times 10^{-2}$	$3.27 \times 10^{-08}$
20:1	10.19688	$2.2 \times 10^{-2}$	$4.55 \times 10^{-08}$
10:1	13.92591	$3.7 \times 10^{-2}$	$7.54 \times 10^{-08}$

(4) 氧化鋅奈米棒表面改質並混摻 15T5N 之吸收、放光光譜探討

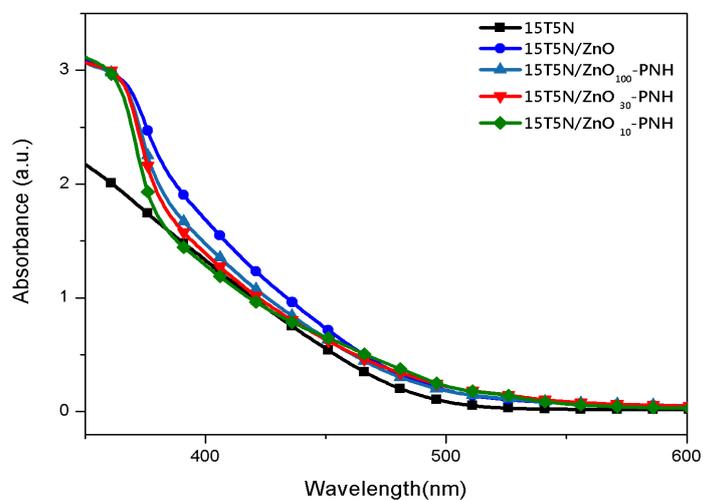


圖 4- 6 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量比的

吸收光譜圖 (solution in DMF)

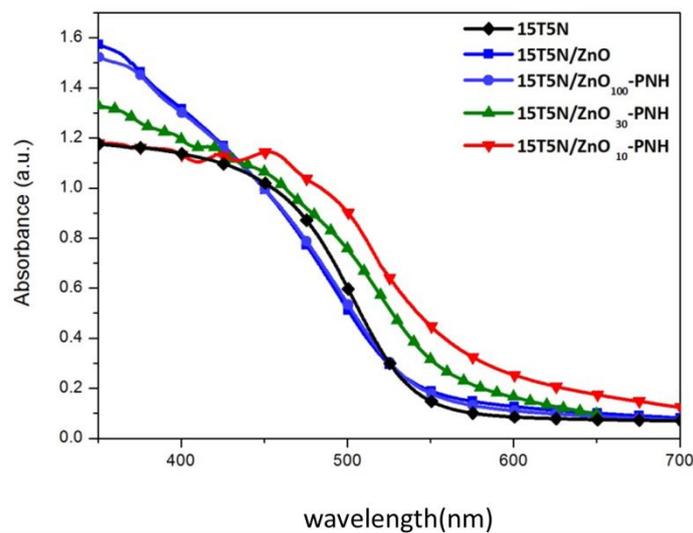


圖 4- 7 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量比

的吸收光譜圖 (dry film)

圖 4-6 為 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量百分比的 UV-visible 吸收光譜圖(in DMF),將先前配好的 ZnO-PNH 樣品,並以 1:1 重量百分比加入 15T5N,加熱後回至室溫靜置,再以超音波震盪儀震盪後,方能測定 UV-visible 吸收光譜,由圖 4-5 可以 15T5N 由於共軛性質高且自身會產生氫鍵鍵結,所以有很寬的吸收峰(320-500nm),當加入 ZnO 會破壞 15T5N 自身氫鍵鍵結,使其分散,故吸收峰變窄,然後隨著 T-PNH 比例增加,450nm 的吸收帶有些微幅度的上升。



圖 4-7 為 Dry film 測量 UV-visible 吸收光譜的結果:先將上述配好之樣品以 rpm 600 均勻旋轉塗佈(Spin-Coating)於載玻片自然風乾 48 小時後,隨後以 60 °C 真空乾燥後,再拿來測量 UV-visible 吸收光譜。相較於在 DMF 溶液中所測得的 UV-visible 吸收光譜,可知在 dry film 中的吸收光譜都有明顯的紅位移現象(Red shift),主因是因為形成薄膜後分子跟分子間堆疊性變佳,所以可以看到紅位移現象。

圖 4-7 可以發現，15T3N 有 broad 的吸收峰，再加入 ZnO 後，會受到 ZnO 的影響，15T5N 吸收峰變窄，主要是因為加入 ZnO 後，會破壞 15T5N 分子之間的自身氫鍵的形成，所以其吸收峰藍位移至 380nm 左右，隨後再加入 ZnO-PNH 後，其 380nm 吸收峰逐漸下降，而且逐漸的紅位移，可以解釋為由於 15T5N 和 ZnO-PNH 之間形成氫鍵作用力，其吸收峰才逐漸紅位移，直到 ZnO-PNH 比例達到(10:1) 時，可以看到明顯的峰段，主要是 15T5N 與 T-PNH 形成氫鍵鍵結，延長共軛長度，所以可以看到吸收峰紅位移且有吸收帶增加的現象。此外觀察 ZnO<sub>10</sub>-PNH 在 500-700nm 吸收帶，相對於其他有凸起的吸收帶，且在 700nm 還有吸收，這凸起的吸收帶不是 T-PNH 本身的吸收，主要是因為 T-PNH 濃度高時，可能因為其 T-PNH 之間的 bisimide 形成氫鍵或是  $\pi$ - $\pi$  stacking 效應，所以造成 ZnO<sub>10</sub>-PNH 的聚集，所以而產生散射的現象。

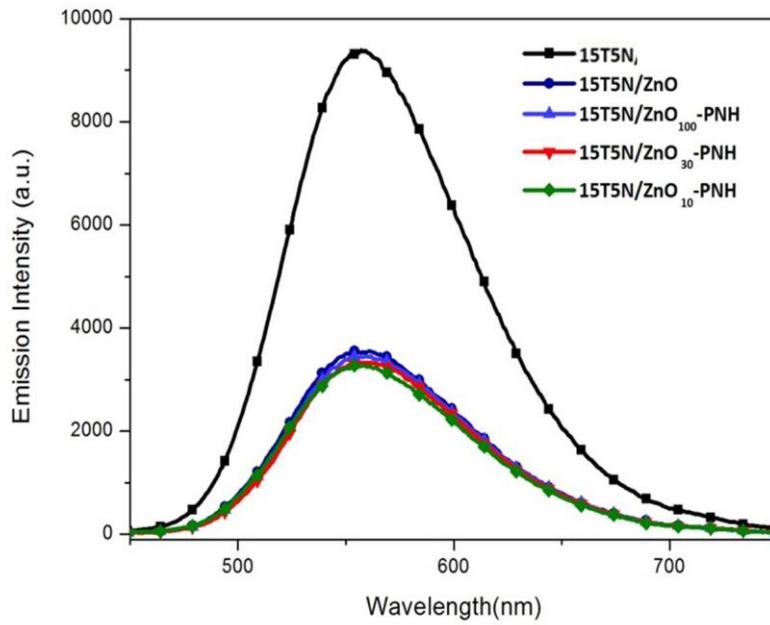


圖 4- 8 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量比  
的螢光放光光譜圖(solution in DMF)

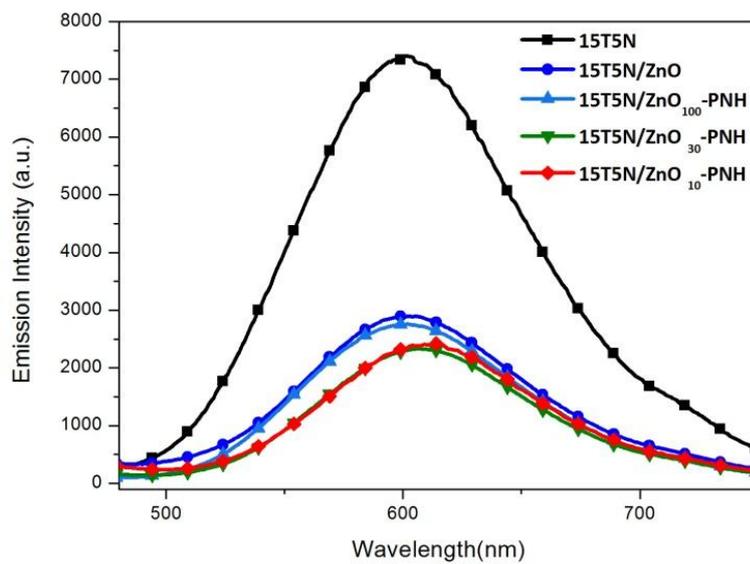


圖 4- 9 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 不同重量比  
的螢光放光光譜圖(dry film)

分別測量 solution 以及 dry film 時的螢光放光光譜，由圖 4-8 中以 350nm 的光源照射激發樣品，可以看到單純的 15T5N 本身在 557nm 有放光，加入 ZnO 後明顯的下降。隨後 15T5N 加入不同重量百分比濃度吸附的 ZnO-PNH，其放光峰有逐漸下降的趨勢，表示 15T5N 被光激發後能夠有效將電子或能量傳遞給 ZnO 及 ZnO-PNH。在 solution 中，其氫鍵效應較弱，所以差異不明顯。

由圖 4-9 dry film 的螢光放光光譜圖，以 350nm 的光源照射激發樣品，可以看到單純的 ZnO 本身在 600nm 有放光，相較於在 DMF 液中所測得的螢光放光光譜圖，有明顯的紅位移現象(Red shift)，主因是因為形成薄膜後分子跟分子間堆疊性變佳，所以可以看到紅位移現象。隨後加入 15T5N 也是明顯的下降。隨後 15T5N 加入不同重量百分比濃度的 ZnO-PNH，其放光峰的強度逐漸下降，較 solution 時更是明顯有下降的趨勢。但隨 ZnO-PNH 濃度來到(10:1)時，其螢光放光峰反彈上升，主要是 T-PNH 扮演增加 15T5N 將電子傳遞到 ZnO 的橋樑，適量時，可以有效提升地電子及能量的轉移能力，但是過多的 T-PNH 存在時，可能有幾種原因造成不利於傳遞能量: 1. 太多的 T-PNH 吸附於 ZnO，如同中間加入絕緣層，減少 15T5N 直接將電子傳遞給 ZnO 的機會 2. 電子於 T-PNH 間互相傳遞，而無有效傳給 ZnO 3. 根據吸收光譜的結論，太多的 T-PNH 會因為分子間形成氫鍵與  $\pi$ - $\pi$

stacking 效應，造成 ZnO-PNH 的聚集，進而減少 donor/acceptor 之間的接觸表面積，所以降低電子傳導能力。由此螢光放光光譜可以說明 T-PNH 修飾於 ZnO 奈米棒上，透過 15T5N 的氫鍵作用力形成，能夠在其之間具有有效的能量轉移能力(intermolecular energy transfer)以及光導電荷轉移(photoinduced charge transfer)現象。

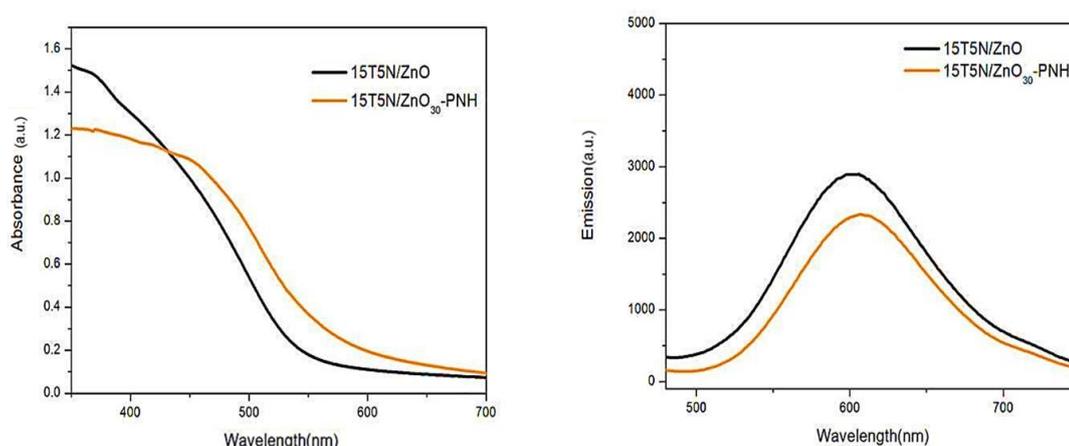


圖 4- 10 (a) 15T5N/ZnO-PNH 與 15T5N/ZnO 吸收光譜圖(dry film)

(b) 15T5N/ZnO-PNH 與 15T5N/ZnO 螢光光譜圖 (dry film)

由圖 4-10(a)可以發現，利用 T-PNH 去修飾 ZnO 表面後與 15T5N 混合，相較直接以 ZnO 和 15T5N 混合，其吸收峰有紅位移，並有更廣的吸收範圍。在圖 4-10(b)螢光光譜中，也可發現 15T5N/ZnO-PNH 與 15T5N/ZnO 比較下，其放光強度有明顯的淬熄(Quenching)現象，由此螢光放光光譜可以說明 T-PNH 修飾於 ZnO 奈米棒上，透過 T-PNH 作為一個架橋(bridge)角色，與 15T5N 形成氫鍵作用力，能夠在其之間具良好的分子間電子轉移(intermaterial Charge Transfer)。

### (5) 採用不同 surfactant T-PC6 比較形成氫鍵強弱之差異性

為了比較形成強弱氫鍵對系統的差異性，我們使用另一個 surfactant T-PC6，利用軟鏈段阻擋形成氫鍵或降低其氫鍵強度，並用 UV-visible 吸收光譜儀/螢光放光光譜比較其氫鍵形成強弱的差異性。

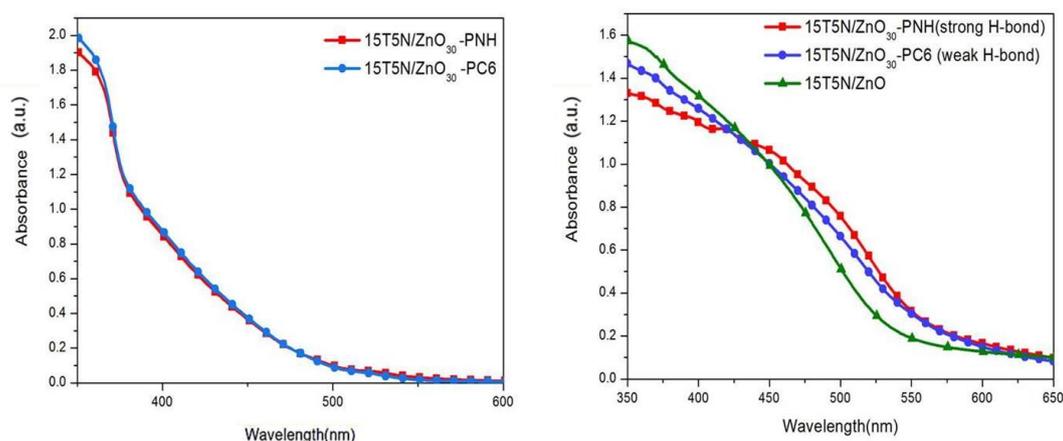


圖 4- 11 (a)15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PNH 及 15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PC6 的吸收光譜圖(in DMF) (b)15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PNH 及 15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PC6 的吸收光譜圖(dry film)

圖 4-11(a)為 15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PNH 及 15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PC6 在 solution 的吸收光譜圖，差異度不大。由圖 4-11(b)做成 dry film 測得的可見光光譜圖中可知 15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PNH 由於氫鍵形成，在 450-550nm 的吸收帶可以觀察到明顯的紅位移，屬於強氫鍵形成，相較 ZnO-PC6 也造成些微的紅位移，指出 T-PC6 上的軟鏈段無法完全阻擋氫鍵的形成，屬於弱氫鍵形成。

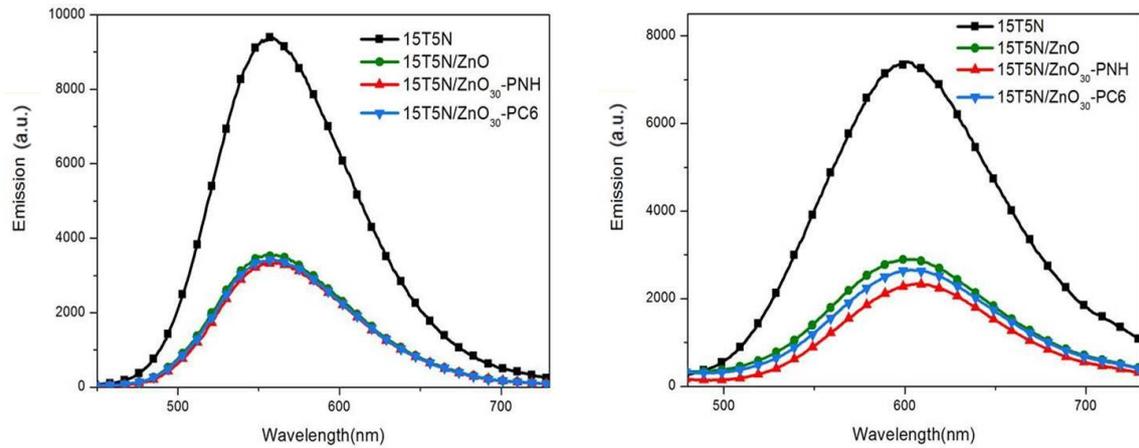


圖 4- 12 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH、15T5N/ZnO-PC6 的  
 螢光光譜圖(a)solution in DMF (b) dry film

由圖 4-12 可以看到加入 ZnO 能夠使 15T5N 的螢光淬熄(quenching)，加入具有表面修飾劑 T-PNH 或 T-PC6 的 ZnO，可以使 15T5N 的螢光淬熄的現象更明顯，主要由於修飾劑具有與 15T5N 形成三重氫鍵的作用力，可以有效幫助能量的轉移，然而 T-PC6 因為具有軟鏈段-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>，阻擋氫鍵的形成或降低氫鍵強度，所以 15T5N 的螢光淬熄的現象沒有以接 T-PNH 的 ZnO 的顯著。

## 4-2 TGA 熱重分析儀

為了瞭解 T-PNH 吸附於 ZnO 奈米棒上大致上的吸附情況，因此藉由熱重分析儀(TGA)去分析，分別將保存於 DMF 中的 ZnO<sub>100</sub>-PNH、ZnO<sub>50</sub>-PNH、ZnO<sub>30</sub>-PNH、ZnO<sub>20</sub>-PNH、ZnO<sub>10</sub>-PNH 以及 ZnO，離心並利用甲醇多次洗滌離心除去 DMF，再以真空乾燥 3 小時，將樣品取 2~3mg 置入 TGA 之白金吊盤中，進行 TGA 熱重分析，同時氮氣及空氣鋼瓶注入氣體。

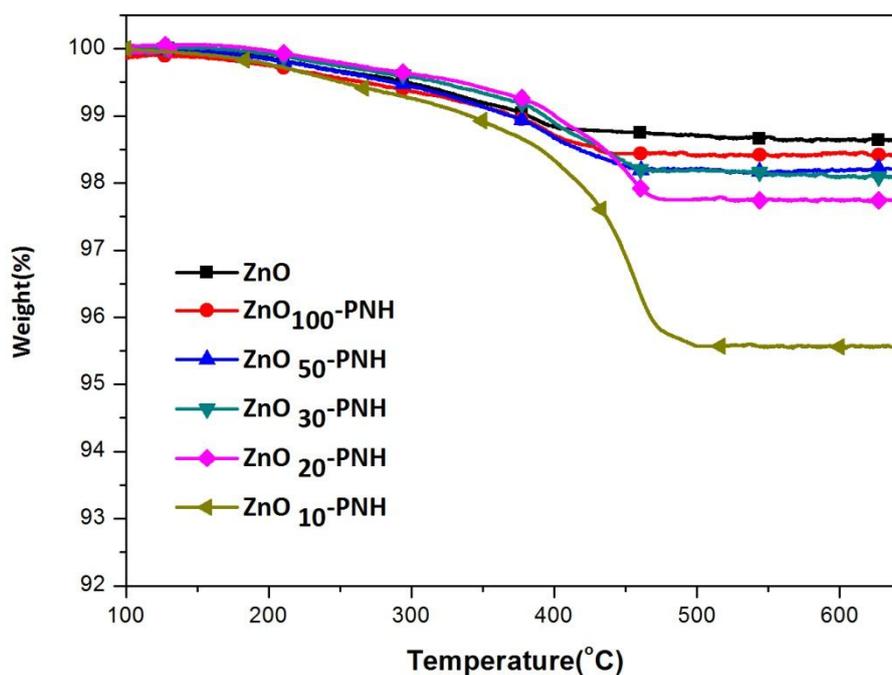


圖 4- 13 ZnO<sub>100</sub>-PNH、ZnO<sub>50</sub>-PNH、ZnO<sub>30</sub>-PNH、ZnO<sub>20</sub>-PNH、ZnO<sub>10</sub>-PNH 以及 ZnO 之熱重分析圖

如圖 4-13 所示，由圖中可以得知在溫度 150°C 至 400°C 內，為 ZnO 表面有機官能基的熱重損失為固定值 1.08%，所以計算 T-PNH 熱重損失範圍由 400°C 至 500°C 之間，由圖可知，ZnO 奈米棒上的表面吸附之 T-PNH 熱重損失約為 0.32%，相對剩餘之 ZnO 奈米棒約為 98.48%，所以藉由上面之結果可得比例 ZnO:T-PNH = 98.48% : 0.32%，其餘比例以同樣方式做換算出 ZnO<sub>50</sub>-PNH、ZnO<sub>30</sub>-PNH、ZnO<sub>20</sub>-PNH、ZnO<sub>10</sub>-PNH 的各自 ZnO 奈米棒比例分別為 98.20%、98.18%、97.75% 及 95.82%；T-PNH 含量分別為 0.60%、0.62%、1.15% 及 2.98% (數據整理如表 4-3。



表 4-3 ZnO<sub>100</sub>-PNH、ZnO<sub>50</sub>-PNH、ZnO<sub>30</sub>-PNH、ZnO<sub>20</sub>-PNH、ZnO<sub>10</sub>-PNH 以及 ZnO 之熱重分析圖

ZnO:T-PNH 重量百分比	PNH(%)	剩餘 ZnO(%)	ZnO 單位面積 吸附 T-PNH 莫耳數 (mol/cm <sup>2</sup> )
100:1	0.32	98.48	4.00x10 <sup>-10</sup>
50:1	0.60	98.20	7.53x10 <sup>-10</sup>
30:1	0.62	98.18	7.78x10 <sup>-10</sup>
20:1	1.15	97.75	1.45x10 <sup>-09</sup>
10:1	2.98	95.82	3.83x10 <sup>-09</sup>

## 4-3 FT-IR 光譜之分析

### (1) FTIR 光譜分析(常溫)

在探測有無氫鍵存在的實驗中，光譜學成了最有用的工具，包括了：

一、紅外線(infrared)光譜，提供了氫給體與氫受體間伸縮(stretching vibration)振動及變形(deformation vibration)振動訊息

二、紫外-可見光(UV-visible)光譜，說明了在參與氫鍵鍵結的分子之電子能階變化。

三、核磁共振(NMR)光譜，可用於研究氫給體的質子在氫鍵形成時，所產生的化學位移。其中，又以紅外線光譜為偵測氫鍵作用力最簡易的儀器。

紅外線光譜波數( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>)的公式： $\nu = 2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}}$   $\left\{ \begin{array}{l} \nu: \text{frequency} \\ k: \text{force constant} \\ \mu: \text{reduced mass} \end{array} \right.$

將氧化鋅奈米棒、T-PNH、15T5N抽真空乾燥後，加入除水的KBr粉末中混和磨碎後，再行壓片打成鹽片，之後進行紅外線光譜分析。此外將溶在DMF中氧化鋅奈米棒、T-PNH，以重量比(30:1)混合，以超音波震盪30分後，以drop casting方式滴在KBr鹽片上，室溫乾燥後，再以真空乾燥後，再進行測量。隨後再以1:1重量百分比加入15T5N，以相同方式製成鹽片，進行量測。

在FT-IR光譜的分析上，我們想要探討的就是一些特殊吸收峰上是否因為氫鍵的生成而有任何改變，以茲證明確實是為氫鍵生成的材料，並透過變溫系統，來觀察不同溫度下，對於氫鍵的特徵峰的改變。

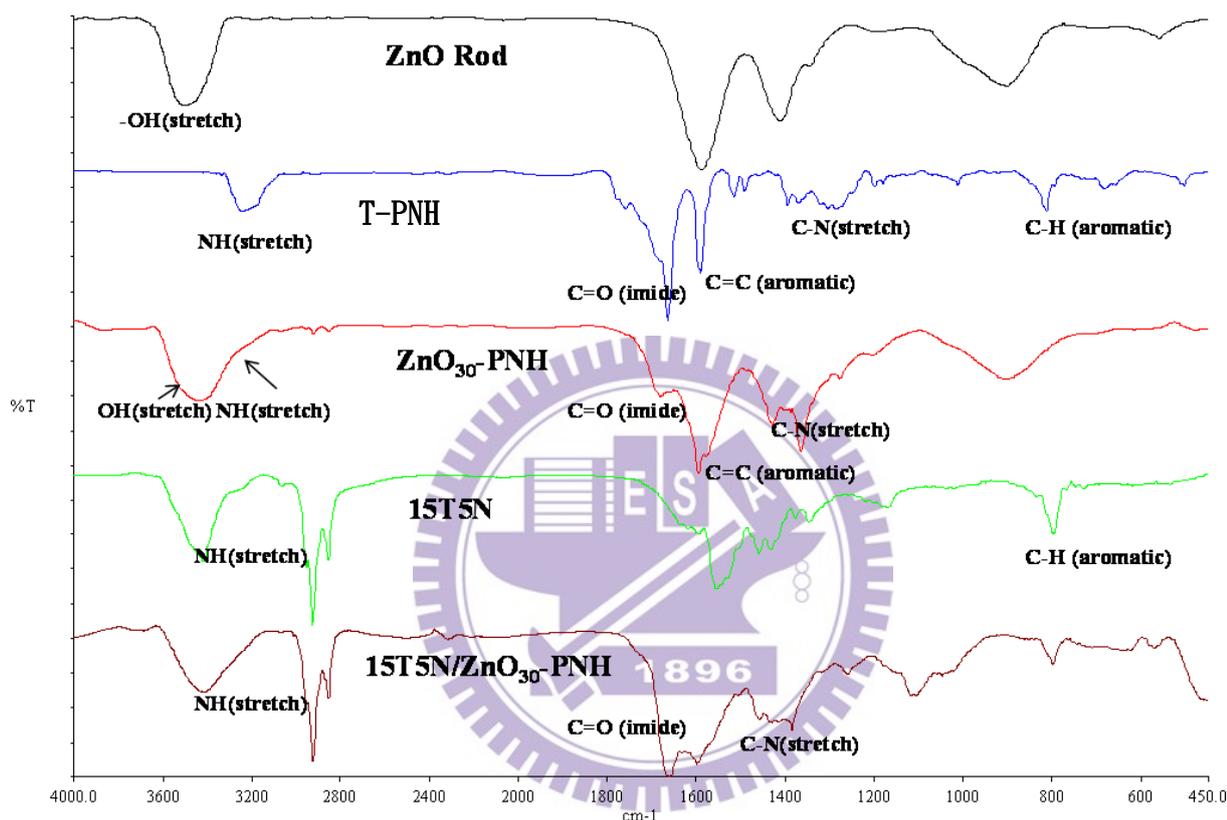


圖 4- 14 (a)奈米 ZnO 棒 (b) T-PNH (c) ZnO<sub>30</sub>-PNH (d)15T5N  
(e)15T5N/ ZnO<sub>30</sub>-PNH 的 FTIR 疊圖

由圖4-14(b)中可看到，純的T-PNH自身所生成的氫鍵，其N-H為H-bonding donor，所以N-H鍵能變小，故其 $k$ (force constant)變小，根據方程式其波數  $\nu$  會下降，其特徵峰位至於 $3228\text{cm}^{-1}$ ，所以由圖4-14(c)

可知，當使用T-PNH去修飾氧化鋅奈米棒表面後，ZnO表面原本有 $\nu_{\text{O-H}}$ 特徵峰會變小和原本T-PNH特徵峰( $3228\text{cm}^{-1}$ )掩蓋住包容在一起，同時T-PNH的特徵峰由於修飾氧化鋅奈米棒表面，使T-PNH自身分子間氫鍵作用力消失或減少，使N-H鍵能上升， $k$ 值(force constant)變大，波數上升， $\nu_{\text{N-H}}$ 特徵峰位移至 $3443\text{cm}^{-1}$ 。

相同原因，可以在圖4-14 (b)中可看到原本T-PNH $\nu_{\text{C=O}}$  stretch特徵峰應該在 $1650\text{cm}^{-1}$ ，由於分子間氫鍵的作用力的影響，所以 $\nu_{\text{C=O}}$ 特徵峰位移至 $1637\text{cm}^{-1}$ 。由圖4-14 (c)可看到在修飾氧化鋅奈米棒表面上後，由於T-PNH自身分子間氫鍵作用力消失或減少，所以回到了 $1650\text{cm}^{-1}$ 。

此外 $\nu_{\text{C-N}}$  stretch特徵峰( $1371\text{cm}^{-1}$ )，相對於T-PNH的 $\nu_{\text{C-N}}$ 特徵峰( $1300\text{cm}^{-1}$ )較為sharp，可以解釋為由於T-PNH因修飾氧化鋅奈米棒表面上，減少T-PNH自身產生氫鍵作用力，由於氫鍵作用力減少，使C-N鍵能變強(無氫鍵作用力下，N上的孤對電子可以和C-N鍵產生共軛)，所以特徵峰變sharp，同時位移至 $1371\text{cm}^{-1}$ ，所以由此可以間接證明T-PNH確實有接在氧化鋅奈米棒上。

將15T5N加入ZnO-PNH中，經過熱處理後，進行FT-IR量測，由圖4-14 (e)可以看到 $\nu_{N-H}$  stretch特徵峰由原本圖4-13(c)中的 $\nu_{N-H}$  stretch特徵峰( $3443\text{cm}^{-1}$ )，圖4-14 (d)15T5N的 $\nu_{N-H}$  stretch特徵峰( $3389\text{cm}^{-1}$ )位移至 $3408\text{cm}^{-1}$ ，而且也變得較為broad，同時也可以觀察到 $\nu_{C=O}$ 特徵峰位移至 $1637\text{cm}^{-1}$ ，都可以間接證明氫鍵的形成。

## (2) 證明15T5N/ZnO-PNH 形成氫鍵的變溫IR實驗

(3) 為了更直接證明氫鍵的形成，所以我們以圖4-14 (e)使用的樣品

15T5N/ZnO-PNH，進行變溫IR的實驗，氫鍵作用力在高溫時，由於分子間內能增加，亂度提高，氫鍵容易被破壞，當回到常溫時，氫鍵又再度形成，故我們分別做了升溫及降溫的FTIR研究。

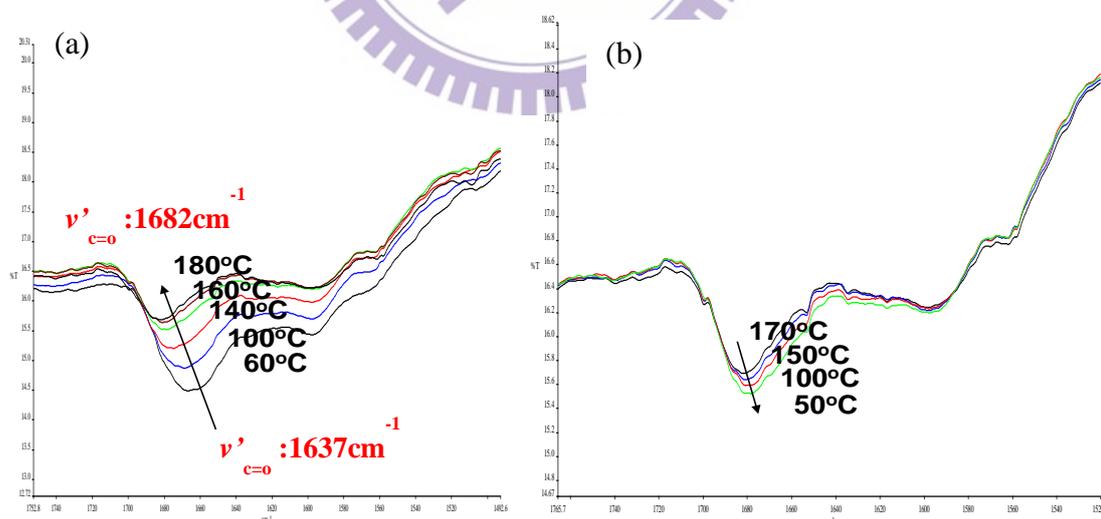


圖 4- 15 15T5N/ZnO-PNH 升溫/降溫過程的 FTIR 疊圖

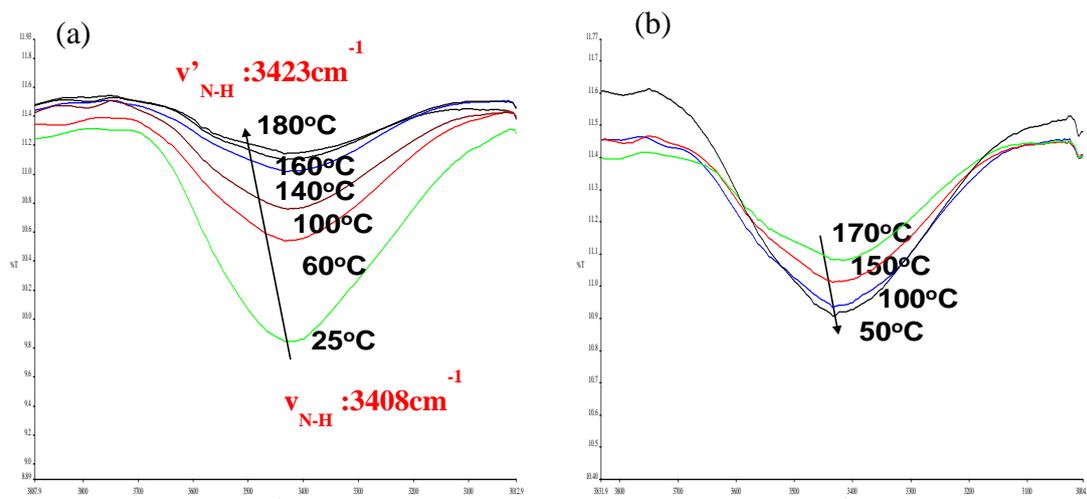


圖 4- 16 15T5N/ZnO-PNH 升溫/降溫過程的 FTIR 疊圖

將不同溫度下的FTIR圖譜進行疊圖後可以發現，由圖4-15(a)可以看到 $\nu_{C=O}$ 特徵峰由室溫時的 $1637\text{cm}^{-1}$ ，隨溫度上升逐漸的往高波數位移，當溫度上升至 $180^\circ\text{C}$ 時， $\nu_{C=O}$ 特徵峰位移至 $1682\text{cm}^{-1}$ 因為高溫的環境下，不利於氫鍵的形成，如圖4-15(a)所示，使C=O鍵能上升，其波數也位移到更高波數的位置。由圖4-15(b)可以看到當溫度下降時，同樣 $\nu_{C=O}$ 特徵峰逐漸回到 $1637\text{cm}^{-1}$ 的位置，再度形成氫鍵，表示15T5N和ZnO-PNH能夠有效形成強力的氫鍵作用力。而由4-16(a)可以觀察到室溫下，在 $3408\text{cm}^{-1}$ 處有 $\nu_{N-H}$ 的特徵峰，隨著溫度上升， $\nu_{N-H}$ 特徵峰有微小的變化，由 $3408\text{cm}^{-1}$ 位移至 $3423\text{cm}^{-1}$ ，其特徵峰也變得較broad，同樣解釋了氫鍵作用力的削弱在4-16(b)同樣可以觀察到，當溫度由高溫逐漸降溫時，也可以看到 $\nu_{N-H}$ 特徵峰逐漸回到原來的位置。

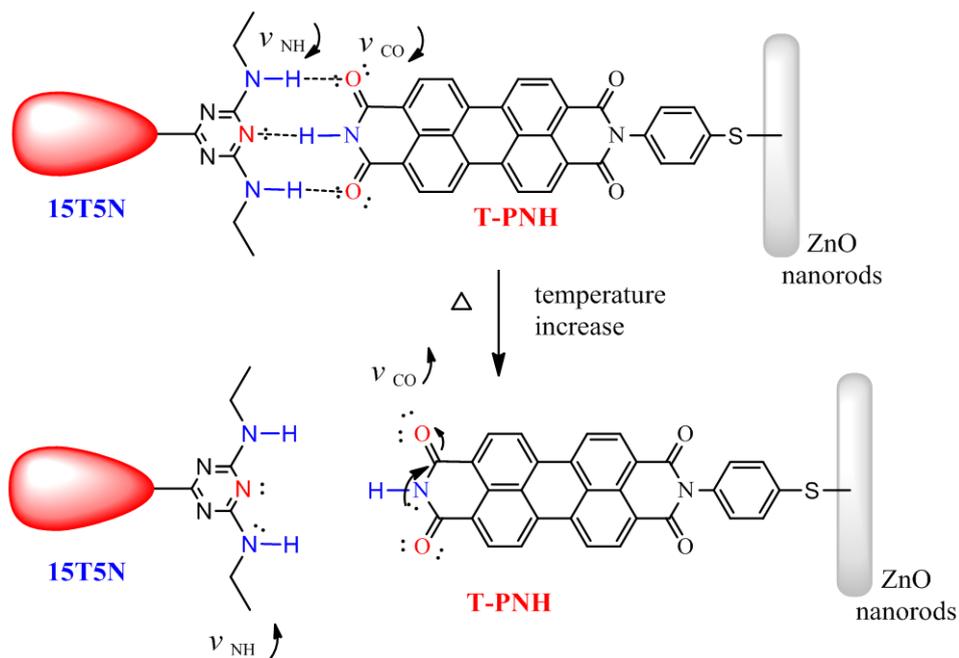


圖 4- 17 15T5N/ZnO-PNH 變溫過程之氫鍵變化示意圖

IR重要特徵峰整理	波數(頻率)	變化原因
純T-PNH	$\nu_{\text{NH}}$ ( $3228\text{cm}^{-1}$ ) $\nu_{\text{C=O}}$ ( $1637\text{cm}^{-1}$ ) $\nu_{\text{C-N}}$ ( $1300\text{cm}^{-1}$ )	Formed self-H-bonding N-H/C=O became weaker
T-PNH接在ZnO上面	$\nu_{\text{NH}}$ ( $3443\text{cm}^{-1}$ ) broader $\nu_{\text{C=O}}$ ( $1650\text{cm}^{-1}$ ) $\nu_{\text{C-N}}$ ( $1371\text{cm}^{-1}$ ) sharper	T-PNH 無法 formed self-Hbonding N-H/C=O became stronger <b>可用此解釋T-PNH有接在ZnO上</b> (C-N會位移/變sharp可能是因為N上的孤對電子在沒有氫鍵搶能量時，可以共振，所以可以增強C-N鍵能)
加入15T5N	$\nu_{\text{NH}}$ ( $3408\text{cm}^{-1}$ ) $\nu_{\text{C=O}}$ ( $1637\text{cm}^{-1}$ )	形成氫鍵，降低N-H/C=O鍵能
加熱至180°C	$\nu_{\text{NH}}$ ( $3423\text{cm}^{-1}$ ) broader $\nu_{\text{C=O}}$ ( $1682\text{cm}^{-1}$ ) shift	氫鍵斷裂，N-H/C=O回到原來鍵能

表 4- 4 FTIR 特徵峰整理及其變化原因

#### 4-4 X-ray photoelectron spectroscopy 測定<sup>[87]</sup>

為了鑑定 T-PNH 確實能以-SH 鍵結在 ZnO 上，所以我們利用 XPS 來觀測在 ZnO 奈米棒表面表面改質前後的 S(2p<sup>3</sup>)的 binding-energy 會有什麼變化。如圖 4-18 所示。

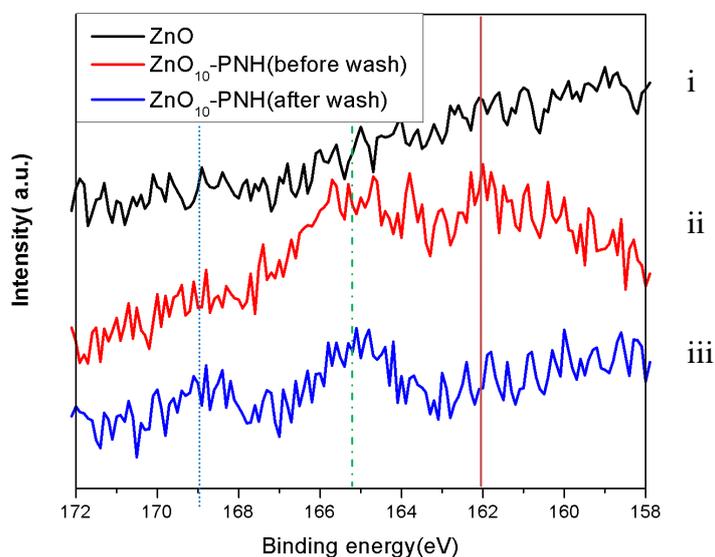


圖 4- 18 XPS 圖譜: 由表面測得之 S (2p<sup>3</sup>) 區域

- i. 表面改質前之 ZnO 奈米棒
- ii. 加入 T-PNH 後，超音波震盪 30 分鐘，未經過潤洗
- iii. 加入 T-PNH 後，超音波震盪 30 分鐘，經過多次潤洗洗去多餘 T-PNH

由圖 4-18 可以看到，(i) 為完全沒有 thiol 存在時的 ZnO 表面所測得之 S(2p<sup>3</sup>)區域，可以看到在 159eV 可以看到本身 ZnO 在 Zn(3s) transition 的特徵峰，此特徵峰與 S 無關<sup>[88]</sup>(ii) 為 ZnO<sub>10</sub>-PNH，還沒經過潤洗所測得的 XPS 特徵峰，我們可以清楚定義出在 162eV 為 S-H(thiol)在 S(2p<sup>3</sup>)區域的特徵峰，是屬於沒有接在 ZnO 表面上，過多的 T-PNH 的-SH 特徵峰，而在 165eV 的特徵峰則是 S-Zn(thio - Zinc)的特徵峰，169eV 的特徵峰為 S-O(thio-oxygen)，(iii) 為加入 T-PNH 後，且經過潤洗所測得的 XPS 圖譜，同樣在 165eV 的特徵峰則是 S-Zn(thio - Zinc)的特徵峰，169eV 的特徵峰為 S-O(thio-oxygen)，並沒有經潤洗後而損失，在此可以很直接的說明在此 S-Zn 與 S-O 其鍵能很強，不易脫除。相對於(ii)在 165eV 的 S-H 特徵峰，(iii)並沒有在此並沒有 S-H 特徵峰，所以透過潤洗後，可以洗去殘餘的 T-PNH。

#### 4-5 TEM 穿透式電子顯微鏡

將樣品溶劑滴入鍍有碳膜之 300mesh 銅網，並在室溫下靜置三小時後(solvent annealing)，以真空乾燥後，進行 TEM 穿透式電子顯微鏡分析如圖 4-18 所示，倍率皆為 150000 倍，scale bar 皆為 50nm。圖 4-19(a)為尚未以 T-PNH 修飾的 ZnO 奈米棒，證明 ZnO 奈米棒的形成，長約 50nm、寬約 8nm。

圖 4-19(b)是將 T-PNH 以-SH 官能基接在 ZnO 奈米棒上，可以觀察外圍深色的部分為 T-PNH 的均勻分布，相較於 4-19(a)有較好的分散性質，可見奈米表面改質的變化。圖 4-19(c)為加入 15T5N 後的電子顯微鏡圖，可以很明顯看到在 ZnO-PNH 的奈米棒上，有包覆一層淡淡的膜，主要是因為 15T5N 可以與 ZnO-PNH 形成氫鍵作用力，以此作用力緊緊的包覆在奈米棒外圍，外圍深色部分則為沒接上去多餘的 15T5N。

茲以比較氫鍵作用力有無是否在 TEM 有明顯變化，所以我們將 15T5N 混摻在 ZnO-PC6 奈米棒中，如圖 4-19(e)所示，由於軟鏈段的存在，有效阻擋氫鍵形成，所以相較於圖 4-19(c)表面上，就沒有明顯看到 15T5N 形成薄膜包覆在 ZnO-PC6 奈米棒上，所以很清楚的看到氫鍵形成在 morphology 所造成的差異性。

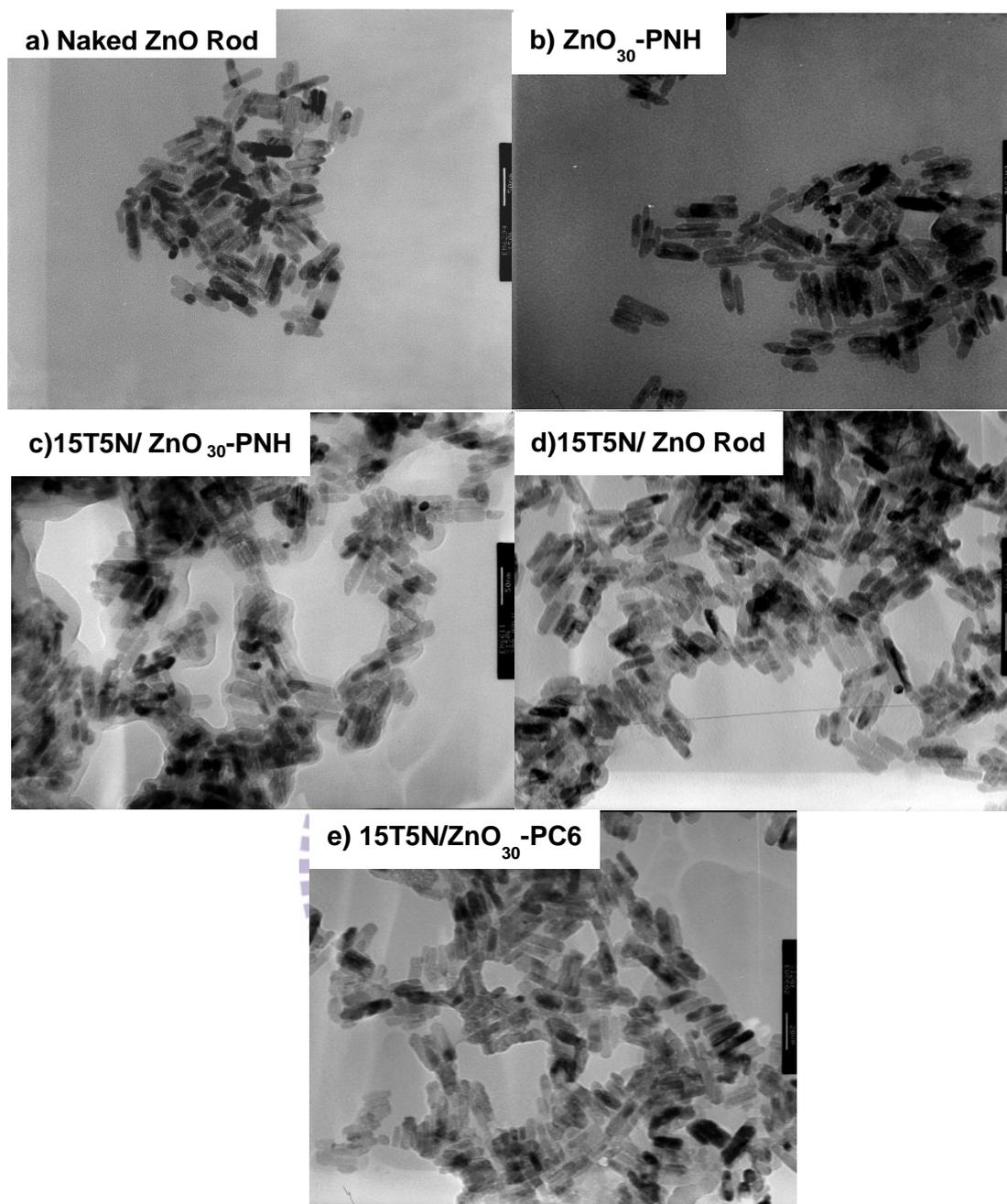


圖 4-19 穿透式電子顯微鏡圖(scale bar 皆為 50nm; 倍率 150K)

(a)ZnO nanorod (b)ZnO-PNH (c)15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PNH

(d)15T5N/ZnO(e)15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PC6

#### 4-6 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

我們利用循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 來量測氧化鋅奈米棒、化合物的能階及氧化還原電位，也可以藉由循環伏安法來觀察參與氫鍵鍵結的分子之電子能階變化。進行 CV 量測時，先配置電解質溶液為 0.1M tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate ( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ ) 的無水 Acetonitrile 溶液，再將樣品配置成 10mg/1ml 的 DMF 溶液。

本實驗採用三電極式，工作電極為導電 ITO 玻璃，參考電極為 Ag/AgCl 參考電極，輔助電極為 Pt 白金線。量測方法，是將溶液滴在導電 ITO 玻璃，待其風乾成薄膜，再抽真空乾燥後，放入電解質溶液中，以 100mV/s 的速度掃描以 solution annealing 方法，氫鍵形成較佳) 我們可以由循環伏安法來得知化合物的氧化還原電位，進而計算出化合物的最高填滿分子軌域(HOMO)、最低未填滿分子軌域(LUMO)，並利用 HOMO/LUMO 電位相減來求得 Energy Gap(能量間隙)。

此實驗中，分別測得 ZnO、15T5N 以及 T-PNH 的氧化還原電位，我們以 ferrocene(4.8eV) 做為參考標準品，透過方程式計算出化合物的最高填滿分子軌域(HOMO)，輔以吸收光譜來求得化合物之 HOMO、LUMO 能階。電化學資料表列於表 4-5。

表 4- 5 ZnO、T-PNH、15T5N、15T5N/ZnO-PNH 之電化學性質數據

Sample	$\lambda_{\text{onset}}^a$	$E_g(\text{eV})^a$	$E_{\text{ox}}(\text{eV})$	HOMO(eV) <sup>c</sup>	LOMO(eV) <sup>d</sup>
ZnO	395nm	3.12	2.63	-7.22	-4.10
T-PNH	543nm	2.30	1.28	-5.87	-3.75
15T5N	489nm	2.54	1.26	-5.85	-3.31
15T5N/ZnO	497nm	2.50	1.20	-5.79	-3.29
15T5N/ZnO <sub>50</sub> -PNH	487nm	2.55	1.21	-5.80	-3.25
15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PNH	475nm	2.61	1.19	-5.78	-3.17
15T5N/ZnO <sub>30</sub> -PC6	472nm	2.63	1.26	-5.86	-3.22

- a. 光學能帶  $E_g=1240/\lambda_{\text{onset}}$ ，其中 $\lambda_{\text{onset}}$ 為吸收光譜(in DMF solution)中吸收波長的切線， $E_{\text{ox}}$ 為循環伏安法中之氧化還原電位切線。
- b. 以Acetonitrile作為溶劑，加入 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 作為電解質。
- c. 依方程式 $E_{\text{HOMO}} = [-(E_{\text{ox}} - 0.21) - 4.8] \text{ eV}$ ，其中0.21為ferrocene的氧化電位校正數據，而這裡常數4.8代表ferrocene標準物相對於真空下的能階。
- d. 依方程式  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g$ ，可得到  $E_{\text{LUMO}}$  的數據

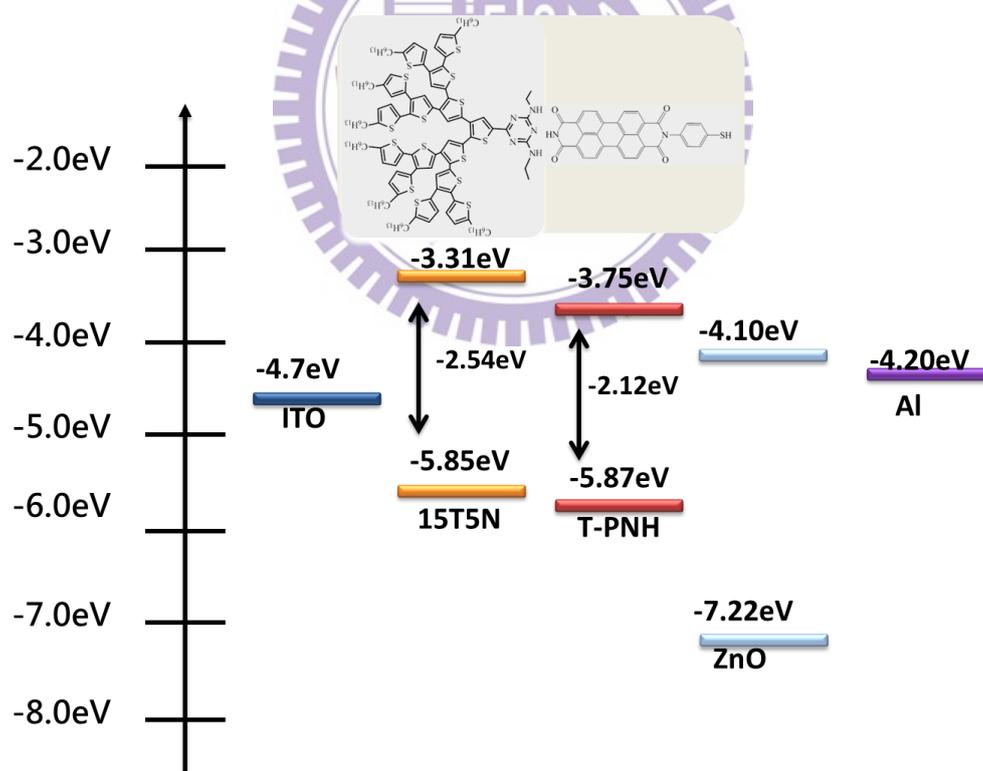


圖 4- 20 ZnO、T-PNH、15T5N 的 HOMO 和 LUMO 能階示意圖

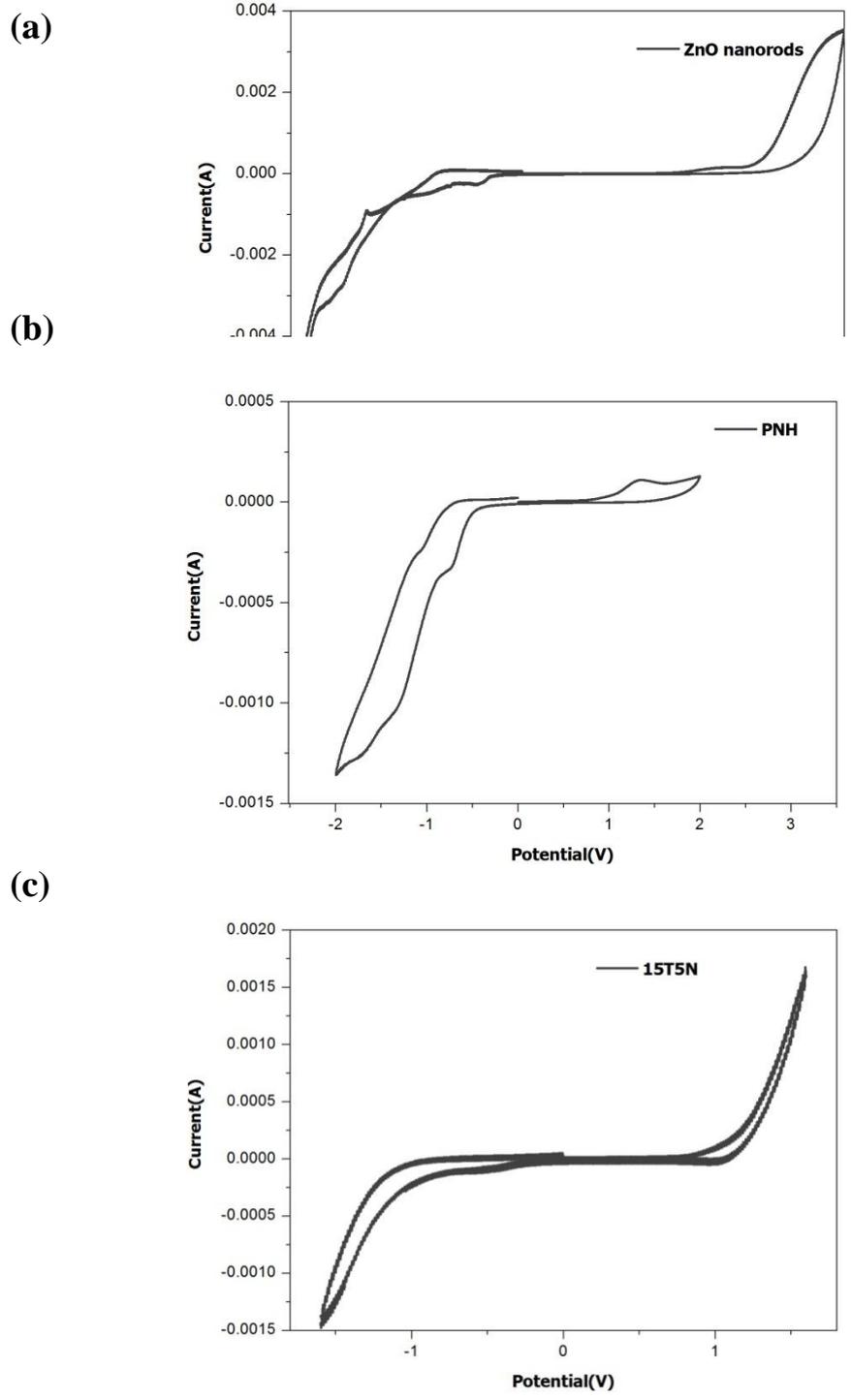


圖 4- 21 ZnO、T-PNH、15T5N 在氧化還原電位下的循環伏安圖

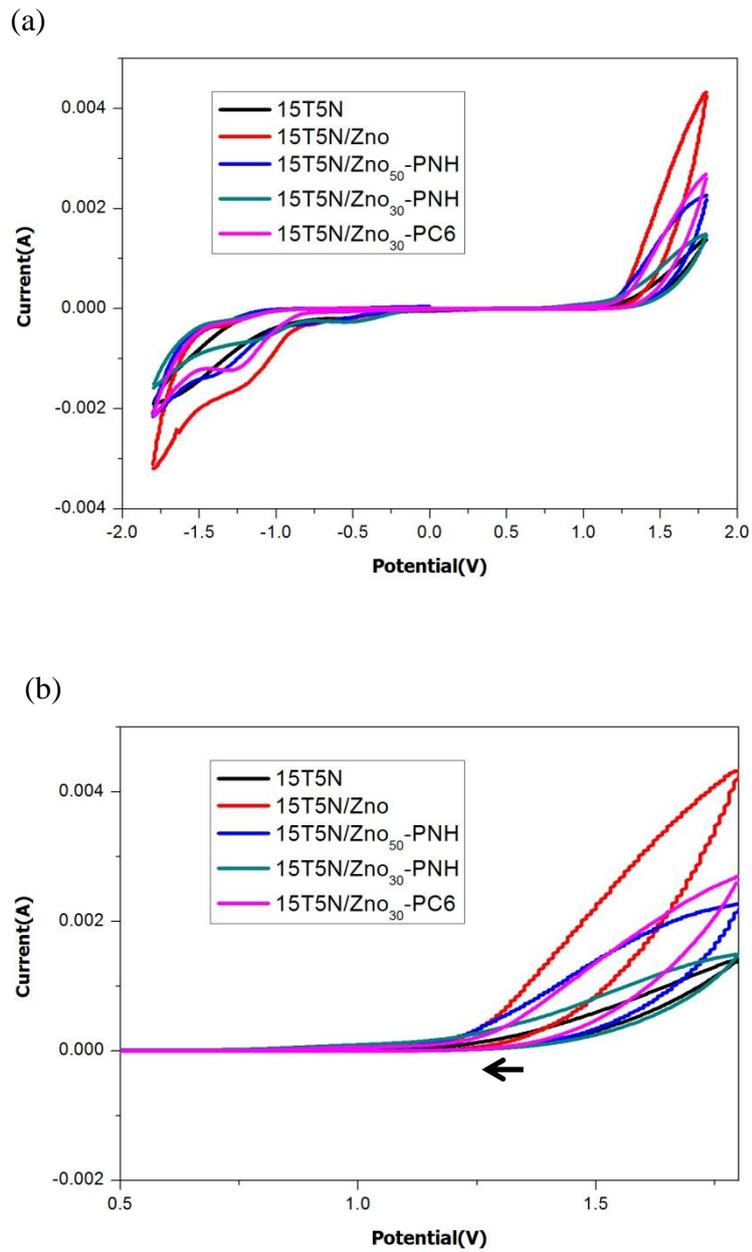


圖 4- 22 (a)15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO<sub>50</sub>-PNH、  
15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PNH、15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PC6 氧化還原電位下的循環伏安圖

(b)氧化電位伏安圖

可以看到 15T5N 在加入 ZnO 或 ZnO-PNH 後，其氧化電位有往左邊漂移的現象( $\sim 0.05\text{eV}$ )，氧化電位變化整理於表 4-5。可以說明在接氫鍵後，有 charge transfer 現象發生。

以 Spartan wavefunction V10.1 軟體做簡易軌域模擬運算，採用 Hartree-Fock 模組裡面的 6-31\*G 函數做計算，分別運算 15T5N、T-PNH、15T5N 與 T-PNH 形成氫鍵之表面電荷分佈表面電荷分佈圖、HOMO 及 LUMO 分佈圖。

以 15T5N 觀察，圖 4-23 中可以看到 HOMO 主要來自於 thiophene dendrimer 上的環，而 LOMO 則是靠近於 triazine 的環，具有明顯的能軌離域的表現。由表面電荷分佈表面電荷分佈圖來看，則是電子集中於帶有 N 上的環的 triazine 環，具有涵養更多電子的能力。

由 T-PNH 觀察，圖 4-24 中可以看到 HOMO 位置來至於 -SH 及苯環，其 LOMO 則是來自於 perylene 上的共軛環，就表面電荷分佈表面電荷分佈圖來看，電子集中於 imide 上的 C=O 鍵上。

當 15T5N 當距離靠近形成氫鍵鍵結時，如圖 4-25，可以看到 LOMO 位置則改變並集中於 T-PNH 之 perylene 環上，具有更明顯的能軌離域表現，利用此訊息可以得知電子傳遞的方向與其分佈情形。

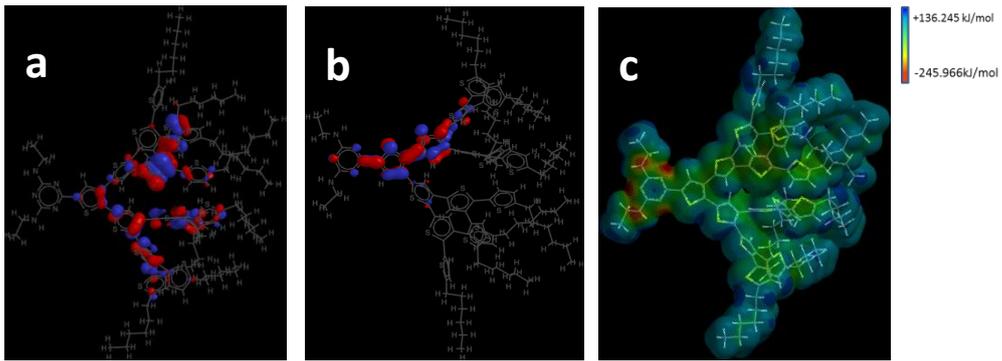


圖 4- 23 15T5N 之分子模擬圖

(a)HOMO(b)LUMO(c) 表面電荷分佈表面電荷分佈圖

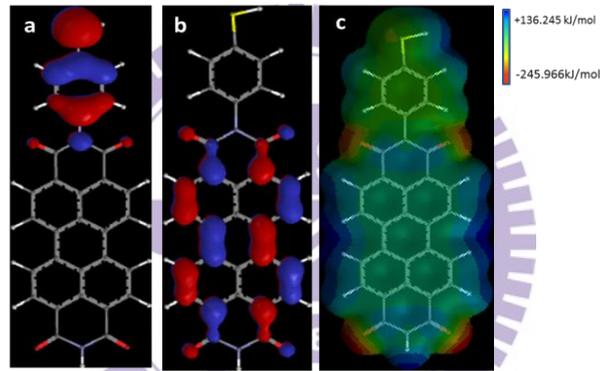


圖 4- 24 T-PNH 之分子模擬圖

(a)HOMO(b)LUMO(c) 表面電荷分佈表面電荷分佈圖

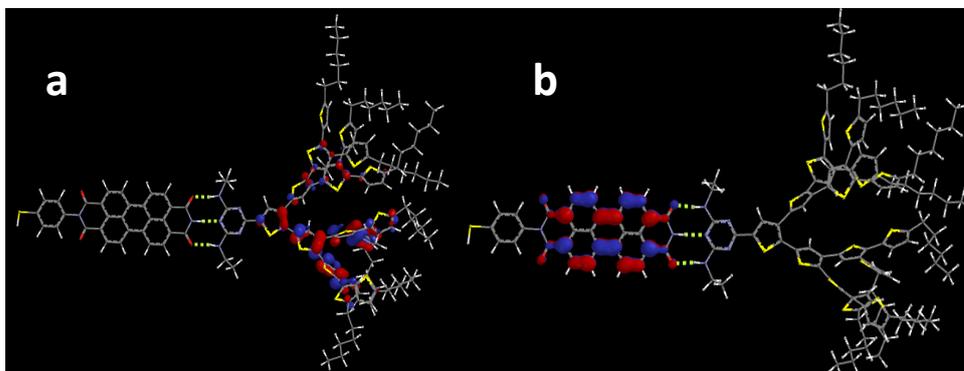


圖 4- 25 15T5N/T-PNH 之混氫鍵之分子模擬圖

(a)HOMO(b)LUMO

#### 4-7 螢光生命週期(life time)探討

我們使用時間解析光激螢光光譜儀 time-resolved photoluminescence (TRPL) 來探討螢光半衰期，以用脈衝雷射光源 (375 nm) 激發樣品，其分子的電子被光源激發至激發態，隨後以放螢光光子的形式回到基態，選定其分子之螢光最大放光波長作為偵測能量位置，藉由多次雷射脈衝產生之時間與單次光子被偵測到時間差做成半衰期曲線，可以測得螢光半衰期，當能量轉移效應發生時，螢光會被受體吸收，所以如果能量轉移效應越強的時候，可以看到其螢光半衰期時間會越短。

##### (1) 氧化鋅奈米棒以 T-PNH 做表面改質之螢光半衰期探討

(ZnO 為主: 偵測波長 560nm)

配置樣品方式如同 UV-Visible 光譜所配置的樣品，圖 4-26 為 ZnO 及 ZnO-PNH 的螢光半衰期圖譜，雷射脈衝波長為 375nm，偵測波長為 ZnO 最大放光波長 560nm，可以看到 ZnO 的螢光半衰期在加入 T-PNH 接在 ZnO 後，明顯的下降，表示的確有發生能量轉移現象；而當加入過多的 T-PNH 時，跟同比例之螢光光譜結果比較，為 T-PNH 的本身放光，因而造成半衰期之干擾。

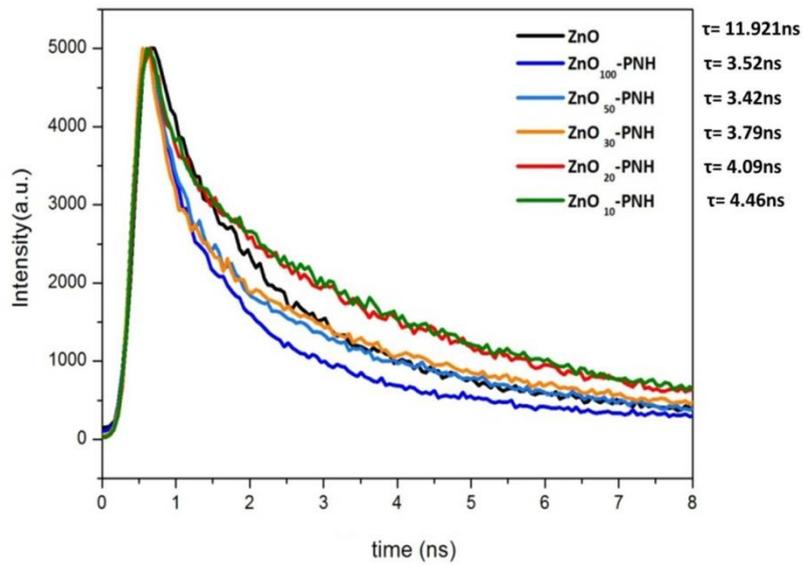


圖 4- 26 ZnO、ZnO/PNH 不同重量百分比濃度之螢光半衰期圖譜  
 (ZnO 0.02wt% in DMF；隨後以重量比 100:1、50:1、30:1、20:1、10:1  
 加入 T-PNH；偵測螢光波長為 ZnO 最大放光波長 560nm)

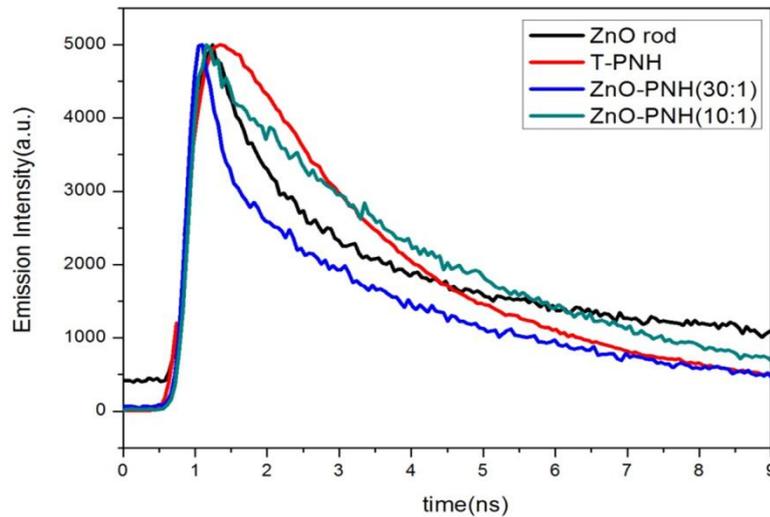


圖 4- 27 T-PNH、ZnO、ZnO/PNH 不同重量百分比濃度之螢光半衰期  
 圖譜 (偵測螢光波長為 ZnO 最大放光波長 560nm)

由圖 4-27，可以看到，以 375nm 雷射脈衝光源激發樣品，以 560nm 偵測位置偵測螢光，可以看到 T-PNH 也會受到激發，其螢光半衰期比 ZnO 還長，這可以用來解釋為什麼在圖 4-26，當 T-PNH 加入的濃度過高時，反而螢光半衰期會增加，主要是受到 T-PNH 本身的干擾。

## (2) 氧化鋅奈米棒 T-PNH 做表面改質之螢光半衰期探討

(以 T-PNH 為主：偵測放光波長:530nm)

樣品配置方法同 UV 光譜使用之樣品，以 375nm 雷射脈衝光源激發樣品，以 530nm 偵測位置偵測螢光，可以看到 T-PNH 的螢光隨著加入 ZnO(ZnO:T-PNH=1.5:1)後，其螢光半衰期下降，隨後以超音波震盪 30 分鐘後，其螢光半衰期下降更多，跟螢光光譜的結果作討論，可以看到 T-PNH 將能量傳給 ZnO，鑑於 T-PNH 吸收較 ZnO 低的能量，所以其能量大部分以電荷形式傳導給 ZnO。如圖 4-28 所示

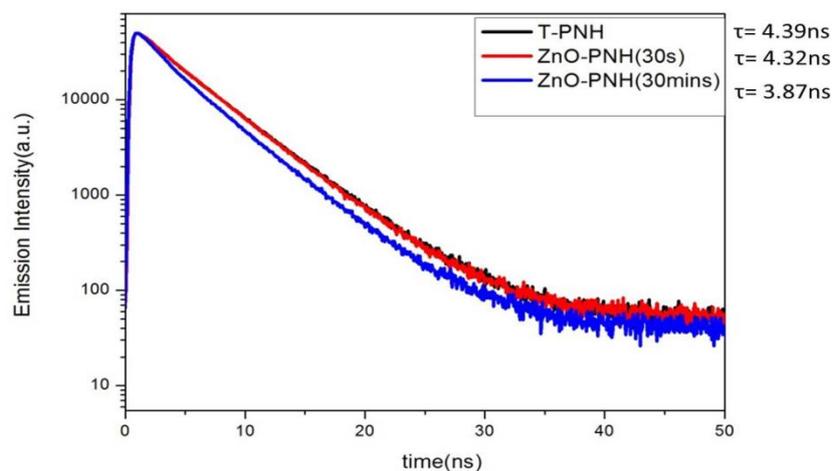


圖 4- 28 T-PNH、ZnO-PNH 的螢光半衰期圖譜

### (3) 氧化鋅奈米棒表面改質並摻混 15T5N 之螢光半衰期探討

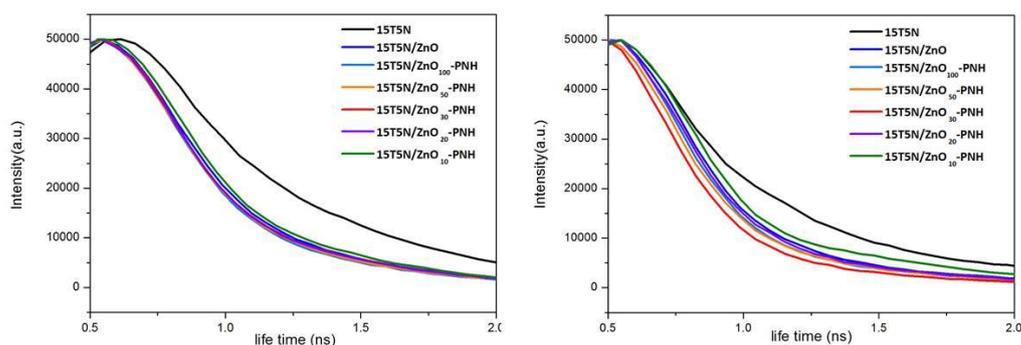


圖 4- 29 (a) 15T5N、15T5N/ZnO-PNH 的螢光半衰期光譜圖(in DMF)

(b)15T5N、15T5N/ZnO-PNH 的螢光半衰期光譜圖(dry film)

隨後我們混摻 15T5N，預期 15T5N 與修飾於 ZnO 表面之 T-PNH 形成氫鍵，可以有效幫助能量轉移，於是將 15T5N 加入不同重量比例的 ZnO-PNH，去觀察其半衰期的變化，由圖 4-29(a)solution 情況中，可以看到 15T5N 在加入 ZnO 時，其螢光會被 ZnO quenching，表示 15T5N 會將能量轉移給 ZnO，隨後在加入不同重量比例的 ZnO-PNH 時，可以看到半衰期的趨勢隨 T-PNH 濃度上升而下降，但加入太多的 T-PNH 時，其半衰期又開始上升，所以也說明 T-PNH 濃度太高時，不利於系統中的能量轉移。

由 4-29(b) dry film 情況中，也可看到其半衰期的趨勢隨 T-PNH 濃度上升而下降，但 15T5N/ZnO<sub>20</sub>-PNH、15T5N/ZnO<sub>10</sub>-PNH 的半衰期開始上升，所以不利於能量轉移效應，所以在此發現，以 15T5N 混摻 ZnO<sub>30</sub>-PNH 的濃度條件應為能量轉移效應最佳的狀況。

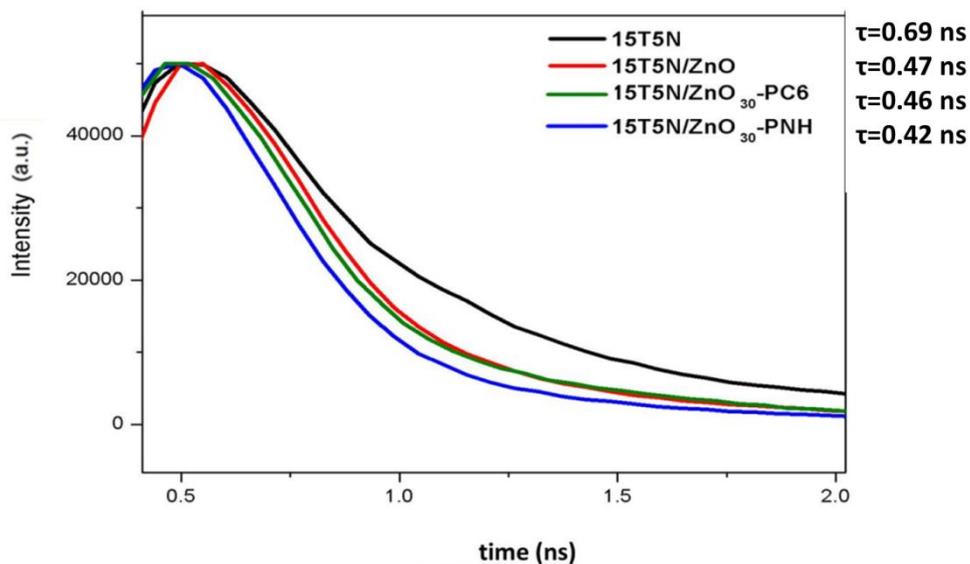


圖 4-30 15T5N 混摻 ZnO-PC6、ZnO-PNH 的螢光半衰期光譜圖

同時為了比較強弱氫鍵是否對於能量轉移有影響，所以我們以 15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PNH 與 15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PC6 做螢光半衰期的比較，可以明顯看到 T-PNH 可以與 15T5N 形成氫鍵，相較於 T-PC6 由於有軟鏈段阻擋強氫鍵形成，所以其能量轉移效應較接 T-PNH 時弱，如圖 4-30 所示。

### (3) PLQE、Life time、Fast Charge transfer rate constant

(or fluorescence Quenching rate constant)

最後計算電荷傳導的速率常數又稱螢光淬熄速率常數，被用來決定能量傳遞或電荷傳遞的好壞，電荷傳導速率常數方程式如下：

$$k = \frac{\Phi_{\text{reference}} - \Phi_{\text{dyed}}}{\tau_{\text{reference}} \Phi_{\text{dyed}}} \quad [89]$$

$$\text{PLQE (PL quenching efficiency)} = \Phi_{\text{reference}} - \Phi_{\text{dyed}}$$

k: fast charge-transfer rate constant

$\Phi_{\text{reference}}$ : donor's PL intensity integral area

$\Phi_{\text{dyed}}$ : donor-acceptor PL intensity integral area

$\tau_{\text{reference}}$ : average life time <sup>[90]</sup>

0

表 4- 6 ZnO、ZnO-PNH 不同重量百分比濃度之電荷傳導常數

Sample	$\Phi_{\text{dyed}}(\%)$	PLQE(%)	$\tau_r(\text{ns})$	Kcf(s <sup>-1</sup> )
Bare ZnO rod	100%	/	11.921	/
ZnO <sub>100</sub> -PNH	74.9%	25.1 %	3.52	9.5x10 <sup>7</sup>
ZnO <sub>50</sub> -PNH	61.4%	38.6%	3.42	1.8x10 <sup>8</sup>
ZnO <sub>30</sub> -PNH	41.3%	58.7%	3.79	3.8x10 <sup>8</sup>
ZnO <sub>20</sub> -PNH	28.6%	71.4%	4.09	/
ZnO <sub>10</sub> -PNH	30.6%	69.4%	4.46	/

表 4-7 15T5N、15T5N/ZnO、15T5N/ZnO-PNH 之電荷傳導常數

Sample	$\Phi_{\text{dye}}(\%)$		PLQE(%)		$\tau_f(\text{ns})$		Kcf(s <sup>-1</sup> )	
	solution	Thin film	solution	Thin film	solution	Thin film	solution	Thin film
15T5N	100%				0.695	0.69		
15T5N/ZnO	37.6	39.1	62.4	60.9	0.475	0.47	$3.5 \times 10^8$	$3.3 \times 10^8$
15T5N/ ZnO <sub>100</sub> -PNH	36.4	35.4	63.6	64.6	0.456	0.46	$3.8 \times 10^8$	$4.0 \times 10^8$
15T5N/ ZnO <sub>30</sub> -PNH	35.2	29.4	64.8	70.6	0.443	0.425	$4.2 \times 10^9$	$5.7 \times 10^9$
15T5N/ ZnO <sub>10</sub> -PNH	34.7	31.1	65.3	68.9	0.485	0.523	$3.5 \times 10^9$	$3.7 \times 10^9$
15T5N/ ZnO <sub>30</sub> -PC6	32.2	35.6	67.8	64.4	0.446	0.461	$3.7 \times 10^9$	$3.8 \times 10^9$

由表 4-6 可以看到經過計算後，以 ZnO: T-PNH 為 30:1 時，具有最好的電荷傳導係數( $3.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )，這樣的結果與吸收光譜及螢光光譜討論結果相同。由表 4-7 可以看到，加入 15T5N 後，也是以 15T5N/ZnO<sub>30</sub>-PNH 擁有最好的電荷傳導係數(溶液:  $4.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ; 固態  $5.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ )，擁有好的電荷傳導係數也代表具有電子傳導及光誘導電荷分離現象，與 15T5N/ZnO 相比，其電荷傳導係數相差 17 倍以上，表示 T-PNH 的介入，可以有效提升 15T5N 傳導電荷給 ZnO 的能力。

## 第五章 結論與未來展望



1. 將具有能夠形成三氫鍵官能基 imide 之 perylene bisimide(T-PNH) 以-SH 末端官能基成功修飾於長為 50nm、直徑為 8nm 之氧化鋅奈米棒表面，並合成出具有 2,4-bis(ethylamino)-1,3,5-triazine 的三代 thiophene dendrimer，進一步去探討光物理性質、電化學性質在三氫鍵結構形成時的變化。
2. 當 T-PNH 修飾於氧化鋅奈米棒表面時，由螢光光譜及時間解析光激螢光光譜可以發現，氧化鋅會受激發將能量傳給 T-PNH，T-PNH 也會將能量回傳給氧化鋅，只是大部分以電荷型式回傳給 ZnO。
3. 加入 15T5N 與修飾於氧化鋅奈米棒表面之 T-PNH，可以有效延伸擴散共軛系統，會直接影響到吸收光譜的範圍，有助於光誘導電荷分離現象，並藉由氫鍵的形成，縮短分子間的距離，使其之間的能量轉移現象更容易發生。
4. T-PNH 在此扮演橋樑的腳色，本身會受光激發產生電子以外，也提供 15T5N 電子及能量傳遞的管道，可以有助於減少能量在傳遞過程的損失。在 PL、lifetime 可以看到有接氫鍵的情況下，其螢光猝息之效果較佳，其螢光生命週期也比較短，並計算出電荷傳導係數，擁有氫鍵形成之電荷傳導係數最高，表示其 photo-induced charge transfer 現象最好。

5. 電荷傳導路徑主要可能為下列四條:

- 15T5N 受光激發後，以電子型式直接傳給氧化鋅奈米棒
- 15T5N 受光激發後，以電子或能量形式傳導 T-PNH，T-PNH 再以電子形式傳給氧化鋅奈米棒
- 氧化鋅奈米棒受激發將能量傳給 T-PNH，T-PNH 再以電子形式傳給氧化鋅奈米棒
- T-PNH 受光激發後，以電子型式直接傳給氧化鋅奈米棒

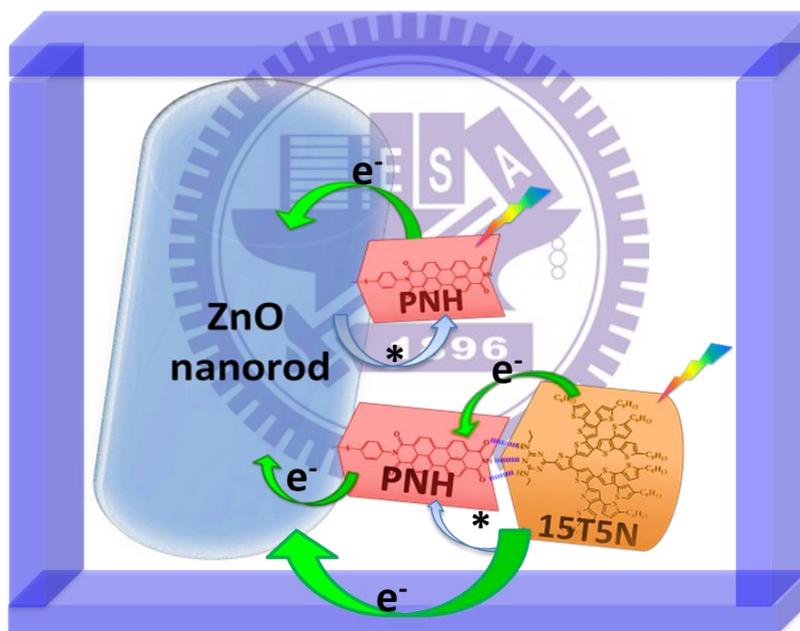


圖 5-1 電子、能量傳遞總路徑圖

6. 此實驗證明三氫鍵的形成，可以減少電子在傳遞過程的損失，所以在未來可以將此概念延伸至太陽能電池、感測元件上。未來在研究上可以採用不同電子予體具有氫鍵鍵結，期待可以有更好的光誘導電荷分離現象。

## 參考文獻

- [1] 莊皓宇、陳東煌，科學發展. **2009**, 437, 58
- [2] 梁國淦，「太陽能電池中之超快光致電子轉移過程」，應科中心，**2008**
- [3] G.Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A. J.Heeger. *Science*,**1995**, 270, 1789
- [4] K.M. Coakley, M.D. McGehee. *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 4533C
- [5] Y.Y. Lin, D.Y.Wang, H.C.Yen, H.L.Chen, C.C. Chen, C.M.Chen, C.Y.Tang, C.W.Chen. *Nanotechnology*,**2009**, 20, 405207
- [6] Y.T.Chang, S.L.Hsu, M.H.Su, K.H.Wei. *Advance Material*,**2009**, 21, 2093
- [7] C.Dridi, V.Barlier, H.Chaabane, J.Davenas, H.B.Ouaba. *Nanotechnology*, **2008**, 19, 375201
- [8] J.Peet, M.L.Senatore, A.J.Heeger, G.C.Bazan. *Advance Materail*, **2009**, 21, 1521
- [9] C.C.Oey, A.B. Djurisic, H.Wang, K.K.Y.Man, W.K.Chen, M.H.Xie, Y.H.Leung, A.Pandey, J.M.Nunzi, P.C.Chui. *Nanotechnology*,**2006**, 17, 706

- [10]A.Kimar, G.Li, Z.Hong, Y.Yang. *Nanotechnology*,**2009**, 20, 165202
- [11]K. Hunger, *Industrial Dyes*,Wiley-VCH:Weinheim, **2003**.
- [12]M.Scharber, D.Muhlbacher, M.Koppe, P.Denk, C.Waldauf, A.J. Heeger, C.J.Brabec. *Advance Materail* ,**2006**, 18, 789
- [13]J.Halls, J.M.K.Pichler, R.H.Friend, S.C.Moratti, B.Holmes,*Applied Physical Letter*, **1996**, 68, 3120
- [14]G.Dennler, M.C.Scharber, C.J.Brabec. *Advance Materail*, **2009**, 21, 1323
- [15]M.Law, L.E.Greene, J.C.Johnson, R.Saykally, P.Yang, N. *Material*, **2005**, 4, 455
- [16]*Organic photovoltaics CRC Press*,BocaRaton,FL,USA. **2005**,529
- [17]T.Schuler, M.A.Aegerter. *Thin Solid Films* , **1999**, 351, (1-2), 125
- [18]J.Wu, C.S.Xie, Z.K.Bai, B.L.Zhu, K.J.Huang, R.Wu. *Material Advance Technology*,**2002**, 95, (2), 157
- [19]B.Sun, H.Sirringhaus. *Nano Letters*, **2005**, 5, (12), 2408
- [20]B.Q.Sun, R.L.Peterson, H.Sirringhaus, Mori,K. *Journal of Physical Chemical C* ,**2007**, 111, (51), 18831
- [21]B.Q.Sun, H.Sirringhaus. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, (50), 16231

- [22]W. J. E Beek, M. M.Wienk, R.A. J. Janssen, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, (29), 2985
- [23]B.Cheng, W.S.Shi, J.M.Russell-Tanner, L.Zhang, E.T.Samulski. *Inorganic Chemistry*,**2006**, 45, (3), 1208
- [24]B.Cheng, E.T.Samulski. *Chemical Communications*, **2004**, (8), 986
- [25]M.Yin, Y.Gu, I.L.Kuskovsky, T.Andelman, Y.Zhu, G.F.Neumark, S. O.Brien. *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, (20), 6206
- [26]N.S.Norberg, D.R.Gamelin. *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, (44), 20810
- [27]L.Guo, S.H.Yang, C.L.Yang, P.Yu, J.Wang, N.Ge, W.K.Wong, G.K. Lin. *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, (8), 2268
- [28]M.M.Demir, P.Castignolles, U.Akbey,G.Wegner. *Macromolecules*,**2007**, 40, (12), 4190
- [29]M.M.Demir, K.Koynov, U.Akbey, C.Bubeck, I.Park, I.Lieberwirth, G.Wegner. *Macromolecules*,**2007**, 40, (4), 1089
- [30]N.R.Jana, H.H.Yu, E.M.Ali, Y.G.Zheng, J.Y.Ying. *Communications*, **2007**, (14), 1406

- [31]J.Y.Kim, F.E.Osterloh. *Journal of the American Chemical Society*,  
**2005**, 127, (29), 10152
- [32]J.G.Laquindanum, H.E.Katz, A.Dodabalapur , A.J.Lovinger, *Journal  
of the American Chemical Society*, **1996**, 118, 11331
- [33]S.Huttner, M.Sommer, M.Thekkat. *Applied Physical  
Letter*,**2008**,92,093302
- [34]M.Thekkat, P.Posch, H.W.Schmidt. *Macromolecules*, **2001**, 34,  
7441.
- [35]C.W.Tang. *Applied Physical Letter*, **1986**, 48, 183.
- [36]S.Ferrere, B.A.Gregg. *New Journal Chemistry*, **2002**, 26, 1155.
- [37]K.Takahashi, I.Nakajima, K.Imoto, T.Yamaguchi, T.Komura, K.  
Murata. *Energy Material Solar Cells*, **2003**, 76, 115.
- [38]R.J.Signerski. *Solids*, **2006**, 352, 4319.
- [39]J.Nakamura, C.Yokoe, K.Murata, K.J.Takahashi, *Applied Physical  
Letter*, **2004**, 96, 6878.
- [40]J.J.Dittmer, E.A.Marseglia, R.H.Friend. *Advance Materail Letter*,  
**2000**, 12, 1270
- [41]A.J.Breeze, A.Salomon, D.S.Ginley, H.Tillmann, H.H.Hörhold, B.A.  
Gregg. *Applied Physical Letter*, **2002**, 81, 3085

- [42]W.S.Shin, H.H.Jeong, M.K.Kim, S.H.Jin, M.R.Kim, J.K.Lee,  
Y.S.Gal. *Journal of Material Chemical*, **2006**, 16, 384.
- [43]W.Andre, G.Suhrit, S.Michael; F.Wü rthner; M.Thelakkat, *ACSnano*.  
**2009**, 3 , 5 , 1107
- [44]S.Yagai, T.Seki, T.Karatsu, A.Kitamura, F.Wü rthner. *Angewandte  
Chemie International Edition*,**2008**, 47, 3367
- [45]A.Nantalaksakul, A.Mueller, A.Klaikherd, C.J.Bardeen, S.Bardeen.  
*Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (7), 2727
- [46]E.Fischer, B.Deutsch, *Chemischen Gesellschaft*,**1894**, 27, 2985.
- [47]P.Ehrlich, *Studies on Immunity*, Wiley, New York. **1906**.
- [48]J.M.Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*,  
New York, **1995**.
- [49]G.C.Pimentel, A.L.McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman,  
San ,Francisco, CA, **1960**.
- [50]G.A.Jeffrey, W.Saenger,*Hydrogen Bonding in Biological Structures*,  
Springer-Verlag: New York, **1991**.
- [51]J.W.Steed, J.L.Atwood. *Supramolecular Chemistry*, Wiley: New  
York, **2000**.

- [52] L.F.Lindoy, I.M.Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2000**.
- [53] 周成功, 科學發展 **2004**, 374, 56.
- [54] K.Yoosaf, A.Belbakra, N.Armaroli, A.L.Pallas, D.Bonifazi. *Chemical Communication*, **2009**, 2830
- [55] K.Ai, Y.Liu, L.Lu. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (27), 9496
- [56] R.Joseph, R.Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, **1999**, 368.
- [57] A.A.Lamola, N.J.Turro, *Energy Transfer and Organic Photochemistry*, Wiley & Sons, New York, **1969**, 17.
- [58] T. Forster, *Discuss Faraday Soc*, **1959**, 2, 27
- [59] A.R.Buckley, M.D.Rahn, J.Hill, J.Cabanillas-Gollzalez, A.M.Fox, D.C.Bradley. *Chemical Physics Letters*, **2001**, 339, 331
- [60] J.I.Lee, I.N.Kang, D.H.Hwang, H.K.Shim. *Chemical Material*, **1996**, 8, 1928
- [61] J.W.Yu, J.K.Kim, H.N.Cho, D.Y.Kim, C.Y.Kim. *Macromolecules*, **2000**, 33, 5443

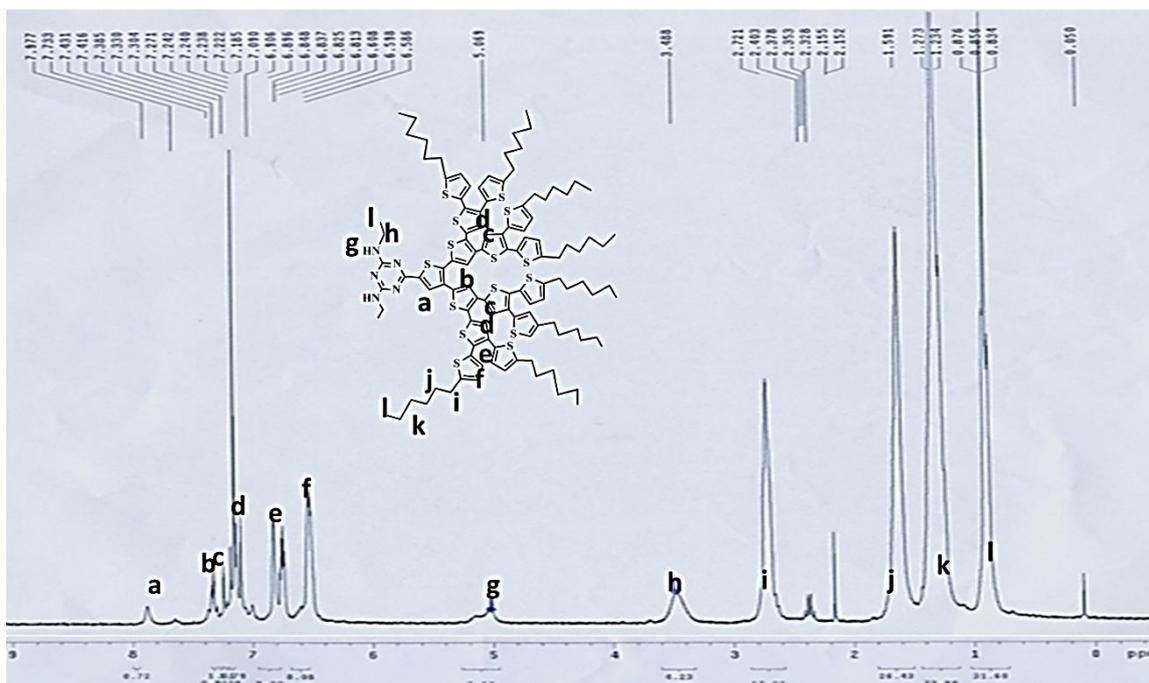
- [62] J. Morgado, F. Cacialli, R. H. Friend, R. Iqbal, G. Yahiolu, L. R. Milgrom, S. C. Moratti, A. B. Holmes. *Chemical Physics Letters*, **2000**, 325, 552
- [63] (a) M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. Yang. *Nature Material*, **2005**, 4, 455 ; ( b ) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos. *Science* **2002**, 295, 2425
- [64] (a) Y. B. Guo, H. B. Liu, J. L. Li, G. X. Li, Y. J. Zhao, Y. L. Song, Y. L. Li, *Journal Physical Chemical C* ,**2009**, 113, 12669; (b) X. Huang, J. Li, *Journal American Chemical Society*, **2007**, 129, 3157; (c) S. Park, S. W. Chung, C. A. Mirkin, *Journal American Chemical Society*, **2004**, 126, 11772; (d) J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, *Journal American Chemical Society* ,**2005**, 127, 15595
- [65] B. Descalzo, R. Martnez, F. Sancenn, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angewandte Chemie International Edition* ,**2006**, 118, 6068
- [66] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin , P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel. *Advance Material*, **2006**, 18, 1202.
- [67] (a) A. J. Moulé, J. B. Bonekamp, and K. Meerholz. *Journal Applied Physical*, **2006**, 100, 094503 ; (b) B. Sun, N. C. Greenham. *Chemical*

- Physical*, **2006**, 8, 3557 ; (c) P.Wang, A.Abrusci, H.M.P. Wong, M.Svensson, M.R.Andersson, N.C.Greenham. *Nano Letter*, **2006**, 6, 1789.
- [68] B.C.Thompson, J.M.J.Frechet. *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 58.
- [69] B.R.Saunders, M.L.Turner, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2008**, 138, 1.
- [70] J.Kwak, W.K.Bae, M.Zorn, H.Woo, H.Y.Jaehoonv, S.W.Kang, S.Weber, H.J.Butt, R.Zentel, S.Lee, K.Char, C.Lee. *Advance Material*, **2009**, 21, 1.
- [71] (a) C.Y.Kwong, A.B.Djurisic, P.C.Chui, K.W.Cheng, W.K.Chan. *Chemical Physical Letter*, **2004**, 384, 372. (b) P.Ravirajan, M.A. Peiro, M.K.Nazeeruddin, M.Graetzel, D.C.Bradley, J.R.Durrant. *Journal Physical Chemical B*, **2006**, 110, 7635 ; (c) J.Boucle, P. Ravirajanac, J.Nelson. *Journal Material Chemical*, **2007**, 17, 3141.
- [72] (a) J.Locklin, D.Patton, S.Deng, A.Baba, M.Millan, R.C.Advincula. *Chemal Material*, **2004**, 16, 5187 ; (b) H.Hofmeier, A.E.Ghayoury, U.S.Schubert. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, 42, 4028.
- [73] J. Xu, J.Wang, M.Mitchell, P.Mukherjee, M.Jeffries-EL, J.W. Petrich,

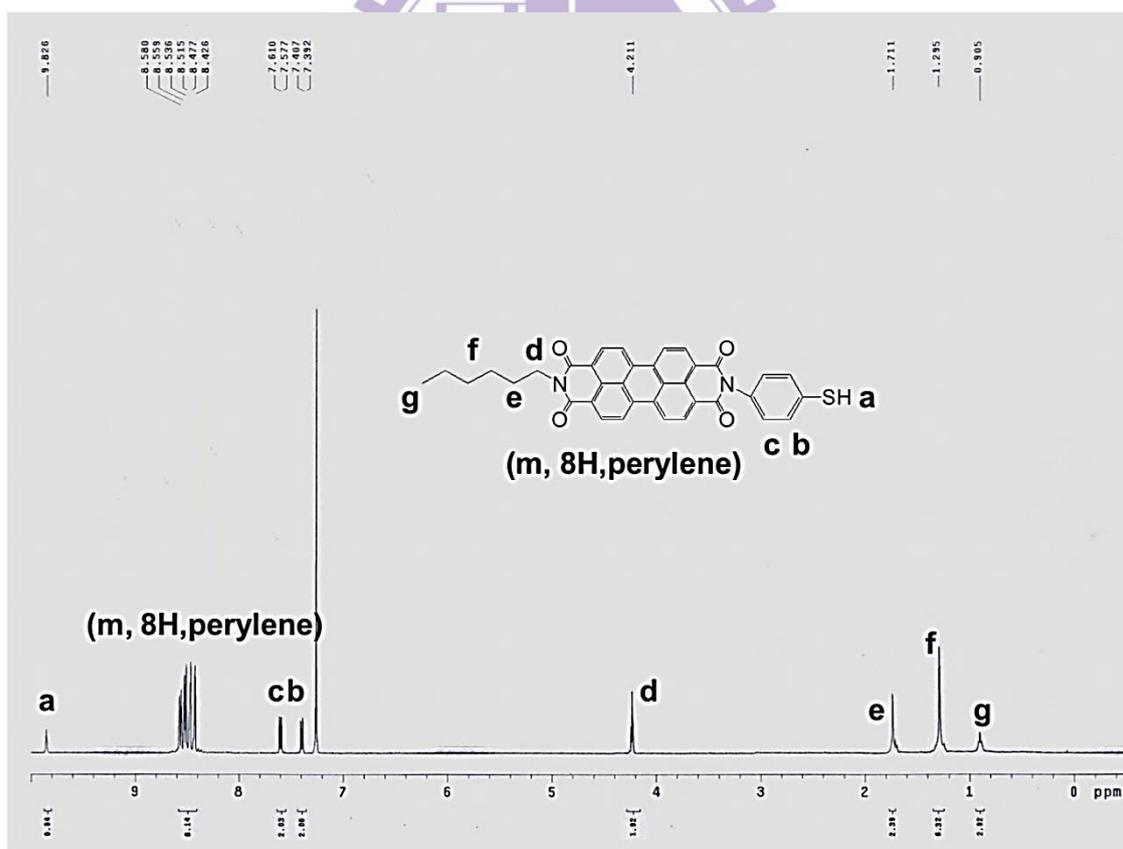
- Z.Lin. *Journal American Chemical Society*, **2007**, 129, 12828.
- [74]R.Marczak, F.Werner, J.F.Gnichwitz, A.Hirsch, D.M.Guldi,  
W.Peukert. *Journal Physical Chemical C*, **2009**, 113, 4669.
- [75]A.Guchhait, A.K.Rath, A.J.Pal.*Chemical Materical* **2009**, 21, 5292
- [76]A.J.Said, G.Poize, C.Martini, D.Ferry, W.Marine, S.Giorgio, F.Fages,  
J.Hocq, J.Boucle,J.Nelson, J.R.Durrant, J.Ackermann. *Journal  
Physical Chemical C*, **2010**, 114 (25), 11273
- [77]B.Hardin, E.Hoke, P.Armstrong, J.H.Yum, P.Comte, T.Torres,  
J.Frechet, M.Nazeeruddin, M.Gratzel, M.D.McGehee. *Nature  
Photonics*, **2009**, 3, 406
- [78]L.Chen, J.Xu, J.D.Holmes, M.A.Morris. *Journal Physical Chemical  
C*, **2010**, 114, 2003
- [79]H.Liu, Z.Zuo, Y.Guo, Y.Li. *Angewandte Chemie International  
Edition*, **2010**, 49, 2705
- [80]N.Kopidakis, W.J.Mitchell, J.Vande-Lagemaat, D.S.Ginley,  
G.Rumbles, S.E.Shaheen, W.L.Rance. *Applied Physical Letter*, **2006**,  
89,103524
- [81]J.Mawyin, I.Shupyk, M.Wang, G.Poize, P.Atiensar, T.Ishwara, J.R.  
Durrant, J.Nelson, D.Kanehira, N.Yoshimoto, C.Martini, E.Shilova,

- P.Secondo, H.Brisset, F. Fages, J.Ackermann. *Journal Physical Chemical C*, **2011**, 115, 10881
- [82]W.W.H.Wong, C.Q.Ma, W.Pisula, C.Yan, X.Feng, D.J.Jones,K.Mllen, R.A.J.Janssen, P.Buerle, A.B.Holmes. *Chemical Material*,**2010**, 22, 457
- [83]H.J.Kitto, E.Schwartz, M.Nijemeisland, M.Koepf, J.L.M. Cornelissen, A.E.Rowan, J.M.Roel, J.Nolte. *Materical Chemical*, **2008**, 18, 5615
- [84]P. Nur, I.Huriye, D.Martin. *Dyes and Pigments*,**2006**,69,118
- [85]L.Yang, M.Shi, M.Wang, H.Chen. *Tetrahedron*,**2008**, 64,5404
- [86]N.S.Pesika, Z.Hu, K.J.Stebe, P.C.Searson. *Journal Physical Chemical B* ,**2002**, 106, 6985
- [87]L.Craig, L.Perkins. *Journal Physical Chemical C* , **2009**, 113, 18276
- [88]N.S.Pesika, Z.Hu, K.J.Stebe, P.C.Searson. *Journal Physical Chemical B*, **2002**, 106, 6985
- [89]M.Wielopolski, G.d.Rojas, C.vanderPol, L.Brinkhaus, G.Katsukis, M. R.Bryce, T.Clark, D.M.Guldi. *ACSnano*, **2010**, 4 ,11, 6449
- [90]R.Chen, Y.Q.Shen, F.Xiao, B.Liu, G.G.Gurzadyan, Z.L.Dong, X.W. Sun, H.D.Sun. *Journal Physical Chemical C*, **2010**, 114, 18081

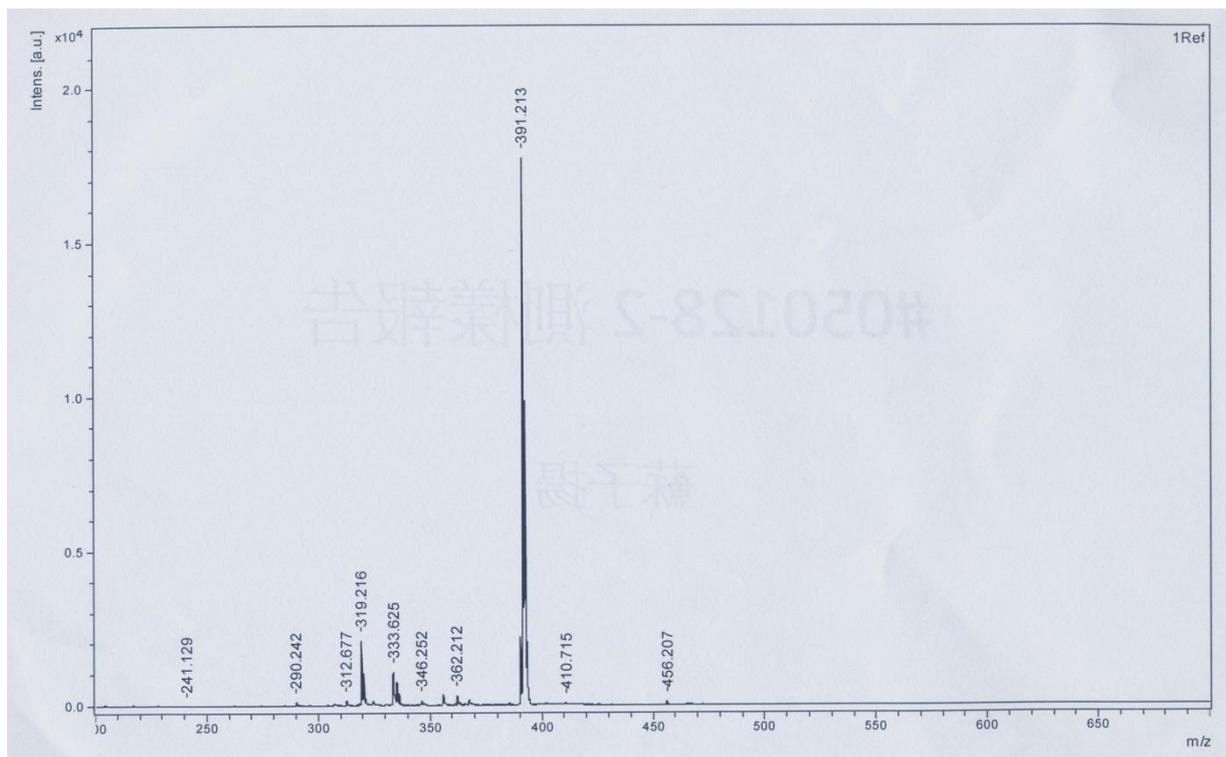




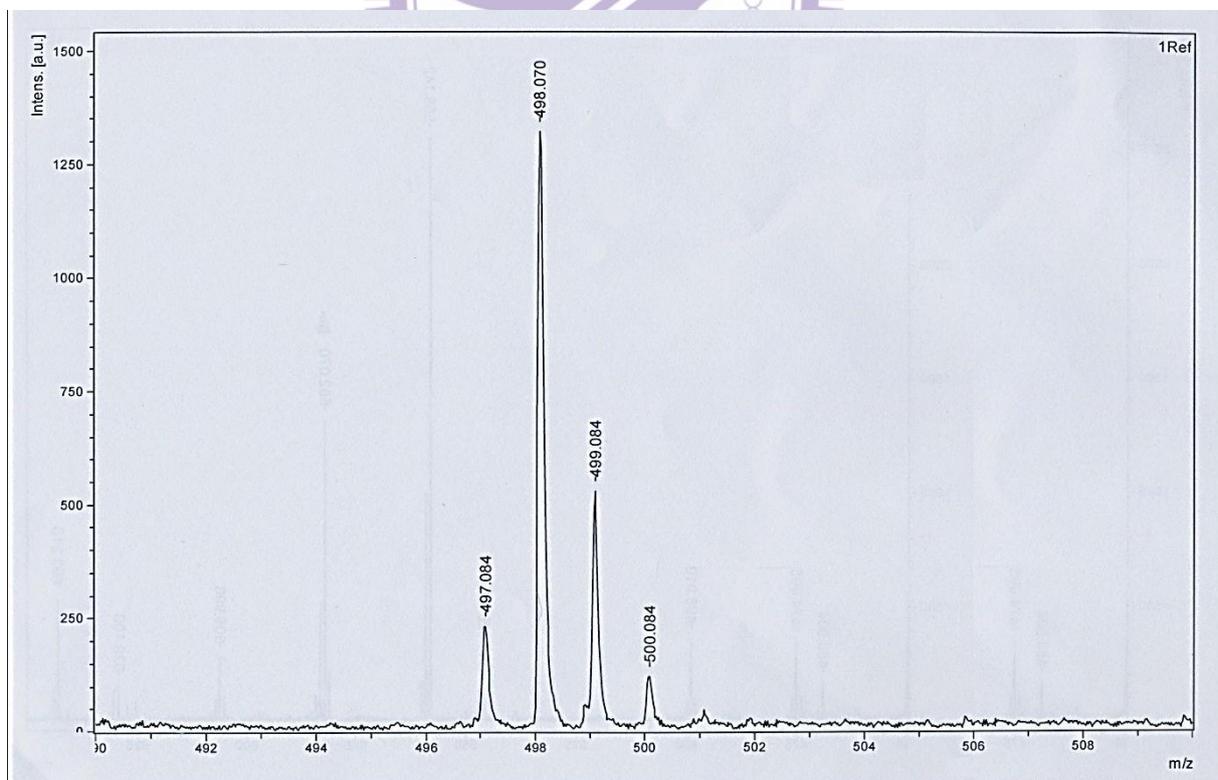
附圖一 化合物 15T5N <sup>1</sup>H-NMR 圖



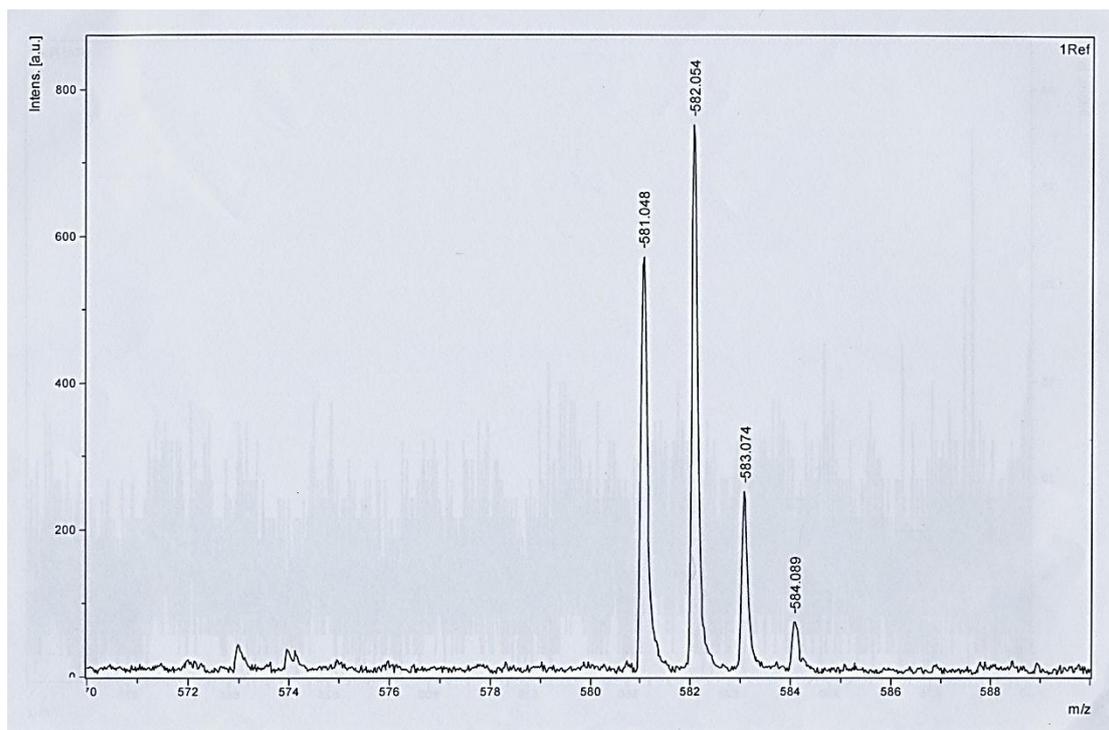
附圖二 化合物 T-PC6 <sup>1</sup>H NMR 圖



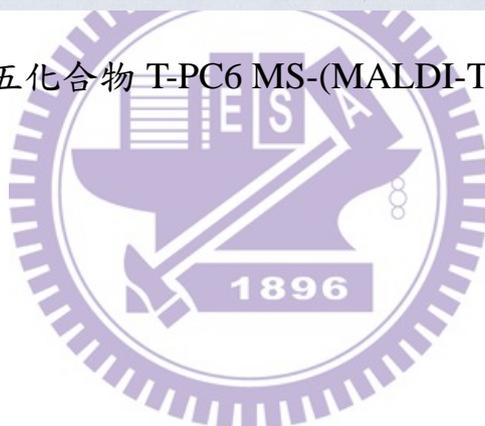
附圖三化合物 PNH MS-(MALDI-TOF)圖



附圖四化合物 T-PNH MS-(MALDI-TOF)



附圖五化合物 T-PC6 MS-(MALDI-TOF)圖



# 國立交通大學應用化學系

## 元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：李明修		中心編號：1000656	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：15T5N			
收件日期：100年6月8日 完成日期：100年6月10日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	3.51	66.13	6.82
2.	3.58	66.25	6.96
3.			
4.			
推測值：	3.38	66.65	6.76
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.31	71.26	6.72
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年6月13日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

附圖六化合物 15T5N 之元素分析表

# 國立交通大學應用化學系

## 元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：吳彥興		中心編號：991260	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：PNH			
收件日期：99 年 12 月 17 日 完成日期：99 年 12 月 23 日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	3.52	74.13	2.35
2.	3.56	73.80	2.33
3.			
4.			
推測值：	3.58	73.66	2.32
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.75
測出值：	10.48	71.13	6.87
備註：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：99 年 12 月 24 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

附圖七化合物 PNH 之元素分析表

# 國立交通大學應用化學系

## 元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：吳彥興		中心編號：1000109	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：T-PNH			
收件日期：100年1月14日 完成日期：100年1月18日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	5.58	72.44	2.72
2.	5.55	72.37	2.78
3.			
4.			
推測值：	5.62	72.28	2.83
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.39	71.04	6.71
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：100年1月21日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蕙明

附圖八化合物 T-PNH 之元素分析表

# 國立交通大學應用化學系

## 元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：吳彥興	中心編號：1000353		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：T-PC6		
收件日期：100年3月22日	完成日期：100年3月24日		
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	5.01	74.13	4.48
2.			
3.			
4.			
推測值：	4.81	74.21	4.50
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.38	71.07	6.87
備註：樣品量太少，僅夠測一次。			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：100年3月25日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蕙明

附圖九 化合物 T-PC6 之元素分析表