

國立交通大學
應用化學系碩士班
碩士論文

應用於染料敏化太陽能電池之無金屬有機染料
於不同環境下之光譜動力學研究

Dynamics of Metal-Free Organic Dyes under
Various Conditions and their Applications in
Dye-Sensitized Solar Cells

研究生：黃建憲

指導教授：朱超原博士

中華民國一百年八月

應用於染料敏化太陽能電池之無金屬有機染料於不同環境 下之光譜動力學研究

學生：黃建憲

指導教授：朱超原博士

國立交通大學應用化學系碩士班



本論文可以分為兩部分，第一部分利用瞬態吸收、螢光光譜、時間相關單光子技術系統(Time- Correlated Single Photo Counting; TCSPC)和非等向性光譜技術來觀測OD0-OD2無金屬有機染料在THF溶液中不同濃度下的分子動力學行為。在THF溶液中，我們觀察到OD0-OD2無金屬有機染料濃度提高時，穩態吸收光譜會變寬且有紅位移的現象，在穩態螢光光譜觀察到OD0-OD2有機染料隨著激發波長不同會激發出不同的螢光光譜，當濃度提高時此現象更為明顯，推測是濃度提高形成聚合物所造成。在生命期的測量方面，我們分別利用435nm和375nm激發來有效的分辨出聚合物和單分子的生命期，同時也觀察到利用435nm激發會有很明顯的solvation現象。利用非等向性光譜技術擬合後得到的旋轉生命期

(rotation lifetime)可以觀察到 OD0-OD2 有機染料整體體積會跟濃度成正比，表示這一系列染料在溶液中確實會形成聚合物。第二部份利用 I-V 量測系統，螢光上轉移技術和瞬態光電流/光電壓衰減光譜技術觀測 OD0-OD2 有機染料封裝成 DSSC 元件上的行為。I-V 特性曲線可以觀察到 V_{oc} , J_{sc} 以及 η 的趨勢皆為 OD2 > OD1 > OD0。利用螢光上轉移技術比較二氧化鈦和氧化鋁薄膜上的分子生命期，經過計算後可以得到電子注入速率，電子注入速率趨勢為 OD0 > OD1 > OD2。瞬態光電壓/光電流衰減光譜技術則可以觀察到電荷重組速率為 OD0 > OD1 > OD2，二氧化鈦導帶的相對位置則為 OD2 > OD1 > OD0。我們綜合第二部份的實驗結果，可以得知 OD2 的導帶位置最高造成較高的 V_{oc} ，導帶的位置同樣會影響電子注入速率和電荷重組速率，導帶提高會降低電子注入速率和電荷重組速率。OD0-OD2 有機染料改變二氧化鈦導帶的原因是染料分子在基態的極性大小和方向不同所造成。



Dynamics of Metal-Free Organic Dyes under Various Conditions and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells

Student : Jian-Shian Huang

Advisor : Dr. Chau-yuan Ju

**M. S. Program, Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University**

Abstract

We studied a series of organic dye, named OD0, OD1 and OD2 for their applications in dye-sensitized solar cells (DSSC). The structural between OD0, OD1 and OD2 are the peripheral derivations thiophene which contain of benzene on the diphenylamino group. In present study, the results show larger dyes with higher efficiencies. In addition, the device made of OD2 has a large open-circuit voltage ($V_{oc} > 0.8$ V) similar to that of a Ru complex dye. In this study, we focused on understanding of the fundamental properties of the organic dye, and studying how the structure of the dye influenced the efficiency of DSSC. The results show that the dyes with larger size could help to improve the performance efficiency due to less aggregation and charge recombination. The results also show when OD2 was absorbed on TiO_2 , upward shift of the TiO_2 conduction band, so as to gain a large open-circuit voltage. Longer electron lifetime and a lower injection yield was also observed of OD2. A dipole-moment was provided to explain the observed photovoltaic properties of the metal-free organic dye.

謝誌

碩士雖然只讀了短短的兩年，可是要感謝的人事物實在太多。首先要感謝的就是刁維光老師和朱超原老師這兩年來的指導和照顧，讓我學習到很多東西；也很感謝許宏裕學長以及曹翊偉同學，當我遇到問題時總是適時的提供協助；感謝元件組的張羽成學長，提供我實驗所需的染料，藍啟銘學長以及張家偉同學提供我穩定的元件量測；最後特別要感謝駱立揚學長在我碩士生涯中一年半的教導和指點，我想如果沒有學長的幫忙，今天我沒辦法寫出這本論文；感謝葉鎮宇及張一知兩位幫我口試的老師，很仔細地閱讀我的論文並且給予寶貴的意見。謝謝大家。



目錄

第一章 文獻回顧及研究目的	1
1.1.1 染料敏化太陽能電池的發展和回顧	1
1.1.2 染料敏化太陽能電池之工作原理及組成架構	2
1.2 有機染料在太陽能電池上的應用	15
1.2.1 新型有機染料簡介與優點	15
1.2.2 OD系列有機染料	17
1.3 研究動機	19
第二章 實驗測量與儀器原理	20
2.1 紫外-可見光吸收光譜儀	20
2.2 螢光光譜儀	20
2.3 I-V 量測系統	23
2.3.1 I-V 原理	23
2.4 二氧化鈦及氧化鋁奈米薄膜製作	26
2.4.1 油相二氧化鈦漿料的製備	26
2.4.2 二氧化鈦薄膜的燒結	27
2.4.3 氧化鋁漿料的製備	28
2.5 時間相關單光子計數系統(Time-Correlated Single Photon Counting , TCSPC)	29
2.5.1 時間相關單光子計數系統的裝置圖及工作原理	29
2.5.2 時間相關單光子計數系統的組成元件	30
2.5.3 時間-解析螢光非等向性(Time-resolved fluorescence anisotropy)光譜 技術	34

2.6	飛秒時間解析螢光上轉移技術(Femtosecond fluorescence up-conversion)	
2.6.1	飛秒雷射系統	37
2.6.2	摻鈦藍寶石雷射光譜	38
2.6.3	超短脈衝雷射震盪器	39
2.6.4	脈衝選擇系統	44
2.6.5	自動校正儀	46
2.6.6	螢光上轉移技術	48
2.6.7	螢光光柵系統	50
2.7	瞬態光對壓衰減光譜量測分析	51
第三章	結果與討論	54
3.1	不同濃度有機染料在 THF 中的光譜及動力學討論	54
3.1.1	不同濃度有機染料在 THF 溶液中吸收及螢光光譜	54
3.1.2	不同濃度有機染料在 THF 溶液中之激發態生命期	56
3.1.3	不同濃度有機染料在 THF 溶液中 Anisotropy 的量測	60
3.2	有機染料在固態薄膜上的研究	65
3.2.1	有機染料在二氧化鈦及氧化鋁固態薄膜上的吸收光光譜	65
3.2.2	有機染料在二氧化鈦及氧化鋁固態薄膜上的瞬態光譜	67
3.2.3	有機染料在固態薄膜上的電子注入速率常數與產率計算	70
3.3	有機染料在 DSSC 上的電子傳遞動力學研究	73
3.3.1	藉由光電壓/光電流衰減光譜擬合分析，電荷重組動力學機制	73
3.3.2	有機染料在 DSSC 上的電荷重組行為比較	76
3.3.3	利用 CDCA 研究有機染料的聚集效應及吸附量測試	78

3.4 OD0-OD2有機染料對二氧化鈦導帶的影響	91
第四章 結論	95
第五章 參考文獻	97



表目錄

表 1.1 OD0、OD1、OD2 的光電轉換效率.....	18
表 3.1 (a)OD0，(b)OD1，(c)OD2 在 THF 溶液中的螢光瞬態光譜，在不同激發波 長的擬合結果.....	58
表 3.2 非等向性光譜擬合後旋轉生命期(rotation)的結果.....	62
表 3.3 OD0，OD1，OD2 的電子注入速率長數和量子產率.....	71
表 3.4 OD0-OD2 有機染料在 DSSC 元件於 AM-1.5G 照射下之光電流特性參數.....	76
表 3.5 (a)OD0 (b)OD1 (c)OD2 不同比例下的光電電流參數.....	81
表 3.6 L1 和 MXD5 的光電流轉換參數.....	89



圖目錄

圖 1.1 染料敏化太陽能電池工作原理之示意圖.....	3
圖 1.2 三維 NP-DSSC 之電子傳遞途徑示意圖.....	6
圖 1.3 常見的一維TiO ₂ 奈米結構：(a) nanotubes (b) nanorods (c) nanowires.....	6
圖 1.4 光敏染料設計概念.....	7
圖 1.5 DSSC元件的電子傳遞途徑。其中D為染料的donor，A為染料的acceptor..	8
圖 1.6 以Ru金屬為中心的錯合物染料結構，TBA = tert-butylammonium.....	8
圖 1.7 應用於DSSC之有機染料結構.....	8
圖 1.8 各種製作對電極材料效率比較.....	10
圖 1.9 DSSC 工作機制.....	14
圖 1.10 Triphenylamine-Based 有機染料基本結構.....	15
圖 1.11 Triphenylamine-Based 有機染料結構設計概念.....	15
圖 1.12 L1 的HOMO 和 LUMO軌域。.....	16
圖 1.13 Triphenylamine-Based 有機染料在Linker上修飾了推電子基的結....	17
圖 1.15 Triphenylamine-Based有機染料利用Cobalt Polypyridine 做為電解液.....	17
圖 1.16 OD0、OD1、OD2 的分子結構。.....	18
圖 1.17 OD0、OD1、OD2 I-V 曲線圖.....	18
圖 2.1 穩態吸收光譜儀器原理.....	20
圖 2.2 Jablonski diagram.....	22
圖 2.3 瞬態螢光光譜儀器設置圖.....	23
圖 2.4 太陽光譜.....	24
圖 2.5 太陽光入射角示意圖.....	24

圖 2.6	I-V 特性曲線圖.....	25
圖 2.7	時間相關單光子計數系統工作原理.....	29
圖 2.8	Fluo Time 200 儀器配置.....	30
圖 2.9	時間相關單光子計數系統模組訊號計時運作流程.....	31
圖 2.10	時間鑑別器根據門檻電壓判別訊號類別.....	32
圖 2.11	TAC 偵測單一光子的計時機制.....	33
圖 2.12	光選擇性(Photoselection)示意圖.....	35
圖 2.13	非等項性光譜之實驗示意圖.....	37
圖 2.14	摻鈦藍寶石晶體的 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜.....	39
圖 2.15	超快雷射 Mira900 裝置圖.....	40
圖 2.16	克爾索膜示意圖.....	42
圖 2.17	群速分散示意圖.....	43
圖 2.18	群速分散補償裝置示意圖.....	43
圖 2.19	脈衝選擇器結構示意圖.....	45
圖 2.20	Mira900D 光源使用在 TCSPC 示意圖.....	46
圖 2.21	自動校正儀裝置圖.....	47
圖 2.22	非線性光學晶體的混頻現象.....	48
圖 2.23	螢光上轉移的原理示意圖.....	49
圖 2.24	FOG100 螢光光柵系統結構.....	50
圖 2.25	瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測系統圖.....	52
圖 2.26	瞬態光電壓/光電流光譜量測得到的結果示意圖.....	52
圖 3.1.	(a)OD0 (b)OD1 (c)OD2 於不同濃度下的穩態吸收光譜.....	54
圖 3.2	(a)OD0, (b)OD1, (c)OD2 不同激發波長下的穩態螢光光譜.....	55
圖 3.3	(a)OD0, (b)OD1, (c)OD2 在 THF 溶液中不同激發波長的螢光穩態光譜。 圖圈為實驗值，黑色為擬合結果，藍色為 IRF，濃度皆為 $5 \times 10^{-5} \text{M}$	56

圖 3.4 TPC1 結構.....	60
圖 3.5 TPC1 的吸收光譜.....	60
圖 3.6 TPC1 的螢光放光光譜.....	61
圖 3.7 TPC1 在溶液中形成兩種結構.....	61
圖 3.8 OD0、OD1 和 OD2 於不同濃度的 Anisotropy 量測.....	62
圖 3.9 OD0、OD1 和 OD2 旋轉生命期對濃度作圖.....	63
圖 3.10 TPC1 在二氧化鈦上的吸附狀況.....	64
圖 3.11 OD 系列染料在溶液裡的堆疊情形.....	65
圖 3.12 氧化鋁奈米粒和二氧化鈦奈米粒吸附量的差別.....	66
圖 3.13 (a)OD0、(b)OD1、(c)OD2 有機染料在不同固態薄膜上的吸收度.....	67
圖 3.14 有機染料在氧化鋁奈米粒固態薄膜上的瞬態光譜.....	68
圖 3.15 有機染料在二氧化鈦奈米粒固態薄膜上的瞬態光譜.....	69
圖 3.16 染料激發態和半導體導帶的自由能能量差.....	72
圖 3.17 自由能和電子注入速率和自由能的關係.....	73
圖 3.18 瞬態光電流/光電壓衰減光譜量測方法.....	74
圖 3.19 DSSC 元件之(a)瞬態光電壓 (b) 瞬態光電流衰減光譜圖.....	75
圖 3.20 OD0, OD1 和 OD2 在相同條件下的 I-V 特性曲線.....	76
圖 3.21 OD0-OD1 有機染料於不同 bias light 強度下 τ_R vs. V_{OC} 之曲線圖.....	77
圖 3.23 CDCA 和染料在二氧化鈦薄膜上的吸附情形.....	78
圖 3.24 (a)OD0, (b)OD1, (c)OD2 不同 CDCA 比例下的吸附量.....	79
圖 3.25 OD0, OD1, OD2 於不同 CDCA 比例下的光電轉換效率.....	80
圖 3.26 OD0-OD2 不同染料吸附量下單分子輸出電流.....	82
圖 3.27 有機染料和 N719 的 I-V 特性曲線圖.....	84
圖 3.28 Black dye, D77, D149 和 D149 添加 CDCA 的 I-V 特性曲線.....	85
圖 3.29 Black dye, D77, D149 和 D149 添加 CDCA 的瞬態光電壓衰減光譜.....	85

圖 3.30 MXD5, MXD6, MXD7 和 L1 的分子結構.....	86
圖 3.31 MXD5 和 L1(a)光電轉換效率、(b)電子生命期.....	87
圖 3.32 (a) MXD5 在二氧化鈦薄膜上吸附情形 (b) MXD5 和 L1 結構的差異比較.....	88
圖 3.33 (a) OD0, OD1 (b) OD2 在二氧化鈦上形成保護層的情形.....	90
圖 3.34 不同染料吸附的二氧化鈦薄膜封裝成 DSSC 元件於不同 bias light 強度下, C_{μ} vs V_{OC} 曲線圖.....	91
圖 3.35 染料極性對二氧化鈦導帶的影響.....	92
圖 3.36 二氧化鈦導帶對 OD0、OD1、OD2 電子注入速率的影響.....	93
圖 3.37 二氧化鈦導帶位置對電荷重組速率的影響	94

