

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學研究所  
博士論文

Graduate Institute of Materials Science and Engineering  
College of Engineering  
National Taiwan University

可交聯型鈦金屬錯合物在染料敏化太陽能電池上的  
合成與應用

Synthesis and Applications of Crosslinkable Ruthenium  
Complex on Dye-sensitized Solar Cells



劉耕硯  
Ken-Yen Liu

指導教授：林金福 博士  
King-Fu Lin, Ph.D.

中華民國 100 年 6 月

June, 2011

## 摘要

染料敏化太陽能電池為各類有機太陽能電池中，目前效率最好的一種。染料的開發正是其中最關鍵的一環，在本研究中，利用在鈦金屬錯合物之雙吡啶配位基上修飾以可進行聚合或交聯反應之不同官能基，在染料吸附後反應，使其能成為一穩定且減低脫附機率的染料層。

在第一部分中，合成了帶有乙烯基長碳鏈取代的鈦金屬錯合物染料 Ru-C (Ru(4,4'-dicarboxylic acid)(4,4'-bis(diundec-1-ene)-2-2'-bipyridine)-(NCS)<sub>2</sub>)，除了利用 NMR、IR、UV-Vis 光譜等方式鑑定其結構外，並藉用 DLS 與 AFM 觀察染料吸附行為，發現染料分子先以類似微胞顆粒或是大顆粒聚集的型態分散吸附在 TiO<sub>2</sub> 上，之後染料分子會慢慢均勻吸附到 TiO<sub>2</sub> 未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定之後，最後可觀察出染料完全覆蓋 TiO<sub>2</sub>，形成高度約一個染料分子的均勻表面。再進一步使用 UV-Vis 光譜分析比較 N3 與 Ru-C 吸附於 TiO<sub>2</sub> 之吸附量。結果發現，Ru-C 在 12-24 小時達單層染料分子，為直立於 TiO<sub>2</sub> 表面上的奈米結構，因 N3 帶有四個羧基化吡啶配位鍵，容易平躺於 TiO<sub>2</sub> 表面上，使單一分子面積較 Ru-C 為大，在吸附 24 小時內可達單層吸附。接著利用 UV-Vis 與 IR 光譜來進行證明 Ru-C 與 methacrylic acid (MAA) 或自行合成的帶丙烯酸基離子液體單體 (AMImI) 在吸附上 TiO<sub>2</sub> 後的反應性研究。Ru-C 在染料敏化太陽能電池上除了在使用一般乙腈液態電解質可達 5.94% 外，使用 MAA 讓 Ru-C 染料更可以在二氧化鈦表面聚合，不易從二氧化鈦表面脫附而有不錯的長期穩定性。至於 Ru-C 與 N3 染料的元件表現差異也可以利用 IMVS/IMPS 等分析來與其吸附型態做連結。

第二部分是合成另一帶有可進行聚合反應之苯乙烯官能基的鈦金屬染料 Ru-S (Ru (4,4'-dicarboxylic acid) (4,4'-bis((4-vinylbenzyloxy)methyl)-2,2'-bipyridine-(NCS)<sub>2</sub>)。同樣地利用 NMR、IR、UV-Vis 光譜等方式鑑定其結構外，也進一步經由研究吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面後帶有氧乙烷鏈段的 triethyleneglyco-dimethacrylate (TGDMA) 與帶有丙烯酸基的離子液體 AMImI 進行共聚合反應後的 UV-Vis 光譜脫附實驗，證明其增進與 TiO<sub>2</sub> 鍵結的穩定性。在太陽能電池元件的表現上，以 3-methoxypropyl -nitrile (MPN) 為溶劑的液態電解質時以不同濃度的 TGDMA 與 AMImI 進行表面聚合改質後，可以將原本 7.53% 的效率分別提升至 8.32% 與 8.28%。而在以 polymethacrylate 膠態電解質製備的元件時則能將效率從 6.96% 分別增加至 7.53% 與 7.4%。另一部分則以變化液態電解質中 Li<sup>+</sup> (LiClO<sub>4</sub> 或 LiI) 的濃度來觀察 Ru-S 染料元件的開環電壓 (Voc)、短路電流 (Jsc) 與效率表現。而 Voc 隨 Li<sup>+</sup> 濃度的變化，從吸附在 TiO<sub>2</sub> 上 Ru-S 染料的 IR 光譜實驗可證明 Ru-S 染料本身即具有螯合 Li<sup>+</sup> 減緩因提高 Li<sup>+</sup> 造成 Voc 下降的能力。IMVS/IMPS 與 EIS 的技術可以分別說明 charge recombination 的機率增加對於改質前後 Voc 的影響，而 IPCE 圖譜與 charge extraction 的分析則支持了改質後元件的 Jsc 上升的結果。

關鍵字: 染料敏化太陽能電池、鈦金屬染料、吸附行為、螯合 Li<sup>+</sup>

## Abstract

Dye sensitized solar cells are generally agreed to have the highest power efficiency among the organic solar cells in the present time. Notably, the ruthenium dyes play the most important role for their high efficiency. In this research, by modifying the bipyridine ligand on the ruthenium complex with reactive functional groups for polymerization or crosslink, we are able to stabilize the ruthenium dye on the TiO<sub>2</sub> surface in service.

In the first part of this research, Ru(2,2'-bipyridine-4,4'-bicarboxylic acid)(4,4'-bis(11-dodecenyl)-2,2'-bipyridine)(NCS)<sub>2</sub>, denoted as Ru-C, for titanium oxide nanocrystalline based solar cells was synthesized. The structure characterization of Ru-C was conducted by NMR, IR, and UV-Vis spectroscopies and its adsorption mechanism on TiO<sub>2</sub> was studied by atomic force microscopy. The results revealed that the adsorption of dye molecules onto TiO<sub>2</sub> surface began in vesicle form, followed by the dissolution of the condensed dyes located away from TiO<sub>2</sub>, resulting the center-hollowed vesicle configuration. With the increase of time, the dye molecules adsorbed onto the uncovered TiO<sub>2</sub> surface, leading to a homogeneous surface with an approximate height of one dye molecule. Then, we measured the adsorptive amount of Ru-C and N3 on the TiO<sub>2</sub> at different adsorbing time interval with UV-vis absorption spectrascopy. Through calculation, 12-24 hr adsorption could cover a monolayer with the Ru-C molecules tilted vertically with respect to the TiO<sub>2</sub> surface. Because N3 had four carboxylic acid groups, it easily lied in flat form on the surface of TiO<sub>2</sub>. This is the reason why the surface coverage of N3 on TiO<sub>2</sub> is larger than that of Ru-C. The adsorptive amount of N3 on TiO<sub>2</sub> surface reached a monolayer within

24 h. The crosslinking properties of Ru-C by itself and with MAA and 1-methyl-3-[2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy] -ethyl]-imidazolium iodide (denoted as AMImI) were investigated by Fourier-transform infrared and UV-Vis absorption spectroscopies. For the performance of DSSCs, Ru-C with ACN liquid electrolyte attained 5.94% power conversion efficiency. By further copolymerizing with MAA or AMImI, a longer storage life could be achieved. The polymerized AMImI was then used to gel the MPlI ionic liquid electrolyte systems to fabricate the gel-type DSSC with the conversion efficiency reaching 5.34%. The difference of device performance between Ru-C and N3 can also be correlated to the morphology difference during the adsorption process on the basis of the electrochemical analysis, such as IMVS/IMPS and EIS etc.

In the second part, another crosslinkable ruthenium complex with styryl groups on the bipyridine ligand, denoted as Ru-S was synthesized and characterized by NMR, IR, and UV-Vis spectroscopies. Its copolymerization or crosslink properties with AMImI and triethyleneglycodimethacrylate (TGDMMA) were measured by UV-Vis spectroscopy. By using MPN based liquid electrolyte, the efficiency of DSSCs using Ru-S to crosslink with optimized amounts of TGDMMA and AMImI increased from 7.53% to 8.32% and 8.28%, respectively. However, using the PMA-gelled electrolyte system, the device performance was raised from 6.96% to 7.53% and 7.4%. On the other hands, these DSSC systems with various  $\text{Li}^+$  concentrations in liquid electrolytes were studied. The  $\text{Li}^+$ -coordination capability of Ru-S was then investigated by IR spectroscopy, which was used to explain the slow decreasing trend of  $V_{oc}$  as the  $\text{Li}^+$  concentration was increased. The IMVS/IMPS and EIS techniques were used to realize the relationship between the charge recombination and the  $V_{oc}$  difference of devices before and after cross-linked with functional crosslinkers and the

improvement of  $J_{sc}$  in devices was further supported by the IPCE spectras and charge extraction experiments.

Keyword: dye-sensitized solar cell 、 crosslinkable ruthenium complex 、 adsorption behavior 、  $Li^+$ -coordination capability



## 目錄

摘要	I
Abstract	III
目錄	VI
圖目錄	X
表目錄	XX
第一章 緒論	1
1.1 背景	1
1.2 太陽光模擬光源與量測	7
1.2.1 太陽光模擬光源	7
1.2.2 太陽能電池光電轉換效率的計算	8
第二章 文獻回顧與研究目的	11
2.1 染料敏化太陽能電池	11
2.2 染料敏化太陽能電池工作原理	11
2.3 染料	16
2.4 透明導電玻璃	23
2.4 工作電極	23
2.6 對電極	27
2.7 電解質	29
2.8 交流阻抗分析原理	38
2.9 Intensity Modulated photovoltage/Photocurrent spectroscopy (IMVS/IMPS) 簡介	44
2.10 Open-circuit potential decay transients and charge extraction measurement 簡介	48
2.11 實驗動機與架構	50

第三章 實驗設備與方法	52
3.1 實驗儀器設備	52
3.2 合成方法	53
3.2.1 合成Ru-C	53
3.2.2 合成Ru-S	56
3.2.3 合成MPII及AMImI	60
3.3 二氧化鈦鍍液製備	61
3.4 各種量測樣品製備方法	61
3.4.1 測量紫外光/可見光吸收光譜儀之樣品準備	61
3.4.2 測量比表面積與孔洞分佈測量儀之樣品準備	62
3.4.3 交聯之樣品製備與量測	65
3.5 薄膜電極製備	66
3.6 電解質製備	69
3.6.1 液態電解質	69
3.6.2 膠態電解質	70
3.7 組裝	70
3.7.1 電池元件組裝	70
3.7.2 電池元件封裝	71
3.8 太陽能電池光電化學測試	72
第四章 可交聯型鈦金屬染料 Ru-C	75
4.1 引言	75
4.2 Ru-C	75
4.2.1 Ru-C 染料的鑑定	76
4.2.1.1 Ru-C 染料的 NMR 鑑定	76
4.2.1.2 Ru-C 與 N3 染料的紫外光/可見光光譜鑑定	78



4.2.1.3 Ru-C染料的紅外線光譜鑑定	81
4.2.2 Ru-C 染料之動態光散射(Dynamic light scattering DLS)奈米結構研究	82
4.2.3 Ru-C、N3 染料之吸附量	84
4.3.4 Ru-C 染料的交聯性質鑑定	91
4.2.5 Ru-C 染料之太陽能電池元件	94
4.3 Ru-C 與 N3 染料製備之太陽能電池元件與其 IMVS/IMPS 分析	96
4.4 Ru-C 可交聯型鈦金屬染料 Ru-C 小結	100
第五章 可交聯型鈦金屬染料 Ru-S	102
5.1 引言	102
5.2 Ru-S	102
5.2.1 Ru-S 染料的鑑定	104
5.2.1.1 Ru-S 染料的 NMR 鑑定	104
5.2.1.2 Ru-S 染料的紫外光/可見光光譜鑑定	107
5.2.1.3 Ru-S 染料的紅外線光譜鑑定	108
5.2.1.4 Ru-S 染料的交聯性質鑑定	109
5.2.2 Ru-S 染料之太陽能電池元件	112
5.2.2.1 MPN 電解質	112
5.2.2.2 PMA 膠態電解質	116
5.2.2.3 LiClO <sub>4</sub> 電解質	120
5.2.2.4 Ru-S 螯合 Li <sup>+</sup> 之 IR 分析	132
5.2.2.5 LiI 電解質	133
5.2.3 元件長效性分析	145
5.2.4 Ru-S 染料之太陽能電池元件小結	147

第六章 可交聯型釕金屬染料 Ru-S 與功能性單體 TGMA 與 AMImI	149
6.1 引言	149
6.2 功能性單體表面改質 Ru-S 染料之太陽能電池元件	150
6.2.1 MPN 電解質	150
6.2.1.1 MPN 電解質下之元件表現	150
6.2.1.2 MPN 電解質下之元件交流阻抗分析	154
6.2.1.3 MPN 電解質下之元件 IMVS/IMPS 分析	160
6.2.1.4 MPN 電解質下之元件 IPCE 分析	164
6.2.1.5 MPN 電解質下之元件電量收集分析	167
6.2.2 PMA 電解質	170
6.2.2.1 PMA 電解質下之元件表現	170
6.2.2.2 PMA 電解質下之元件交流阻抗分析	173
6.2.2.3 PMA 電解質下之元件 IMVS/IMPS 分析	179
6.2.2.4 PMA 電解質下之元件電量收集分析	183
6.2.3 電量收集與電子數	186
6.2.4 功能性單體尺寸濃度與效率最佳化	187
6.3 功能性單體表面改質 Ru-S 染料小結	187
第七章 結論	190
參考資料	193
附錄 A 已發表之 Ru-C 與 Ru-S 結果	205
附錄 B NMR 光譜	215
附錄 C List of Publications	221


## 圖目錄

### 第一章

圖 1-1 高分子太陽能電池示意圖	4
圖 1-2 染料敏化太陽能電池結構示意圖	5
圖 1-3 太陽光入射地球角度示意圖	8
圖 1-4 太陽能電池特徵電壓電流曲線	9

### 第二章

圖 2-1 染料敏化太陽能電池結構	12
圖 2-2 光照與暗態下 $\text{TiO}_2$ 之能階與電子轉移途徑圖	16
圖 2-3 羧酸基與 $\text{TiO}_2$ 表面鍵結型式圖	17
圖 2-4 鈎金屬錯合物染料(1)	20
圖 2-5 鈎金屬錯合物染料(2)	21
圖 2-6 鈎金屬錯合物染料(3)	22
圖 2-7 常見半導體之導帶、價帶位置以及能隙示意圖	24
圖 2-8 吸附染料的 anatase 與 rutile 晶型之(a)可見光吸收圖(b)IPCE	25
圖 2-9 經燒結 $\text{TiO}_2$ 奈米顆粒 SEM 照片	26
圖 2-10 固態電解質在染料敏化太陽能電池之能階圖	31
圖 2-11 <i>spiro</i> -OMeTAD	32
圖 2-12 PNIPAAm 與脫層蒙脫石複合材料 TEM 照片	34
圖 2-13 使用 PNIPAAm-脫層蒙脫石複合材料膠態電解質改善元件之 I-V 特徵曲 線	34
圖 2-14 使用 PMA、PVAc 與 PNIPAAm 製備膠態電解質之元件 I-V 特徵曲線 圖	35
圖 2-15 PMA、PVAc 與 PNIPAAm 之熱分析圖	35

圖 2-16 在頻率 $\omega$ 下變化的電壓及電流關係圖	39
圖 2-17 電阻之電路圖與 Nyquist 圖	40
圖 2-18 電容之電路圖與 Nyquist 圖	41
圖 2-19 並聯電阻與電容之電路圖與 Nyquist 圖	42
圖 2-20 等效電路與其 Nyquist 圖	43
圖 2-21 染料敏化太陽能電池之交流阻抗圖	44
圖 2-21 IMVS 中 $H''$ 與頻率之關係圖	45
圖 2-22 IMVS 之 Nyquist plot	46
圖 2-23 IMPS 中 $H''$ 與頻率之關係圖	47
圖 2-24 IMPS 之 Nyquist plot	48
圖 2-25 voltage decay-charge extraction 法之(a)V-t 圖(b)Q-t 圖與(c)V-Q 圖	49
圖 2-26 可交聯型染料示意圖	51
	
第三章	
圖 3-1 Ru-C 之合成步驟	53
圖 3-2 Ru-S 之合成步驟	56
圖 3-3 氮氣對 $TiO_2$ 等溫吸脫附曲線	64
圖 3-4 (a) $TiO_2$ 吸附孔隙半徑分佈圖，(b) $TiO_2$ 脫附孔隙半徑分佈圖	65
圖 3-5 FTO 玻璃清洗	67
圖 3-6 ITO 玻璃清洗	67
圖 3-7 二氧化鈦電極製備	68
圖 3-8 太陽能電池組裝	71
圖 3-9 組裝元件結構圖	71
圖 3-10 封裝元件流程	72
圖 3-11 交流阻抗分析電路模組	73

#### 第四章

圖 4-1 Ru-C 結構圖	76
圖 4-2 Ru-C <sup>1</sup> H NMR 圖	77
圖4-3 Ru-C <sup>13</sup> CNMR圖	77
圖 4-4 不同濃度 Ru-C 之 ACN/Terbutanol 溶液 UV-Vis 光譜	79
圖 4-5 不同濃度 N3 之 ACN/Terbutanol 溶液 UV-Vis 光譜	80
圖 4-6 Ru-C 之 IR 光譜	81
圖 4-7 染料 RuC、N3 濃度 $3 \times 10^{-4}$ M 溶於 ACN-Tertbutanol(體積比 1:1)中的粒徑分佈	82
圖 4-8 Ru-C 結構圖與其分子長度	83
圖 4-9 N3 結構圖與其分子長度	84
圖 4-10 不同濃度的(a) Ru-C, (b) N3 溶在 0.1M NaOH 的吸收光譜圖	85
圖 4-11 Ru-C 與 N3 溶在 0.1M NaOH 中，其吸收光譜分別在波長 500nm，511nm 的強度與濃度之檢量線圖	86
圖 4-12 (a) Ru-C, (b) N3 分別吸附 3 小時、6 小時、12 小時、24 小時、48 小時、72 小時與 96 小時溶在 0.1M NaOH 中之吸收光譜圖	87
圖 4-13 吸附不同時間的 Ru-EO <sub>3</sub> , Ru-C 與 N3 溶在 0.1M NaOH 中其之吸附量變化圖	88
圖 4-14 Ru-C 染料吸附機構示意圖	91
圖 4-15 Ru-C 染料反應前後 IR 光譜圖	92
圖 4-16 N3、Ru-C 染料之 TiO <sub>2</sub> 脫附測試之 UV-Vis 光譜圖	93
圖 4-17 Ru-C 與 Ru-C-cross-MAA 共聚物之 TiO <sub>2</sub> 脫附測試之 UV-Vis 光譜圖	93
圖 4-18 Ru-C、交聯型 Ru-C 與其 MAA 共聚改質元件之 I-V 特徵曲線圖	94
圖 4-19 N3、交聯型與MAA共聚改質元件之長期穩定性測試	96
圖 4-20 Ru-C 與 N3 染料在 ACN 液態電解質下之(a)照光元件 I-V 圖與(b)未照光	

之 I-V 圖	97
圖 4-21 Ru-C 與 N3 染料在 ACN 液態電解質下之 IPCE 圖	98
圖 4-22 Ru-C 與 N3 染料在 ACN 液態電解質下之(a)IMPS 與(b)IMVS 圖	99
第五章	
圖 5-1 Ru-S 結構圖	103
圖 5-2 GPTA、TGDMA 與 AMImI 之結構圖	104
圖 5-3 Ru-S <sup>1</sup> H NMR 圖(1)	104
圖 5-4 Ru-S <sup>1</sup> H NMR 圖(2)	105
圖 5-5 Ru-S <sup>13</sup> C NMR 圖	106
圖 5-6 Ru-S HMQC 2D NMR 圖	107
圖 5-7 不同濃度 Ru-S/ACN/Terbutanol 溶液 UV-Vis 光譜	108
圖 5-8 Ru-S 之 IR 吸收光譜	109
圖 5-9 Ru-S 聚合反應前後 IR 光譜比較	110
圖 5-10 (a)Ru-S 與 Crosslinked Ru-S (b) Ru-S-co-AMImI 與 Ru-S-coTGDMA 之 TiO <sub>2</sub> 脫附測試之 UV-Vis 光譜圖	111
圖 5-11 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 在 MPN 電解質下之 I-V 特徵曲線圖	113
圖 5-12 使用 MPN 液態電解質 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 之交流組抗分析 Nyquist 圖	114
圖 5-13 交流阻抗分析電路模組	114
圖 5-14 使用 MPN 液態電解質 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 之交流組抗分析 Bode 圖	115
圖 5-15 在無照光下，Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 應用於 MPN 液態電解質之 I-V 特徵曲線圖	115
圖 5-16 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 應用於 MPN 液態電解質之交流阻抗分析圖	116

圖 5-17 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 在 PMA 膠態電解質下之 I-V 特徵曲線圖	117
圖 5-18 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 之交流組抗分析 Nyquist 圖	118
圖 5-19 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 之交流阻抗分析 Bode 圖	119
圖 5-20 在無照光下，Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 應用於 PMA 膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖	119
圖 5-21 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 應用於 PMA 膠態電解質之交流阻抗分析圖	120
圖 5-22 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在未加 LiClO <sub>4</sub> 之液態電解質下之 I-V 特徵曲線圖	121
圖 5-23 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在含 0.05M LiClO <sub>4</sub> 電解質下之 I-V 特徵曲線圖	122
圖 5-24 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在含 0.25M LiClO <sub>4</sub> 電解質下之 I-V 特徵曲線圖	123
圖 5-25 未改質 Ru-S 元件在電解質中隨著不同濃度 LiClO <sub>4</sub> 的 I-V 特徵曲線圖	124
圖 5-26 Crosslinked Ru-S 在電解質中隨著不同濃度 LiClO <sub>4</sub> 的 I-V 特徵曲線圖	125
圖 5-27 照光下未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO <sub>4</sub> 電解質之 Nyquist 圖	126
圖 5-28 照光下未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO <sub>4</sub> 電解質之交流阻抗分析 Bode 圖	127
圖 5-29 在無照光下，未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO <sub>4</sub> 電解質之 I-V 特徵曲線圖	128
圖 5-30 在-0.7V 偏壓無照光下，未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO <sub>4</sub> 電解質之交流阻抗分析圖	128
圖 5-31 使用添加不同濃度 LiClO <sub>4</sub> 之液態電解質之 Crosslinked Ru-S 元件照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖	129

圖 5-32 照光下 Crosslinked Ru-S 元件於添加不同濃度 $\text{LiClO}_4$ 之電解質之的交流 阻抗分析 Bode 圖	130
圖 5-33 在無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 $\text{LiClO}_4$ 之電解質 之 I-V 特徵曲線圖	131
圖 5-34 在-0.7V 偏壓無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度電解 質之交流阻抗分析圖	131
圖 5-35 含 Ru-S 吸附 $\text{TiO}_2$ 薄膜之 IR 光譜(1)	132
圖 5-36 含 Ru-S 吸附 $\text{TiO}_2$ 薄膜之 IR 光譜(2)	133
圖 5-37 未改質 Ru-S 元件 0-0.2M LiI 電解質下之 I-V 特徵曲線圖	134
圖 5-38 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質之未改質 Ru-S 元件於照光下的交流 阻抗分析 Nyquist 圖	136
圖 5-39 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質之未改質 Ru-S 元件於照光下的交流 阻抗分析 Bode 圖	137
圖 5-40 在無照光下，未改質 Ru-S 元件應用於添加不同濃度 LiI 之電解質之 I-V 特徵曲線圖	137
圖 5-41 在-0.7V 偏壓無照光下，未改質 Ru-S 元件應用於添加不同濃度 LiI 電解 質之交流阻抗分析圖	138
圖 5-42 Crosslinked Ru-S 元件在電解質(0-0.2M LiI)下之 I-V 特徵曲線圖	138
圖 5-43 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質之 Crosslinked Ru-S 元件於照光下的 交流阻抗分析 Nyquist 圖	140
圖 5-44 使用添加不同濃度 $\text{Li}^+$ 之液態電解質之 Crosslinked Ru-S 元件於照光下的 交流阻抗分析 Bode 圖	141
圖 5-45 在無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 $\text{Li}^+$ 之電解質之 I-V 特徵曲線圖	141
圖 5-46 在-0.7V 偏壓無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 $\text{Li}^+$ 電解質之交流阻抗分析圖	142

圖 5-47 於光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 0-0.2M LiI 電解質對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S 元件之 IMVS 圖譜	143
圖 5-48 於光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 0-0.2M LiI 電解質對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S 元件之 IMPS 圖譜	144
圖 5-49 未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 於室溫下的元件長效性分析圖 (a) $\eta$ (b) $V_{oc}$ (c) $J_{sc}$ (d) FF	147
 第六章	
圖 6-1 TGDMA 之電腦模擬結構圖	150
圖 6-2 AMImI 之之電腦模擬結構圖	150
圖 6-3 不同濃度 TGDMA 聚合之 Ru-S-cross-TGDMA 在 MPN 電解質下之 I-V 特徵曲線圖	151
圖 6-4 不同濃度 AMImI 聚合之 Ru-S-co-AMImI 在 MPN 電解質下之 I-V 特徵曲線圖	153
圖 6-5 使用 MPN 液態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之交流組抗分析 Nyquist 圖	155
圖 6-6 使用 MPN 液態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之交流組抗分析 Bode 圖	155
圖 6-7 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 應用於 MPN 電解質之 I-V 特徵曲線圖	156
圖 6-8 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 應用於 MPN 電解質之交流阻抗分析圖	156
圖 6-9 使用 MPN 電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之交流阻抗分析 Nyquist 圖	157
圖 6-10 使用 MPN 電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之交流阻抗分析 Bode 圖	158

圖 6-11 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 應用於 MPN 膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖	159
圖 6-12 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 應用於 MPN 電解質之交流阻抗分析圖	159
圖 6-13 於光強度 18.3mW/cm <sup>2</sup> 下，含 MPN 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IMVS 圖譜	161
圖 6-14 於光強度 18.3mW/cm <sup>2</sup> 下，含 MPN 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IMPS 圖譜	161
圖 6-15 於光強度 18.3mW/cm <sup>2</sup> 下，含 MPN 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IMVS 圖譜	163
圖 6-16 於光強度 18.3mW/cm <sup>2</sup> 下，含 MPN 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IMPS 圖譜	164
圖 6-17 在 MPN 電解質下 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IPCE 圖	165
圖 6-18 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之 TiO <sub>2</sub> 薄膜吸收光譜圖	165
圖 6-19 在 MPN 電解質下 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IPCE 圖	166
圖 6-20 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之 TiO <sub>2</sub> 薄膜吸收光譜圖	166
圖 6-21 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 MPN 電解質之電壓下降時間關係圖	167
圖 6-22 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 MPN 電解質之電量-時間關係圖	168
圖 6-23 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 MPN 電解質之電量-電壓關係圖	168
圖 6-24 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 MPN 電解質之電壓下降時間關係圖	169
圖 6-25 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 MPN 電解質之電量-時間關係圖	169
圖 6-26 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 MPN 電解質之電量-電壓關係圖	170
圖 6-27 不同濃度 TGDMA 聚合之 Ru-S-cross-TGDMA 在 PMA 膠態電解質下之	

I-V 特徵曲線圖	171
圖 6-28 不同濃度 AMImI 聚合之 Ru-S-cross-AMImI 在 PMA 膠態電解質下之 I-V 特徵曲線圖	172
圖 6-29 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之交流阻抗分析 Nyquist 圖	174
圖 6-30 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之交流阻抗分析 Bode 圖	175
圖 6-31 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 應用於 PMA 膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖	175
圖 6-32 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 應用於 PMA 膠態電解質之交流阻抗分析圖	176
圖 6-33 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之交流阻抗分析 Nyquist 圖	177
圖 6-34 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之交流阻抗分析 Bode 圖	177
圖 6-35 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 應用於 PMA 膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖	178
圖 6-36 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-AMImI 應用於 PMA 膠態電解質之交流阻抗分析圖	178
圖 6-37 於光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 PMA 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IMVS 圖譜	179
圖 6-38 於光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 PMA 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IMPS 圖譜	180
圖 6-39 於光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 PMA 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IMVS 圖譜	182
圖 6-40 於光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 PMA 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與	

Ru-S-cross-AMImI 元件之 IMPS 圖譜 182

圖 6-41 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 PMA 電解質之電壓下降時間關係圖 183

圖 6-42 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 PMA 電解質之電量-時間關係圖 184

圖 6-43 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 PMA 電解質之電量-電壓關係圖 184

圖 6-44 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 PMA 電解質之電壓下降時間關係圖 185

圖 6-45 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 PMA 電解質之電量-時間關係圖 185

圖 6-46 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 PMA 電解質之電量-電壓關係圖 186



## 表目錄

表 1-1 各種太陽能電池效率表現與優缺點	6
表 2-1 不同鉑對電極之阻抗與電容值列表	28
表 4-1 Ru-C 及 N3 在 acetonitrile/ <i>tert</i> -butanol 下的吸收光譜數據表	80
表 4-2 Ru-C 及 N3 之 $\epsilon$ (吸收係數) 數據表	81
表 4-3 Ru-C 隨吸附不同時間所對應的濃度與吸附層數數據表	89
表 4-4 N3 隨吸附不同時間所對應的濃度與吸附層數數據表	90
表 4-5 Ru-C、交聯型 Ru-C 與其 MAA 共聚之改質元件表現	95
表 4-6 在光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，ACN 電解質對 Ru-C、N3 元件之 $\tau_{\text{IMVS}}$ 、 $\tau_{\text{IMPS}}$ 、 電子擴散係數及電子收集效率 $\eta_{\text{CC}}$	99
表 5-1 使用 MPN 液態電解質之 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件之交流阻抗分析	114
表 5-2 使用 PMA 電解質之 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件之交流阻抗分析	118
表 5-3 未改質 Ru-S 在液態電解質中隨著不同濃度 $\text{LiClO}_4$ 之元件表現	124
表 5-4 Crosslinked Ru-S 在電解質中隨著不同濃度 $\text{LiClO}_4$ 之元件表現	125
表 5-5 照光下以 CPE 電路模組分析不同濃度 $\text{LiClO}_4$ 電解質對未改質 Ru-S 元件 的交流阻抗表	127
表 5-6 照光下以 CPE 電路模組分析電解質之 Crosslinked Ru-S 元件的交流阻抗表	130
表 5-7 未改質 Ru-S 於液態電解質(0-0.2M LiI)下之元件表現	134
表 5-8 照光下以 CPE 電路模組分析含 LiI 液態電解質之未改質 Ru-S 元件的交流 阻抗表	136
表 5-9 Crosslinked Ru-S 於液態電解質(0-0.2M LiI)之元件效率表現	139
表 5-10 照光下以 CPE 電路模組分析電解質之 Crosslinked Ru-S 元件交流阻抗表	140

表 5-11 在光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 $0\text{-}0.2\text{M LiI}$ 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 元件之 $\tau_{\text{IMVS}}$ 及 $\tau_{\text{IMPS}}$	144
表 5-12 在光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 $0\text{-}0.2\text{M LiI}$ 對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 元件之電子擴散係數 $D$ 及電子收集效率 $\eta_{\text{CC}}$	145
表 6-1 不同濃度 TGDMA 聚合之 Ru-S-cross-TGDMA 在 MPN 電解質下之元件表現	152
表 6-2 不同濃度 AMImI 聚合之 Ru-S-cross-AMImI 在 MPN 電解質下之元件表	153
表 6-3 使用 MPN 液態電解質之 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件之交流阻抗分析	155
表 6-4 使用 MPN 電解質之 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之交流阻抗分析表	158
表 6-5 在光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 MPN 電解質元件對 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-cross-TGDMA 與 Ru-S-cross-AMImI 之 $\tau_{\text{IMVS}}$ 及 $\tau_{\text{IMPS}}$	162
表 6-6 在光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 MPN 電解質元件對 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-cross-TGDMA 與 Ru-S-cross-AMImI 之電子擴散係數 $D$ 及電子收集效率 $\eta_{\text{CC}}$	162
表 6-7 不同濃度 TGDMA 聚合之 Ru-S-cross-TGDMA 在 PMA 膠態電解質下之元件表現	171
表 6-8 不同濃度 AMImI 聚合之 Ru-S-co-AMImI 在 PMA 膠態電解質下之元件表現	172
表 6-9 使用 PMA 膠態電解質之 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之交流阻抗分析表	174
表 6-10 使用 PMA 膠態電解質之 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之交流阻抗分析表	177
表 6-11 在光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 PMA 電解質元件對 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-cross-TGDMA 與 Ru-S-cross-AMImI 之 $\tau_{\text{IMVS}}$ 及 $\tau_{\text{IMPS}}$	180
表 6-12 在光強度 $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，含 PMA 電解質元件對 Ru-S、Crosslinked Ru-S、	

Ru-S-cross-TGDMA 與 Ru-S-cross-AMImI 電子擴散係數  $D$  及電子收集效率  $\eta_{cc}$

181



# 第一章 緒論

## 1.1 背景

自十八世紀工業革命以來，化石燃料便在人類能源使用佔了最重要的角色—從煤炭、天然氣到石油。目前全世界的能源消耗量約在  $5 \times 10^{20}$  焦耳，其中有 80%到 90%是來自於化石燃料，且科學家預估在西元 2050 年時這個需求量將會以倍數成長。由於化石燃料的大量使用，使得大氣中的二氧化碳大量增加，進而直接地反映在地球表面溫度上面。過去五十年來，全球平均氣溫以有史以來最快的速度持續上升，這個事實背後包括了氣候變遷與生態衝擊等等，都是接踵而來的相關衝擊。因此發展無碳、再生且永續的能源變成了日前眾人研究最重要課題的之一。這些綠色的永續能源包括：生質酒精、生質柴油、風力、潮汐、地熱以及太陽能等，其中擁有最龐大的能量便是太陽能。太陽光的放射光譜包含了所有的可見光區、近紅外線光區以及一部分的紫外光區。在地球外表面的上大氣層接受了大約 174 PW 的太陽輻射能，其中有 30%將會被反射回太空之中，剩餘的 70%則由雲層、海洋及地表吸收。也正因如此，太陽能利用的科學研究便成了眾綠色能源中最被重視且期待的一環。

英文光電一詞為 “Photovoltaic”，是來自在希臘文，前者代表「光」，後者代表「電」的意思。最早在 1839 年，法國科學家 Edmond Becquerel 由光照到導電溶液中發現到光電效應（photovoltaic effect）。接著在 1883 年時，第一顆利用光電效應原理生產的太陽能電池由 Charles Fritts 等人利用在半導體硒上塗布一層薄薄的金所製造出來。但真正的革命性成果直到 1953 年才由 Bell 實驗室率先發展出效率可達 6%的矽晶太陽能電池。[1]

幾乎在同一時間，使用  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  為材料的全薄膜太陽能電池也被開發成功，並具有同一水準的效率轉換表現。[2] 因此在 1960 到 1970 年代之間，科學家無一莫不將研究重心放在矽晶基材的太陽能電池上。這太陽能電池研究的里程碑不僅僅帶來了在如何增進效率、降低製造成本上等課題上的研究風潮，更進一步利用了微機電工業的同步發展，朝更小更輕的元件前進。根據太陽能電池發展的時間軸來看，可分為三個世代來討論。第一個世代便是以矽工業為主的矽太陽能電池世代。除了大部分是單晶矽為材料外，也包含了一部分的神化鎳和磷化鎳。這樣的技術在日漸成熟後，雖然理論上可以達到 27% 的效率，但昂貴的材料與製程為其致命傷。根據估計，第一代的太陽能電池光是材料本身即佔了 70% 的製造成本。這樣高成本的電池大概約略可以提供 25% 的效率。[2] 針對改進第一代太陽能電池的缺陷，科學家朝向低成本取向的第二代太陽能電池前進：薄膜太陽能電池便相應而生。這一系列低成本的材料包括非晶矽(a-Si)，多晶的神化硫(CdS)、神化鎳(CdTe)、鎳化硒(InSe)與銅鎳化硒( $\text{CuInSe}_2$ )等等。比起單晶矽，在使用氣相沉積法(CVD)或其他薄膜成長的製程下，大大地降低了製造成本上的支出。雖然這些材料相較起第一代的單晶矽太陽能電池表現較差，但依然擁有接近 20% 的效率。[3] 除了進一步增進效率外，嘗試將太陽能板的尺寸從  $100\text{cm}^2$  左右往  $1\text{m}^2$  擴大也是另一個研發重點。而在第二代太陽能電池的技術日趨完善的同時，第三代太陽能電池也正被全世界各科技團隊熱烈的研究開發中。第三代太陽能電池開發的目標為能同時擁有第一代太陽能電池的高效率，與第二代太陽能電池低製造成本的優點。為了達到低成本的支出，有機材料便被挑選使用在製造第三代電池上。染料敏化太陽能電池(Dye sensitized Solar Cell : DSSC)與高分子有機太陽能電池(Polymer Solarcell)為其中最受矚目的兩大主題研究方向。雖然目前這兩種新興的有機太陽能電池效率分別約為 11% 與 7.4%，但由於有機材料本身具有成本低廉，製成簡單，體積輕巧等無機材料生產之太陽

能電池無法達到的特點，因此依然受到學界與工業界投入相當的研究經費與人力。

**高分子太陽能電池：** 這種太陽能電池的原理主要是運用給受體 (donor-acceptor) 的介面來取代傳統半導體的 p-n 介面。直接利用可導電的高分子薄膜來吸光與進行電子電洞分離。由於材料本身為傳統塑膠材料，因此具有質輕、易加工等優點。採用的溶液製程除了將大幅降低成本外，更可配合使用旋轉塗佈或噴墨印刷等方式，用於軟性基板，生產可撓曲式的太陽能電池。而 Konarka 公司便在 2003 年發表了利用 Roll-to-roll 連續製程生產的高分子薄膜太陽能電池。在 高分子太陽能電池的分類中，一般可分為單層元件(single layer device)與給受體界面元件(donor-acceptor junction device)兩大類。[4] 早期發展以單層元件為主，而後期發展的給受體界面元件則又包括雙層(bilayer)與異質界面元件(bulk-hetrojunction)兩種，其中後者為近年來發展的主流模式。由於這類電池的工作原理為有機共軛高分子經照光後產生的激子(exiton)在給受體界面產生電子電洞分離，因此界面的面積越大越好。單純雙層的元件便因為界面面積有限，因此產生的光電流較小。異質界面元件則是在奈米尺度下將給受體做混合，可產生較多的給受體界面面積進而提升電子電洞對數目。(圖 1-1) 為了構成理想而有效的異質界面，且兼顧交錯網路(interpenetrating network)與給受體雙連續相(bi-continuous phase)，經由熱處理(heat annealing)或溶劑處理(solvent annealing)的方式控制奈米級型態(morphology)變成了提高電池效率重要的課題。目前最常被使用的高分子太陽能電池材料為 polythiophene 其衍生物與 C60 的奈米複合材料，其效率最高為 7.4%[5]。

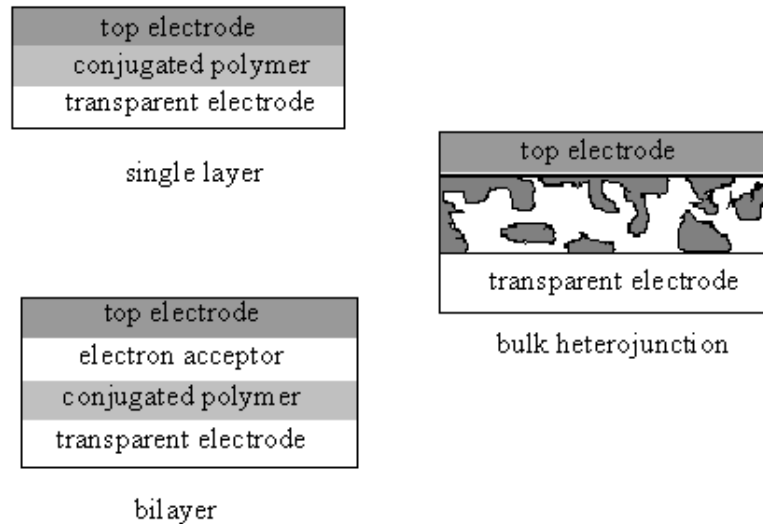


圖 1-1 高分子太陽能電池示意圖

**染料敏化太陽能電池( Dye-Sensitized Solar Cells, 簡稱 DSSCs ):** 構造如圖 1-2。其歷史可追溯自 60~70 年代 Meier, Tributch 等人[6]把光電轉換應用到太陽能電池上。但由於早期是在平滑電極上進行，由於染料分子只有在靠近半導體層才能夠有效地進行電荷轉移，因此在平滑電極上的染料分子層吸附面積小，吸光率低，光電轉換率並不算高。1976 年 Tsubomura 等人及利用多孔性氧化鋅(ZnO)作為 DSSCs 的工作電極得到 2.5%的光電轉換效率[7]。其後雖有學者不斷投入研究，但是整體的效率長期未能有所突破性 儘管 1990 年曾有利用離子液晶物質製作太陽能電池引人注目，但整體的效率依舊不高。同一時期，在 1991 年瑞士的 M. Grätzel 實驗室開始發展此型態的太陽能電池，並尋找以過渡金屬 Ru 以及 Os 等有機化合物染料，搭配 TiO<sub>2</sub> 多孔膜半導體電極。在選擇適當的氧化—還原電解值為介質後，終於取得突破性發展。[8] 電池效率由最初使用 N3 時的 7.9%，到 2000 年使用 Black Dye 時已達到 10.4%[9]，而目前最高紀錄是 11.18%，使用的染料是 N-719，且以碘離子/碘( I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> )作為電解液之氧化還原對(redox couple)。而更有許多公司對於發展 DSSCs 投入了資金研究，包括 BASF、Bosch、Corus、Toyota、Sharp、Sony、Panasonic、Fujikura 與 Samsung。而 G24i 公司的設立更投入了大規模的生產線，研究類型的公司則有澳洲的 Dyesol、瑞士的 Solaronix 和日本的 Peccell。

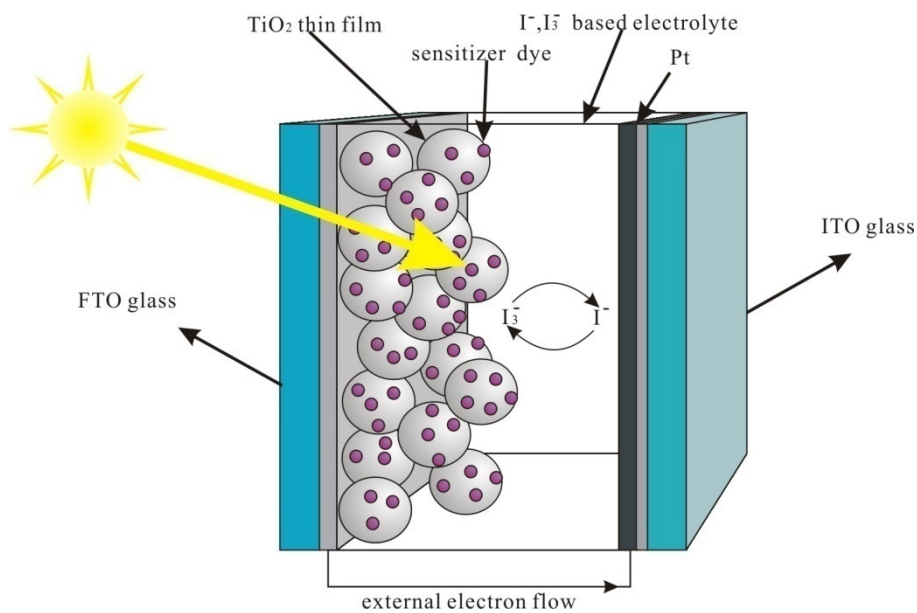


圖 1-2 染料敏化太陽能電池結構示意圖

由於 90 年代初期後，奈米科技開始興起，伴隨著溶膠凝膠技術在化學領域上有重要的發展，使 DSSCs 從 90 年代開始嶄露頭角。此一發展與其說是在光學化學上取的突破，更可說是在太陽能電池界上的一大躍進。其低廉的成本和簡單的製作技術以及穩定的性能，為人類方便使用太陽能，提供更有效的可能未來。DSSCs 的製作成本僅為矽太陽能電池的 1/20，而且近幾年的研究，光電轉換效率(Light-to-electric energy conversion yield)已達到 10%以上，入射光子-電流轉換效率(Incident monochromatic photon-to-current conversion efficiency, IPCE)更大於 80%。

由於各種材料的太陽能電池有不同的優缺點，不同材料的太陽能電池優缺點則整理如下表：

表 1-1 各種太陽能電池效率表現與優缺點

Type of cell	Efficiency (%)		Research and technology needs
	Cell	Module	
Crystalline silicon	24	10~15	Higher production yields , lowering of cost and energy content
Multicrystalline silicon	18	9~12	Lower manufacturing cost and complexity
Amorphous silicon	13	7	Lower production costs , increase production volume and stability
CuInSe <sub>2</sub>	19	12	Replace indium (too expensive and limited supply) , replace CdS window layer , scale up production
Dye-sensitized nanostructured materials	10~11	7	Improve efficiency and high-temperature stability , scale up production
Bipolar AlGaAs/Si photoelectrochemical cells	19~20	--	Reduce materials cost , scale up
Organic solar cells	4~7	-----	Improve stability and efficiency

染料敏化太陽能電池被認定為是介在第二代及第三代太陽能電池之間的技術，其最主要的優勢在於 (1)提供了一個較低成本的生產方式 (2)產品設計上的多樣化(透光度，顏色多樣選擇性) (3)可撓曲性 (4)較輕的重量 (5)充足的原料可供應至特拉瓦(terawatt)規模以上(6)較短的能量回本時間(小於一年) (7)在室外環境擁有較好的表現 (8) 兩面式元件可接收所有角度的光 (9) 室內環境也有不錯的表現。

## 1.2 太陽光模擬光源與量測

### 1.2.1 太陽光模擬光源

量測太陽能電池的效率表現等，必須要有統一的規範與穩定的量測環境。由於太陽光的強度會隨著所在緯度與氣候時間等改變，標準的光源與量測方法主要是以 International Electrotechnical Commission 與 American Society for Testing and Materials 兩大機構訂定為標準。由於太陽光以不同的入射角度照射地球影響不同的頻譜分佈，因此根據太陽光的入射角( $\theta$ )來定義空氣質量(air mass: AM)。

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1-1)$$

AM0 被定義為大氣層外的太陽光照射情形，而 AM1、AM1.5 與 AM2 則分別代表太陽光以垂直、 $48.2^\circ$ 、及  $60.1^\circ$  三種角度入射地球表面的頻譜與強度狀況。(圖 1-3) 表中列出常見的標準光源下，相對應的日照能量值。AM0 用於人造衛星上的太陽能發電研究，而一般地球表面的民生工業用電則通常選擇以 AM1.5 當成研究標準。另一方面又由於考慮靠近地表的大氣中之懸浮粒子、水氣與二氧化碳等也會對太陽光造成吸收、反射與散射等影響，進一步定義了 AM 1.5G (global)的頻譜。因此我們一般使用  $25^\circ\text{C}$ ， $\text{AM1.5G } 100\text{mW}/\text{cm}^2$  的照光條件與環境來針對太陽能電池做量測。

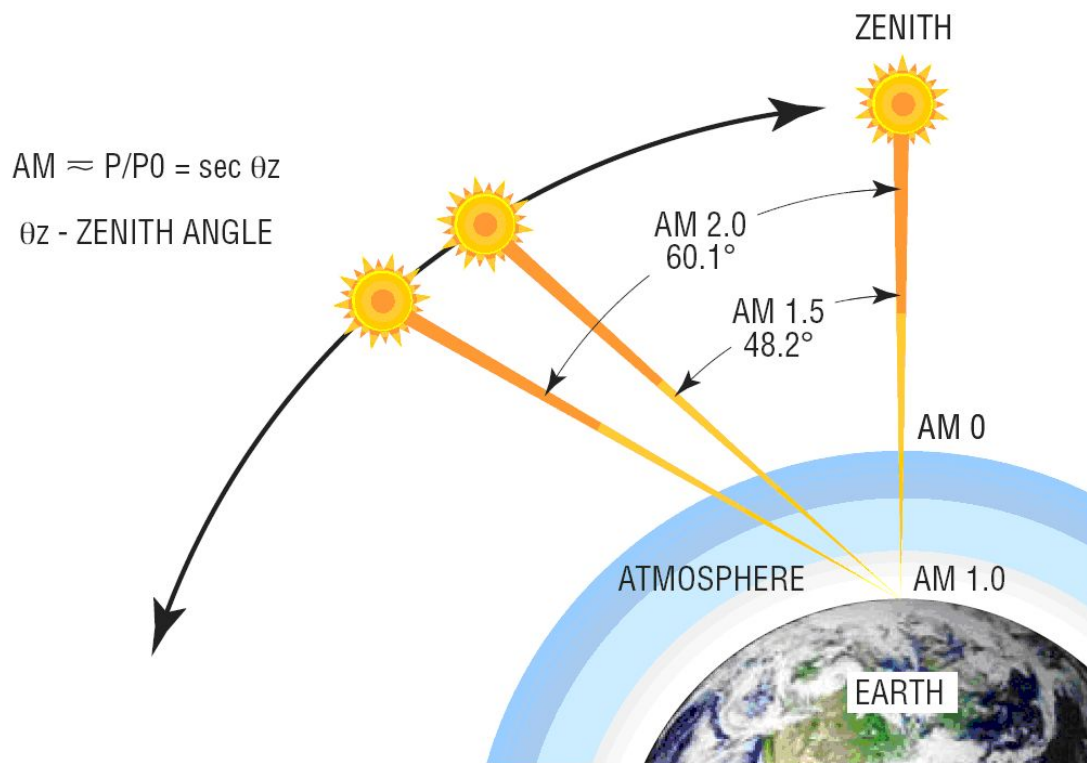


圖 1-3 太陽光入射地球角度示意圖

### 1.2.2 太陽能電池光電轉換效率的計算

要評價一個電池的最好依據就是依據太陽能電池的光電轉換效率，而分析太陽能電池的光電轉換效率，必須將電池照光後將整個電池做電流電壓特性輸出 (Current-Voltage Characteristic) 並藉由以下的物理量來評估：(如圖1-4)

1. 開環電壓(Open circuit voltage,  $V_{OC}$ )
2. 短路電流(Short circuit current,  $J_{SC}$ )
3. 光電轉換效率 (Photo-to-current power conversion efficiency,  $\eta$ )
4. 曲線因數 (Fill Factor, FF)。

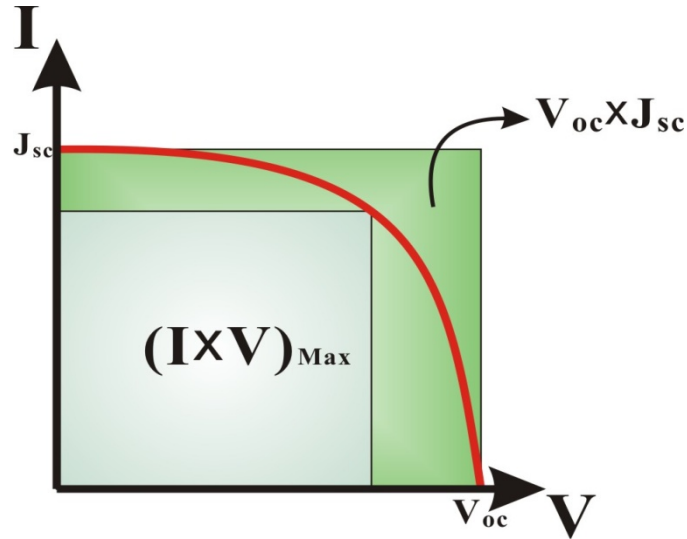


圖 1-4 太陽能電池特徵電壓電流曲線

其中，電壓為0時，光電流的值為 $J_{sc}$ ，其定義為照光之短路電流密度(short-circuit current density)，而當電流為0時，電壓的值為 $V_{oc}$ ，即為開路電壓(open-circuit potential)，在量測時，將定電位/定電流儀接上組裝好的電池，在太陽光模擬器的照射下給予工作電極負偏壓，即給予元件順向偏壓(forward bias)，由於照光之元件電流由對電極流出，因此照光產生的光電流與施加偏壓所產生的電流為反向，此兩種電流的總合即為I-V curve 的電流值，若把每個電壓與相對應的電流相乘，可得到功率(power)。

光電轉換效率 (photon-to-current power conversion efficiency,  $\eta$ ) 可以由公式(1-2)求得：

$$\eta(\%) = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{(J \times V)_{max}}{P_{in}} \times 100\% \quad (1-2)$$

$P_{out}$  為電池的最大輸出功率，它等於電流與電壓乘積的最大值，而  $P_{in}$  為入射光強度。Fill Factor (FF) 則是用來表示太陽能電池實際效率表現與理想狀況的差異，Fill Factor 可由公式(1-3)求得：

$$FF = \frac{(J \times V)_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1-3)$$

$J_{sc}$ 為短路電流， $V_{oc}$ 為開環電壓。由公式2-2 可以得知，當Fill Factor越大，其值越接近1時， $(J \times V)_{\max}$ 越接近開環電壓與短路電流的乘積，代表太陽能電池越趨近於理想狀態。

此外，單一波長的光電轉換效率可以用 IPCE : Incident Photo to Current conversion Efficiency求得，如公式 1-4：

$$IPCE(\lambda) \equiv \frac{\text{單位時間內外電路的電子數}}{\text{單位時間內入射單色光光子數}} = \frac{1241 \times i_{ph} (mA/cm^2)}{\lambda(nm) \times P_{in} (mW/cm^2)} \quad (1-4)$$

IPCE 的單位為%， $\lambda$ 為光的波長， $i_{ph}$ 為照光後產生的光電流密度(photocurrent density)。其中 $\frac{1241}{\lambda}$ 為 $\frac{h \cdot c}{\lambda}$ ， $h$ 為普朗克常數， $c$ 為光速。 $\eta$ 、FF 及IPCE可表示表示一個太陽能電池的效能得好壞， $\eta$ 可直接求得出電池的效率，其取決於電池的電流、電壓與FF值，FF則與電池的串聯電阻有關，串聯電阻越低則FF值越高，效率也較高。而IPCE的結果可以反映出染料對光敏化的程度，可瞭解染料對哪些波長範圍的光在太陽能電池上有貢獻。

## 第二章 文獻回顧與研究目的

### 2.1 染料敏化太陽能電池

1960 年代因為攝影技術與光電元件的關聯發現由染料吸附在半導體上面可以傳遞染料所轉變的電子這個資訊[6]，而到了 1976 年，日本 Tsubomura 等人利用多孔性的氧化鋅作為太陽能電池的電極，得到 1.5% 的光電轉換效率（563 nm 入射光）[7]。但由於當時，所使用的電極表面積不夠大所吸附的染料相當有限，加上染料的吸附能力不佳，所以效率無法提高。直到 1991 年，瑞典洛桑聯邦理工學院 Brian O'Regan 與 M. Grätzel 等人等人發展出新型太陽能電池其將感光性染料塗佈於奈米結晶形成的多孔性二氧化鈦上來吸收可見光波段之入光，並利用電解液作為電動傳導的媒介，而成功的製造出轉換效率達 11% 驚人數據的太陽能電池，此類太陽能電池稱為染料敏化太陽能電池 (Dye-Sensitized Solar Cell)，這也是目前為止光電轉換效率最高的有機太陽能電池。[8-10] 這些年來染料敏化太陽能電池受到熱烈的發展，其主要原因於簡單製程，不需投入昂貴設備及無塵室廠房等設施，加上二氧化鈦、電解質等材料價格便宜是兩大關鍵要素，為此，許多科學家開始積極研究和開發染料敏化太陽能電池。

### 2.2 染料敏化太陽能電池工作原理

染料敏化太陽能電池大多是以多孔性二氧化鈦且具銳鈦礦(anatase)晶型當作主要的半導體材料，由於二氧化鈦的能隙為 3.2eV 屬高能隙的特性，主要的吸收範圍皆在紫外光區段，必須藉由染料來扮演吸收光能產生電子電洞對分離的角色，

染料分子以物理或化學吸附的方式在二氧化鈦薄膜上形成單一分子層 (monolayer)。染料對太陽光的吸收範圍越廣，可做為光電轉換的太陽光的利用率也越高，其中染料價電層電子受光激發躍升至高能階層，進而傳導至二氧化鈦半導體層的導電層，而染料本身靠電解液提供電子而回到基態，至於被氧化的電解質會透過對電極上的電子還原，而形成循環。



圖 2-1 染料敏化太陽能電池結構

如圖 2-1 為染料敏化太陽能電池的基本結構，主要分為三個部份：(1) 吸附染料並塗佈於導電玻璃上的二氧化鈦奈米多孔性電極；(2) 含有碘分子與碘離子的氧化還原對之電解質；(3) 鍍在導電玻璃上的白金對電極。由圖 2-2 所示，吸附在二氧化鈦上的染料 S 受到帶有能量  $h\nu$  的光能激發後達到激發態  $S^*$ ，如公式(2-1) [11]所示，



接著，達到激發態的染料  $S^*$  的電子隨後傳入二氧化鈦的傳導帶上，如公式 (2-2)

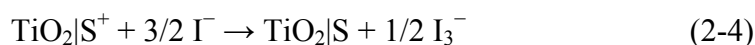
所示，



有時，已傳導至二氧化鈦的傳導帶上的電子，會再回到染料，使電子電洞產生再結合反應 (recombination)，如 公式 (2-3)所示：



被氧化的染料隨即被含有碘分子及碘離子的電解液還原，如公式 (2-4)所示，



最後，電子由二氧化鈦經導電玻璃、外電路到達白金對電極，在白金對電極表面上與電解液進行還原反應形成  $\text{I}^-$ ，並產生電位差，如公式 (2-5) 所示，



如此不斷的循環，使得電池中所有物種的濃度不隨著反應時間增長而有所變化，因此，此類型的光電化學電池即屬於再生式電池 (regenerative cells)。整體來說，要有良好的光電轉換率必須取決於各層間電子的注入效率，各層導帶能階位置必須符合電子由高往低能階的傳遞。

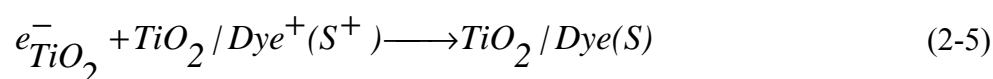
文獻上較常被報導的染料是鈦金屬(Ruthenium)雙吡啶錯合物，此類染料在發展上通常藉由修飾其中一個雙吡啶配位基以延長其共軛鏈，使分子能隙 (energy gap) 降低或是增加分子的吸收係數以提升光能轉換效率，雖然染料的 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 越低，將可達到較大的光子吸收量。但是不能使染料的 LUMO 過低，因為染料的 LUMO 太低會使的電子注入半導體的傳導帶的驅動力過低，減少光電流的產生。元件要能運作，染料的 LUMO 能階必

須高於半導體的傳導帶能階且軌域要盡可能分佈於接近半導體粒子的位置，使電子能順利注入半導體中並傳遞出去。而染料的 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 能階必須低於電解質的氧化還原電位，使失去電子的染料分子可藉由電子能階較高的還原劑或電洞傳輸材料將染料再生回復到基態，以便進行下一次的光子吸收。根據目前的研究結果，二氧化鈦工作電極能吸收光波段區域為紫外光部份，而紫外光在太陽光中僅佔了 3%，導致其對可見光的吸收較弱。由於染料對可見光有良好的吸收，而當 TiO<sub>2</sub> 表面吸附上一層染料後，可提高對太陽光的吸收波段增加至可見光區(400 nm~700 nm)。目前文獻中最常被使用有機鈦金屬衍生物的染料，其分子結構則包含了吸收光能量的共軛主體配位基以及可吸附於奈米粒子表面的酸根固定 (anchor) 兩個部分。有機金屬錯合物一般具有較長波長的吸收能帶，此類染料分子以羧酸官能基(carboxy group)與二氧化鈦薄膜進行化學吸附。

整體來說，要有良好的光電轉換率最先必須取決於各層間電子的注入效率，各層導帶能階位置必須符合電子由高往低能階的傳遞。因此，如何提升染料敏化太陽能電池的光電轉換率，可分為下列幾點：

1. 提高 TCO 透光度與導電度
2. 提高染料對光的吸收率
3. 氧化還原對的吸收光譜應盡量不要與染料的吸收光譜重疊，以增加染料被激發的機率。
4. 提高電子由染料注入 TiO<sub>2</sub> 以及由 TiO<sub>2</sub> 注入 TCO 的效率
5. 降低電子電洞再結合 (recombination) 的機率
6. 電解質應選取對染料溶解度低的溶劑，使染料不易從半導體材料上溶解下來。
7. 溶劑的導離度高、黏度低，可以讓離子的流動性好，還原染料的速度增加。

在 1997 年 M. Grätzel 團隊發現，當染料敏化太陽能電池中的價電在二氧化鈦薄膜和電解質介面之間產生重合時，會促使開環電壓下降，而降低光電轉換效率[12]。在此元件中，有兩個可能的電價重合路徑會發生在介面：(1) 入射至二氧化鈦傳導帶的電子和被氧化的染料分子重合。(2) 入射到二氧化鈦傳導帶的電子和電解質中的氧化還原物質反應。



但在具有高濃度 I<sup>-</sup> 離子時，被氧化的染料分子會被 I<sup>-</sup> 離子快速還原成原來之染料分子，所以電子和被氧化染料分子之重合可被忽略。

控制光電壓的淨重合過程如反應公式(2-7) [13]所示：



e<sup>-</sup>所代表的為背向電子傳輸 (back electron transfer)，也就是激發染料跑至二氧化鈦傳導帶的電子，往回跑而還原染料或和電解質中之氧化還原物質反應。背電子傳輸可發生在二氧化鈦表面和導電玻璃表面，但大部分均發生在二氧化鈦粒子和電解質之介面上，這是因為二氧化鈦奈米結晶薄膜具有相當大之表面積。文獻中也指出，在電解質中添加 4-tert-butylpyridine 會減少背電子傳輸所造成電價重合，因此可得到較高之開環電壓(V<sub>oc</sub>)。

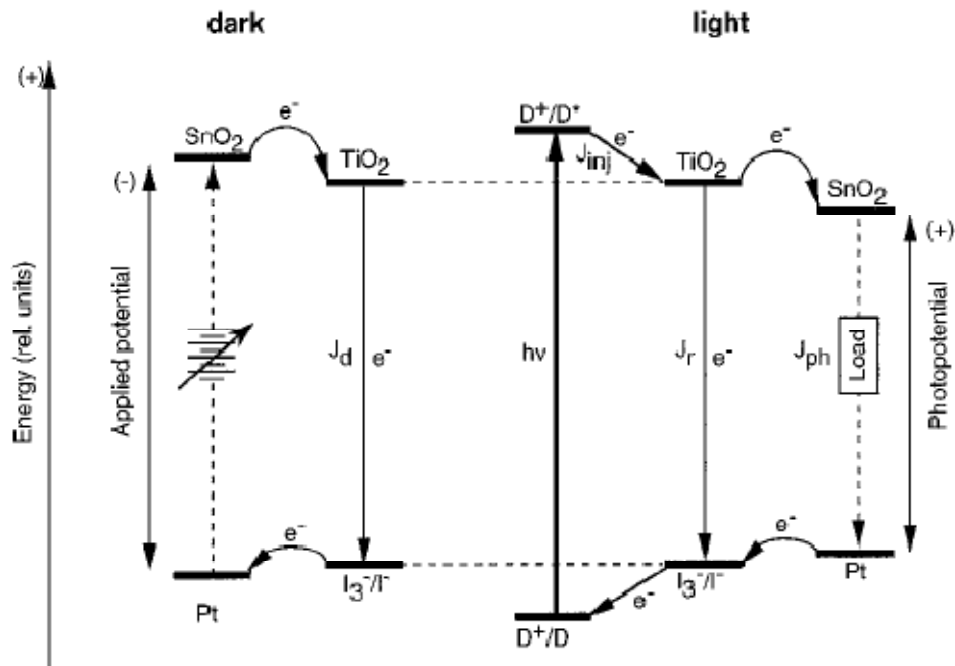


圖 2-2 光照與暗態下  $\text{TiO}_2$  之能階與電子轉移途徑圖[11]

### 2.3 染料

染料性能的優劣影響染料敏化太陽能電池的效率甚鉅，一般說來必須符合幾個條件：首先是對太陽光具有適當範圍且高強度的吸收。太陽光照射至地球，已有需多光被大氣中的氣體吸收，像是臭氧、氧氣、氮氣、水氣等，因此地表上接受到太陽光強度大於 $0.8 \text{ W}/(\text{m}^2 \times \text{nm})$ 的範圍約為 $400\text{-}800 \text{ nm}$ ，屬於可見光範圍，因此必須設計出在此範圍具有高度吸收的染料才符合需求。另外染料分子必須能夠緊密有效地吸附在奈米半導體(如 $\text{TiO}_2$ )的表面。由於染料在吸收光並產生電子電洞對分離後，電子必須迅速地注入奈米半導體層，一般使用羧基( $-\text{COOH}$ )、磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、磷酸基( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ )與奈米半導體表面接合，而在一些研究顯示由 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 接在 $\text{TiO}_2$ 表面的能力比 $-\text{COOH}$ 強80倍[14]，且不易被具溶劑的環境移除，並擴大對酸鹼值變化的容忍度。但由於其不具拉電子基團的特性，無法將分離後的電子迅速有效地注入半導體層，所以使用磷酸基的染料效率表現較差。染料在照光後的氧化態與激發態的生命期必須長且穩定，使電子可能夠有效注入半導

體的傳導帶中。電池中染料吸附在多孔性的TiO<sub>2</sub>上，而吸附現象是TiO<sub>2</sub>表面對外來物質分子之親和力作用，依不同作用力方式可區分為物理吸附與化學吸附。物理吸附主要是由凡德瓦爾力所產生的行為，而化學吸附為吸附物質與吸附劑間因親和力產生分子軌域重疊而形成類似化學鍵結的作用。在染料敏化太陽能電池中染料的吸附行為一般認為是屬於化學吸附，其可能的鍵結方式如圖2-3所示，根據文獻可分為Monodentate、Bidentate Chelating以及Bidentate Bridging [15-16]。其鍵結方式的不同，則取決於二氧化鈦與染料分子上所含有可鍵結之官能基數目，較少的官能基鍵結則傾向於Monodentate形式，反之染料分子上含有較多的官能基時鍵結則傾向 Bidentate Chelating以及Bidentate Bridging。此外，當二氧化鈦上鍵結越多染料分子的官能基，則可產生越大的電流。因此在結構上必須有官能基可與二氧化鈦上的醇官能基進行縮合反應產生鍵結，並有效緊密的吸附在二氧化鈦的表面。

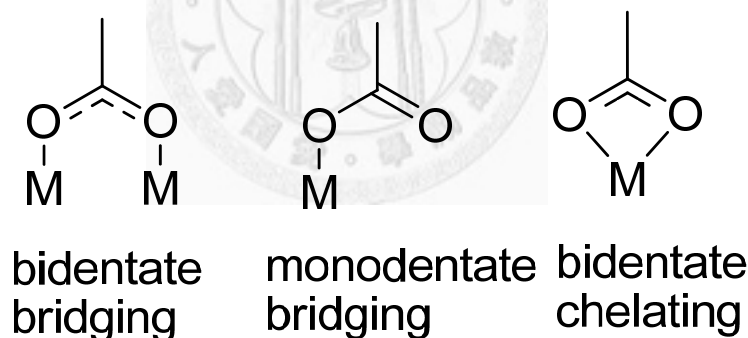


圖2-3 羧酸基與TiO<sub>2</sub>表面鍵結型式圖

染料的結構與設計分成有機金屬及純有機兩大類，前者發展時間較早，一般結包括鈳金屬(Ruthenium)[17-19]、鐵金屬(Osmium)[20-21]、鉑(Platinum) [22-23]、銻(Rhenium)[24]、銅[25]、鐵[26]等。其中效率較佳的為 Ru 和 Os 之金屬錯合物。

結構上也有單核[27]及多核[28]的差別。一般染料結構為 $L_aL_bX_2$ 最具發展性， $L_a$ 與 $L_b$ 為不同的雙吡啶配位基。其中有一組配位基固定帶有羧基(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)用來和  $TiO_2$  形成化學鍵結，X 為鹵化物 (halide)、氰化物 (cyanide)、硫氰化物 (thiocyanate)等，以異硫氰酸酯(isothiocyanate)最為被使用。這樣的多吡啶配位金屬錯合物與具有  $d_6$  軌域的過渡金屬(Ru、Os)螯合後，在可見光區產生相當強的金屬-配位基電荷轉移(metal-to-ligand charge transfer : MLCT)吸收帶。這個吸收是由於位於過渡金屬中心的電子躍遷至配位基的 antibonding orbital 所產生。[29] 在眾多染料中最被廣泛利用的高效率染料的就是 N3 : *cis*-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)[30-31]。N3 上具有兩對相同且皆帶有羧基的雙吡啶配位基。緊接著 N719 染料也被開發出來 : *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis-tetrabutylammonium 。N719 與 N3 的差別在於利用酸鹼滴定的控制，將一半的羧基置換成鹽類的型式。這樣的改變提供了更好的效率以及縮短了染料吸附所需的時間。[32] 由於一個理想的染料要能夠擁有寬廣的吸收頻譜與高度的吸光能力，因此在 1997 年 Grätzel 團隊進一步合成出 black dye : (2,2':6',2''-terpyridine-4,4',4''-tricarboxylate) ruthenium(II) tris(tetrabutyl- ammonium)tris(isothiocyanate) 。N3 在 518 nm 與 380 nm 有最大的吸收峰，而 black dye 在 610 nm 與 410 nm 有最大吸收峰，但 black dye 的吸收範圍遠比 N3 來的寬廣。即便如此，兩者皆具有超過 10% 的光電轉換效率。[33-34] 染料的發展在之後便朝向 (1) 使用具有更低能階的 $\pi^*$ 軌域配位基來取代 4,4'-dicarboxylic acid (2)提高過渡金屬的  $t_{2g}$  軌域與(3)增加 MLCT 的吸收度等三個方向努力。但是 N3 系統的官能基皆是親水的 carboxyl 的官能基，在含有水的環境中，對於其長效性會有不良的反應[35]，該實驗團隊在離子液體的電解質中加了不同量的水，N3 染料在兩個禮拜之後效率會急遽下降，因此 2002 年 M. Grätzel

團隊進一步研發了 Z907 (cis-di(thiocyanato)-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)(4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II)) [36]，因其尾端帶有長碳鏈，使得其尾端變為疏水端，因此水分子不易靠近使得其在含有水的環境中，擁有良好的長效性測試。隨著長碳鏈的長短不同及較具有推電子能力的烷氧基，也有許多其他的染料被合成：N820、N621、N823 與 K19 等。[37-40] 另外，帶有氧乙烷官能基(ethylene oxide)的長鏈，則被設計用來螯合電解質中的鋰離子 ( $\text{Li}^+$ )，根據文獻報導[41]得知，增加電解質中  $\text{Li}^+$  濃度會使  $\text{TiO}_2$  的傳導帶往低能階位移，造成  $\text{TiO}_2$  的 Fermi Level 下降，帶動 Voc 也隨之降低。為了解決這個問題，Grätzel 團隊利用 K51 (NaRu(4-carboxylate)(4,4'-bis[(triethylene glycol methyl ether)methyl ether]-2,2'-bipyridine)-(NCS)<sub>2</sub>)染料上的 ethylene oxide 鏈段可與  $\text{Li}^+$  產生配位鍵結，減少  $\text{Li}^+$  與  $\text{TiO}_2$  的直接碰觸，減低  $\text{TiO}_2$  的 Fermi Level 值下降，緩和 Voc 降低的趨勢。[42] 而為了增加更寬廣的頻譜吸收範圍及吸收度，各種共軛系統及芳香環都被嘗試修飾在雙吡啶配位基上。包括雙鍵、苯環、噻吩環等等。[43-48] 另外具有電洞傳導特性的官能基，如三苯胺及其衍生物，在全固態染料敏化太陽能電池上有相當優異的表現。[49] 圖 2-4 至 2-6 中整理了以鈦金屬錯合物為主的染料。

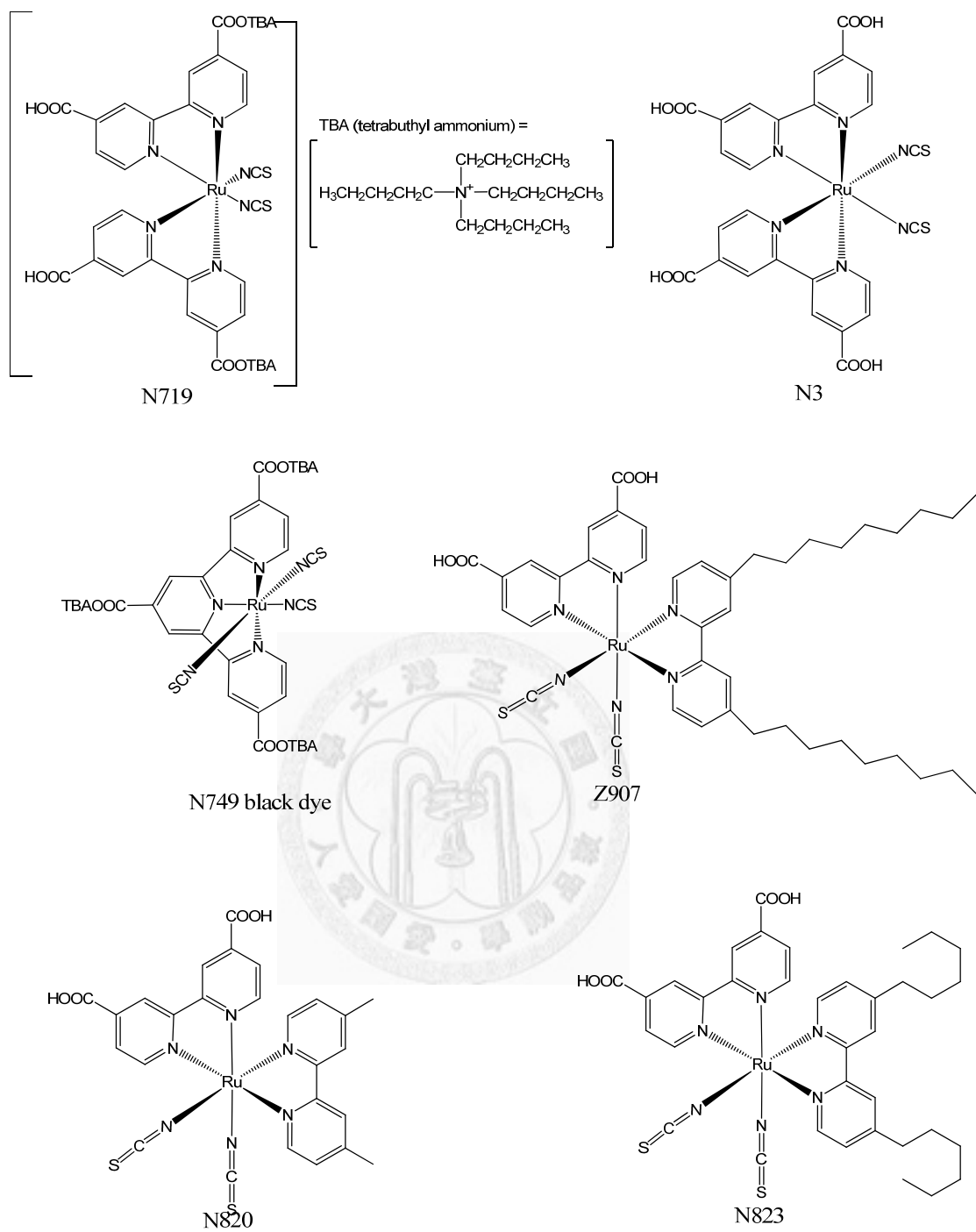


圖 2-4 鈦金屬錯合物染料(1)

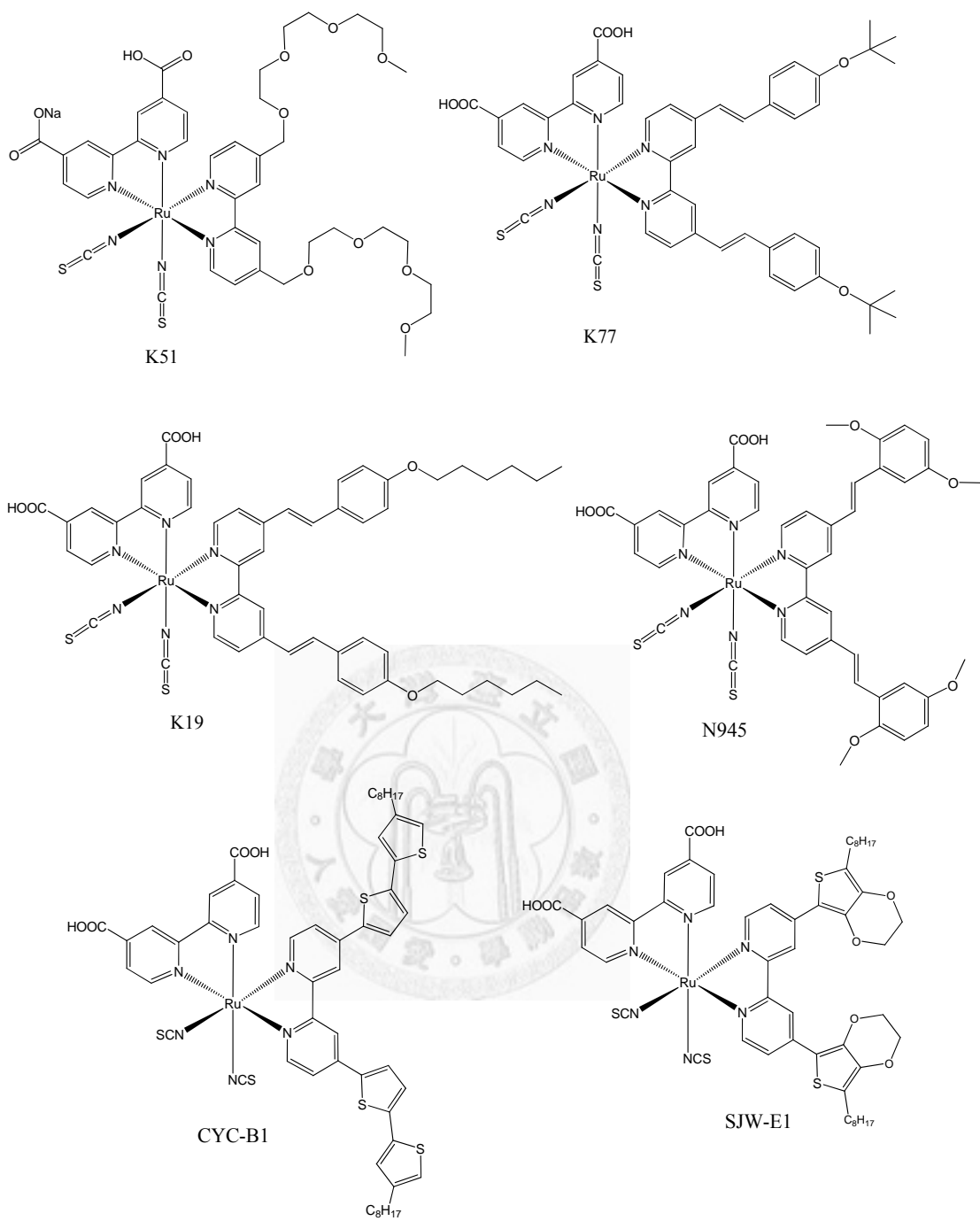


圖 2-5 鈦金屬錯合物染料(2)

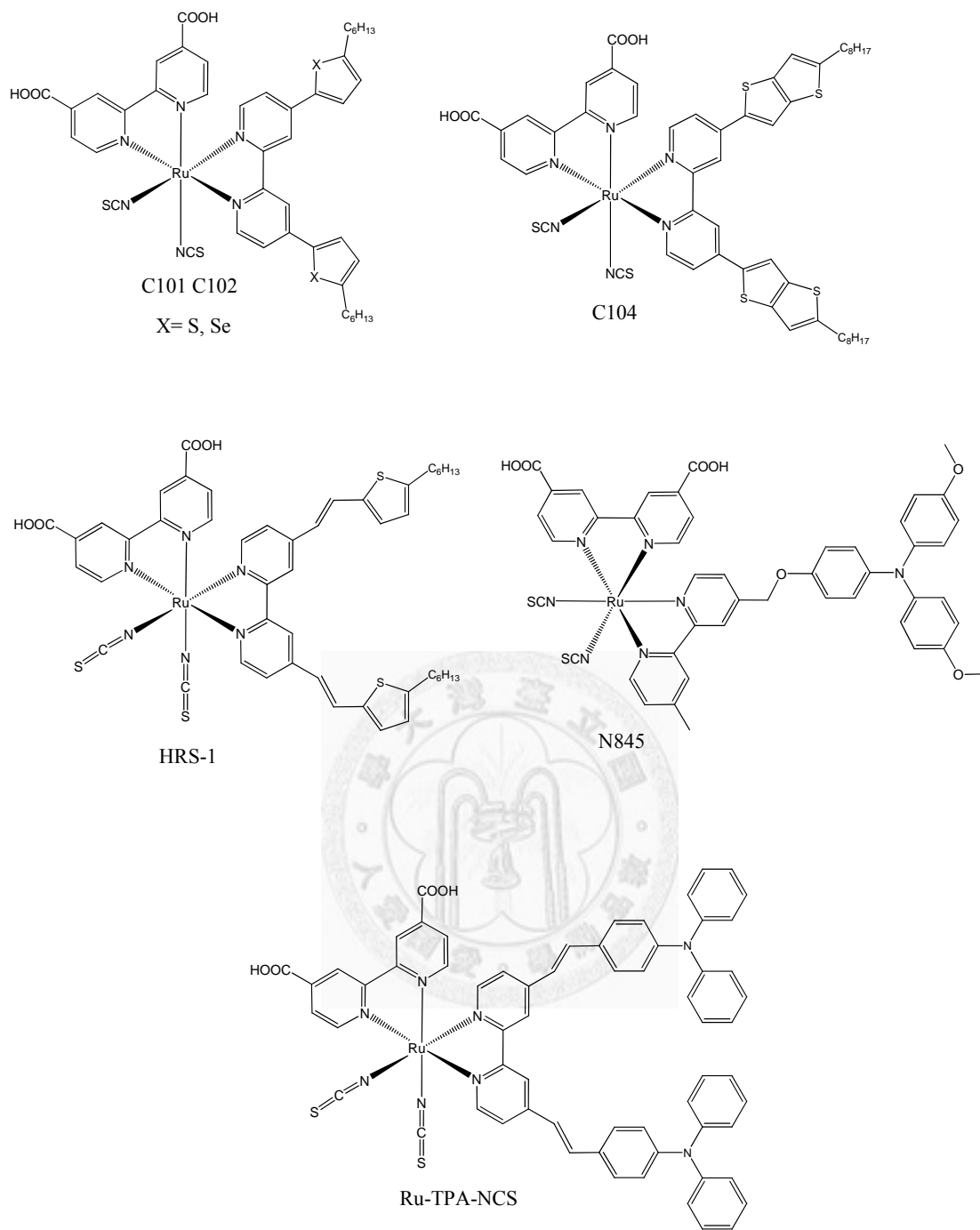


圖 2-6 鈦金屬錯合物染料(3)

## 2.4 透明導電玻璃

透明導電薄膜 (transparent conductive oxide thin film, TCO) 具有高可見光穿透率、極佳導電特性，被廣泛應用於各種光電元件上。通常是在玻璃基版上鍍上一層導電材料，常見的是銦錫氧化物 (Indium Tin Oxide, ITO) 以及摻雜氟原子的氧化錫 (Fluorine doped Tin Oxide, FTO)，FTO 可耐高溫鍛燒，可用於  $\text{TiO}_2$  的熱處理製成。由於太陽光是從 TCO 端直接入射，因此高透光性以及低反射性的性質使得能確保絕大多數的光子能通過，是重要的透明導電電極。

## 2.5 工作電極

適用於染料敏化太陽能電池中之半導體材料，常見的有氧化鋅[50-52]、二氧化錫 [53-54]以及二氧化鈦 [55-59]。在半導體材料中，有許多氧化物都具有寬能階的特性，如圖2-7所示，這些半導體中 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  的催化活性最高，但 $\text{ZnO}$  在光照射下不穩定，易腐蝕產生 $\text{Zn}^{2+}$ ，這些離子具有生物毒性，對環境有害。 $\text{TiO}_2$  光催化材料是當前最有應用潛力的一種光觸媒，因為沒有光腐蝕現象且耐酸鹼、化學性質穩定、無生物毒性、來源多價格低廉。尤其是奈米級的 $\text{TiO}_2$ 薄膜，主要是提供吸附面積來吸附大量的染料，電解液填充、傳遞電流的路徑，提供空間讓電解質離子自由進出奈米顆粒間的孔洞以還原染料，以及抑止電子電洞在染料內再結合反應，所以需具備高表面積、高粗糙度、多孔性、高穩定性的特性，且對於基板擁有良好的附著性。

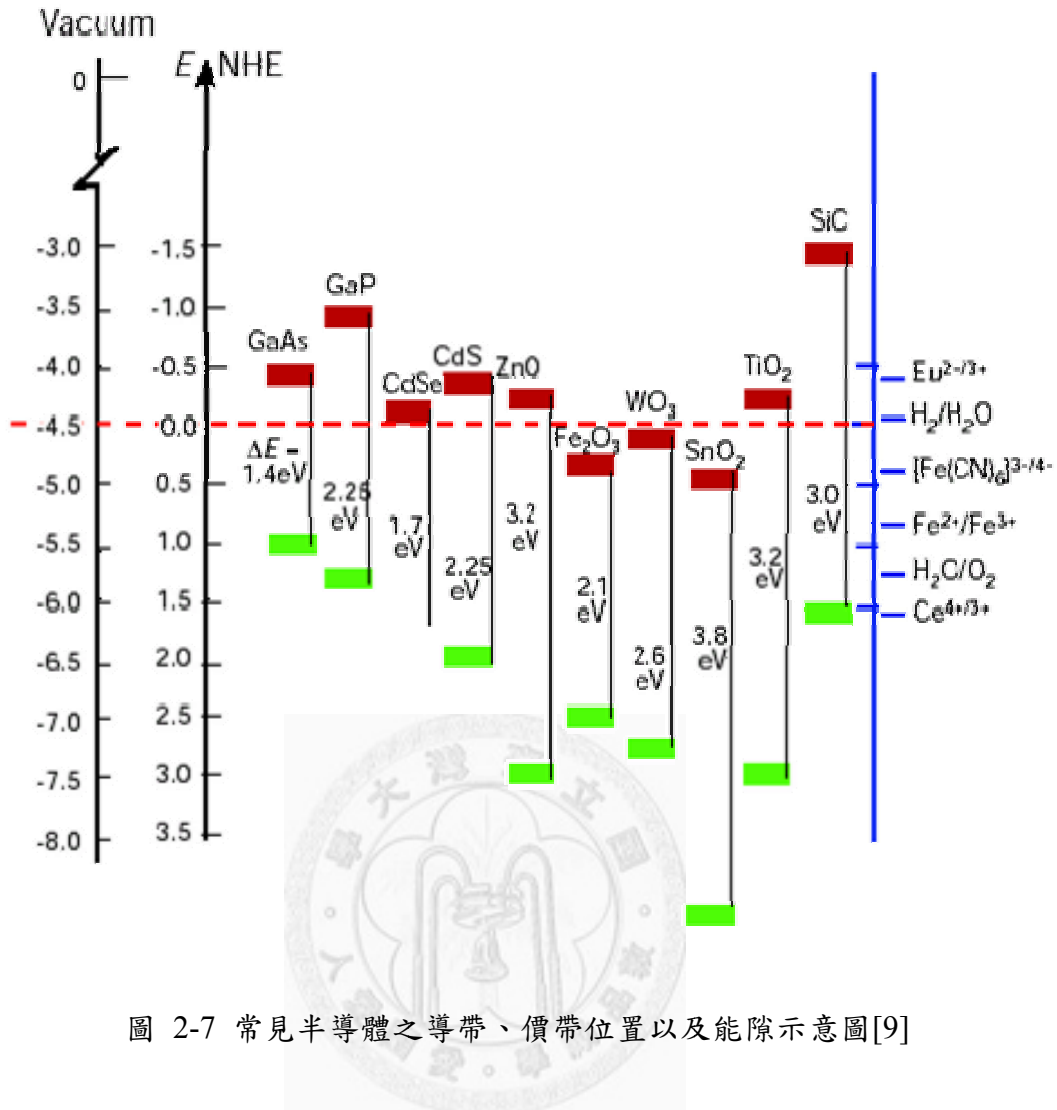


圖 2-7 常見半導體之導帶、價帶位置以及能隙示意圖[9]

TiO<sub>2</sub> 有三種結晶相，分別為高溫穩定的金紅石 (rutile)、低溫穩定的銳鈦礦 (anatase) 以及介於兩者之間的板鈦礦 (Brookite)，市售的 P25 TiO<sub>2</sub> 粉體常用來應用在 DSSC 上，P25 是指 TiO<sub>2</sub> 粉體中含有 80% anatase 以及 20% rutile 晶相。在 2000 年 A. J. Frank 團對發現，對於電子傳輸而言，anatase 晶型的 TiO<sub>2</sub> 粒子間之連結性較佳(與粒子間的堆積密度有關)，對太陽能電池電子的傳導較為有利[60]，因此 anatase 晶型可提供給電子傳導至導電玻璃的路徑，電子擴散係數較大，由吸附染料的 anatase 與 rutile 晶型的可見光吸收圖譜可看出，如圖 2-8 所示 anatase 晶型的吸收效果較佳，IPCE 也較好。然而 rutile 可提供光子散射，可增加電子激發的機率，對於太陽能電池而言，以 anatase 及 rutile 適當比例混和製成的光電極，其激發電子的效率較高[61]。

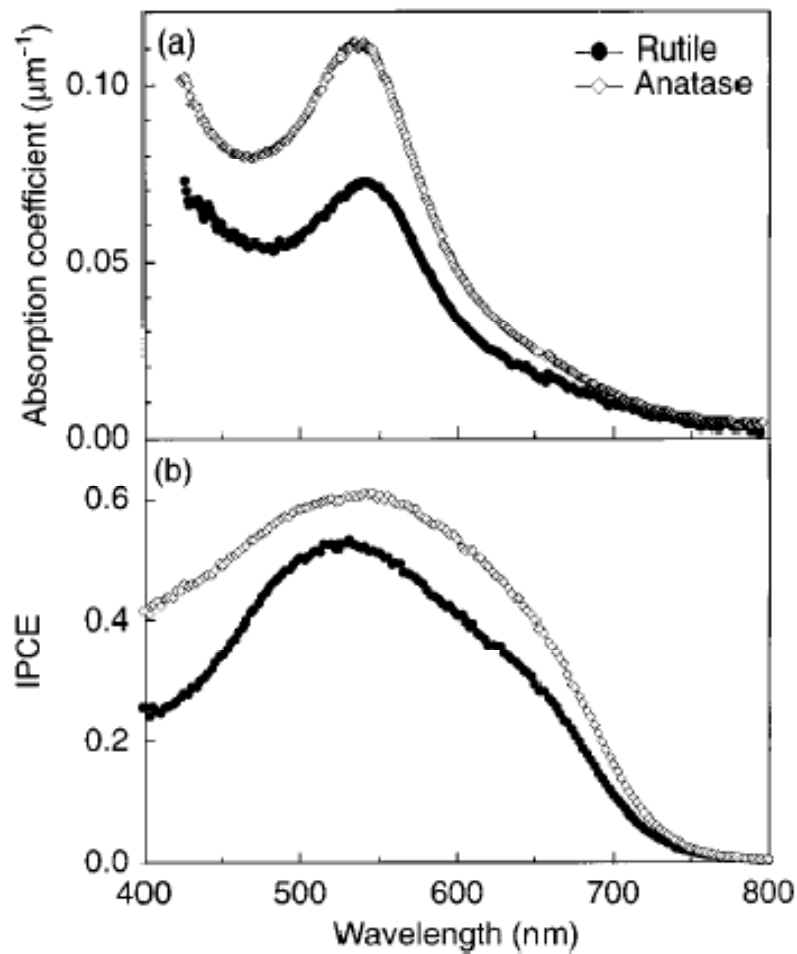


圖 2-8 吸附染料的 anatase 與 rutile 晶型之(a)可見光吸收圖(b)IPCE[59]

製備奈米級 $\text{TiO}_2$ 顆粒的方法，可分為物理法及化學法，前者包括粉碎法、鹽析結晶法、真空蒸鍍法等，藉由物理力或析出控制粒徑與晶形；後者包括共沈澱法（Precipitation method）、水熱法（Hydrothermal method）、溶膠凝膠法來製備 [62-63]，且顆粒大小可由反應的酸鹼度及反應溫度來控制 [64-65]。圖2-9為本實驗室以水熱法生產和以壓力釜控制粒徑大小為20 nm的 $\text{TiO}_2$ 掃描式電子顯微鏡照片。

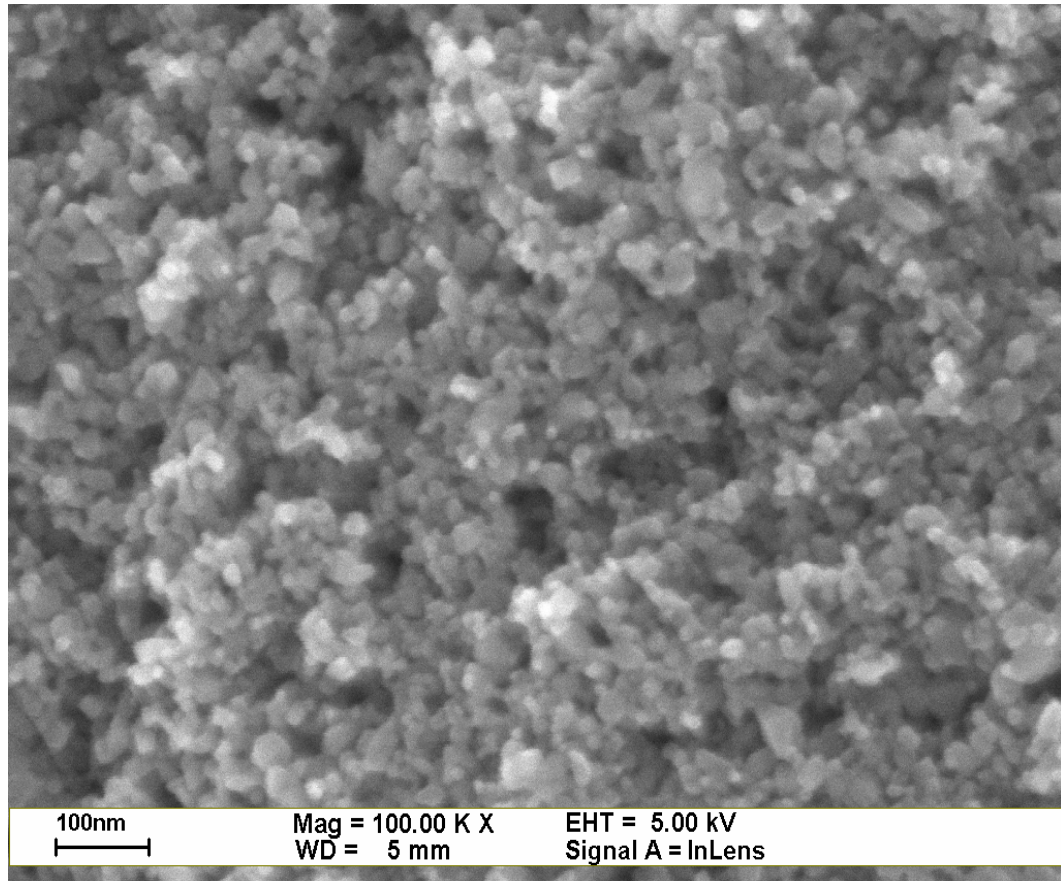


圖 2-9 經燒結TiO<sub>2</sub>奈米顆粒SEM照片

隨著溶膠凝膠濕式化學合成法以及奈米技術的發展越來越成熟，M. Grätzel 在1991年將TiO<sub>2</sub>薄膜有突破性應用，整體效率可達7.1%，且單一波長之IPCE可達80%以上。由於現今染料敏化太陽能電池的趨勢，是要輕、薄、可撓曲，而符合這樣訴求的基板只有塑膠材質的基板，但是傳統的TiO<sub>2</sub>薄膜的製程需要鍛燒到450~500°C，以增加奈米粒子間的接觸面積，這樣的高溫成為可撓曲基板的最大威脅。所以近年來開始有研究團隊往低溫的二氧化鈦電極製程，利用各種方法使得二氧化鈦間有好的接觸以及又使其可成為薄膜在塑膠基板上，例如：chemical sintering[66]、microwave sintering[67]、mechanical compress[68]、doctor blade[69]等方式，其中Arakawa團隊利用doctor blade後加壓成膜達到了目前較高的效率7.4% (under 1 sun) [70]。而由於低溫燒結的問題持續存在，許多團隊也朝著金屬基板來研發，雖然其重量相當重，但是其解決了塑膠基板的低溫燒結以

及TiO<sub>2</sub>附著不佳的問題，M. G. Kang團隊用不銹鋼當作工作電極，而其光電轉換效率可達4.2%。[71]

## 2.6 對電極

對電極的材料一般來說需要三種條件，首先是對電極的導電性，對電極要有良好的導電性才能將電子順利的導進電解質中，並且將電解質還原；其次是對電極要有良好的催化活性，在對電極的反應主要是將I<sub>3</sub><sup>-</sup>還原成I<sup>-</sup>，所以若對電極對於還原反應有催化效應的話，碘離子的還原速率可以更快，而使得整體效率上升；最後對電極需要有良好的抗腐蝕能力，對電極的表面需要與碘離子接觸，而碘離子又有相當的腐蝕性，若對電極沒有抗腐蝕的強度，則在長效測試上會有不良的結果。

目前來說最為廣泛使用，也運用最久的對電極材料則是在導電玻璃上面鍍上鉑（Pt）金屬的電極，這種材料的對電極，對於其不同的沈積方式，以及不同的厚度都會影響到其電阻以及電容的大小，2001年A. Hauch團隊利用濺鍍、蒸鍍以及熱沈積的方式製作鉑對電極，以及改變不同的厚度，對電解質中離子的擴散以及電子的傳導作研究[72]（表2-1）。但是因為鉑電極屬於貴重金屬，其價格昂貴成為該材料的最大致命傷。

表 2-1 不同鉑對電極之阻抗與電容值列表[72]

No.	Pt deposition method	Pt thickness (nm)	Cation	Solvent	$R_{CT}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
1	Sputtered	2-3	Li <sup>+</sup>	ACN	1.9	20
2	Sputtered	2-3	TPA <sup>+</sup>	ACN	3.3	12
3	Sputtered	2-3	Li <sup>+</sup>	ACN + BuPy	2.1	16
4	Sputtered	2-3	TPA <sup>+</sup>	PC	17	16
5	Sputtered	2-3	Li <sup>+</sup>	MPN + BuPy	57	18
6	Sputtered	2-3	Li <sup>+</sup>	MPN + 1% PEG + BuPy	25	20
7	Sputtered	2-3	Li <sup>+</sup>	MPN + 10% PEG + BuPy	79	16
8	Sputtered	2-3	Li <sup>+</sup>	MPN + 50% PEG + BuPy	890	19
9	Sputtered	2-3	Li <sup>+</sup>	PEG + BuPy	2700	16
10	Sputtered	40	Li <sup>+</sup>	ACN	1.2	32
11	Sputtered	40	TPA <sup>+</sup>	ACN	1.3	17
12	Sputtered	40	TPA <sup>+</sup>	PC	10	29
13	Sputtered	450	Li <sup>+</sup>	ACN	0.05	370
14	Evaporated	2-3	Li <sup>+</sup>	ACN	2.5	19
15	Evaporated	2-3	TPA <sup>+</sup>	ACN	4.7	12
16	Evaporated	40	Li <sup>+</sup>	ACN	0.8	25
17	Evaporated	40	TPA <sup>+</sup>	ACN	0.7	18
18	Thermal	≈ 2-10	TPA <sup>+</sup>	ACN	1.3	13
19	No Pt	0	TPA <sup>+</sup>	ACN	25 × 10 <sup>6</sup>	3

$R_{CT}$ , charge-transfer resistance; ACN, acetonitrile; PC, propylene carbonate; MPN, methoxypropionitrile; PEG, polyethylene glycol 600; BuPy, 4-*tert*-butyl pyridine.

相較於鉑金屬，由於碳黑(carbon black)有相當大的表面積以增加還原的反應場所，其又可提供良好的還原催化，以及抗腐蝕的能力，而且價格便宜。1996年A. Kay利用碳黑以及石墨來取代鉑金屬當對電極，達到了6.7%的光電轉換效率[73]，這樣的研究引起了各界的投入，運用各種碳材料製作對電極，包括了石墨(graphite)、碳黑(carbon black)、玻璃碳(glassy carbon)以及奈米碳管(carbon nano tube)，而目前Murakami團隊利用碳黑在100 mW/cm<sup>2</sup>的光強度照射下，可以達到高達9.1%的轉換效率[74]。

近年來也有許多團隊利用另外不同的材料來取代鉑金屬以及碳材的對電極，例如運用導電高分子[75]、電洞傳導材料[76]或者複合材料等，來試圖提昇光電轉換效率。

## 2.7 電解質

電解質是染料敏化太陽能電池氧化還原的中心，其中包括了工作電極端電子丟出將氧化的染料還原，以及對電極端接收電子還原，電解質中氧化還原對選擇則是相當重要的一環，D. R. Wolfbauer在2001年[77]，提到太陽能電池中氧化還原對所須具備的特性：

1. 匹配的氧化還原電位：除了要能還原被氧化的染料之外，電解質的還原電位必須比染料的還原電位元還小，但是需要盡量接近染料的還原電位，以減少不必要的能量損耗。
2. 高溶解度：為了保證氧化還原反應確實發生，而且擴散通路順暢，高溶解度的氧化還原對，是必須要的。
3. 高擴散係數：在溶劑中擴散係數大才能增加質傳，以確實提高將染料還原的速率。
4. 在可見光區域沒有特徵吸收峰：在可見光區域若有吸收，則會減少染料吸收光的強度，而影響到光電轉換效率。
5. 氧化態與還原態都有高的穩定性：為了要保持氧化態以及還原態都同時存在系統中，氧化態以及還原態必須要有高的穩定性。
6. 良好的可逆性：氧化還原對必須有良好的電化學以及化學可逆性，以保證可以快速的傳導電子，以及避免不必要得副反應。
7. 在系統中化學活性低：在系統中氧化還原對必須有低的化學活性，以避免不必要得副反應，例如腐蝕掉系統中的組件。

目前最常用的氧化還原對是 $I^-/I_3^-$ ，但是由於碘對於環境的污染相當大，加上具有腐蝕性，所以也有團隊致力於研發不同的氧化還原對以取代碘的利用，例如 $SeCN^-/(SeCN)_3^-$ [78]、 $TEMPO/TEMPO^+$ [79]，但是由於碘離子的氧化還原速率迅速，所以目前大部分染料敏化太陽能電池電解質的氧化還原對還是以碘離子為主。除了氧化還原對之外，電解質中最重要的就是其型態，由於染料敏化太陽能電池在初步研發的階段是利用液態且易揮發的乙腈電解質，但是此型態的電解質容易外漏，造成封裝不易，而且易揮發，因而影響元件的運作，因此相當多的團隊針對這樣的缺點進行改善。而依照電解質的型態大致可以分為四個種類：液態電解質、膠態電解質、固態電解質、離子液體電解質。

### 液態電解質

液態電解質由於其黏度小，離子擴散速率高、光電轉換效率高、對二氧化鈦薄膜能有相當好的滲透性，所以一直是染料敏化太陽能電池的主要電解質，而其主要分為三個部分：有機溶劑、氧化還原對和其他添加劑。有機溶劑常有的有腈類及酯類，這些有機溶劑不參與電極反應，且必須要不導致染料脫附，且黏度要低，起初使用的溶劑為乙腈，但是由於其易揮發，所以需多團隊以高沸點低蒸氣壓的甲氧基丙腈(Methoxypropionitrile, MPN)或是混以 Valeronitrile 取代，但是 MPN 的黏度相較於乙腈來說又比較大，所以許多團隊仍有用其他的有機溶劑；氧化還原對主要是 $I^-/I_3^-$ ，電解質 $I^-/I_3^-$ 的產生主要是在有機溶劑內加入碘化鋰(LiI)或碘化鉀(KI)以提供碘離子，再加入碘( $I_2$ )形成碘錯離子( $I_3^-$ )。然而雖然液態的電解質擁有相對較高的光電轉換效率，但是其易洩漏導致封裝不易的問題仍然無法徹底解決。

## 固態電解質

固態電解質是用p型的半導體或者有機的電洞傳導材料取代液態電解質，而利用固態電解質的好處除了不再有揮發的疑慮外，另外就是可以完全避免掉電解質洩漏的狀況。但是固態的電解質仍有不足之處，除了固態電解質材料，要能階上的匹配外，如圖2-10；由於固體的電解質無法完全的滲入二氧化鈦薄膜孔隙當中，導致固態電解質無法完全的將已被激發的染料還原至基態，因此固態電解質的材料以及與二氧化鈦間的接觸面積成為固態電解質研發上的一大挑戰。

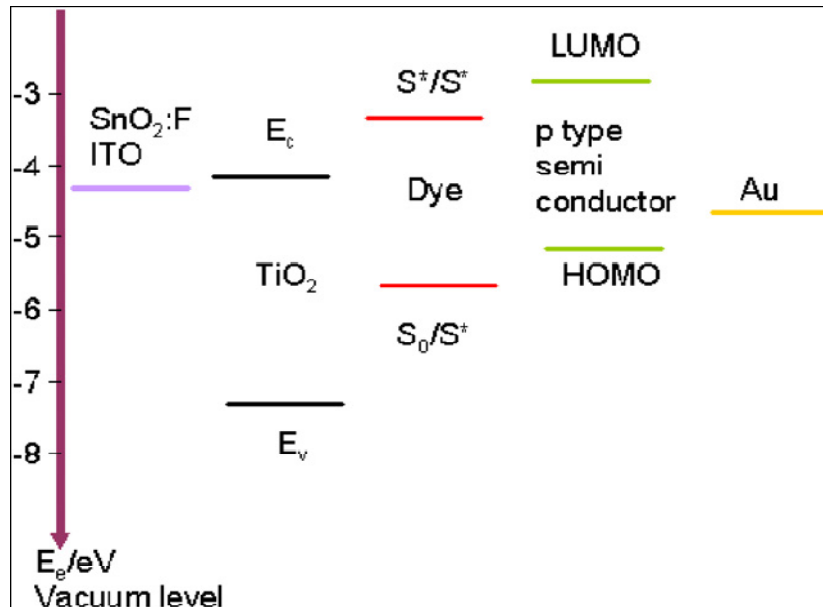


圖 2-10 固態電解質在染料敏化太陽能電池之能階圖 [80]

而目前 p 型半導體主要是 K. Tennakone 團隊利用 p 型的 CuI[81]、CuBr[82] 或者 CuSCN[83] 等材料來取代液態電解質，但是其效率仍然相當低；而有機電洞傳導材料方面主要利用 2,2',7,7'-tetraakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) (如圖 2-11) [84]、以及導電高分子 P3HT[85]、P3OT[86]、PTPD[87] 等材料，其中 2006 年 M. Grätzel 團隊利用 spiro-OMeTAD

成功的達到 4~5% 的光電轉換效率。(圖 2-11)

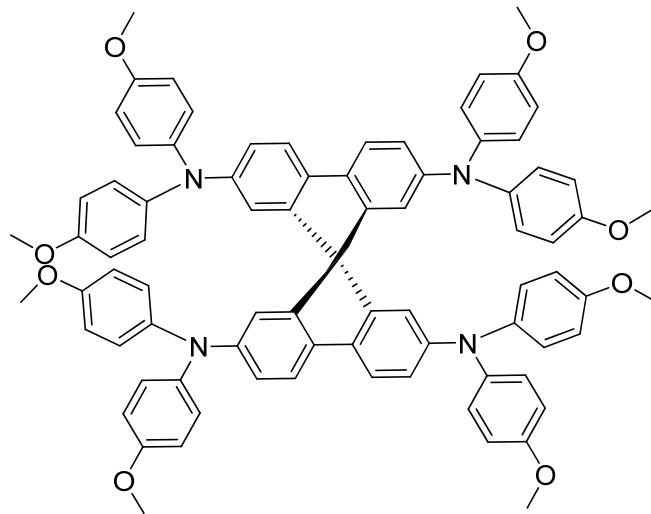


圖 2-11 *spiro-OMeTAD*

### 膠態電解質

為瞭解決洩漏導致封裝不易以及揮發的問題，許多團隊發展出膠態的電解質。膠態電解質是介於液態以及固態電解質，用來解決兩方面的不足，既不易有漏液問題，也能順利滲透二氧化鈦工作電極孔隙中，而且可以保持很高的導離度，因此成為許多團隊研發的重點。最早被研究的膠態高分子電解質材料為  $\text{LiClO}_4$  和 PEO (poly (ethylene oxide) ) 的複合材料，但由於 PEO 結晶性太高在常溫下相當容易結晶，使得分子間排列整齊且約束力強，導致其導電度無法提昇。而為了改善 PEO 材料在常溫下結晶的缺點，有許多研究團隊陸續投入此研究。2001 年，M. A. De paoli 研究團隊利用 Poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide) 此共聚高分子做為膠態電解質的材料，希望改善 PEO 在常溫下容易結晶的缺點，且增加電洞的傳導，最後其效率可達 1.6% [88]。而 Y. Y. Wang 研究團隊利用 PEGDMA (poly(ethylene glycol dimethacrylate)) 做為網狀物，將 PVdF/MPN 膠態物分散在此網狀物內製作成膠態電解質，效率可達到 4.31%。 [89] 而另一方面 S. Kang 研究團隊利用 P(MMA-co-MAA) 與 PEG，以 5% P(MMA-co-MAA)、95% PEG 摻混而成，製作成膠態電解質，其效率可達 4.85% [90]。到了 2008 年，Gabriele Nelles

研究團隊則利用 P(ethylene oxide-co-propylene oxide)(P(EO-co-PO))共聚物做成膠態電解質，其效率可高達到 7.8%。另外利用 EC/PC(1:1 in weight)把 P(EO-co-PO)溶解，加入單體 *N,N'*-methylenebis(acrylamide)將 P(EO-co-PO)做化學交聯，做電池的壽命測試時，經過了 25 天仍具有 6%的效率。[91]

在膠態電解質中，添加各種塑化劑如: GBL ( $\gamma$ -butyrolacton)[92]、無機填充物以及有機小分子都是提高效率或增加穩定度的做法。最早在 1998 年 Scrosati 團隊就在離子液體及膠態電解質中添加  $\text{TiO}_2$  奈米粒子[93]。2002 年，P. Lianos 研究團隊利用  $\text{SiO}_2$  以及 poly(alkylene oxide)所製作的網狀物，他們利用 urea 作為  $\text{SiO}_2$  以及 poly(alkylene oxide)架橋，其效率可達 4%[94]。接著 Falars 等人也將其應用在 PEO 電解質中並得到 4.2%的效率。[95-96] Kang 在 2008 年則進一步利用了  $\text{TiO}_2$  可提供光散射的能力將效率一舉提升至 7.2%。[97] 除了奈米粒子外，奈米管狀的  $\text{TiO}_2$  也同樣被使用在膠態電解質的系統之中。[98]  $\text{ZnO}$  的研究稍晚開始，2006 年由 Xia 團隊引進 PEO/KI 的系統中，但並沒有得到良好的效率。[99] 另外， $\text{Al}_2\text{O}_3$  也曾被嘗試添加在 PVDF 的膠態電解質裡。[100]

本實驗室也曾經在 2008 年發表過染料敏化太陽能電池膠態電解質的相關文獻，我們利用無乳化聚合法製作出脫層蒙脫石與 Poly(*n*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)的複合材料(圖 2-12)，利用此材料做出膠態電解質，與 PNIPAAm 做出的膠態電解質相較，在效率上有明顯的提升，說明在膠態電解質中含有脫層蒙脫石會使染料敏化太陽能電池效率提升[101]。(圖 2-13) 而在 2008 年，我們利用 Poly(methyl acrylate) (PMA)做膠態電解質，效率高達 7.13%，並在文獻中表示高分子玻璃轉移溫度的重要性，玻璃轉移溫度越低，對電解質中離子傳導會越好，因此效率也會越好[102]。(圖 2-14, 2-15)

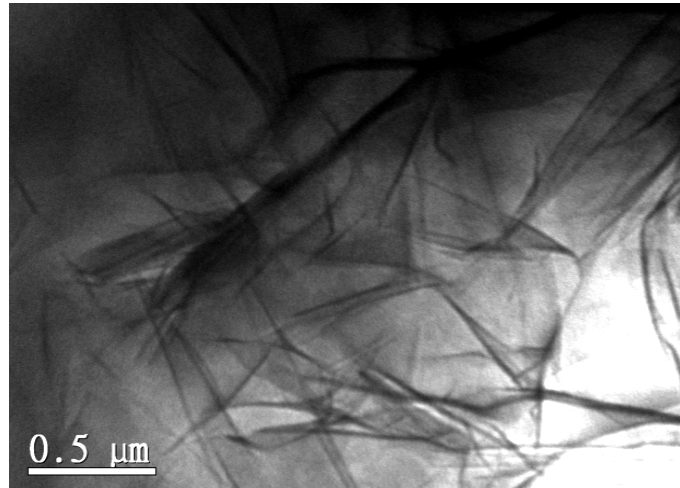


圖 2-12 PNIPAAm 與脫層蒙脫石複合材料 TEM 照片

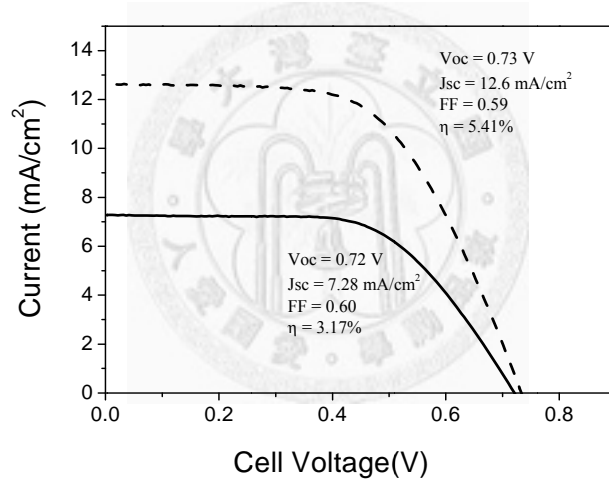


圖 2-13 使用 PNIPAAm-脫層蒙脫石複合材料膠態電解質改善元件之 I-V 特徵曲

線

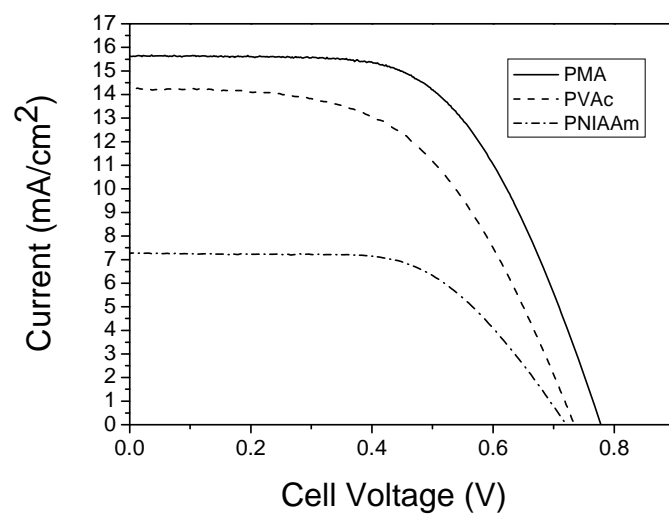


圖 2-14 使用 PMA、PVAc 與 PNIPAAm 製備膠態電解質之元件 I-V 特徵曲線

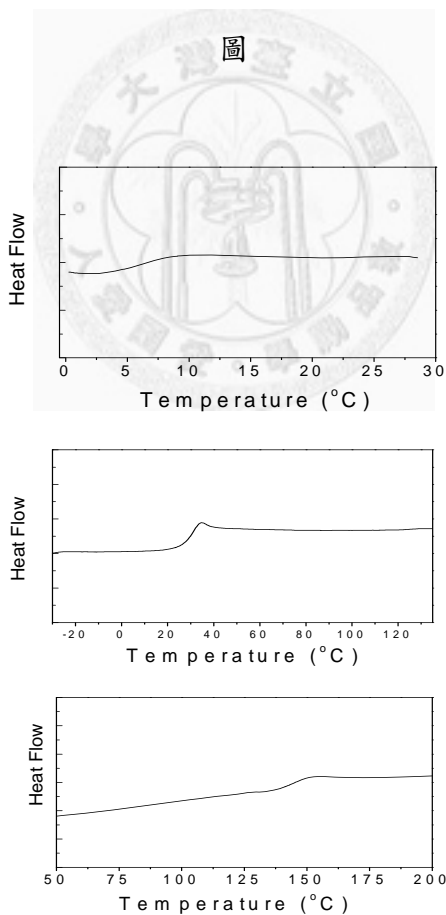


圖 2-15 PMA、PVAc 與 PNIPAAm 之熱分析圖

## 離子液體

離子液體是一種完全由陰陽離子所組成的有機熔融鹽類，而由於其陰陽離子的交互變換組合，導致其種類相當多。一般鹽類的熔點範圍相當大，通常有高達 800 °C，也有低於零下的熔點，而目前我們就將熔點在 100 °C 以下的鹽類稱之為室溫離子液體(room-temperature ionic liquid)或者簡稱之為離子液體(IL)。

離子液體最早被報導於 1914 年由 P. Walden 所做出 ethylammonium nitrate [103]，而 Hurley 於 1951 年首先成功合成室溫離子液體 *N*-ethylpyridinium bromide- aluminium chloride[104]，一直到 70 年代之後，離子液體被大量使用於，各種反應以及催化劑當中。而 1992 年，Wilkes 團隊研發出一系列的咪唑(imidazolium)的陽離子及  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$  等的陰離子組成的離子液體[105]，而這類型的離子液體在空氣及水中相當穩定，使得這些類離子液體的應用引起廣大重視，而咪唑類的陽離子型離子液體也是近期研發的重心。

由於離子液體的優點相當多，例如：極低的蒸氣壓、低熔點，最低可達零下 100 °C、極性強、導電性好、不燃燒、使用安全、可耐強酸、穩定性好、可設計性以及多樣性高，這樣多的優點近年來被大量的應用在化學合成上面，而這樣的性質，有很多團隊用來替代一般所用的揮發性有機溶劑，由於離子液體可以在常壓下操作，而且不易揮發，穩定度也高，所以可以回收再利用，因此離子液體被認為是在超臨界  $\text{CO}_2$  之後是新一代的綠色溶劑(green solvent)[105]。Papageorgiou 等人在 1996 年首先發表了將 1-hexyl-3-methylimidazolium iodide (HMIImI) 這種離子液體，用於染料敏化太陽能電池中，當作電解質[106] 不僅有溶劑功能，還可以提供碘離子，參與氧化還原反應，又由於離子液體的電化學性質穩定以及不易揮發的性質，使太陽能電池的

壽命增加許多。但是因為其黏度太高，導致碘離子傳導的速度不佳，因此電池效率不高。因此，開發黏較低、而且導離度高的離子液體，是這個領域研究的方向。Wang等人在2003年的電解質系統中，加入1-methyl -3-propylimidazolium (MPII)、1-methyl-3-ethylimidazolium dicyanamide (EMIDCN)和lithium iodide，搭配染料Z-907，做出6.6%的高效率[107]。之後更有人發表了1-ethyl-3-methyl imidazolium selenocyanate (EMISeCN)作為電解質，其黏度更低，所做出的效率可高達7.5%以上。

在討論DSSC中各個部分所使用的材料和結構後，根據O'Regan 和 Durrant 發表的文章中[108]可以歸納出下列幾點：

1. 在工作情況下，平均每個TiO<sub>2</sub>奈米顆粒上會有10個電子
2. 大於90%的電子將會被TiO<sub>2</sub>所捕捉固定住，10%則會在conduction band
3. 在一個18 nm的TiO<sub>2</sub>上，有大約10000個H<sup>+</sup>離子的吸附點
4. 一個TiO<sub>2</sub>奈米顆粒大約有600個染料分子吸附在上面
5. 每個染料分子每秒吸收一個光子
6. 每秒大約有600個電子注入TiO<sub>2</sub>奈米顆粒
7. 在工作情況下，平均每120個TiO<sub>2</sub>奈米顆粒約有一個染料分子是在氧化態
8. 在電解質中，溶質的容量百分比約為10~20%
9. 在一個TiO<sub>2</sub>奈米顆粒的孔洞體積內約有1000個I<sup>-</sup>和200個I<sub>3</sub><sup>-</sup>
10. I<sub>2</sub>的濃度小於1 $\mu$ M，大約是每10000個TiO<sub>2</sub>奈米顆粒有一個自由的I<sub>2</sub>分子

## 2.8 交流阻抗分析原理

交流阻抗(AC-Impedance)，又稱電化學阻抗頻譜法(EIS，Electrochemical Impedance Spectroscopy)；電化學阻抗頻譜在材料及元件的分析上有著廣泛的應用，大體來說，其是將材料內部結構解析成等效電路，利用電阻、電容、電感等元件模擬方式將材料電性作為量測依據。深入來說，交流阻抗分析是外界對一個電化學系統施加一交流電壓，系統會根據本身之特性回應一個交流電流，根據所得之交流電壓與交流電流的關係可得阻抗圖譜，此圖譜稱為 Nyquist plot，再經由計算便可得到系統之阻抗值。電化學分析使用交流阻抗法的好處是可避免系統因直流電流產生之極化現象，來維持系統正常運作。微小的交流電壓比起其他電化學的分析法要來的更趨進系統本身的平衡狀態，因此，交流阻抗分析可以說是讓電化學系統處於一個近似平衡狀態下量測其真實行為。

運用交流阻抗法可以由 Nyquist plot 來模擬等效電路(equivalent circuit)，藉由等效電路可以討論系統的抗阻分佈，並可得知系統中哪一個部份才是影響整個元件效能的最大因素。

以下則簡單介紹交流阻抗分析法原理。在進行交流阻抗量測時，外界會給系統一個交流電壓，如公式2-8所示：

$$V = V_0 \sin(\omega t) \quad (2-8)$$

$V_0$  為電壓的最大振幅， $\omega = 2\pi f$ ，其中  $f$  為頻率 (rad/s)，當交流電壓施於系統時，系統因有抗阻而產生了遲滯現象，故交流電壓與交流電流間會有一個相位差產生，產生的交流電流為公式 2-9 所示：

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2-9)$$

$I_0$  為電流的最大振幅， $\phi$  為電壓與電流間的相位差，兩者間的關係如圖 2-16

所示：

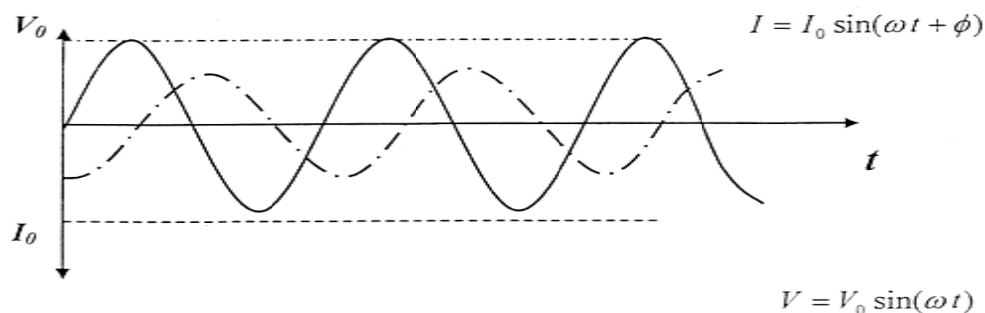


圖 2-16 在頻率  $\omega$  下變化的電壓及電流關係圖

變數為相位角的波函數，習慣上都轉換成複數函數，利用實數軸與虛數軸之關係來探討其位相的變化，故抗阻的一般式如公式 2-10 或公式 2-11：

$$Z = \frac{V}{I} = R - iX \quad (2-10)$$

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2-11)$$

其中，實部  $Z'$  代表電阻，虛部  $Z''$  代表電容阻抗或電感阻抗之和。

較常見的阻抗特性如下：

### 電阻特性

當一個電壓施加在一個純電阻上，其會根據歐姆定律 ( $V = IR$ ) 來產生電流，則電流可寫成如公式 2-12 所示

$$I = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t) = \frac{V_0}{R} \frac{1}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad (2-12)$$

此時，電流與電壓並無相位差產生， $\phi = 0$ ，而其抗阻  $Z = R$ 。其電阻的電路圖與 Nyquist plot 如圖 2-17 所示：

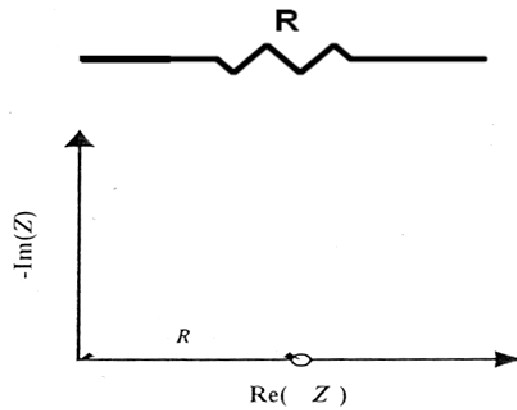


圖 2-17 電阻之電路圖與 Nyquist 圖

### 電容特性

對一個純電容而言，電容與電荷之累積有關，電荷累積會產生電流之改變，如公式 2-13 所示：

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (2-13)$$

若給予之電壓為  $V = V_0 \sin(\omega t)$ ，帶回可得電流如公式 2-14 所示：

$$I = \omega C V_0 \cos(\omega t) = \omega C V_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \omega C V_0 \frac{1}{2i} \left( e^{i\omega t + \frac{\pi}{2}} - e^{-i\omega t - \frac{\pi}{2}} \right) \quad (2-14)$$

故阻抗如公式 2-15 所示：

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \frac{1}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})}{\omega C V_0 \frac{1}{2i} (e^{i\omega t + \frac{\pi}{2}} - e^{-i\omega t - \frac{\pi}{2}})} = \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{\omega C e^{i\frac{\pi}{2}} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})} = \frac{1}{i\omega C} \quad (2-15)$$

純電容的電路圖與 Nyquist plot 如圖 2-18 所示：

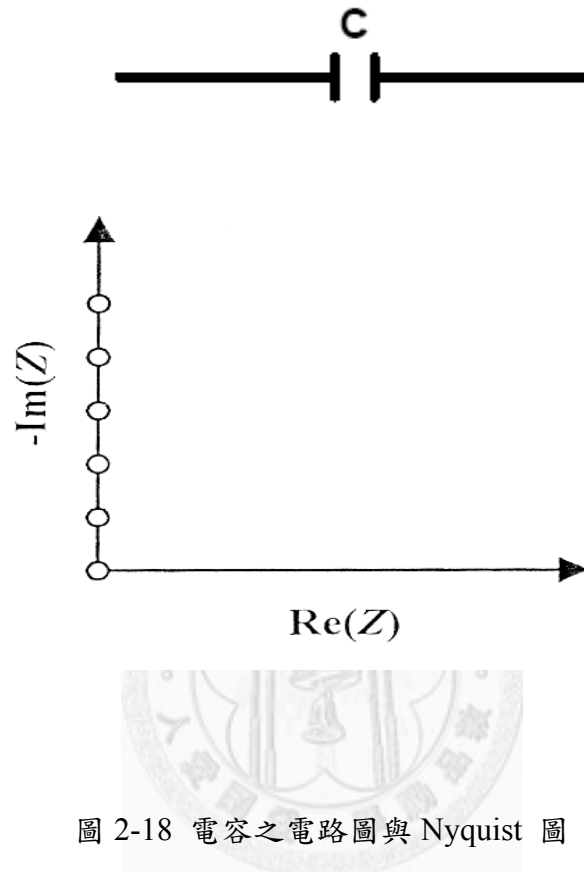


圖 2-18 電容之電路圖與 Nyquist 圖

### 電阻與電容並聯特性

對於一個並聯系統，其阻抗可用公式 2-16 和公式 2-17 表示：

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2-16)$$

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega RC} = Z' + iZ'' \quad (2-17)$$

因此， $Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}$ ， $Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$  電阻與電容並聯的電路圖與 Nyquist

plot 如圖 2-19 所示：

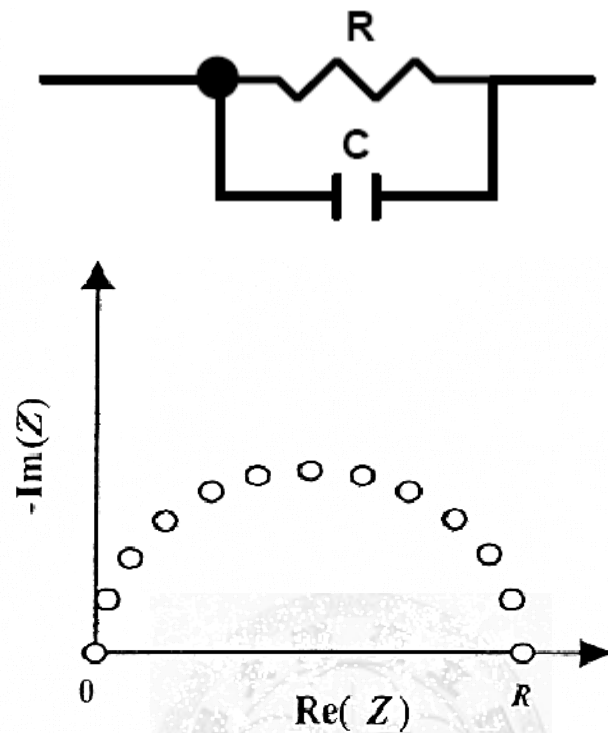


圖 2-19 並聯電阻與電容之電路圖與 Nyquist 圖

電阻電容兩者並聯原件再串聯電阻

將 1 與 4 的阻抗相加，如公式 2-18 所示：

$$Z = R + \frac{R}{1+i\omega RC} = Z' + iZ'' \quad (2-18)$$

其中， $Z' = R + \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$ ， $Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$  電阻電容兩者並聯原件再串聯電

阻的電路圖與 Nyquist plot 如圖 2-20 所示：

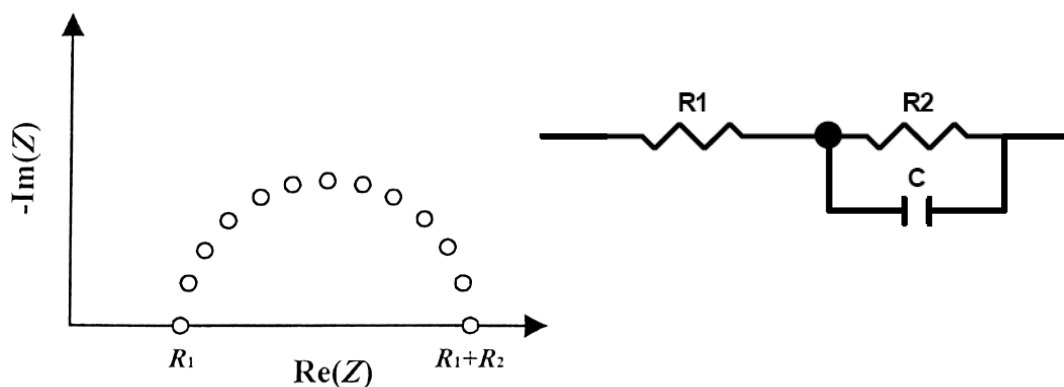


圖 2-20 等效電路與其 Nyquist 圖

由公式2-18可知，當頻率很低，趨近於零時， $Z' \doteq 2R$ ， $Z'' \doteq 0$ ，也就是Nyquist plot中半圓弧與 $Z'$ 軸的交點，它代表了電路圖中 $R_1$ 與 $R_2$ 兩個電阻的和；而當頻率很大時， $Z' \doteq R$ ， $Z'' \doteq 0$ ，也就是半圓弧與 $Z'$ 軸的交點，它代表了沒有與電容並聯的電阻 $R_1$ 。

在染料敏化太陽能電池中，其交流阻抗圖主要是由三個半圓所形成，如圖 2-21 所示。一般來說，第一個阻抗  $R_s$  與第三個阻抗  $R_2$  是比較確定且有一致的結論，其中  $R_s$  是受到導電玻璃與電解質導電度的影響， $R_2$  則是發生在二氧化鈦薄膜電極上之電子轉移阻抗。而另兩個阻抗  $R_1$  與  $R_3$  則是有不同的解釋，影響  $R_1$  較常解釋的原因則是對電極上濺鍍白金的多寡與基材導電度的好壞，影響  $R_3$  的原因則是電解質中  $I^-/I_3^-$  的擴散速率。

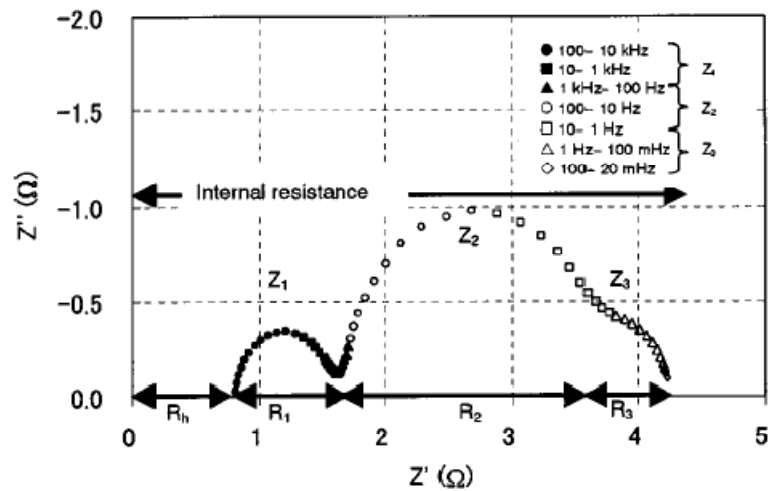


圖2-21染料敏化太陽能電池之交流阻抗圖 [109]

### Bode plot

Bode plot 主要是將 Nyquist plot 轉換成縱軸為相位角與橫軸為頻率的作圖，在 Bode plot 中可以看到電化學之中特徵與頻率的關係，為一表示阻抗圖譜更清晰的方式。在染料敏化太陽能電池的系統中，可以由中頻率的第二個波峰位置，比較電子在工作電極中的生命期(lifetime)，當第二個波峰較接近低頻區時，代表其電子的生命期越長。

## 2.9 Intensity Modulated photovoltage/Photocurrent spectroscopy (IMVS/IMPS)

### 簡介

Intensity Modulated photovoltage/Photocurrent spectroscopy的分析技術原本是用在半導體的上，早在1996起便由Cao等人引入DSSC的元件分析上。[110-119] 染料敏化太陽能電池於開路情況下，當照光時電子會累積在二氧化鈦上，產生 $V_{oc}$ 。由於電子無法流出外電路，因此會與電解質產生recombination反應。自系統設定一交流電壓及一頻率範圍，由類比訊號送出，經過Dynload介面，到達LED驅動器時，會將此類比訊號轉換成電流，使LED燈發出某一強度的光，其關係式如2-19式，於開路時會在元件上產生一開路電壓，如2-20式，由於元件本身因含阻抗產

生了遲滯現象，故V和E有一相位差  $\varphi$  存在，由  $\Delta E$  與  $\Delta V$  可定義H，如2-21式，即施予某一強度光的變化時，在元件上所對應的開路電壓變化值。當掃至某一頻率時，會造成H''最大，即相位差最大，此點能量損耗最多，如圖2-21。將H'與H''做圖即為IMVS之Nyquist plot，如圖2-22。由圖型峰值的頻率可換算出電子的生命週期，如1-8式。當電子的生命週期愈長時，表示其存活在二氧化鈦上的時間愈久，Voc愈高。

$$E = E_0 + \Delta E \exp(i\omega t) \quad (2-19)$$

$$V = V_0 + \Delta V \exp(i\omega t - \varphi) \quad (2-20)$$

$$H = \frac{\Delta V(t)}{\Delta E(t)} = H' + iH'' \quad (2-21)$$

$$\frac{1}{\tau_{IMVS}} = 2\pi\nu_{min} \quad (2-22) \quad \nu_{min} : \text{IMVS圖譜之峰值頻率}$$

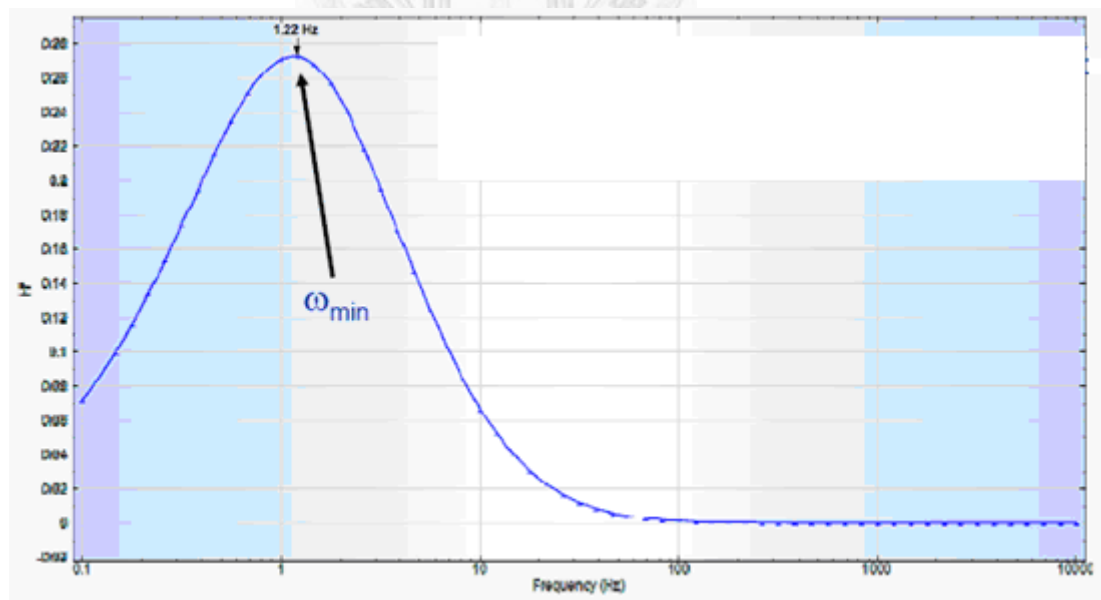


圖2-21 IMVS中H''與頻率之關係圖[120]

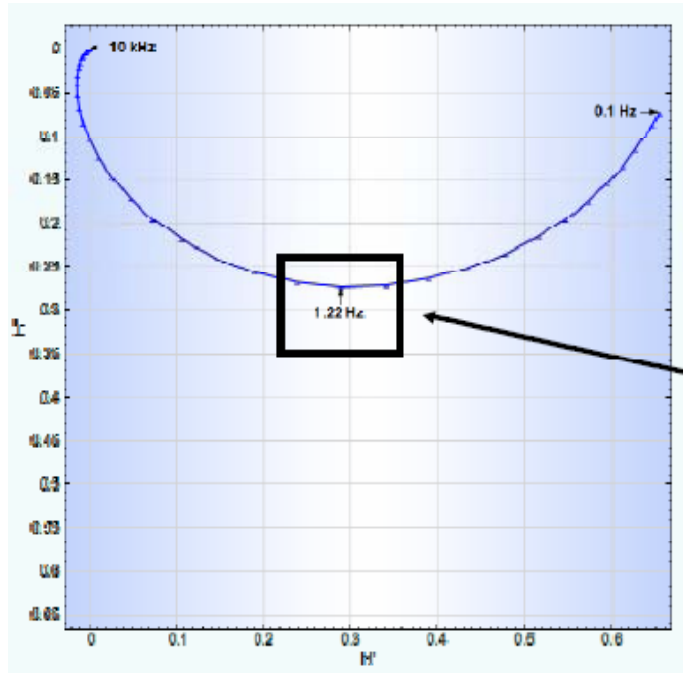


圖2-22 IMVS之Nyquist plot[120]

IMPS儀器原理同IMVS，差別在於IMPS為短路情形時，因此輸出訊號為電流，如2-23式。由於元件本身因含阻抗產生了遲滯現象，故I和E有一位差 $\varphi$ 存在。由 $\Delta E$ 與 $\Delta I$ 可定義IMPS情形下的H，如2-24式。即施予某一強度光的變化時，在元件上所對應的短路電流變化值。當掃至某一頻率時，會造成 $H''$ 最大，即相位差最大，此點能量損耗最多，如圖2-23。將 $H'$ 與 $H''$ 做圖即為IMPS之Nyquist plot，如圖2-24。由圖型峰值的頻率可換算出電子的生命週期，如2-25式。電子於二氧化鈦薄膜內的擴散係數可由2-26式求得。由於仍有部份的電子會與電解質產生recombination反應，因此無法收集到百分之百的電子流出外電路，在此引入電荷收集效率，即在短路下，流出外電路的電子佔所有累積在二氧化鈦上的電子的比例，如2-27至2-29式。

$$I = I_0 + \Delta I \exp(i\omega t - \varphi) \quad (2-23)$$

$$H = \frac{\Delta I(t)}{\Delta E(t)} = H' + iH'' \quad (2-24)$$

$$\frac{1}{\tau_{IMPS}} = 2\pi\nu_{\min} \quad (2-25)$$

$$\tau_{IMPS} = \frac{L^2}{2.35D} \quad (2-26) \quad (L : \text{二氧化鈦厚度}, D(\text{cm}^2/\text{s}) : \text{electron diffusion}$$

coefficient)

$$\frac{1}{\tau_{IMPS}} = \frac{1}{\tau_{IMVS}} + \frac{1}{\tau_{CC}} \quad (2-27) \quad (\tau_{CC} : \text{charge collection time})$$

$$\frac{\tau_{IMVS}}{\tau_{CC}} = \frac{\eta_{CC}}{1-\eta_{CC}} \quad (2-28) \quad (\eta_{CC} : \text{charge collection efficiency})$$

$$\frac{\tau_{IMVS}}{\tau_{IMPS}} = \frac{1}{1-\eta_{CC}} \quad (2-29)$$

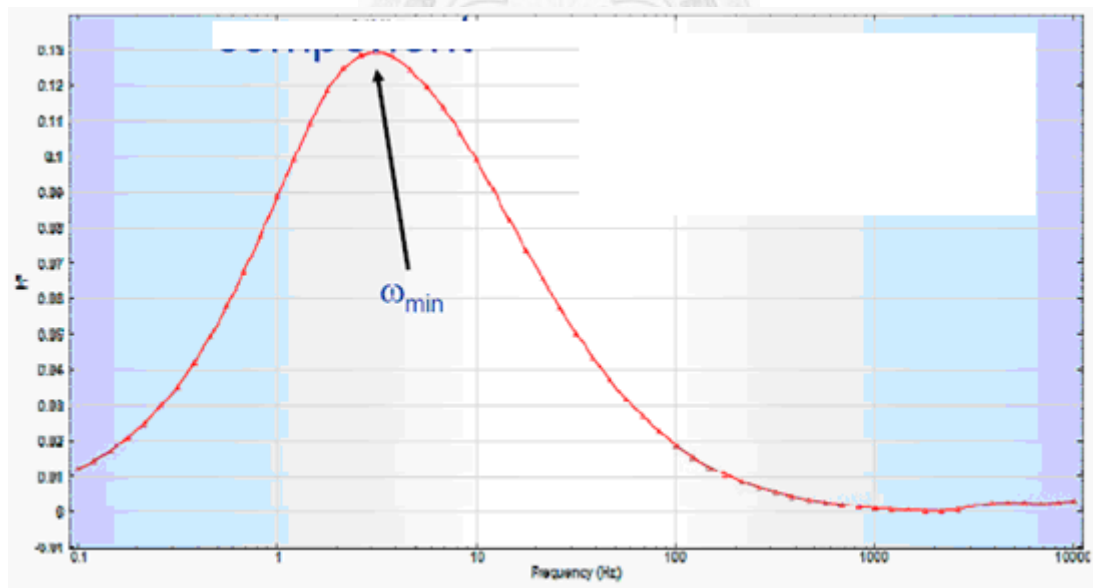


圖2-23 IMPS 中  $H''$  與頻率之關係圖[120]

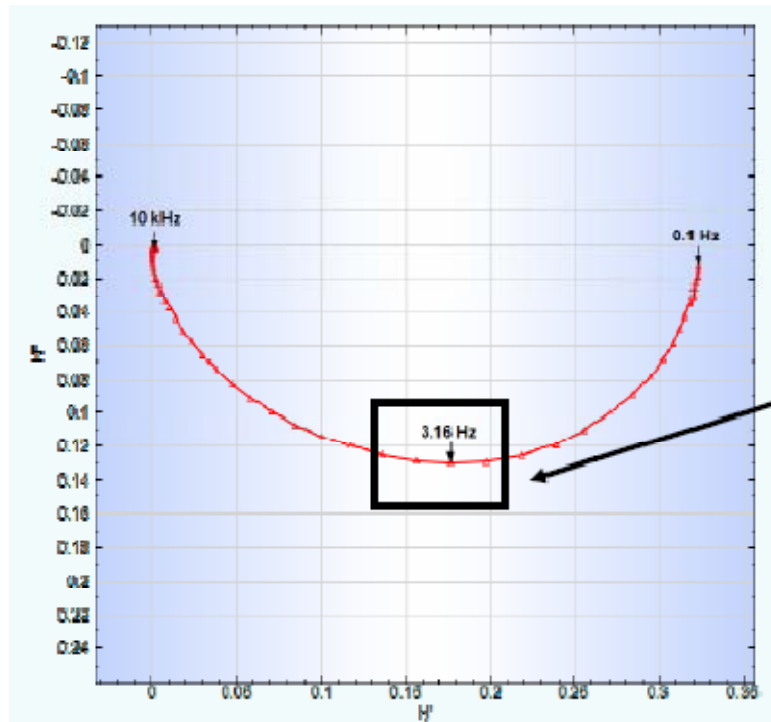


圖2-24 IMPS之Nyquist plot[120]

## 2.10 Open-circuit potential decay transients and charge extraction measurement 簡介

為了研究在染料敏化太陽能電池元件的量測中電壓與電流的相互關係，Duffy和Hagfeld在2000年發展出一套電壓下降-電量收集法(voltage decay-charge extraction)。[121-123]首先將元件在開環電壓下置於單波長或全波長的光照下一段時間 $t_d$  (500ms~5s)，將光遮斷後量得電壓下降對時間曲線(time decay)。電量收集量測則是在光遮斷後的黑暗環境中不同的時間段落將元件短路後，記錄電流與時間的關係曲線，進一步將電流對時間做積分後，便可得電量對時間的關係曲線。而對照原本光遮斷時間與電壓之關係便可以獲得電量對電壓的關係圖。

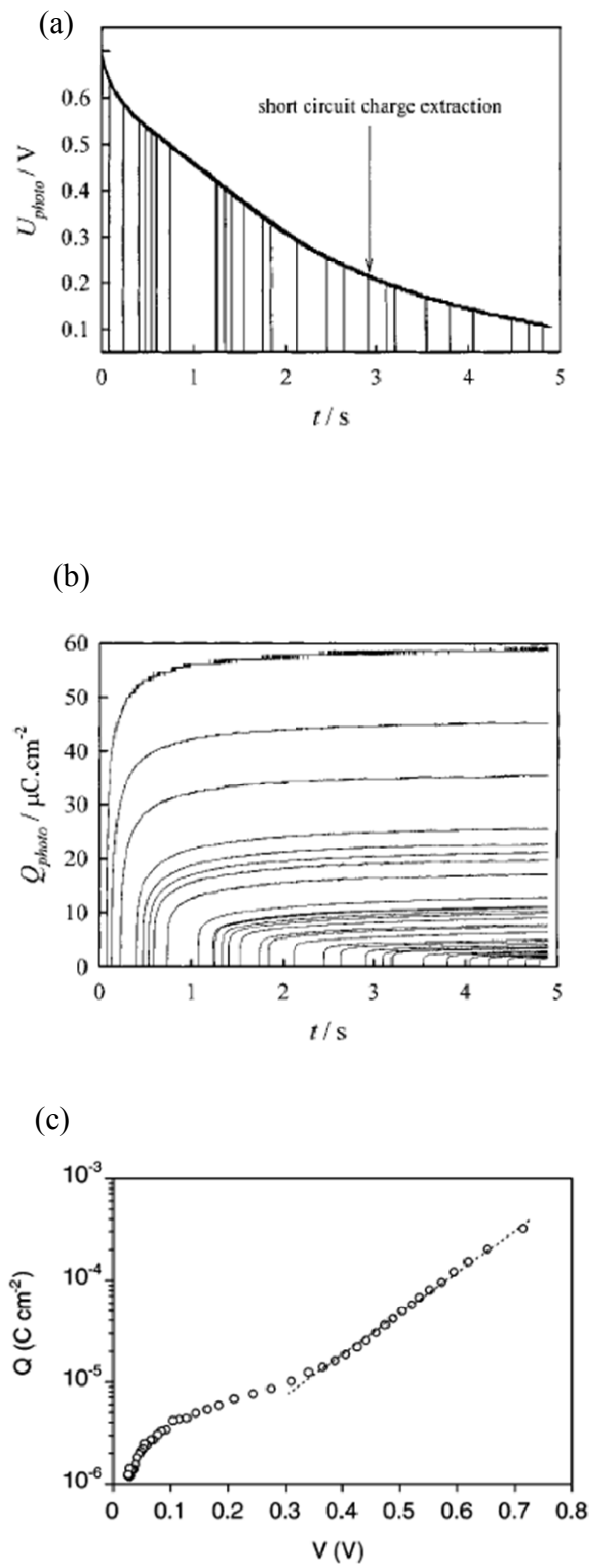


圖2-25 voltage decay-charge extraction法之(a)V-t圖(b)Q-t圖與(c)V-Q圖

[121-122]

## 2.11 實驗動機與架構

有機材料從上個世紀末以來便在各種光電研究占有很大的一席之地，不管是有機發光二極體、薄膜場效電晶體、無線射頻辨識元件、電致變色元件、燃料電池與太陽能電池等等。有機材料的優勢除了成本低外，以化學合成為基礎造就其高度可改變與調整的各種質性。另外，在有機光電領域中，高分子具有穩定、耐熱、型態可調控等特點。特別是具有交聯性的有機共軛光電高分子，在PLED的領域發揮了穩定、高機械強度且高效率的表現。如Alex團隊在2008年發表的文章中使用了熱交聯型的電洞傳導分子，並且得到相當良好的效果。[124] 而在染料敏化太陽能電池方面，高分子材料多半應用在固態或膠態電解質與對電極上。由於高分子過於巨大無法穿透多孔性TiO<sub>2</sub>達成良好的吸附效果，因此到目前為止並沒有高分子材料應用在染料分子上的設計。另一方面，也曾有報導指出電池在組裝完畢後，染料在長期被電解質包圍的狀況下，會有染料脫附的現象發生。因此為了增進染料敏化太陽能電池的穩定度，我們將交聯的概念與方法引進在染料分子的設計上，合成出帶有可交聯官能基的染料分子。將其吸附在TiO<sub>2</sub>上之後，再進行交聯反應。這樣的作法除了增加穩定度外，也可嘗試加入不同的功能性分子進行共聚合。這樣一來也能夠減少新型染料的開發所需時間，以可交聯型的染料為基礎，變化功能性共聚分子得到各種不同的研究結果。(圖2-26)

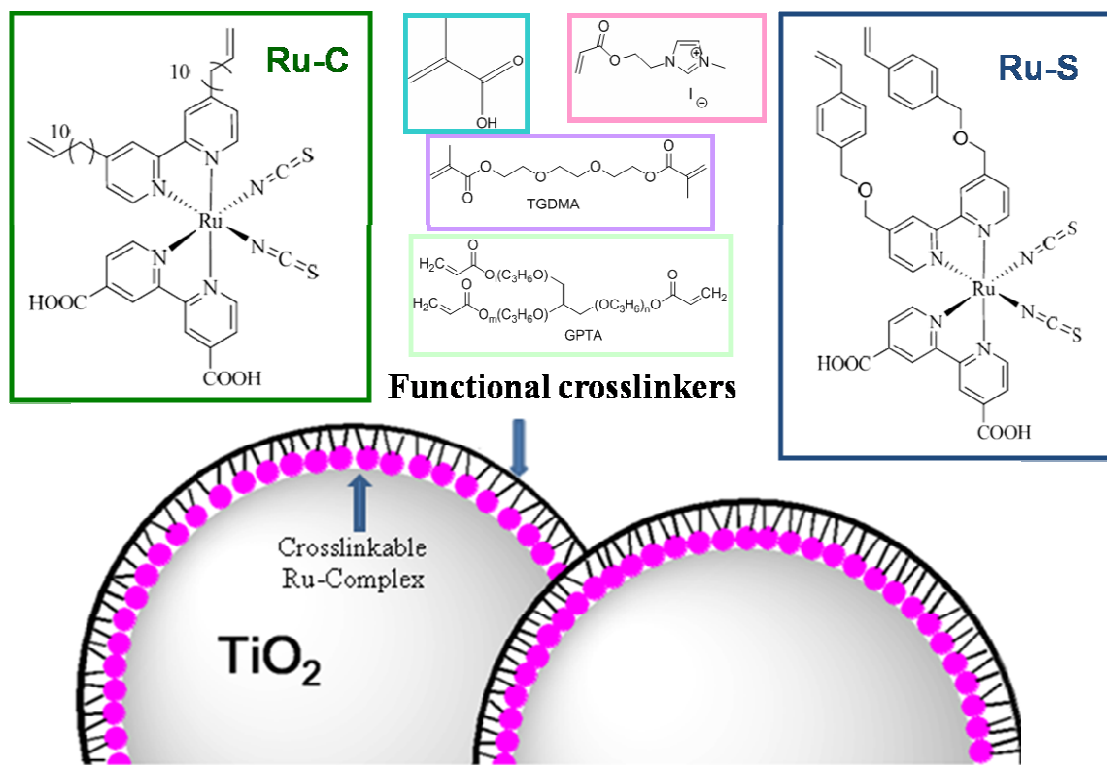


圖2-26 可交聯型染料示意圖

在本篇論文中，第四章將介紹末端含有乙烯官能基的 Ru-C 染料之合成鑑定與其元件表現。而與實驗室之前發表的 TEM、AFM 等觀察結果做結合(件附率 A)，引進光散射與吸附量量測一起探討染料的吸附行為，並嘗試將得到的結果用來解釋元件表現。第五章則將介紹帶有苯乙烯官能基的 Ru-S 染料的合成、鑑定與在各類電解質下的元件表現。在第六章再進一步探討以 Ru-S 染料結合 TGDMA 與 AMImI 兩種功能性交聯改質劑來提升效率的成效。而為實驗室已發表的 GPTA 改質的 Ru-S 部分結果也列在附錄 A 中。

## 第三章 實驗設備與方法

### 3.1 實驗儀器設備

1. 液態超導核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectra, NMR)型號：  
Bruker Avance-500 MHz FT NMR
2. 元素分析儀 型號: elementar VarioEL-III
3. 質譜分析 (Mass spectrum analysis):MS-FAB 由 Jeol JMSD-300 型質譜儀測定。
4. 傅利葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR Spectrometer)型號：JASCO PLUS 480
5. 反射式傅利葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR Spectrometer) 型號：  
ThermoNicolet NEXUS470
6. 紫外光/可見光吸收光譜儀 (UV/Vis Spectrophotometer) 型號：JASCO V-550
7. 粒徑/界面電位分析儀 (Particle Size and Zeta Potential) 型號：Brookhaven  
Instruments 90Plus/ BI-MAS
8. 高溫爐 型號：DENG YNG DF202
9. 高壓釜 (Autoclave) 型號：Parr 4563 Bench Top Reactor
10. 紫外燈箱 型號：KULZER，Unilux AC with OSRAM 18Wx8 紫外線燈
11. 太陽光模擬光源 型號：Newport 66921 500W 氙燈/AM1.5G filter
12. 分光儀 型號：Newport 74125
13. 定電位/定電流儀(potentiostat galvanostat) 型號: Autolab PGSTAT 302N (含 FRA  
及 IMVS/IMPS 模組)

## 3.2 合成方法

### 3.2.1 合成Ru-C

合成Ru-C 的步驟如下圖：

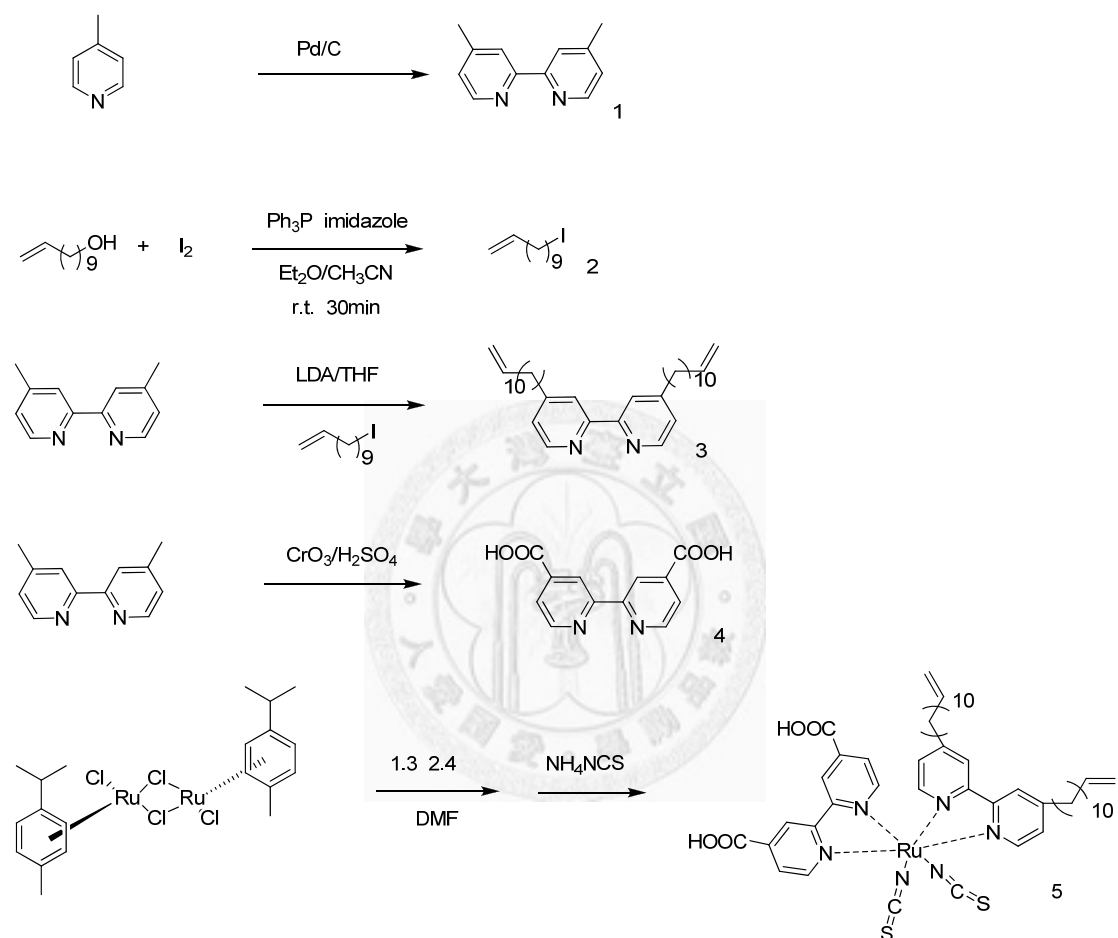


圖3-1 Ru-C之合成步驟

化合物 1 合成

4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine

根據文獻方法[127]，取一500毫升雙頸瓶，將250毫升4-picolin (Acros)與10g palladium (10% on charcoal) (Acros)加入，加熱至迴流攪拌三天。再加入100毫升

苯迴流30分鐘後，趁熱以silica gel過濾去除催化劑。使用減壓蒸餾將多餘的起始物移除後，以正己烷做再結晶可得產物20g無色晶體。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.53(d, 2H), 8.24(s, 2H), 7.13(d, 2H), 2.44(s, 6H)

## 化合物2合成

### 11-Iodoundec-1-ene

參考文獻方法[128]，取一500毫升雙頸瓶，將10-undecen-1-ol (Aldrich, 39 mmol) 溶在乙醚/乙腈(225 毫升/75 毫升)的混合溶液中，接著加入Triphenylphosphine (Acros, 78 mmol), imidazole (Acros, 78mmol)與 iodine (Acros, 78 mmol)。在室溫下攪拌20分鐘後，加入500毫升乙醚後以Celite過濾。取黃色濾液以水與乙醚進行萃取，以硫酸鎂乾燥後過濾濃縮，經由矽膠管柱層析(Hexane)可得油狀化合物2，(10.8g, 90%)。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.28–1.37 (m, 12H), 1.78–1.85 (m, 2H), 2.01–2.06 (m, 2 H), 3.17–3.20 (t, 2H), 4.92–5.01 (m, 2H), 5.76–5.84 (m, 1H).

## 化合物3合成

### 4,4'-Di(11-dodecenyl)-2,2'-bipyridine

依據文獻方法[128]，取一500ml雙頸瓶，架上加液漏斗，在真空下火烤除去系統中的水氣，冷卻後充入氬氣。先加入diisopropylamine (72.9 mmol)於24毫升的無水四氫呋喃(THF)中。接著在0°C下緩慢滴加入正-丁基鋰的己烷溶液(45.6 mL, 1.6 M) (Acros)。保持反應溫度在0 °C 攪拌1小時後，將化合物1 (27.5 mmol)溶在150毫升的四氫呋喃中逐滴加入。在攪拌0 °C 3小時後，再緩緩加入化合物2 (55 mmol)的40毫升四氫呋喃溶液。同樣在0 °C 再攪拌3小時後，加入10毫升甲醇。將淡黃色溶液倒入冰水並以乙醚萃取，以硫酸鎂乾燥後過濾濃縮。以正己烷做再

結晶純化得白色化合物**3**。(7.0 g, 59%)  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.25–1.33 (m, 24H), 1.63–1.73 (m, 4H), 1.99–2.06 (m, 4H), 2.67 (t, 4H), 4.90–5.01 (m, 4H), 5.74–5.85 (m, 2H), 7.13 (d, 2H), 8.25 (s, 2H), 8.55 (d, 2H).

#### 化合物**4**合成

#### 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridine

依據文獻方法[129]，將40.1 mmol化合物**1** 分次溶解於250 毫升濃硫酸(98%) 中，冰水浴，慢慢加入163 mmol二鉻酸鉀( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )，攪拌約6小時，將此墨綠色溶液倒進2000毫升的冰水中，可以看見大量淡黃色沈澱形成，將沈澱以減壓過濾裝置過濾抽乾。接著將粗產物溶解在1000毫升 10%的氫氧化鈉水溶液裡，再以10% HCl緩緩滴定至 $\text{pH} = 2$ 。將析出的沉澱物過濾抽乾得白色粉末化合物**3** (12.5g, 90%)。

#### 化合物**5**合成 (Ru-C)

取一100毫升雙頸瓶，架上冷凝管，在真空下火烤除去系統中的水氣，冷卻後充入氬氣。加入0.176mmol的 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$  (Aldrich)，0.352 mmol的化合物**3**與30毫升無水二甲基甲醯胺(DMF)，在黑暗無光環境下加熱至 $80^\circ\text{C}$ 反應4小時。接著加入化合物**4**，並加熱至 $160^\circ\text{C}$ 反應4小時後，再將過量的 $\text{NH}_4\text{NCS}$ (Acros)加入並降溫至 $130^\circ\text{C}$ 攪拌反應5小時。反應結束後將溶液減壓濃縮，加入100毫升的水，減壓過濾取得紫色粗產物，並以多次水與少量乙醚清洗。將粗產物溶於含四丁基氫氧化銨(tetrabutyl- ammonium hydroxide, Acros)的甲醇中，以甲醇當溶劑通過Sephadex LH-20之管柱層析，收取最主要的段。收取的溶液以0.01M的硝酸溶液進行滴定，取沉澱物過濾抽乾，得化合物**5**: Ru-C。 $^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):

$\delta$  1.20–1.33 (m, 24H), 1.53–1.80 (m, 4H), 1.97–2.00 (m, 4H), 2.62 (t, 2H), 2.91 (t, 2H), 4.90–4.98 (m, 4H), 5.73–5.80 (m, 2H), 7.08 (d, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.63(d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.95 (s, 1H), 9.07 (d, 1H), 9.10 (s, 1H), 9.46 (d, 1H). Anal for  $C_{48}H_{60}N_6O_4RuS_2$  calcd: C, 60.67, H, 6.36, N, 8.84%, found: C, 59.89, H, 6.53, N, 8.37%.

### 3.2.2 合成Ru-S

合成Ru-S 的步驟如下圖：

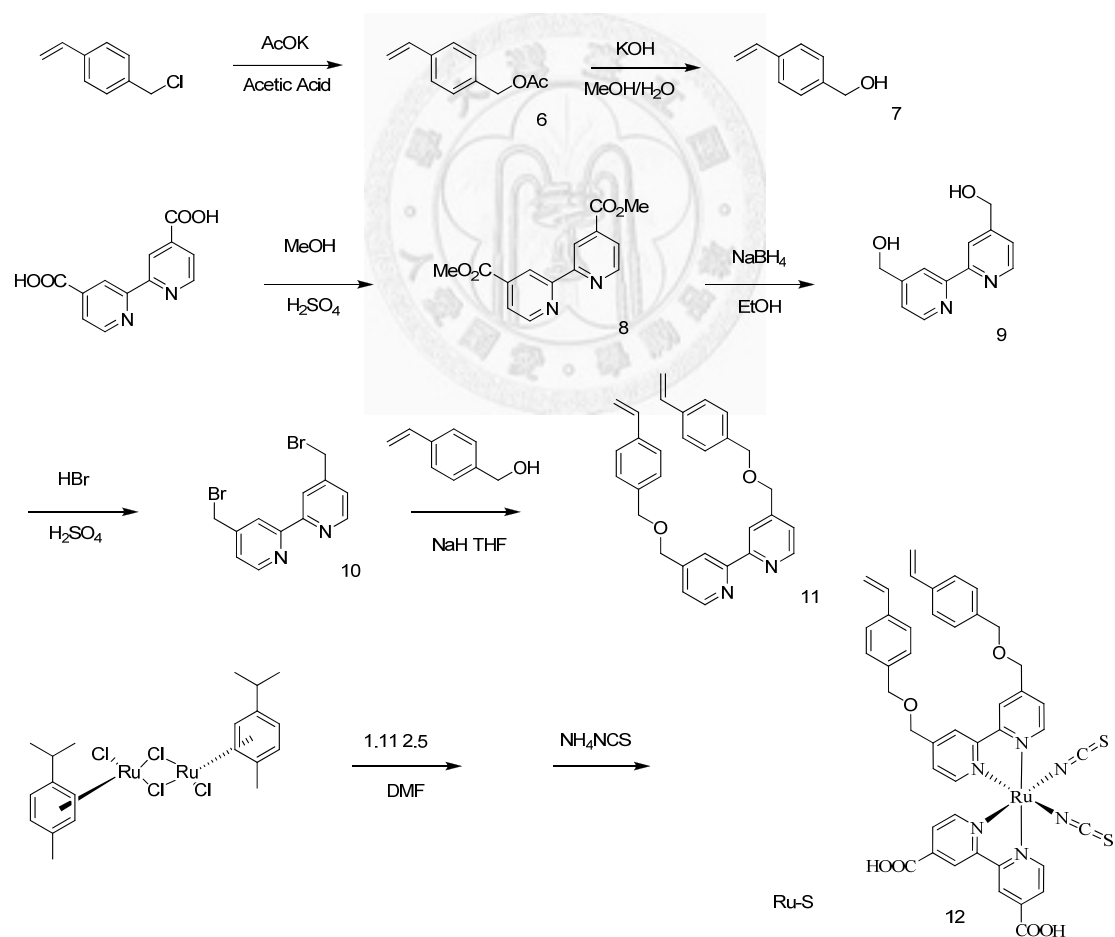


圖3-2 Ru-S之合成步驟

## 化合物6合成

### 4-Vinylbenzyl acetate

依照文獻方法[130]，取一100毫升雙頸瓶，架好冷凝管，置入50mmol 4-Vinylbenzene(Acros)、87.5mmol potassium acetate與30毫升glacial acetic acid，加熱至迴流反應7小時。反應完後將混合物倒入冰水裡並以100毫升乙酸乙酯(ethyl acetate)做萃取，有機層進一步再以NaHCO<sub>3</sub>的水溶液萃取，以硫酸鎂乾燥後過濾濃縮得黃色油狀物。經由矽膠管柱層析(hexane:EA = 5:1)可得無色油狀化合物6 (8g, 93%)。<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.42 (d, 2H), 7.33 (d, 2H), 6.73 (dd, 1H), 5.78 (d, 1H), 5.29 (d, 1H), 5.11 (s, 2H), 2.12 (s, 3H)

## 化合物7合成

### 4-Vinylbenzyl alcohol

依照文獻[130]，取一100毫升雙頸瓶，架上冷凝管，置入45.5mmol化合物6、154mmol的KOH、甲醇40毫升與12毫升的水。加熱至迴流反應6小時後將反應物倒到冰水裡。使用100毫升乙酸乙酯萃取三次後，以硫酸鎂乾燥後過濾濃縮得淺黃色油狀物。經由矽膠管柱層析(hexane:EA = 5:1)可得無色油狀化合物7 (5g, 81%)。<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.42 (d, 2H), 7.33 (d, 2H), 6.74 (dd, 1H), 5.76 (d, 1H), 5.26 (d, 1H), 4.69 (s, 2H)

## 化合物8合成

### 4,4'-Dicarboxylic acid dimethyl ester-2,2'-bipyridine[131]

將2.05 mmol化合物4 以10 毫升以濃硫酸 (98%) 溶解後，加入甲醇75 毫升，加熱迴流1 天後冷卻，加入100 毫升去離子水，使用NaOH 水溶液將pH 值調整

至8 左右，以二氯甲烷萃取後取有機層以硫酸鎂除水濃縮抽乾後真空乾燥可得白色粉末4.8 克，產率86%。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.96 (s, 2H), 8.86 (d, 2H), 7.90 (d, 2H), 4.00 (s, 6H).

#### 化合物9合成

##### 4,4'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridine [131]

將4 克 (14.7 mmol) 化合物8 及12 克 (0.32 mol) 氫硼化鈉 (NaBH<sub>4</sub>) 加入300 毫升無水乙醇中，加熱迴流3 小時以上，冷卻後加入飽和氯化銨 (NH<sub>4</sub>Cl) 水溶液300 毫升與未反應之氫硼化鈉反應，濃縮減少乙醇含量後加入乙酸乙酯萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後過濾抽乾，真空乾燥後得白色粉末3.12 克，產率72%。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.97 (d, 2H), 8.88 (s, 2H), 7.92 (d, 2H), 4.01 (s, 4H).

#### 化合物10合成

##### 4,4'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridine

將2.85 克化合物9 置於反應瓶中，加入48% 氫溴酸 (HBr) 30毫升、滴加入10 ml 濃硫酸 (98%)，加熱迴流6 小時以上，冷卻後加入100 毫升去離子水，以氫氧化鈉 (NaOH) 水溶液調整pH 值至中性偏鹼 (7~8)，會有大量沈澱物產生，將沈澱物以去離子水清洗後過濾收集真空乾燥，可得微粉紅色粉末狀產物3.11 克，產率69%。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.68 (d, 2H), 8.44 (s, 2H), 7.37 (d, 2H, py-H), 4.50 (s, 4H)

## 化合物11合成

### 4,4'-Bis((4-vinylbenzyloxy)methyl)-2,2'-bipyridine

取一雙頸瓶，架上加液漏斗及冷凝管，在真空下火烤除去系統中的水氣，冷卻後充入氬氣。將11.6 mmol 的化合物7、15mmol氫化鈉(NaH, 60% in oil Acros)與12毫升的無水四氫呋喃加入，在室溫下攪拌反應30分鐘後，緩緩滴加化合物10 (5.8mmol)的無水四氫呋喃(30毫升)溶液。加熱至迴流反應18小時，加入10毫升去離子水停止反應。混合物以二氯甲烷與水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後過濾抽乾。經由矽膠管柱層析(二氯甲烷)可得白色固體化合物11。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.62 (s, 4H), 4.65 (s, 4H), 5.25 (d, 2H), 5.76 (d, 2H), 6.69-6.76 (m, 2H), 7.34-7.43 (m, 10H), 8.38 (s, 2H), 8.67 (d, 2H).

## 化合物12合成(Ru-S)

取一100毫升雙頸瓶，架上冷凝管，在真空下火烤除去系統中的水氣，冷卻後充入氬氣。加入0.176 mmol的[RuCl<sub>2</sub>(p-cymene)]<sub>2</sub> (Aldrich)，0.352mmol的化合物11與30毫升無水二甲基甲醯胺(DMF)，在黑暗無光環境下加熱至80 °C反應4小時。接著加入化合物4，並加熱至160 °C反應4小時後，再將過量的NH<sub>4</sub>NCS (Acros)加入並降溫至130°C攪拌反應5小時。反應結束後將溶液減壓濃縮，加入100毫升的水，減壓過濾取得紫色粗產物，並以多次水與少量乙醚清洗。將粗產物溶於含四丁基氫氧化銨(tetrabutylammonium hydroxide, Acros)的甲醇中，以甲醇當溶劑通過Sephadex LH-20之管柱層析，收取最主要的段。收取的溶液以0.01M的硝酸溶液進行滴定，取沉澱物過濾抽乾，得化合物12: Ru-S。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) δ = 4.57 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.76 (s, 2H), 4.90 (s, 2H), 5.22-5.27 (m, 2H), 5.77-5.86(m, 2H), 6.67-6.78 (m, 2H), 7.21(d, 1H), 7.30(d, 1H), 7.41(d, 1H), 7.46(d,

1H), 7.47(d, 1H), 7.51(d, 1H), 7.63(d, 1H), 7.83(d, 1H), 7.98(d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.52(s, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.96 (s, 1H), 9.12 (s, 1H), 9.2 (d, 1H), 9.47 (d, 1H).

HRMS(FAB+) calcd for  $C_{44}H_{36}N_6O_6S_2Ru_1$ : 910.1181, found: 910.1182. Anal for  $C_{44}H_{36}N_6O_6S_2Ru_1$  calcd: C, 58.09, H, 4.00, N, 9.24%, found: C, 58.58, H, 5.20, N, 8.80%.

### 3.2.3 合成MPII與AMImI

#### 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII)

取一 500 毫升的雙頸瓶，將 1-Methylimidazole (26.32g, 0.32 mol) 和 1-Iodopropane (54g, 0.32 mol) 與 320 毫升 THF 放進瓶中，在室溫下攪拌三天。減壓濃縮後將溶劑移除後，利用 100 毫升的 Ethyl acetate 萃取兩次，即可得到產物 64.21g，產率約為 84%。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 0.85 (t, 3H), 1.79 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 4.13 (t, 2H), 7.72 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 9.12 (s, 1H)。

#### 1-Methyl-3-[2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ethyl]-imidazolium iodide (AMImI)

取一100毫升雙頸瓶，在真空下火烤除去系統中的水氣，冷卻後充入氬氣。加入二氯甲烷 (50毫升)、2-Iodoethanol (4.3毫升, 55.2 mmol)，以及 Triethylamine (12毫升, 86.1 mmol) 後，緩慢加入 Acryloyl chloride (4.7毫升, 57.9 mmol)，在  $0^\circ C$  下反應6小時。反應完成後以水100毫升與50毫升二氯甲烷萃取，減壓濃縮後，以減壓蒸餾的方式得產物 2-iodoethylacrylate 9.45g，產率約為64%。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 3.33 (t, 2H), 4.41 (t, 2H), 5.89 (dd, 1H), 6.14 (dd, 1H), 6.47 (dd, 1H)。

取一250毫升 雙頸瓶，將56毫升乙腈加入瓶中，接著將1-Methylimidazole (41mmol)，與化合物2-iodoethylacrylate (41.8mmol) 加熱迴流反應72小時。反應完成減壓濃縮後，加入50毫升的水溶解，再利用100毫升的二氯甲烷 萃取三次將反應物去除，最後以真空減壓將水移除，得到產物 1-Methyl-3-[2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ethyl]-imidazolium iodide (AMImI) 10.54g，產率81.8%。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) : δ = 3.86 (s, 3H), 4.46 (t, 2H), 4.52 (t, 2H), 6.00 (dd, 1H), 6.18 (dd, 1H), 6.36 (dd, 1H), 7.71 (t, 1H), 7.79 (t, 1H), 9.15 (s, 1H)。

### 3.3 二氧化鈦鍍液的製備

將 titanium isopropoxide (71.66ml) 加入 430 毫升 0.1M 的硝酸水溶液中，劇烈攪拌 30 分鐘後，利用水浴法加熱至 85-90 °C，持續攪拌加熱 8 個小時後，利用抽氣過濾將大的顆粒去除。

之後將二氧化鈦水溶液放入高壓釜中控制 240 °C 持續攪拌 12 個小時，冷卻後，將多餘的水去除使二氧化鈦為水重量的 13 wt%，最後加入相對於二氧化鈦重量 30 wt% 的 PEG，持續攪拌 5 小時即完成。

### 3.4 各種量測樣品製備方法

#### 3.4.1 測量紫外光/可見光吸收光譜儀之樣品準備

染料於溶液中的吸收光譜之樣品準備：

分別取 Ru-C、N3 溶於體積比 acetonitrile : *tert*-butanol = 1:1 溶劑中，調配濃度為  $1 \times 10^{-4}$  M 之起始溶液，並利用稀釋方法調配出稀釋濃度： $5 \times 10^{-5}$  M、 $2.5 \times 10^{-5}$  M、

$1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。

#### 染料吸附於 $\text{TiO}_2$ 上的吸收光譜之樣品準備：

分別取 Ru-C、N3 溶於 0.1M NaOH 水溶液中，調配濃度為  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  之起始溶液，並利用稀釋方法調配出稀釋濃度： $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $8 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、 $6 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、 $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、 $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，且由紫外光/可見光吸收光譜儀決定主要吸收波長分別為 495nm、511nm、501nm。並利用此波長下的濃度變化與吸收強度改變，做出檢量線圖。

再將塗有二氧化鈦鍍液(製備方法見 3.) 並燒結過的 FTO(面積為  $0.25 \text{ cm}^2$ )，分別浸 Ru-C、N3 濃度皆為  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  的 acetonitrile : *tert*-butanol = 1:1(體積比) 溶劑中，且在不同時間下取出，分別為：3 小時、6 小時、12 小時、24 小時、48 小時等，並利用 0.1M NaOH 水溶液將吸附在  $\text{TiO}_2$  上的染料沖洗，且由紫外光/可見光吸收光譜儀決定主要吸收波長分別為 495nm、511nm、500nm，利用此波長下的吸收強度，從檢量線中的吸收強度對應出染料實際吸附在  $\text{TiO}_2$  上的濃度值。

#### 3.4.2 測量比表面積與孔洞分佈測量儀之樣品準備

將樣品在高溫下除氣(degassing)，以去除可能吸附於觸媒表面上的水分與雜質，再精秤總重，扣除樣品管重量後，即為除氣後觸媒的確實重量。再於液態氮溫度下以超高純度的氮氣吸附到待測樣品表面，待穩定後，於常溫下進行脫附，藉由校正程序而估算真實的氮氣脫附量，進而則可利用電腦程式計算出物品之表面積。在實驗室之前的論文中，以針對所使用的  $\text{TiO}_2$  進行 BET 量測，其結果如下：

首先，必須量測塗有二氧化鈦鍍液並燒結過的 FTO (工作面積為  $0.25 \text{ cm}^2$ ) 含

有多少 TiO<sub>2</sub> 的表面積。而固體表面積的量測最常用的方法為 Brunauer-Emmett-Teuller 法 (BET 法)：

BET 方程式

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0}$$

V：混合氣中氮分壓P 時所吸附之氣體在標準狀況下之體積

V<sub>m</sub>：形成單層吸附最大氣體量在標準狀況下之體積

P<sub>0</sub>：在吸附溫度下，液化氣體之飽和蒸氣壓

C：在某特定溫度、氣-固系統下為一常數

根據上式將  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  對  $\frac{P}{P_0}$  作圖可以得到一直線，斜率S 和截距I分別為：

$$Slope = \frac{(C-1)}{CV_m}$$

$$Intercept = \frac{1}{V_m C}$$

由上式可解出單層分子的吸附體積V<sub>m</sub>及常數C。吸附體積V<sub>m</sub>可以轉換成分子吸附係數，再由分子吸附係數和每個分子的投影面積(α)求得總吸附表面積(S<sub>g</sub>)：

$$S_g = \frac{V_m N_0}{V} \alpha$$

N<sub>0</sub>：亞佛加厥常數(6.02× 10<sup>23</sup>)

α：每個氮氣分子吸附時所佔的投影面積(16.2×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>)

$v$ ：每莫耳氮氣分子所佔的體積(標準狀態下為 $22,400\text{cm}^3/\text{mol}$ )

一般而言， $\text{TiO}_2$ 於液態氮溫度下以超高純度的氮氣吸附，待穩定後，於常溫下進行脫附，藉由校正程序而估算真實的氮氣脫附量，如圖 3-3 可看出氮氣分子在  $\text{TiO}_2$  表面積上吸附、脫附曲線，並求出  $\text{TiO}_2$  之表面積為  $66.00\text{ m}^2/\text{g}$ 。本實驗工作面積為  $0.25\text{cm}^2$ ，重量為  $0.8\text{mg}$ ，換算後得工作面積所含  $\text{TiO}_2$  的表面積為  $0.0528\text{ m}^2$ 。此外， $\text{TiO}_2$  孔徑分佈圖可見於圖 3-4，其平均孔徑大小為  $17.44\text{nm}$ 。

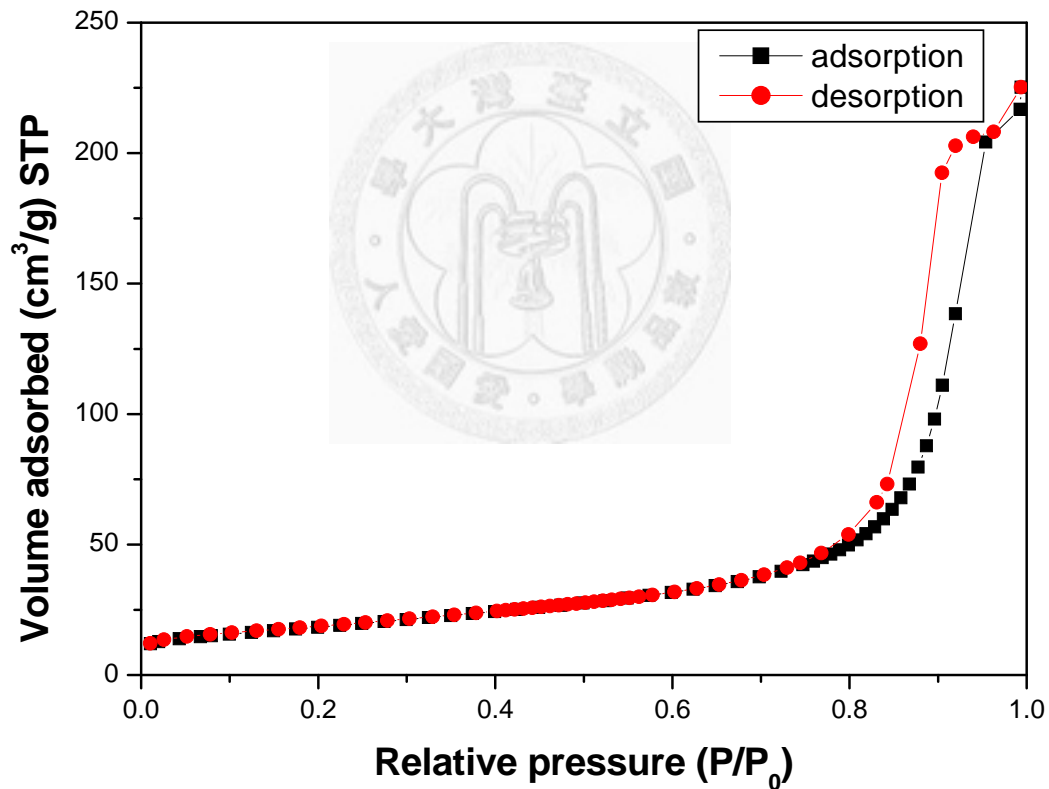
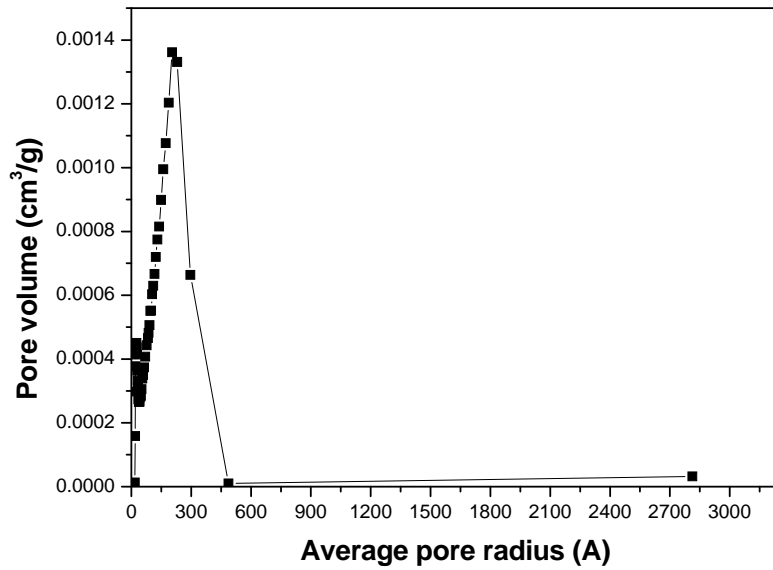


圖 3-3 氮氣對  $\text{TiO}_2$  等溫吸脫附曲線

(a)



(b)

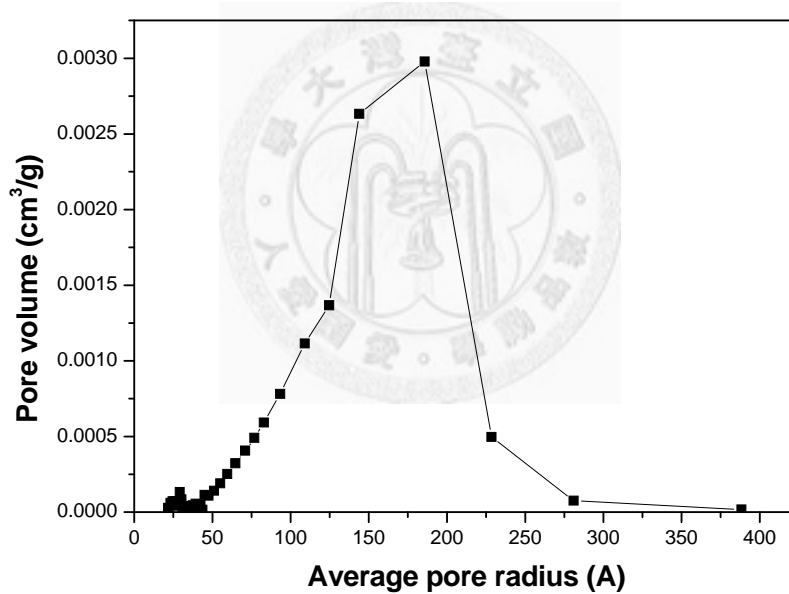


圖 3-4 (a) TiO<sub>2</sub> 吸附孔隙半徑分佈圖，(b) TiO<sub>2</sub> 脫附孔隙半徑分佈圖

### 3.4.3 交聯之樣品製備與量測

將塗有二氧化鈦鍍液(製備方法見 3.5)並燒結過的 FTO 浸泡於 Ru-C 或 Ru-S 之  $3 \times 10^{-4}$  M 的 acetonitrile : *tert*-butanol = 1:1(體積比)溶劑中 24 小時。取出後，以 acetonitrile 清洗並吹乾。將不同濃度單體或交聯型分子的 acetonitrile 溶液，滴加

在 TiO<sub>2</sub> 上，將自然風乾後再以相對於其 10% 濃度之 AIBN Acetonitrile 溶液當作起始劑滴加。將此一工作電極放入紫外光燈箱中照射紫外光 1 分鐘，之後放入烘箱中以 60°C 烘烤 30 分鐘，最後以 Acetonitrile 沖洗二氧化鈦表面，將多餘的單體洗去。

### 交聯樣品之交聯性質測試(紫外光/可見光)

將依據上述製備的樣品利用 0.1M NaOH 水或(H<sub>2</sub>O/tertiraybutanol/EtOH 1:1:1) 溶液將吸附在 TiO<sub>2</sub> 上的染料沖洗。將沖洗前後之薄膜分別進行紫外光/可見光吸收光譜儀量測。



## 3.5 薄膜電極的製備

### 導電玻璃之清洗

由於不管是二氧化鈦電極還是白金對電極的基材皆是導電玻璃，所以若是導電玻璃基材表面清洗不乾淨，或者因切割時使得表面有沈積其他物質，會影響到不管是白金的濺鍍或者二氧化鈦的塗佈品質，因而導致整個試片的電阻值將會提高，使得效率不良，因此製作薄膜電極的第一個環節即是清洗導電玻璃，但是由於 FTO 與 ITO 表面的薄膜不同，因此我們選用不同的清洗方式。

### FTO 導電玻璃的清洗

先將 FTO 導電玻璃切割成長條裝 2.5cm x 10cm，將 FTO 放在燒杯中，分別加入水、鹽酸、雙氧水混和溶液（體積比 H<sub>2</sub>O : HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 6 : 1 : 1），水、氫

水、雙氧水混和溶液（體積比  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2=5:1:1$ ）以及異丙醇（IPA）放入超音波震盪機中，各震盪 20 分鐘，拿出吹乾即完成。

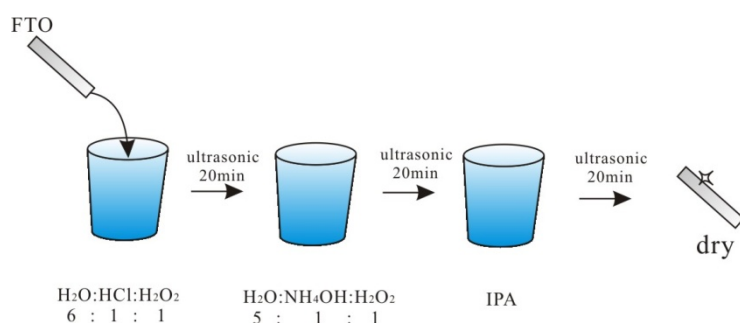


圖 3-5 FTO 玻璃清洗[132]

### ITO 導電玻璃的清洗

先將 ITO 導電玻璃切割成長條裝  $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ ，將 ITO 放在燒杯中，由於 ITO 表面導電層耐酸鹼強度不夠，所以不能夠用酸及鹼來清洗，因此只能分別利用乙醇（ethanol）、丙酮（acetone）以及異丙醇（IPA）放入超音波震盪機中，各震盪 20 分鐘，拿出吹乾即完成。

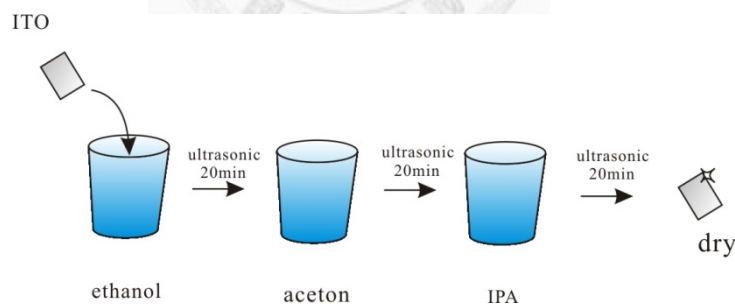


圖 3-6 ITO 玻璃清洗[132]

### 工作電極(二氧化鈦電極的製備)

1. 以 polyester adhesive tape (3M)黏貼在洗淨後的 FTO 導電玻璃兩側，用來固定塗佈高度( $120\ \mu\text{m}$ )，接著用滴管將二氧化鈦鍍液塗在導電玻璃的下緣，以玻璃棒沿著 tape 所形成的固定高度塗過成膜。塗布的薄膜放在室溫下自然

乾燥 2 小時。

2. 將周圍的膠帶撕下，放入高溫爐中並以 50°C 預熱 15 分鐘，接下來以每分鐘加熱 20°C 的速率加熱至 450°C，維持 30 分鐘後冷卻至室溫，此為完成一次塗佈程式。重複此程式，直至二氧化鈦層厚度達 20μm。
3. 將足夠厚的二氧化鈦薄膜以刀片切割成 0.25cm<sup>2</sup> 的大小，將其泡入已配製好的染料溶液(利用 acetonitril 與 *tert*-Butanol 體積比 1:1 配製 3x10<sup>-4</sup>M 染料溶液)中，吸附足夠即可。

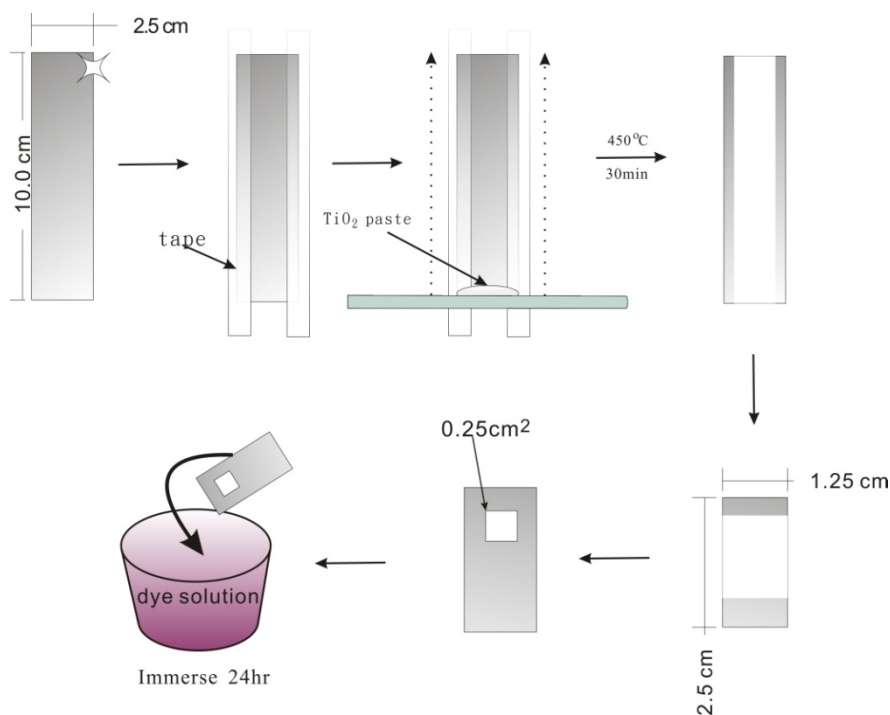


圖3-7 二氧化鈦電極製備[132]

### 白金對電極的製備

1. 使用真空濺鍍設備(Edward Auto 306 RF Super Coater)製作白金電極。於設備之腔體內置入白金靶材(platinum target, Junsun Tech, 99.5%)與 ITO 導電玻璃基材。
2. 控制氬氣(Hsenyi Gas, 純度>99%)流量使設備之腔體壓力 1.0 x 10<sup>-3</sup> torr, 以

50mW 之功率進行濺鍍。濺鍍時間為 30 分鐘。厚度約為 100nm。

### 3.6 電解質之製備

#### 3.6.1 液態電解質

本論文中使用的液態電解質一共有乙腈液態電解質、MPII液態電解質與以甲氧基丙腈(MPN)為溶劑的電解質。

**乙腈液態電解質：**含0.5M Lithium iodide、0.05M Iodine與0.5M tert-Butyl pyridine (TBP) 之乙腈(ACN)溶液作為電解質溶液。

**MPII 液態電解質：**含 0.04M Iodine、0.066M Guanidinium thiocyanate (GuNCS) 與 0.33M 1-Methylbenzimidazole (NMBI) 以 MPII 離子液體作為電解質溶液。

**含甲氧基丙腈液態電解質：**

**MPN 電解質：**含 0.6M MPII、0.1M LiI、0.05M Iodine、0.5M TBP、0.1M GuNCS 之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液

**含 LiClO<sub>4</sub> 之液態電解質：**含 0.8M MPII、0.15M Iodine、0.1M GuNCS、0.5M TBP 0-0.25M LiClO<sub>4</sub> 之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液

**含 LiI 之液態電解質：**含 0.5-0.6M MPII、0-0.2M LiI、0.05M Iodine、0.1M GuNCS、0.5M TBP 之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液

### 3.6.2 膠態電解質

膠態電解質所使用的聚丙烯酸甲酯(polymethyl acrylate, PMA)是利用無乳化劑乳化聚合法所製備。將 9.5g 的 methyl acrylate 加入 125 毫升的去離子水中後，加入 0.3852g 的 Potassium persulfate (KPS, Acros)，加熱至 70°C 反應 12 小時。反應完後將乳液倒進甲醇再沉澱，過濾收取析出的高分子烘乾可得透明固體。

將配置好的 0.5M LiI、0.05M Iodoine、0.5MTBP 之乙腈溶液與聚丙烯酸甲酯以重量比 3:1 的比例作混合，加熱至 80°C 攪拌 12 小時完成。

## 3.7 太陽能電池組裝

### 3.7.1 電池元件組裝

1. 取一片厚度 60 $\mu$ m 的 spacer，中間以刀片挖一個 0.7 x 0.7 cm<sup>2</sup> 大小的洞，形成一個回字型，把 spacer 貼在白金玻璃上，並在玻璃的另一側，貼上銅膠以增加鱷魚夾電極之接觸面積。
2. 將先前準備的 TiO<sub>2</sub> 薄膜浸泡 24 小時染料溶液，使 TiO<sub>2</sub> 吸附完染料之後，在另一側貼上銅膠。
3. 將先前製備好的膠態電解質，取適量加在白金玻璃 spacer 中間的正方形中，使電解質充分填滿 spacer 的空位，再與 FTO 玻璃一起夾住，讓電解質分佈在 TiO<sub>2</sub> 與白金之間，用夾子夾緊，即完成電池的組裝（圖 3-6、圖 3-7）。

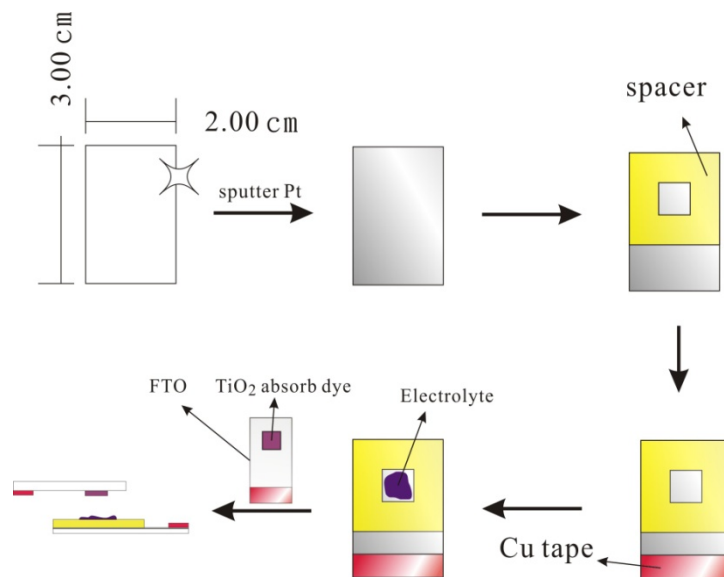


圖 3-8 太陽能電池組裝[132]

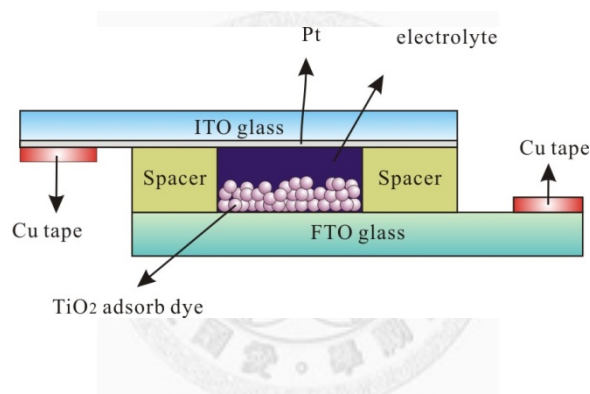


圖 3-9 組裝元件結構圖[132]

### 3.7.2 元件封裝

為使元件可以測試長效試驗，因此將元件封裝起來使其壽命增加，而封裝步驟如下（圖 3-10）：

1. 將已經濺鍍完白金的 ITO 電極，利用鑽孔機製造兩個小孔。
2. 將已浸泡 24 小時的二氧化鈦工作電極，以及白金對電極組裝在一起，且將切割好的回字型熱熔封裝材料 Surlyn 夾在中間並加熱至 100°C，使其熱熔黏合。
3. 將電解質由白金電極的小孔注入。
4. 最後再利用 Surlyn 以及載玻片，將白金電極的小孔封死。

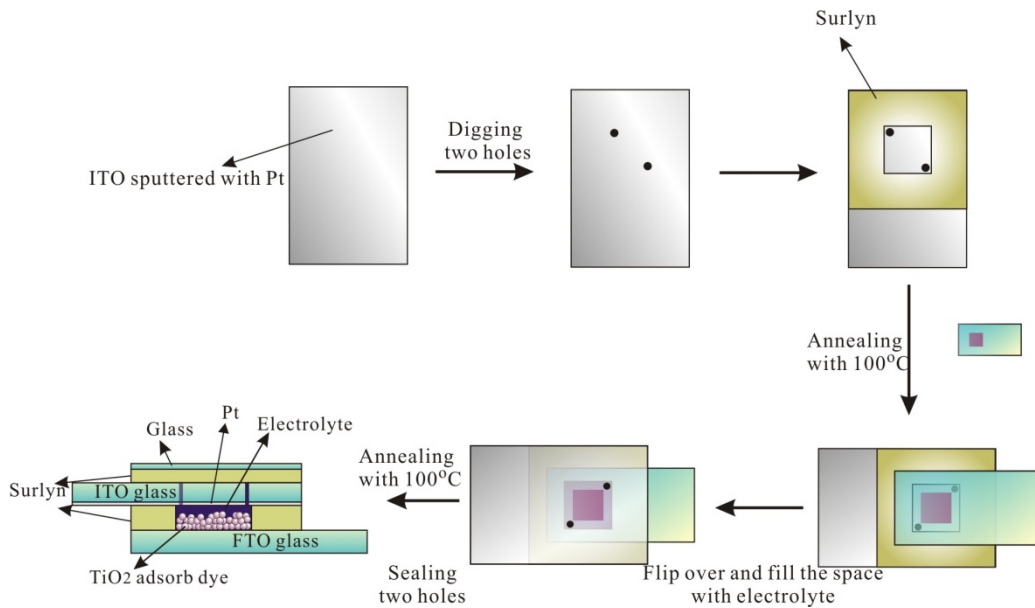


圖 3-10 封裝元件流程[132]

### 3.8 太陽能電池光電化學測試

#### 光電流-電壓特徵曲線(Photocurrent-Voltage Characterization)

將組好之元件至於經過 AM1.5G 濾光片後且光強度為  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  之太陽光模擬下，以掃描速率  $100\text{mV}/\text{s}$ (液態電解質)或  $50\text{mV}/\text{s}$ (膠態電解質)，由略高於開環電位值掃描至  $0.01\text{V}$ ，即可得到元件之光電流-電壓之特徵曲線，由曲線可以獲知短路電流( $I_{sc}$ )及開環電壓( $V_{oc}$ )，再經由計算獲得光電轉換效率( $\eta$ )與填充因子(ff)。

#### 交流阻抗分析(AC Impedance)

將元件置於模擬太陽光中，光強度為  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  下，操作電壓則設定與元件之開環電壓值相同，而頻率範圍則從  $10\text{Hz}$ - $65\text{kHz}$ ，振幅為  $0.01\text{V}(\text{rms})$ ，可得元件阻抗圖譜。而暗態的交流阻抗分析則另將元件於無照光且黑暗環境下，操作電壓設定為  $-0.7\text{V}$ ，頻率範圍則從  $7\text{mHz}$ - $65\text{kHz}$ ，得元件阻抗圖譜。以  $Z'$  對  $Z''$  做圖可得 Nyquist 圖，而以頻率對 phase angle 做圖則可得 Bode 圖。

而為了要得到交流阻抗分析中的阻抗、電容等數據，必須使用等效電路圖來模擬。利用文獻[87][88]的電路模組，修改後如圖 3-11，使用此包含 constant phase elements(CPE)模組的電路圖，可有較佳的分析結果。CPE 的阻抗如 3-1 式[90]。

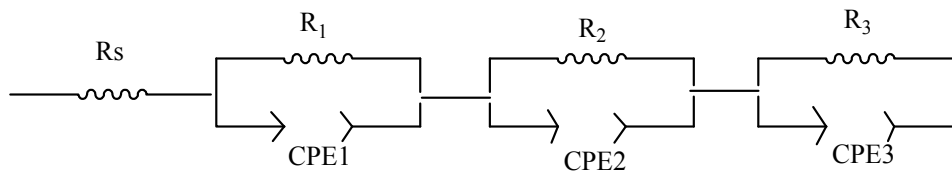


圖 3-11 交流阻抗分析電路模組

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^P} \quad 0 \leq P \leq 1 \quad (3-1)$$

其中  $\omega$  為角頻率， $T$  為 CPE 的參數，單位與電容相同。  $P$  則為一指數。當  $P=1$  時，CPE 方程式的值剛好等於一個完美電容，只有一個 relaxation time，當  $P < 1$  時則存在超過一個 relaxation time。

### 入射光子-電流轉換效率 (Incident Photo to Current conversion Efficiency)

先以光強度計測量不同入射光波長之光強度，將元件置於分光儀後方，以不同波長之入射光照射元件並同時測量其產生之短路電流。經由公式 1-4 計算可得知在特定波長下元件入射光子-電流轉換效率。

### IMPS 與 IMVS 之量測

Intensity Modulated photovoltage spectroscopy(IMVS)為量測太陽能電池開路情形下開路電壓隨入射光強度的變化情形。操作時 Autolab 下方之電線需接上  $E_{out}$ ，設定電壓(3.5V)，經光強度計量測於元件製放處可得光強度為  $18 \text{ mW/cm}^2$ ，頻率範圍從 1 Hz 至 10000 Hz，振幅為 1a.u.(rms)，經由公式 1-4 計算可得電子的生命週期  $\tau_{IMVS}$ 。

Intensity Modulated photocurrent spectroscopy(IMPS)為量測太陽能電池於短路下光電流隨入射光強度的變化情形。操作時 Autolab 下方之電線需接上  $I_{out}$ ，設定電壓(3.5V)，可得光強度為  $18 \text{ mW/cm}^2$ ，經光強度計量測於元件製放處可得光強度為  $18 \text{ mW/cm}^2$ ，頻率範圍從 1 Hz 至 10000 Hz，振幅為 1a.u. (rms)，經由公式 1-5 至 1-9 計算可得電子的生命週期  $\tau_{IMPS}$ 、在二氧化鈦薄膜內擴散係數  $D$  及電子收集效率  $\eta_{CC}$ 。



## 第四章可交聯型鈦金屬染料 Ru-C

### 4.1 引言

鈦金屬染料的設計是在雙吡啶配位基上針對不同的需求進行各種修飾官能基，如疏水性的長碳鏈段、帶有氧乙烷基團的鏈段、增加共軛長度以加強吸收光譜廣度與強度的各種芳香環基團。根據文獻報導，染料雖以共價鍵型式與  $\text{TiO}_2$  緊連，不過在長期處於電解質的環境中，染料有一定的機會會發生脫附的現象。而高分子在有機材料中擁有穩定、耐熱等特質，但由於高分子過於龐大，無法輕易進入多孔性  $\text{TiO}_2$  中進行完整的吸附，因此在本論文中便設計出可以進行聚合反應的鈦金屬染料，在吸附上  $\text{TiO}_2$  後再以起始劑或添加其他單體進行聚合或交聯反應。這樣一來，染料便會在  $\text{TiO}_2$  上形成一穩定的染料層，期望對於穩定性及電池表現有不同的表現。

### 4.2 Ru-C

為了讓鈦金屬染料的結構上帶有可以進行交聯聚合反應的官能基，我們在染料的其中一組雙吡啶配位基上設計了帶有乙烯基的長碳鏈取代基團。長碳鏈根據文獻可提供疏水防止染料脫附且提高穩定度的效果，[36] 乙烯基則可以在加以起始劑(Azobisisobutyronitrile: AIBN)後行聚合反應。Ru-C 的結構如下圖 4-1。除結構鑑定外，接著進一步利用紫外光/可見光吸收光譜比較 N3 與 Ru-C 之光學性質與其在  $\text{TiO}_2$  上之吸附量，最後再藉由 AFM 觀察此三種染料在溶液中及吸附在  $\text{TiO}_2$  上的奈米結構。為了對 Ru-C 行交聯聚合反應的反應性作探討也使用了紫外光/可見光光譜與近紅外光光譜進行量測。最後在元件方面，則針對 Ru-C 在交聯前後與加入不同共聚物後的元件表現進行量測分析。

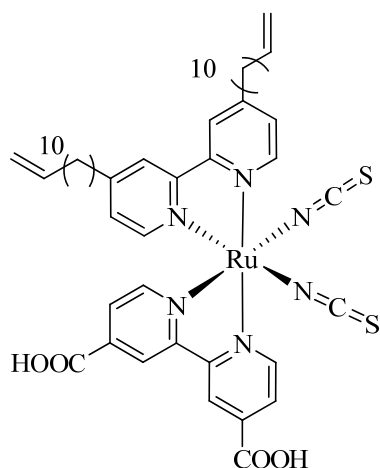


圖 4-1 Ru-C 結構圖

#### 4.2.1 Ru-C 染料的鑑定

染料的結構分別以  $^1\text{H}$ NMR 光譜、 $^{13}\text{C}$ NMR 光譜、UV-Vis 光譜與近紅外線光譜等做鑑定。

##### 4.2.1.1 Ru-C 染料的 NMR 鑑定

將合成出的 Ru-C 做  $^1\text{H}$ NMR 鑑定。其中化合物氫譜如圖 4-2 所示，圖上皆有標示每根峰所代表的 H 原子。從圖 4-2 中可發現，由於兩組雙吡啶的取代基不同，立體結構又為 cis form，使得吡啶上的 12 個 H 都在不同的電子環境下，因此也具有不同的 chemical shift。除此之外，在 4.90-4.98 ppm 與 5.73-5.80 ppm 則也代表了乙烯基上的 H 訊號。同時也量測了  $^{13}\text{C}$ NMR 光譜，如圖 4-3

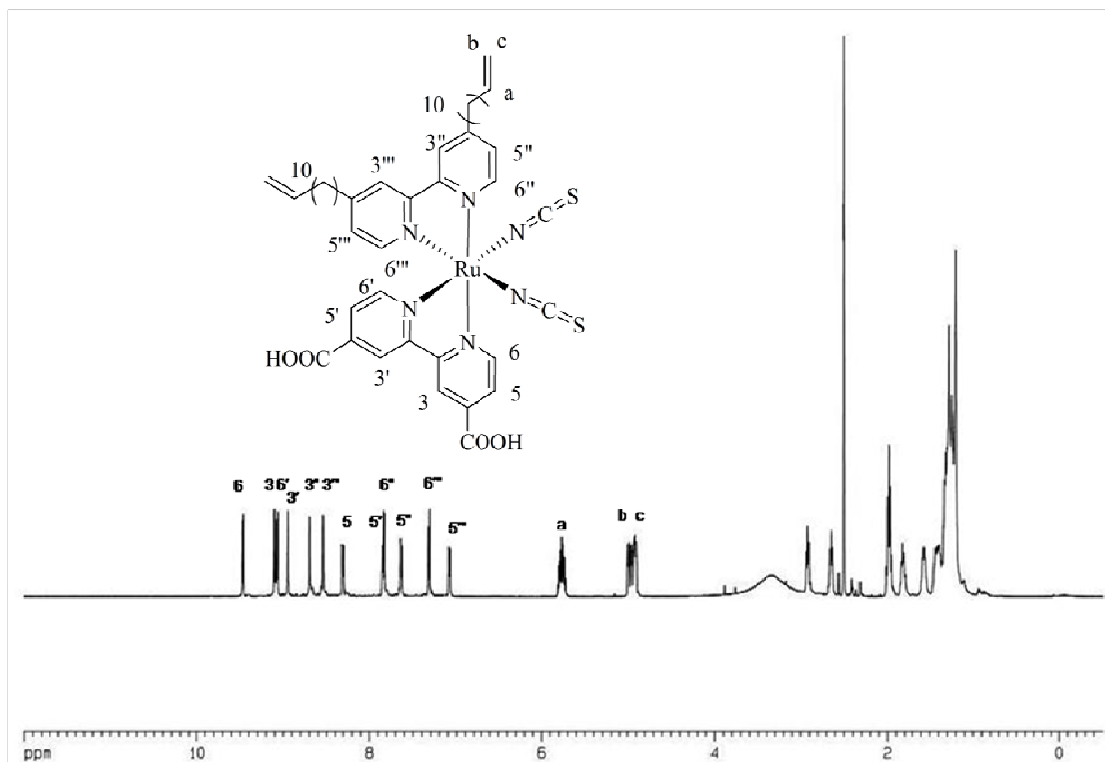


圖 4-2 Ru-C  $^1\text{H}$  NMR 圖

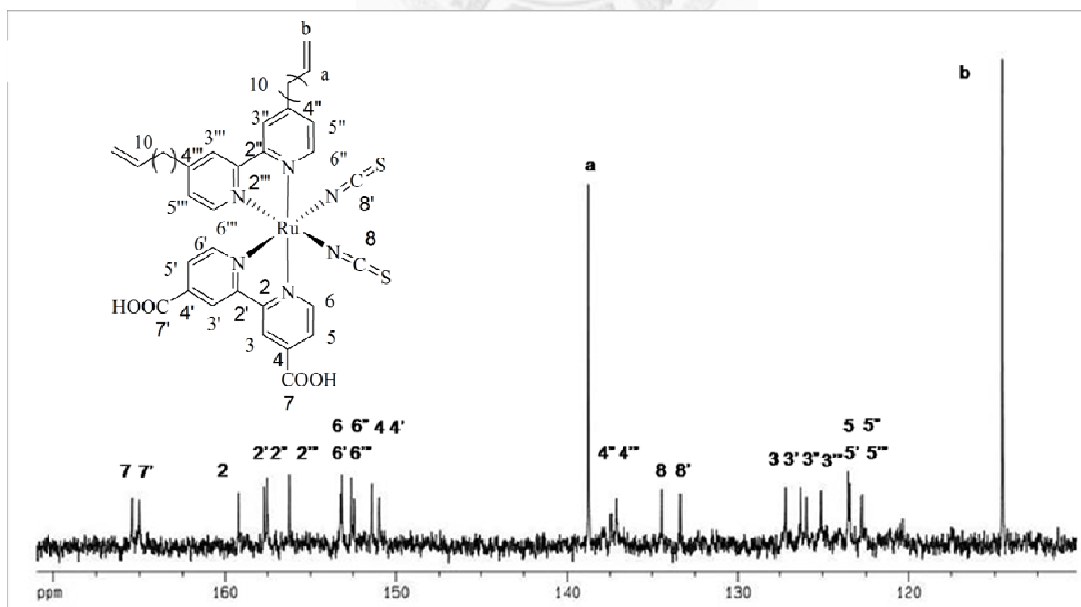


圖 4-3 Ru-C  $^{13}\text{C}$  NMR 圖

從圖4-3中我們可以清楚地標示出在雙吡啶芳香環上一共20個碳，羧酸基上兩個碳以及NCS的取代基上的兩個碳。特別是NCS上的碳位於133-135 ppm 能再次證明是以 *cis form* 配位在鈦金屬中心上的。另外在114及138 ppm的峰值則是屬於乙烯基的碳。

#### 4.2.1.2 Ru-C 與 N3 染料的紫外光/可見光光譜鑑定

將 Ru-C 於 acetonitrile 與 *tert*-butanol 體積比 1 : 1 溶液中，調配濃度  $10^{-6}$ M 至  $10^{-4}$ M，藉由吸收光譜來研究是否在可見光區有良好且寬廣的吸收特性。(圖 4-4) Ru-C 在 426 nm 及 540 nm，各有吸收高峰，此處出現的吸收峰主要是因染料本身位於可見光區的電荷轉移躍遷 (Metal-to- Ligand Charge Transfer, MLCT) 產生，此性質是由於金屬(Ru)的電子傳遞到位於外圍的羧基化吡啶配位鍵的  $\pi$  反鍵結軌域而造成。此外，於紫外光區範圍中，Ru-C 在 314 nm 及 295 nm 之吸收峰為染料分子吡啶官能基  $\pi \rightarrow \pi^*$  躍遷所產生的。

Ru-C 位於 540nm 吸收峰強度皆隨著濃度增加而增加，結果顯示強度的增加與溶液的濃度變化呈正比關係。由 Beer's Law:  $A = \epsilon bc$  求得染料 Ru-C 在波長 540nm 下的吸收係數為  $10400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。(A 表示吸光值； $\epsilon$  表示 extinction coefficient，單位為  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ；b 表示石英管的寬度，單位為 cm；c 表示化學物質在溶液中的濃度，單位為 M)

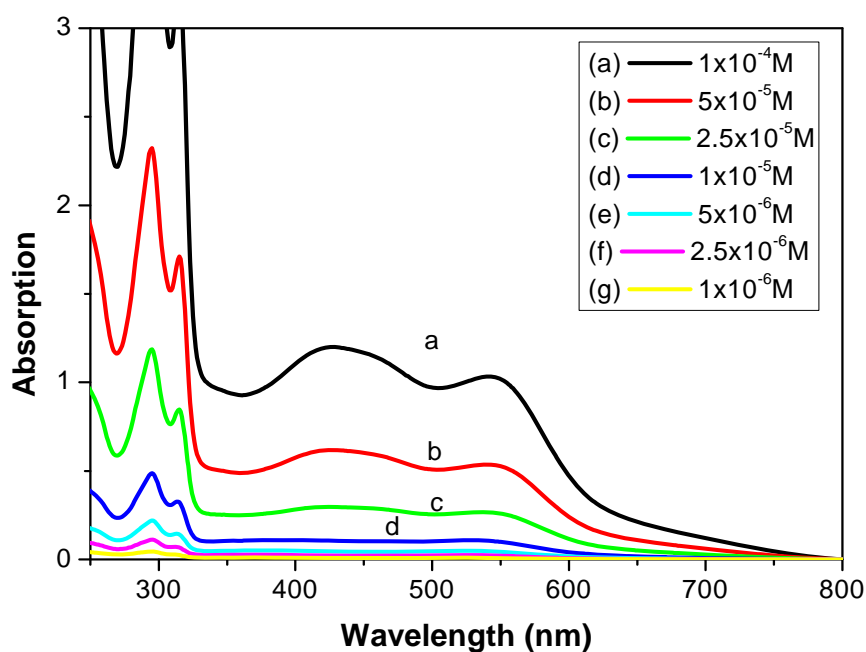


圖 4-4 不同濃度 Ru-C 之 ACN/Terbutanol 溶液 UV-Vis 光譜

### N3 染料的紫外光/可見光光譜鑑定

為了之後的吸附量研究，我們也使用市售的 N3 染料(solaronix)進行 UV-Vis 的量測。同樣將 N3 溶於 Acetonitrile 與 *tert*-butanol 體積比 1:1 溶液中，調配濃度  $10^{-6}\text{M}$  至  $10^{-4}\text{M}$ 。N3 在 419nm 及 547nm 各有吸收高峰，此處出現的吸收同樣是因 MLCT 的原因。此外，於紫外光區範圍中，N3 之吡啶官能基  $\pi \rightarrow \pi^*$  躍遷所產生的之吸收峰在 315nm。將 N3 的 UV-Vis 吸收光譜圖於圖 4-5。另外，N3 位於 547nm 吸收峰強度皆隨著濃度增加而增加，結果顯示強度的增加與溶液的濃度變化呈正比關係，將 N3 的吸收強度隨著濃度變化的關係圖整理於圖 4-5。並由 Beer's Law:  $A = \epsilon bc$  求得染料 N3 在波長 547nm 下的吸收係數為  $14100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。表 4-1 與 4-2 為 Ru-C 及 N3 吸收係數數據整理。(A 表示吸光值； $\epsilon$  表示 extinction coefficient，單位為  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ；b 表示石英管的寬度，單位為 cm；c 表示化學物質在溶液中的濃度，單位為 M)

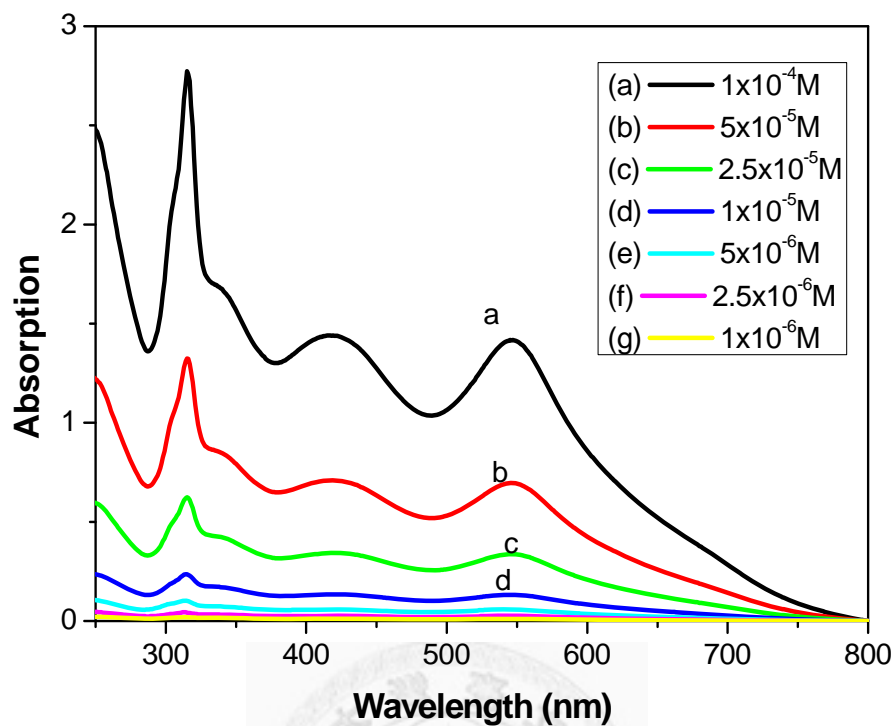


圖 4-5 不同濃度 N3 之 ACN/Terbutanol 溶液 UV-Vis 光譜

表 4-1 Ru-C 及 N3 在 acetonitrile/*tert*-butanol 下的吸收光譜數據表

Complex	Adsorption maximum (nm)			
	$\pi-\pi^*(L^1)$	$\pi-\pi^*(L^2)$	MLCT	
Ru-C	295	314	426	540
N3		315	419	547

$L^1$  表示 Ru-C 之 4,4'-bis(diundec-1-ene)-2-2'-bipyridine 之  $\pi \rightarrow \pi^*$  躍遷

$L^2$  對於 Ru-C 與 N3 皆是表示 4,4'-dcbpy 之  $\pi \rightarrow \pi^*$  躍遷

表 4-2 Ru-C 及 N3 之  $\epsilon$  (吸收係數) 數據表

Complex	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )
Ru-C	10400
N3	14100

#### 4.2.1.3 Ru-C 染料的紅外線光譜鑑定

圖 4-6 為 Ru-C 的紅外線光譜圖，其中 RuC 主要的官能基特徵峰位置分別如下：2102  $cm^{-1}$  (N=C stretching)、2855  $cm^{-1}$  (C-H symmetric stretching)、2922  $cm^{-1}$  (C-H asymmetric stretching)、1613  $cm^{-1}$  (bipyridyl modes stretching)、1382  $cm^{-1}$  (carboxylate groups symmetric stretching)、1719  $cm^{-1}$  (carboxylate groups asymmetric stretching)。

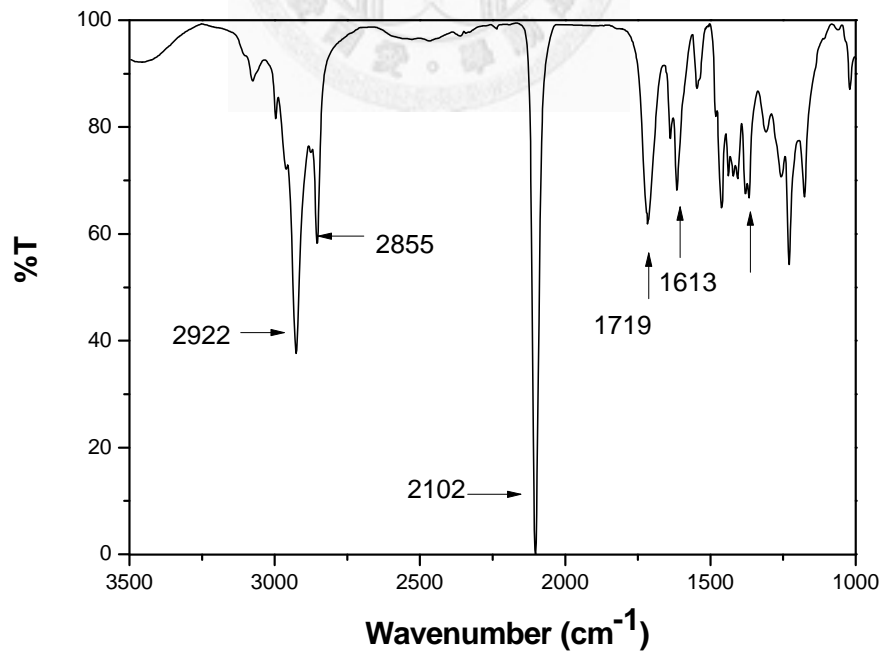


圖 4-6 Ru-C 之 IR 光譜

#### 4.2.2 Ru-C 染料之動態光散射(Dynamic light scattering DLS)奈米結構研究

在這部份中，藉由動態光散射(Dynamic light scattering DLS)觀察此 Ru-C 與 N3 染料在溶液中的奈米結構，並進行比較。首先使用動態光散射(DLS) 將 Ru-C 與 N3 兩種不同染料濃度為  $3 \times 10^{-4}$  M (acetonitrile : *tert*-butanol = 1:1)時，存在於溶液中的聚集其粒徑分布圖如圖 4-7。Ru-C 與 N3 粒徑分別為  $233 \pm 98$  nm 和  $115 \pm 32$  nm。由於 Ru-C 有兩條較長且疏水長碳鏈，可藉由凡得瓦耳力在溶劑中形成糾纏與排列，染料分子易形成較大的聚集(aggregate)，因此測量到的粒徑會較大；而 N3 有四個羧基，容易分散在溶劑中，量測到的粒徑較小。這樣的結果可以與之前的 AFM 結果相對照。(圖 A-7 與圖 A-8)

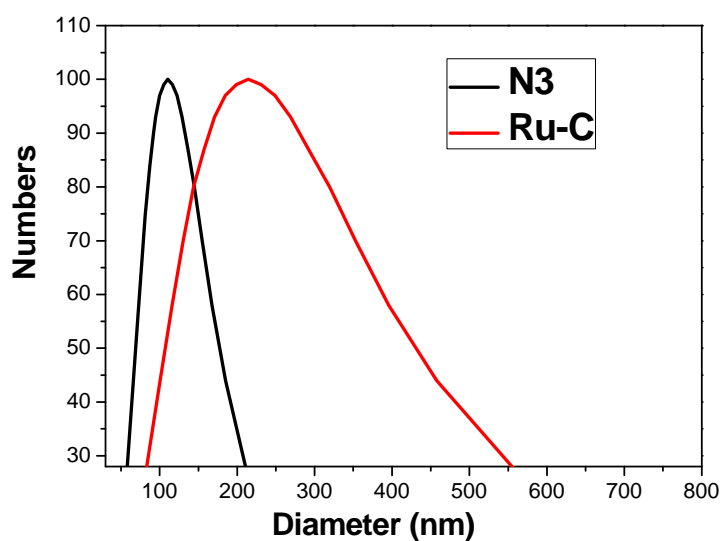


圖 4-7 染料 RuC、N3 濃度  $3 \times 10^{-4}$  M 溶於 ACN-Tertbutanol(體積比 1:1)中的粒徑分佈

在之前的實驗中，可以得到 Ru-C 與 N3 隨不同時間吸附於 TiO<sub>2</sub> 上的 AFM 觀察結果。(圖 A-7 與圖 A-8) 染料基本上都是先以大顆粒型態分散吸附在 TiO<sub>2</sub> 上，未吸附在 TiO<sub>2</sub> 上的染料分子容易再溶回溶液中，長時間觀察發現溶液中的染料分子會慢慢均勻吸附到 TiO<sub>2</sub> 未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定後，可觀察出染料幾乎完全覆蓋 TiO<sub>2</sub> 表面。而在進一步利用化學繪圖軟體 Chemdraw 粗算 Ru-C 與 N3 最佳化結構，再經由 Gauss View3.07 圖像輸出，如圖 4-8 與 4-9。可以發現 Ru-C 分子長度約略為 2.5 nm，N3 則為 1.17 nm，與 AFM 實驗結果互相呼應，形成高度約一個染料分子的均勻表面。

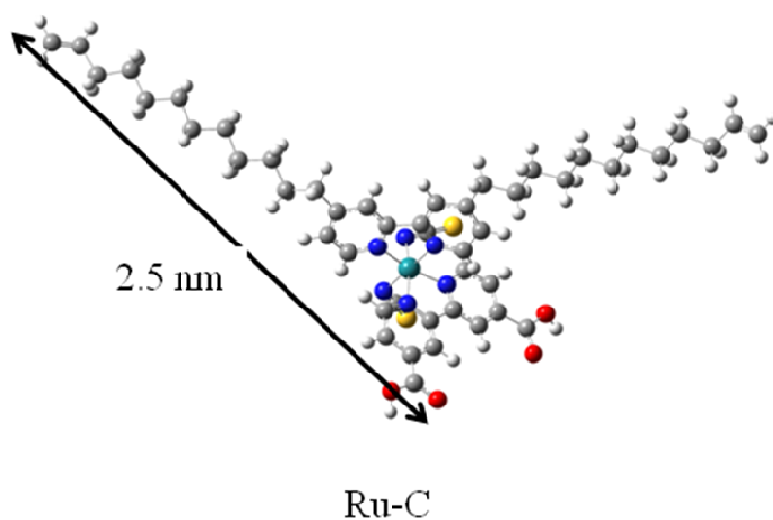


圖 4-8 Ru-C 結構圖與其分子長度

(每個球代表一個原子，淺藍:Ru、深藍:N、黃:S、紅:O、深灰:C、淺灰:H)

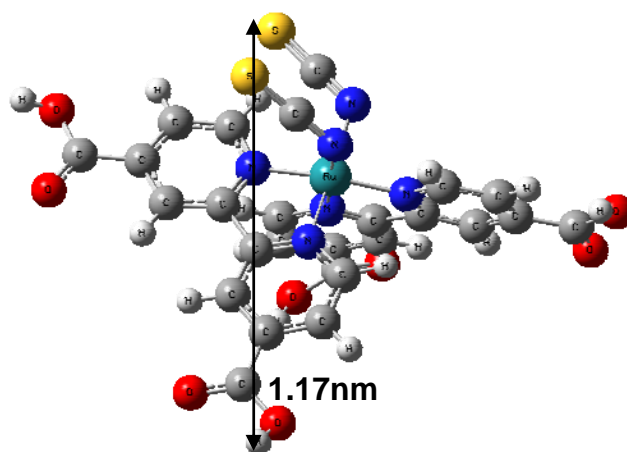


圖 4-9 N3 結構圖與其分子長度

(每個球代表一個原子，淺藍:Ru、深藍:N、黃:S、紅:O、深灰:C、淺灰:H)

#### 4.2.3 Ru-C、N3 染料之吸附量

在得知每個燒結過的 FTO 含有  $\text{TiO}_2$  的表面積為  $0.0528 \text{ m}^2$  後(3.4.2)，接下來利用 UV-vis 吸收光譜比較 N3 與 Ru-C 染料在  $\text{TiO}_2$  上的吸附量。首先，圖 4-10 為 Ru-C 及 N3 溶於  $0.1 \text{ M NaOH}$  水溶液中，調配濃度  $10^{-6} \text{ M}$  至  $10^{-4} \text{ M}$  的 UV-vis 吸收光譜圖，將 Ru-C 及 N3 分別位於  $500 \text{ nm}$  及  $511 \text{ nm}$  的吸收峰強度與溶液的濃度變化關係圖整理成檢量線，如圖 4-11。圖 4-12 為染料吸附 3 小時、6 小時、12 小時、24 小時、48 小時、72 小時與 96 小時，再利用  $0.1 \text{ M}$  的  $\text{NaOH}$  水溶液將染料沖洗，所呈現的 UV-Vis 吸收光譜圖。圖中的吸收強度可藉由檢量線檢測染料隨著吸附時間不同所對應出的濃度，可繪製出染料隨著吸附時間不同其吸附量變化圖，如圖 4-13。將所得知的染料莫耳數，除上  $\text{TiO}_2$  的表面積  $0.0528 \text{ m}^2$ ，可得染料莫耳數於每  $\text{m}^2 \text{ TiO}_2$  表面積隨吸附時間的變化，其結果整理於表 4-3、4-4。整體來說，發現 Ru-C 的吸附量較於 N3 大。

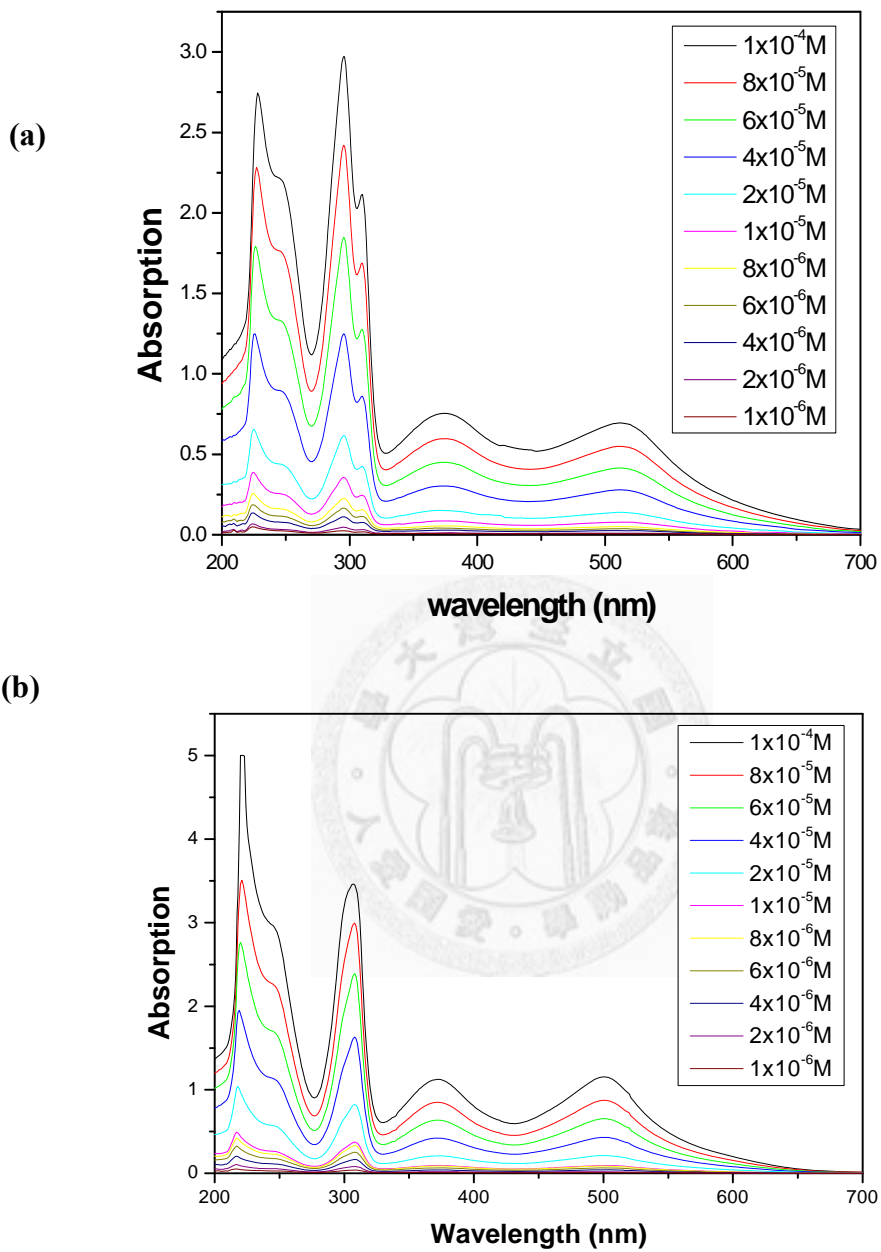


圖 4-10 不同濃度的(a) Ru-C, (b) N3 溶在 0.1M NaOH 的吸收光譜圖

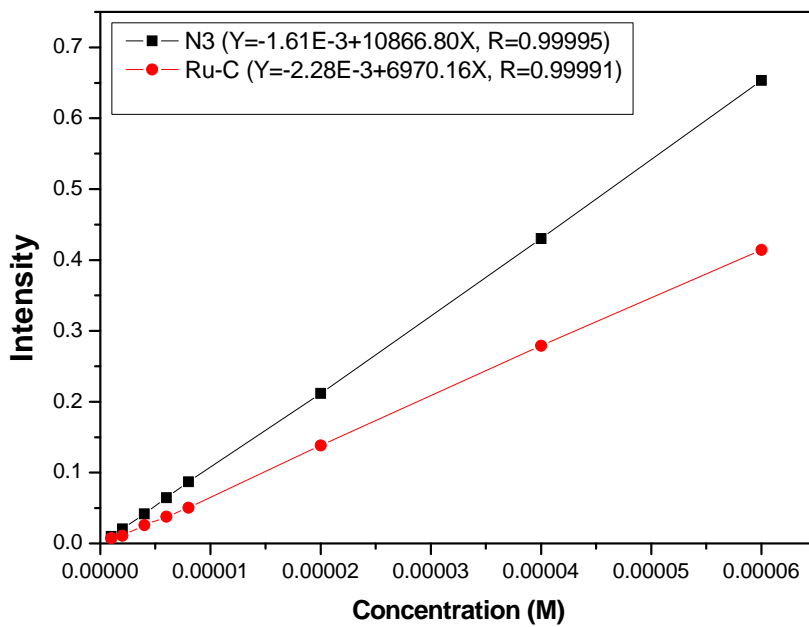


圖 4-11 Ru-C 與 N3 溶在 0.1M NaOH 中，其吸收光譜分別在波長 500nm, 511nm 的強度與濃度之檢量線圖

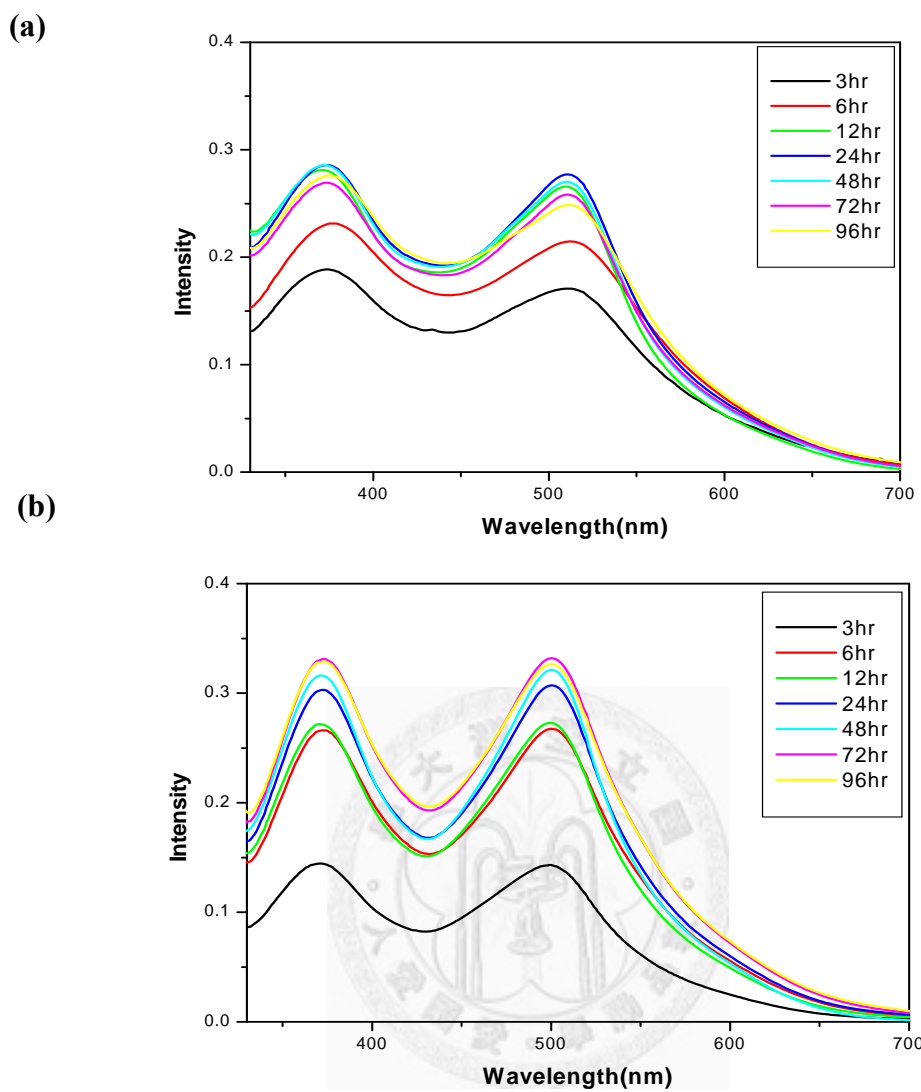


圖 4-12 (a) Ru-C, (b) N3 分別吸附 3 小時、6 小時、12 小時、24 小時、48 小時、72 小時與 96 小時溶在 0.1M NaOH 中之吸收光譜圖

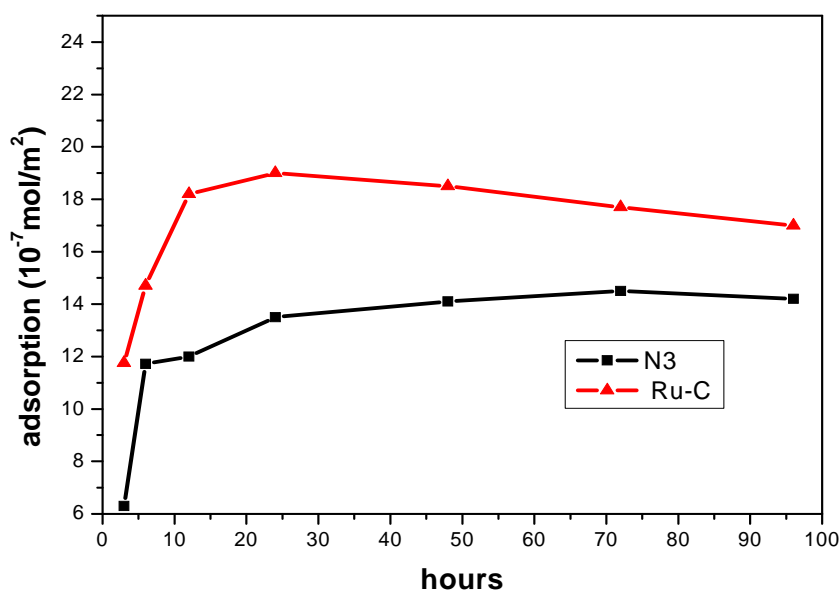


圖 4-13 吸附不同時間的 Ru-EO<sub>3</sub>, Ru-C 與 N3 溶在 0.1M NaOH 中其之吸附量變化圖

為了更加瞭解染料 Ru-EO<sub>3</sub>、Ru-C 及 N3 吸附量變化，利用下列公式計算其單一分子之表面積，結果整理於表 4-3、4-4。

$$S_{dye} = \frac{S_{TiO_2}}{(A_{dye})(N_0)}$$

$A_{dye}$ ：吸附在工作面積為 0.25cm<sup>2</sup> 之染料莫耳數

$N_0$ ：亞佛加厥常數 (6.02 × 10<sup>23</sup>)

$S_{dye}$ ：單一染料分子之表面積

$S_{TiO_2}$ ：0.0528 m<sup>2</sup> (每 0.25cm<sup>2</sup> 工作面積所含 TiO<sub>2</sub> 的表面積)

由表 4-3 顯示，Ru-C 在 12 小時至 48 小時吸附量達最大值，將 24 小時其視為單層吸附，經由上式計算後，求得 Ru-C 的單一分子表面積分別約 0.88 nm<sup>2</sup>。

而由表 4-4 的 N3 吸附量，先分別將 48 小時視為單層，計算出其單一分子表面積

分別為 1.20 nm<sup>2</sup>。文獻[62-63]指出的表面積為 1.6 nm<sup>2</sup>。從吸附量對照時間的圖可以發現，當 24 小時可達單層染料分子。文獻中提到，只有緊密吸附在半導體表面的單層染料分子才能產生有效敏化效率,而多層染料會阻礙電子的傳輸。因此，染料吸附時間在 12 至 24 小時內即可達單層染料分子，並產生最有效的光電轉換效率。

$$\text{Cover ratio} = \frac{(A_{\text{dye}})(N_0)(S_{\text{dye}})}{S_{\text{TiO}_2}}$$

進一步利用上面的公式將吸附量利用單一分子表面積轉換成 cover ratio 可以清楚地看到 Ru-C 染料及 N3 染料的吸附情形。Ru-C 染料在 12 小時即達到 96% 的單層吸附量，而 N3 染料為 86%。兩個染料都將在 24 小時達到完整的吸附。

表 4-3 Ru-C 隨吸附不同時間所對應的濃度與吸附層數數據表

Ru-C	Adsorption amount (10 <sup>-7</sup> mol) <sup>a</sup>	Adsorption (10 <sup>-7</sup> mol/m <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>	Cover ratio <sup>c</sup>
3hr	0.62	11.75	62%
6hr	0.78	14.70	78%
12hr	0.96	18.20	96%
24hr	1.00	19.00	100%
48hr	0.98	18.50	98%
72hr	0.93	17.70	93%
96hr	0.9	17.00	90%

a：吸附在塗有二氧化鈦鍍液並燒結過的 FTO (工作面積為 0.25cm<sup>2</sup>) 的 Ru-C 莫耳數

b：每 m<sup>2</sup> 表面積的 TiO<sub>2</sub> 上吸附的 Ru-C 莫耳數(每 0.25cm<sup>2</sup> 工作面積所含 TiO<sub>2</sub> 的表面積為 0.0528 m<sup>2</sup>)

c：以 12 小時吸附量視為單層、Ru-C 單一分子表面積  $0.88\text{nm}^2$  下，計算出 Ru-C 隨吸附時間的覆蓋率吸附層數

表 4-4 N3 隨吸附不同時間所對應的濃度與吸附層數數據表

N3	Adsorption ( $10^{-7}$ mol) <sup>a</sup>	Adsorption ( $10^{-7}$ mol/m <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>	Cover ratio <sup>c</sup>
3hr	0.33	6.30	45%
6hr	0.62	11.72	85%
12hr	0.63	12.00	86%
24hr	0.71	13.50	100%
48hr	0.74	14.10	101%
72hr	0.77	14.50	105%
96hr	0.76	14.20	104%

a：吸附在塗有二氧化鈦鍍液並燒結過的 FTO (工作面積為  $0.25\text{cm}^2$ ) 的 N3 莫耳數

b：每  $\text{m}^2$  表面積的  $\text{TiO}_2$  上的 N3 莫耳數(每  $0.25\text{cm}^2$  工作面積所含  $\text{TiO}_2$  的表面積為  $0.0528\text{m}^2$ )

c：以 N3 單一分子表面積  $1.6\text{nm}^2$  下，計算出 N3 隨吸附時間的覆蓋率

綜合以上實驗結果發現，如圖 4-14 Ru-C 和 N3 染料吸附  $\text{TiO}_2$  的機制首先是，染料分子先以類似微胞顆粒或是大顆粒聚集的型態分散吸附在  $\text{TiO}_2$  上，由於離  $\text{TiO}_2$  較遠的染料分子容易再溶回溶液中，長時間觀察發現溶液中的染料分子會慢慢均勻吸附到  $\text{TiO}_2$  未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定之後，最後可觀察出染料完全覆蓋  $\text{TiO}_2$ ，形成高度約一個染料分子的均勻表面。而 Ru-C 在 12 小時達單層染料分子，且分子為直立於  $\text{TiO}_2$  表面上，N3 因帶有四個羧基化吡啶配位鍵，所以容易整個分子平躺於  $\text{TiO}_2$  表面上，使得單一分子表面積較 Ru-C 大，在吸附 24 小時內即達單層。

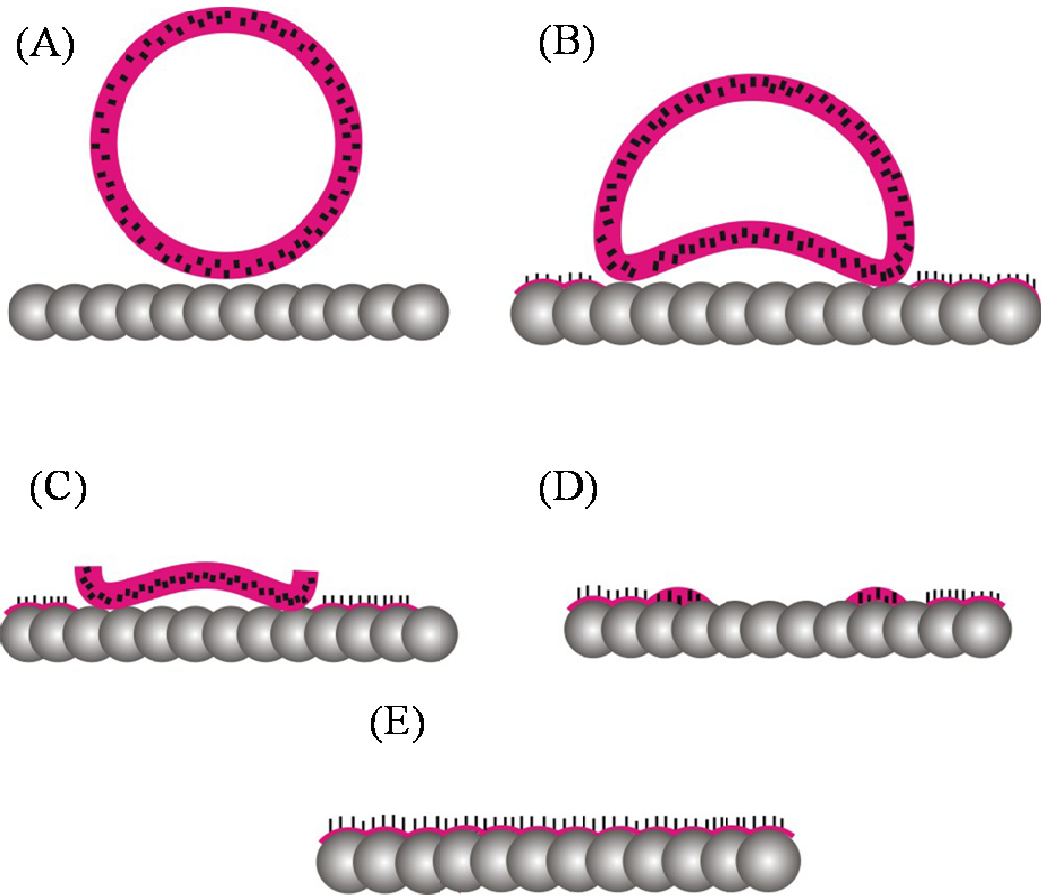


圖 4-14 Ru-C 染料吸附機構示意圖

#### 4.2.4 Ru-C 染料的交聯性質鑑定

Ru-C 染料被用來進行聚合(交聯)反應，其反應性一方面我們使用近紅外光光譜觀察其特定官能基的消長，另一方面可利用經由其吸附在  $\text{TiO}_2$  反應後的薄膜搭配鹼性溶液洗脫的紫外光/可見光光譜量測來證明。除了單獨的 Ru-C 外，加入 MAA 和自行合成的具有丙烯酸官能基行聚合反應的離子液體 AMImI 一起共聚合的研究也包含在其中。

#### 近紅外光光譜

將含有 Ru-C 染料及 1mol% 的 AIBN 之 acetonitrile 溶液滴在載玻片上，在  $300\text{W}/\text{m}^2\text{UV}$  光曝照下 1 分鐘，再放進烘箱中以  $50\text{ }^\circ\text{C}$  加熱 20 分鐘。將固體取下混合 KBr 粉末研磨，壓片後量測近紅外光光譜。圖 4-15 中是反應前後以 NCS 官

能基在  $2100\text{ cm}^{-1}$  的吸收做歸一化的近紅外光光譜疊圖。在  $907\text{ cm}^{-1}$  及  $3070\text{ cm}^{-1}$  的峰值有減少的趨勢，而這代表乙烯基可以進行反應。即使乙烯基的單體以經常被使用在製造熱固性的高分子產品，但其反應性跟反應的條件與反應物的類型有關。

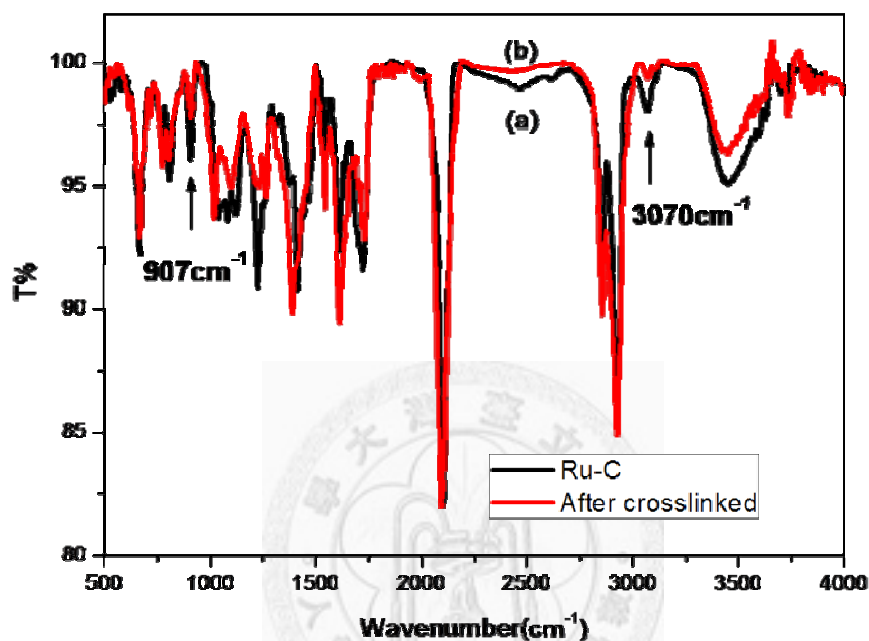


圖 4-15 Ru-C 染料反應前後 IR 光譜圖

#### 紫外光/可見光光譜

Ru-C 染料的反應性可以從是否能阻止或減緩其從  $\text{TiO}_2$  上脫附的程度來確認。在浸泡過 Ru-C 染料 24 小時的  $\text{TiO}_2$  試片上滴加  $1 \times 10^{-5}\text{ M}$  的 AIBN acetonitrile 溶液，以  $300\text{ W/m}^2$  的 UV 光曝照下 1 分鐘，再放進烘箱中以  $50\text{ }^\circ\text{C}$  加熱 20 分鐘完成聚合反應。N3 染料浸泡的  $\text{TiO}_2$  試片則被當成對照組。準備好的試片則在使用  $0.1\text{ N}$  的 NaOH 混合鹼性溶液(EtOH/tertiarybutanol/  $\text{H}_2\text{O}$  volumn ratio 1: 1:1)浸泡一分鐘前後分別進行 UV-Vis 光譜量測，進行染料含量的比較。Ru-C 與從圖 4-16 中，可以發現未處理的 Ru-C 在經鹼液浸泡後在  $520\text{ nm}$  左右只剩下原來 34% 的吸收度，而有交聯的 Ru-C 染料組在  $520\text{ nm}$  的峰值位置仍保有 73% 的吸收度，而相對於對照組的 N3 染料則幾乎全部被溶劑脫附。圖 4-17 則是加入 MAA 進

行共聚合反應的試片，則保有 83% 的吸收度，為三者中最高的一組。由於染料是以 carboxylic acid 端與  $\text{TiO}_2$  以鍵結的方式連接，Ru-C 上疏水的 aliphatic long chain 與乙烯基端(Vinyl)則是遠離  $\text{TiO}_2$  表面，由此可知在與 MAA 行共聚合反應後，交聯的 Ru-C-cross-MAA 將會提供延伸的疏水保護層，並進一步避面染料脫附的現象發生。

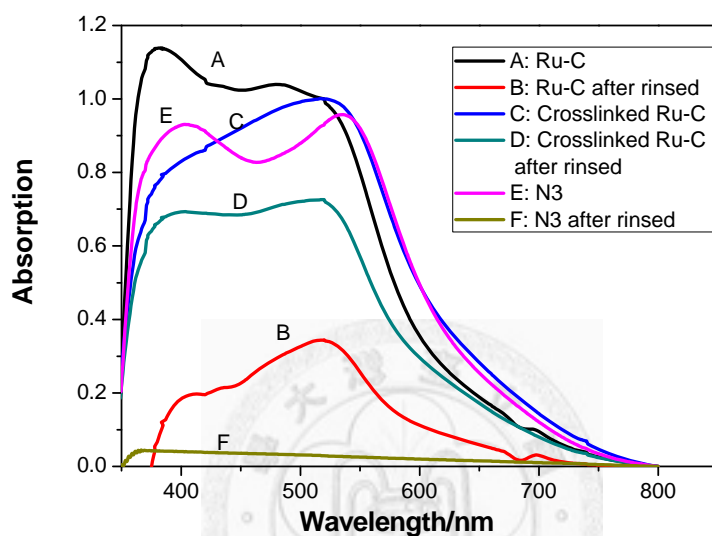


圖 4-16 N3、Ru-C 染料之  $\text{TiO}_2$  脫附測試之 UV-Vis 光譜圖

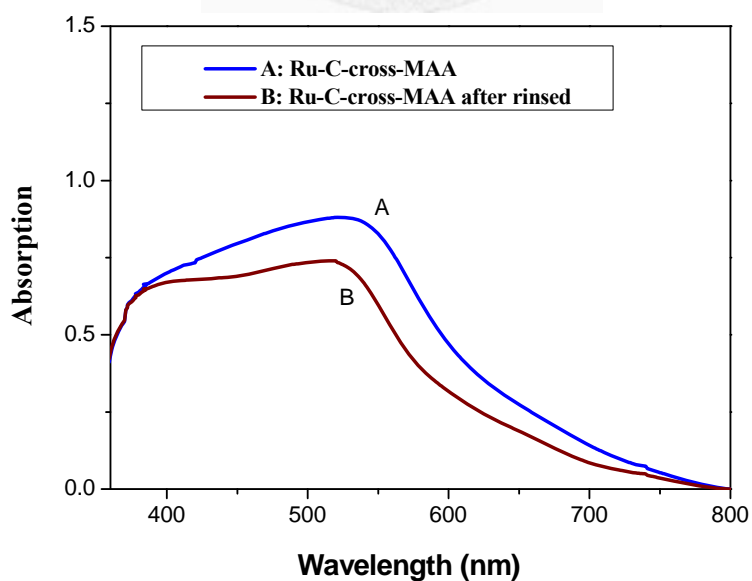


圖 4-17 Ru-C 與 Ru-C-cross-MAA 共聚物之  $\text{TiO}_2$  脫附測試之 UV-Vis 光譜圖

#### 4.2.5 Ru-C 染料之太陽能電池元件

在這一節中我們將討論利用 Ru-C 染料及其交聯型態製成太陽能電池元件後的表現。另外我們也將引進 MAA 來進行表面改質。

圖 4-18 Ru-C、Crosslinked Ru-C 與 Ru-C-cross-MAA 三種不同處理的太陽能電池元件在使用乙腈液態電解質(0.5M LiI, 0.05M I<sub>2</sub>, 0.5M TBAP, in ACN)，入射光強度為 100mW/cm<sup>2</sup> 之 I-V 特徵圖，並將結果整理在表 4-5 中。由圖及表中可以發現未經處理的 Ru-C 染料具有較高的短路電流值，而經過交聯處理的 Crosslinked Ru-C 和 Ru-C-cross-MAA 皆造成電流值下降，而在開環電壓的表現上則差不多。這可能是由於在反應的過程中，AIBN 所產生的自由基或加熱的過程會破壞染料的結構，造成電流值下降。而從表中發現 Ru-C 染料的效率為 5.94%，Voc 為 0.67V，Jsc 為 14.72mA/cm<sup>2</sup>。經交聯後的 Crosslinked Ru-C 與 Ru-C-cross-MAA 表現則皆在 5.1~5.2% 左右。

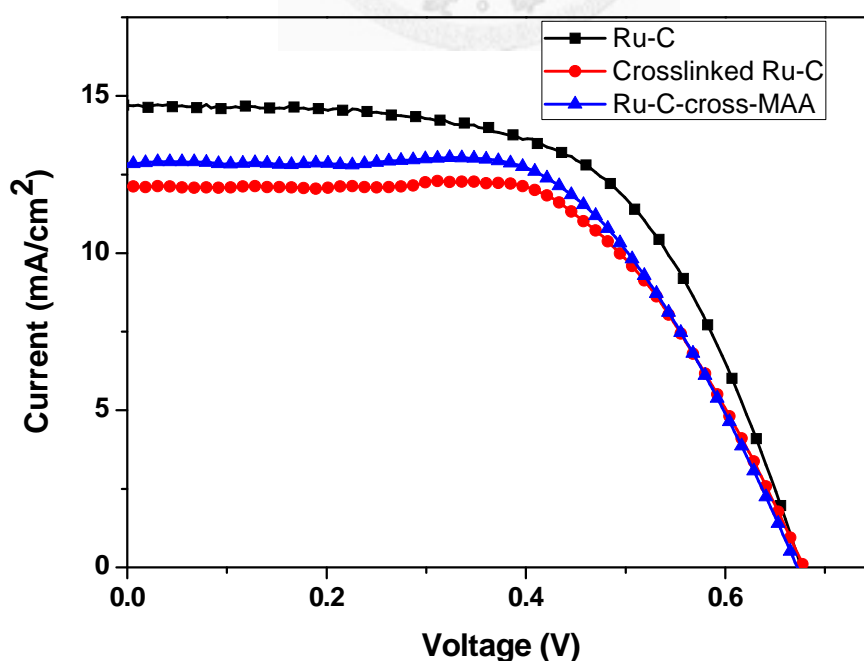


圖 4-18 Ru-C、交聯型 Ru-C 與其 MAA 共聚改質元件之 I-V 特徵曲線圖

表 4-5 Ru-C、交聯型 Ru-C 與其 MAA 共聚之改質元件表現

	$\eta$ (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
<b>Ru-C</b>	5.94±0.25	0.67±0.017	14.72±1.15	0.63±0.03
<b>Crosslinked Ru-C</b>	5.10±0.37	0.68±0.030	11.1±1.42	0.67±0.03
<b>Ru-C-cross-MAA</b>	5.18±0.19	0.67±0.010	12.53±0.72	0.63±0.01

接著將 Crosslinked Ru-C 與 Ru-C-co-MAA 兩種處理過的太陽能電池進行長期穩定性測試，並與 N3 染料作比較。這裡所使用的電解質為 PMA 膠態電解質。從圖 4-19 中可以發現以 N3 染料製備的太陽能電池元件在第 10 天後效率便快速下降，交聯組的 Ru-C 染料則在一開始會有效率上升的情形出現，這是因為膠態電解質需要較長的時間填滿多孔隙的 TiO<sub>2</sub>。從這樣的結果中我們可以發現交聯的 Crosslinked Ru-C 和 Ru-C-cross-MAA 皆具有優越的長期穩定性表現。

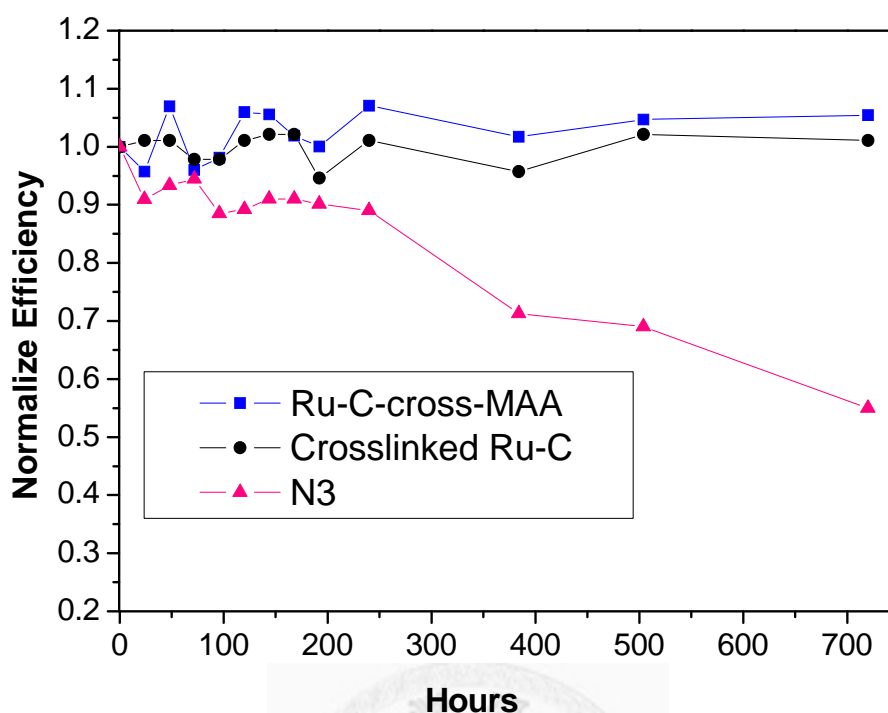


圖 4-19 N3、交聯型與MAA共聚改質元件之長期穩定性測試

#### 4.3 Ru-C 與 N3 染料製備之太陽能電池元件與其 IMVS/IMPS 分析

在本章前段討論了關於 N3 染料與 Ru-C 染料在  $\text{TiO}_2$  上的不同吸附型態，在這裡想進一步從太陽能電池的元件表現比較中與使用 Intensity Modulated photovoltage/Photocurrent spectroscopy (IMVS/IMPS) 的分析技術來探討。IMVS/IMPS 的分析技術以單波長光強度為  $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$  綠光為光源( $\lambda = 530\text{nm}$ )。經第一章的公式 1-9~1-15 運算可求得  $\tau_{\text{IMVS}}$  及  $\tau_{\text{IMPS}}$ ，可得電子擴散係數及電子收集效率。圖 4-20(a)為照光下 Ru-C 與 N3 染料在乙腈液態電解質( $0.5\text{M LiI}$ 、 $0.05\text{MI}_2$ 、 $0.5\text{MTBP}$  in ACN)下的元件 I-V 圖，可以發現 N3 染料在不管是  $V_{\text{oc}}$  或  $J_{\text{sc}}$  都比 Ru-C 染料高出。而在暗電流的圖 4-20(b)中也可以發現 N3 染料之元件具有較少的暗電流產生。而在圖 4-21 的 IPCE 圖結果中我們也可以發現 N3 有較高的效率轉換表現。為了進一步確認 charge

recombination 在這個過程中扮演的角色，IMVS/IMPS 的結果在圖 4-22 中並整理成表 4-6。

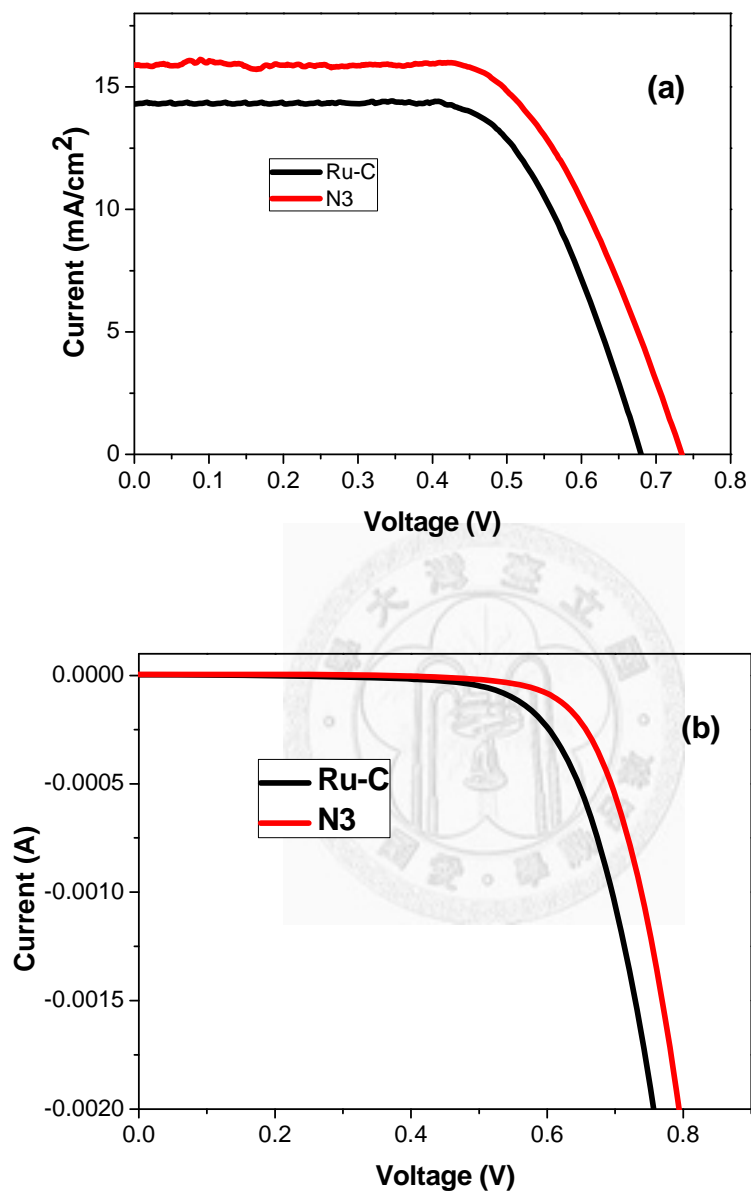


圖 4-20 Ru-C 與 N3 染料在 ACN 液態電解質下之(a)照光元件 I-V 圖與(b)未照光之 I-V 圖

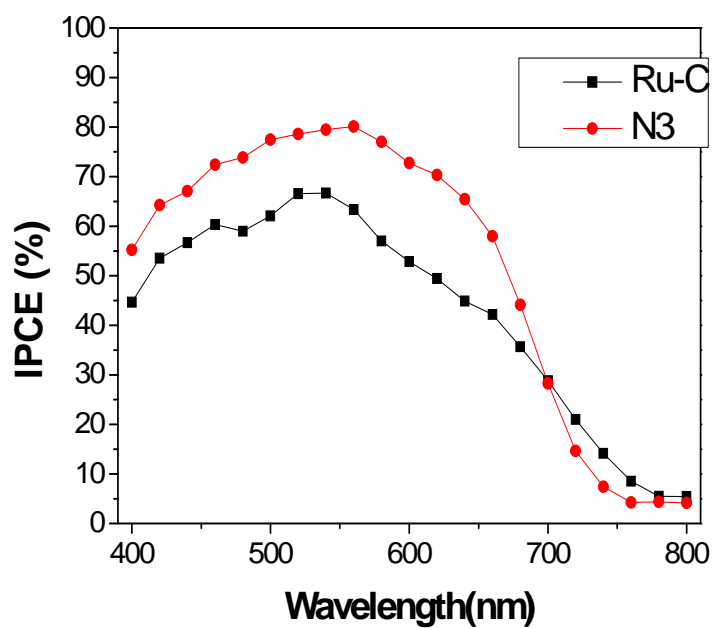
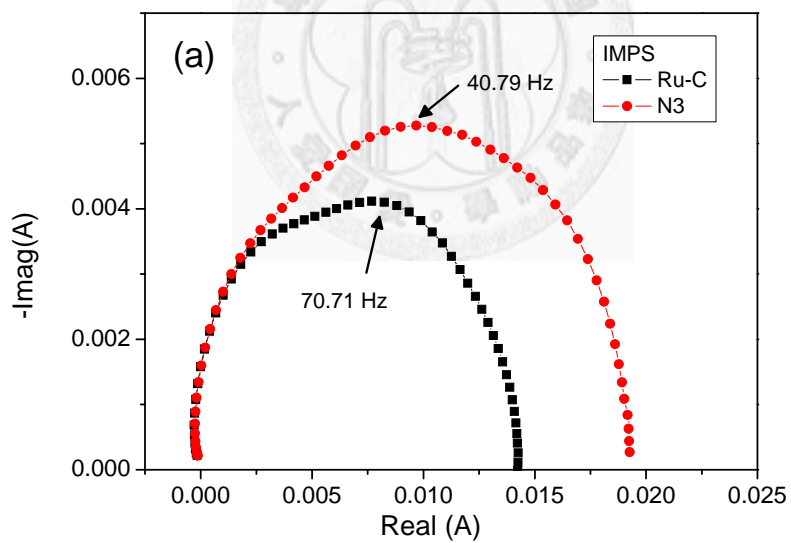


圖 4-21 Ru-C 與 N3 染料在 ACN 液態電解質下之 IPCE 圖



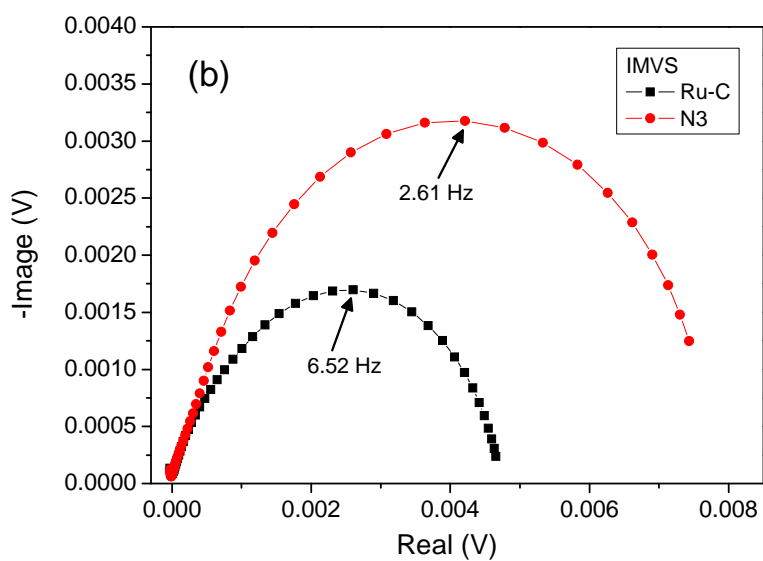


圖 4-22 Ru-C 與 N3 染料在 ACN 液態電解質下之(a)IMPS 與(b)IMVS 圖

表 4-6 在光強度  $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$  下，ACN 電解質對 Ru-C、N3 元件之  $\tau_{\text{IMVS}}$ 、 $\tau_{\text{IMPS}}$ 、電子擴散係數及電子收集效率  $\eta_{\text{CC}}$

	$\tau_{\text{IMVS}}$ (s)	$\tau_{\text{IMPS}}$ (s)	Electron diffusion coefficient ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	Charge collection efficiency ( $\eta_{\text{CC}}$ )
Ru-C	0.0244	0.0023	$1.77\text{E}-07$	90.78%
N3	0.0611	0.0039	$1.025\text{E}-07$	93.61%

與 N3 染料比起來，Ru-C 製備之元件的  $\tau_{IMVS}$  明顯較短，由於 IMVS 測得之生命週期為開環狀況下，電流為零，所以在染料吸收光線後所產生之電子電洞對在分離後，電子只會受 recombination 的機率影響其生命週期。與前面暗電流或照光下的 Voc 數據做比較，Ru-C 的 charge recombination 的確較 N3 嚴重。在之前的 AFM 吸附觀察中也可以發現 Ru-C 染料由於以較直立的方式吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面使得在吸附表面上留下了較多的空隙(比較圖 2-32 與圖 2-33)。推測可能由於這些空隙增加了電解質中 I<sup>3-</sup> 與 TiO<sub>2</sub> 直接接觸而產生 charge recombination 的機率上升，進而降低了 Voc、增加暗電流等。而從元件的表現數據也可發現 N3 具有較好的 Jsc、較短的  $\tau_{IMPS}$  與較高的 charge collection efficiency。這和 N3 的吸附型態是較平躺的，且兩組配位基上均帶有可以傳遞電子至 TiO<sub>2</sub> 的酸基，提高了電子傳遞的效率進一步影響元件表現。

#### 4.4 Ru-C 可交聯型鈦金屬染料 Ru-C 小結

本章首先成功合成出帶有疏水性的長碳鏈段與帶有乙烯基可反應的 Ru-C 染料。在以 NMR、UV、IR 等圖譜確定其結構與基本光學性質後，首先探討與比較了 Ru-C 染料與 N3 染料在溶液中或吸附在 TiO<sub>2</sub> 上的型態於行為。研究結果發現，利用 DLS 與實驗室之前 AFM 結果研究 Ru-C 和 N3 染料分子先以類似微胞顆粒型態分散吸附在 TiO<sub>2</sub> 上，由於離 TiO<sub>2</sub> 較遠的染料分子容易再溶回溶液中，隨時間增加而形成中間留有凹槽的環狀染料聚集結構，長時間觀察發現溶液中的染料分子會慢慢均勻吸附到 TiO<sub>2</sub> 未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定後，可觀察出染料完全覆蓋 TiO<sub>2</sub>，形成高度約一個染料分子的均勻表面。而吸附量方面，Ru-C 在 12 小時達單層染料分子，且分子為直立於 TiO<sub>2</sub> 表面上，而 N3 因帶有四個羧基化吡啶配位鍵，所以容易整個分子平躺於 TiO<sub>2</sub> 表面上，使得單一分子表面積較 Ru-C 來得大。

而在元件方面，利用液態與膠態電解質研究 Ru-C 染料在行交聯反應前後的

效率中可以發現不管是單純的染料交聯或加入共聚物 MAA，在元件上雖然略有降低，卻可以減少 Ru-C 從二氧化鈦表面脫附的狀況而提昇染料敏化太陽能電池的長效穩定度。而結合 Ru-C 與 N3 不同的吸附型態我們可以藉由 IMVS/IMPS 的技術分析得知 N3 較為平躺的吸附可帶來較少的 recombination 機率，反應在元件的 Voc 與暗電流表現上。



## 第五章 可交聯型鈦金屬染料 Ru-S

### 5.1 引言

在 DSSC 中最常被使用的鈦金屬染料，其合成設計通常是在雙吡啶配位基上針對不同的需求進行各種官能基修飾，不管是長碳鏈段、氧乙烷基團鏈段、加強吸收光譜廣度與強度的雙鍵或各種共軛芳香環基團。由於染料合成步驟繁瑣，使得染料開發所需的時間成為 DSSC 研究進展的關鍵。在本論文中，目地在設計具有良好反應性的鈦金屬染料分子，利用吸附在二氧化鈦層後再加入不同的功能性單體進行聚合反應。這樣的方式除了提供高穩定性的染料層避免脫附外，更可以節省在達到以各種不同方向嘗試改善元件效率的同時，卻因為設計不同染料所必須花費的冗長合成時間。因而可以利用不同的功能性單體或單體來改變染料層的性质，進一步研究元件效率的提升與改善。

### 5.2 Ru-S

在這一部分，與第四章的 Ru-C 概念相同，為了讓鈦金屬染料的結構上帶有可進行交聯聚合反應的官能基，本章節設計並合成了另一帶有可進行交聯反應官能基且具有更佳反應性的染料 Ru-S，其可供反應的官能基為苯乙烯基團 (Styryl)。和 Ru-C 相同的，Ru-S 染料能夠使用 AIBN 當作起始劑進行聚合反應。Ru-S 的結構如下圖 5-1:

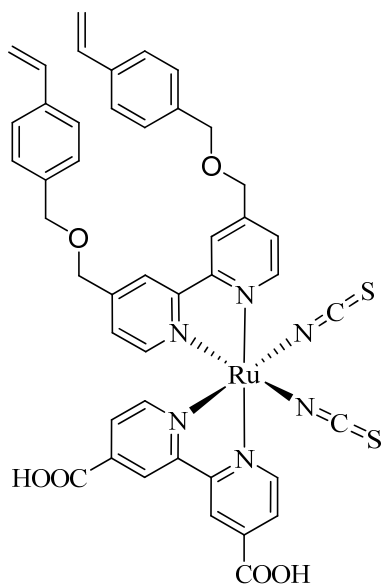
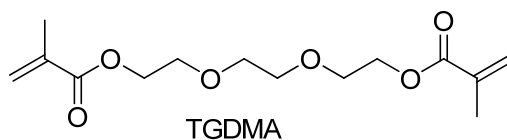
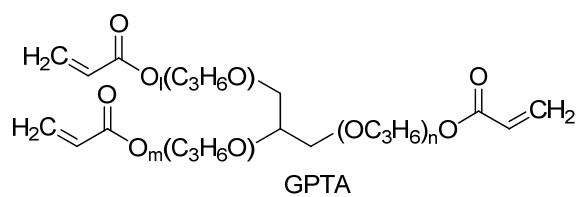


圖 5-1 Ru-S 結構圖

除了結構鑑定與交聯反應性外，關於 Ru-S 在太陽能電池的應用上，一共使用了兩種共聚單體去做吸附在二氧化鈦上的 Ru-S 染料層表面改質，除了實驗室之前研究用過的 Glycerol propoxylate triacrylate (GPTA)外(附錄 A)、在本論文中將使用 Triethyleneglyco -dimethacrylate (TGDMA)與 1-(2-(acryloyloxy)ethyl) -3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium iodide (AMImI) 兩種功能性單體。其改質後之元件效果將會在第六章介紹。(圖 5-2)



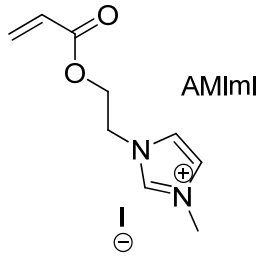


圖 5-2 GPTA、TGDMA 與 AMImI 之結構圖

### 5.2.1 Ru-S 染料的鑑定

染料的結構一樣分別以  $^1\text{H}$ NMR 光譜、 $^{13}\text{C}$  NMR、2D HMQC NMR、UV-Vis 光譜與近紅外線光譜等做結構上的鑑定。

#### 5.2.1.1 Ru-S 染料的 NMR 鑑定

將合成出的 Ru-S 做  $^1\text{H}$ NMR 鑑定。其中化合物氫譜如圖 5-3 與圖 5-4 所示，圖上皆有標示每根峰所代表的 H 原子。

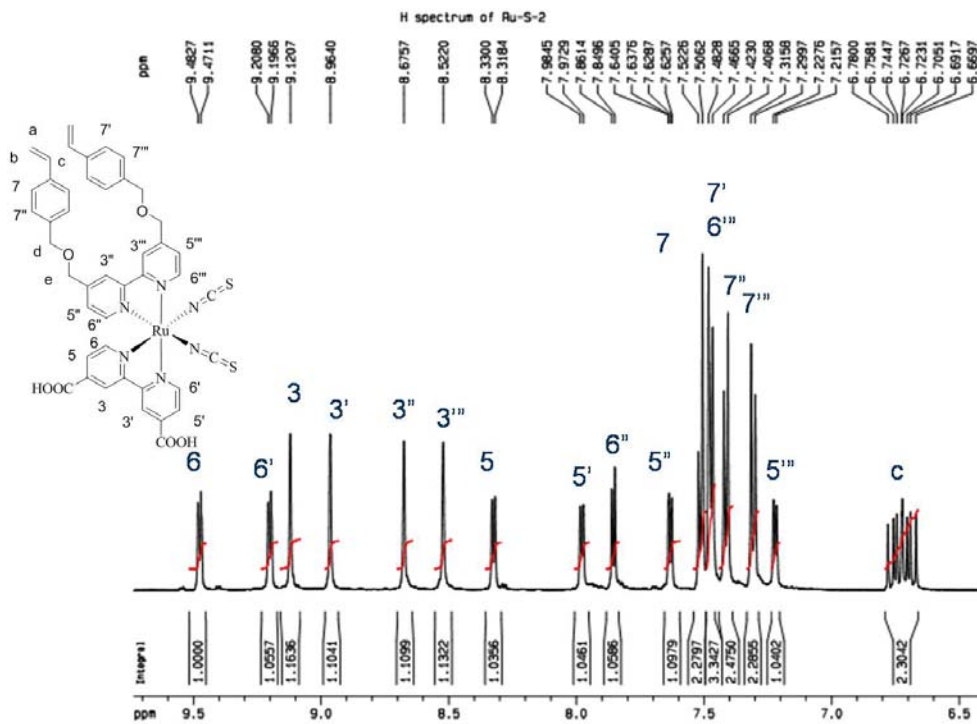


圖 5-3 Ru-S  $^1\text{H}$ NMR 圖(1)

同樣從圖 5-3 中可發現，由於兩組雙吡啶的取代基不同，立體結構又為 *cis* form，使得吡啶上的 12 個 H 都在不同的電子環境下，因此也具有不同的 chemical shift。而苯環上的四種不同 H 訊號則在 7.3-7.5 ppm 之間。而在圖 5-4 中，在 5.24、5.82 及 6.72 ppm 的 peaks 則代表了乙烯基上的不同 H 的訊號。也由於 *cis* form 的立體結構因此位於雙吡啶與苯環中間的 ether linkage 上的 H 訊號也被分開成 4 根不同的峰。



圖 5-4 Ru-S  $^1\text{H}$ NMR 圖(2)

而在  $^{13}\text{C}$  NMR 圖 5-5 中可以發現羧酸基上兩個碳以及 NCS 的取代基上的兩個碳分別在 165 及 133 ppm 附近，苯環上的 C9、C10、C11 與 C12 也因為 *cis* form 的結構原因產生不同的 chemical shift。苯乙烯官能基的 Ca 及 Cb 訊號則分別出現在 114 ppm 和 137 ppm 左右。

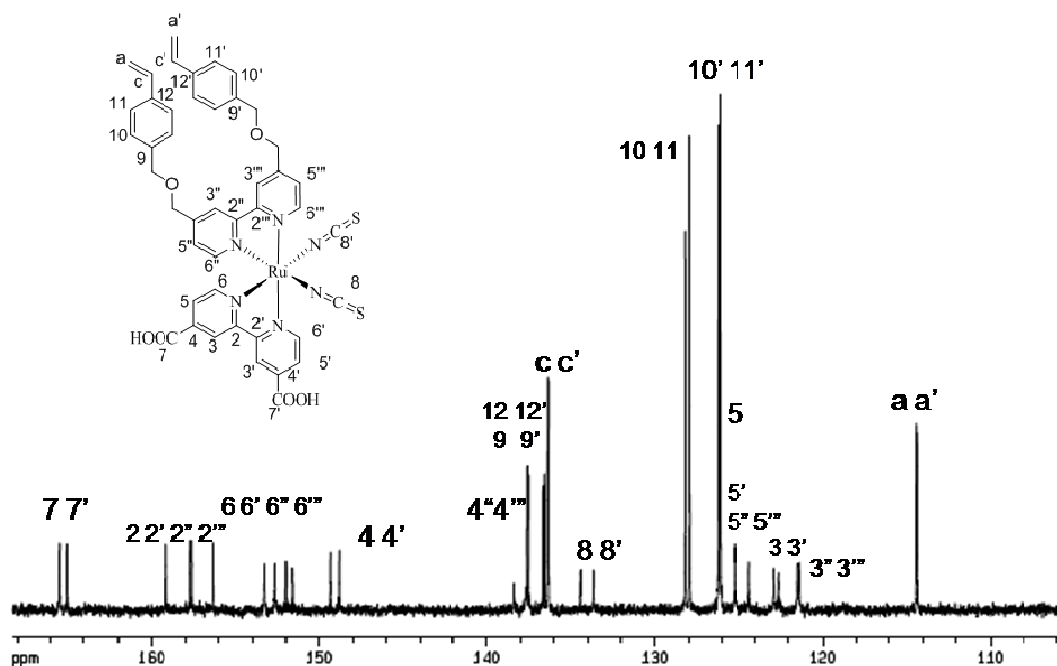


圖 5-5 Ru-S  $^{13}\text{C}$  NMR 圖

圖 5-6 則為 Ru-S 之 2D HMQC NMR 圖可進一步確認  $^1\text{H}$ -NMR 與  $^{13}\text{C}$ NMR 圖上各 peaks 之相對位置。

HMQC of Ru-S

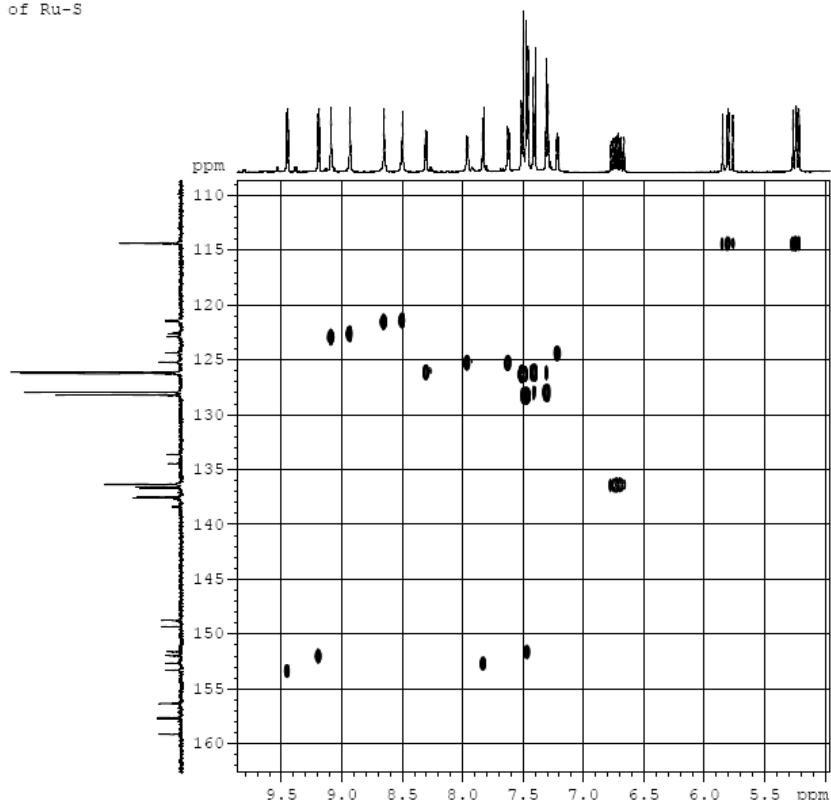
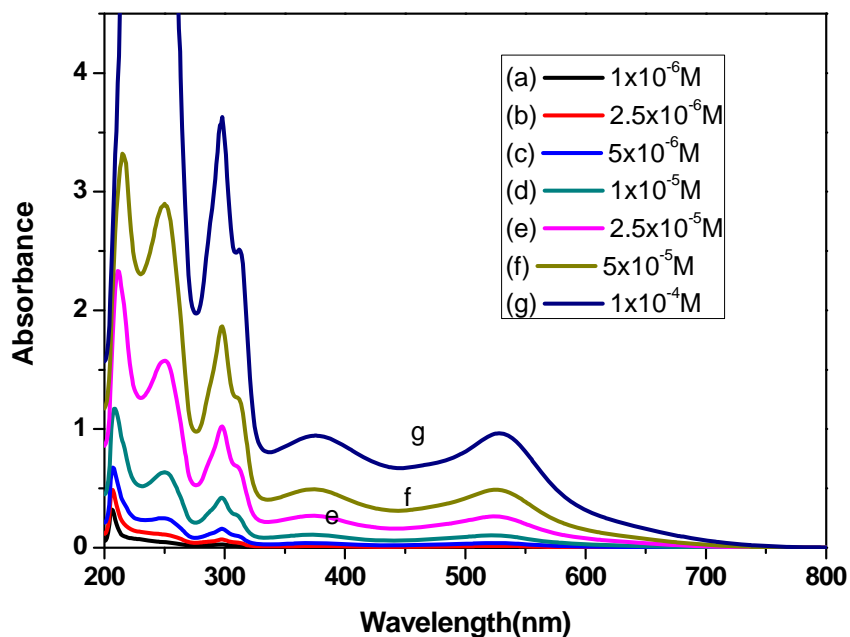


圖 5-6 Ru-S HMQC 2D NMR 圖

#### 5.2.1.2 Ru-S 染料的紫外光/可見光光譜鑑定

將 Ru-S 染料溶於 acetonitrile 與 *tert*-butanol 體積比 1 : 1 溶液中，調配其濃度  $10^{-6}\text{M}$  至  $10^{-4}\text{M}$ ，藉由吸收光譜來研究是否在可見光區有良好且寬廣的吸收特性。(圖 5-7) Ru-S 在 375 nm 及 522 nm，各有吸收高峰，此處出現的吸收峰主要是因染料本身位於可見光區的電荷轉移躍遷 (MLCT) 產生，由於金屬(Ru)的電子傳遞到位於外圍的羧基化吡啶配位鍵的  $\pi$  反鍵結軌域而造成。此外，於紫外光區範圍中，Ru-S 在 297 nm 及 250 nm 之吸收峰為染料分子吡啶官能基  $\pi \rightarrow \pi^*$  躍遷所產生的。Ru-S 位於 522 nm 吸收峰強度皆隨著濃度增加而增加，結果顯示強度的增加與溶液的濃度變化呈正比關係。由 Beer's Law 求得染料 Ru-S 在波長 540nm 下的吸收係數為  $10585 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。



Complex	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ ) ( $\lambda=522$ nm)	Adsorption maximum (nm)			
		$\pi - \pi^*$	$\pi - \pi^*$	MLCT	
Ru-S	10585	250	297	375	522

圖 5-7 不同濃度 Ru-S/ACN/Terbutanol 溶液 UV-Vis 光譜

### 5.2.1.3 Ru-S 染料的紅外線光譜鑑定

圖 5-8 為 Ru-S 的紅外線光譜圖，其中 Ru-S 主要的官能基特徵峰位置分別如下： $2104\text{ cm}^{-1}$ (N=C stretching)、 $2861\text{ cm}^{-1}$ (C-H symmetric stretching)、 $2926\text{ cm}^{-1}$ (C-H asymmetric stretching)、 $1616\text{ cm}^{-1}$ (bipyridyl modes stretching)、 $1462\text{ cm}^{-1}$ (carboxylate groups symmetric stretching)、 $1716\text{ cm}^{-1}$ (carboxylate groups asymmetric stretching)。

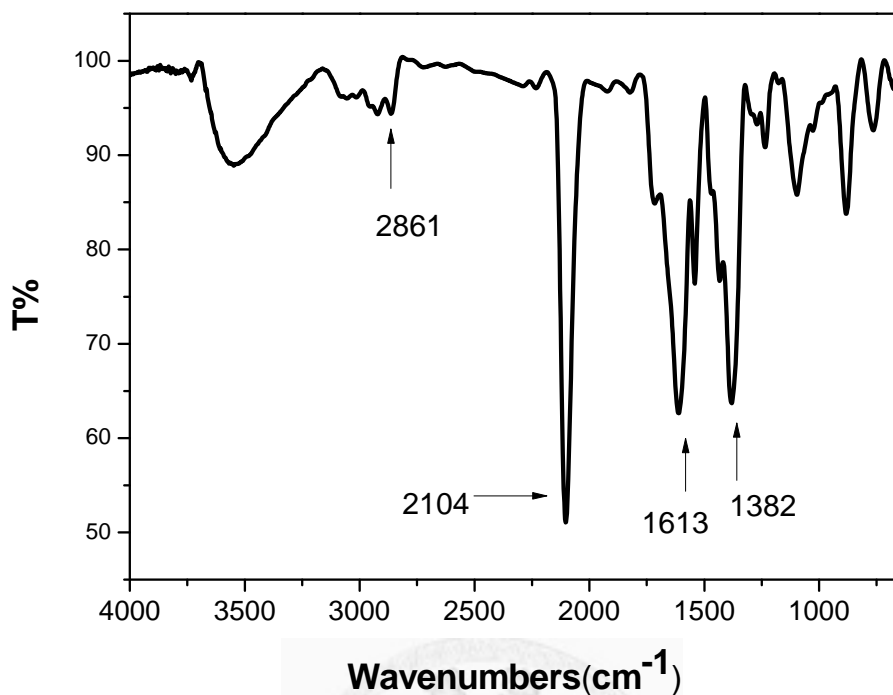


圖 5-8 Ru-S 之 IR 吸收光譜

#### 5.2.1.4 Ru-S 染料的交聯性質鑑定

##### 紅外光光譜

將含有 Ru-S 染料及 1mol% 的 AIBN 之 acetonitrile 溶液滴在載玻片上，在 300 W/m<sup>2</sup> 的 UV 光曝照下 1 分鐘，再放進烘箱中以 80°C 加熱 30 分鐘。將固體取下混合 KBr 粉末研磨，壓片後量測紅外光光譜。圖 5-9 中可以發現 2835 cm<sup>-1</sup> 及 2930cm<sup>-1</sup> 的 peak 有增加的趨勢，而在 910 cm<sup>-1</sup> 和 1080 cm<sup>-1</sup> 代表苯乙烯基的吸收有減少的現象發生。這代表苯乙烯基在改質的過程中因反應而減少，並增加 aliphatic 的 C-H stretching 的訊號。

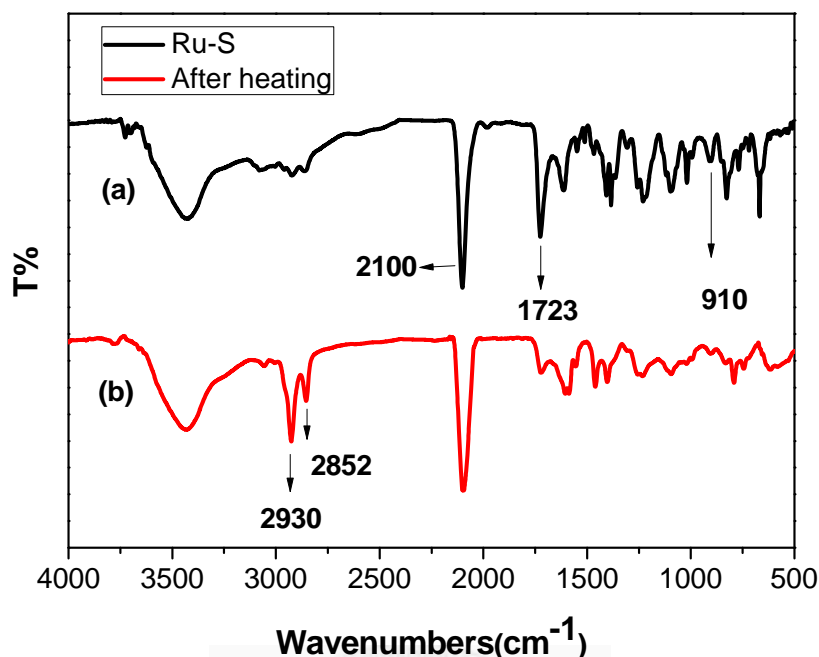


圖 5-9 Ru-S 聚合反應前後 IR 光譜比較

#### 紫外光/可見光光譜

Ru-S 染料本身或者是與功能性單體的反應性一樣可以從是否能阻止或減緩其從  $\text{TiO}_2$  上脫附的程度來確認。在浸泡過 Ru-S 染料 24 小時的  $\text{TiO}_2$  試片上滴加  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  的 AIBN acetonitrile 溶液，以  $300 \text{ W/m}^2$  UV 光曝照下 1 分鐘，再放進烘箱中以  $80^\circ \text{C}$  加熱 30 分鐘完成聚合反應。而其他組實驗則在滴加 AIBN 之前分別滴加  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  的 TGDMA 或  $1 \times 10^{-1} \text{M}$  AMImI 之 acetonitrile 溶液。準備好的試片則在使用  $0.1 \text{N}$  的 NaOH 水溶液浸泡一分鐘前後分別以紫外光/可見光光譜量測，進行染料殘餘含量的比較。從圖 5-10 中可以觀察到未經任何改質的 Ru-S 會在經鹼液處理後只剩下 28% 的吸收值。與同樣未經改質的 Ru-S 染料作比較，由於 Ru-S 缺乏 aliphatic 長碳鏈的保護，使得抗鹼液的能力大幅下降，(圖 4-16) 而經過 AIBN 反應的 Crosslinked Ru-S 則保有 61% 的吸收。再進一步使用 TGDMA、AMImI 當共聚單體時，其 Ru-S 染料的吸收度保留值分別為 93% 與 74%。由於 AMImI 為一離子液體，且可反應的官能基只有一個，因此在脫附實驗中的固定效果並沒有具有兩個官能基的 TGDMA 來的好。

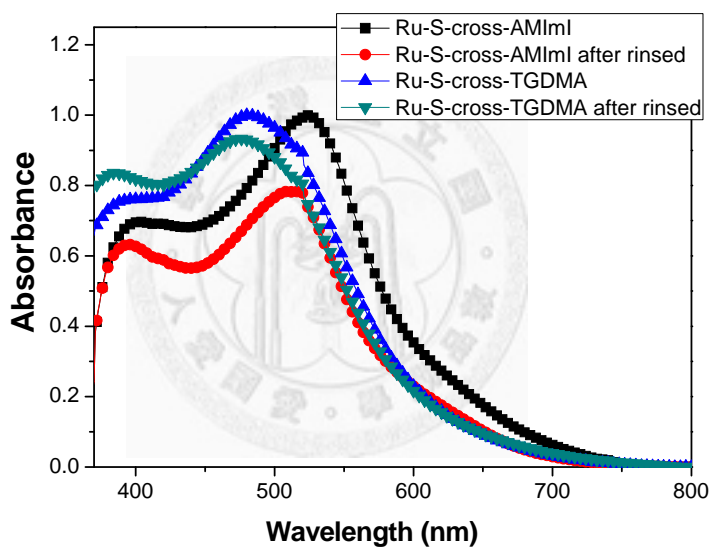
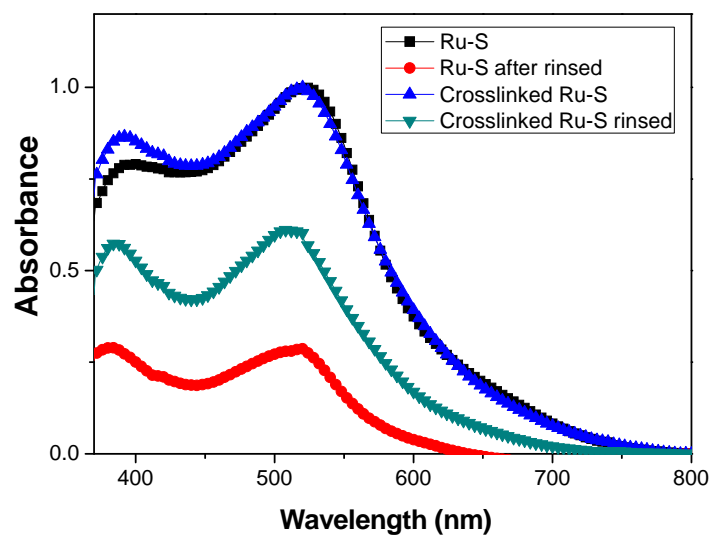


圖 5-10 (a)Ru-S 與 Crosslinked Ru-S (b) Ru-S-co-AMImI 與 Ru-S-coTGDMA

之  $\text{TiO}_2$  脫附測試之 UV-Vis 光譜圖

## 5.2.2 Ru-S 染料之太陽能電池元件

在這部分將首先以未經功能性單體表面改質之 Ru-S 染料製備太陽能電池與單純只加入 AIBN 啟始劑進行反應的 Crosslinked Ru-S 染料組做為對照，元件將使用含有甲氧基丙腈(MPN)溶劑之各種液態電解質或者 polymethacrylate (PMA) 膠化之膠態電解質。

### 5.2.2.1 MPN 電解質

在已發表的 DSSC 元件電解質中，除了以 acetonitrile (ACN) 或其混合溶劑 (valeronitrile、propionitrile) 為主之液態電解質外，methoxypropionitrile (MPN) 也是常見的溶劑之一。以下先以 0.6 M MPII、0.1 M LiI、0.05 M Iodine、0.5 M TBP、0.1 M GuNCS 在 MPN 中的液態電解質，分別測試未經功能性單體改質的 Ru-S 與單純以起始劑反應過後的 Crosslinked Ru-S 染料之 DSSC 元件表現。

圖 5-11 為未經改質的 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 在 MPN 液態電解質(0.6 M MPII、0.1 M LiI、0.05 M Iodine、0.5 M TBP、0.1 M GuNCS in MPN)下的 I-V 曲線圖。比較起 Crosslinked Ru-S，未經改質的 Ru-S 染料具有比較好的元件表現，其效率可達 7.53%， $V_{oc}$  為 0.74 V， $J_{sc}$  為 18.24 mA/cm<sup>2</sup>。而 Crosslinked Ru-S 雖然略差，但也有超過 7% 的效率表現， $V_{oc}$  下降至 0.69 V， $J_{sc}$  減少至 17.36 mA/cm<sup>2</sup>，這結果顯示，單純加起始劑將 Ru-S 進行反應後，在元件效率上並無太明顯的差距。

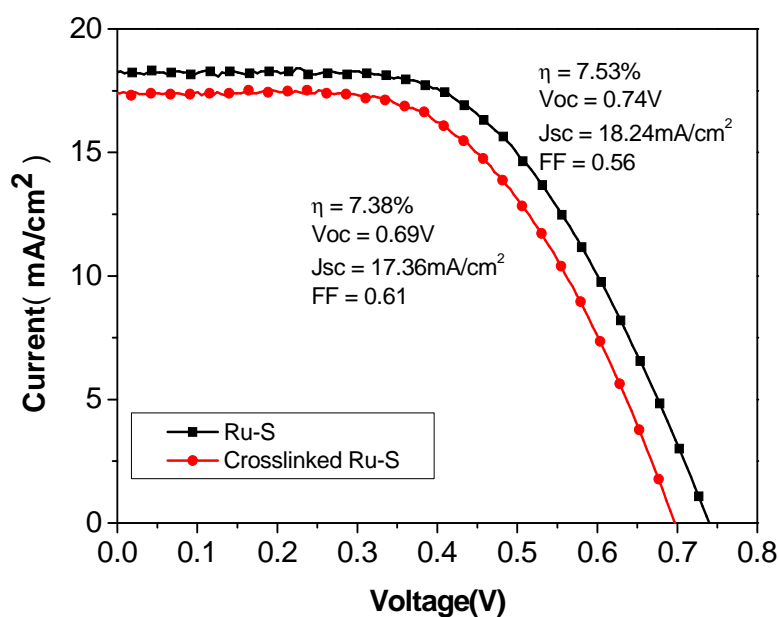


圖 5-11 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 在 MPN 電解質下之 I-V 特徵曲線圖

圖 5-12 為 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 染料使用 MPN 電解質製備之電池元件的交流阻抗分析圖。在量測得交流阻抗分析圖 Nyquist plot 後，利用文獻中的電路模組(圖 5-13)與 ZView 軟體去模擬比對電阻以及電容值。一般而言， $R_s$  與  $R_2$  是比較確定且有一致的結論，其中  $R_s$  是受到導電玻璃與電解質導電度的影響； $R_2$  則是發生在二氧化鈦薄膜電極上之電子轉移阻抗。而  $R_1$  與  $R_3$  最廣泛使用的解釋為  $R_1$  受電極上濺鍍白金的多寡與基質導電度之優劣影響，而影響  $R_3$  則是電解質中  $I^-/I_3^-$  的擴散速率。從表中發現隨著加入起始劑進行反應後， $R_2$  阻抗並沒有太大的變化，但從 Bode plot 圖 5-14 中卻可以發現，比起未經改質的 Ru-S 組，Crosslinked Ru-S 的中頻率特徵峰往高頻率方向移動，表示在  $TiO_2$  電子的生命期減少。而從暗電流及暗態下的交流阻抗圖中(圖 5-15 和圖 5-16)可以發現，Crosslinked Ru-S 的元件有較大的暗電流與在暗態下較小  $R_2$  阻抗。這表示  $TiO_2$  上的電子與電解質中的電洞再結合的機會(recombination)較大，也造成了  $V_{oc}$  的下降。推測是由於在有起始劑的加熱狀況下，在  $TiO_2$  表面吸附的染料有受到自由基破壞增加了 charge recombination 的機率。

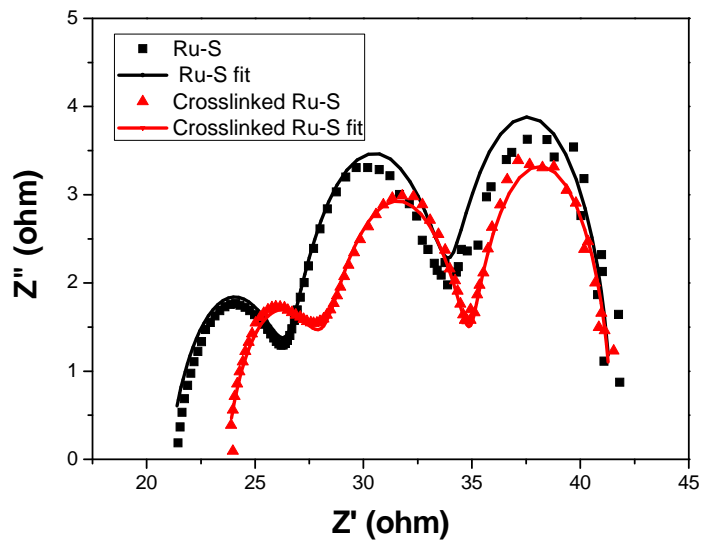


圖 5-12 使用 MPN 液態電解質 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 之交流組抗分析 Nyquist

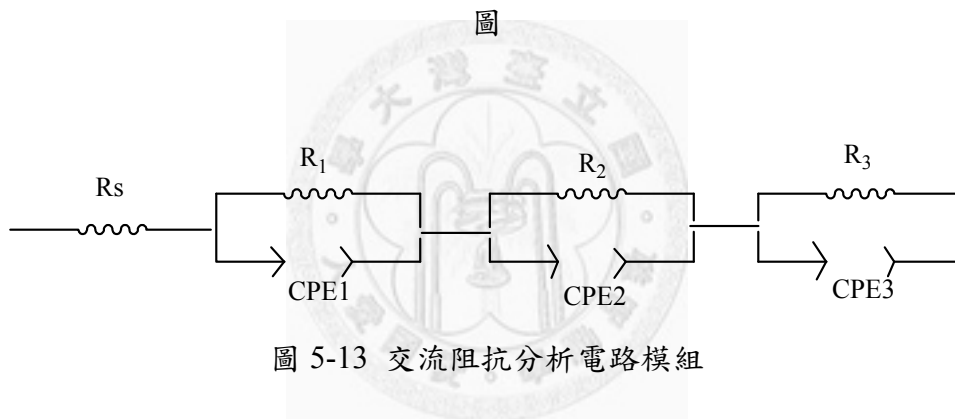


表 5-1 使用 MPN 液態電解質之 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件之交流阻抗分析

	$R_s$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$T_1 \times 10^5$	$T_2 \times 10^4$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
	(ohm)	(ohm)	(ohm)	(ohm)						
Ru-S	21.45	4.97	7.25	4.72	7.00	1.85	0.051	0.794	0.865	1.012
Crosslinked Ru-S	23.67	4.62	6.81	6.38	10.69	1.26	0.062	0.755	0.861	1.001

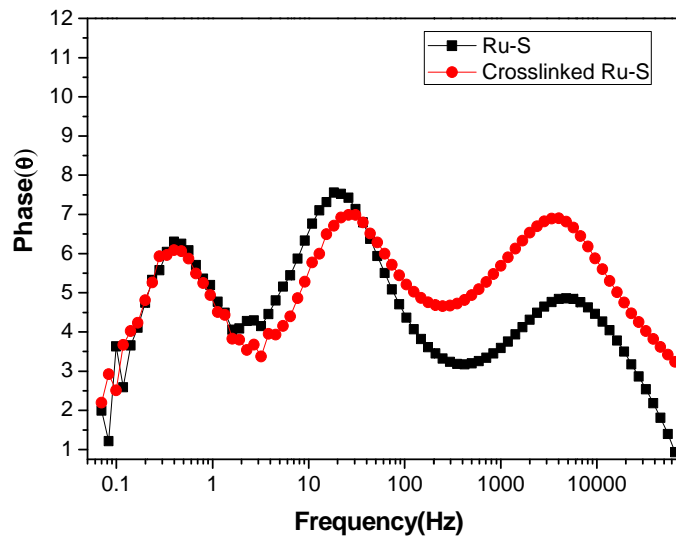


圖 5-14 使用 MPN 液態電解質 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 之交流組抗分析 Bode

圖

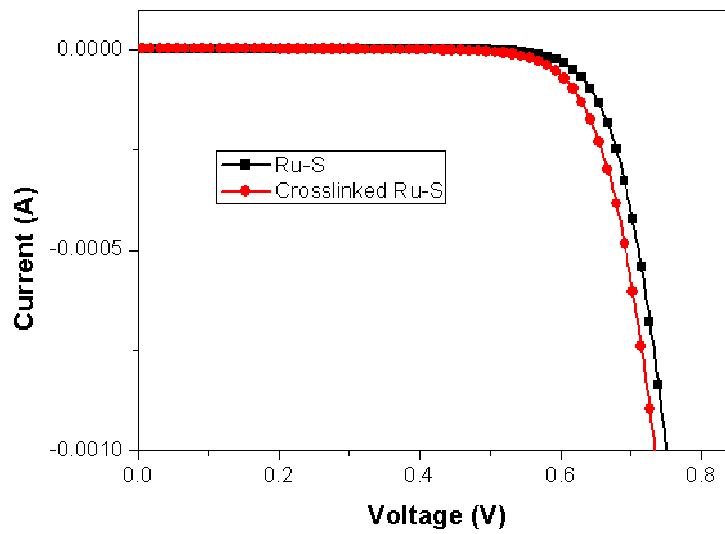


圖 5-15 在無照光下，Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 應用於 MPN 液態電解質之 I-V 特徵曲線圖

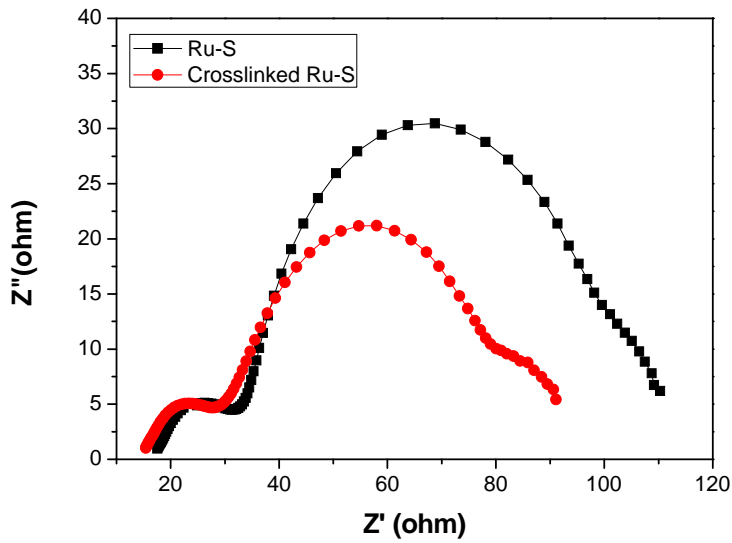


圖 5-16 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 應用於 MPN 液態電解質之交流阻抗分析圖

### 5.2.2.2 PMA 膠態電解質

接著將電解質從液態換成含 polymethacrylate (PMA)膠化之膠態電解質。在使用 PMA 膠態電解質的元件表現上，未經改質的 Ru-S 有同樣逼近 7%的效率 (6.96%)，0.72 V 的  $V_{oc}$  與  $15.83 \text{ mA/cm}^2$  的  $J_{sc}$ 。而在 Crosslinked Ru-S 方面的元件表現則略低，效率為 6.76%， $V_{oc}$  為 0.70 V， $J_{sc}$  為  $14.71 \text{ mA/cm}^2$ 。不管是 MPN 液態電解質或膠態的 PMA 電解質，未經改質的 Ru-S 皆具有較好的元件表現。

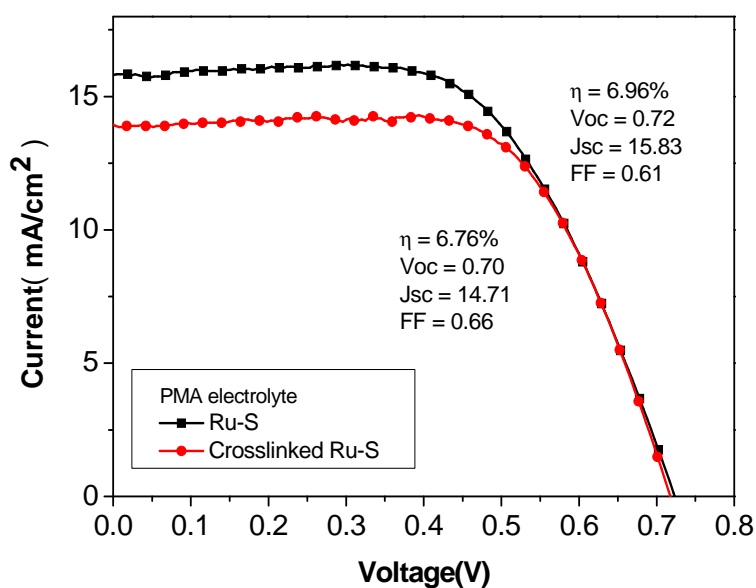


圖 5-17 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 在 PMA 膠態電解質下之 I-V 特徵曲線圖

我們也利用了交流阻抗分析來研究界面的狀況，可以發現代表染料吸附  $TiO_2$  與電解質介面層的  $R_2$  有些微阻抗變大的現象，Bode plot 的中間峰值則沒有明顯往高頻或低頻移動的差異。推測前者因為膠態電解質較不易在  $TiO_2$  孔洞間擴散，因而更容易受到反應改質後的影響阻擋。而圖 5-20 暗電流曲線的增大與圖 5-21 暗態交流阻抗圖  $R_2$  減小則都顯示出比起未改質的 Ru-S，Crosslinked Ru-S 組會有較多的 charge recombination 機會發生。而這樣的 charge recombination 也確實反應在元件的  $V_{oc}$  數值上。

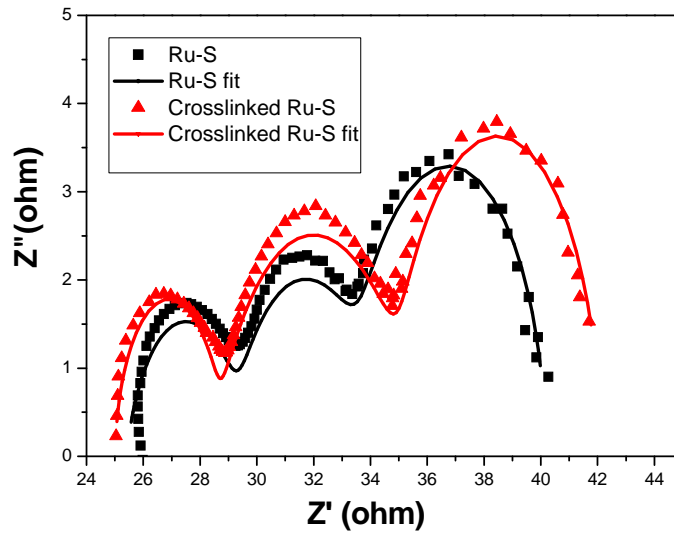


圖 5-18 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 之交流組抗分析 Nyquist

圖

表 5-2 使用 PMA 電解質之 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件之交流阻抗分析

	$R_s$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$T_1 \times 10^5$	$T_2 \times 10^3$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
	(ohm)	(ohm)	(ohm)	(ohm)						
Ru-S	25.41	3.96	4.34	6.47	10.00	3.63	0.055	0.810	0.869	0.977
Crosslinked Ru-S	32.11	3.59	6.63	6.87	1.00	2.32	0.072	0.964	0.802	1.005

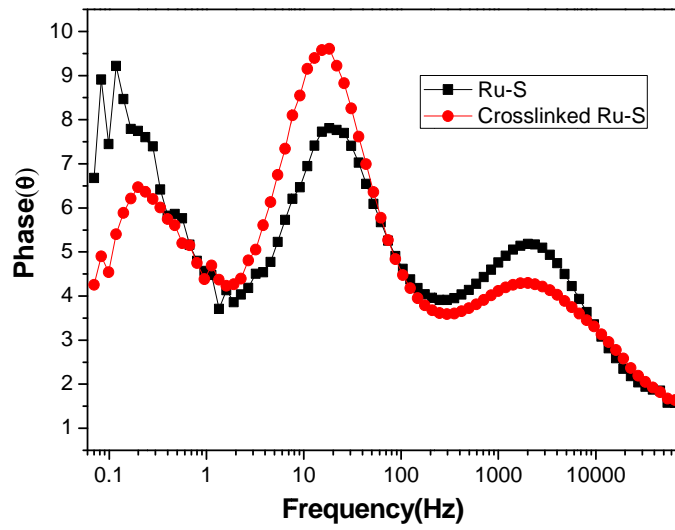


圖 5-19 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 之交流阻抗分析 Bode

圖

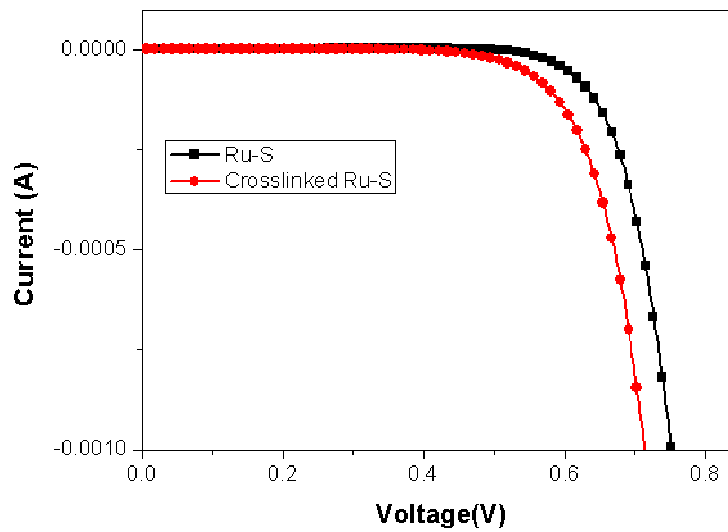


圖 5-20 在無照光下，Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 應用於 PMA 膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖

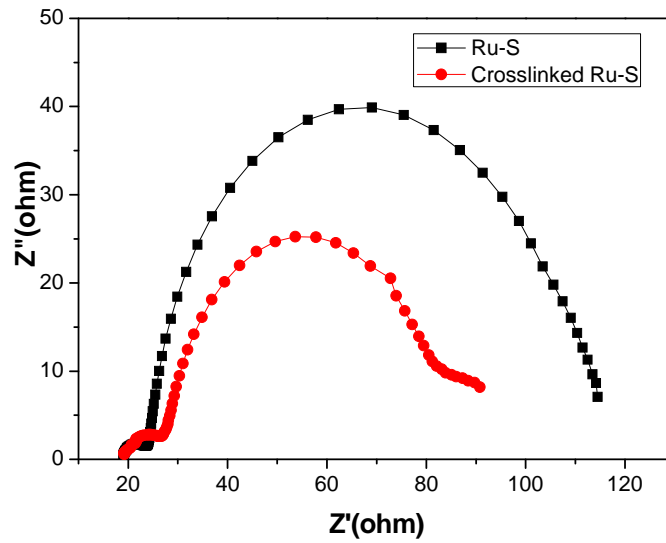


圖 5-21 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 應用於 PMA 膠態電解質之交流阻抗分析圖

### 5.2.2.3 LiClO<sub>4</sub> 電解質

結束了初步以典型的 MPN 液態與 PMA 膠態電解質對 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 的探討後，為了研究不同量的 Li<sup>+</sup> 對於太陽能電池元件的影響，選擇在液態電解質裡添加不同量的 LiClO<sub>4</sub> 當成 Li<sup>+</sup> 的來源。分別以 0 M、0.05 M 與 0.25 M 三個濃度的 Li<sup>+</sup> 來製備電解質。首先對沒有添加任何 Li<sup>+</sup> 的電解質 LiClO<sub>4</sub> (含 0.8 M MPII、0.15 M Iodine、0.1 M GuNCS、0.5M TBP 之 MPN 電解質溶液)，如圖 5-22 所示，未經改質的 Ru-S 在使用未加 LiClO<sub>4</sub> 之液態電解質製備元件可有 6.92% 的效率，Voc 及 Jsc 分別為 0.74 V 與 15.03 mA/cm<sup>2</sup>。只加入 AIBN 反應的 Crosslinked Ru-S，效率則稍降至 6.26%，Voc 為 0.73 V，Jsc 為 12.61 mA/cm<sup>2</sup>。

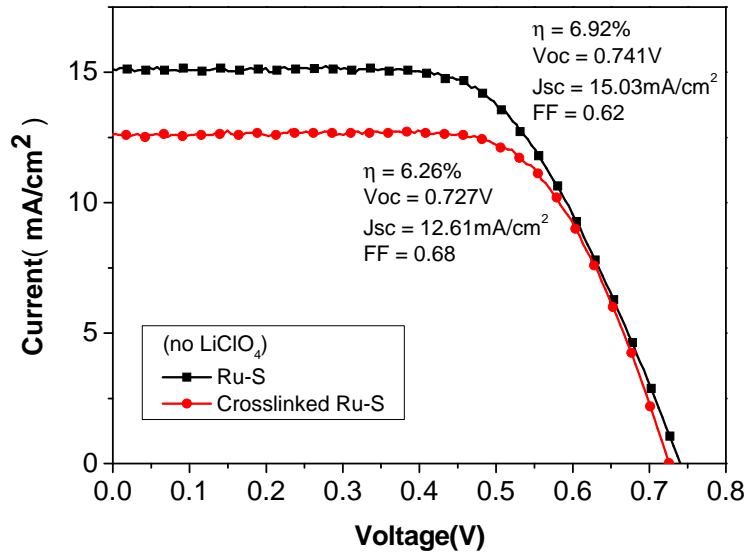


圖 5-22 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在未加  $\text{LiClO}_4$  之液態電解質下之 I-V 特徵

曲線圖

接著對電解質中加入 0.05M 的  $\text{LiClO}_4$  (0.8M MPII、0.15 M Iodine、0.1M GuNCS、0.5 M TBP、0.05 M  $\text{LiClO}_4$ )，由文獻已得知  $\text{Li}^+$  濃度增加會造成  $\text{TiO}_2$  的 Fermi Level 下降，帶動  $V_{oc}$  的降低。而短路電流 ( $J_{sc}$ ) 的增加是由於  $\text{Li}^+$  陽離子的尺寸較  $\text{MPI}^+$  陽離子來得小，有利於  $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$  的擴散，使  $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$  容易移動，促進被氧化的染料還原，使  $J_{sc}$  增加。相較於未加入任何  $\text{LiClO}_4$ ，電解質的元件的確皆具有較高的  $J_{sc}$  值。未改質的 Ru-S 可以有 15.81 mA/cm<sup>2</sup> 的電流值與 7.48% 的效率，但意外的是  $V_{oc}$  並沒有下降的趨勢，為 0.746 V。而 Crosslinked Ru-S 為 13.16 mA/cm<sup>2</sup> 的電流值與 6.44% 的效率， $V_{oc}$  則降至 0.716 V，如圖 5-23。

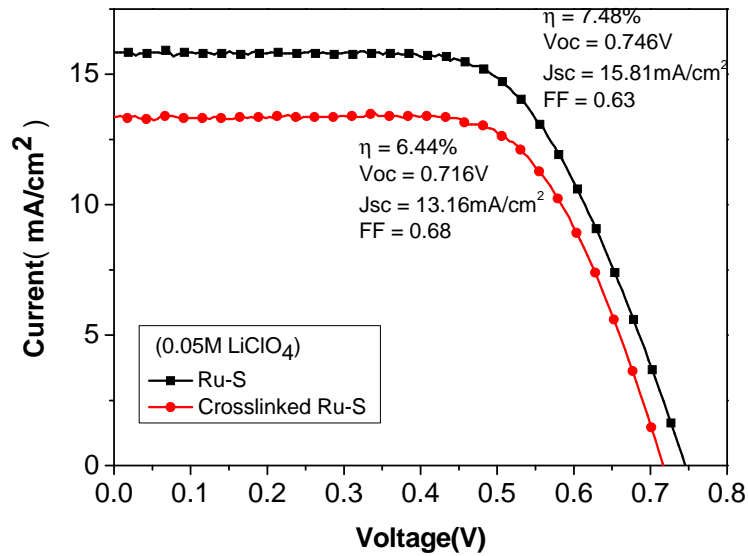


圖 5-23 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在含 0.05M LiClO<sub>4</sub> 電解質下之 I-V

特徵曲線圖

而接著繼續將 Li<sup>+</sup> 的濃度提高到 0.25 M 之電解質後(含 0.8 M MPII、0.15 M I<sub>2</sub>、0.1 M GuNCS、0.5 M TBP、0.25 M LiClO<sub>4</sub> 之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液)，對未經改質的 Ru-S 來說，J<sub>sc</sub> 的確仍有往上提升，達 18.01 mA/cm<sup>2</sup>，效率也進一步提升為 7.76%。而對 Crosslinked Ru-S 組來說則為 14.45 mA/cm<sup>2</sup> 的電流值與 6.66% 的效率，V<sub>oc</sub> 方面，不管是未改質的 Ru-S 或是 Crosslinked Ru-S，皆有下降的趨勢(如圖 5-24)。

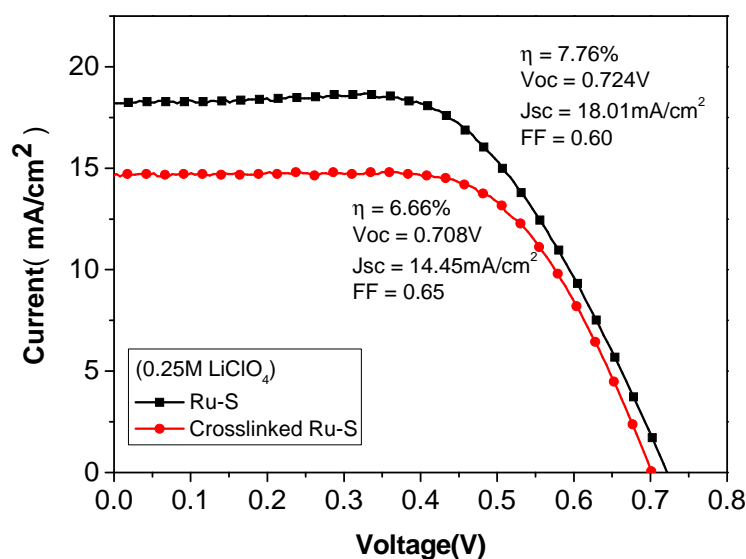


圖 5-24 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在含 0.25M LiClO<sub>4</sub> 電解質下之 I-V

#### 特徵曲線圖

圖 5-25 為未改質 Ru-S 在電解質中隨著不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 的 I-V 特徵曲線圖，可以發現 Jsc 隨著 Li<sup>+</sup>濃度提升而跟著上升，是由於 Li<sup>+</sup>陽離子的尺寸較 MPI<sup>+</sup>陽離子來得小，有利於 I/I<sup>3-</sup>的擴散，使 I/I<sup>3-</sup>容易移動，促進被氧化的染料還原，使 Jsc 增加。Voc 一開始並沒有下降，顯示 Ru-S 可能有螯合 Li<sup>+</sup>的作用，使得 Li<sup>+</sup>不易靠近 TiO<sub>2</sub> 表面造成其 Fermi level 下降，可有效防止 Voc 下降，但當 Li<sup>+</sup>濃度提升至 0.25 M 時，超過 Ru-S 能夠螯合 Li<sup>+</sup>的能力，使部份無法被螯合的 Li<sup>+</sup>會靠近 TiO<sub>2</sub> 表面使 Voc 下降。其數據整理如表 5-3。另外因為當 LiClO<sub>4</sub> 濃度超過 0.25 M 時，溶解度變差，所以沒有配製含更高濃度的 LiClO<sub>4</sub>。

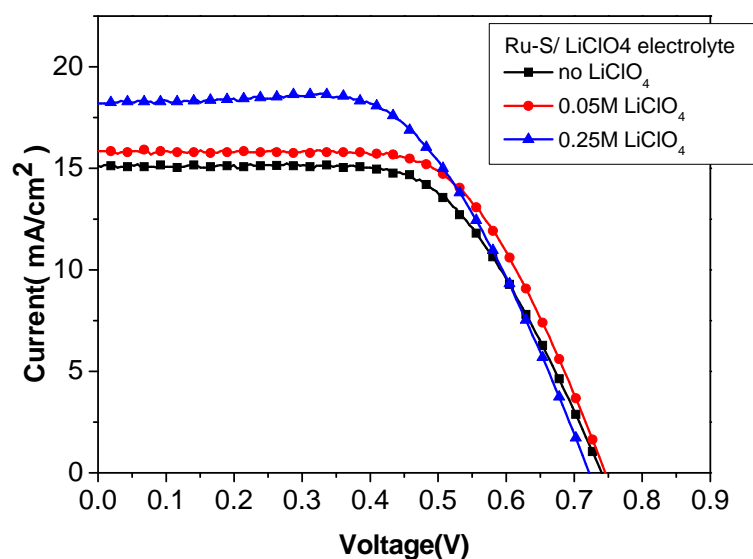


圖 5-25 未改質 Ru-S 元件在電解質中隨著不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 的 I-V 特徵

曲線圖

表 5-3 未改質 Ru-S 在液態電解質中隨著不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 之元件表現

Electrolyte : 0.8M PMII, 0.15M I <sub>2</sub> , 0.1M GuNCS, 0.5M TBP, 0-0.25M LiClO <sub>4</sub> in MPN				
<i>Ru-S</i>	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
0M LiClO <sub>4</sub>	6.92±0.09	0.741±0.001	15.03±0.09	0.62±0.02
0.05M LiClO <sub>4</sub>	7.48±0.04	0.746±0.001	15.81±0.02	0.63±0.01
0.25M LiClO <sub>4</sub>	7.76±0.07	0.724±0.002	18.01±0.36	0.60±0.01

圖 5-26 為 Crosslinked Ru-S 在液態電解質中隨著不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 的 I-V 特徵曲線圖，發現 Jsc 隨著 Li<sup>+</sup> 濃度提升而跟著上升，同樣由於 Li<sup>+</sup> 濃度提升使 I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> 容易移動，促進被氧化的染料還原。而 Voc 隨 Li<sup>+</sup> 濃度提升而下降，並沒有像未改質 Ru-S 一樣，於低濃度 Li<sup>+</sup> 時具有螯合作用，顯示反應後反而 Ru-S 螯合 Li<sup>+</sup> 的能力下降。其數據整理如表 5-4。

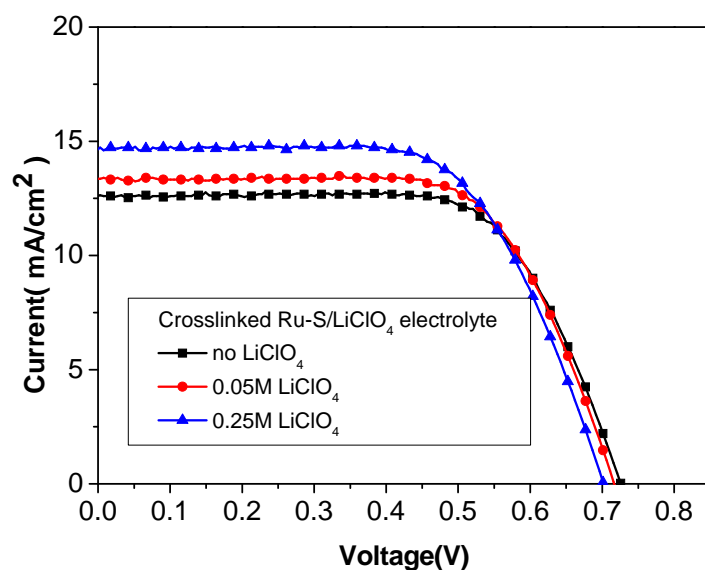


圖 5-26 Crosslinked Ru-S 在電解質中隨著不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 的 I-V 特徵曲

線圖

表 5-4 Crosslinked Ru-S 在電解質中隨著不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 之元件表現

Electrolyte : 0.8M PMII, 0.15M I2, 0.1M GuNCS, 0.5M TBP, <u>0-0.25M LiClO<sub>4</sub></u> in MPN				
<i>Crosslinked Ru-S</i>	$\eta$ (%)	Voc(V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
0M LiClO <sub>4</sub>	6.26±0.01	0.727±0.002	12.61±0.05	0.68±0.01
0.05M LiClO <sub>4</sub>	6.44±0.08	0.716±0.002	13.16±0.24	0.68±0.01
0.25M LiClO <sub>4</sub>	6.66±0.05	0.708±0.007	14.45±0.46	0.65±0.02

圖 5-27 及表 5-5 為未經改質的 Ru-S 元件在不同濃度 Li<sup>+</sup>電解質下的交流阻抗分析，發現隨著 Li<sup>+</sup>濃度增加，R<sub>2</sub> 阻抗值降低，由於 R<sub>2</sub> 是發生在二氧化鈦薄膜電極上之電子轉移阻抗，推測因為 Li<sup>+</sup>陽離子的尺寸較 MPI<sup>+</sup>陽離子小，利於 I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> 的擴散，使 I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> 容易移動，有助於將被氧化的染料還原，所以產生電子轉移的機率增加，因此在二氧化鈦薄膜電極上之電子轉移阻抗也較小。而從圖 5-28 Bode Plot 圖中可以觀察到增加 Li<sup>+</sup>濃度會使中頻率特徵峰對應於 R<sub>2</sub> 往低頻位移，

表示隨著  $\text{Li}^+$  濃度增加，將使  $\text{I}/\text{I}_3$  更靠近  $\text{Li}^+$ ，不易靠近  $\text{TiO}_2$  表面，因此  $\text{TiO}_2$  上的電子不易與  $\text{I}/\text{I}_3$  進行 charge recombination。從圖 5-29 中發現，當  $\text{Li}^+$  濃度增加，且給定一負向偏壓，會造成  $\text{TiO}_2$  的 LUMO 降低，暗電流增大，因此  $V_{oc}$  降低。由圖 5-30 及未照光下的交流阻抗圖發現，當  $\text{LiClO}_4$  濃度由 0 M 增至 0.05 M 時，由於 Ru-S 能夠螯合  $\text{Li}^+$ ，造成  $\text{I}/\text{I}_3$  在  $\text{Li}^+$  附近而無法靠近  $\text{TiO}_2$ ，電子轉移阻抗增大。當  $\text{LiClO}_4$  濃度增至 0.25 M 時，由於  $\text{Li}^+$  濃度過量，部份無法被 Ru-S 螯合的  $\text{Li}^+$  將伴隨著  $\text{I}/\text{I}_3$  靠近  $\text{TiO}_2$  表面，造成未照光下的電子轉移阻抗  $R_2$  下降許多。

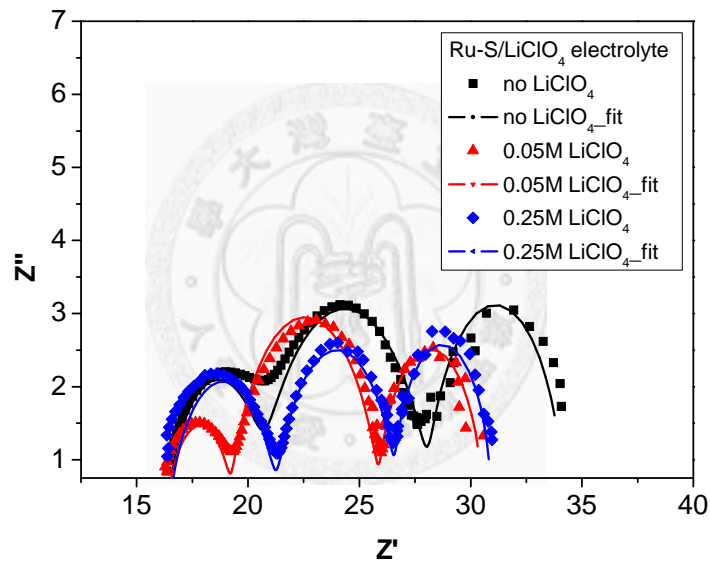


圖 5-27 照光下未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度  $\text{LiClO}_4$  電解質之 Nyquist

圖

表 5-5 照光下以 CPE 電路模組分析不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 電解質對未改質 Ru-S 元件的交流阻抗表

Ru-S	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>1</sub> (ohm)	R <sub>2</sub> (ohm)	R <sub>3</sub> (ohm)	T <sub>1</sub> ×10 <sup>5</sup>	T <sub>2</sub> ×10 <sup>4</sup>	T <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
No LiClO <sub>4</sub>	16.36	4.214	7.638	5.991	1.08	8.16	0.076	0.945	0.843	1.007
0.05M LiClO <sub>4</sub>	16.58	2.793	6.796	4.6	0.643	6.98	0.093	0.999	0.901	1.039
0.25M LiClO <sub>4</sub>	16.37	4.928	5.415	4.164	1.88	15.2	0.094	0.879	0.930	1.11

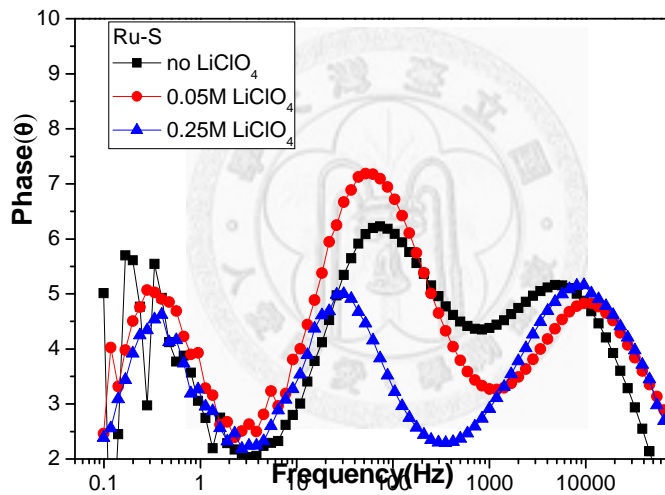


圖 5-28 照光下未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 電解質之交流阻抗

分析 Bode 圖

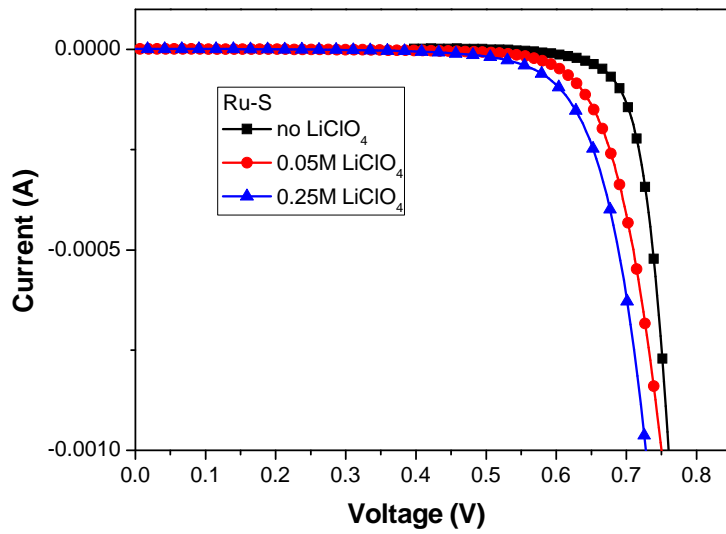


圖 5-29 在無照光下，未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度  $\text{LiClO}_4$  電解質之 I-V

特徵曲線圖

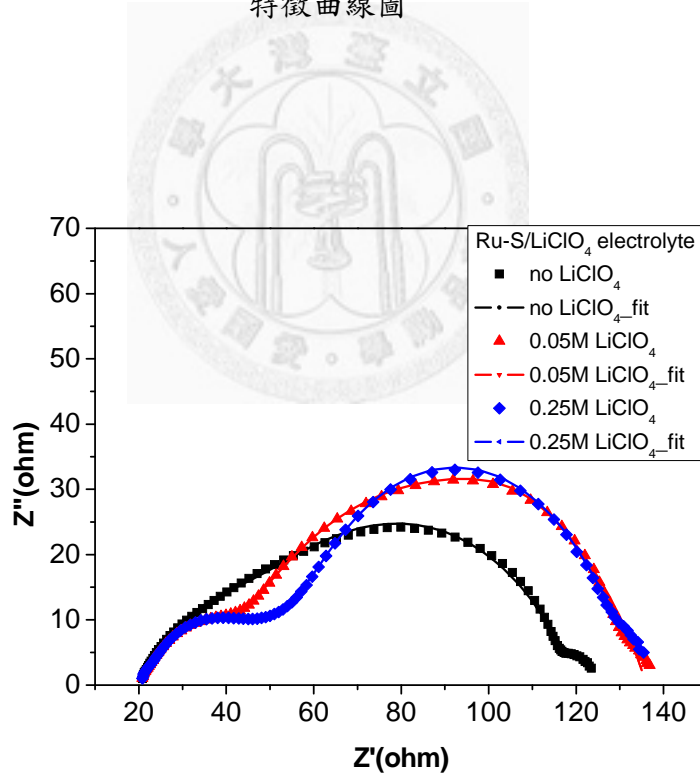


圖 5-30 在-0.7V 偏壓無照光下，未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度  $\text{LiClO}_4$

電解質之交流阻抗分析圖

而接著將元件換成 Crosslinked Ru-S，使用含不同  $\text{Li}^+$  濃度的電解質於交流阻抗分析上，觀察到隨著  $\text{Li}^+$  濃度增加， $R_2$  有減小的趨勢，原因同樣為  $\text{Li}^+$  陽離子的尺寸較  $\text{MPI}^+$  陽離子小，利於  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  的擴散，使  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  容易移動，有助於將被氧化的染料還原，所以產生電子轉移的機率增加，因此在二氧化鈦薄膜電極上之電子轉移阻抗也較小。照光  $P_2$  相較於未改質 Ru-S 更接近 1，接近一般電容型態。由 Bode Plot 圖中可以觀察到增加  $\text{Li}^+$  濃度會使中頻率特徵峰對應於  $R_2$  往低頻位移，表示隨著  $\text{Li}^+$  濃度增加，將使  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  靠近  $\text{Li}^+$ ，降低 charge recombination 發生而使電子生命週期變長。暗電流方面，當加入 0.05 M  $\text{LiClO}_4$  時有下降的趨勢，顯示 Ru-S 螯合  $\text{Li}^+$  使  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  靠近  $\text{Li}^+$ ，不易接近  $\text{TiO}_2$  表面，因此不易造成暗電流，當加入 0.25 M  $\text{LiClO}_4$  時，過多無法被 Ru-S 螯合的  $\text{Li}^+$  將伴隨  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  至  $\text{TiO}_2$  表面，造成未照光下施予一偏壓時，暗電流增加。未照光下交流阻抗的  $R_2$  有明顯的減小趨勢，顯示反應改質過後的 Ru-S 螯合  $\text{Li}^+$  的能力下降，造成  $\text{Li}^+$  伴隨  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  靠近  $\text{TiO}_2$  表面，增加 charge recombination 發生的機率，如圖 5-31 至 5-34 及表 5-6。

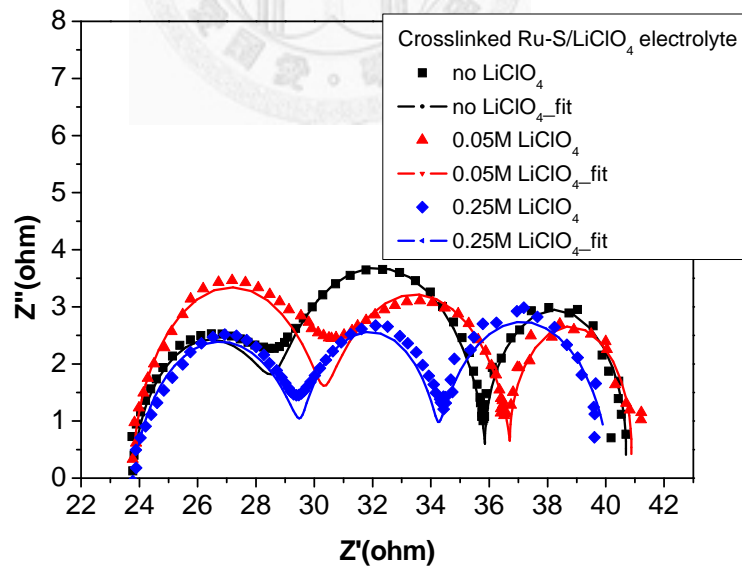


圖 5-31 使用添加不同濃度  $\text{LiClO}_4$  之液態電解質之 Crosslinked Ru-S 元件

照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 5-6 照光下以 CPE 電路模組分析電解質之 Crosslinked Ru-S 元件的交流阻抗表

Crosslinked Ru-S	$R_s$ (ohm)	$R_1$ (ohm)	$R_2$ (ohm)	$R_3$ (ohm)	$T_1 \times 10^5$	$T_2 \times 10^4$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
No LiClO <sub>4</sub>	27.4	4.886	7.254	4.72	1.06	1.96	0.069	0.946	0.985	1.134
0.05M LiClO <sub>4</sub>	25.71	6.534	6.487	4.01	0.508	3.77	0.081	0.993	0.972	1.167
0.25M LiClO <sub>4</sub>	23.78	5.886	4.521	5.953	2.36	7.12	0.085	0.860	1.04	0.939

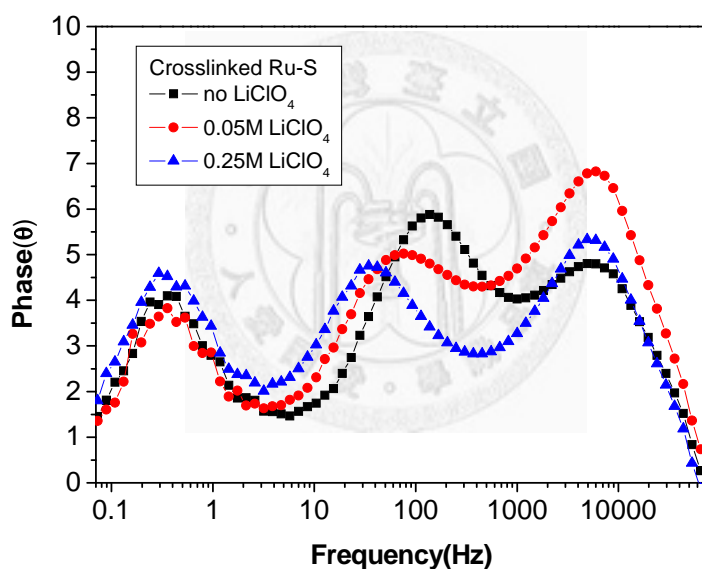


圖 5-32 照光下 Crosslinked Ru-S 元件於添加不同濃度 LiClO<sub>4</sub> 之電解質之交流阻抗分析 Bode 圖

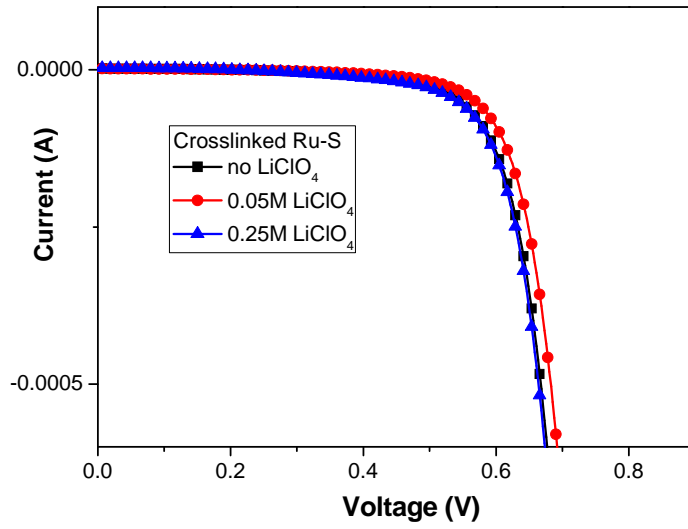


圖 5-33 在無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度  $\text{LiClO}_4$  之電解質之 I-V 特徵曲線圖

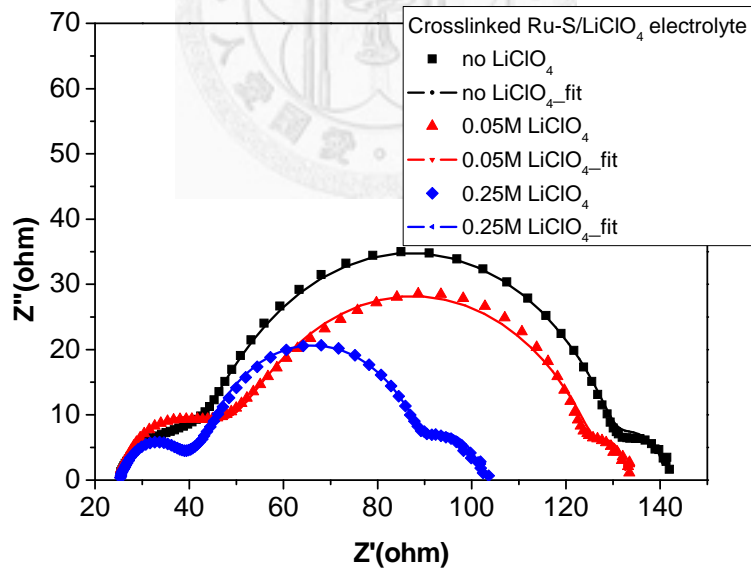


圖 5-34 在-0.7V 偏壓無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度電解質之交流阻抗分析圖

#### 5.2.2.4 Ru-S 螯合 $\text{Li}^+$ 之 IR 分析

在未改質 Ru-S 染料製成的元件在不同濃度的  $\text{Li}^+$  電解質下，觀察到的  $V_{oc}$  下降的趨勢並不如預期中來的大(0 M-0.25 M; 0.74-0.72)。而由文獻中可知，增加電解質中  $\text{Li}^+$  濃度會使  $\text{TiO}_2$  的傳導帶往低能階位移，造成  $\text{TiO}_2$  的 Fermi Level 下降，帶動  $V_{oc}$  也隨之降低。Grätzel 團隊利用 K51 染料之官能基上的  $\text{EO}_3$  鏈段可與  $\text{Li}^+$  產生配位鍵結，減少  $\text{Li}^+$  與  $\text{TiO}_2$  的直接碰觸，減低  $\text{TiO}_2$  的 Fermi Level 值下降，緩和  $V_{oc}$  降低的趨勢。文獻中也提到紅外光吸收圖譜  $\text{EO}$  鏈段與  $\text{Li}^+$  產生配位鍵結後往低波數移動的證據。因此在這部分利用紅外線光譜圖來研究 Ru-S 染料與  $\text{Li}^+$  之間的關係。吸附上 Ru-S 的二氧化鈦試片於  $1100\text{ cm}^{-1}$  有鏈段上的 C-O stretching，若將 0.05 M LiI 的 ACN 溶液滴於吸附 Ru-S 的二氧化鈦上，利用  $1100\text{ cm}^{-1}$  將其數據歸一化(normalized)，發現原先的峰值會往低波數位移到  $1070\text{ cm}^{-1}$ 。當再利用 ACN 沖洗試片後發現，波數值又回到了原先  $\text{EO}_3$  鏈段上 C-O stretching 的  $1100\text{ cm}^{-1}$  數值上。由紅外線光譜圖的結果可知，染料 Ru- $\text{EO}_3$  上的 C-O 鏈段能與  $\text{Li}^+$  產生配位鍵結。Ru-S 本身即帶有能夠螯合  $\text{Li}^+$  的功能，以減少  $\text{Li}^+$  與  $\text{TiO}_2$  接觸的機會進而減輕  $V_{oc}$  下降的幅度，如圖 5-35 與 5-36。

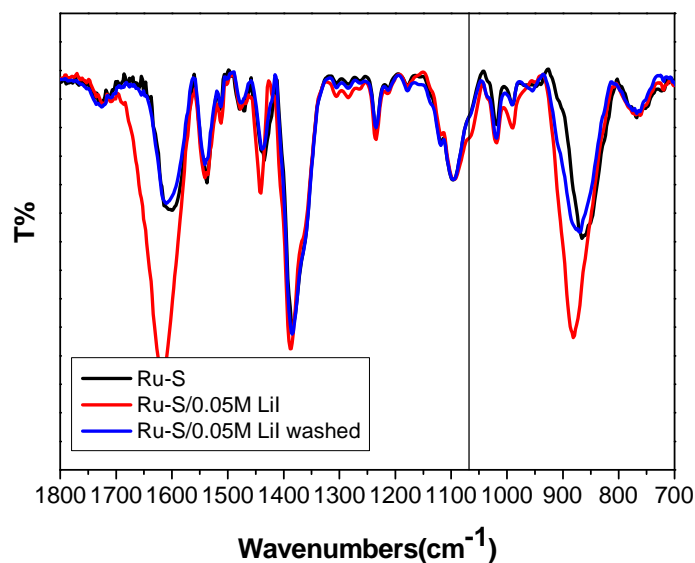


圖 5-35 含 Ru-S 吸附  $\text{TiO}_2$  薄膜之 IR 光譜(1)

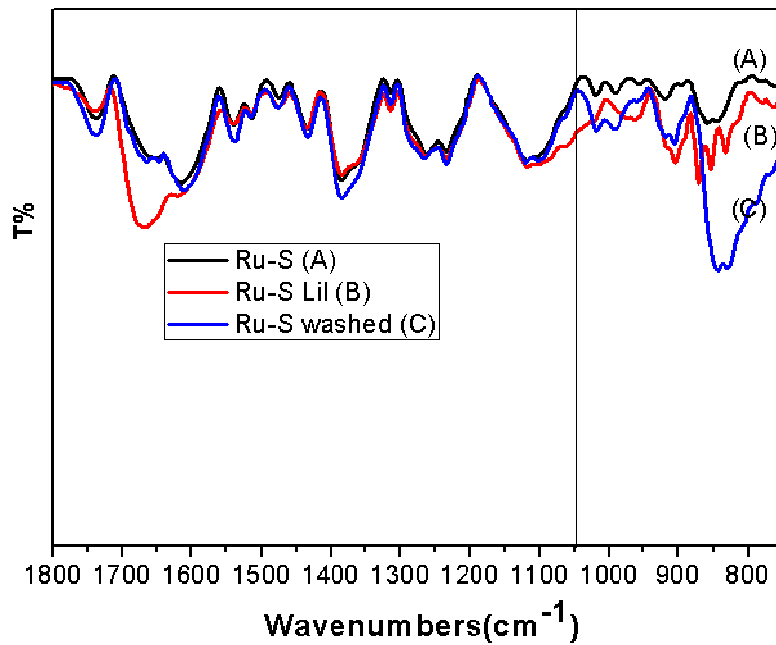


圖 5-36 含 Ru-S 吸附 TiO<sub>2</sub> 薄膜之 IR 光譜(2)

#### 5.2.2.5 LiI 電解質

除了 LiClO<sub>4</sub> 以外，LiI 為 DSSC 電解質配方中更常見的 Li<sup>+</sup>來源，因此在接下來的部分，也使用了不同濃度的 LiI 電解質(0-0.2 M LiI、0.5-0.65 M MPiI、0.1 M LiI、0.05 M Iodine、0.5 M TBP、0.1 M GuNCS in MPN)來探討對太陽能電池元件的影響。若改變 LiI 的濃度，由 0 M 至 0.2 M，對於未改質 Ru-S 之光電轉換效率影響整理於圖 5-37 和表 5-7。

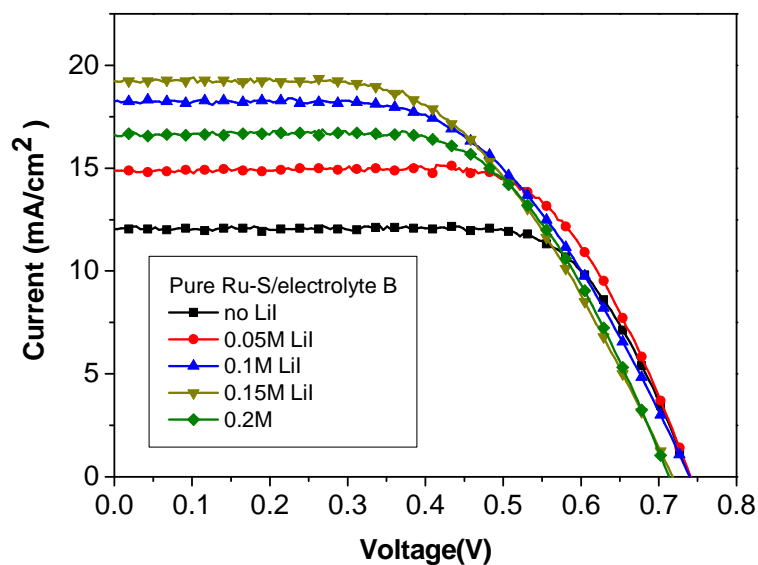


圖 5-37 未改質 Ru-S 元件 0-0.2 M LiI 電解質下之 I-V 特徵曲線

圖

表 5-7 未改質 Ru-S 於液態電解質(0-0.2 M LiI)下之元件表現

0.65 M PMII, 0.05 M LiI				
Electrolyte : 0.6 M PMII, 0.1 M LiI, 0.05 M I <sub>2</sub> , 0.5 M TBP, 0.1 M GuNCS in MPN				
0.55 M PMII, 0.15 M LiI				
0.5 M PMII, 0.2 M LiI				
No LiI Electrolyte: 0.6M PMII, 0.05M I <sub>2</sub> , 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Ru-S	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc( mA/cm <sup>2</sup> )	FF
No LiI	6.25±0.06	0.743±0.005	11.99±0.13	0.70±0.01
0.05M Li <sup>+</sup>	7.39±0.06	0.739±0.002	14.91±0.08	0.67±0.01
0.1M Li <sup>+</sup>	7.53±0.04	0.740±0.001	18.24±0.04	0.59±0.01
0.15M Li <sup>+</sup>	7.48±0.07	0.722±0.004	19.04±0.18	0.54±0.02
0.2M Li <sup>+</sup>	7.29±0.04	0.715±0.002	16.71±0.16	0.61±0.01

由表 5-7 可知，隨著  $\text{Li}^+$  濃度增加， $V_{oc}$  一開始下降緩慢，也同樣驗證 Ru-S 具有螯合  $\text{Li}^+$  的效果。且由於  $\text{Li}^+$  取代  $\text{MPI}^+$  使的  $\Gamma/\Gamma_3$  移動速率變快，但當  $\text{Li}^+$  達 0.2 M 時， $J_{sc}$  卻降至  $16.71 \text{ mA/cm}^2$ ，推測原因為，當  $\text{Li}^+$  過多時，會使  $\text{Li}^+$ ， $\Gamma$ ， $\Gamma_3$  產生聚集(aggregation)，形成離子核團(ion clusters)，造成電流下降。

圖 5-38 及表 5-8 為未改質 Ru-S 元件在不同濃度  $\text{Li}^+$  電解質下的交流阻抗分析，隨著  $\text{Li}^+$  濃度增加， $R_2$  阻抗值降低，由於  $R_2$  是發生在二氧化鈦薄膜電極上之電子轉移阻抗，推測是因  $\text{Li}^+$  陽離子的尺寸較  $\text{MPI}^+$  陽離子小，利於  $\Gamma/\Gamma_3$  的擴散，使  $\Gamma/\Gamma_3$  容易移動，且  $\text{Li}^+$  被染料螯合住，使  $\text{TiO}_2$  附近  $\Gamma/\Gamma_3$  增多，有助於將被氧化的染料還原，所以產生電子轉移的機率增加，因此在二氧化鈦薄膜電極上之電子轉移阻抗也較小。由照光  $P_2$  可知，照光下 relaxation time 分佈小，其值均接近 1，較接近一般電容型態。而從圖 5-39 的 Bode Plot 圖中可以觀察到增加  $\text{Li}^+$  濃度會使中頻率特徵峰對應於  $R_2$  往低頻位移，表示隨著  $\text{Li}^+$  濃度增加， $\Gamma/\Gamma_3$  靠近  $\text{Li}^+$  的機率增加，使得發生 charge recombination 的機率減小，電子生命週期變長。由圖 5-40 可知暗電流方面則差距不多。由圖 5-40 未照光交流阻抗的  $R_2$  隨  $\text{Li}^+$  濃度增加有些微減小的趨勢，表示未照光下，過量的  $\text{Li}^+$  將無完全有效地被 Ru-S 螯合，部分  $\text{Li}^+$  將伴隨  $\Gamma/\Gamma_3$  靠近  $\text{TiO}_2$  表面，當未照光下施予一負向偏壓，造成在  $\text{TiO}_2$  的電子易與電解質進行 charge recombination 反應。

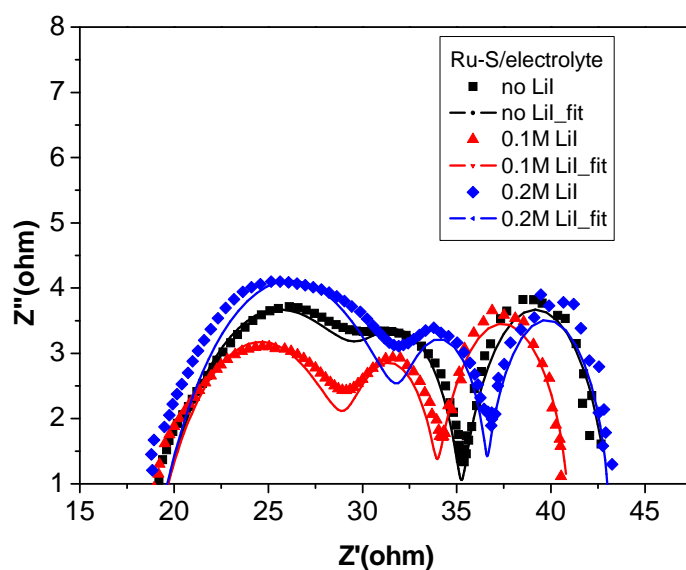


圖 5-38 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質之未改質 Ru-S 元件於照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 5-8 照光下以 CPE 電路模組分析含 LiI 液態電解質之未改質 Ru-S 元件的交流阻抗表

Ru-S	$R_s$ (ohm)	$R_1$ (ohm)	$R_2$ (ohm)	$R_3$ (ohm)	$T_1 \times 10^4$	$T_2 \times 10^4$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
No LiI	18.95	12.35	4.03	7.83	1.75	4.63	0.064	0.659	1.036	0.949
0.1M LiI	19.47	11.05	3.99	7.06	1.71	9.12	0.053	0.656	1.06	0.972
0.2M LiI	21.98	14.28	3.47	6.40	1.96	9.36	0.054	0.661	1.17	1.04

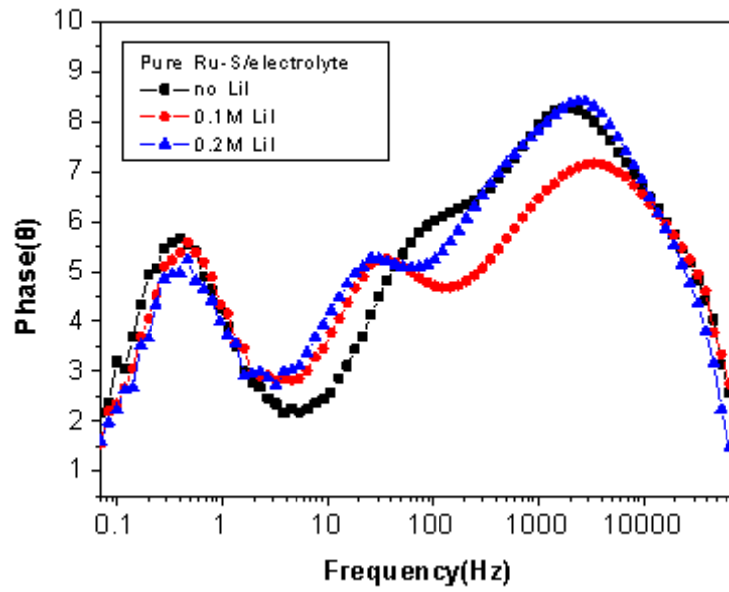


圖 5-39 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質之未改質 Ru-S 元件於照光下的交流阻抗分析 Bode 圖

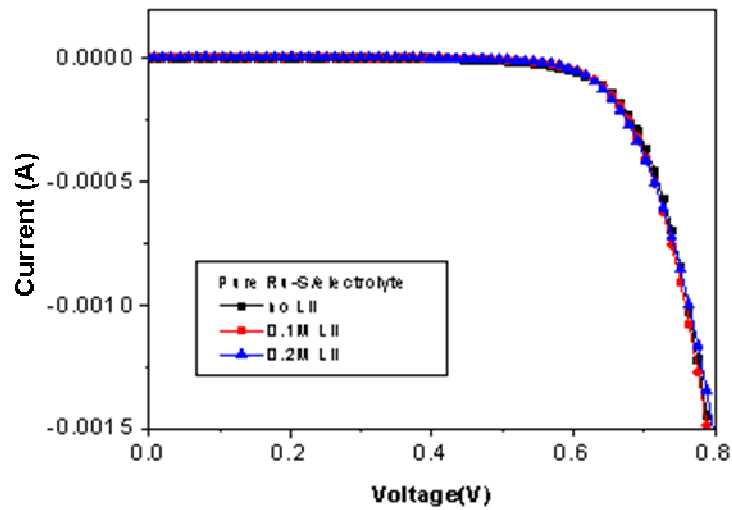


圖 5-40 在無照光下，未改質 Ru-S 元件應用於添加不同濃度 LiI 之電解質之 I-V 特徵曲線圖

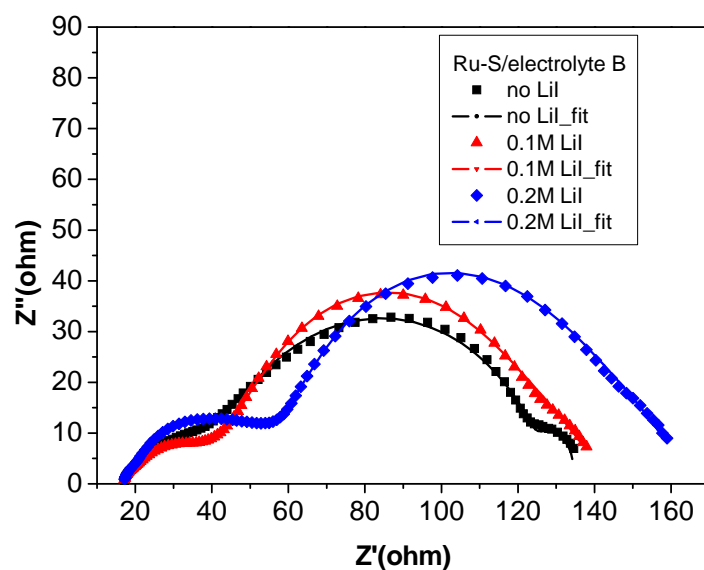


圖 5-41 在-0.7V 偏壓無照光下，未改質 Ru-S 元件應用於添加不同濃度 LiI

電解質之交流阻抗分析圖

相同地，若改變 LiI 的濃度，由 0 M 至 0.2 M，對於 Crosslinked Ru-S 元件之光電轉換效率影響整理於圖 5-42 和表 5-9。

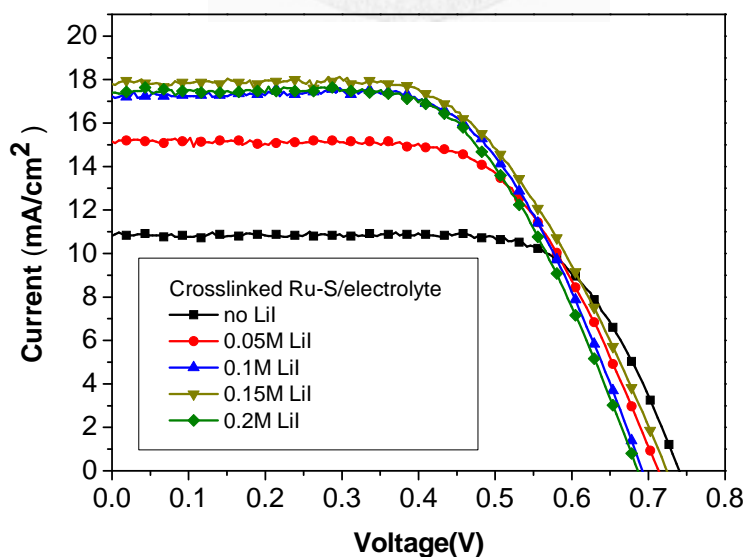


圖 5-42 Crosslinked Ru-S 元件在電解質(0-0.2 M LiI)下之 I-V 特徵曲線圖

表 5-9 Crosslinked Ru-S 於液態電解質(0-0.2 M LiI)之元件效率表現

<b>0.65 M PMII, 0.05 M LiI</b>				
<b>Electrolyte : 0.6 M PMII, 0.1 M LiI, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.5 M TBP, 0.1 M GuNCS in MPN</b>				
<b>0.55 M PMII, 0.15 M LiI</b>				
<b>0.5 M PMII, 0.2 M LiI</b>				
<b>No LiI Electrolyte : 0.6 M PMII, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.5 M TBP, 0.1 M GuNCS in MPN</b>				
Crosslinked Ru-S	$\eta$ (%)	Voc(V)	Jsc ( mA/cm <sup>2</sup> )	FF
No LiI	5.70±0.04	0.741±0.001	10.75±0.09	0.72±0.01
0.05M Li <sup>+</sup>	6.98±0.13	0.713±0.002	15.24±0.22	0.64±0.02
0.1M Li <sup>+</sup>	7.38±0.04	0.693±0.001	17.36±0.08	0.61±0.01
0.15M Li <sup>+</sup>	7.52±0.03	0.724±0.003	17.65±0.33	0.59±0.02
0.2M Li <sup>+</sup>	7.24±0.12	0.684±0.004	17.56±0.21	0.60±0.01

由表 5-9 可知，Crosslinked Ru-S 隨著 Li<sup>+</sup>濃度增加，Voc 下降快速，推測反應後 Ru-S 相較起未改質的 Ru-S 螯合 Li<sup>+</sup> 的能力下降。由於 Li<sup>+</sup> 取代 MPI<sup>+</sup> 使的 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 移動速率變快，電荷轉移速度增加，Jsc 也隨 Li<sup>+</sup> 增加而增加。當 Li<sup>+</sup> 達 0.15M 時 Jsc 為最高值 17.65 mA/cm<sup>2</sup>，當 Li<sup>+</sup> 達 0.2 M 時，Jsc 並未繼續上升且微降至 17.56 mA/cm<sup>2</sup>，最高效率為含 0.15 M LiI 時所測得的 7.52%。但是其與含 0.1 M LiI 時所得效率相差並不大，且液態電解質中含 0.1 M LiI 為文獻中較常使用的配方，因此之後探討交流阻抗等分析時仍使用 0.1 M LiI 的配方。

圖 5-43 及表 5-10 為 Crosslinked Ru-S 在不同濃度 Li<sup>+</sup> 電解質下的交流阻抗分析，和未改質的 Ru-S 組不同的是隨著 Li<sup>+</sup> 濃度增加，R<sub>2</sub> 並沒有跟著降低。而從圖 5-44 Bode Plot 圖中觀察到增加 Li<sup>+</sup> 濃度時，對應於 R<sub>2</sub> 的頻率特徵峰也沒有明

顯往低頻位移。圖 5-45 暗電流方面，當  $\text{Li}^+$  濃度增加，由於會造成  $\text{TiO}_2$  的 LUMO 降低，暗電流有增大趨勢，因此  $V_{oc}$  下降。圖 5-46 暗態交流阻抗  $R_2$  則有明顯的減小趨勢，顯示反應改質過的 Ru-S 整合  $\text{Li}^+$  的能力下降， $\text{Li}^+$  伴隨  $\Gamma/\text{I}_3$  至  $\text{TiO}_2$  表面，當未照光下施予一負向偏壓時，電子轉移速度增加，暗電流增大。

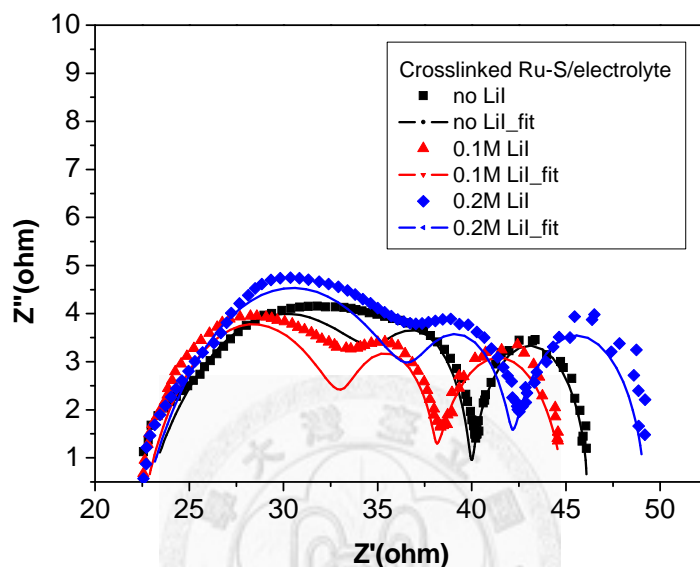


圖 5-43 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質之 Crosslinked Ru-S 元件於照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 5-10 照光下以 CPE 電路模組分析電解質之 Crosslinked Ru-S 元件

交流阻抗表

Crosslinked Ru-S	$R_s$ (ohm)	$R_1$ (ohm)	$R_2$ (ohm)	$R_3$ (ohm)	$T_1 \times 10^4$	$T_2 \times 10^4$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
No LiI	22.77	14.65	3.02	5.87	2.06	2.03	0.044	0.625	1.198	1.064
0.1M LiI	24.45	11.38	4.08	6.89	0.967	5.71	0.057	0.737	1.114	0.918
0.2M LiI	22.57	15.57	4.06	6.98	1.62	7.79	0.050	0.665	1.126	0.989

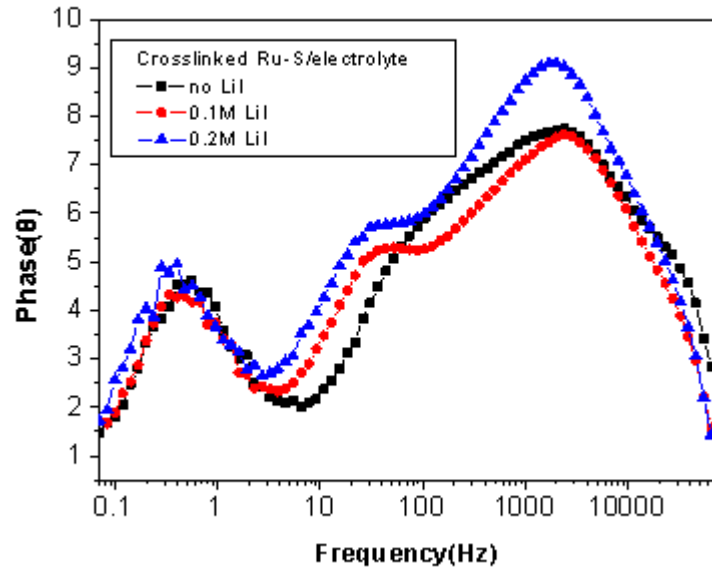


圖 5-44 使用添加不同濃度  $\text{Li}^+$  之液態電解質之 Crosslinked Ru-S 元件於照光下的交流阻抗分析 Bode 圖

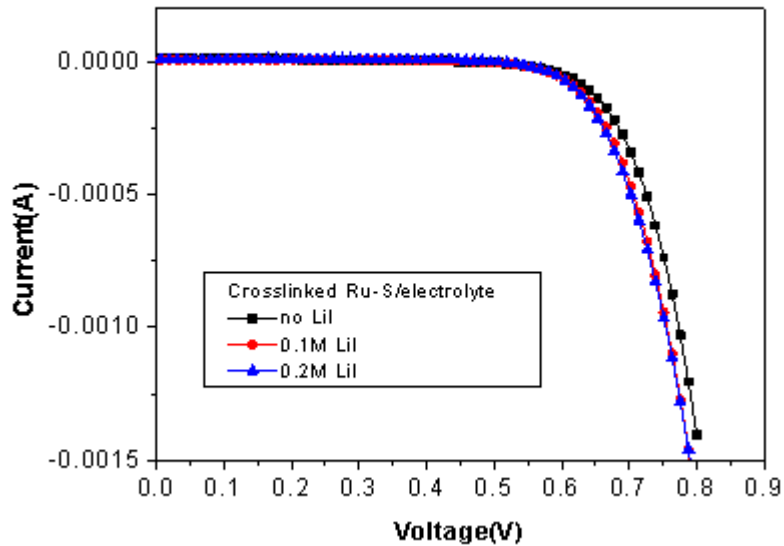


圖 5-45 在無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度  $\text{Li}^+$  之電解質之 I-V 特徵曲線圖

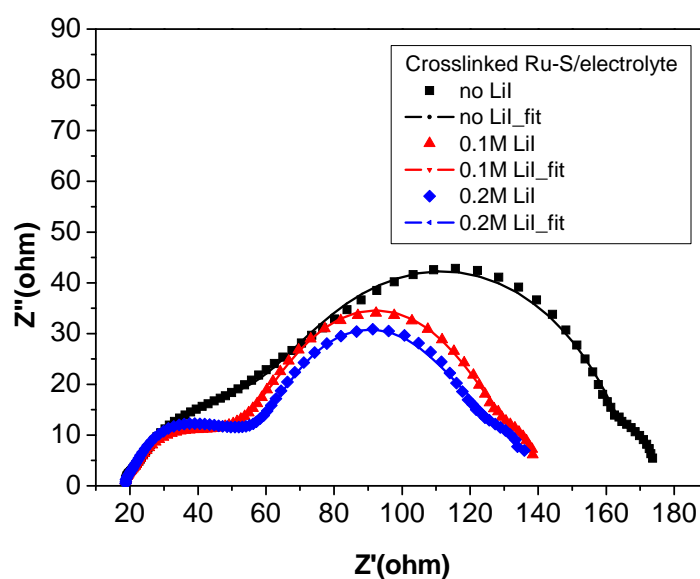


圖 5-46 在-0.7V 偏壓無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度  $\text{Li}^+$  電解質之交流阻抗分析圖

為了進一步了解 LiI 電解質濃度變化對元件造成的影響，接著採用了 IMVS/IMPS 的分析技術，以單波長光強度為  $18.3\text{mW}/\text{cm}^2$  綠光為光源 ( $\lambda = 530\text{nm}$ )。可求得  $\tau_{\text{IMVS}}$  及  $\tau_{\text{IMPS}}$ ，經由公式運算可得電子擴散係數及電子收集效率。圖 5-47 至圖 5-48 及表 5-11 至表 5-12 為含 0-0.2M LiI 電解質分別於未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 元件之 IMVS/IMPS 圖譜及數據整理。發現隨著 LiI 濃度提高， $\tau_{\text{IMVS}}$  有上升的趨勢，顯示在照光且斷路下，當電解質中 LiI 愈多時， $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  吸附在  $\text{Li}^+$  附近，使  $\text{TiO}_2$  的電子不易與  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  進行 charge recombination，存活時間愈久。但  $\tau_{\text{IMPS}}$  及  $D$  沒有明顯趨勢，推測原因為， $\tau_{\text{IMPS}}$  尚須考慮電荷收集時間 ( $\tau_{\text{CC}}$ )，電荷收集的概念為沒有產生 charge recombination 而想流出外電路的電子，但其中一部分可能會卡在  $\text{TiO}_2$  內流不出去，電子擴散機制較 IMVS 複雜，由於  $\tau_{\text{IMPS}}$  變化不大，造成電子在  $\text{TiO}_2$  層的擴散速率不受  $\text{Li}^+$  濃度的影響。經由  $\text{Li}^+$  的增加，由於  $\text{Li}^+$  的電荷密度較  $\text{Mg}^{2+}$  大，較容易吸住  $\text{TiO}_2$  上的電子，造成  $\text{TiO}_2$  的 LUMO 能階降低，被  $\text{Li}^+$  拉住的電子不易與  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  產生 charge recombination 效應，因此電荷收集效率 ( $\eta_{\text{CC}}$ ) 提升。

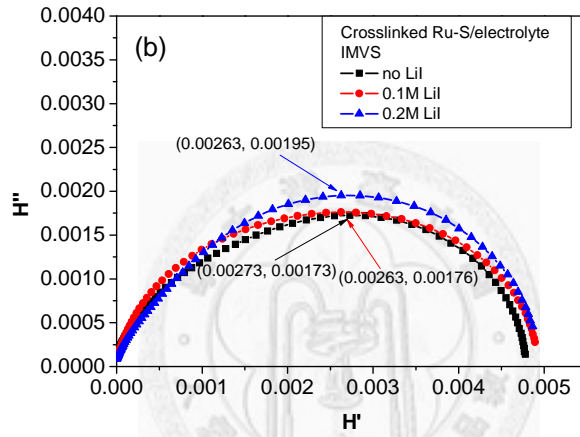
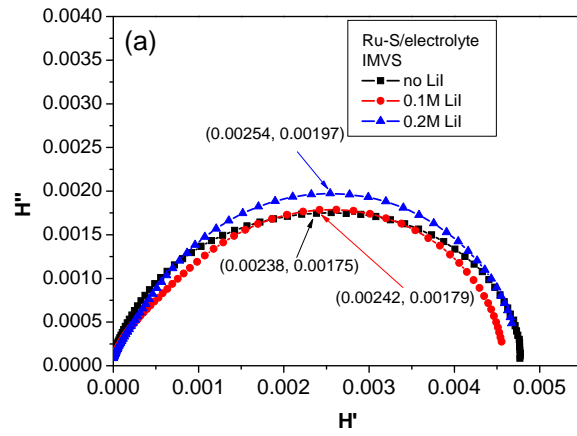
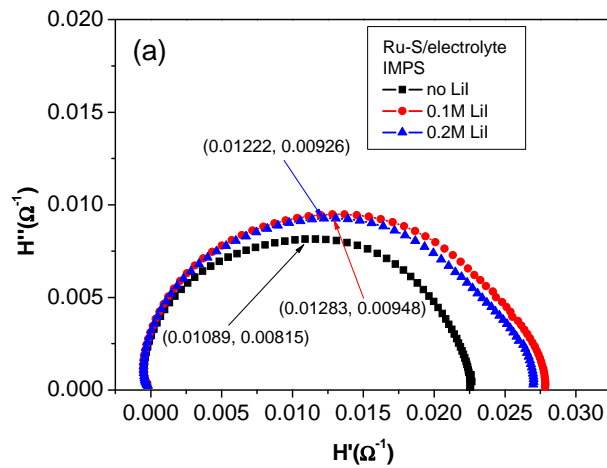


圖 5-47 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 0-0.2 M LiI 電解質對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S 元件之 IMVS 圖譜



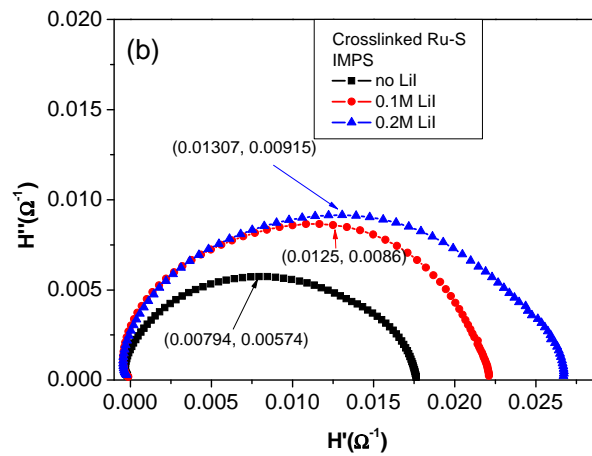


圖 5-48 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 0-0.2M LiI 電解質對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S 元件之 IMPS 圖譜

表 5-11 在光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 0-0.2M LiI 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 元件之  $\tau_{\text{IMVS}}$  及  $\tau_{\text{IMPS}}$

	Ru-S		Crosslinked Ru-S	
	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3 \text{ (s)}$
No LiI	5.42	1.34	7.68	1.34
0.1M LiI	13.8	1.34	9.7	1.69
0.2M LiI	19.5	1.5	17.4	1.5

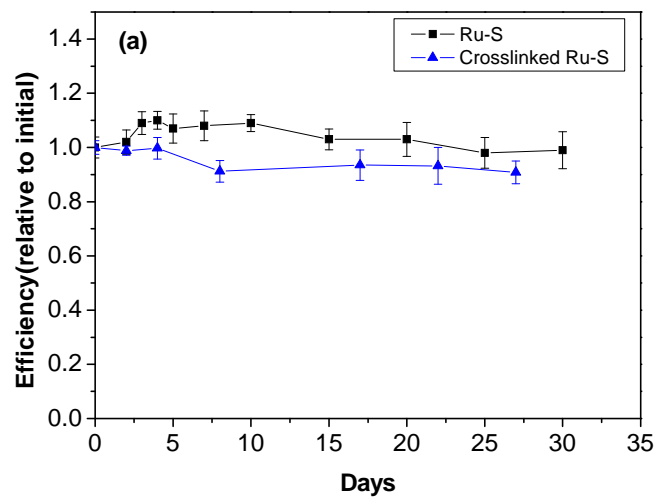
表 5-12 在光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 0-0.2M LiI 對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 元件

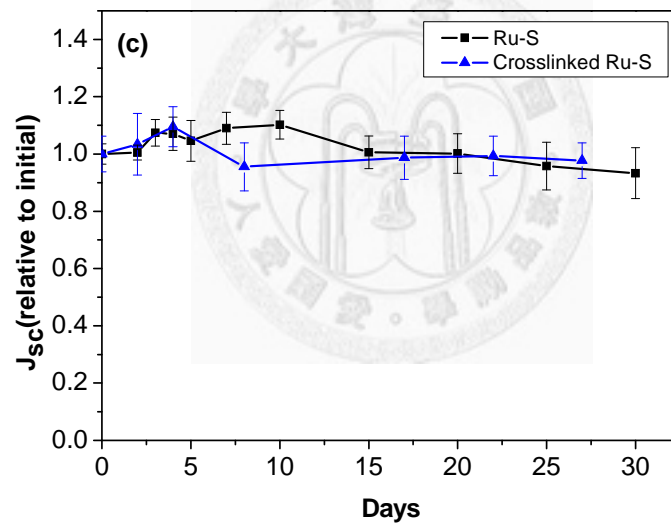
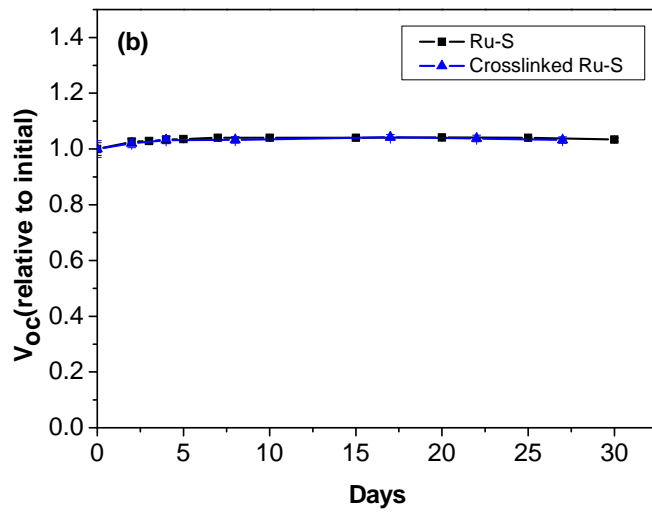
之電子擴散係數  $D$  及電子收集效率  $\eta_{CC}$

	Ru-S		Crosslinked Ru-S	
	$D \times 10^7 (\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{CC} \times 100\%$	$D \times 10^7 (\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{CC} \times 100\%$
No LiI	1.27	75.3%	1.27	82.5%
0.1M LiI	1.27	90.3%	1.01	82.6%
0.2M LiI	1.13	92.3%	1.13	91.4%

### 5.2.3 元件長效性分析

分別針對未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 染料以 PMA 膠態電解質進行封裝後，於室溫下進行元件長效性測試，觀察元件表現隨時間的影響。經過一個月後發現，未改質 Ru-S 仍保有最初的表现 Crosslinked Ru-S 的光電轉換效率掉了少許，如圖 5-49。結果顯示單純使用起始劑反應改質前後的室溫穩定性差距並不大。





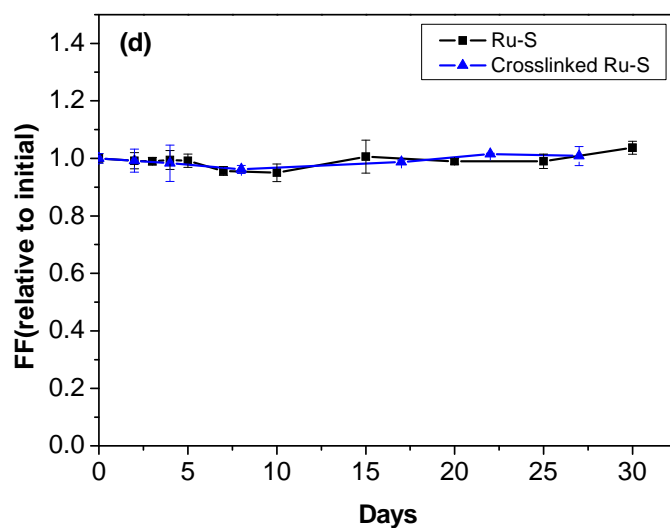


圖 5-49 未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 於室溫下的元件長效性分析圖

(a)  $\eta$  (b)  $V_{oc}$  (c)  $J_{sc}$  (d) FF

#### 5.2.4 Ru-S 染料之太陽能電池元件小結

本章使用自行合成出含可進行聚合反應的官能基苯乙烯基團(Styryl)的染料 Ru-S。除了結構鑑定外，最重要的就是利用 Ru-S 可反應的特性，可只加 AIBN 讓 Ru-S 自己反應，先利用鹼液進行  $TiO_2$  脫附測試，以鹼液洗過後，Crosslinked Ru-S 的 UV 吸收還有 61%，表示被鹼液洗掉 39%。然而未做任何改質的 Ru-S，UV 吸收僅剩原先的 28%，證明即使只使用起始劑確實有固定 Ru-S 的作用。而在 TGDMA 及 AMImI 改質的部分，則分別保留了 92%與 61%的剩餘染料吸附量。

接著分別以  $LiClO_4$  與  $LiI$  當成  $Li^+$  來源之液態電解質及 PMA 膠態電解質，搭配未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 去做元件效率測試。發現當電解質中  $LiClO_4$  濃度增加時， $J_{sc}$  均上升， $V_{oc}$  均下降。由於 Ru-S 的 EO 鏈有螯合  $Li^+$  的特性(已由 IR 證明)，因此未改質 Ru-S 在低濃度  $LiClO_4$  時， $V_{oc}$  下降緩慢，當未加  $LiClO_4$

時，可得效率 6.92%。當含 0.05 M LiClO<sub>4</sub> 時，以可得較高效率 7.84%，但當電解質內 LiClO<sub>4</sub> 濃度增至 0.25 M 時，效率並未繼續上升而為 7.76%。以 LiI 添加之液態電解質方面，在電解質裡添加 0.1 M 時可得到最高為 7.53% 的光電轉換效率。此時改變 LiI 濃度，如同電解質改變 LiClO<sub>4</sub> 濃度一樣，去做交流阻抗分析，發現 R<sub>2</sub> 值均隨著 Li<sup>+</sup> 增加而減少，顯示增加 Li<sup>+</sup> 會加快 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的移動，使的 TiO<sub>2</sub> 界面阻力減小。使用含 LiI 電解質系統來做 IMVS/IMPS 發現，不論改質與否的 Ru-S，電荷收集效率均隨 LiI 濃度增大而增加。



## 第六章可交聯型鈦金屬染料 Ru-S 與功能性單體

### TGMA 與 AMImI

#### 6.1 引言

在這一章要使用兩種功能性單體來與 Ru-S 染料進行搭配與改質。第一種是 Triethyleneglycodimethacrylate(TGDMA), 與之前研究所使用的 GPTA 結構類似, 但相較於 GPTA 之 PO 鏈段, 在結構上 TGDMA 具有更能夠傳導離子的 EO (ethylene oxide) 鏈段與可提供反應的 dimethacrylate 雙官能基。在整體結構尺寸上較 GPTA 為小。AMImI 則為一具有丙烯酸官能基行聚合反應離子液體。因此在這裡使用 TGDMA 是為了計畫讓染料與電解質間形成一層具有可變化 EO 鏈段數量的保護層, 進而觀察其對 DSSC 元件效率的影響。而 AMImI 帶有電解質中常有的 I<sup>-</sup> 離子, 希望可以此單體在反應過後除了扮演固定染料的角色外, 可以增進在染料層的離子交換, 使得 Ru-S 染料可以迅速地在將電子注入 TiO<sub>2</sub> 後, 快速再生成基態染料的功能。由於在元件最佳化過程中, 使用了不同濃度的功能性單體分子進行反應, 為了粗略估計加在染料層上的單體的量, 先針對不同濃度的分子使用 ChemOffice 進行簡單的結構最佳化(MM2), 圖 6-1 與 6-2 分別為 TGDMA 與 AMImI 的電腦模擬圖。經大約計算後, 其面積為  $6.34 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  (TGDMA) 與  $4.38 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  (AMImI)。對 TGDMA 來說, 當  $0.25 \text{ cm}^2$  工作面積的 TiO<sub>2</sub> 其表面積經由 BET 計算為  $0.0528 \text{ m}^2$ , 當進行反應時, 以塑膠滴管滴兩滴(各約 0.05 mL) 濃度  $10^{-1} \text{ M}$  的功能性單體於工作面積上, 經計算含  $6 \times 10^{18}$  個分子, 經計算得知平均單層覆蓋約  $8.3 \times 10^{16}$  個分子, 若為  $10^{-1} \text{ M}$  的 TGDMA 單體需堆疊達 70 層, 同理,  $10^{-2} \text{ M}$  的單體約堆疊 7 層,  $10^{-3} \text{ M}$  以下濃度的單體皆約堆疊不到 1 層。而在  $10^{-1} \text{ M}$  濃度下的 AMImI 則約為 50 層。由於實際上使用的 TiO<sub>2</sub> 為多孔性材料, 並非平面, 因此這個計算僅提供粗略的資訊。

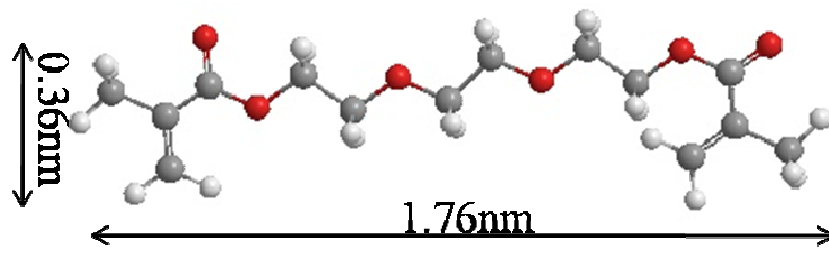


圖 6-1 TGDMA 之電腦模擬結構圖

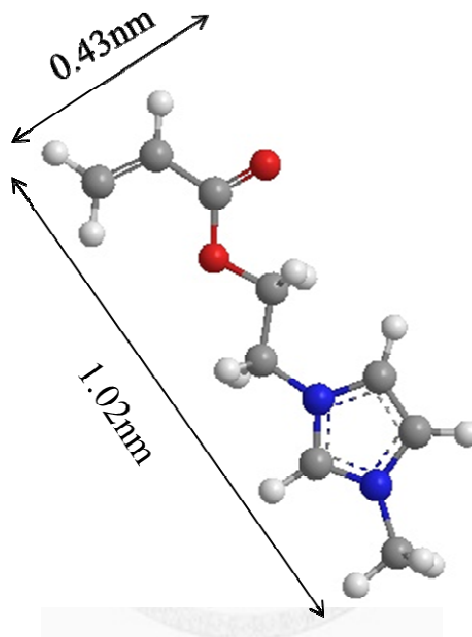


圖 6-2 AMImI 之之電腦模擬結構圖

## 6.2 功能性單體表面改質 Ru-S 染料之太陽能電池元件

### 6.2.1 MPN 電解質

#### 6.2.1.1 MPN 電解質下之元件表現

#### TGDMA 表面改質 Ru-S

Triethyleneglycodimethacrylate，為一帶有 3 組 EO 鏈段的雙丙烯酸官能基化

合物，在前面的第五章已經從 UV-Vis 的脫附實驗中得知其具有固定超過 90% 的染料避免被含鹼溶液洗下的功能。將浸泡好 Ru-S 染料 24 小時的 TiO<sub>2</sub> 電極分別滴加 10<sup>-1</sup>M~10<sup>-5</sup>M 的 TGDMA 之 acetonitrile 溶液，再分別滴加相較於改質單體 10% 濃度的 AIBN acetonitrile 溶液。在以 300 W/m<sup>2</sup> 之 UV 光曝照下 1 分鐘後，放進烘箱中以 80°C 加熱 30 分鐘完成聚合反應。將電極取出後以 acetonitrile 沖洗吹乾，進行元件組裝。圖 6-3 為使用含甲氧基丙腈(MPN)液態電解質 (0.6 M MPN, 0.1 M LiI, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.5 M TBP, 0.1 M GuNCS in MPN) 製備元件之 I-V 特徵曲線圖。從圖 6-3 及表 6-1 中可以發現，在 10<sup>-1</sup>M~10<sup>-5</sup>M 各濃度實驗中，滴加以 10<sup>-2</sup>M 濃度的 TGDMA 進行共聚合的元件，擁有最好的表現，效率從未改質前 Ru-S 的 7.53% 可提升至 8.32%，Voc 為 0.715V、Jsc 則有 20.25 mA/cm<sup>2</sup>。從 10<sup>-2</sup>M 到 10<sup>-5</sup>M 濃度的條件下，元件表現皆有改善但與濃度並沒有明顯的關係，但在使用 TGDMA 改質後，會造成 Voc 下降，且有隨所使用的 TGDMA 濃度下降而更低的趨勢。雖然以 TGDMA 改質後可以增進 Jsc 的值，但在加以最高濃度 10<sup>-1</sup>M 時，反而造成具有比起未改質 Ru-S 還低的 Jsc 結果。Fill factor 的部分則可以觀察到各有相較起未改質前些微的改善。

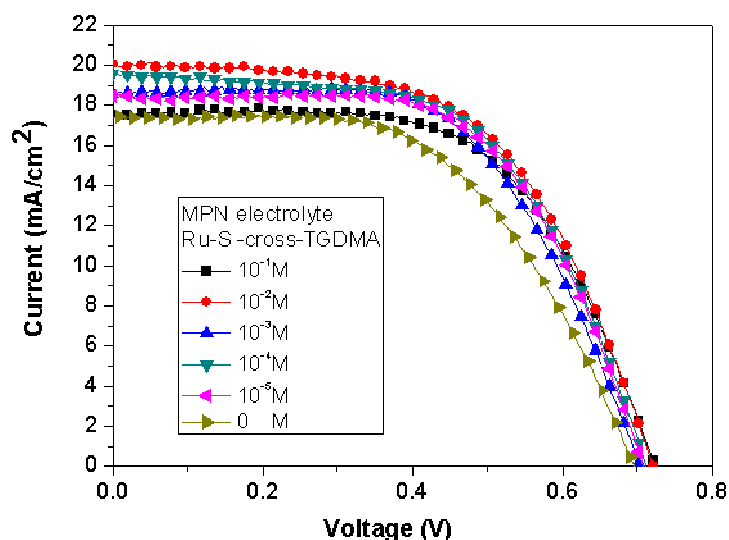


圖 6-3 不同濃度 TGDMA 聚合之 Ru-S-cross-TGDMA 在 MPN 電解質下之 I-V 特徵曲線圖

表 6-1 不同濃度 TGDMA 聚合之 Ru-S-cross-TGDMA 在 MPN 電解質下之元件表現

Electrolyte : 0.6 M PMII, 0.1M LiI, 0.05 M I <sub>2</sub> , 0.5 M TBP, 0.1 M GuNCS in MPN				
Concentration	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc ( mA/cm <sup>2</sup> )	FF
Ru-S	7.53±0.04	0.740±0.001	18.24±0.04	0.56±0.01
Crosslinked Ru-S	7.38±0.08	0.691±0.003	17.36±0.04	0.60±0.01
10 <sup>-1</sup> M TGDMA	7.69±0.12	0.728±0.005	16.89±1.00	0.63±0.03
10 <sup>-2</sup> M TGDMA	<b>8.32±0.17</b>	<b>0.719±0.011</b>	<b>20.25±0.56</b>	<b>0.58±0.01</b>
10 <sup>-3</sup> M TGDMA	8.21±0.02	0.715±0.003	19.08±0.18	0.596±0.01
10 <sup>-4</sup> M TGDMA	8.09±0.36	0.713±0.003	19.46±0.77	0.58±0.02
10 <sup>-5</sup> M TGDMA	8.19±0.15	0.708±0.005	19.44±0.39	0.60±0.01

### AMImI 表面改質 Ru-S

AMImI 為自行合成帶有有丙烯酸官能基行聚合反應的離子液體。在前面章節已經在 UV-Vis 的脫附實驗中得知其具有固定染料避免被含鹼溶液洗下的功能。將浸泡好 Ru-S 染料 24 小時的 TiO<sub>2</sub> 電極分別滴加 10<sup>-1</sup>M~10<sup>-5</sup>M 的 AMImI 之 acetonitrile 溶液後，再分別滴加相較於改質單體 10%濃度的 AIBN acetonitrile 溶液。以 300 W/m<sup>2</sup> 之 UV 光曝照下 1 分鐘後，放進烘箱中以 80°C 加熱 30 分鐘完成聚合反應。將電極以 acetonitrile 沖洗吹乾後，進行元件組裝。

同樣用 MPN 液態電解質來量測使用不同濃度的 AMImI 進行表面改質的電池元件表現。(圖 6-4) 與不含任何表面改質單體的 Crosslinked Ru-S 還有 TGDMA 改質相似的是，比起未經改質的 Ru-S，在經改質後其 Voc 都有下降的趨勢，隨

著 AMImI 的濃度越低，Voc 也越低。Jsc 則在較高濃度下的 AMImI 表面改質元件上可以得到些許的增加，而以  $10^{-4}\text{M}$  與  $10^{-5}\text{M}$  的低濃度下 AMImI 改質下，Jsc 反而會比未經改質的 Ru-S 來的低。效率則是在使用  $10^{-1}\text{M}$  AMImI 進行改質時可以得到最好的表現，8.28%。除了 Jsc 的貢獻外，可以看到進行過表面改質的元件皆具有較好的 fill factor 使得效率得以提升。

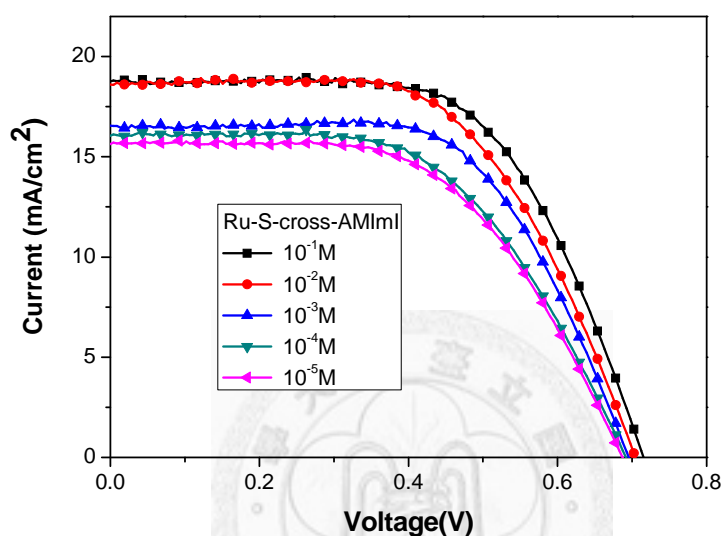


圖 6-4 不同濃度 AMImI 聚合之 Ru-S-cross-AMImI 在 MPN 電解質下之 I-V 特徵曲線圖

表 6-2 不同濃度 AMImI 聚合之 Ru-S-cross-AMImI 在 MPN 電解質下之元件表現

Electrolyte : 0.6 M MPnI, 0.1 M LiI, 0.05 M I <sub>2</sub> , 0.5 M TBP, 0.1 M GuNCS in MPN				
Concentration	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc ( mA/cm <sup>2</sup> )	FF
Ru-S	7.53±0.04	0.740±0.001	18.24±0.04	0.56±0.01
Crosslinked Ru-S	7.38±0.08	0.691±0.003	17.36±0.04	0.60±0.01
$10^{-1}$ M AMImI	8.28±0.06	0.712±0.005	18.73±0.23	0.63±0.02
$10^{-2}$ M AMImI	7.80±0.10	0.704±0.011	18.58±0.10	0.60±0.03

$10^{-3}$ M AMImI	7.21±0.24	0.695±0.002	16.42±0.33	0.63±0.04
$10^{-4}$ M AMImI	6.34±0.02	0.692±0.002	16.01±0.01	0.58±0.01
$10^{-5}$ M AMImI	6.18±0.10	0.687±0.001	15.60±0.21	0.58±0.03

### 6.2.1.2 MPN 電解質下之元件交流阻抗分析

#### TGDMA 表面改質 Ru-S

選取效率最好的改質條件  $10^{-2}$  M TGDMA 再進一步交流阻抗分析，從照光下的交流阻抗分析圖與表中可以發現 TGDMA 的改質雖並不會明顯地增加  $R_2$  的阻抗值，但造成了些許的電子生命期縮短(圖 6-6 Bode plot 中間峰值往高頻移動)。從圖 6-7 中可看出比起未經改質的 Ru-S，TGDMA 的改質造成了暗電流的增加，在圖 6-8 的暗態交流阻抗圖中也可發現在  $R_2$  的阻抗也明顯較 Ru-S 減少。以上的趨勢代表在  $TiO_2$  介面 charge recombination 的機率增加了，這也與表 6-3 中的 TGDMA 改質元件具有較低的  $V_{oc}$  狀況吻合。但其 charge recombination 的程度較未添加功能性改質劑的 Crosslinked Ru-S 系統來的輕微。從交流阻抗分析中，可以發現在經過改質後的元件，皆可能會有 charge recombination 更嚴重的狀況，這也導致了其  $V_{oc}$  相較起未改質的 Ru-S 元件有下降的現象。由於此一現象跟所使用的改質劑濃度有正相關，推測在反應過程中從起始劑裂解、或照光及加熱過程中所產生的自由基會破壞染料吸附層，造成  $V_{oc}$  的下降。

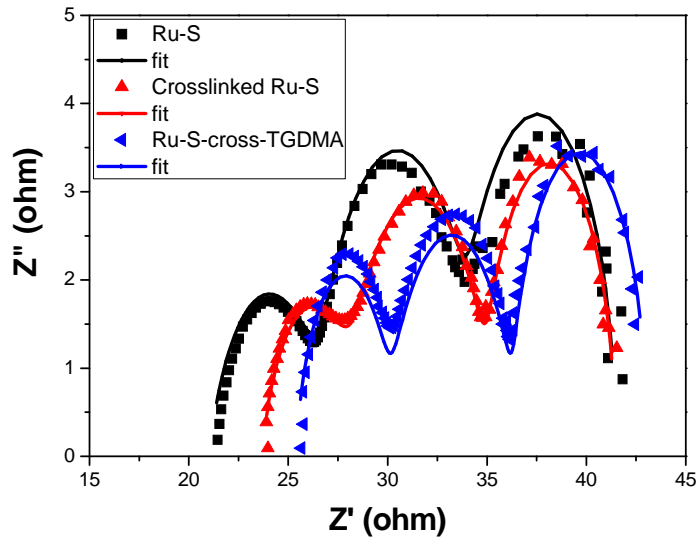


圖 6-5 使用 MPN 液態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之交流組抗分析 Nyquist 圖

表 6-3 使用 MPN 液態電解質之 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件之交流阻抗分析

	$R_s$ (ohm)	$R_1$ (ohm)	$R_2$ (ohm)	$R_3$ (ohm)	$T_1 \times 10^5$	$T_2 \times 10^4$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
Ru-S	21.45	4.97	7.25	4.72	7.00	1.85	0.051	0.794	0.865	1.012
Crosslinked Ru-S	23.67	4.62	6.81	6.38	10.69	1.26	0.062	0.755	0.861	1.001
Ru-S-cross-TGDMA	30.87	5.37	7.83	5.83	2.12	1.64	0.090	0.849	0.790	1.024

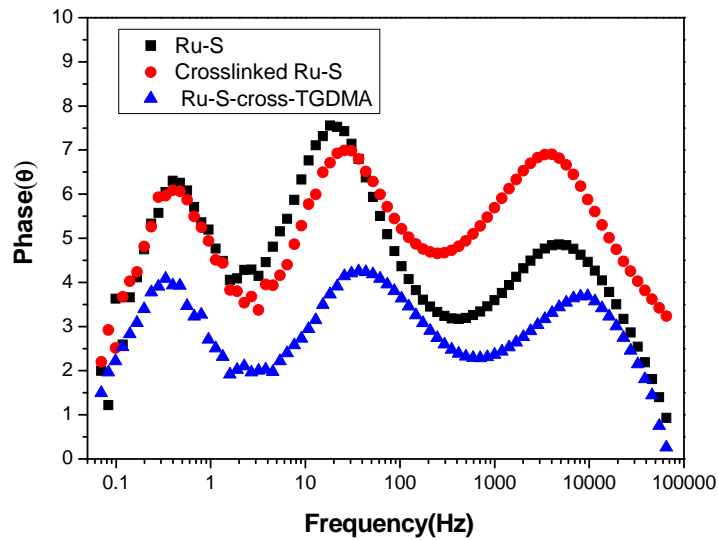


圖 6-6 使用 MPN 液態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之交流組抗分析 Bode 圖

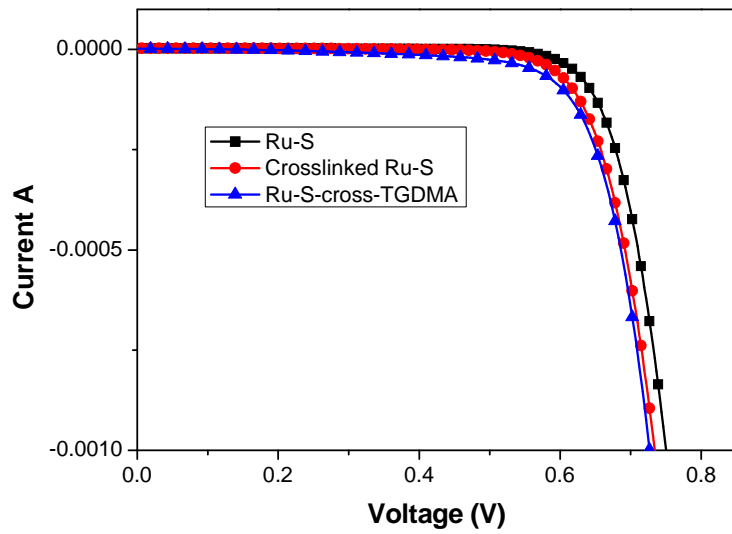


圖 6-7 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 應用於 MPN

電解質之 I-V 特徵曲線圖

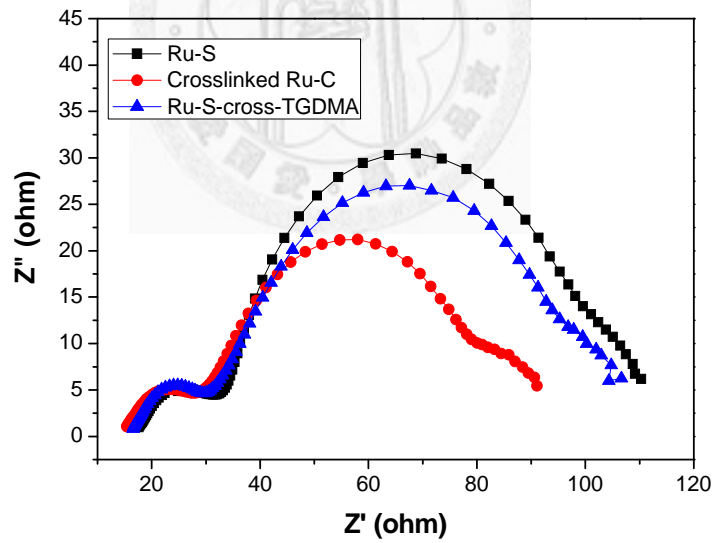


圖 6-8 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 應用於 MPN 電解質之交流阻抗分析圖

## AMImI 表面改質 Ru-S

在照光下的交流阻抗分析上可以觀察到在以  $10^{-1}$  M AMImI 進行表面改質後， $R_2$  阻抗些微地下降外，並沒有太大的改變。這個趨勢可能與 AMImI 帶有碘離子，能夠促進離子交換，進而降低電阻有關。而 Bode plot 的中間峰值顯示出往高頻移動，代表電子在注入  $\text{TiO}_2$  層後的電子生命期較短。圖 6-11 與 6-12 中暗電流的上升及暗態交流  $R_2$  阻抗的下降則支持了因為 charge recombination 程度上升而造成  $V_{oc}$  的下降趨勢。除了跟 TGDMA 一樣的可能原因外，相較起 TGDMA，AMImI 的下降幅度更為明顯，推測此帶有 I 的功能性單體也增加了  $\text{TiO}_2$  層附近的  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  濃度，這一變化可能也增進了 charge recombination 的機會，使得元件有較大的暗電流及較小的暗態  $R_2$  阻抗。

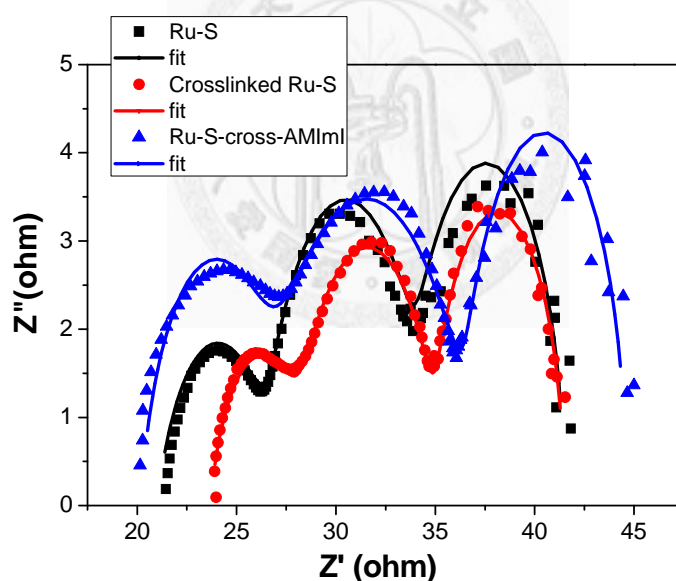


圖 6-9 使用 MPN 電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 6-4 使用 MPN 電解質之 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之交流阻抗分析表

	$R_s$ (ohm)	$R_1$ (ohm)	$R_2$ (ohm)	$R_3$ (ohm)	$T_1 \times 10^5$	$T_2 \times 10^4$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
Ru-S	21.45	4.97	7.25	4.72	7.00	1.85	0.051	0.794	0.865	1.012
Crosslinked Ru-S	23.67	4.62	6.81	6.38	10.69	1.26	0.062	0.755	0.861	1.001
Ru-S-cross-AMImI	25.4	4.69	6.69	6.30	16.1	1.34	0.084	0.883	0.833	1.033

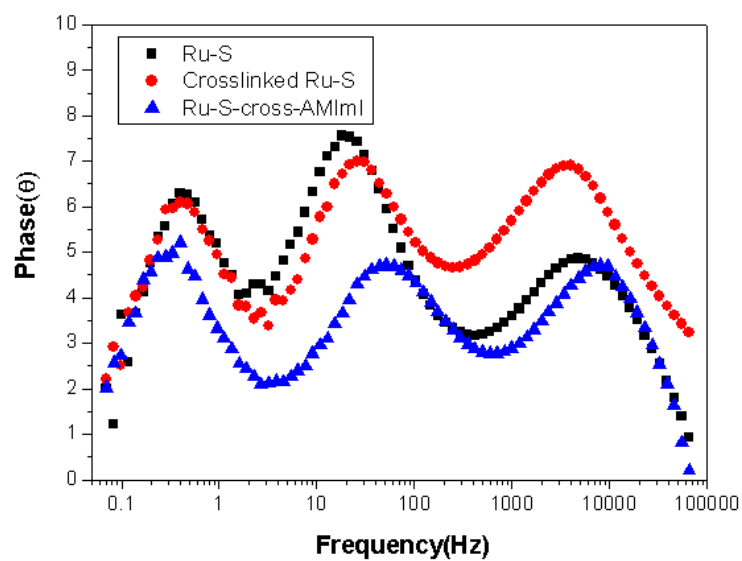


圖 6-10 使用 MPN 電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之交流阻抗分析 Bode 圖

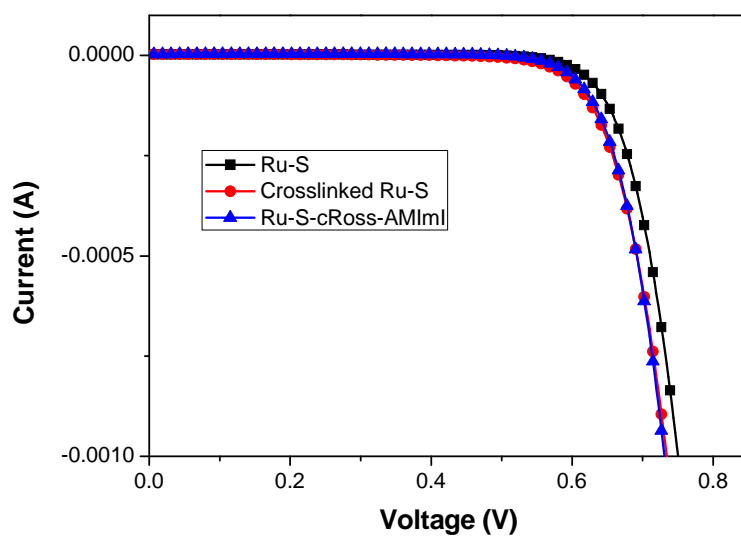


圖 6-11 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 應用於 MPN

膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖

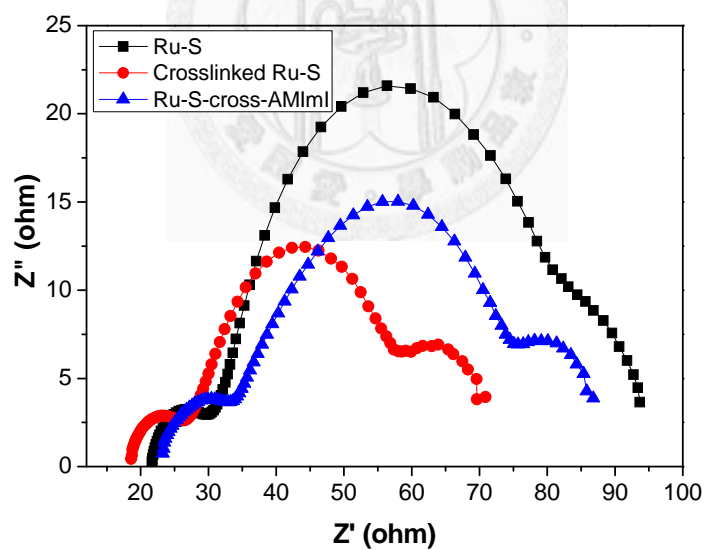


圖 6-12 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 應

用於 MPN 電解質之交流阻抗分析圖

在使用 MPN 電解質的照光下交流阻抗分析中可以發現，由於液態的擴散能力較佳，不管是 TGDMA 或 AMImI 改質的元件在照光下的  $R_2$  阻抗都並沒有太

大的變化，但也因為如此，液態電解質中的 redox couple ( $I^-/I_3^-$ )也較容易接觸到  $TiO_2$  而從 bode plot 圖中進一步反應  $TiO_2$  上的電子是否可能因 charge recombination 而縮短生命期的過程，這點在跟之後的膠態電解質有所不同

### 6.2.1.3 MPN 電解質下之元件 IMVS/IMPS 分析

#### TGDMA 表面改質 Ru-S

為了繼續了解 charge recombination 的部分，元件也繼續利用 IMVS/IMPS 的分析技術來探討。同樣先以  $10^{-2}$  M TGDMA 改質之元件與未改質的 Ru-S、Crosslinked Ru-S 做比較。如圖 6-13 的 IMVS 與圖 6-14 的 IMPS，將最高點的頻率以公式換算後，可以得到  $\tau_{IMVS}$  及  $\tau_{IMPS}$ ，經由公式運算可得電子擴散係數及電子收集效率。從數據整理表 6-5 中可發現，TGDMA 改質之元件的  $\tau_{IMVS}$  相較起 Ru-S 的確有略為縮短，但仍遠比 Crosslinked Ru-S 長。而在  $\tau_{IMPS}$  方面，TGDMA 改質後的元件具有最長的表現，Crosslinked Ru-S 則是最短。由於  $\tau_{IMVS}$  的量測是在開環電壓下，並無電子流出外電路，電子生命期越長代表 recombination 機率越少。而在短路狀況下量得的  $\tau_{IMPS}$  時間除了受 recombination 機率影響外，尚須考慮電荷收集時間( $\tau_{CC}$ )，電荷收集的概念。從後者在表 6-6 的數據中可以發現 TGDMA 改質後的元件具有最佳的電子擴散速率與電荷收集效率。意味著雖然在 TGDMA 改質的元件中 charge recombination 的機率較高，但也有較多的電子有機會注入  $TiO_2$  層並流出電路。

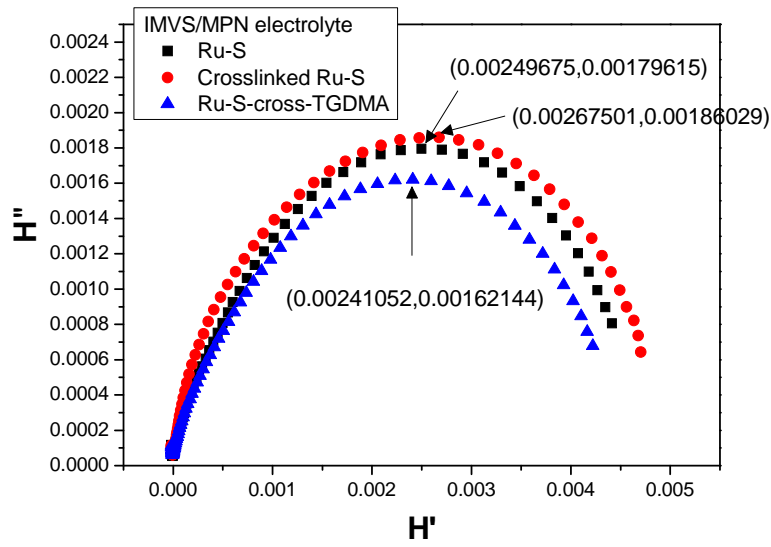


圖 6-13 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 MPN 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IMVS 圖譜

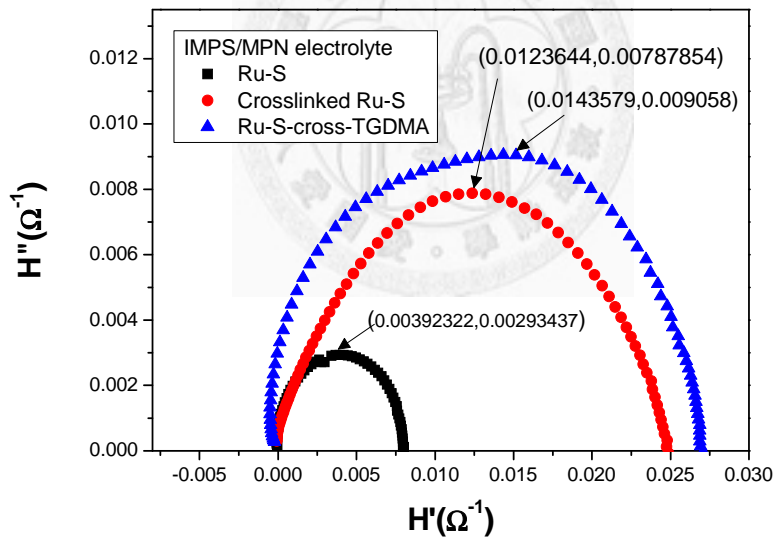


圖 6-14 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 MPN 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IMPS 圖譜

表 6-5 在光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 MPN 電解質元件對 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-cross-TGDMA 與 Ru-S-cross-AMImI 之  $\tau_{\text{IMVS}}$  及  $\tau_{\text{IMPS}}$

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-cross-TGDMA		Ru-S-cross-AMImI	
	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$
MPN Electrolyte	34.96	2.13	24.64	3.81	31.11	1.68	31.11	2.39

表 6-6 在光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 MPN 電解質元件對 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-cross-TGDMA 與 Ru-S-cross-AMImI 之電子擴散係數 D 及電子收集效率  $\eta_{\text{cc}}$

cc

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-cross-TGDMA		Ru-S-cross-AMImI	
	$D \times 10^4(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{cc}} \times 100\%$	$D \times 10^4(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{cc}} \times 100\%$	$D \times 10^4(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{cc}} \times 100\%$	$D \times 10^4(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{cc}} \times 100\%$
MPN Electrolyte	2.00	93.91%	1.12	84.52%	2.52	94.58%	1.78	93.15%

## AMImI 表面改質 Ru-S

同樣的方法，選用在 MPN 電解質下表現最好的  $10^{-1}$  M AMImI 改質之元件與 Ru-S、Crosslinked Ru-S 來做 IMVS/IMPS 比較。如圖 6-15 的 IMVS 與圖 6-16 的 IMPS 與數據整理表 6-5 與 6-6 中可發現，經  $10^{-1}$  M AMImI 改質後的元件的  $\tau_{\text{IMVS}}$  較未改質的 Ru-S 為短，但  $\tau_{\text{IMPS}}$  則是較長了少許。也就是雖然 charge recombination 的機率在改質後有上升的趨勢，但電子卻也能夠更有效的注入  $\text{TiO}_2$  並流出外電路，這造成改質前後的電子擴散速率  $D$  與電荷收集效率  $\eta_{\text{CC}}$  結果在以 AMImI 改質前後也顯得相當接近。

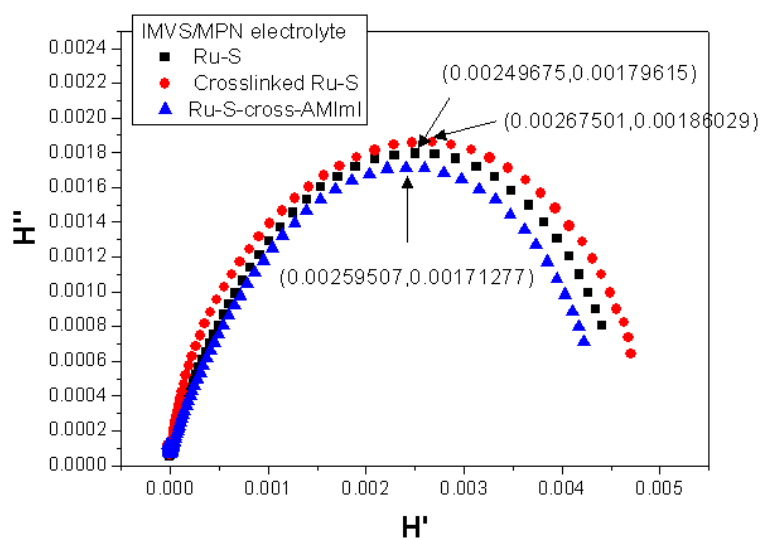


圖 6-15 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 MPN 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IMVS 圖譜

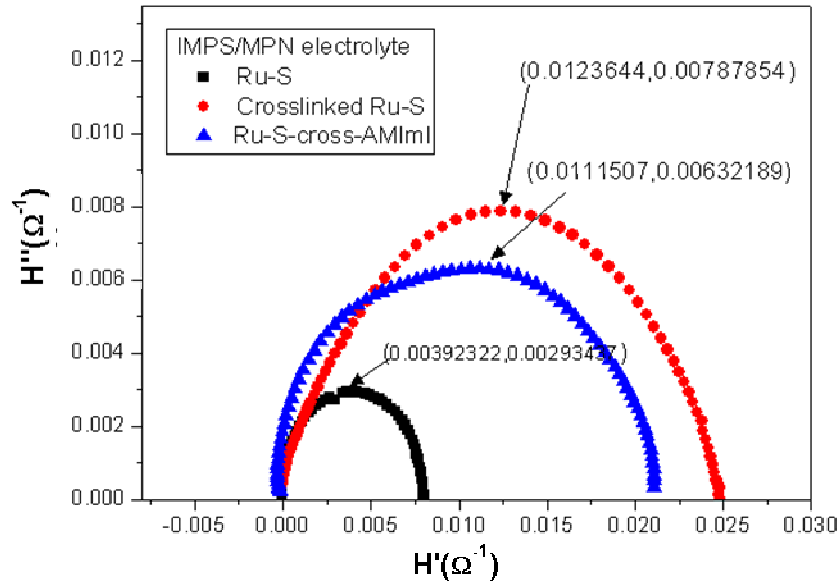


圖 6-16 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 MPN 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IMPS 圖譜

#### 6.2.1.4 MPN 電解質下之元件 IPCE 分析

由於不管是交流阻抗分析或 IMVS/IMPS 的分析技術都只能解釋與提供關於直接的 charge recombination 的證據，對應到元件表現的  $V_{oc}$  與暗電流等。而 TGDMA 改質的 Ru-S 染料元件，從元件的表現看來，最主要的提升數據變因為  $J_{sc}$  或 FF。因此為了提出對於此一特性的支持證據，針對不同波長下的元件表現量測之 Incident Photo to Current conversion Efficiency (IPCE) 圖譜與 Duffy 和 Hagfeld 在 2000 年發展出一套電壓下降-電量收集法(voltage decay-charge extraction)便在接下來的分析所使用。

#### TGDMA 表面改質 Ru-S

由於 IPCE 的量測與計算方式與  $J_{sc}$  有關(公式 1-4)，因此在元件上具有較大的  $J_{sc}$  其 IPCE 應有相同的趨勢。圖 為 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 在 MPN 液態電解質下製成元件之 IPCE 圖。我們可以發現整個可見光範圍區經 TGDMA

改質之元件皆具有較佳的轉換效率，特別是在 500 nm 左右的表現，可以從薄膜的吸收光譜做對照，Ru-S-cross-TGDMA 的光譜較 Ru-S 藍位移，由於此一改質方式並未影響染料分子上的共軛系統長度或推拉電子與極性，此藍位移的原因還有待研究。

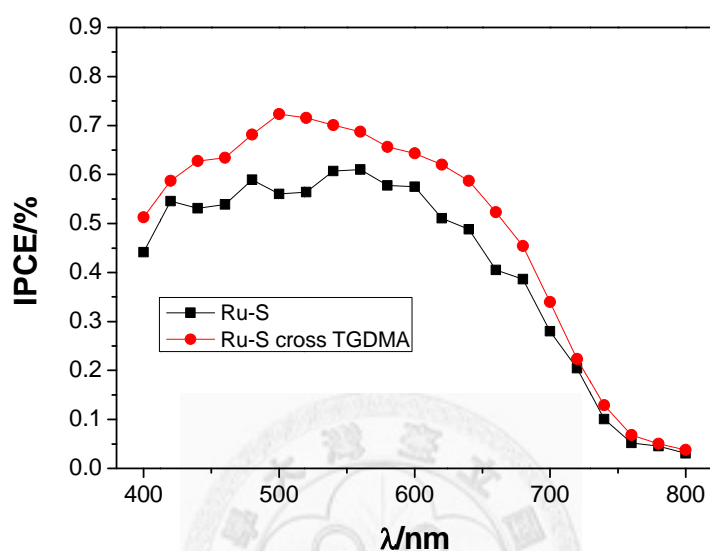


圖 6-17 在 MPN 電解質下 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IPCE 圖

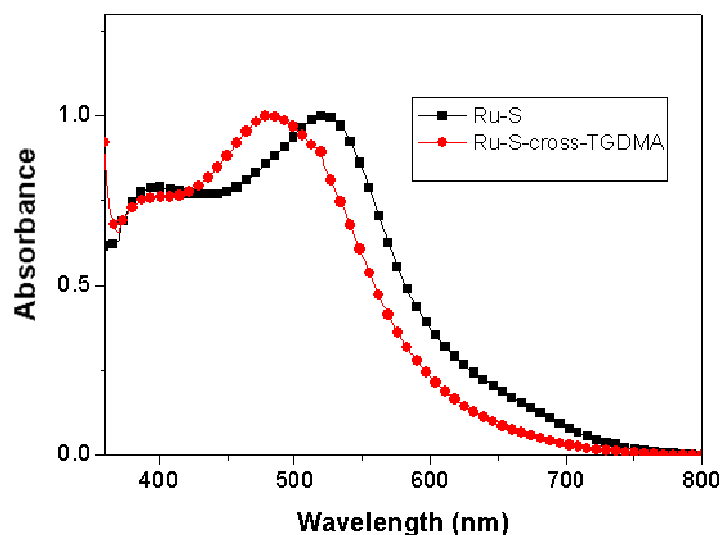


圖 6-18 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之 TiO<sub>2</sub> 薄膜吸收光譜圖

## AMImI 表面改質 Ru-S

Ru-S-cross-AMImI 與未改質的 Ru-S 在 MPN 液態電解質下製成的元件在 IPCE 圖 6-19 上之趨勢相當類似，但 Ru-S-cross-AMImI 在各個波長下的轉換效率皆較未改質的 Ru-S 高了一些。與吸收光譜圖 6-20 做比較，兩者 520 nm 波長位置的吸收峰位置相同，而圖 6-20 中 Ru-S-cross-AMImI 靠近 400 nm 地方具有較高的薄膜吸收，可能與薄膜的粗糙厚度不均的 TiO<sub>2</sub> 吸收影響有關。

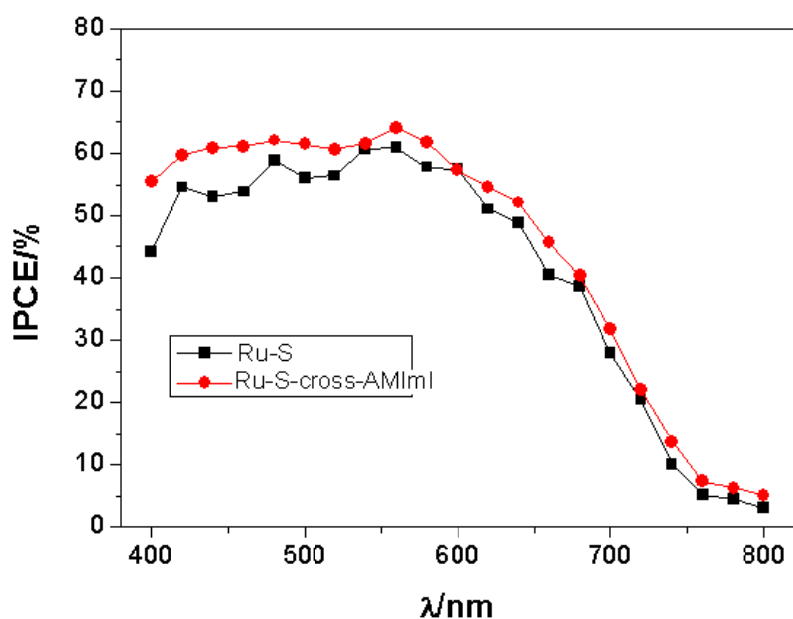


圖 6-19 在 MPN 電解質下 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IPCE 圖

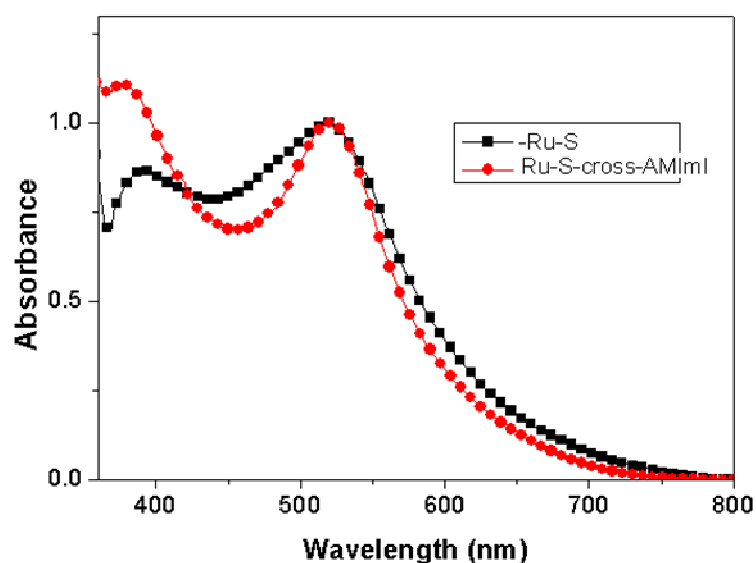


圖 6-20 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之 TiO<sub>2</sub> 薄膜吸收光譜圖

### 6.2.1.5 MPN 電解質下之元件電量收集分析

電壓下降-電量收集法(voltage decay-charge extraction)是在 2000 年由 Duffy 等人設計出來，以單波長或全波長的光，照射元件一段時間(ms~s)後，將光遮斷，量測電壓下降與時間的數據。接著在電壓下降不同的程度(時間)時，將元件短路，記錄電流與時間的關係數據。電流對時間積分後(電量)，除了可以從 V-t 與 Q-t 圖中得到 Q-V 的關係圖。

### TGDMA 表面改質 Ru-S

如圖 6-21，將元件以 530 nm 之 LED 單光 5 秒後，將光遮斷，可以發現一開始元件的電壓皆上升至 0.65~.7 V，隨著時間增加，具有 TGDMA 改質的元件其電壓下降趨勢較慢，即使至 50 秒後，Ru-S 的電壓趨近於 0，TGDMA 改質之元件仍具有些微的電壓。且不論在哪個時間點短路後，相較起 Ru-S，TGDMA 改質之元件皆擁有較多的流出的電量(圖 6-23)。不管是前面 IPCE 的數據或電量收集的結果都顯示，TGDMA 改質的元件的確相較起未改質的 Ru-S 元件擁有較高的電流表現。

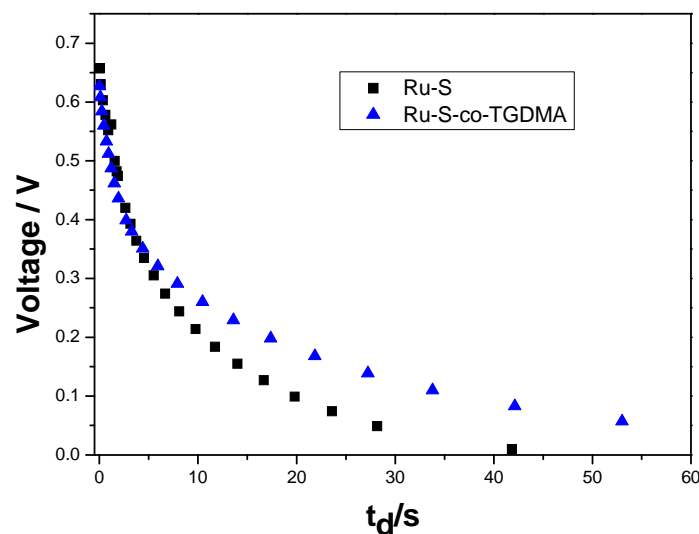


圖 6-21 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 MPN 電解質之電壓下降時間關

係圖

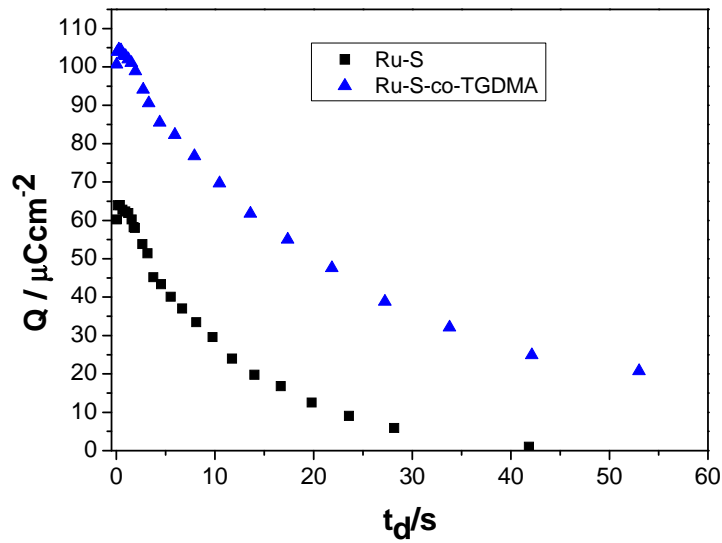


圖 6-22 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 MPN 電解質之電量-時間關係圖

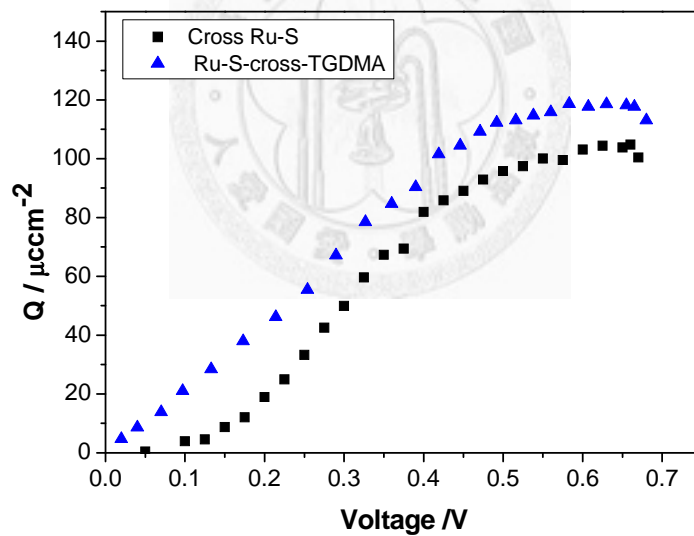


圖 6-23 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 MPN 電解質之電量-電壓關係圖

### AMImI 表面改質 Ru-S

charge extraction 也同樣被應用在 Ru-S-cross-AMImI 的元件量測分析中。在電壓下降對時間的 V-t 圖 6-24 中可以發現與 Ru-S-cross-TGDMA 類似地，都具有相較於未改質的 Ru-S 元件較為緩慢的 Voltage 下降趨勢與在各 Voltage 下收集到

積分後較高的電量。前面的 IPCE 圖與 charge extraction 的結果也都支持了 Ru-S-cross-AMImI 改質後的元件能夠擁有比改質前的 Ru-S 元件較高的輸出電流表現。

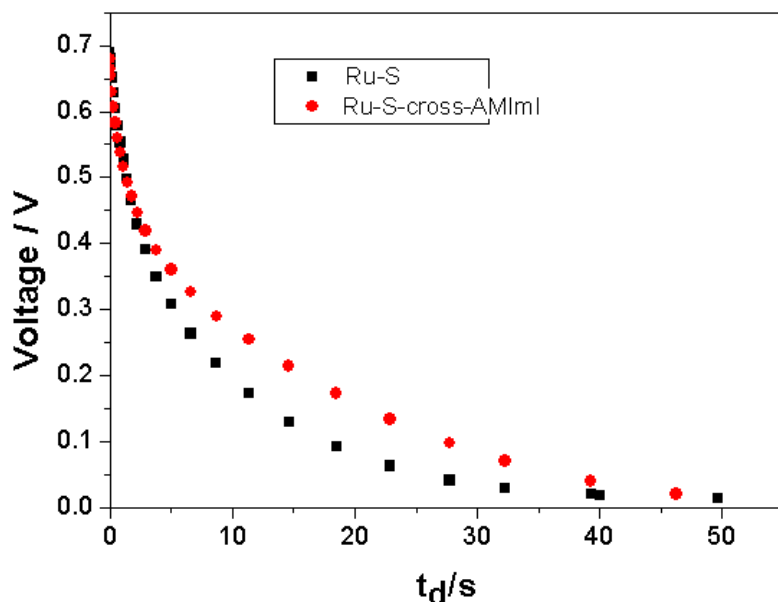


圖 6-24 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 MPN 電解質之電壓下降時間關係

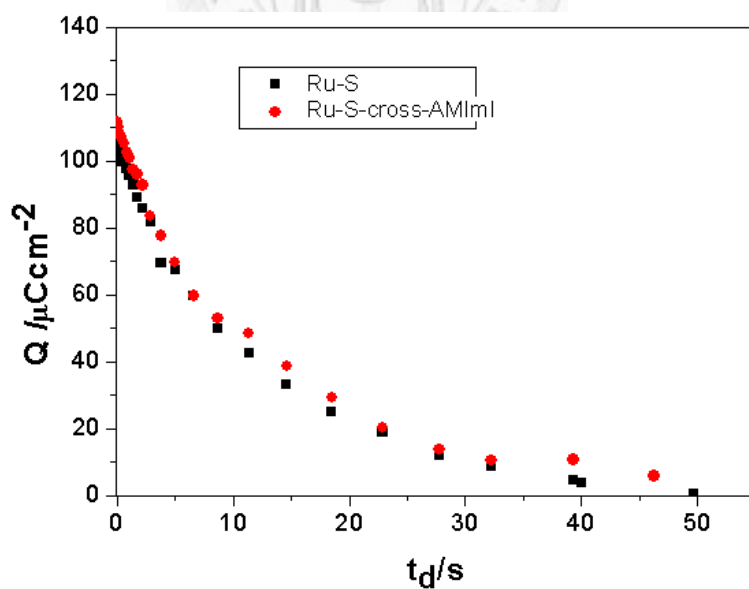
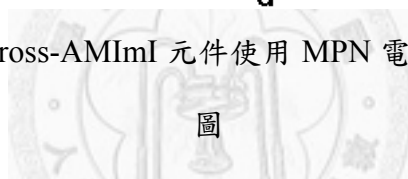


圖 6-25 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 MPN 電解質之電量-時間關係圖

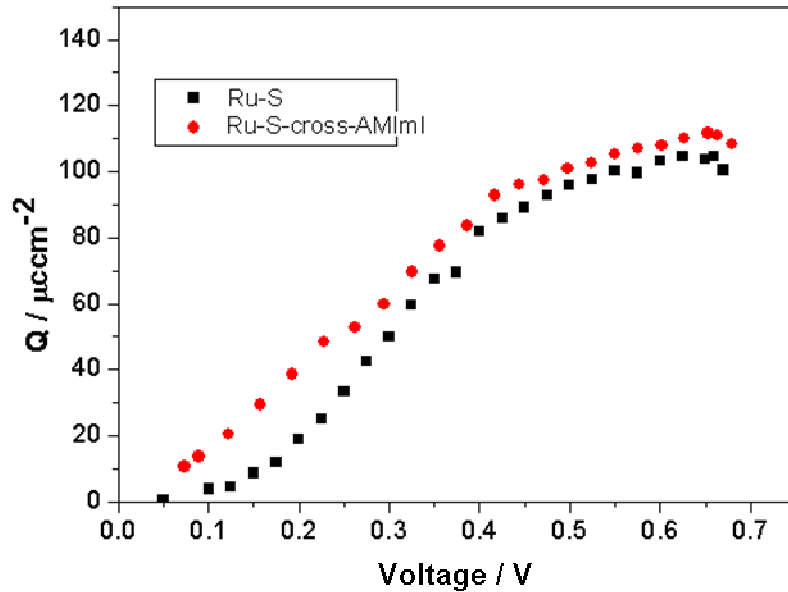


圖 6-26 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 MPN 電解質之電量-電壓關係圖



## 6.2.2 PMA 電解質

### 6.2.2.1 PMA 電解質下之元件表現

#### TGDMA 表面改質 Ru-S

接著將電解質換成 PMA 膠態電解質來製備元件，相較起液態電解質，經改質後的元件也均有 Voc 下降的情況，但下降的趨勢與使用的改質單體濃度較無關係，電流值的變化也顯得較無規律。另外，改質對於 fill factor 則並沒有較明顯的改善。比起在 MPN 電解質中最佳化的條件為  $10^{-2}$ M TGDMA，在 PMA 膠態電解質的系統中，以較少的  $10^{-4}$ M 的 TGDMA 進行表面改質後，即使 Voc 降低至 0.66 V，但因為 Jsc 較原本未改質前提升為  $19.39 \text{ mA/cm}^2$  因此可以從原本未改質前的 6.96% 達到 7.53% 的最佳化效率。

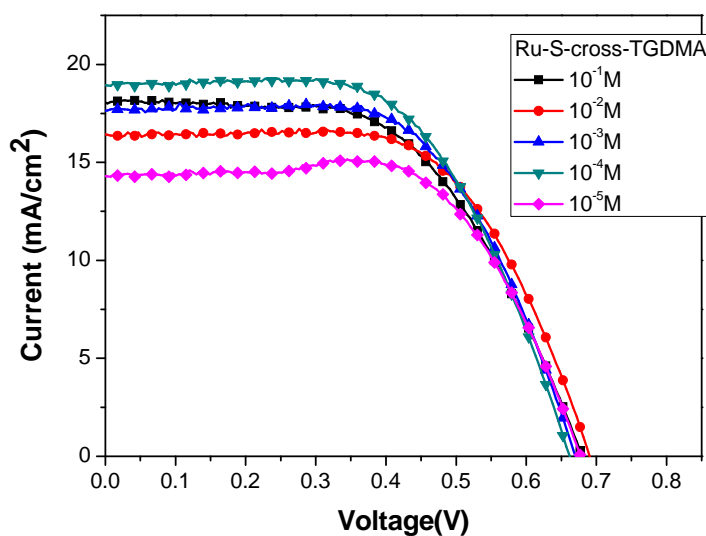


圖 6-27 不同濃度 TGDMA 聚合之 Ru-S-cross-TGDMA 在 PMA 膠態電解質下之

I-V 特徵曲線圖

表 6-7 不同濃度 TGDMA 聚合之 Ru-S-cross-TGDMA 在 PMA 膠態電解質下之元件表現

PMA Electrolyte : 0.5 M LiI 0.05 M I <sub>2</sub> 0.5 M TBP in PMA gel				
Concentration	$\eta$ (%)	Voc(V)	Jsc ( mA/cm <sup>2</sup> )	FF
<b>Ru-S</b>	6.96±0.02	0.723±0.000	15.83±0.02	0.61±0.01
<b>Crosslinked Ru-S</b>	6.76±0.03	0.700±0.001	14.71±0.04	0.66±0.01
<b>10<sup>-1</sup>M TGDMA</b>	6.99±0.24	0.683±0.021	18.02±0.46	0.57±0.02
<b>10<sup>-2</sup>M TGDMA</b>	7.07±0.12	0.691±0.015	16.40±0.34	0.62±0.03
<b>10<sup>-3</sup>M TGDMA</b>	7.27±0.02	0.670±0.003	17.62±0.21	0.62±0.05
<b>10<sup>-4</sup>M TGDMA</b>	<b>7.53±0.09</b>	<b>0.664±0.007</b>	<b>19.39±0.43</b>	<b>0.59±0.01</b>
<b>10<sup>-5</sup>M TGDMA</b>	6.39±0.04	0.677±0.012	14.22±0.08	0.66±0.02

## AMImI 表面改質 Ru-S

對 AMImI 改質的 Ru-S 元件來說可以觀察到 Ru-S-cross-AMImI 元件都有或多或少效率提升效果。除了與一樣的 Voc 下降與些微的 Jsc 上升外，和 TGDMA 不同的是有明顯改進的 fill factor 則為提升元件表現最重要的原因。最好的效率為使用濃度為  $10^{-2}$  M AMImI 改質的 7.40%，Voc 為 0.688 V，Jsc 為  $16.78 \text{ mA/cm}^2$ ，fill factor 為 0.64。

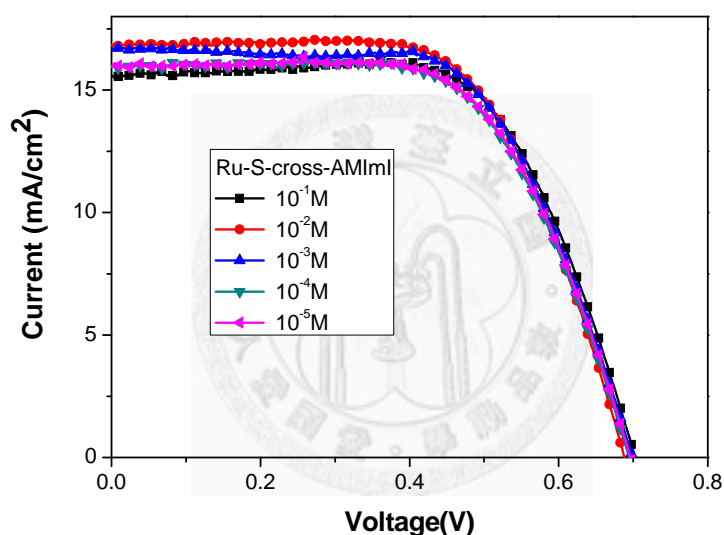


圖 6-28 不同濃度 AMImI 聚合之 Ru-S-cross-AMImI 在 PMA 膠態電解質下之 I-V 特徵曲線圖

表 6-8 不同濃度 AMImI 聚合之 Ru-S-cross-AMImI 在 PMA 膠態電解質下之元件表現

PMA Electrolyte : 0.5 M LiI 0.05 M I <sub>2</sub> 0.5 M TBP in PMA gel				
Concentration		Voc(V)	Jsc ( mA/cm <sup>2</sup> )	FF

<b>Ru-S</b>	6.96±0.02	0.723±0.001	15.83±0.02	0.61±0.01
<b>Crosslinked Ru-S</b>	6.76±0.03	0.700±0.001	14.71±0.04	0.66±0.01
<b>10<sup>-1</sup>M AMImI</b>	7.31±0.12	0.702±0.002	15.59±0.17	0.67±0.03
<b>10<sup>-2</sup>M AMImI</b>	<b>7.40±0.09</b>	<b>0.688±0.003</b>	<b>16.78±0.02</b>	<b>0.64±0.01</b>
<b>10<sup>-3</sup>M AMImI</b>	7.36±0.03	0.699±0.008	16.66±0.25	0.63±0.02
<b>10<sup>-4</sup>M AMImI</b>	7.04±0.04	0.695±0.001	16.00±0.10	0.63±0.02
<b>10<sup>-5</sup>M AMImI</b>	7.07±0.02	0.696±0.002	16.00±0.05	0.63±0.03

#### 6.2.2.2 PMA 電解質下之元件交流阻抗分析

##### TGDMA 表面改質 Ru-S

以效率表現最佳濃度為  $10^{-4}$  M 的 TGDMA 改質元件來做交流阻抗分析，發現照光下的交流阻抗分析的結果顯示  $R_2$  在改質前後只有稍稍上升了一些。代表 TGDMA 改質後的交聯層會造成其界面阻抗的上升。(圖 6-29) 但和 MPN 液態電解質下元件不同的是，Bode plot 圖 6-30 的中間峰值並未有太大變化，顯示在使用 PMA 膠態電解質時相較起未改質的 Ru-S 染料元件，TGDMA 改質元件在  $TiO_2$  裡有相近的電子生命期表現。雖然其暗態交流阻抗圖 6-32 並沒有與改質前有太多差距，然而在 TGDMA 改質後較未改質之 Ru-S 元件有變大的暗電流，這反映了元件在  $TiO_2$  介面略為增加的 charge recombination 的機會還是可能上升且造成表現在元件表現數據上較原本為低的  $V_{oc}$ (表 6-8)。

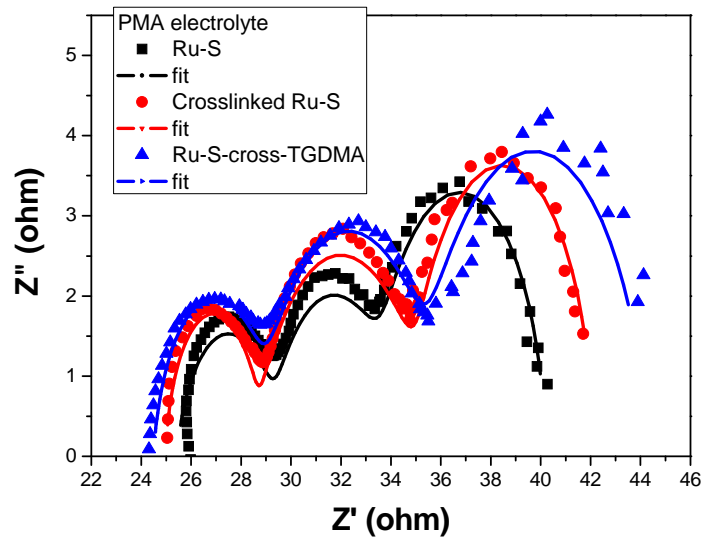


圖 6-29 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之交流阻抗分析 Nyquist 圖



表 6-9 使用 PMA 膠態電解質之 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之交流阻抗分析表

	$R_s$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$T_1$	$T_2 \times 10^3$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
	(ohm)	(ohm)	(ohm)	(ohm)	$\times 10^5$					
Ru-S	25.41	3.96	4.34	6.47	10.00	3.63	0.055	0.810	0.869	0.977
Crosslinked Ru-S	32.11	3.59	6.63	6.87	1.00	2.32	0.072	0.964	0.802	1.005
Ru-S-cross-TGDMA	24.49	4.45	6.52	8.80	3.80	1.60	0.056	0.879	0.850	0.880

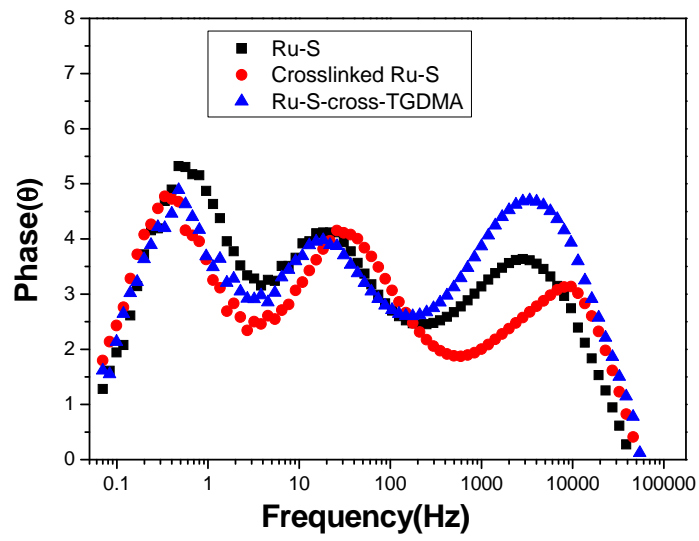


圖 6-30 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 之

交流阻抗分析 Bode 圖

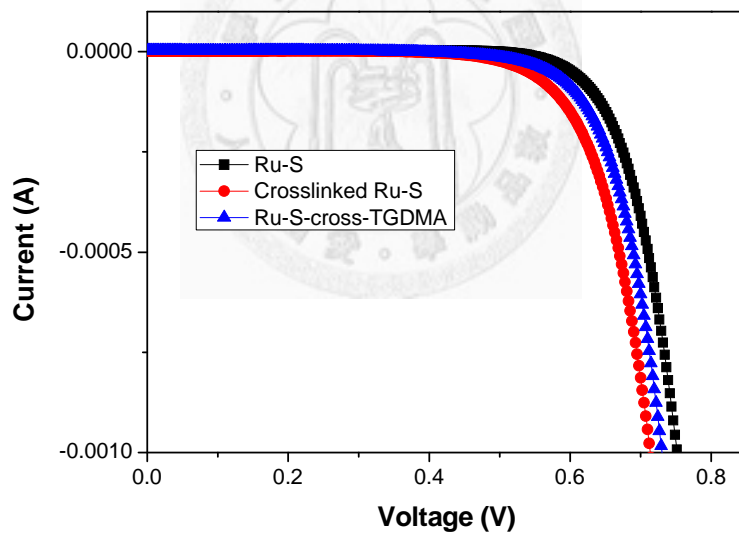


圖 6-31 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 應用於 PMA

膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖

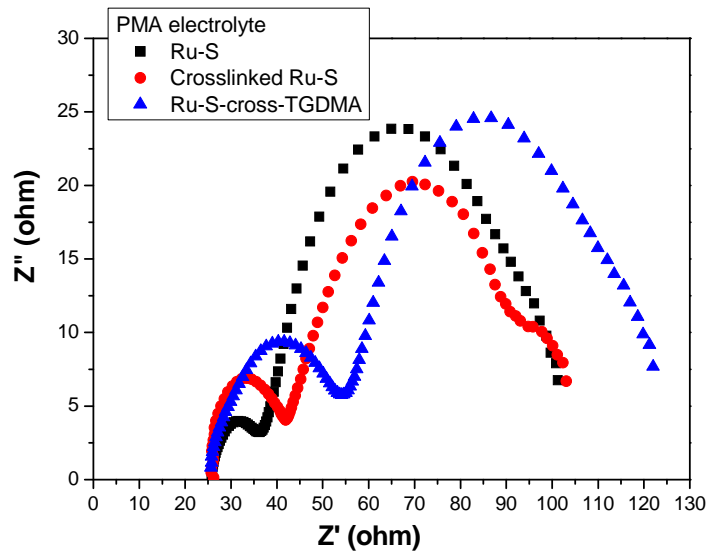


圖 6-32 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 應用於 PMA 膠態電解質之交流阻抗分析圖



### AMImI 表面改質 Ru-S

在 AMImI 改質元件方面，照光下的交流阻抗分析的結果發現  $R_2$  阻抗在  $10^{-2}M$  AMImI 改質下，較未改質的 Ru-S 有減小的趨勢。這顯示帶有離子液體功能的單體 AMImI 讓在靠近染料層得電子傳導獲得了提升的現象。和 TGDMA 類似的，Bode plot 的中間峰值也並無明顯移動，表示在  $TiO_2$  中的電子生命期與改質前類似。雖然經  $10^{-2}M$  AMImI 改質後的元件比起 Crosslinked Ru-S 有較少的暗電流，但還是較未經改質的 Ru-S 來的大。同樣也推測了離子液體在帶來較多  $I^-/I_3^-$  接近染料加快染料再生的機會同時，也增加了  $TiO_2$  上的電子與  $I^-/I_3^-$  產生 charge recombination 的機會，進而降低了  $V_{oc}$  與增加暗電流的元件表現。

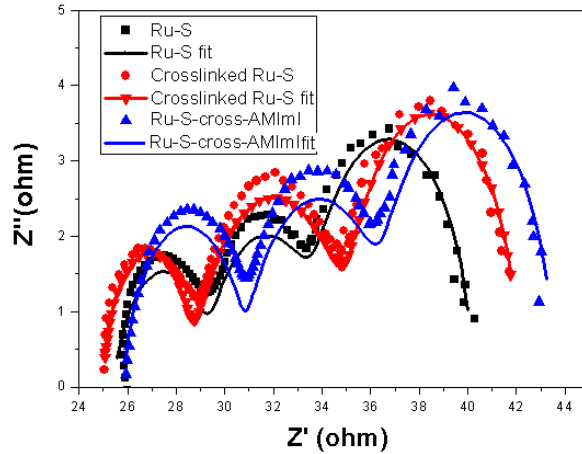


圖 6-33 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 6-10 使用 PMA 膠態電解質之 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之交流阻抗分析表

	$R_s$ (ohm)	$R_1$ (ohm)	$R_2$ (ohm)	$R_3$ (ohm)	$T_1$ $\times 10^5$	$T_2 \times 10^3$	$T_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
Ru-S	25.41	3.96	4.34	6.47	10.00	3.63	0.055	0.810	0.869	0.977
Crosslinked Ru-S	32.11	3.59	6.63	6.87	1.00	2.32	0.072	0.964	0.802	1.005
Ru-S-cross-AMImI	31.33	4.997	5.734	6.99	3.06	3.07	0.067	0.882	0.863	0.992

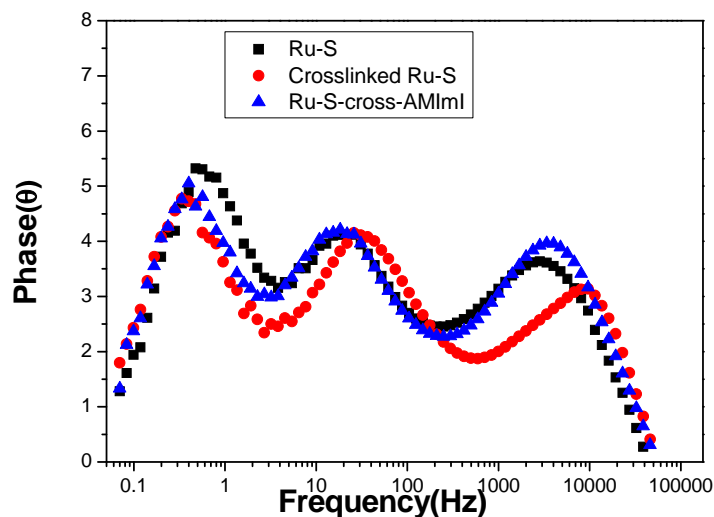


圖 6-34 使用 PMA 膠態電解質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 之交流阻抗分析 Bode 圖

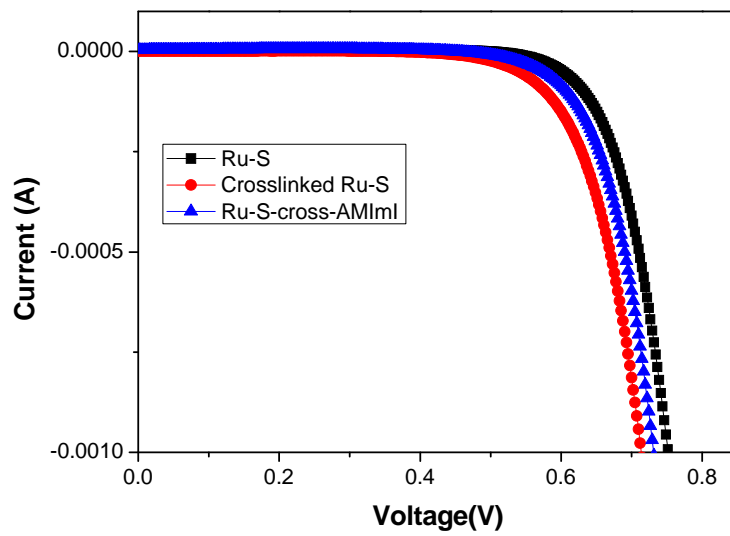


圖 6-35 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 應用於 PMA 膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖

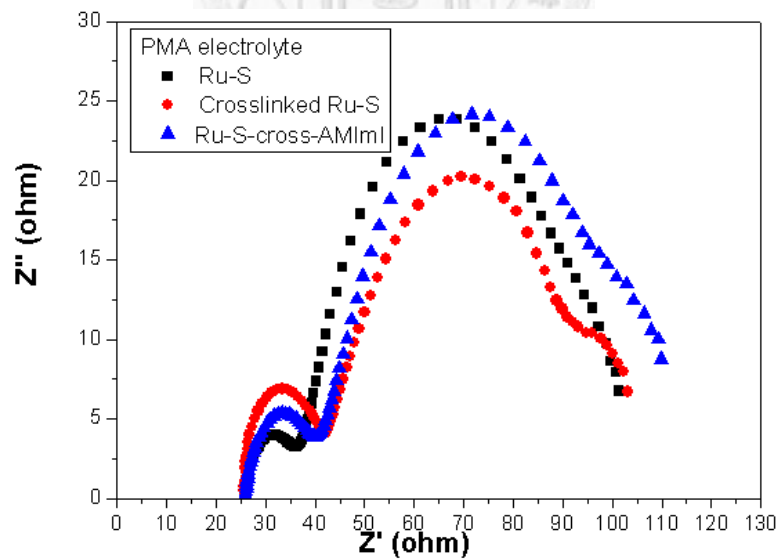


圖 6-36 在-0.7 V 偏壓無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-AMImI 應用於 PMA 膠態電解質之交流阻抗分析圖

在 PMA 膠態電解質的交流阻抗分析中，即使是相較於 MPN 電解質使用較少量的功能性單體，由於膠態電解質在多孔性  $\text{TiO}_2$  中擴散較困難，還是在照光下略微提高了  $R_2$  阻抗。然而這也減緩了 redox couple 接觸到  $\text{TiO}_2$  層的機率與能力使其 Bode plot 圖中並未顯示出明顯的峰值移動。

### 6.2.2.3 PMA 電解質下之元件 IMVS/IMPS 分析

#### TGDMA 表面改質 Ru-S

應用 IMVS/IMPS 的技術來量測比較在 PMA 膠態電解質下以 TGDMA 進行表面改質前後的元件。TGDMA 改質後的元件的  $\tau_{\text{IMVS}}$  為  $31.11 \times 10^{-3} \text{ s}$ ，較原本未改質 Ru-S 的  $39.28 \times 10^{-3} \text{ s}$  為短，顯示出較短的生命周期與明顯較高的 recombination 機率。而在 IMPS 圖所得出的  $\tau_{\text{IMPS}}$  數據中，雖然改質前後的生命周期相同，電子擴散速率也相近，但由於  $\tau_{\text{IMVS}}$  的差距使得 TGDMA 改質元件的電子收集效率 93.3% 比起未改質 Ru-S 元件的 95% 低了少許。

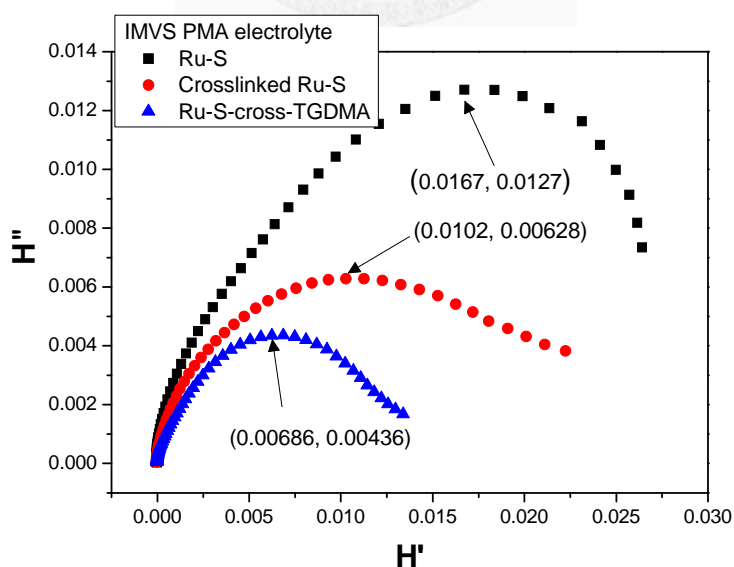


圖 6-37 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 PMA 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IMVS 圖譜

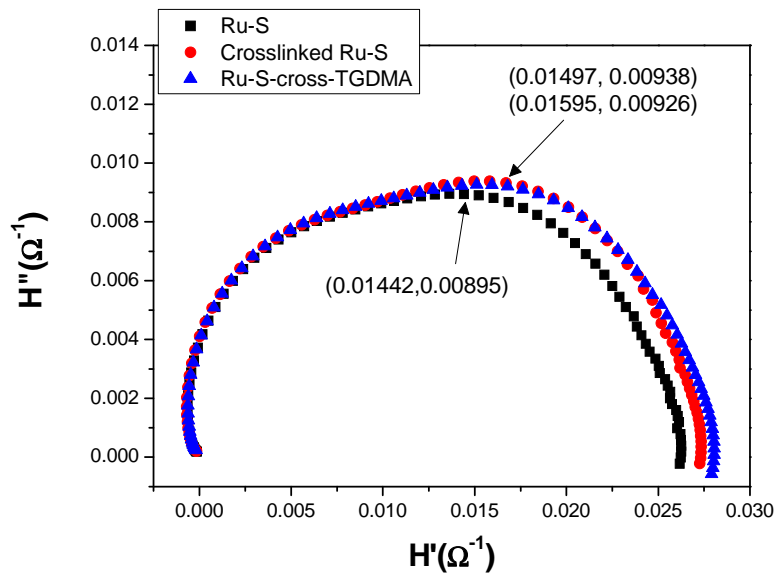


圖 6-38 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 PMA 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件之 IMPS 圖譜

表 6-11 在光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 PMA 電解質元件對 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-cross-TGDMA 與 Ru-S-cross-AMImI 之  $\tau_{\text{IMVS}}$  及  $\tau_{\text{IMPS}}$

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-cross-TG DMA		Ru-S-cross-AM ImI	
	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3 \text{ (s)}$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3 \text{ (s)}$
PMA Electrolyt e	39.28	1.89	27.69	2.13	31.11	1.896	27.69	1.69

表 6-12 在光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 PMA 電解質元件對 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-cross-TGDMA 與 Ru-S-cross-AMImI 電子擴散係數  $D$  及電子收集效率  $\eta_{CC}$

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-cross-TGDMA		Ru-S-cross-AMImI	
	$D \times 10^4 (\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{CC} \times 100\%$	$D \times 10^4 (\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{CC} \times 100\%$	$D \times 10^4 (\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{CC} \times 100\%$	$D \times 10^4 (\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{CC} \times 100\%$
PMA Electrolyte	2.25	95.17%	2.00	92.30%	2.24	93.30%	2.52	93.90%

### AMImI 表面改質 Ru-S

在 AMImI 改質的 IMVS/IMPS 的分析圖與整理表 6-11 6-12 中可以看到改質後的元件在  $\tau_{IMVS}$  的數據是縮短的，Ru-S-cross-AMImI 的  $\tau_{IMVS}$  跟 Crosslinked Ru-S 一樣短，代表有一定程度的 charge recombination 的產生。但同時 Ru-S-cross-AMImI 卻也擁有最短的  $\tau_{IMPS}$ ，代表這樣的改質方式的確將 redox couple 更靠近  $\text{TiO}_2$  之染料層，使得電子可以更快速的經  $\text{TiO}_2$  流出電池元件或是被 recombination。經過計算後的電子擴散係數  $D$  為三者中最高的  $2.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ，受到 IMVS 數據影響電子收集效率  $\eta_{CC}$  為 93.90% 則較未改質前的 Ru-S 染料元件稍低。

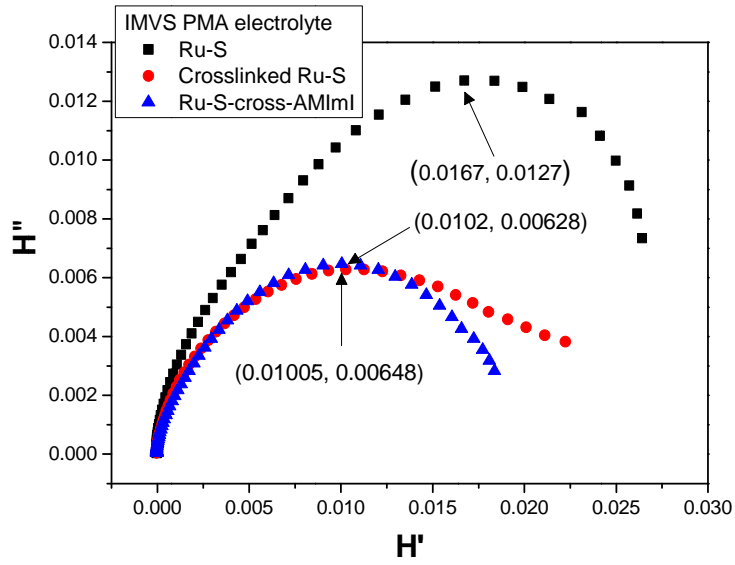


圖 6-39 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 PMA 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IMVS 圖譜

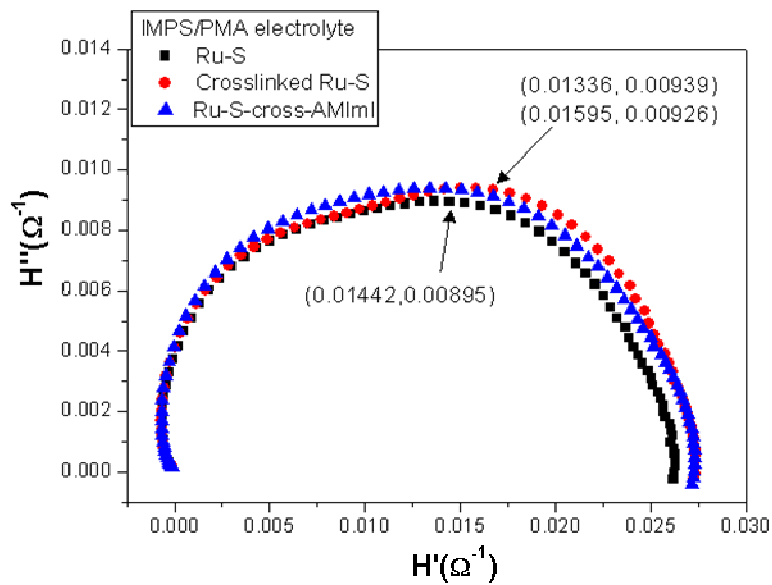


圖 6-40 於光強度  $18.3 \text{ mW/cm}^2$  下，含 PMA 電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件之 IMPS 圖譜

#### 6.2.2.4 PMA 電解質下之元件電量收集分析

##### TGDMA 表面改質 Ru-S

再次利用 Duffy 和 Hagfeld 在 2000 年發展出的電壓下降-電量收集法來分析 PMA 膠態電解質下的 TGDMA 改質元件。同樣是以以 530 nm 強度為 18.3  $\text{mw}/\text{cm}^2$  之 LED 單光 5 秒後，再將光遮斷。所得到的 V-t 圖，Q-t 與 Q-V 的關係圖分別呈現在圖 6-41、6-42 與 6-43。與 MPN 電解質下的結果類似，TGDMA 改質後的元件 Voltage 下降趨勢較未改質前的元件為緩慢，並且具有較高的電量收集值。與元件表現中有較高的  $J_{sc}$  結果相符。

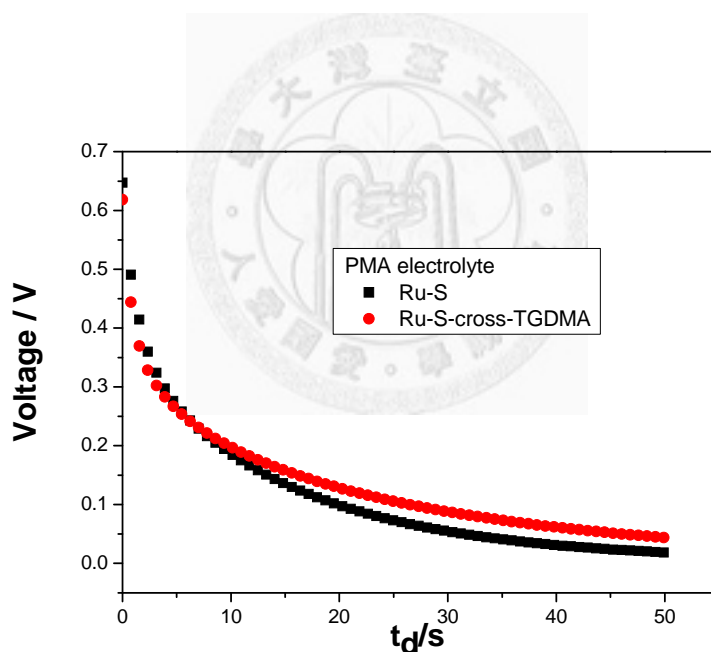


圖 6-41 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 PMA 電解質之電壓下降時間關

係圖

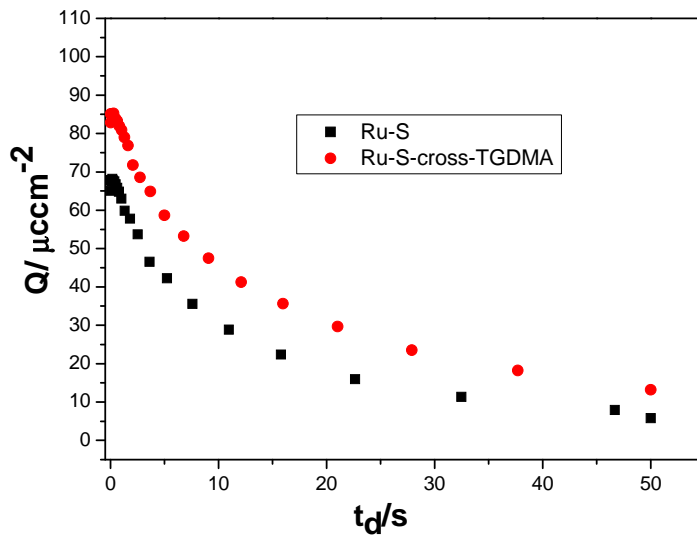


圖 6-42 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 PMA 電解質之電量-時間關係圖

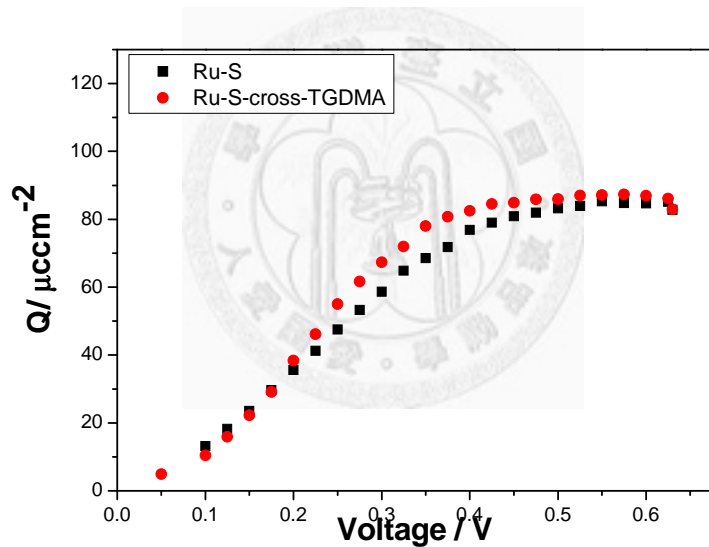


圖 6-43 Ru-S 與 Ru-S-cross-TGDMA 元件使用 PMA 電解質之電量-電壓關係圖

### AMImI 表面改質 Ru-S

而在以電壓下降-電量收集法來分析 PMA 膠態電解質下的 AMImI 改質元件的 V-t 圖 6-44 或 Q-V 圖 6-46 時，可以發現經 AMImI 改質後的元件相較起未改質的 Ru-S 元件電壓下降地較為緩和，在 50 秒的量測後依然有 0.1 V 以上的 Voltage。而在不同的電壓下短路後量得的電流轉換之累積電量也都呈現出較大的趨勢。

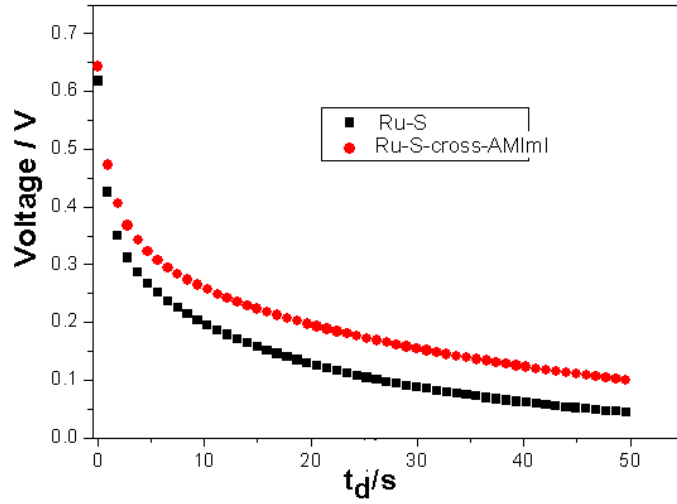


圖 6-44 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 PMA 電解質之電壓下降時間關係

圖

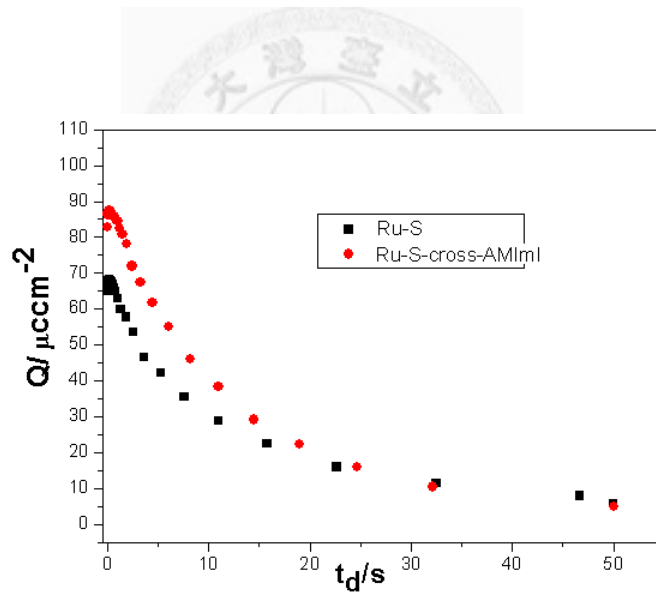


圖 6-45 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 PMA 電解質之電量-時間關係圖

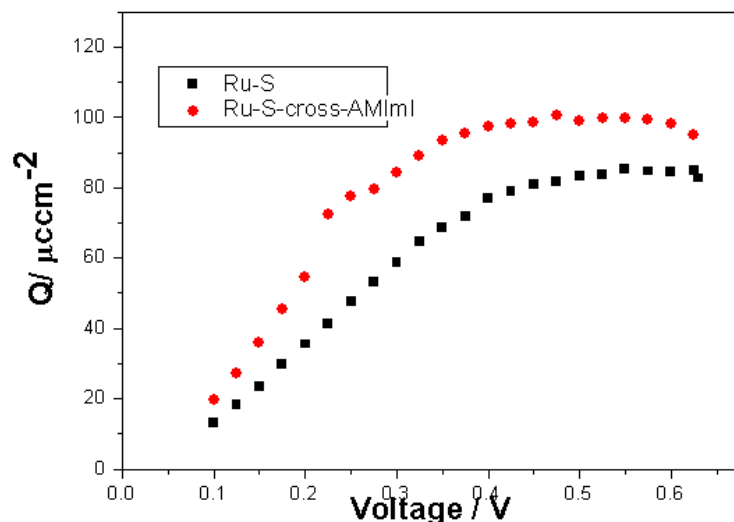


圖 6-46 Ru-S 與 Ru-S-cross-AMImI 元件使用 PMA 電解質之電量-電壓關係圖

### 6.2.3 電量收集與電子數

從前面得電壓下降與電量收集的數據中可以比較出 Ru-S-cross-TGDMA 或 Ru-S-cross-AMImI 比較起未改質的 Ru-S 皆具有較高的電量值。為了進一步能夠清楚了解這樣的電量在尺度上的意義，在以下的計算將考慮  $\text{TiO}_2$ 。假設單一  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒的直徑為 20 nm 其表面積為  $4\pi r^2$ ，而 BET 量測出的 thin film 表面積為  $0.0528 \text{ m}^2$ ，便可以計算出在工作電極上的  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒密度為  $1.62 \times 10^{14}$  particles/cm<sup>2</sup>，將前面量測所得的積分電量值乘上  $6.24 \times 10^{18}$  (一庫倫電量之電子數)便可得到電子數，因此可得平均每顆  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒上有幾顆電子。其計算結果整理如下表：

表 6-13 電量與電子數量表

	Q(μC/cm <sup>2</sup> )	electrons/particle
MPN electrolyte		
Ru-S	100.12	3.85
Ru-S-cross-TGDMA	120.18	4.62
Ru-S-cross-AMImI	108.42	4.17

PMA gelled electrolyte		
Ru-S	85.11	3.28
Ru-S-cross-TGDMA	87.30	3.36
Ru-S-cross-AMImI	98.35	3.8

從表中可以看出平均每個 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒上的電子數，在使用液態的 MPN 電解質時，以 TGDMA 或 AMImI 改質後的 Ru-S 均有超過平均 4 個電子的表現，而未改質的 Ru-S 則為 3.85 個。將電解質換成膠態的 PMA 電解質後，TGDMA 改質後為 3.36 個電子，AMImI 改質後為 3.8 個，未改值則為 3.28 個電子。

#### 6.2.4 功能性單體尺寸濃度與效率最佳化

由於在使用不同電解質與不同的功能性單體下的元件，分別是在不同的濃度下得到最好的元件效果。接下來將結合單體的官能基種類及尺寸大小來進行探討比較。TGDMA 為具有 EO 鏈段的功能性單體，EO 鏈段除了具有與 Li<sup>+</sup> 螯合的功能外，由於可以提供相當良好的離子導電度，也廣泛地被使用在聚合物膠態電解質中(如 PEO)。AMImI 則為帶有 I<sup>-</sup> 的離子液體，可增加被激發後的染料被再生回基態的速率。在 MPN 液態電解質中，使用 10<sup>-2</sup>M 的 TGDMA 與 10<sup>-1</sup>M 的 AMImI 分別可以有最佳化的元件效率。不同的是不管是 10<sup>-2</sup>M 還是一直到 10<sup>-5</sup>M 濃度的 TGDMA 皆有改善元件表現的效果，而 AMImI 在低濃度下則反而降低了元件的效率。以 TGDMA 來說，過高的濃度(10<sup>-1</sup>M)將會阻礙 redox couple 與染料間的再生過程，但 AMImI 則需要較高的濃度(10<sup>-1</sup>M)才能得到較好的表現。從圖 6-1 與 6-2 中可以發現 TGDMA 與 AMImI 的不同除了 TGDMA 具有較大尺寸外，AMImI 的可反應官能基只有一個。前者造成在相同的濃度溶液裡，10<sup>-1</sup>M TGDMA 將在 TiO<sub>2</sub> 表面形成 72 層的分層堆疊，而 10<sup>-1</sup>M AMImI 則為 50 層。後者的反應官能基數也推測會影響與 Ru-S 染料及自身進行反應的能力，TGDMA 具有較好的反應性。因此在最佳化的過程中，所需 AMImI 的理想濃度都會比

TGDMA 來的高。高濃度的 AMImI 可以形成一有效加快再生染料的速率的功能層，由於離子液體的特性，redox couple 依然可以在此層中移動再生染料。而在低濃度的條件下，不僅沒有增加再生染料的速率，AMImI 反而成了雜質與自由基反應造成染料層的損害減低 Ru-S 螯合  $\text{Li}^+$  的功能。在膠態電解質方面，由於膠態電解質流動性較差，受到  $\text{TiO}_2$  孔洞及染料表面改質層的阻礙影響，因此相較起液態電解質其所需之最佳化的功能性單體濃度低了 1~2 個 order。而在 PMA 膠態電解質中，最好的條件則分別為  $10^{-4}\text{M}$  的 TGDMA 與  $10^{-2}\text{M}$  的 AMImI。

### 6.3 功能性單體表面改質 Ru-S 染料小結

#### TGDMA 表面改質 Ru-S

這部分延續之前研究的 Ru-S-cross-GPTA，改以具 EO 鏈段的 TGDMA 功能性單體來進行表面改質的 Ru-S 染料太陽能電池元件探討。比起有 PO 鏈段的 GPTA，TGDMA 具有較小的尺寸與較好的離子傳導能力。在使用 MPN 液態電解質下，以 TGDMA 改質之元件可以獲得 7.53% 提升至 8.32% 的光電轉換效率。改質後元件較低的  $V_{oc}$  表現可以從交流阻抗分析、暗電流與 IMVS 分析中得知與 charge recombination 的機率被提升有關。然而改質後提升的  $J_{sc}$  可以從 IMPS、電子擴散係數、IPCE 與 charge extraction 的實驗數據得到佐證。而在使用膠態電解質的元件方面，改質後與 MPN 液態電解質實驗相同地在  $V_{oc}$  雖然下降但  $J_{sc}$  獲得提升使得效率可以從未改質前的 6.96% 達到 7.53% 的最佳化效率。交流阻抗分析與 IMVS 也提供了 charge 在  $\text{TiO}_2$  介面產生 recombination 的機率提高分析，由於 IMPS 得到的  $\tau_{IMPS}$  與未改質前相近，因此改質後的電子收集效率下降少許。提升的  $J_{sc}$  同樣可以從 charge extraction 的實驗得到相同的趨勢。

## AMImI 表面改質 Ru-S

AMImI 為一帶有丙烯酸官能基行聚合反應的離子液體，其上帶有可供再生被激發後的染料所需的  $\Gamma$ 。在利用不同濃度的 AMImI 進行改質的 Ru-S 元件上，可以將 MPN 液態電解質元件的效率從 7.53% 在以高濃度 AMImI 的改質下進行最佳化提升至 8.28%，其  $V_{oc}$  為 0.712 V， $J_{sc}$  為 18.73 mA/cm<sup>2</sup>，fill factor 為 0.63。雖然交流阻抗圖與 IMVS/IMPS 等分析顯示 charge recombination 的機率在 AMImI 改質後有提升的趨勢，使得  $V_{oc}$  下降與暗電流上升，但由於元件的  $J_{sc}$  獲得提升使得效率可以得到改善，這同時可以從 IPCE 圖與 charge extraction 的實驗結果得到印證。在使用膠態電解質(PMA)的元件來進行同樣的改質，使用 10<sup>-2</sup>M AMImI 改質則可將原本的 6.96% 的未改質 Ru-S 元件提升至改質後的 7.4%， $V_{oc}$  為 0.688 V， $J_{sc}$  為 16.78 mA/cm<sup>2</sup>，fill factor 為 0.64。與原本的元件做比較，改質後的元件  $V_{oc}$  下降，而效率的提昇主要來自於  $J_{sc}$ 。交流阻抗分析的 Bode Plotm 與暗態阻抗皆顯示了 charge recobination 的上升，從 IMVS 圖計算出的  $\tau_{IMVS}$  也有同樣的分析結果，與  $V_{oc}$ 、暗電流結果相符。而 charge extraction 則支持了  $J_{sc}$  上升的結果。TGDMA 與 AMImI 改質的元件不管在液態或膠態電解質使用下，都可以獲得提升的元件表現，但其分別最佳化的濃度差異可以和經簡單模擬後的單體大小做對照，並推測與可反應的官能基數目與分子大小有關。

## 第七章 結論

在本篇論文中，成功的合成出了兩種可以用來進行聚合反應的鈦金屬錯合物染料：Ru-C 和 Ru-S，並且用 NMR、UV-Vis 或 IR 等進行結構鑑定及反應性鑑定。在 Ru-C 的研究分成奈米結構與太陽能電池元件兩部分：

### Ru-C 與 N3 在 TiO<sub>2</sub> 上的吸附量與其奈米結構

研究結果發現，利用 DLS 結合之前 AFM 研究 Ru-C 和 N3 染料分子先以類似微胞顆粒型態分散吸附在 TiO<sub>2</sub> 上，由於離 TiO<sub>2</sub> 較遠的染料分子容易再溶回溶液中，隨時間增加而形成中間留有凹槽的環狀染料聚集結構，長時間觀察發現溶液中的染料分子會慢慢均勻吸附到 TiO<sub>2</sub> 未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定後，可觀察出染料完全覆蓋 TiO<sub>2</sub>，形成高度約一個染料分子的均勻表面。而吸附量方面，Ru-C 在 12 小時達單層染料分子，且分子為直立於 TiO<sub>2</sub> 表面上，而 N3 因帶有四個羧基化吡啶配位鍵，所以容易整個分子平躺於 TiO<sub>2</sub> 表面上，使得單一分子表面積較 Ru-C 來得大。

### Ru-C 染料之交聯型太陽能電池應用

利用液態與膠態電解質研究 Ru-C 染料在行交聯反應前後的效率中可以發現不管是單純的染料交聯或加入共聚物 MAA，在元件上雖然略有降低，卻可以減少 Ru-C 從二氧化鈦表面脫附的狀況而提昇染料敏化太陽能電池的長效穩定度。而以液態電解質組裝的 Ru-C 與 N3 染料的元件表現比較，可以利用 IMVS/IMPS 分析等的 recombination 機率來解釋其與在 TiO<sub>2</sub> 上吸附型態之關連

## Ru-S 之太陽能電池元件

在這部分合成出含可進行交聯聚合反應的官能基苯乙烯基團(Styryl)的染料 Ru-S。除了結構鑑定外，最重要的就是利用 Ru-S 可交聯的特性，可只加 AIBN 讓 Ru-S 自己交聯，先利用鹼液進行 TiO<sub>2</sub> 脫附測試，以鹼液洗過後，Crosslinked Ru-S 的 UV 吸收還有 62%，表示被鹼液洗掉 38%。然而未做任何改質的 Ru-S，UV 吸收僅剩原先的 28%，證明即使只使用起始劑確實有固定 Ru-S 的作用。

接著分別以 LiClO<sub>4</sub> 與 LiI 當成 Li<sup>+</sup> 來源之液態電解質及 PMA 膠態電解質，搭配未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 去做元件效率測試。發現當電解質中 LiClO<sub>4</sub> 濃度增加時，J<sub>sc</sub> 均上升，V<sub>oc</sub> 均下降。由於 Ru-S 的 EO 鏈有螯合 Li<sup>+</sup> 的特性(已由 IR 證明)，因此未改質 Ru-S 在低濃度 LiClO<sub>4</sub> 時，V<sub>oc</sub> 下降緩慢，當未加 LiClO<sub>4</sub> 時，可得效率 6.92%。當含 0.05 M LiClO<sub>4</sub> 時，以可得較高效率 7.84%，但當電解質內 LiClO<sub>4</sub> 濃度增至 0.25 M 時，效率並未繼續上升而為 7.76%。以 LiI 添加之液態電解質方面，在電解質裡添加 0.1 M 時可得到最高為 7.53% 的光電轉換效率。此時改變 LiI 濃度，如同電解質改變 LiClO<sub>4</sub> 濃度一樣，去做交流阻抗分析，發現 R<sub>2</sub> 值均隨著 Li<sup>+</sup> 增加而減少，顯示增加 Li<sup>+</sup> 會加快 Γ/Γ<sub>3</sub> 的移動，使的 TiO<sub>2</sub> 界面阻力減小。使用含 LiI 電解質系統來做 IMVS/IMPS 發現，不論改質與否的 Ru-S，電荷收集效率均隨 LiI 濃度增大而增加。

## TGDMA 表面改質 Ru-S 染料之太陽能電池元件

在可交聯型染料 Ru-S 上加入具 EO 鏈段的 TGDMA 功能性單體來進行表面改質的 Ru-S 染料太陽能電池元件作探討。比起有實驗室先前此用過具 PO 鏈段的 GPTA，TGDMA 具有較小的尺寸與較好的離子傳導能力。除了在先前脫附實驗中，以 TGDMA 交聯後可以保有高達 93% 的染料外，在使用 MPN 液態電解質時，

以 TGDMA 改質之元件可以獲得 7.53% 提升至 8.32% 的光電轉換效率。改質後元件較低的 Voc 表現可以從交流阻抗分析、暗電流與 IMVS 分析中得知與 charge recombination 的機率被提升有關。然而改質後提升的 Jsc 可以從 IMPS、電子擴散係數、IPCE 與 charge extraction 的實驗數據得到佐證。而在使用膠態電解質的元件方面，改質後與 MPN 液態電解質實驗相同地在 Voc 雖然下降但 Jsc 獲得提升使得效率可以從未改質前的 6.96% 達到 7.53% 的最佳化效率。交流阻抗分析與 IMVS 也提供了 charge 在 TiO<sub>2</sub> 介面產生 recombination 的機率提高分析，由於 IMPS 得到的  $\tau_{IMPS}$  與未改質前相近，因此改質後的電子收集效率下降少許。提升的 Jsc 同樣可以從 charge extraction 的實驗得到相同的趨勢

#### AMImI 表面改質 Ru-S 染料之太陽能電池元件

在利用不同濃度的 AMImI 進行改質的 Ru-S 元件上，可以將 MPN 液態電解質元件的效率從 7.53% 在以高濃度 AMImI 的改質下進行最佳化提升至 8.28%，其 Voc 為 0.712 V，Jsc 為 18.73 mA/cm<sup>2</sup>，fill factor 為 0.63。雖然交流阻抗圖與 IMVS/IMPS 等分析顯示 charge recombination 的機率在 AMImI 改質後有提升的趨勢，使得 Voc 下降與暗電流上升，但由於元件的 Jsc 獲得提升使得效率可以得到改善，這同時可以從 IPCE 圖與 charge extraction 的實驗結果得到印證。在使用膠態電解質(PMA)的元件來進行同樣的改質，使用 10<sup>-2</sup>M AMImI 改質則可將原本的 6.96% 的未改質 Ru-S 元件提升至改質後的 7.4%，Voc 為 0.688V，Jsc 為 16.78 mA/cm<sup>2</sup>，fill factor 為 0.64。與原本的元件做比較，改質後的元件 Voc 下降，而效率的提昇主要來自於 Jsc。交流阻抗分析的 Bode Plotm 與暗態阻抗皆顯示了 charge recombination 的上升，從 IMVS 圖計算出的  $\tau_{IMVS}$  也有同樣的分析結果，與 Voc、暗電流結果相符。而 charge extraction 則支持了 Jsc 上升的結果。

## 參考資料

1. D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954)
2. M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17**, 183 (2009)
3. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16**, 61 (2008)
4. N. S. Sariciftic, D. Draun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 585 (1993)
5. H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, L. Wu, and G. Li, *Nat. Photonics* **3**, 649 (2009)
6. H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 437 (1968)
7. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, *Nature* **261**, 402 (1976)
8. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991)
9. M. Grätzel, *Nature* **414**, 338 (2001)
10. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1788 (2009)
11. M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **107**, 8981 (2003)
12. S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, *J. Phys.*

- Chem. B* **101**, 2576 (1997)
13. M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, *Curr. Sci.* **66**, 706 (1994)
14. P. Pechy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 65 (1995)
15. O. Taratula, E. Galoppini, D. Wang, D. Chu, Z. Zhang, H. Chen, G. Saraf, and Y. Lu, *J. Phys. Chem. B* **110**, 6506 (2006)
16. C. Klein, M. K. Nazeeruddin, D. D. Censo, P. Liska, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **43**, 4216 (2004)
17. M. K. Nazeeruddin, A. Key, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993)
18. A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, and H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol., A* **145**, 135 (2001)
19. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, and M. Grätzel, *Chem. Commun.* 1705 (1997)
20. D. Kuciauskas, M. S. Freund, H. B. Gray, J. R. Winkler, and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **105**, 392 (2001)
21. R. Argazzi, G. Larramona, C. Contado, and C. A. Bignozzi, *J. Photochem. Photobiol., A* **164**, 15 (2004)
22. A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, and G. Fujihashi, *Inorg. Chem.* **40**, 5371 (2001)

23. E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, and N. Robertson, *Inorg. Chem.* **44**, 242 (2005)
24. G. M. Hasselmann, G. J. Meyer, *Z. Phys. Chemie-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.* **212**, 39 (1999)
25. N. Alonsovante, J. F. Nierengarten, and J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1649 (1994)
26. P. M. Jayaweera, S. S. Palayangoda, and K. Tennakone, *J. Photochem. Photobio. A-Chem.* **140**, 173 (2001)
27. M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *In Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 9, Elsevier, Dordrecht, **2004**.
28. C. A. Bignozzi, R. Argazzi, and C. J. Kleverlaan, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 87 (2000)
29. N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Edit.* **45**, 2338 (2006)
30. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993)
31. A. S. Polo, M. K. Itokazu, and N. Y. Murakami Iha, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1343 (2004)
32. M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **38**, 6298 (1999)

33. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95**, 49 (1995)
34. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **33**, 269 (2000)
35. S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, and M. Grätzel, *Langmuir* **18**, 952 (2002)
36. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2**, 402 (2003)
37. D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4146 (2006)
38. D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7732 (2006)
39. M. K. Nazeeruddin, D. Di Censo, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 189 (2006)
40. M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16835 (2005)
41. S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4808 (2009)
42. D. Kuang, C. Klein, H. J. Snaith, L. E. Moser, R. H. Baker, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Nano. Lett.* **6**, 769 (2006)
43. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V.

- Aranyos, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Mater.* **16**, 1806 (2004)
44. M. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. D. Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, and M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **185**, 331 (2007)
45. C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, and K. C. Ho, *Angew. Chem. Int. Edit.* **45**, 5822 (2006)
46. C. Y. Chen, S. J. Wu, J. Y. Li, C. G. Wu, J. G. Chen, and K. C. Ho, *Adv. Mater.* **19**, 3888 (2007)
47. K.-J. Jiang, N. Masaki, J. Xia, S. Nodab, and S. Yanagida, *Chem. Commun.* 2460 (2006)
48. F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10720 (2008)
49. C. S. Karthikeyan, H. Wietasch, and M. Thelakkat, *Adv. Mater.* **19**, 1091 (2007)
50. G. Redmond, D. Fitzmaurice, *Chem.Mater.* **6**, 686 (1994)
51. P. V. Kamat, I. Bedja, S. Hotchandani, and L. K. Patterson, *J. Phys. Chem.* **100**, 4900 (1996)
52. H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, and S. E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **101**, 2598 (1997)

53. D. Liu, G. L. Hug, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **99**, 16768 (1995)
54. I. Bedja, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **98**, 4133 (1994)
55. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993)
56. O. Kohle, S. Ruile, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **35**, 4779 (1996)
57. V. Shklover, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.-U. Nissen, and M. Grätzel, *Chem. Mater.* **9**, 430 (1997)
58. R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, and F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7099 (1990)
59. R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* **36**, 2 (1997)
60. N. G. Park, J. van de Langemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8989 (2000)
61. B. Sun, A. V. Vorontsov, and P. G. Smirniotis, *Langmuir* **19**, 3151 (2003)
62. D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Edit.* **18**, 2014 (1995)
63. S. D. Burnside, V. Shklover, C. Barbe, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, and M. Grätzel, *Chem. Mater.* **10**, 2419 (1998)
64. J. Weidmann, T. Dittrich, E. Konstantinova, I. Lauermann, I. Uhlendorf, and F. Koch, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **56**, 153 (1999)

65. C. J. Barbé, F. Árendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, *J. Am. Cera. Soc.* **80**, 3157 (1997)
66. N. -G. Park, K. M. Kim, M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang, and Y. -J. Shin, *Adv. Mater.* **17**, 2349 (2005)
67. S. Uchida, M. Tomiha, N. Masaki, A. Miyazawa, and H. Takizawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **81**, 135 (2004)
68. H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S. -E. Lindquist, L. Malmqvist, and A. Hagfeldt, *Nano Lett.* **1**, 97 (2001)
69. T. Miyasaka, M. Ikegami, and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.* **154**, A455 (2007)
70. T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, and H. Arakawa, *Chem. Commun.* 4767 (2007)
71. M. G. Kang, N.-G. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, K.-J. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 574 (2006).
72. A. Hauch, A. Georg, *Electrochimica Acta* **46**, 3457 (2001)
73. A. Kay, M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44**, 99 (1996)
74. T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **153**, 12, A2255-A2261 (2006)
75. Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *J. Photochem.*

- Photobiol. A*, **164**, 153 (2004)
76. R. Senadeera, N. Fukuri, Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 2259 (2005)
77. G. Wolfbauer, A. M. Bond, J. C. Eklund, and D. R. MacFarlane, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **70**, 85 (2001)
78. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7164 (2004)
79. Z. Zhang, P. Chen, T. N. Murakami, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 341 (2008)
80. S. Günes, N. S. Sariciftci, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 581 (2008)
81. K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, and P. M. Sirimanne, *Semicond. Sci. Tech.* **10**, 1689 (1995)
82. K. Tennakone, G. K. R. Senadeera, D. B. R. A. De Silva, and I. R. M. Kottegoda, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2367 (2000)
83. R. R. A. Kumaraa, A. Konnoa, G. K. R. Senadeerab, P. V. V. Jayaweerab, D. B. R. A. De Silvab, and K. Tennakoneb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69**, 195 (2001)
84. L. S. Mende, M. Grätzel, *Thin Solid Film* **500**, 296 (2006)
85. Wendy U. Huynh, J. J. D., and A. Paul Alivisatos, *Science* **295**, 2425 (2002)
86. D. B. Gebeyehu, C. J., N. S. Sariciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, and D.

- Vanderzande, *Synth. Met.* **125**, 279 (2002)
87. T. M. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Mitani, *Synth. Met.* **121**, 1573 (2001)
88. A. F. Nogueira, J. R. Durrant, and M. A. De Paoli, *Adv. Mater.* **13**, 826 (2001)
89. T. C. Wei, C. C. Wan, and Y. Y. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1892 (2007)
90. P. J. Li, J. H. Wu, M. L. Huang, S. C. Hao, Z. Lan, Q. H. Li, and S. J. Kang, *Electrochim. Acta*, **53**, 903 (2007)
91. P. Petrov, I. Berlinova, C. B. Tsvetanov, S. Rosselli, A. Schmid, A. B. Zilaei, T. Miteva, M. Dürr, A. Yasuda, and G. Nelles, *Macromol. Mater. Eng.* **293**, 598 (2008)
92. C. Longo, A. F. Nogueira, M. A. De Paoli, and H. Cachet, *J. Phys. Chem. B* **106**, 5925 (2002)
93. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature* **394**, 456 (1998)
94. E. Stathatos, P. Lianos, U. L. Stangar, and B. Orel, *Adv. Mater.* **14**, 354 (2002)
95. T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. Katsaros, and P. Falaras, *Nano Lett.* **2**, 1259 (2002)
96. E. Chatzivasiloglou, T. Stergiopoulos, N. Spyrellis, and P. Falaras, *J. Mater. Process. Tech.* **161**, 234 (2005)
97. M. S. Kang, K. S. Ahnand, and J. W. Lee, *J. Power Sources* **180**, 896 (2008)

98. M. S. Akhtar, J. M. Chun, and O.-B. Yang, *Electrochem. Commun.* **9**, 2833 (2007)
99. X. Zhang, H. Yang, H. M. Xiong, F. Y. Li, and Y. Y. Xia, *J. Power Sources* **160**, 1541 (2006)
100. G. Nazmutdinova, S. Sensfuss, M. Schrödner, A. Hinsch, R. Sastrawan, D. Gerhard, S. Himmler, and P. Wasserscheid, *Solid State Ionics* **177**, 3141 (2006)
101. C. W. Tu, K. Y. Liu, A. T. Chien, M. H. Yen, T. H. Weng, K. C. Ho, and K. F. Lin, *J. Polym. Sci. A* **46**, 47 (2008)
102. C. W. Tu, K. Y. Liu, A. T. Chien, C. H. Lee, K. C. Ho, and K. F. Lin, *Euro. Polym. J.* **44**, 608 (2008)
103. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* 1800 (1914)
104. F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **98**, 203 (1951)
105. P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 94A (2003)
106. R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, and Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **99**, 1 (1999)
107. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **107**, 13280 (2003)
108. B. C. O'Regan, J. Durrant, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1799 (2009)
109. L. Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2433 (2004)
110. F. Cao, G. Oskam, G.J. Meyer, P.C. Searson, *J. Phys. Chem.* **100**, 17021(1996)
111. P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3427 (1996)

112. L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauermann, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10281(1997)
113. P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B* **101**, 2716 (1997)
114. G. Schlichthörl, N.-G. Park, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **103**, (1999) 782.
115. D. Vanmaekelbergh, P.E. de Jongh, *Phys. Rev. B* **61**, 4699 (2000)
116. J. van de Lagemaat, N.-G. Park, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2044 (2000)
117. J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4292 (2000)
118. A. Kambili, A.B. Walker, F.L. Qiu, A.C. Fisher, A.D. Savin, L.M. Peter, *Phys. E* **14**, 203 (2002)
119. A.C. Fisher, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, A.B. Walker, K.G.U. Wijayantha, *J. Phys. Chem. B* **104**, 949 (2000)
120. [www.autolab-instruments.com](http://www.autolab-instruments.com)
121. N. W. Duffy, L. M. Peter, R. M. G. Rajapakse, K. G. U. Wijayantha, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8916 (2000)
122. L. M. Peter, N. W. Duffy, R. L. Wang, K. G. U. Wijayantha, *J. Electroanal. Chem.* **534**, 127 (2002)
123. G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **109**, 12093 (2005)
124. Y. J. Cheng, M. S. Liu, Y. Zhang, Y. Niu, F. Huang, J. W. Ka, H. Yip, Y. Tian, and A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **20**, 413 (2008)

125. C. L. Hsu “Properties of Polypyridyl Ruthenium Complexes and Their Application on Dye-Sensitized Solar Cells”, MS Thesis, National Taiwan University, 2009.
126. C. Y. Ko “Applications of Crosslinkable Ruthenium Complex and Its Cosslinker on Dye-sensitized Solar Cell”, MS Thesis, National Taiwan University, 2010.
127. A. A. Farah, W. J. Pietro, *Canadian Journal of Chemistry*, **82**, 595 (2004)
128. N. Garelli, P. Vierling, *J. Org. Chem.* **57**, 3046 (1992)
129. C. L. Donnicia, D. H. M. Filhoa, L. L. C. Moreiraa, G. T. dos Reisa, E. S. Cordeiro, I. Ma. F. de Oliveira, S. Carvalho, and E. B. Paniago, *J. Braz. Chem. Soc.* **9**, 455 (1998)
130. T. Mitsumori, I. M. Craig, I. B. Martini, B. J. Schwartz, and F. Wudl, *Macromolecules* **38**, 4698 (2005)
131. L. D. Ciana, W. J. Dressick, and A. Von Zelewsky, *J. Heterocycl. Chem.* **27**, 163 (1990)
132. S. H. Chang, “Applications of Ionic Liquid Monomers Affixing Acrylic Group on Dye-sensitized Solar Cells” , MS Thesis, National Taiwan University, 2009.

## 附錄 A 已發表之Ru-C與Ru-S結果

### Ru-C

本論文分成兩部分，分別是帶有乙烯基為可交聯官能基的鈦金屬染料 Ru-C 與帶有苯乙烯基的 Ru-S，如圖 2-26。在 Ru-C 的部分，除了合成過程、基本的光譜鑑定與太陽能電池測試等外，在之前實驗室已經使用原子力顯微鏡來觀察其在溶液中或吸附在 TiO<sub>2</sub> 上的變化並與常用標準染料 N3 做比較[125]。在平坦的雲母片上，可以發現 Ru-C 染料的 MeOH 溶液可以在其上形成高度約 3~4nm 的微胞顆粒結構。而亦可從 TEM 圖中觀察出所推測的類似微胞顆粒結構，其顆粒大小約為 50nm。由於 Ru-C 在吡啶官能基上帶有的疏水性長碳鏈段與親水性 -COOH 官能基，因此在 MeOH 為溶劑下，使疏水基（長碳鏈段）朝內，親水基（-COOH 官能基）朝外，使其會自身排列成類似微胞顆粒。SEM 圖中也可得到同樣的結構。當 N3 在同濃度之 MeOH 溶液中，其 AFM 圖上顯示並無明顯的結構，且互相推疊成不規則的形狀，如圖 A-4 所示。

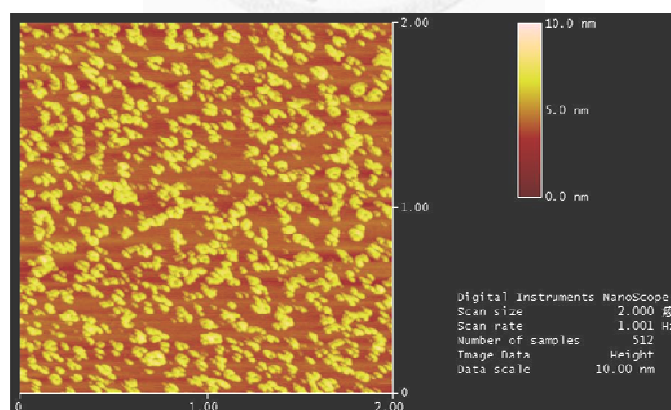


圖 A-1 Ru-C 溶於 MeOH 中在雲母片上的 AFM 圖[125]

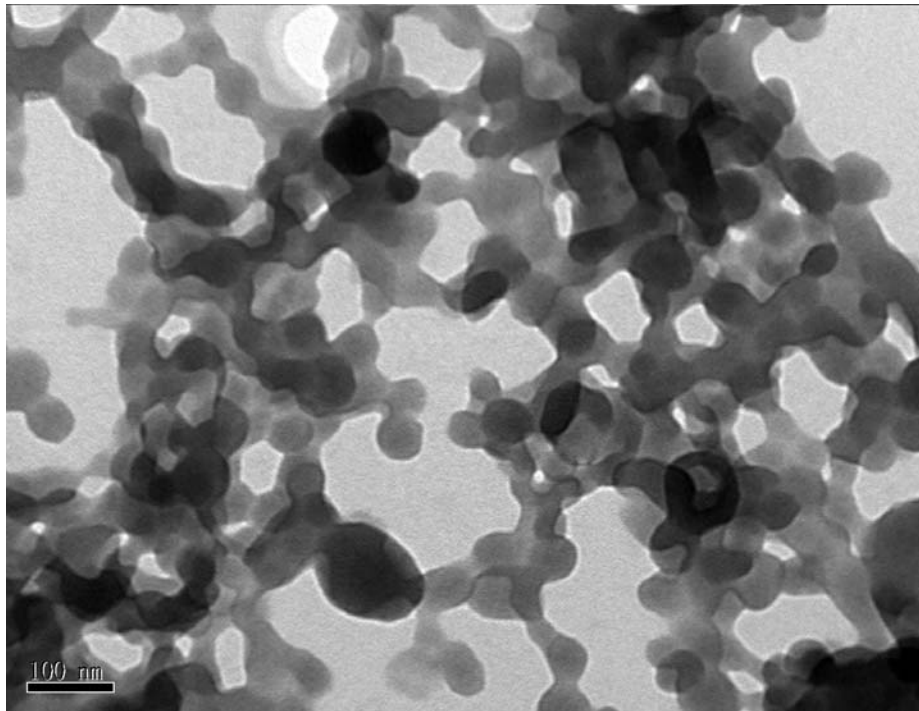


圖 A-2 Ru-C 溶於 MeOH 中的 TEM 圖[125]

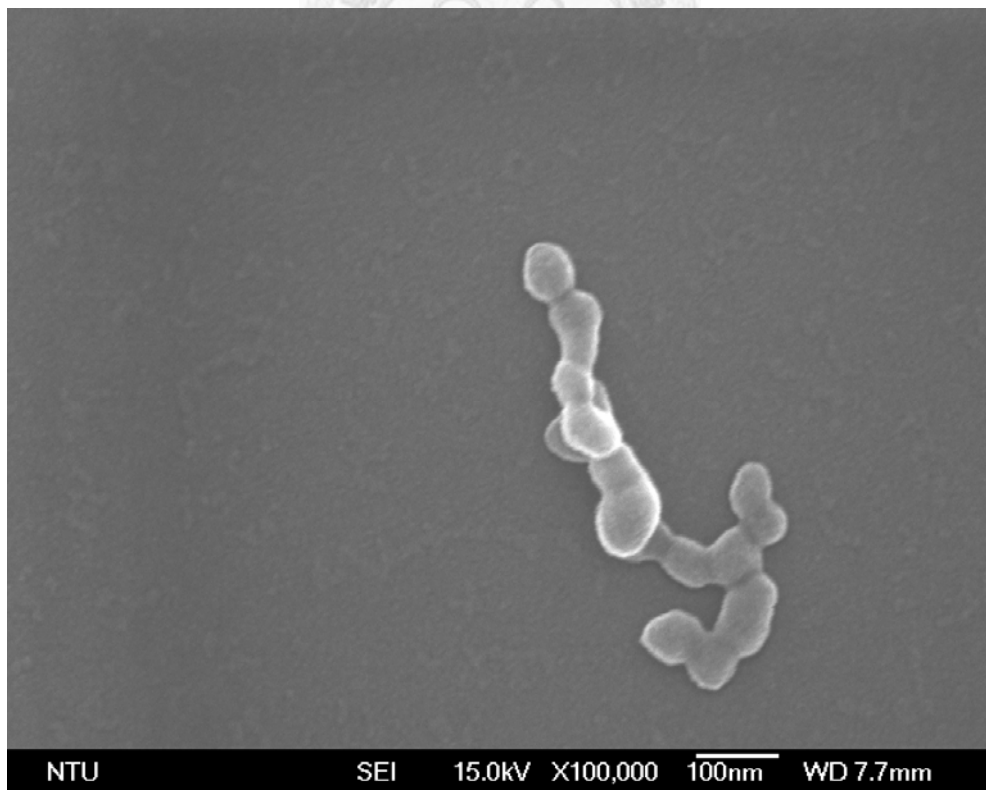


圖 A-3 Ru-C 溶於 MeOH 中的 SEM 圖[125]

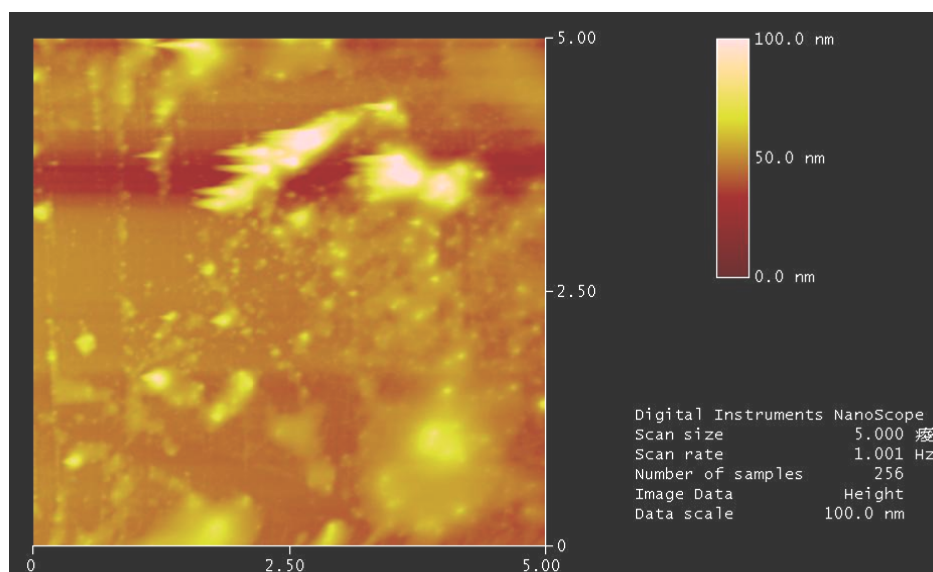


圖 A-4 N3 溶於 MeOH 中在雲母片上的 AFM 圖[125]

而如果將溶劑換成浸泡染料所使用的 acetonitrile : *tert*-butanol = 1:1 藉由 AFM 觀察染料 Ru-C、N3 在固體基底上形成的分子聚集情況。如圖 A-5 所示，當 Ru-C 染料分子產生比較大的顆粒狀聚集，形成高度約 23nm 的分子聚集結構。N3 在其顆粒聚集程度較小，原因在於 N3 的吡啶官能基上未帶有任何鏈段，使的分子與分子間互相纏繞程度減少，形成高度約 5nm 的分子聚集結構。

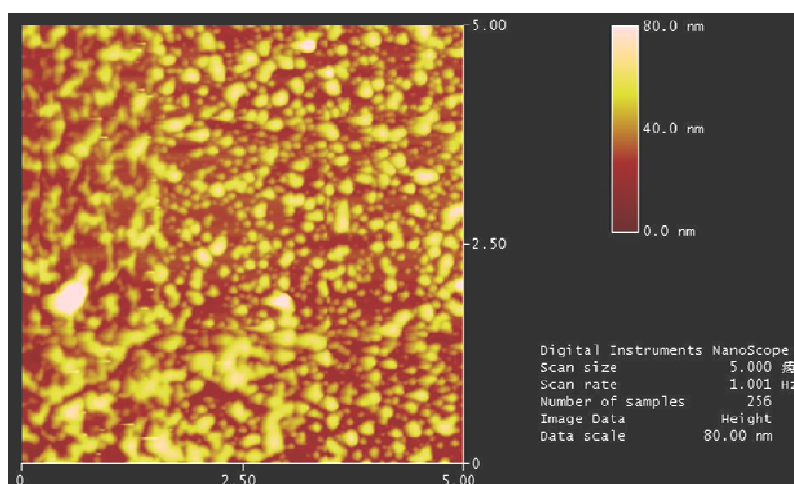


圖 A-5 Ru-C 溶於 ACN-Tertbutanol(體積比 1:1)在雲母片上的 AFM 圖[125]

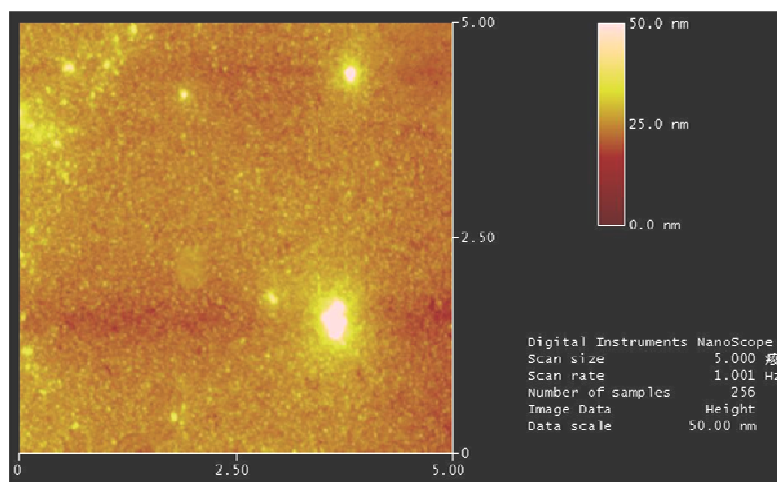


圖 A-6 N3 溶於 ACN-Tertbutanol(體積比 1:1)在雲母片上的 AFM 圖[125]

再進一步將  $\text{TiO}_2$  鍍膜燒結之雲母片靜置於 Ru-C 染料的溶液中，由圖 A-7 發現，當 Ru-C 染料溶液吸附 10 分鐘時，可發現 Ru-C 聚集成大顆粒狀，直徑可達數百奈米，高度可達數十奈米，散亂地吸附在  $\text{TiO}_2$  上。Ru-C 的聚集程度推測可能的驅動力是 Ru-C 上的長碳鏈藉由凡得瓦耳力而容易互相纏繞，使得 Ru-C 染料分子容易產生較大顆粒狀的聚集。而當  $\text{TiO}_2$  鍍膜燒結之雲母片在 Ru-C 溶液吸附 30 分鐘時，染料分子容易再溶回溶液，然後慢慢均勻吸附到未被覆蓋的表面，高度約為 2.7nm，而在仍未被染料 Ru-C 分子吸附的區域周圍，可發現留有未溶回溶液的聚集顆粒狀 Ru-C 分子。由於染料分子在 30 分鐘內的吸附時間略微不足，因此仍然留有少部分未被覆蓋的  $\text{TiO}_2$  表面，如圖 A-7 所示。當 Ru-C 溶液吸附達 1 個小時後，由圖 2-31 所示，隨著吸附的時間增加，發現溶液中的染料分子會慢慢均勻吸附到  $\text{TiO}_2$  未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定後，可觀察出染料完全覆蓋於  $\text{TiO}_2$  上，形成一個均勻表面。綜合以上實驗結果整理如圖 A-7 所示，發現 Ru-C 先以顆粒型態分散吸附在  $\text{TiO}_2$  上，未吸附在  $\text{TiO}_2$  上的染料分子容易再溶回溶液中，長時間觀察發現溶液中的染料分子會慢慢均勻吸附到  $\text{TiO}_2$  未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定後，可觀察出染料完全覆蓋  $\text{TiO}_2$  表面。

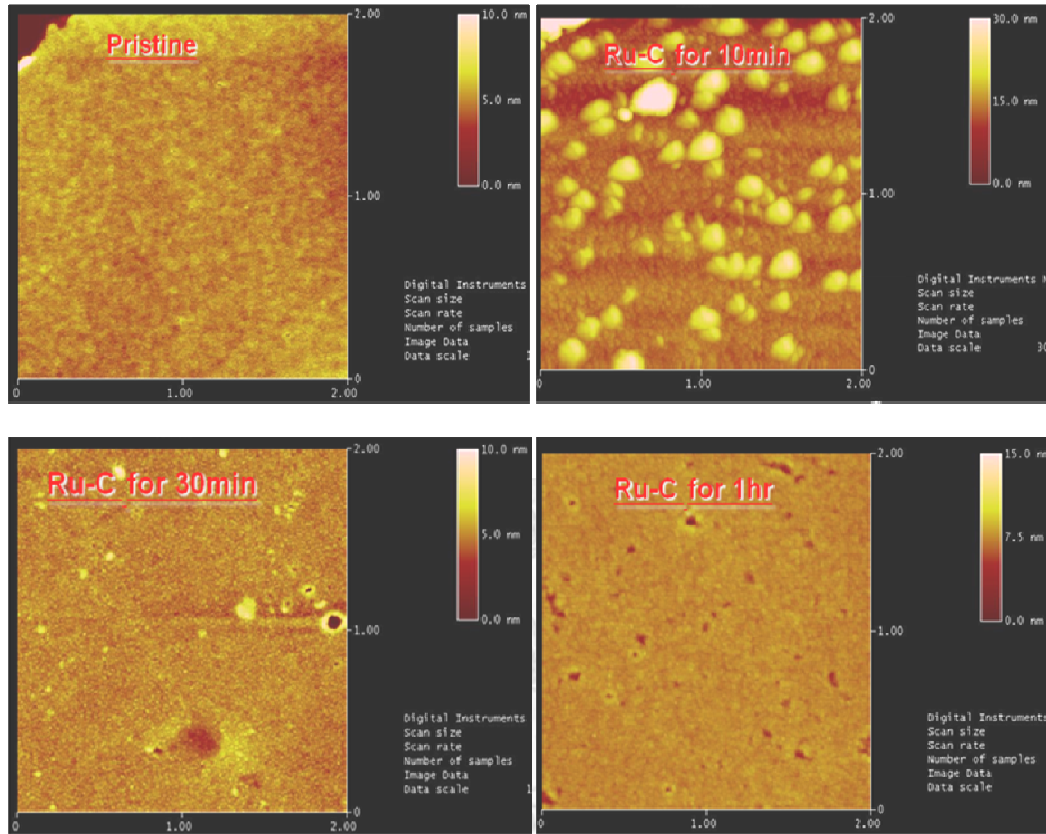


圖 A-7 Ru-C 吸附不同時間在 0.1M TTIP 雲母片上的 AFM 圖[125]

同樣的實驗在 N3 染料溶液中，由圖 A-6 發現，當 N3 染料溶液吸附 10 分鐘時，可發現 N3 聚集成顆粒狀，直徑可達數百奈米，高度約 1.6~15nm，散亂地吸附在  $\text{TiO}_2$  上。當 N3 染料溶液吸附 30 分鐘時，染料分子容易再溶回溶液，然後慢慢均勻吸附到未被覆蓋的表面，高度約為 1.6nm，如圖 A-8 所示，由於染料 N3 分子在 30 分鐘內，溶回溶液與吸附在  $\text{TiO}_2$  表面兩者未達平衡，可發現留有未溶回溶液的聚集顆粒狀染料 N3 分子。當 N3 染料溶液吸附達 1 個小時後，由圖 2-33 所示，隨著吸附的時間增加，發現溶液中的染料分子會慢慢均勻吸附到  $\text{TiO}_2$  未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定之後，產生表面高度差為 1.1nm 的均勻表面，最後可推斷出 N3 染料幾乎完全覆蓋  $\text{TiO}_2$  上，形成一個均勻表面。綜合以上

實驗結果整理如圖 A-8 所示，發現 N3 先以顆粒型態分散吸附在  $\text{TiO}_2$  上，未吸附在  $\text{TiO}_2$  上的染料分子容易再溶回溶液中，長時間觀察發現溶液中的染料分子會慢慢均勻吸附到  $\text{TiO}_2$  未被覆蓋的表面，當達到平衡穩定後，可觀察出染料幾乎完全覆蓋  $\text{TiO}_2$  表面

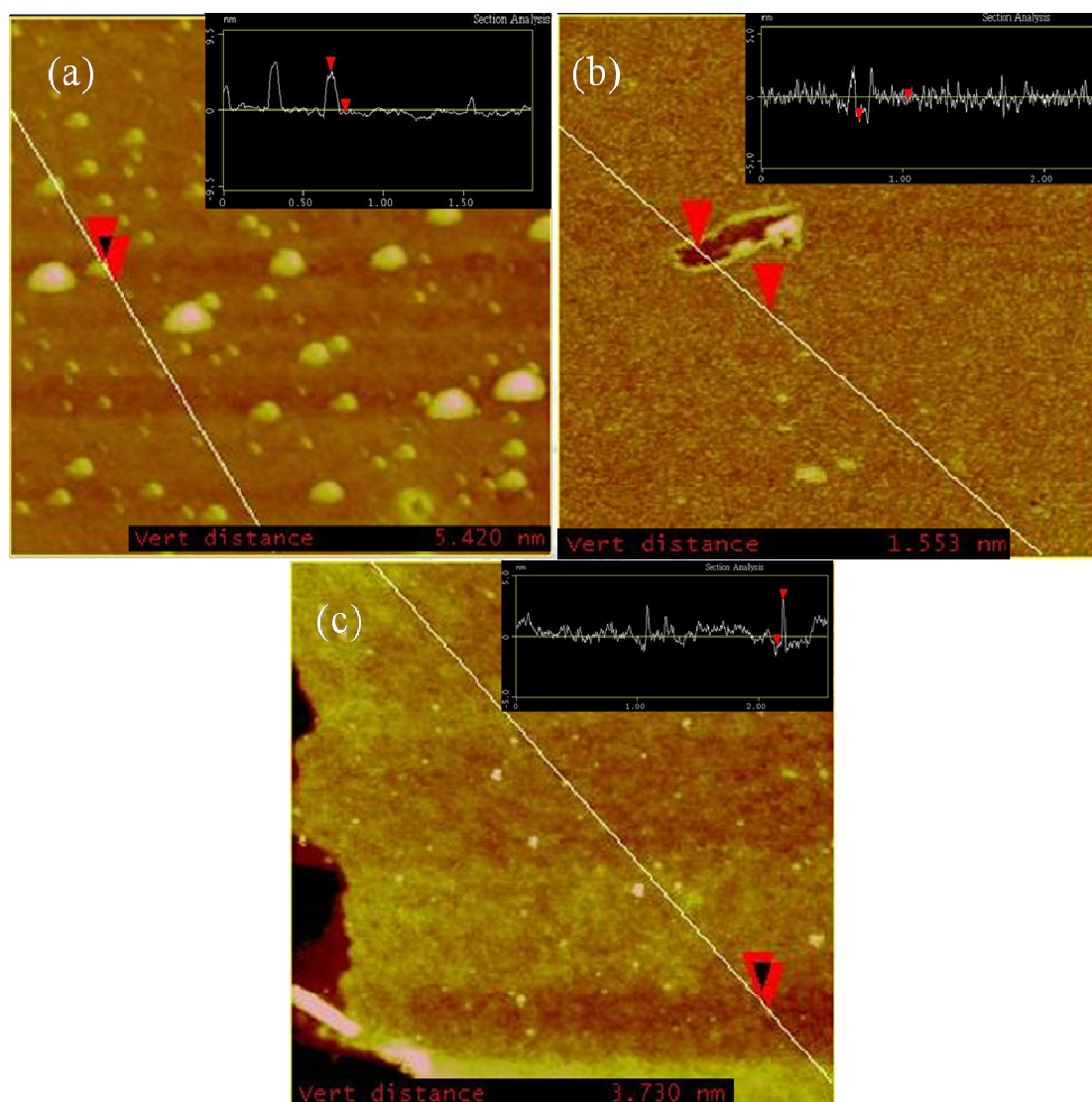


圖 A-8 N3 吸附不同時間在 0.1M TTIP 雲母片上的 AFM 圖[125]

## Ru-S

根據文獻[42]得知，增加電解質中  $\text{Li}^+$  濃度會使  $\text{TiO}_2$  的傳導帶往低能階位移，造成  $\text{TiO}_2$  的 Fermi Level 下降，帶動  $V_{oc}$  也隨之降低。Grätzel 團隊利用 K51 染料上的  $\text{EO}_3$  鏈段可與  $\text{Li}^+$  產生配位鍵結，減少  $\text{Li}^+$  與  $\text{TiO}_2$  的直接碰觸，減低  $\text{TiO}_2$  的 Fermi Level 值下降，緩和  $V_{oc}$  降低的趨勢。[42] Ru-S 為帶有苯乙烯基的染料(圖 2-26)，而使用 Glycerol propoxylate triacrylate (GPTA) 是為了計畫讓染料與電解質間形成一層具有可變化 PO 鏈段數量的保護層，進而觀察其對 DSSC 元件效率的影響。在這一系使用 GPTA 改質的研究中使用兩種不同的液態電解質系統與 PMA 膠態電解質來製備太陽能電池元件。GPTA 改質後除了確定具有穩定染料的性質外，在含  $\text{LiClO}_4$  或是  $\text{LiI}$  之液態電解質與 PMA 膠態電解質下，均可得到提升效率的成果。在長期穩定性的量測方面，也保有了一個月的電池元件效率穩定性。[126]

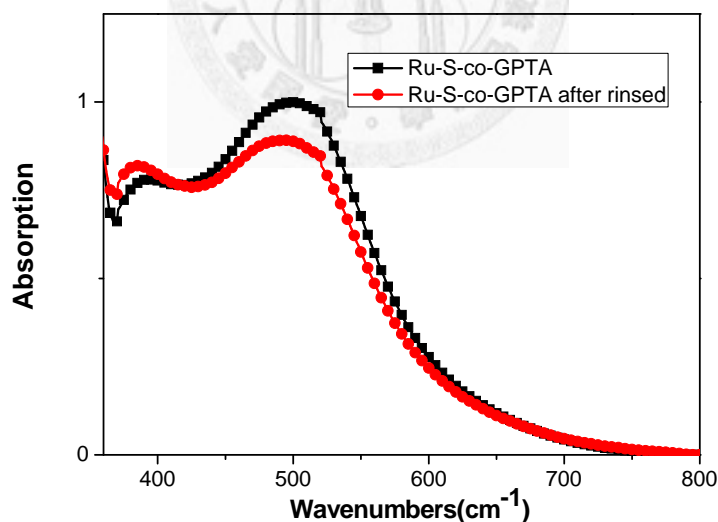


圖 A-9 Ru-S-cross-GPTA 之  $\text{TiO}_2$  脫附測試之 UV-Vis 光譜圖[126]

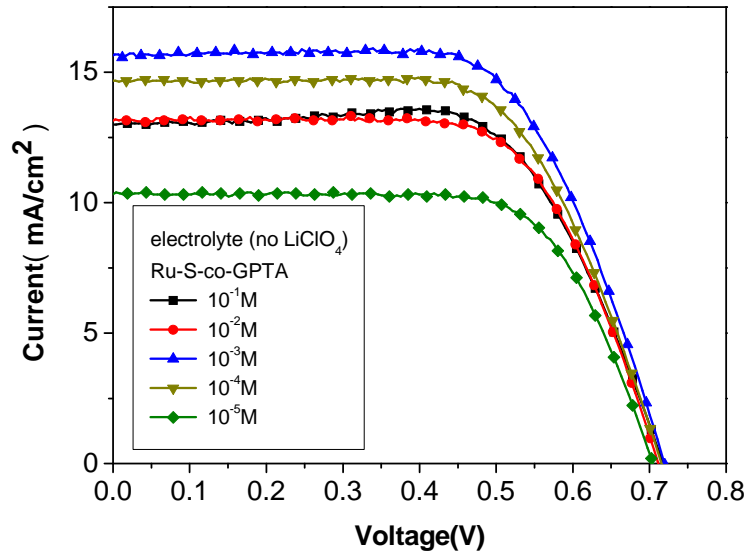


圖 A-10 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-cross-GPTA 元件在電解質(no LiClO<sub>4</sub>)

下之 I-V 特徵曲線圖[126]

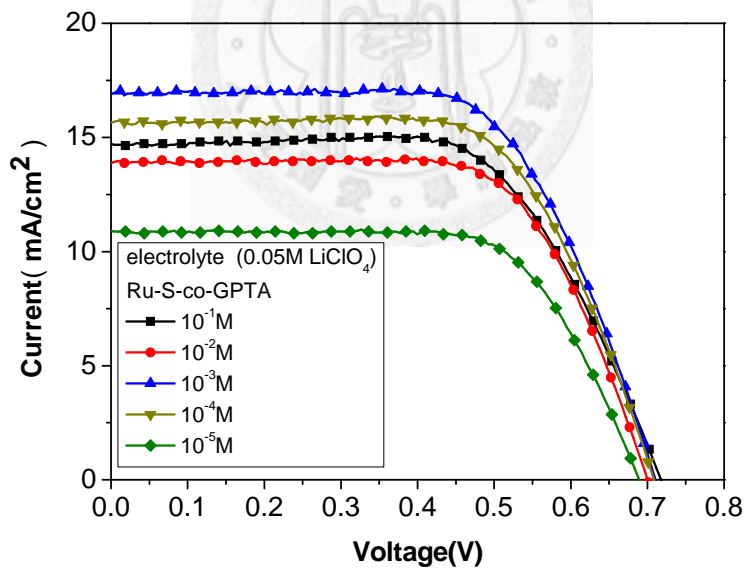


圖 A-11 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-cross-GPTA 元件在電解質(0.05M

LiClO<sub>4</sub>)下之 I-V 特徵曲線圖[126]

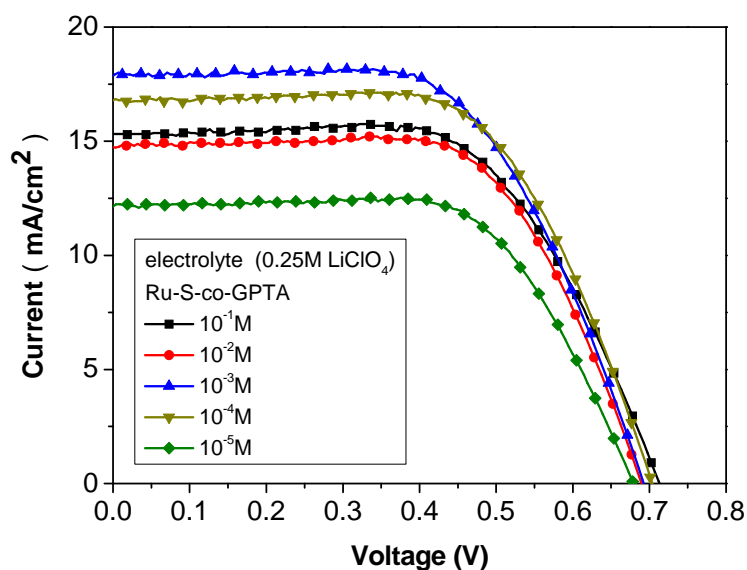


圖 A-12 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-cross-GPTA 在電解質(0.25M LiClO<sub>4</sub>)

下元件之 I-V 特徵曲線圖[126]

表 A-1 Ru-S-cross-GPTA(10<sup>-4</sup>M)在液態電解質(0-0.2M LiI)下之元件表現[126]

0.65M PMII, 0.05M LiI				
Electrolyte : 0.6M PMII, 0.1M LiI, 0.05M I <sub>2</sub> , 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
0.55M PMII, 0.15M LiI				
0.5M PMII, 0.2M LiI				
No LiI Electrolyte : 0.6M PMII, 0.05M I <sub>2</sub> , 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Ru-S-cross-GPTA	$\eta$	Voc	Jsc	ff
No LiI	5.80±0.11	0.742±0.002	10.97±0.15	0.71±0.01
0.05M Li <sup>+</sup>	7.24±0.03	0.733±0.005	14.25±0.22	0.69±0.01
0.1M Li <sup>+</sup>	7.88±0.02	0.720±0.001	18.73±0.06	0.58±0.01
0.15M Li <sup>+</sup>	7.69±0.06	0.713±0.003	19.49±0.08	0.55±0.01
0.2M Li <sup>+</sup>	7.75±0.08	0.704±0.002	18.69±0.06	0.59±0.02

表 A-2 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-cross-GPTA 在 PMA 膠態電解質下之元件表現[126]

PMA Electrolyte : 0.5M LiI , 0.05M I <sub>2</sub> , 0.5M TBP in PMA:gel				
Concentration	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc ( mA/cm <sup>2</sup> )	FF
Ru-S	6.96±0.02	0.723±0.000	15.83±0.02	0.61±0.01
Crosslinked Ru-S	6.76±0.05	0.697±0.003	14.71±0.16	0.66±0.02
10 <sup>-1</sup> M GPTA	6.26±0.05	0.704±0.001	13.67±0.20	0.65±0.02
10 <sup>-2</sup> M GPTA	6.73±0.02	0.711±0.002	15.40±0.07	0.62±0.01
10 <sup>-3</sup> M GPTA	7.57±0.03	0.701±0.001	16.83±0.06	0.64±0.01
10 <sup>-4</sup> M GPTA	6.93±0.02	0.686±0.001	16.12±0.10	0.63±0.01
10 <sup>-5</sup> M GPTA	6.73±0.04	0.709±0.001	15.32±0.04	0.62±0.01

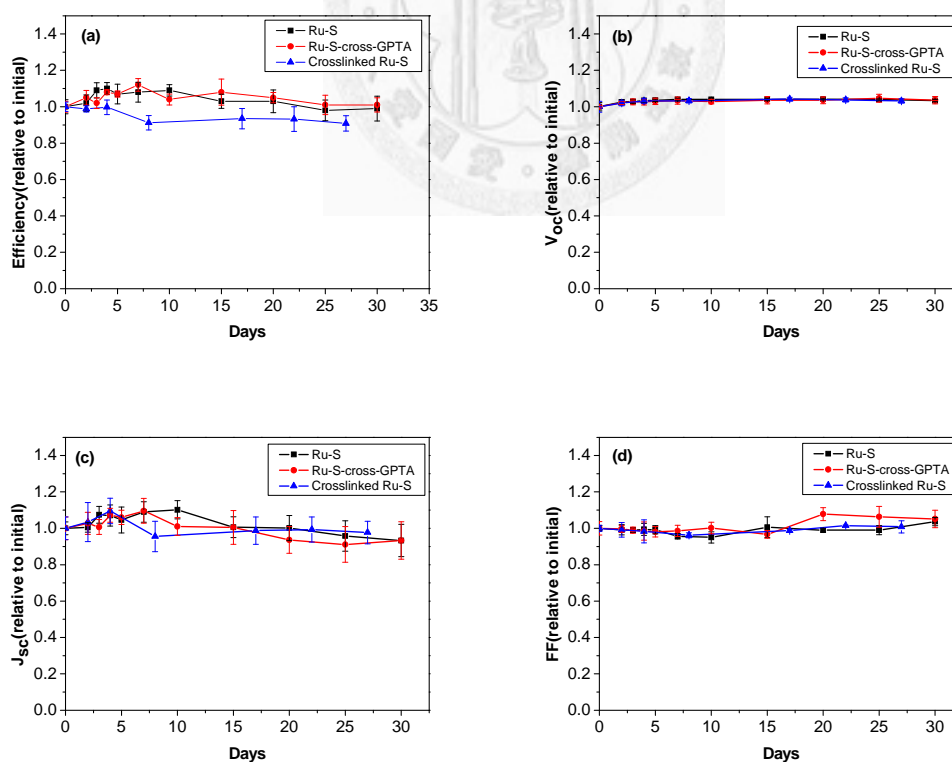
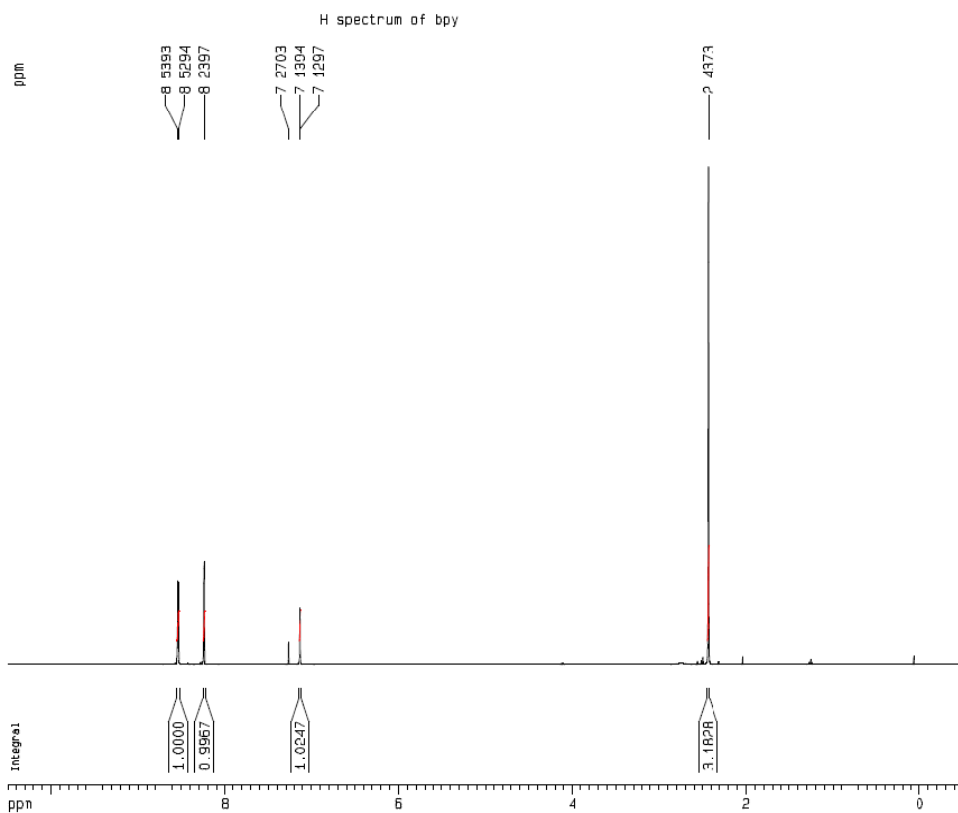
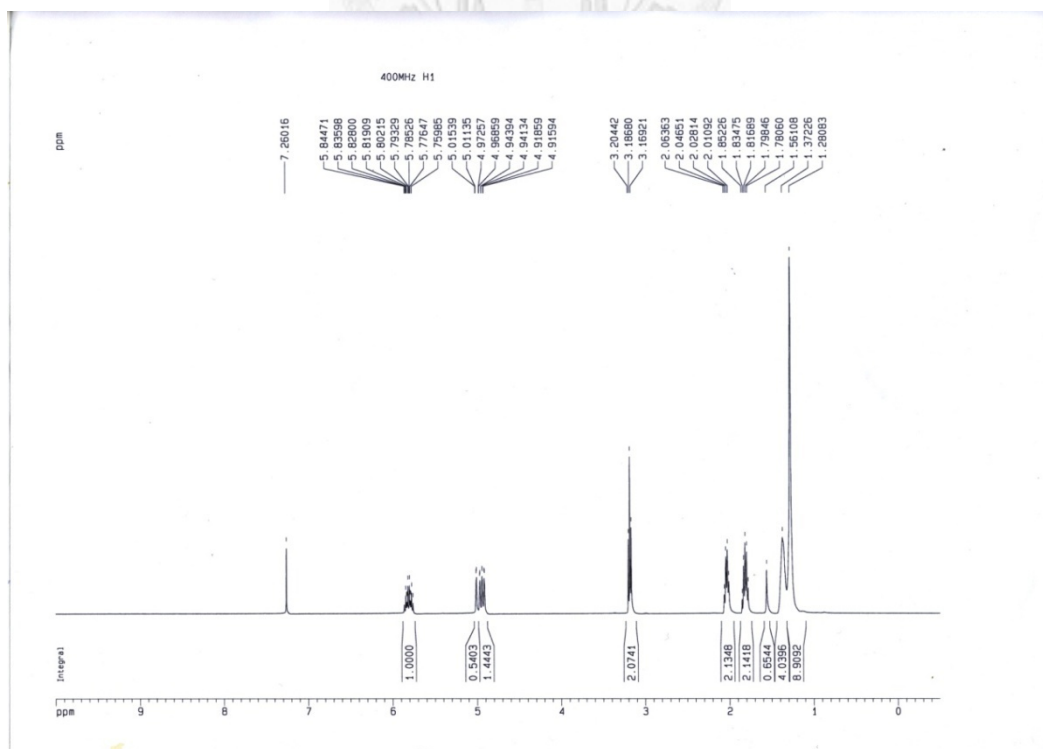


圖 A-13 未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-cross-GPTA 於室溫下的元件長效性分析圖(a)  $\eta$  (b) Voc (c) Jsc (d) FF[126]

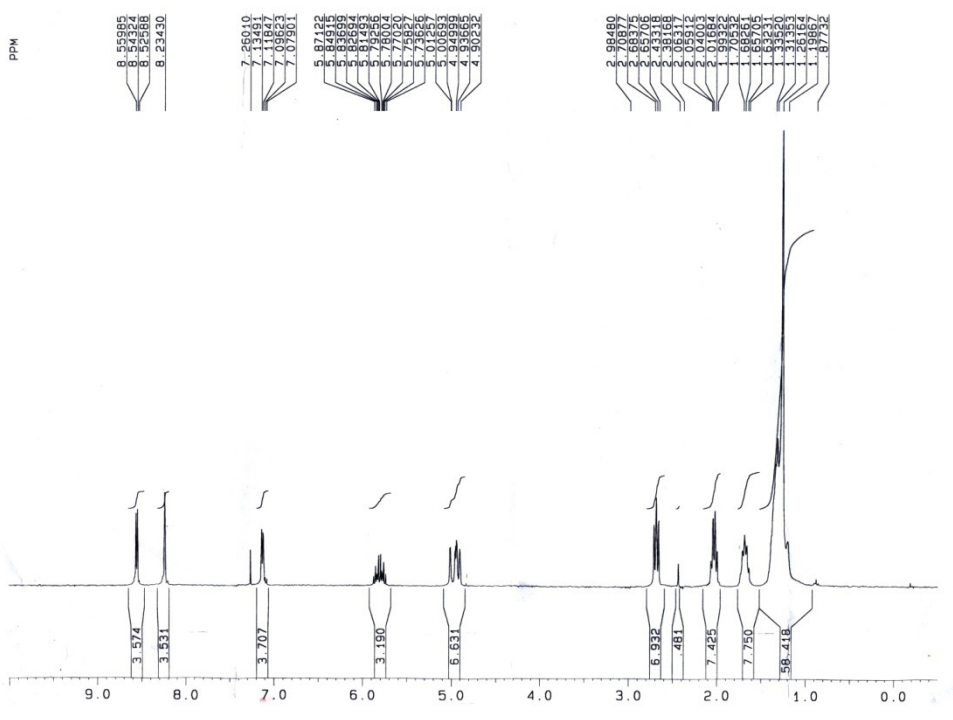
## 附錄 B NMR 光譜

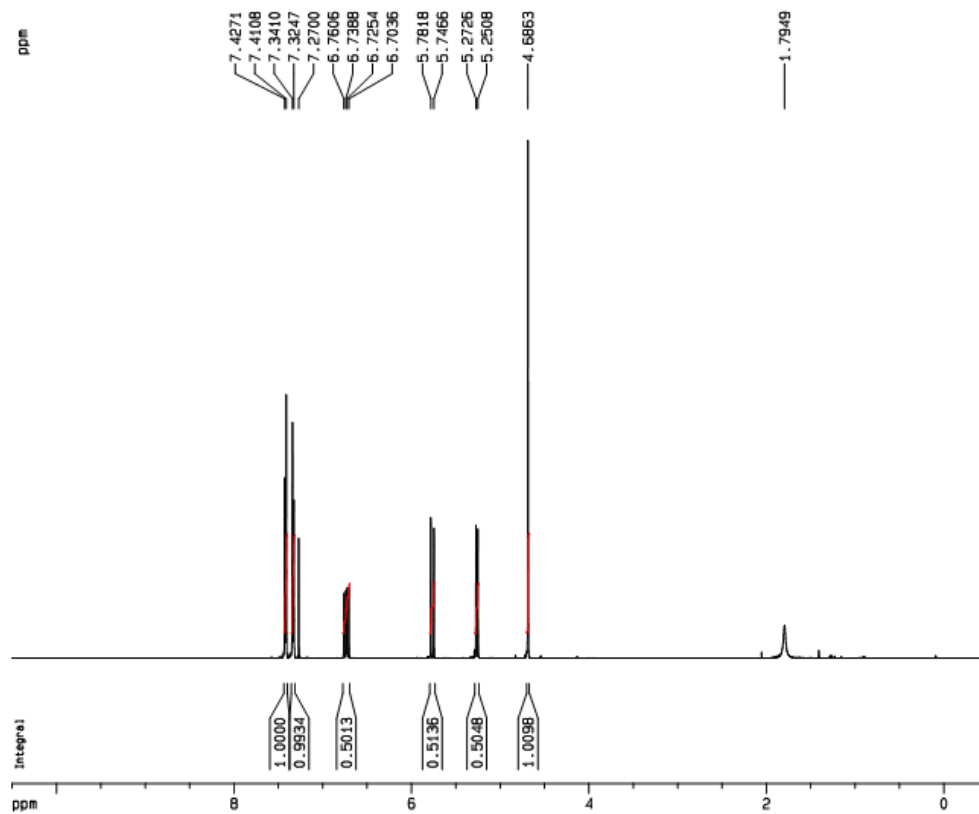


## 化合物 1 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

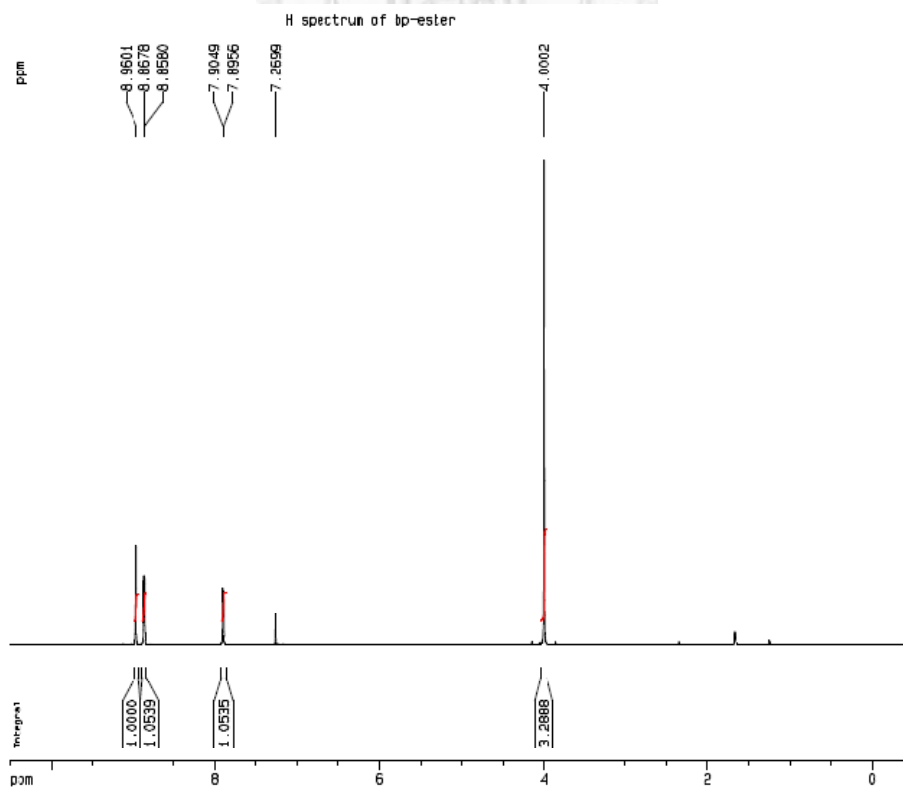


## 化合物 2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

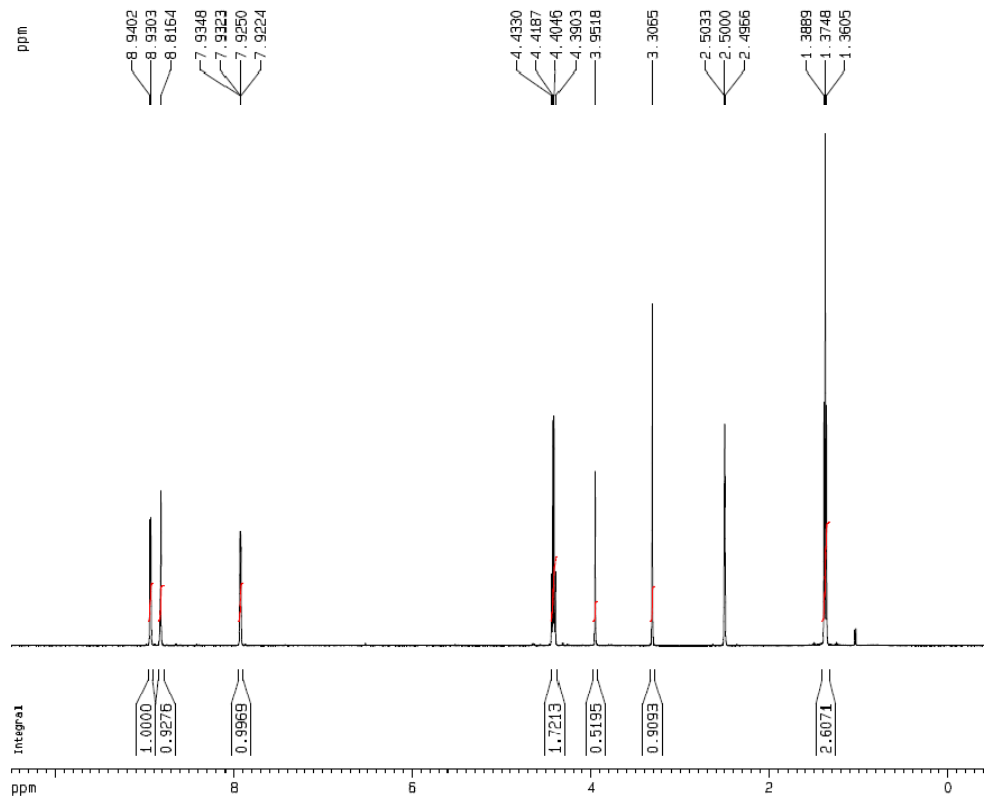




化合物 7 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜

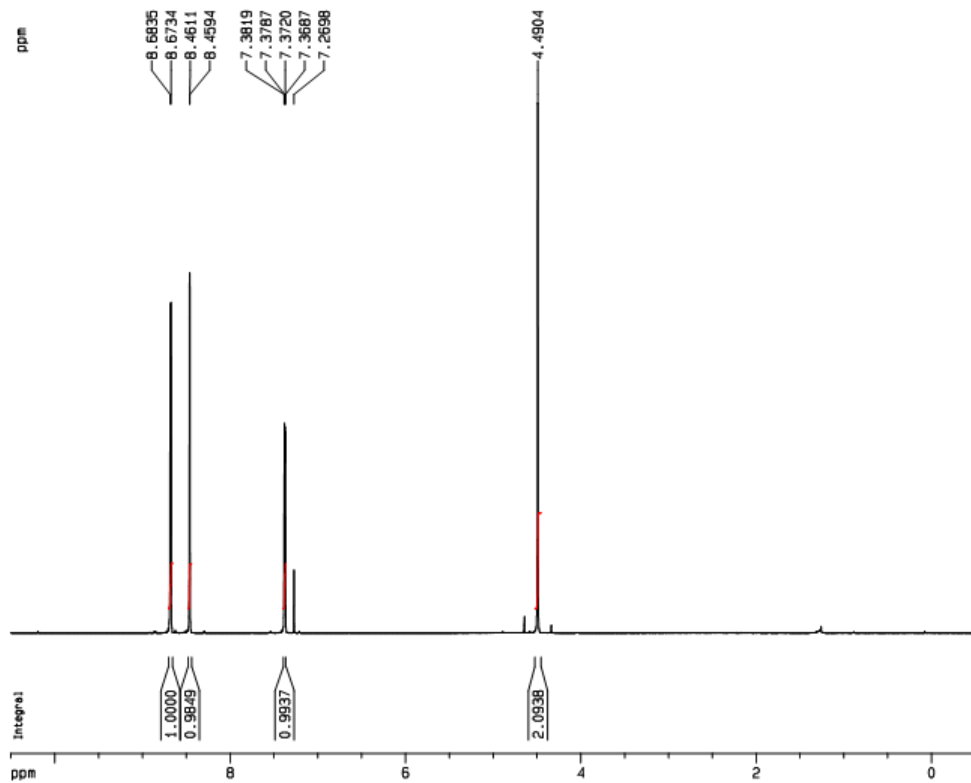


化合物 8 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜

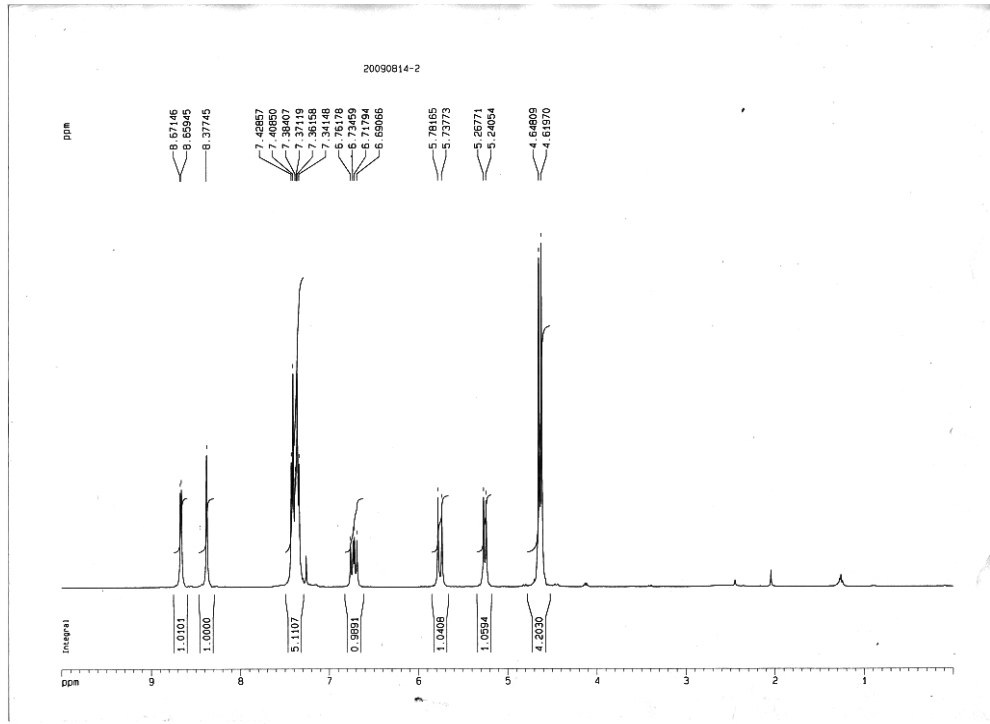


化合物 9 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜

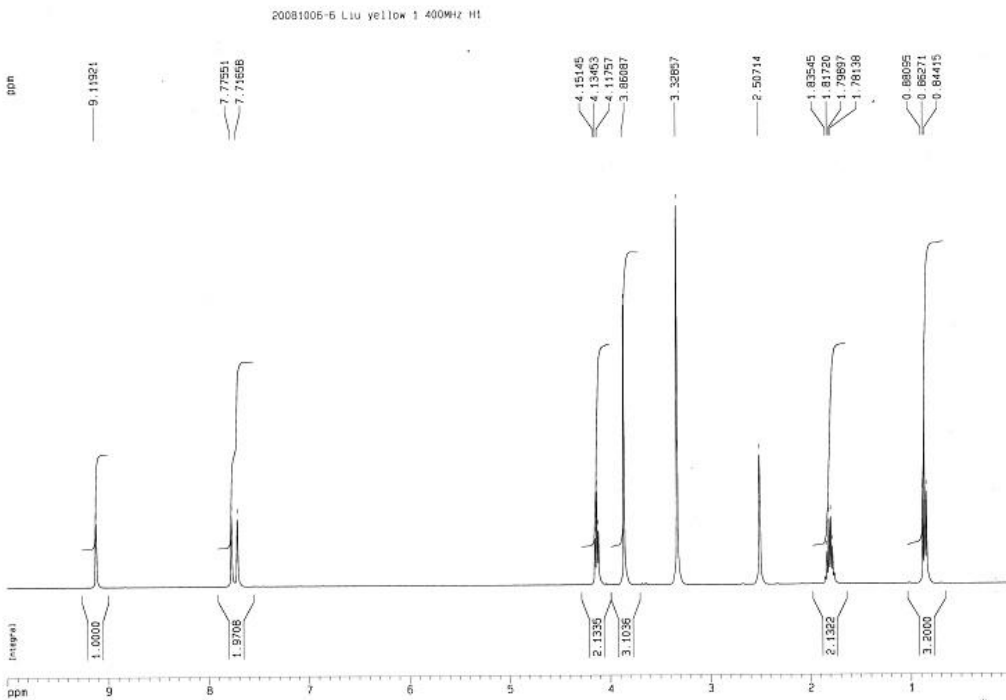
H spectrum of bpy-Br



化合物 10 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜

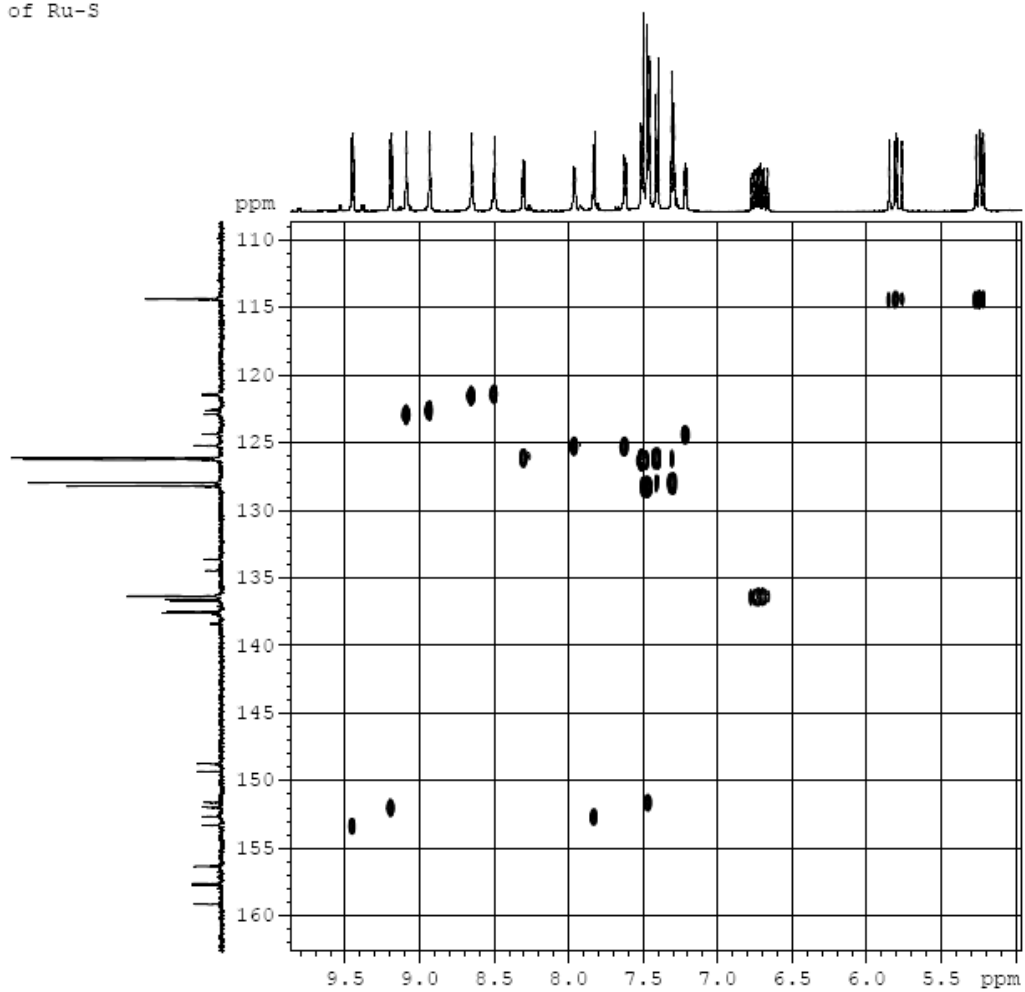


化合物 11 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜



1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII) 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜

HMQC of Ru-S



Ru-S 之 HMQC 2-D NMR 圖

## 附錄 C List of Publications

1. Chi-Wei Tu, **Ken-Yen Liu**, An-Ting Chien, Ming-Huei Yen, Ting Hsiang Weng, Kuo-Chua Ho, and King-Fu Lin, “Enhancement of Photocurrent of Polymer-Gelled Dye-Sensitized Solar Cell by Incorporation of Exfoliated Montmorillonite Nanoplatelets”, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* 46 (2008) 47.
2. Chi-Wei Tu, **Ken-Yen Liu**, An-Ting Chien, Chia-Hsin Lee, Ho, Kuo-Chua Ho, and King-Fu Lin, “Performance of Gelled-Type Dye-Sensitized Solar Cells Associated with Glass Transition Temperature of the Gelatinizing Polymers” *European Polymer Journal* 44 (2008) 608.
3. **Ken-Yen Liu**, Chiao-Ling Hsu, Shun-Hsing Chang, Jian-Ging Chen, Kuo-Chua Ho, and King-Fu Lin, “Synthesis and Characterization of Cross-Linkable Ruthenium Complex Dye and Its Application on Dye-Sensitized Solar Cells” *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* 48 (2010) 366.
4. Yi-Hsuan Lai, Chia-Yu Lin, Jian-Ging Chen, Chun-Chieh Wang, Kuan-Chieh Hung, **Ken-Yen Liu**, King-Fu Lin, Jiang-Jen Lin and Kuo-Chuan Ho, “Enhancing the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Incorporating Nanomica in Gel Electrolytes” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 668.
5. Chia-Hsin Lee, Ting Hsiang Weng, **Ken-Yen Liu**, Keng Jen Lin, and King-Fu Lin, “Two-Dimensional Electrolyte Nature of Exfoliated Montmorillonite Nanoplatelets Fabricated by Soap-Free Emulsion Polymerization and Their Affinity for Cations” *Journal of Applied Polymer Science* 118 (2010) 652.
6. Jian-Ging Chen, **Ken-Yen Liu**, Chia-Yuan Chen, Chia-Yu Lin, Kuan-Chieh Hung, Yi-Hsuan Lai, Chun-Guey Wu, King-Fu Lin, and Kuo-Chuan Ho, “Efficient Gel-Type Electrolyte with Bismaleimide via In Situ Low Temperature

Polymerization in Dye-Sensitized Solar Cells” *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* 48 (2010) 4950.

7. **Ken-Yen Liu**, Chih-Yang Ko, Kuo-Chuan Ho and King-Fu Lin, “Synthesis and Characterization of Cross-linkable Ruthenium Dye with Ion Coordinating Property for Dye-Sensitized Solar Cells” *Polymer* (accepted)
8. **Ken-Yen Liu**, Chiao-Ling Hsu, Jen-Shyang Ni, Kuo-Chuan Ho, and King-Fu Lin, “Photovoltaic Properties of Dye-Sensitized Solar Cells Associated with Amphiphilic Structure of Ruthenium Complex Dye” *Solr Energy* (submitted)



## 跋

兩百多頁的文字、七年的歲月，終於畫下了句點。闔起眼皮，時光彷彿就凍結在我踏進工綜館的那一刻起，這些年的人事景物就一幕幕地從心旁快速飛過，套句老話，就跟電影一樣。那一幕幕看似不清楚，但在腦中按下暫停鍵，湧上的感覺卻又是無比的深刻。似乎沒辦法從混沌的腦袋中掏出甚麼睿智的、感人的、甚至是激動的話語，但感謝的名字卻是列也列不完。打從我開始想要怎麼寫致謝詞的第一次起，我就發誓一定不要跟大部分人一樣把教授們放最前面，因為他們從來就不是最大且無私的幫助。如果我這輩子有任何一點成就，甚至只是好好地活在這世界上，那最需要感謝的，是生我養我育我的爸媽。這三十多年的辛苦，不是用汗水、淚水跟血水可以度量的。在我終究跨過了這道人生的門檻後，我期許自己可以讓父母放下身上跟心上的重擔。能有這本論文或是裡面所包含的科學研究發現，我要感謝一路給我很多幫助，陪我一起討論的建清，身為不同實驗室的他，不藏私的分享讓我在元件製備及分析上有穩健的基底。感謝工綜 Lab 355 這七年來陪我無數日夜的學長、同學以及學弟妹們。研究路上的崎嶇跟辛苦，只有踏實地用自己的雙腳踩過才會知道，感謝大家分別陪我走過不同歲月。其中先要特別感謝幾位跟我一起跟太陽能電池奮鬥的夥伴(以下依年份先後排列)，杜其璋、翁頂翔、鄧翔允、蔡朝伊、徐巧玲、李佳欣、張舜翔、洪俊翼、柯志揚、文克剛、曾俊華。當然還有依然在實驗室奮鬥的倪禎翔，有你在合成上的討論，才能讓研究進行地更順利。另外還有轉戰地下室的黃識儒，有你我才能更貼近染料敏化太陽能電池的心。我嘗試地將這七年來實驗室的人名列出，希望能夠盡量沒有遺漏：學長：范揚樑、周宣良、謝棋君。實驗室前輩：馬廷維、林上強、黃朝祥、劉仲陽、潘漢聰、張照松、謝官霖。半途拋棄我的同學：萬德輝跟簡安庭，跟你們一起奮鬥是最有熱情的時光。還有一起打球的同梯學弟妹：王英全、廖家甫、趙振慧。當然也有一起聽熱血音樂的顏銘翬學弟，希望你在英國的研究生涯能夠順利。一起在樓頂上呼吸新鮮空氣的吳原宇學弟、以及幫我做了理論計算的林佩儀學妹，當然還有李淑娟學妹及吳明松學弟，同在實驗室奮鬥的日子，可能想忘也忘不了。而還在實驗室奮鬥的即將或明年畢業的學弟妹們，張育勳學弟、王儷勳學妹、珈玫學妹、羅 sir、毛毛、嘴砲，大家加油！成功一直在眼前，雖然總是看的到摸不到。也祝福即將畢業的林耿任博士，希望我們都會有更光明的前程。其他實驗室包括幫忙最多的何國川老師實驗室的阿穆、巨文、冠傑，王立義老師實驗室的梁晉緯，趙基揚老師實驗室的謝依純，蔡豐羽老師實驗室的林偉，廖文彬老師實驗室的蕭強仁。另外也要非常感謝師大貴儀 NMR 中心的何秋慧學姐的幫助。最後該感謝國科會嗎？是該感謝台大嗎？我想該感謝的是台灣這塊土地，土地孕育了生命，造就了人類社會，讓我們有能力去探索科學與自然的美好。

“How many years does it take to get a PhD degree?”

The answer, my friend, is blowin' in the wind”