

國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

可交聯型鈦金屬錯合物與其交聯劑在染料敏化太陽能

電池之應用

Applications of Crosslinkable Ruthenium Complex and

Its Crosslinker on Dye-sensitized Solar Cells

柯志揚

Chih-Yang Ko

指導教授：林金福 博士

Advisor: King-Fu Lin, Ph.D.

中華民國 99 年 7 月

July, 2010

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

論文中文題目：可交聯型鈦金屬錯合物與其交聯劑在染料敏
化太陽能電池之應用

論文英文題目：Applications of Crosslinkable Ruthenium Complex
and Its Crosslinker on Dye-sensitized Solar Cells

本論文係柯志揚君 (R97549008) 在國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 99 年 07 月 15 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

林金福 林金福
(指導教授)

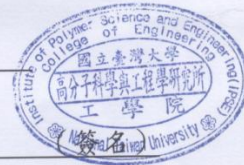
何國川 何國川

邱文英 邱文英

趙基揚 趙基揚

系主任、所長

陳文章 陳文章



致謝

碩士班兩年很快就要告一段落，要感謝的人非常多，首先最感謝的就是指導教授林金福老師，這兩年期間在我的實驗上不斷給我建議及想法，激發我的大腦去思考一些從未思考過的問題。由於老師細心的指導，使我獲益良多，因此才能順利完成論文，同時也要感謝口試委員，何國川老師、邱文英老師及趙基揚老師在繁忙公務之中撥冗參加我的口試，且給我相當多的寶貴意見，使我的論文更加完整。

在實驗室的日子裡，首先最感謝劉耕硯大學長，在各方面給我的協助，回答我千奇百怪的問題，不論是實驗上還是日常生活上，學長都給了我不少建議。感謝林耿任學長平時給我的鼓勵以及在我苦悶時陪我聊天，在人生規劃中林學長給了我許多寶貴的建議。感謝倪偵翔學長時常解答我許多合成方面的問題，以及告訴我不少合成的經驗。感謝黃識儒學長在交流阻抗分析上幫了我不少忙，使我對這方面的知識有更進一步了解。感謝張育勳學長在我需要到高分子所用儀器時很爽快的答應我，帶我操作 DSC 及流變儀，同時告訴我有關儀器方面的知識。感謝已經畢業的李佳欣學長及張舜翔學長，懷念我們半夜一起在實驗室奮鬥的日子，同時感謝你們在我實驗出包的時候出手救我，感謝你們分享自己的實驗經驗給我。感謝同學淑娟、佩儀、俊翼、明松，學弟克剛、俊華、學妹儷勳平時給我的鼓勵以及各方面的協助。感謝復旦大學交換生元源在我碩一下時帶給我許多歡樂及美好的回憶，同時也給了我許多動力。感謝中國人民大學的交換生婉月，莉婷，能在台灣認識妳們真好，能在北京重逢更是我的福氣，謝謝妳們的貼心以及給我的祝福。感謝同為人大交換生的陶然，在我碩二壓力大時，時常陪我出去走走，懷念曾經一同出遊的點點滴滴，妳的活潑開朗使我面對挫折時採取更積極的態度前進。當然，還必須感謝政大東亞所的陳品學長、小派同學及政大地政系的高中同窗上恆，也因為你們介紹大陸交

換生給我認識，帶給我許多歡樂，同時藉由與交換生的來往，交換意見，使我對中國大陸有更進一步的認識。

最後，要感謝我的父母以及哥哥，沒有你們在背後默默的支持，就沒有今天的我。再次感謝所有曾經直接或間接幫助我鼓勵我的人，希望這本論文不會讓你們失望。

,



摘要

本研究合成一帶有可進行聚合反應之苯乙烯官能基的鈦金屬染料 Ru(4,4'-dicarboxylic acid) (4,4'-bis((4-vinylbenzyloxy)methyl) -2,2'-bipyridine)(NCS)₂ 簡稱 Ru-S。利用 NMR、IR、UV-Vis 光譜等方式鑑定其結構，並進一步以 UV-Vis 光譜測試其吸附在 TiO₂ 表面後以 Glycerol propoxylate triacrylate(GPTA)進行共聚合反應後的脫附實驗，探討其與 TiO₂ 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 GPTA 進行表面聚合改質後，可以將原本 7.53%的效率分別提升至 7.88%。而以 polymethacrylate 膠態電解質製備的元件則能將效率從 6.96%增加至 7.57%。另一部分則以改變液態電解質中 Li⁺的濃度來觀察以 GPTA 表面改質前後的電池表現。在缺乏或低濃度 Li⁺的液態系統中，表面聚合改質皆可以在最佳化濃度下呈現出比原本較高的效率表現。但在高濃度的 Li⁺電解質下，由於改質後元件的短路電流提升效果不明顯，且 Voc 下降，造成效率並未得到改善。從吸附在 TiO₂ 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⁺ 減緩因提高 Li⁺濃度造成 Voc 下降的能力。量測 IMPS/IMVS 時發現，隨著 LiI 濃度提升，電子收集效率也會愈高，證明 Li⁺有加速 I⁻/I₃⁻移動的能力。最後，我們選用 PMA 膠態電解質進行封裝，量測元件的長效性。於室溫下經過一個月發現效率仍可保有原先水準，唯獨以 AIBN 起始劑交聯的 Crosslinked Ru-S 的效率會略降。

Abstract

We synthesized the crosslinkable ruthenium complex with styryl groups attached on the bipyridine ligand, denoted as Ru-S which was characterized by NMR, IR, and UV-Vis spectroscopies. Its stability after crosslinking and copolymerization with Glycerol propoxylate triacrylate(GPTA) were measured by UV-Vis spectroscopy. By using the MPN based liquid electrolyte, the efficiency of DSSCs crosslinking with proper amounts GPTA increased from 7.53% to 7.88%. However, using the PMA-gelled electrolyte system, the device performance was raised from 6.96% to 7.57%. On the other hands, the DSSC with GPTA-crosslinked Ru-S dye and with various Li^+ concentrations in liquid electrolytes were studied. At low Li^+ concentration, the efficiency was increased with the content of Li^+ . However, at high Li^+ concentration, although the short current was slightly increased with the content of Li^+ but the V_{oc} was decreased, leading to lower power efficiency. The 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 Li^+ concentration was increased in the electrolyte system.

目次

第一章 緒論

1.1 背景	1
1.2 太陽能電池之檢測	2
1.2.1 太陽能電池光電轉換效率的計算	2
1.2.2 交流阻抗分析簡介	4
1.2.3 Intensity Modulated photocurrent spectroscopy(IMVS)簡介	7
1.2.4 Intensity Modulated photovoltage spectroscopy(IMPS)簡介	9

第二章 文獻回顧與研究目的

2.1 染料敏化太陽能電池簡介	12
2.2 染料敏化太陽能電池工作原理	13
2.3 染料	18
2.4 透明導電玻璃	25
2.5 工作電極	25
2.6 對電極	29
2.7 電解質	31
2.7.1 液態電解質	32
2.7.2 固態電解質	32
2.7.3 膠態電解質	34
2.7.4 離子液體電解質	35
2.8 實驗動機與架構	35

第三章 實驗設備與方法

3.1 實驗藥品	37
3.2 實驗儀器與設備	40
3.3 合成方法	41
3.3.1 合成 Ru-S	41
3.3.2 合成 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII)	45
3.4 二氧化鈦鍍液製備	45
3.5 薄膜電極的製備	46
3.5.1 導電玻璃之清洗	46
3.5.2 FTO 導電玻璃的清洗	46
3.5.3 ITO 導電玻璃的清洗	46
3.5.4 工作電極(二氧化鈦電極製備)	46
3.5.5 白金對電極的製備	47
3.6 電解質之製備	47
3.6.1 液態電解質	47
3.6.2 膠態電解質	48
3.7 太陽能電池組裝	48
3.7.1 電池元件組裝	48
3.7.2 元件封裝	49
3.8 太陽能電池光電化學測試	49
3.8.1 光電流-電壓特徵曲線(Photocurrent-Voltage Characterization)	49
3.8.2 交流阻抗分析(AC Impedance)	50
3.8.3 DSC 之樣品製備和測試條件	50
3.8.4 入射光子-電流轉換效率 (Incident Photo to Current conversion Efficiency)	51

3.8.5 IMPS 與 IMVS 之量測	51
3.8.6 元件封裝測試	51

第四章 結果與討論

4.1 Ru-S 鑑定	52
4.1.1 Ru-S 染料的鑑定	52
4.1.1.1 Ru-S 染料的 NMR 鑑定	52
4.1.1.2 Ru-S 染料的紫外光/可見光光譜鑑定	54
4.1.1.3 Ru-S 染料的紅外線光譜鑑定	56
4.1.1.4 Ru-S 染料的交聯性質	56
4.1.1.4.1 紅外光光譜	56
4.1.1.4.2 表面改質交聯劑 Glycerol propoxylate triacrylate(GPTA)	57
4.1.1.4.3 紫外光/可見光光譜	58
4.2 不同電解質對未改質 Ru-S 及 Crosslinked Ru-S 元件性能之影響	60
4.2.1 電解質 A	60
4.2.1.1 未加 LiClO ₄ 之電解質 A	60
4.2.1.2 含 0.05M LiClO ₄ 之電解質 A	61
4.2.1.3 含 0.25M LiClO ₄ 之電解質 A	62
4.2.1.4 不同 LiClO ₄ 濃度對 Ru-S, Crosslinked Ru-S 元件性能之影響	63
4.2.1.5 含電解質 A 之未改質 Ru-S 元件交流阻抗分析	66
4.2.1.6 含電解質 A 之 Crosslinked Ru-S 元件交流阻抗分析	70
4.2.2 Ru-S 螯合 Li ⁺ 之 IR 分析	74
4.2.3 電解質 B	76
4.2.3.1 含 0.1M LiI 之電解質 B	76
4.2.3.2 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對未改質 Ru-S 元件性能的影響	

.....	77
4.2.3.3 改變 LiI 濃度(0-0.2M)電解質 B 對未改質 Ru-S 元件之交流阻抗分析.....	78
4.2.3.4 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對 Crosslinked Ru-S 元件性能的影響.....	82
4.2.3.5 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對 Crosslinked Ru-S 元件交流阻抗分析.....	83
4.2.4 PMA 膠態電解質.....	87
4.3 不同電解質對 Ru-S-co-GPTA 元件性能之影響.....	88
4.3.1 GPTA 改質劑分子大小的計算.....	88
4.3.2 電解質 A.....	88
4.3.2.1 未加 LiClO ₄ 之電解質 A: 針對不同濃度 GPTA 交聯之 Ru-S 元件	88
4.3.2.2 含 0.05M LiClO ₄ 之電解質 A: 針對不同濃度 GPTA 交聯之 Ru-S 元件.....	90
4.3.2.3 含 0.25M LiClO ₄ 之電解質 A: 針對不同濃度 GPTA 交聯之 Ru-S 元件.....	91
4.3.2.4 不同 LiClO ₄ 濃度對 Ru-S-co-GPTA 元件性能之影響.....	93
4.3.2.5 改變 LiClO ₄ 濃度(0-0.25M)之電解質 A 對 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析.....	94
4.3.3 電解質 B.....	98
4.3.3.1 含 0.1M LiI 之電解質 B: 針對不同濃度 GPTA 交聯之 Ru-S 元件	98
4.3.3.2 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B.....	99
4.3.3.3 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析.....	101
4.3.3.4 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對 IMVS/IMPS 之探討.....	105
4.3.3.4.1 於 4.5mW/cm ² 光強度下之 IMVS 與 IMPS 之分析.....	106

4.3.3.4.2 於 4.18mW/cm ² 光強度下之 IMVS 與 IMPS 之分析·····	109
4.3.3.4.3 於 3.56mW/cm ² 光強度下之 IMVS 與 IMPS 之分析·····	112
4.3.3.5 電解質 B(含 0.1M LiI):針對不同光強度之 IMVS/IMPS 探討·····	115
4.3.4 PMA 膠態電解質·····	119
4.3.4.1 PMA 膠態電解質對 Ru-S-co-GPTA 元件性能的影響·····	119
4.3.4.2 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 之交流阻抗分析·····	120
4.4 PMA 膠態電解質之 DSC 及流變儀鑑定·····	124
4.5 Ru-S 在改質前後於液態和膠態電解質之 IPCE 分析·····	125
4.6 元件長效性分析·····	127
第五章 結論 ·····	131
參考資料 ·····	133
附錄 1 ·····	140
附錄 2 ·····	145



圖目錄

圖 1-1 太陽能電池特徵電壓電流曲線	2
圖 1-2 交流阻抗之 Nyquist plot	5
圖 1-3 交流阻抗之 Bode plot	6
圖 1-4 染料敏化太陽能電池之交流阻抗圖	7
圖 1-5 IMVS 中 H'' 與頻率之關係圖	8
圖 1-6 IMVS 之 Nyquist plot	9
圖 1-7 IMPS 中 H'' 與頻率之關係圖	10
圖 1-8 IMPS 之 Nyquist plot	11
圖 2-1 染料敏化太陽能電池結構	13
圖 2-2 染料敏化太陽能電池之工作原理圖	14
圖 2-3 光照與暗態下 TiO_2 之能階與電子轉移途徑圖	18
圖 2-4 羧酸基與 TiO_2 表面鍵結型式圖	20
圖 2-5 鈦金屬錯合物染料(1)	22
圖 2-6 鈦金屬錯合物染料(2)	23
圖 2-7 鈦金屬錯合物染料(3)	24
圖 2-8 常見半導體之導帶、價帶位置以及能隙示意圖	26
圖 2-9 吸附染料的 anatase 與 rutile 晶型之(a)可見光吸收圖(b)IPCE	27
圖 2-10 在不同光照能量下染料敏化太陽能電池之電壓、電流特徵圖	28
圖 2-11 固態電解質在染料敏化太陽能電池之能階圖	33
圖 2-12 <i>spiro</i> -OMeTAD 結構圖	33
圖 2-13 實驗架構流程圖	36
圖 3-1 Ru-S 之合成步驟	41
圖 3-2 交流阻抗分析電路模組	50
圖 4-1 Ru-S 1H NMR 圖(1)	52

圖 4-2 Ru-S ¹ H NMR 圖(2)	53
圖 4-3 Ru-S ¹³ C NMR 圖	54
圖 4-4 不同濃度 Ru-S/ACN/Terbutanol 溶液 UV-Vis 光譜	55
圖 4-5 Ru-S 之 IR 吸收光譜	56
圖 4-6 Ru-S 聚合反應前後 IR 光譜比較	57
圖 4-7 GPTA 之結構圖	58
圖 4-8 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 之 TiO ₂ 脫附測試之 UV-Vis 光譜圖	59
圖 4-9 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 A(未加 LiClO ₄)下之 I-V 特徵 曲線圖	60
圖 4-10 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 A(含 0.05M LiClO ₄)下之 I-V 特徵曲線圖	61
圖 4-11 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 A(含 0.25M LiClO ₄)下之 I-V 特徵曲線圖	62
圖 4-12 未改質 Ru-S 元件在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO ₄ 的 I-V 特徵 曲線圖	63
圖 4-13 Crosslinked Ru-S 在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO ₄ 的 I-V 特徵曲 線圖	64
圖 4-14 照光下未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO ₄ 電解質之 Nyquist 圖	67
圖 4-15 照光下未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO ₄ 電解質之交流阻抗 分析 Bode 圖	68
圖 4-16 在無照光下，未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO ₄ 電解質之 I-V 特徵曲線圖	68
圖 4-17 在-0.7V 偏壓無照光下，未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO ₄ 電解質之交流阻抗分析圖	69

圖 4-18 使用添加不同濃度 LiClO_4 之液態電解質 A 之 Crosslinked Ru-S 元件 照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖.....	71
圖 4-19 照光下 Crosslinked Ru-S 元件於添加不同濃度 LiClO_4 之電解質之 的交流阻抗分析 Bode 圖.....	72
圖 4-20 在無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 LiClO_4 之 電解質之 I-V 特徵曲線圖.....	72
圖 4-21 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.....	73
圖 4-22 含 Ru-S 吸附 TiO_2 薄膜之 IR 光譜.....	75
圖 4-23 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 B(含 0.1M LiI)下之 I-V 特 徵曲線圖.....	76
圖 4-24 未改質 Ru-S 元件在電解質 B(0-0.2M LiI)下之 I-V 特徵曲線 圖.....	77
圖 4-25 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質 B 之未改質 Ru-S 元件於照光 下的交流阻抗分析 Nyquist 圖.....	79
圖 4-26 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質 B 之未改質 Ru-S 元件於照光 下的交流阻抗分析 Bode 圖.....	80
圖 4-27 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 B 之 I-V 特徵曲線圖.....	80
圖 4-28 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 B 之交流阻抗分析圖.....	81
圖 4-29 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 B(0-0.2M LiI)下之 I-V 特徵曲線圖	82
圖 4-30 使用添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質 B 之 Crosslinked Ru-S 元件於 照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖.....	84
圖 4-31 使用添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質 B 之 Crosslinked Ru-S 元件於	

照光下的交流阻抗分析 Bode 圖	85
圖 4-32 在無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 Li^+ 之電解質 B 之 I-V 特徵曲線圖	85
圖 4-33 在 -0.7V 偏壓無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 Li^+ 電解質 B 之交流阻抗分析圖	86
圖 4-34 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在 PMA 膠態電解質下之 I-V 特徵曲線圖	87
圖 4-35 GPTA 之電腦模擬結構圖	88
圖 4-36 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 元件在電解質 A(no LiClO_4) 下之 I-V 特徵曲線圖	89
圖 4-37 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 元件 在電解質 A(0.05M LiClO_4) 下之 I-V 特徵曲線圖	90
圖 4-38 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 A(0.25M LiClO_4) 下元件之 I-V 特徵曲線圖	92
圖 4-39 不同 LiClO_4 濃度下針對 Ru-S-co-GPTA(10^{-3}M) 元件之 IV 特徵曲線圖	93
圖 4-40 使用添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質對 Ru-S-co-GPTA (10^{-3}M) 元件照光下之交流阻抗分析 Nyquist 圖	95
圖 4-41 使用添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質 A 之 Ru-S-co-GPTA 元件照光下的交流阻抗分析 Bode 圖	96
圖 4-42 在無照光下， Ru-S-co-GPTA 元件應用於添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質 A 之 I-V 特徵曲線圖	96
圖 4-43 在 -0.7V 偏壓無照光下，Ru-S-co-GPTA 元件應用於添加不同濃度 Li^+ 電解質之交流阻抗分析圖	97
圖 4-44 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 B(含 0.1M LiI) 下之元件 I-V 特徵曲線圖	98

圖 4-45 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)在電解質 B(0-0.2M LiI)下之元件 IV 特徵曲線圖.....	100
圖 4-46 使用電解質 B(0-0.2M LiI)對 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)元件之交流阻抗分析 Nyquist 圖.....	102
圖 4-47 照光下使用電解質 B(0-0.2M LiI)於 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)元件之交流阻抗分析 Bode 圖.....	103
圖 4-48 在無照光下，電解質 B(0-0.2M LiI)對 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)元件之 I-V 特徵曲線圖.....	103
圖 4-49 在-0.7V 偏壓無照光下，電解質 B(0-0.2M LiI)對 Ru-S-co-GPTA (10^{-4} M)之交流阻抗圖.....	104
圖 4-50 於光強度 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C) Ru-S-co-GPTA 元件之 IMVS 圖譜.....	106
圖 4-51 於光強度 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMPS 圖譜.....	107
圖 4-52 於光強度 $4.18\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 於(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMVS 圖譜.....	109
圖 4-53 於光強度 $4.18\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 於(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMPS 圖譜.....	110
圖 4-54 於光強度 $3.56\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMVS 圖譜.....	112
圖 4-55 於光強度 $3.56\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 對(a)Ru-S(b) Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMPS 圖譜.....	113
圖 4-56 於電解質 B(含 0.1M LiI)中，針對(a)Ru-S(b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件改變不同光強度之 IMVS 圖譜.....	116
圖 4-57 於電解質 B(含 0.1M LiI)中，針對(a)Ru-S(b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件改變不同光強度之 IMPS 圖譜.....	117

圖 4-58 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 元件在 PMA 膠態電解質下 之 I-V 特徵曲線圖.....	119
圖 4-59 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 元件 之交流阻抗分析 Nyquist 圖.....	121
圖 4-60 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 元 件之交流阻抗分析 Bode 圖.....	122
圖 4-61 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 應用於 PMA 膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖.....	122
圖 4-62 在-0.7V 偏壓無照光下， Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 應用於 PMA 膠態電解質之交流阻抗分析圖.....	123
圖 4-63 PMA gelled electrolyte 之(a)DSC 升溫圖譜 (b)流變儀鑑定.....	124
圖 4-64 電解質 B(0.1M LiI)對未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S、 Ru-S-co-GPTA 元件之 IPCE 圖譜.....	125
圖 4-65 PMA 膠態電解質對未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-co-GPTA 元件之 IPCE 圖譜.....	126
圖 4-66 未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 於室溫下的元件 長效性分析圖(a) η (b) Voc (c) Jsc (d) FF.....	128
圖 4-67 未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 於 60°C 的元件 長效性分析圖(a) η (b) Voc (c) Jsc (d) FF.....	130

表目錄

表 2-1 不同鉑對電極之阻抗與電容值列表.....	30
表 4-1 未改質 Ru-S 在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO_4 之元件表現...	64
表 4-2 Crosslinked Ru-S 在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO_4 之元件表現	65
表 4-3 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 對未改質 Ru-S 元件的交流阻抗表.....	67
表 4-4 未照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 對未改質 Ru-S 元件之交流阻抗表.....	69
表 4-5 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 之 Crosslinked Ru-S 元件的交流阻抗表.....	71
表 4-6 未照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 之 Crosslinked Ru-S 元件的交流阻抗表.....	73
表 4-7 未改質 Ru-S 於電解質 B(0-0.2M LiI)下之元件表現.....	77
表 4-8 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 之未改質 Ru-S 元件的交流阻抗表.....	79
表 4-9 未照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 之未改質 Ru-S 元件的交流阻抗表.....	81
表 4-10 Crosslinked Ru-S 於電解質 B(0-0.2M LiI)之元件效率表現.....	82
表 4-11 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 之 Crosslinked Ru-S 元件交流阻抗表.....	84
表 4-12 未照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 之 Crosslinked Ru-S 元件交流阻抗表.....	86
表 4-13 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 於電解質 A(未加 LiClO_4) 下之元件表現.....	89
表 4-14 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 A(含 0.05M LiClO_4)	

)下之元件表現·····	91
表 4-15 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 A(含 0.25M LiClO ₄))下之元件表現·····	92
表 4-16 Ru-S-co-GPTA(10 ⁻³ M)在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO ₄ 之元件表 現·····	94
表 4-17 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 之 Ru-S-co-GPTA 元件的交 流阻抗表·····	95
表 4-18 無照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 之 Ru-S-co-GPTA 元件的 交流阻抗表·····	97
表 4-19 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 B(含 0.1M LiI)下 之元件表現·····	98
表 4-20 Ru-S-co-GPTA(10 ⁻⁴ M)在電解質 B(0-0.2M LiI)下之元件表現··	100
表 4-21 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 之 Ru-S-co-GPTA(10 ⁻⁴ M)元 件交流阻抗表·····	102
表 4-22 無照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 對 Ru-S-co-GPTA(10 ⁻⁴ M) 元件之交流阻抗表·····	104
表 4-23 在光強度 4.5mW/cm ² 下，電解質 B(含 0-0.2M LiI)對 Ru-S、 Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS} ·····	108
表 4-24 在光強度 4.5mW/cm ² 下，電解質 B(含 0-0.2M LiI)對 Ru-S、 Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之電子擴散係數 D 及電子 收集效率 η_{CC} ·····	108
表 4-25 在光強度 4.18mW/cm ² 下，電解質 B(含 0-0.2M LiI)對 Ru-S、 Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS} ·····	111
表 4-26 在光強度 4.18mW/cm ² 下，電解質 B(含 0-0.2M LiI) 對 Ru-S、 Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之電子擴散係數 D 及電子 收集效率 η_{CC} ·····	111

表 4-27 在光強度 $3.56\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B(含 $0-0.2\text{M LiI}$)對 Ru-S、 Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS} ………	114
表 4-28 在光強度 $3.56\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B(含 $0-0.2\text{M LiI}$) 對 Ru-S、 Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之電子擴散係數 D 及電子 收集效率 η_{CC} ………	114
表 4-29 於電解質 B(含 0.1M LiI)中，針對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件改變不同光強度之之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS} ………	118
表 4-30 於電解質 B(含 0.1M LiI)中，針對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件改變不同光強度之之電子擴散係數 D 及電子 收集效率 η_{CC} ………	118
表 4-31 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在 PMA 膠態電解質下之元 件表現……………	120
表 4-32 照光下 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析……………	121
表 4-33 未照光下 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析……………	123



第一章 緒論

1.1 背景

自工業革命以來，化石燃料便在人類能源使用上佔了最關鍵的角色—從煤炭、天然氣到石油。目前全世界的能源消耗量中，主要以化石燃料為主，且需求量逐年增高。由於大量使用化石燃料，使的大氣中的溫室氣體，如二氧化碳大量增加，造成溫室效應，地表溫度增加。包括氣候變遷、生態衝擊等等，都是人類即將面對且無法避免的災難。因此發展無碳的再生能源成為目前人類必須迫切面對的最重要課題之一，包含：水力、風力、生質酒精、生質柴油、潮汐、地熱及太陽能等，其中又以太陽能作為新能源供應來源最受矚目。目前各界認為，利用光電轉換的太陽能電池同時解決能源及環境兩個棘手的問題，因此太陽能電池的研究開發愈來愈受到世界各國關注。

1953 年，Bell 實驗室率先發展出效率可達 6% 的矽晶太陽能電池[1]，成功跨出了研究太陽能電池的第一步。其使用壽命長，保養費用低，又不需燃料。但由於效率太低，且單晶矽成本過高，因此電池造價高昂，無法商業化。因此開始著手研究其他電池材料。

1991 年，M. Grätzel 團隊開發出新型太陽能電池-染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cell)[2]，使用染料(dye)作為吸光材料，電子激發到高能階後，透過電解液將電子、電洞導出外電路，經過不斷改良，目前已可達 11% 的高效率。近年來染料敏化太陽能電池的發展受到很大的關注，在於其簡單製程，且其為有機太陽能電池，亦可開發成可撓性，因此各國科學家正積極投入此研究中。

1.2 太陽能電池之檢測

1.2.1 太陽能電池光電轉換效率的計算

要評價一個太陽能電池的好壞，最佳依據就是其光電轉換效率。必須將照光後的電池作電流電壓特性輸出 (Current-Voltage Characteristic) 並藉由下列物理量來評估：(如圖 1-1)

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, η)
4. 曲線因數 (Fill Factor, FF)。

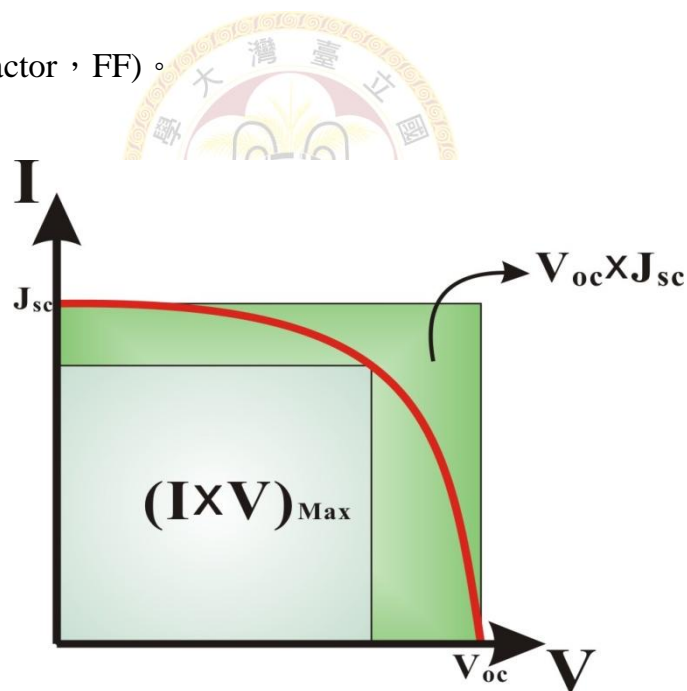


圖 1-1 太陽能電池特徵電壓電流曲線

由圖 1-1 可知，當電壓為 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)，由於照光的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，兩種電流總和即為即為 I-V curve 的電流值，將每個電壓與相對應的電流相乘，即為功率 (power)。

光電轉換效率 (photon-to-current power conversion efficiency, η) 可由公式(1-1)求得：

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

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) 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(1-2)求得：

$$FF = \frac{(J \times V)_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1-2)$$

J_{sc} 為短路電流， V_{oc} 為開環電壓。由公式(1-3)可知，當 Fill Factor 愈大，其值愈接近 1 時， $(J \times V)_{max}$ 愈接近短路電流與開環電壓的乘積，表示太陽能電池愈趨近於理想狀態。

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 1-3：

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

(1-3)

IPCE 的單位為%， λ 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。 η 、FF 及IPCE可表示表示一個太陽能電池的效能得好壞， η 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。

1.2.2 交流阻抗分析簡介

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，一般較常見的阻抗特性包含電阻特性及電容特性，若只含電阻特性，即一個電壓施加在一個純電阻上，會根據歐姆定律來產生電流。當加入電容特性時，即與電荷累積有關，電荷累積將使電流改變，造成能量損耗。一般採取電阻與電容並聯特性來分析交流阻抗，其關係式如 1-4 式。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，如圖 1-2。

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + i\omega R_2 C} = Z' + iZ'' \quad (1-4)$$

$$\text{其中， } Z' = R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C)^2}, \quad Z'' = \frac{-\omega R_2^2 C}{1 + (\omega R_2 C)^2}$$

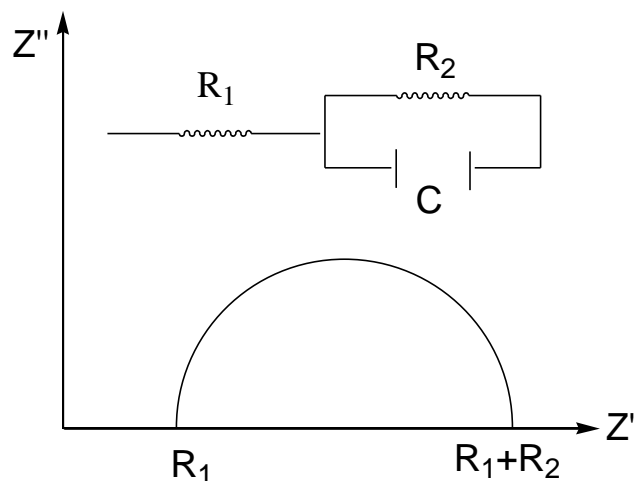


圖 1-2 交流阻抗之 Nyquist plot

由 1-4 式可知，當頻率很低，趨近於零時， $Z'=R_1+R_2$ ， $Z''=0$ ，即 Nyquist plot 中半圓弧與 Z' 軸的交點，而當頻率很大時， $Z'=R_1$ ， $Z''=0$ ，亦為圖形與 Z' 軸之交點，沒有電容特性存在。因此當掃至某一頻率時，會產生最大的電容特性，即 Z'' 值最大，能量損耗也最大。此點亦為電壓與電流相位差最大之處。將相位角對頻率做圖，即為 Bode plot，如圖 1-3。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。

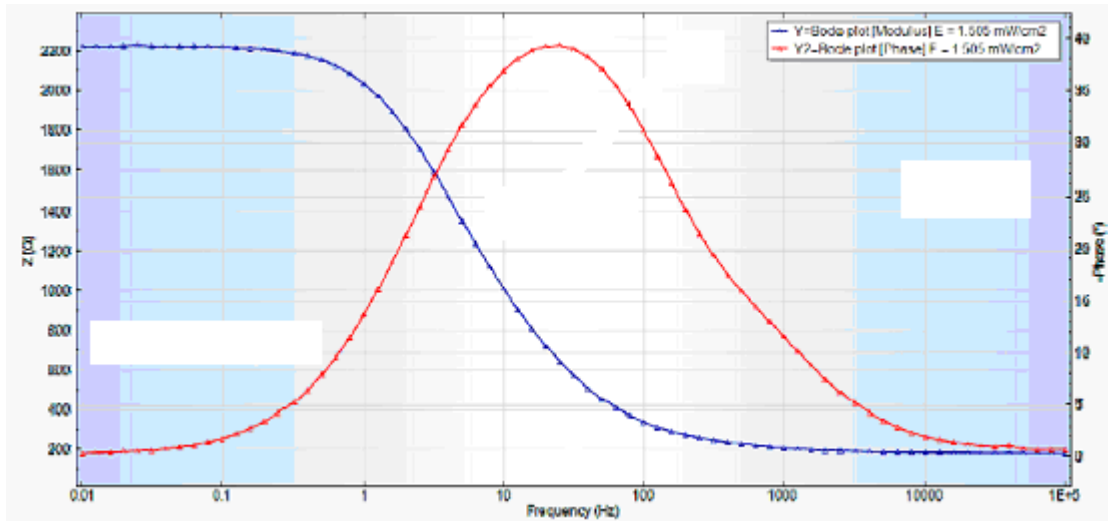


圖 1-3 交流阻抗之 Bode plot[89]

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1-4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。

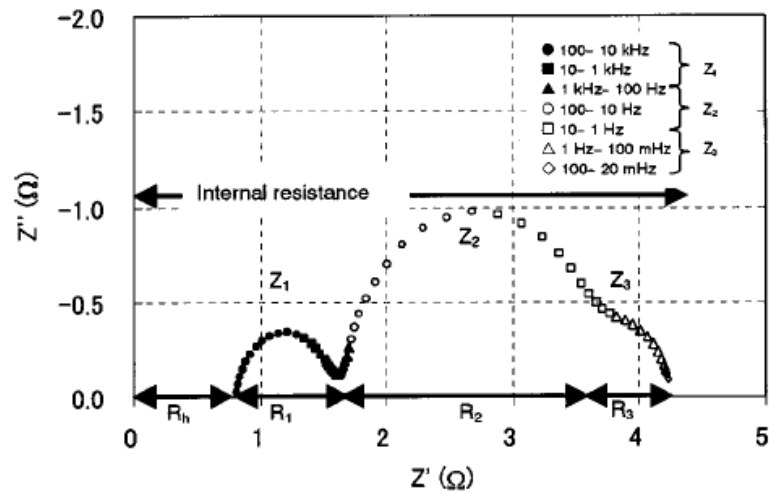


圖1-4 染料敏化太陽能電池之交流阻抗圖 [3]

1.2.3 Intensity Modulated photovoltage spectroscopy(IMVS)簡介

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1-5式，於開路時會在元件上產生一開路電壓，如1-6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 φ 存在，由 ΔE 與 ΔV 可定義 H ，如1-7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1-5。將 H' 與 H'' 做圖即為IMVS之Nyquist plot，如圖1-6。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， V_{oc} 愈高。

$$E = E_0 + \Delta E \exp(i\omega t) \quad (1-5)$$

$$V = V_0 + \Delta V \exp(i\omega t - \varphi) \quad (1-6)$$

$$H = \frac{\Delta V(t)}{\Delta E(t)} = H' + iH'' \quad (1-7)$$

$$\frac{1}{\tau_{IMVS}} = 2\pi\nu_{\min} \quad (1-8) \quad \nu_{\min} : \text{IMVS圖譜之峰值頻率}$$

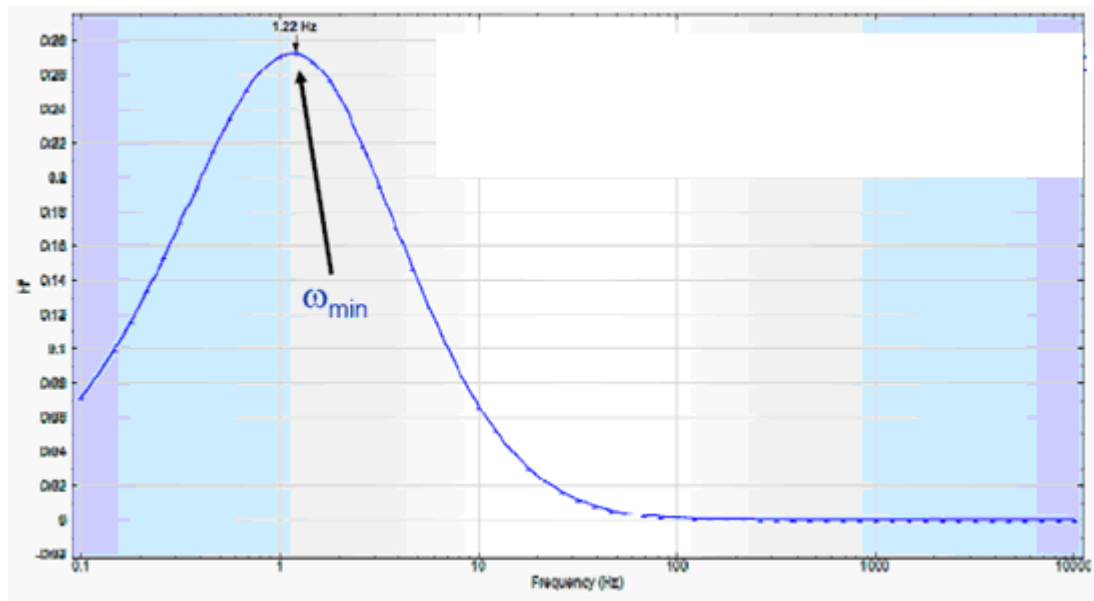


圖1-5 IMVS中 H'' 與頻率之關係圖[89]

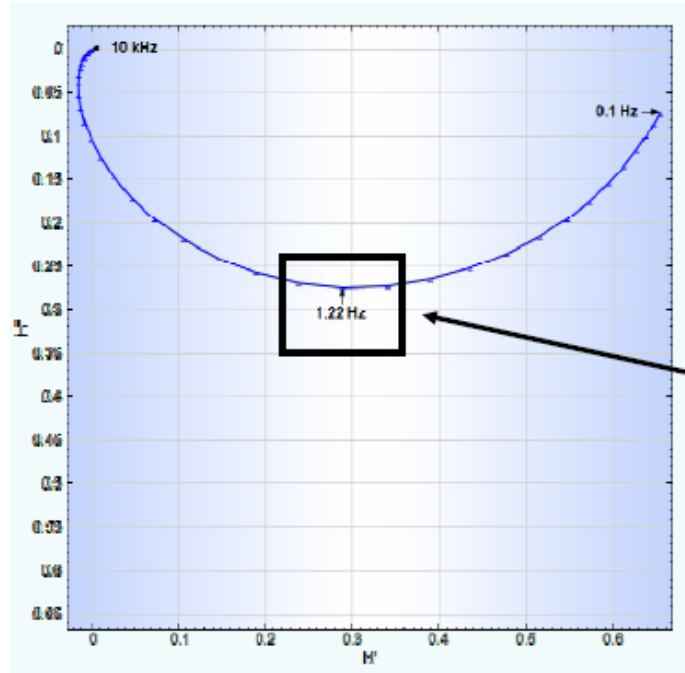


圖 1-6 IMVS之Nyquist plot[89]

1.2.4 Intensity Modulated photocurrent spectroscopy(IMPS)簡介

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1-9式。由於元件本身因含阻抗產生了遲滯現象，故I和E有一相位差 φ 存在。由 ΔE 與 ΔI 可定義IMPS情形下的H，如1-10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1-7。將 H' 與 H'' 做圖即為IMPS之Nyquist plot，如圖1-8。由圖型峰值的頻率可換算出電子的生命週期，如1-11式。電子於二氧化鈦薄膜內的擴散係數可由1-12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1-13至1-15式。

$$I = I_0 + \Delta I \exp(i\omega t - \varphi) \quad (1-9)$$

$$H = \frac{\Delta I(t)}{\Delta E(t)} = H' + iH'' \quad (1-10)$$

$$\frac{1}{\tau_{IMPS}} = 2\pi\nu_{min} \quad (1-11)$$

$$\tau_{IMPS} = \frac{L^2}{2.35D} \quad (1-12) \quad (L : \text{二氧化鈦厚度}, D(\text{cm}^2/\text{s}) : \text{electron diffusion}$$

coefficient)

$$\frac{1}{\tau_{IMPS}} = \frac{1}{\tau_{IMVS}} + \frac{1}{\tau_{CC}} \quad (1-13) \quad (\tau_{CC} : \text{charge collection time})$$

$$\frac{\tau_{IMVS}}{\tau_{CC}} = \frac{\eta_{CC}}{1 - \eta_{CC}} \quad (1-14) \quad (\eta_{CC} : \text{charge collection efficiency})$$

$$\frac{\tau_{IMVS}}{\tau_{IMPS}} = \frac{1}{1 - \eta_{CC}} \quad (1-15)$$

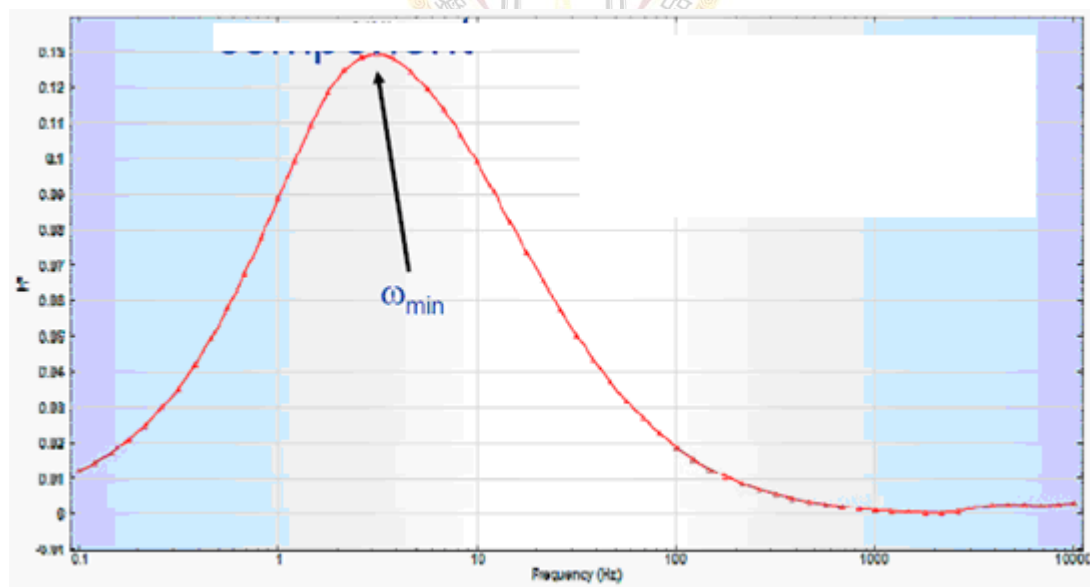


圖1-7 IMPS中H''與頻率之關係圖[89]

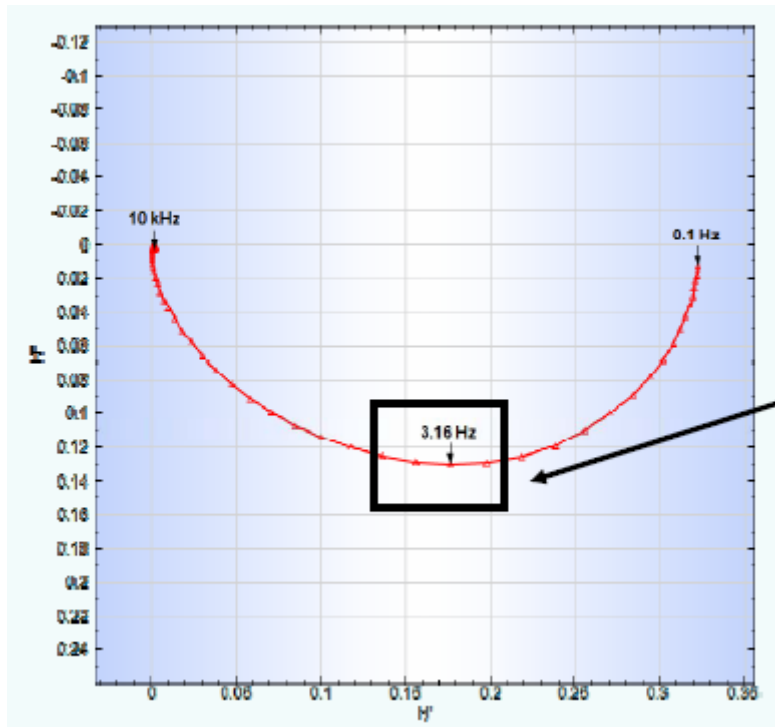
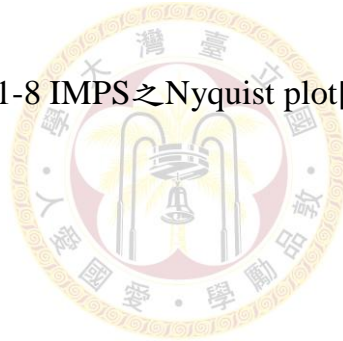


圖 1-8 IMPS之Nyquist plot[89]



第二章 文獻回顧與研究目的

2.1 染料敏化太陽能電池簡介

構造如圖2-1。追溯自60~70年代Meier, Tributch等人[4]將光電轉換應用到太陽能電池上，但早期的電池元件為平滑電極，由於染料分子只在靠近半導體層才能有效進行電荷轉移，且在平滑電極上的染料分子層吸附面積小，因此吸光率低，光電轉換效率不高。1976年Tsubomura等人利用多孔性氧化鋅(ZnO)作為DSSCs的工作電極得到2.5%的光電轉換效率[5]，其後雖然各國學者不斷投入相關研究，但光電轉換效率卻難有更大突破。1990年曾有學者利用離子液晶物質製作太陽能電池，但整體效率卻沒有明顯改善。在1991年瑞士的M. Grätzel團隊開始發展此型太陽能電池，並嘗試以含有過渡金屬Ru及Os等有機化合物染料，搭配TiO₂多孔膜半導體電極，選擇適當的氧化-還原電解質後，其光電轉換效率取得突破性的發展。[2]最初使用N3時，電池效率為7.9%，到2000年使用Black Dye時已達到10.4%[6]，目前最高紀錄是使用N719染料時所達到的11.18%，且以碘離子/碘(I⁻/I₃⁻)作為電解液之氧化還原對(redox couple)。

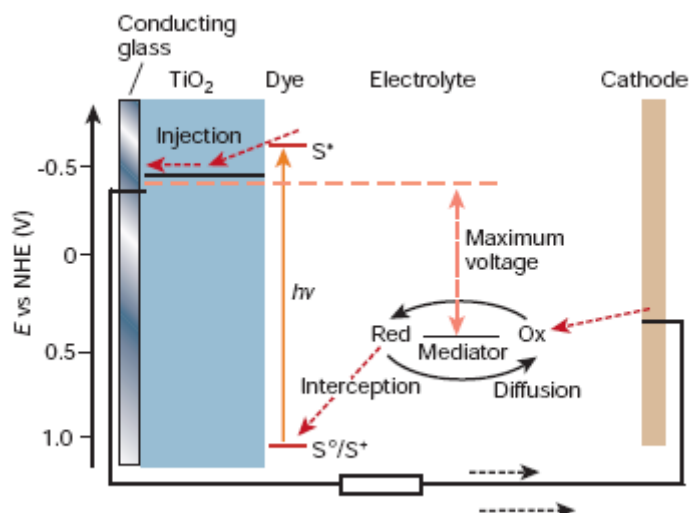


圖2-1 染料敏化太陽能電池結構[6]

90年代初期，奈米科技興起，此時溶膠凝膠技術在化學領域上有重要的發展，使DSSCs從90年代起開始受到各界重視，可謂太陽能電池領域的一大躍進。其低廉的成本，簡單的製程技術及穩定的性能，使人類能方便且有效的使用太陽能。DSSCs的製作成本僅為矽太陽能電池的1/20，且由近幾年的研究，光電轉換效率(Light-to-electric energy conversion yield)可達10%以上，入射光子-電流轉換效率(Incident Photo to Current conversion Efficiency, IPCE)更大於80%，因此，許多科學家正積極研究開發染料敏化太陽能電池。2009年Ogura團隊將工作電極吸附兩種染料，利用每種染料有其特定的吸收波長，使元件吸收太陽光波長範圍變大，光電轉換效率可達11%[7]。2010年Saito團隊將對電極作改良，設計出可儲存能量的電池，效率為3.21%[8]。

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以多孔性且具銳鈦礦(anatase)晶型的二氧化鈦作為主要的半導體材料，由於二氧化鈦的能隙為3.2eV，屬於高能隙，主

要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)。其中染料對太陽光的廣吸收範圍，可做為光電轉換吸收層，增加太陽光的利用率，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，而染料本身靠電解質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，形成一循環。

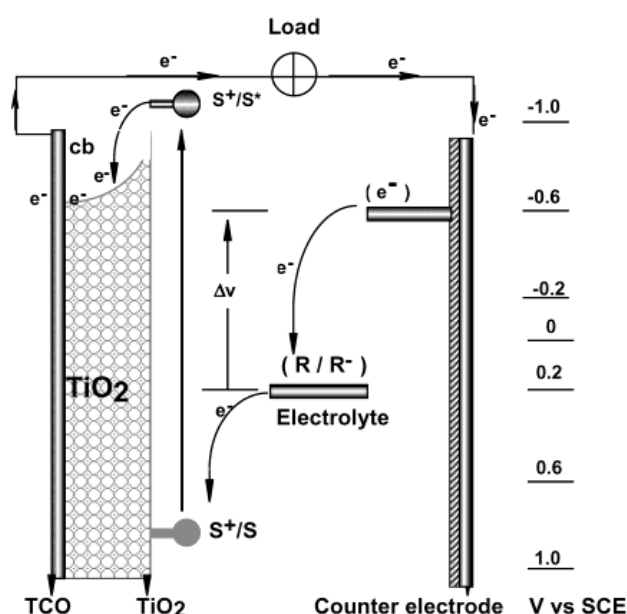


圖2-2 染料敏化太陽能電池之工作原理圖[9]

圖 2-2 為染料敏化太陽能電池的基本結構，主要分成三部份：(1)吸附染料併塗佈在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) [9]所示，



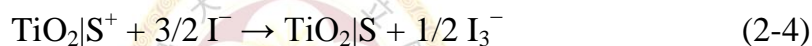
接著，達到激發態的染料 S^* 的電子隨後傳入二氧化鈦的傳導帶上，如公式(2-2)所示，



有時，以傳導至二氧化鈦傳導帶上的電子，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 I^- ，並產生電位差，如公式(2-5)所示，



如此不斷循環，使電池中所有物種的濃度不隨反應時間增長而有所改變，此類型的光電化學電池即屬於再生式電池(regenerative cells)。整體而言，要有良好的光電轉換效率，必須取決於各層間電子的注入效率，且各層導帶能階位置必須符合電子由高往低能階的傳遞。

文獻中經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，但也不能使染料的 LUMO 過低，否則會使電子注入半導體傳導帶的驅動力過低，減少光電流產生。染料的 LUMO 能階必須高於半導體的傳導帶能階，且軌域要分佈在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外電路。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，再進行下一次的光子吸收。由於二氧化鈦工作電極能吸收光波段區域為紫外光區，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。染料對可見光有良好的吸收，而當 TiO₂ 表面吸附上了一層染料後，可提高對太陽光的吸收波段增加至可見光區(400~700 nm)。目前文獻中最常出現的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(carboxyl group)與二氧化鈦薄膜進行化學吸附。

整體來說，各層間電子電子的注入效率是決定元件是否具備良好光電轉換效率不可或缺的因素之一，各層導帶能階位置必須符合電子由高往低能階傳遞。因此，如何提升染料敏化太陽能電池的光電轉換效率，可分下列幾點：

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 TiO₂ 以及由 TiO₂ 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，使離子流動性佳，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，會使開環電壓下降，降低光電轉換效率[10]。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。



但當具有高濃度 I⁻ 離子時，被氧化的染料分子會被 I⁻ 離子快速還原成原來之染料分子，故電子和被氧化染料分子之重合可忽略。

控制光電壓的淨重合過程如公式(2-8)[11]所示



e⁻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電解質的氧化還原反應。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，可得較高之開環電壓(V_{OC})[12]。

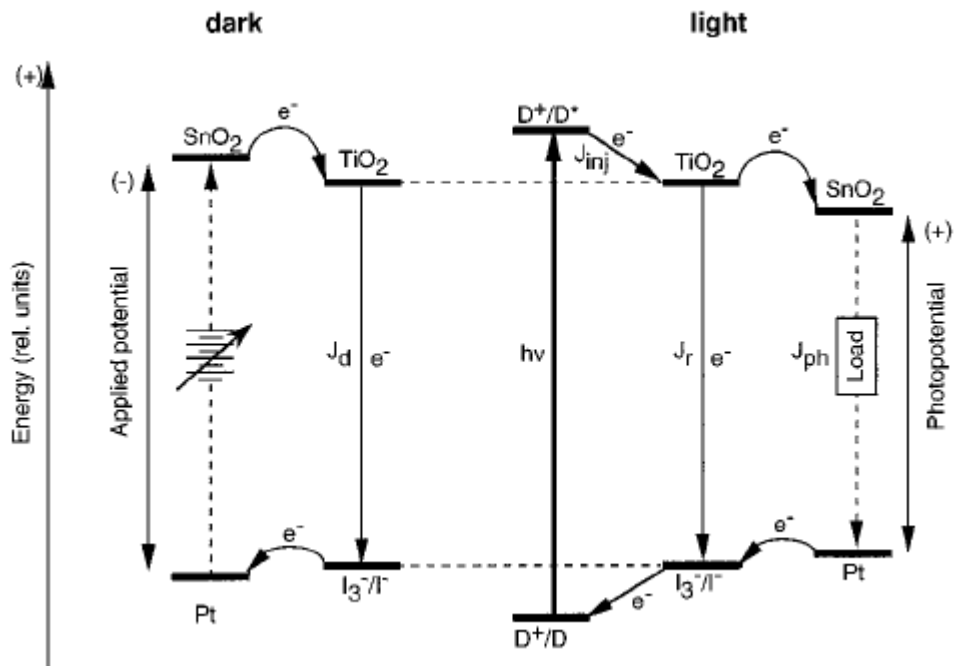


圖 2-3 光照與暗態下 TiO₂ 之能階與電子轉移途徑圖[10]

2.3 染料

染料性能的優劣直接影響染料敏化太陽能電池的效率，一般染料敏化太陽能電池的染料必須符合下列條件：

1. 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，已有許多光被大氣中的氣體吸收，像是臭氧、氧氣、氮氣、水氣等，因此地球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 400-800 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。
2. 能夠緊密有效地吸附在奈米半導體(如 TiO₂)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(-COOH)、磺酸基(-SO₃H)、磷酸基(-PO₃H₂)與奈米半導體表面

接合，而在一些研究顯示由 $-PO_3H_2$ 接在 TiO_2 表面的能力比 $-COOH$ 強80倍[13]，且不易對溶劑移除，並擴大對pH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快速且有效的注入半導體層，所以使用磷酸基的染料效率表現較差。

3. 染料的氧化態與激發態的生命期夠長且穩定，使電子可有效注入半導體的傳導帶中。
4. 在氧化還原的過程中，染料的HOMO能階需相對低於電解質的氧化能階，而染料的LUMO能階需相對高於半導體傳導帶的能階，如此才能在電子轉移中，自由能損失減少。

電池中染料吸附在多孔性的 TiO_2 上，而吸附現象是 TiO_2 表面對外來物質分子之親和力作用，可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2-4所示，根據文獻可分為Monodentate、Bidentate Chelating以及Bidentate Bridging [14-15]。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，當二氧化鈦上鍵結愈多染料分子的官能基，則可產生愈大的電流。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。2010年Seo等人發現，施加電場可加快N719染料吸附在二氧化鈦上的速度[16]。

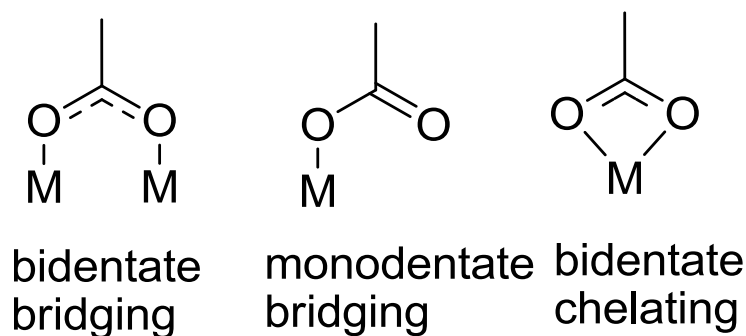


圖2-4 羧酸基與TiO₂表面鍵結型式圖

一般染料結構為 $ML_aL_bX_2$ 最具發展性，其中 M 為 Ru 或 Os[17-21]， 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 TiO₂ 形成化學鍵結，X 為鹵化物 (halide)、氰化物 (cyanide)、硫氰化物 (thiocyanide) 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。[22] 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)[23-24]。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 [25]。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。[26] 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。[27-28] 但是 N3 dye 的官能基皆為親水的 carboxyl 基團，在含水環境中，其長效性會有負面影響[29]，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)) [30]，因其尾端帶有長碳鏈，為疏水端，水分子不易靠近，使其在含水環境中擁有良好的長效性測試。根據長碳鏈的長短不同，以及較具有推電子能力的烷氧基，許多染料相繼被開發出來：N820、N621、N823 與 K19 等。[31-34] 此外，帶有氧乙烷官能基(ethylene oxide)的長鏈，具有螯合電解質中鋰離子(Li⁺)的能力。根據文獻[35]可知，當電解質中 Li⁺濃度增加時，會使 TiO₂ 的傳導帶往低能階位移，造成 TiO₂ 的 Fermi Level 下降，Voc 也跟著下降。因此，Grätzel 團隊早在 2006 年就利用 K51 (NaRu(4-carboxylate)(4,4'-bis[(triethylene glycol methyl ether)methyl ether]-2,2'-bipyridine)-(NCS)₂)染料上的 ethylene oxide 鏈段可與 Li⁺產生配位鍵結，減少 Li⁺與 TiO₂的直接碰觸，TiO₂的 Fermi Level 值下降減緩，Voc 降低的趨勢較不明顯。[36] 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。[37-43]另外具有電洞傳導特性的官能基，如三苯胺及其衍生物，在染料敏化太陽能電池上有相當優異的表現。[44-45] 圖 2-5 至 2-7 中整理了以鈦金屬錯合物為主的染料。

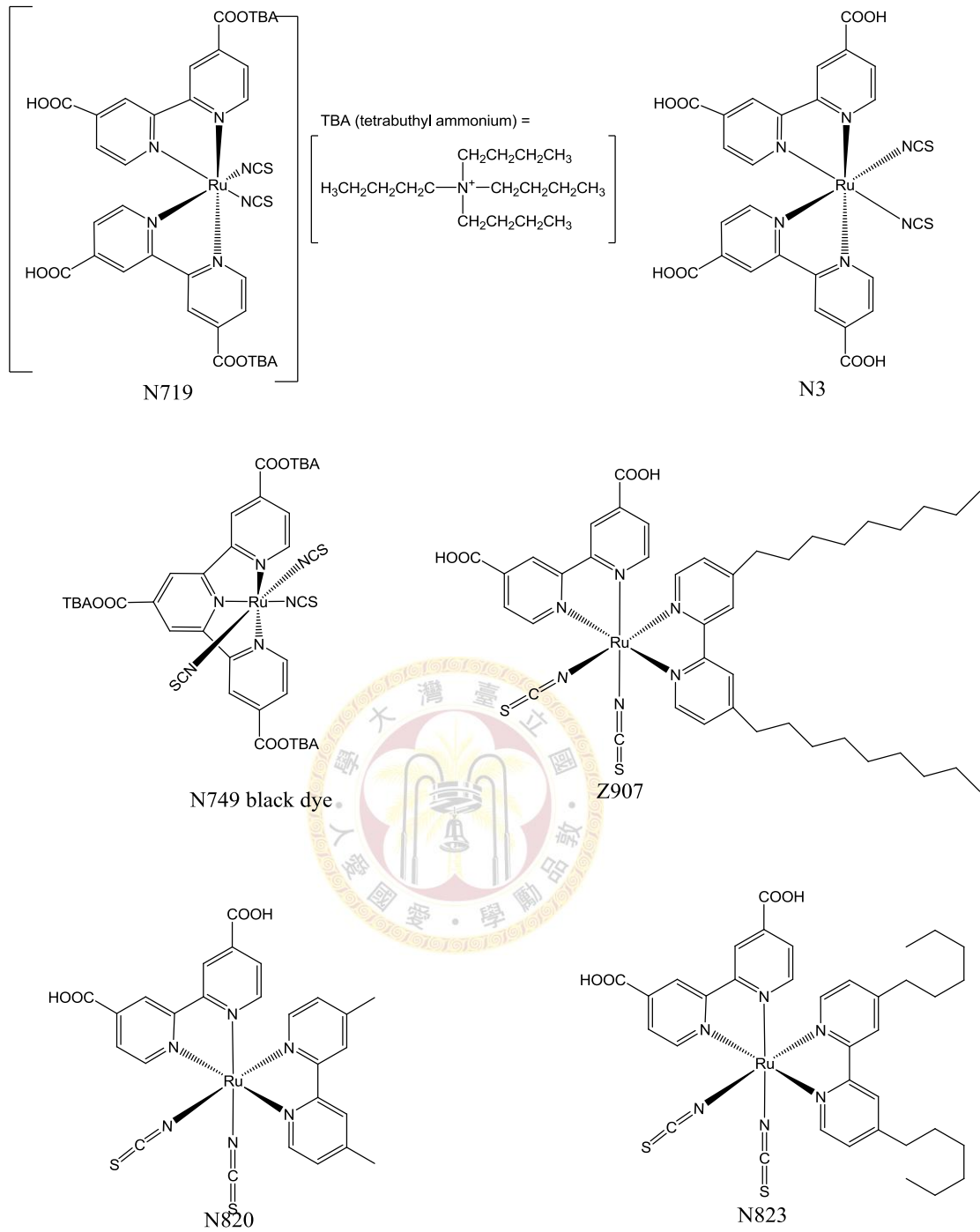


圖 2-5 鈦金屬錯合物染料(1)

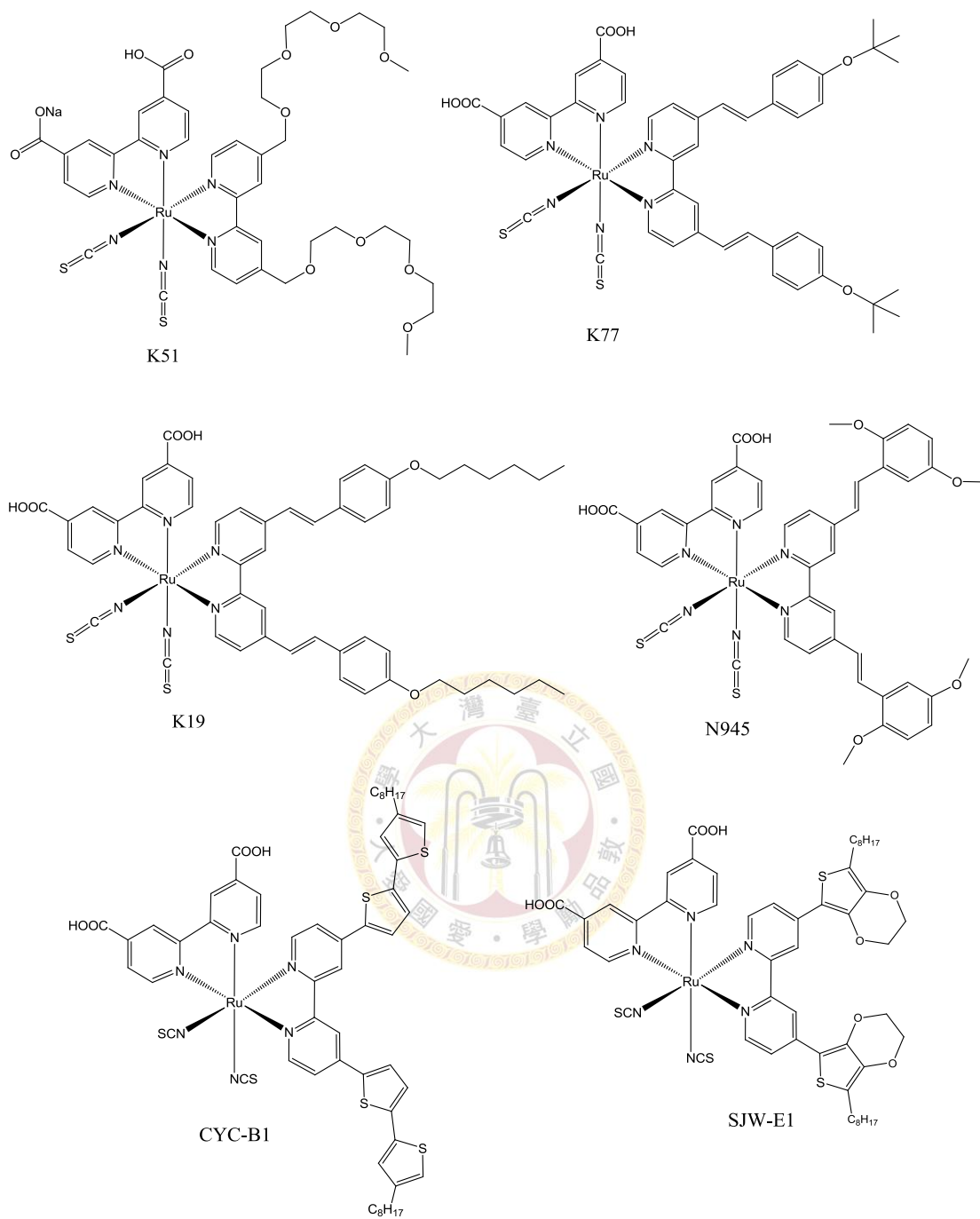


圖 2-6 鈦金屬錯合物染料(2)

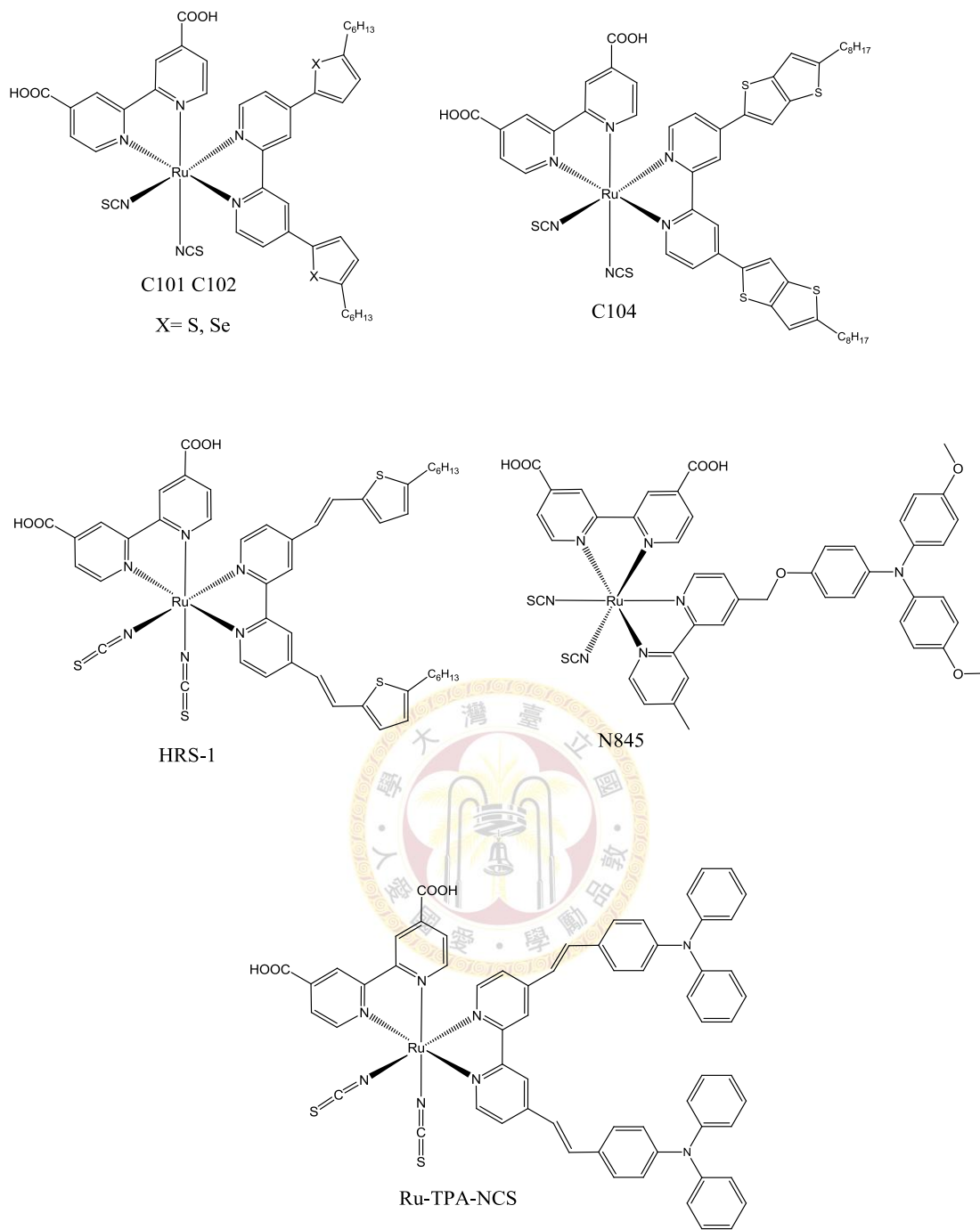


圖 2-7 鈦金屬錯合物染料(3)

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 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 [46-48]、二氧化錫 [49-50] 以及二氧化鈦 [51-55]。在半導體材料中，有許多氧化物都具有寬能階的特性，如圖 2-8 所示，這些半導體中 TiO_2 、 ZnO 的催化活性最高，但 ZnO 在光照射下不穩定，易腐蝕產生 Zn^{2+} ，這些離子具有生物毒性，對環境有害。 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 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。

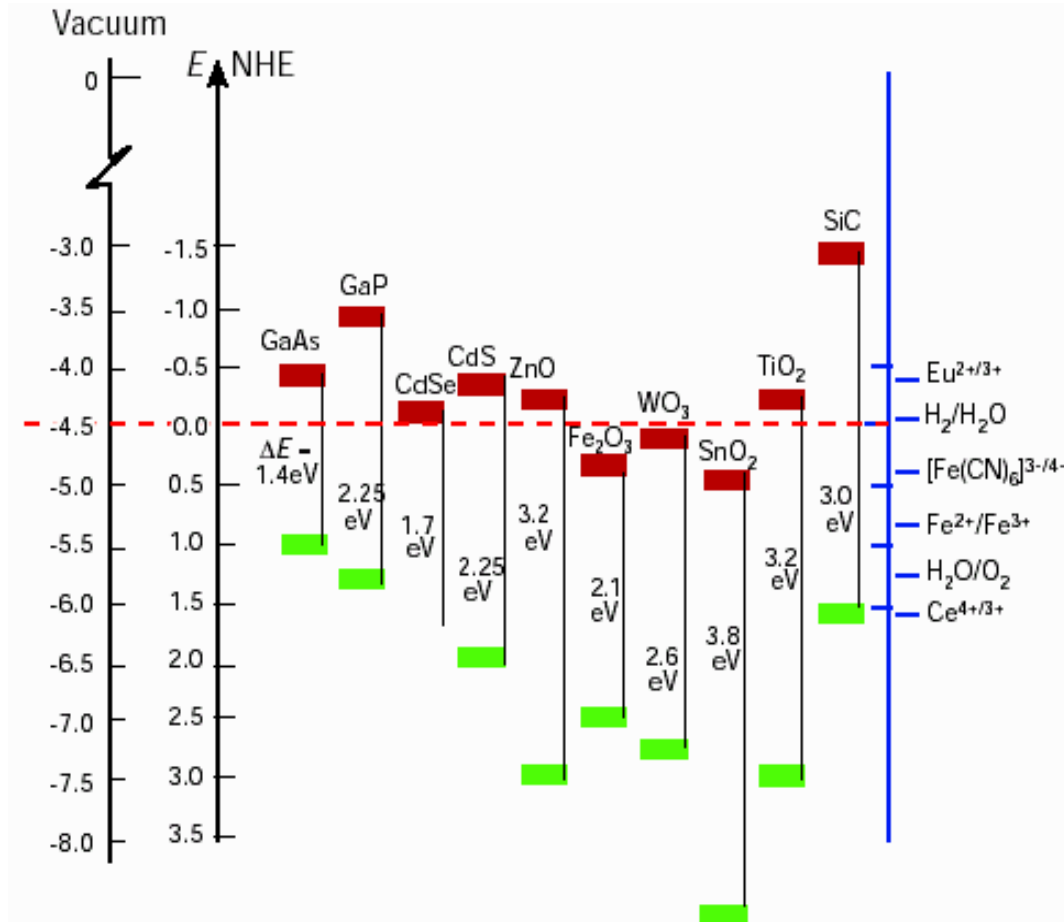


圖 2-8 常見半導體之導帶、價帶位置以及能隙示意圖[6]

TiO_2 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)。在 2000 年 A. J. Frank 團對發現，對於電子傳輸而言，anatase 晶型的 TiO_2 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 [56]，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 2-9 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[57]。

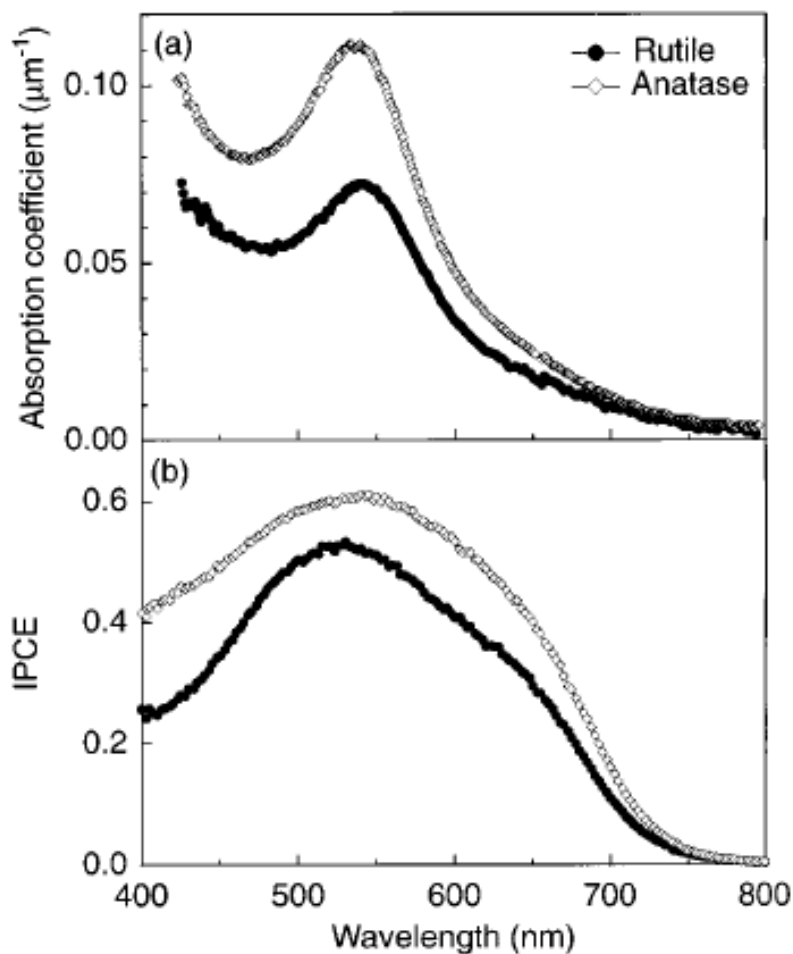


圖 2-9 吸附染料的 anatase 與 rutile 晶型之(a)可見光吸收圖(b)IPCE[56]

製備奈米級 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 [58-59]，且顆粒大小可由反應的酸鹼度及反應溫度來控制 [60-61]。Y. Qiu 等人於 2010 年設計出不同顆粒大小的雙層工作電極，其中大顆粒層可做為光散射層，光電轉換效率可達 8.3% [62]。

目前使用二氧化鈦多孔性薄膜電極當作半導體材料的染料敏化太陽能電池在不同光照能量下，光電轉換效率已可達 10~12%，如圖 2-10。

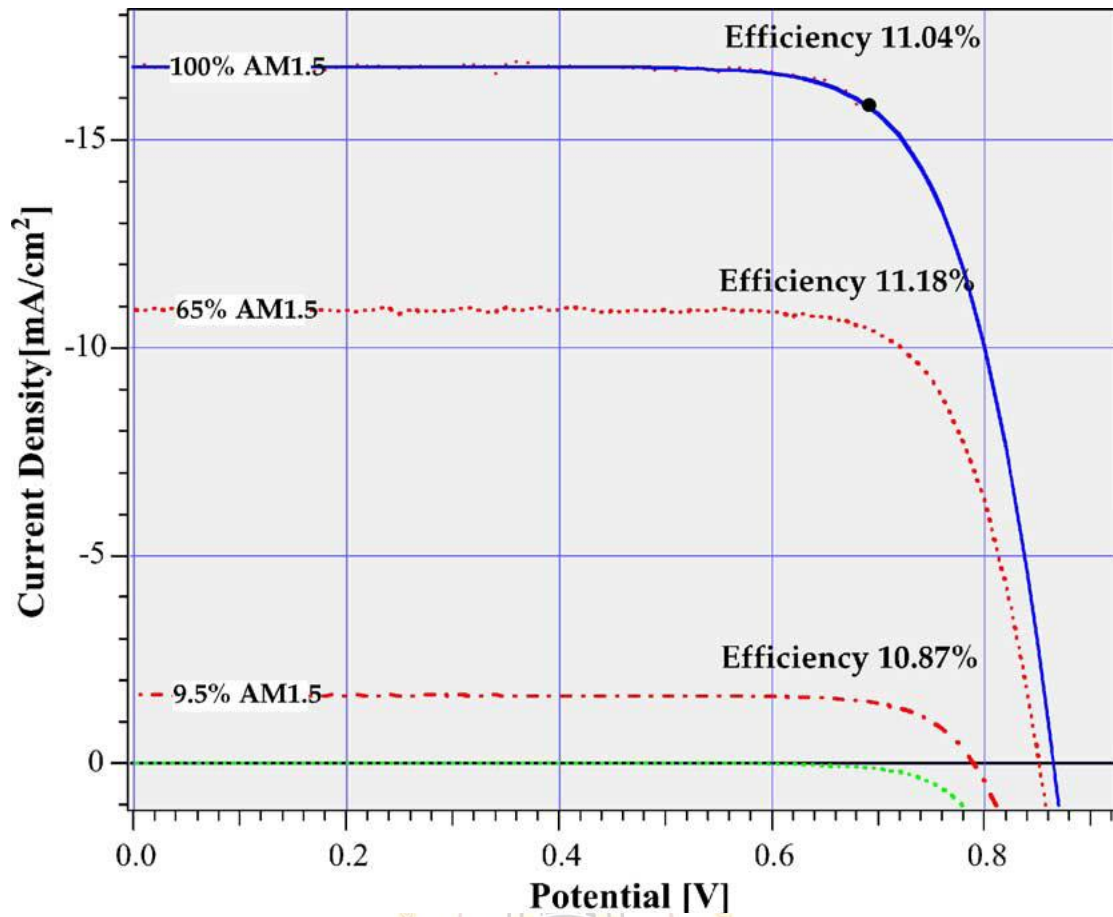


圖 2-10 在不同光照能量下染料敏化太陽能電池之電壓、電流特徵圖 [63]



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_3^- 還原成 I^- ，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[64](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[64]

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 ⁺	ACN	1.9	20
2	Sputtered	2-3	TPA ⁺	ACN	3.3	12
3	Sputtered	2-3	Li ⁺	ACN+ BuPy	2.1	16
4	Sputtered	2-3	TPA ⁺	PC	17	16
5	Sputtered	2-3	Li ⁺	MPN+ BuPy	57	18
6	Sputtered	2-3	Li ⁺	MPN+1% PEG+ BuPy	25	20
7	Sputtered	2-3	Li ⁺	MPN+10% PEG+ BuPy	79	16
8	Sputtered	2-3	Li ⁺	MPN+50% PEG+ BuPy	890	19
9	Sputtered	2-3	Li ⁺	PEG+ BuPy	2700	16
10	Sputtered	40	Li ⁺	ACN	1.2	32
11	Sputtered	40	TPA ⁺	ACN	1.3	17
12	Sputtered	40	TPA ⁺	PC	10	29
13	Sputtered	450	Li ⁺	ACN	0.05	370
14	Evaporated	2-3	Li ⁺	ACN	2.5	19
15	Evaporated	2-3	TPA ⁺	ACN	4.7	12
16	Evaporated	40	Li ⁺	ACN	0.8	25
17	Evaporated	40	TPA ⁺	ACN	0.7	18
18	Thermal	≈2-10	TPA ⁺	ACN	1.3	13
19	No Pt	0	TPA ⁺	ACN	25×10^6	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[65]，而目前Murakami團隊利用碳黑在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光強度照射下，可以達到高達9.1%的轉換效率[66]。

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[67]、電洞傳導材料[68]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[69]，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. 在可見光區沒有特徵吸收峰：在可見光區若有吸收，則會減少染料吸收光的強度，而影響光電轉換效率。
5. 氧化態與還原態都有高穩定性：為了保持氧化態及還原態都同時存在系統中，氧化態及還原態必須要有高穩定性。
6. 良好的可逆性：氧化還原對需有良好的電化學及化學可逆性，以保證可快速傳導電子，及避免不必要的副反應。
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，以避免不必要的副反應，例如腐蝕掉系統的組件。

目前最常用的氧化還原對是 I/I_3^- [70]，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 $SeCN^-/(SeCN)_3^-$ [71]、TEMPO/TEMPO⁺[72]，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，選用何種溶劑以及電解質的型態也非常重要。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。

2.7.1 液態電解質

液態電解質的優點為擴散速率快、光電轉換效率高、對TiO₂薄膜滲透性佳，主要分三個部份：有機溶劑、氧化還原對和添加劑。有機溶劑常用的腈類及酯類，這些有機溶劑不參予電極反應，且不易導致染料脫附，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)，在加入碘(I₂)，而有機溶劑則以乙腈(Acetonitrile, ACN)或甲氧基丙腈(Methoxypropionitrile, MPN)為主流，其中MPN黏度較大，導電度較低，但因沸點高而使穩定度相對提高。而ACN黏度小，溶液導電性佳，因沸點較低，穩定度相對降低，且液態電解質組裝電池時，較常發生洩漏與封裝不易等問題存在，使電池在長期工作中性能下降，縮短壽命。

2.7.2 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，也可以完全避免掉電解質洩漏的狀況。但仍有不足之處，除了固態電解質材料，要能階上的匹配外，如圖2-11；由於固態電解質無法完全的滲入二氧化鈦薄膜孔隙當中，導致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研發上的一大挑戰。

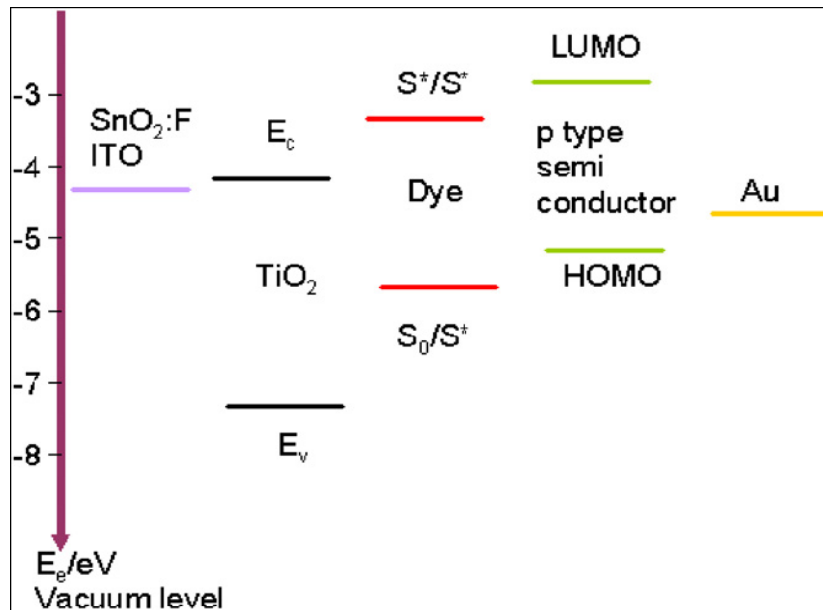


圖 2-11 固態電解質在染料敏化太陽能電池之能階圖 [73]

目前效率表現較佳的有機電洞傳導材料為 2006 年 M. Grätzel 團隊所研發的 spiro-OMeTAD (如圖 2-12) [74]，成功的達到 4~5% 的光電轉換效率。

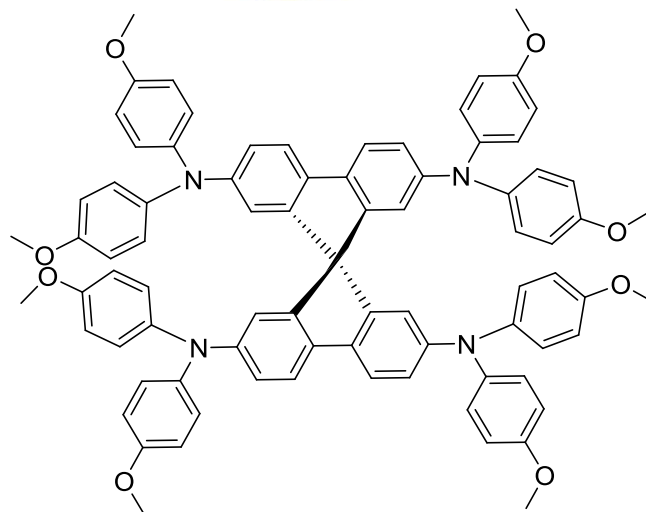


圖 2-12 spiro-OMeTAD 結構圖

2.7.3 膠態電解質

為了改善電解質的洩漏和揮發的問題，有學者提出使用膠態電解質，可用來解決液態及固態電解質兩方面的不足，既不易洩漏，也能順利滲透二氧化鈦工作電極的孔隙中，而且可保持很高的導離度。2002年，P. Lianos 團隊利用SiO₂以及poly(alkylene oxide)所製作的網狀物，他們利用urea作為SiO₂以及poly(alkylene oxide)架橋，其效率可達4% [75]。而Y. Y. Wang研究團隊利用PEGDMA (polyethylene 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% [76]。而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% [77]。2008年，Gabriele Nelles研究團隊利用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%。而利用EC/PC(1:1 in weight)把P(EO-co-PO)溶解，加入交聯劑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天仍保有6%的效率 [78]。

本實驗室在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，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 [79]。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 [80]。

2.7.4 離子液體電解質

離子液體是一種完全由特定陰陽離子所組成，且低溫下呈液態的鹽，又稱低溫熔融鹽，與傳統的有機溶劑相比，其優點為具有很小的蒸汽壓、不揮發，壽命長，具有較大的穩定溫度範圍和較低的凝固點，但由於黏度太高，碘離子傳導度不佳，因此電池的短路電流不高。所以，開發一個黏度較低、導離度高的離子液體，是迫切需要研究的課題。在 2003 年，Wang et al. 在電解系統中，加入 1-methyl-3-propylimidazolium (PMII)、1-methyl-3-ethylimidazolium (EMIDCN) 和 lithium iodide，搭配染料 Z-907，做出 6.6% 的高效率 [81]。而後來更有人發表了以 1-ethyl-3-methylimidazolium 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。而用離子液體作為電解質的染料敏化太陽能電池，fill factor 出乎預期的高，可高達 0.75，推測是因為離子液體會擋住二氧化鈦層，使得電子電洞在結合的機率下降 [82]。

2.8 實驗動機與架構

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_2 上之後，再進行交聯反應。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。

本論文的實驗架構如圖 2-13。將實驗室合成出帶有苯乙烯基的 Ru (4,4'-dicarboxylic acid) (4,4'-bis((4-vinylbenzyloxy)methyl)

-2,2'-bipyridine-(NCS)₂ (Ru-S)，除了探討合成過程，基本的光譜鑑定外，並探討電解質A(含0.8M MPPII、0.15M Iodine、0.1M GuNCS、0.5M TBP、0-0.25M LiClO₄之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液)、電解質B(含0.6M MPPII、0-0.2M LiI、0.05M Iodine、0.5M TBP、0.1M GuNCS之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液)及PMA膠態電解質(0.5M LiI、0.05M Iodoine、0.5MTBP置於acetonitrile和PMA重量比3：1的系統內，放在80°C下12小時即可)，將其三種電解質搭配未交聯Ru-S(簡稱Ru-S)、AIBN-crosslinked Ru-S(簡稱Crosslinked Ru-S)及與Glycerol propoxylate (1 PO/OH) triacrylate(簡稱GPTA)膠聯之Ru-S(簡稱Ru-S-co-GPTA)，經由Photocurrent-voltage、EIS，IMVS/IMPS及IPCE量測，得知對太陽能電池效率的影響，最後藉由durability test來觀察元件的長效性。

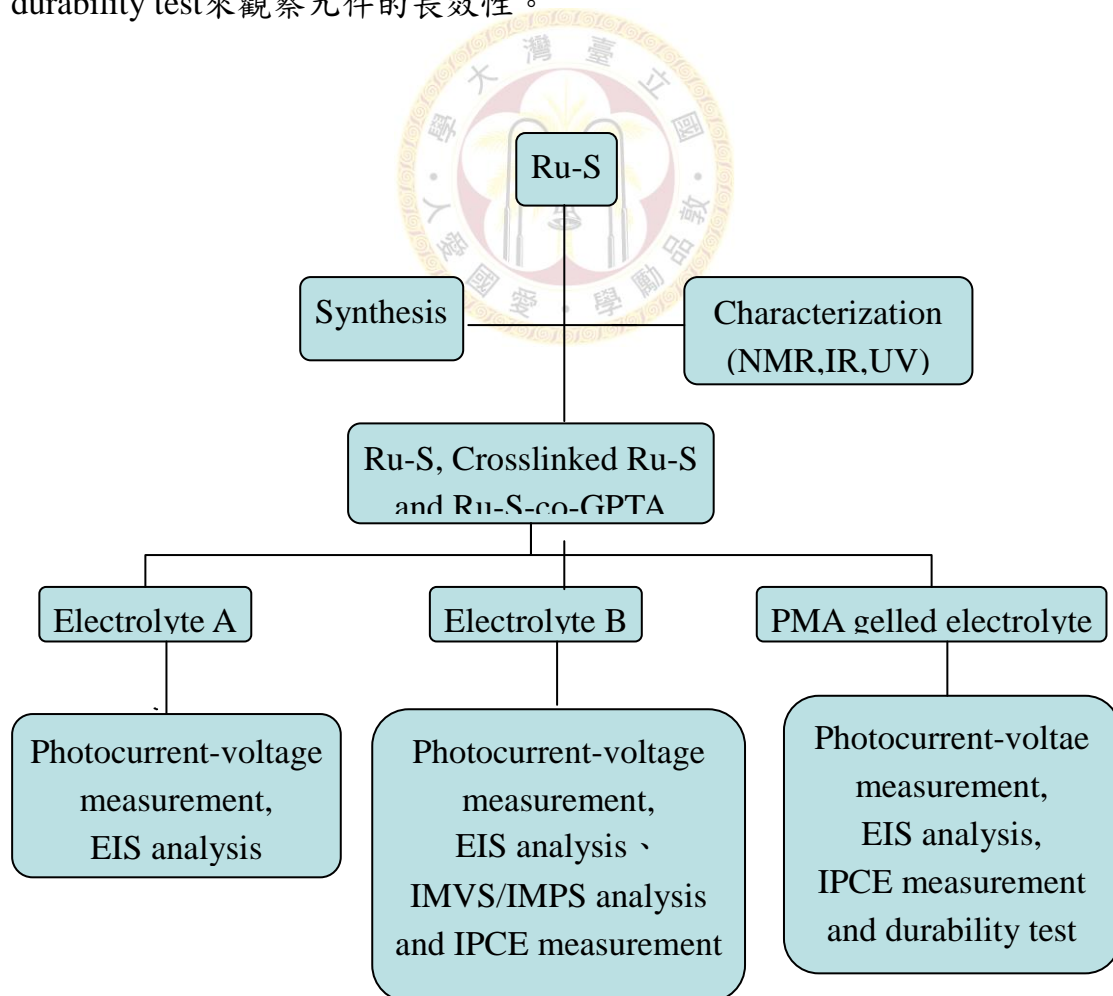


圖 2-13 實驗架構流程圖

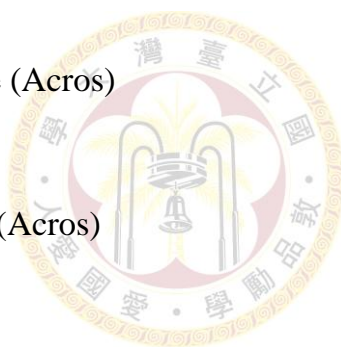
第三章 實驗設備與方法

3.1 實驗藥品

1. Chloromethyl-4-Vinylbenzene (Acros)
2. potassium acetate (Acros)
3. glacial acetic acid (Fisher)
4. Sodium bicarbonate (Acros)
5. Ethyl acetate (Mallinckrodt)
6. Potassium hydroxide (Acros)
7. Methyl alcohol (Mallinckrodt)
8. Ethyl ether (Shimakyu's)
9. 4-picoline (Acros)
10. Palladium (10% on charcoal) (Acros)
11. Benzene (Panreac)
12. Sulfuric acid (Scharlau)
13. Potassium dichromate (Acros)
14. Hydrochloric acid (Fisher)
15. Sodium hydroxide (Fisher)
16. Dichloromethane (Mallinckrodt)
17. Sodium borohydride (Acros)
18. Ethanol absolut (Aldrich)
19. Hydrobromic acid (Acros)
20. Chloroform (Mallinckrodt)
21. Sodium hydride (Acros)
22. Tetrahydrofuran, 99.8% Extra Dry (Acros)
23. Dimethylformamide, 99.8% Extra Dry (Acros)



24. Dichloro (p-cymene)-ruthenium (II) dimer (Aldrich)
25. Ammonium thiocyanate (Acros)
26. Tetrabutyl ammonium hydroxide, 40wt% solution in methanol (Acros)
27. Nitric acid (Panreac)
28. 1-methylimidazole (Acros)
29. 1-Iodopropane (Acros)
30. Titanium isopropoxide (Acros)
31. Polyethyleneglycol (Merck)
32. Hydrogen peroxide (Acros)
33. Acetonitrile (Acros)
34. tert-Butanol (Acros)
35. 3-Methoxypropionitrile (Acros)
36. Iodine (Acros)
37. Guanidine thiocyanate (Acros)
38. Lithium iodide (Acros)
39. 1-Methylbenzimidazole (Aldrich)
40. 4-tert-Butylpyridine (Acros)
41. Lithium perchlorate (Acros)
42. Methyl acrylate (Acros)
43. Potassium persulfate (KPS, Acros)
44. 2,2'-Azobis-isobutyronitrile (SHOWA)
45. Glycerol propoxylate (1 PO/OH) triacrylate (Aldrich)
46. Ethylene dimethacrylate (Acros)
47. 4'-Vinylbenzo-18-crown-6 (Fluka)
48. d-DMSO (Aldrich)
49. d-Chloroform (Aldrich)



50. ITO 玻璃(Indium Tin Oxide glass, Solaronix, 厚度 0.7 mm , 電阻值
7ohm/square)
51. FTO 玻璃(Fluorine-doped tin oxide glass, Solaronix 厚度 2.2 mm , 電阻值
15 ohm/square)
52. spacer (好加企業股份有限公司 , 厚度 60 μm)
53. Surlyn (Solaronix, SX1170)



3.2 實驗儀器與設備

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. 高溫爐 型號：DENG YNG DF202
8. 高壓釜 (Autoclave) 型號：Parr 4563 Bench Top Reactor
9. 紫外燈箱 型號：KULZER，Unilux AC with OSRAM 18Wx8 紫外線燈
10. 太陽光模擬光源 型號：Newport 66921 500W 氙燈/AM1.5G filter
11. 分光儀 型號：Newport 74125
12. 定電位/定電流儀(potentiostat galvanostat) 型號: Autolab PGSTAT 302N
(含 FRA 及 IMVS/IMPS 模組)
- 13.微差掃描熱卡計(DSC) 型號 Perkin Elmer 7
- 14.流變儀 型號 AR2000

3.3 合成方法

3.3.1 合成 Ru-S

合成 Ru-S 步驟如下圖：

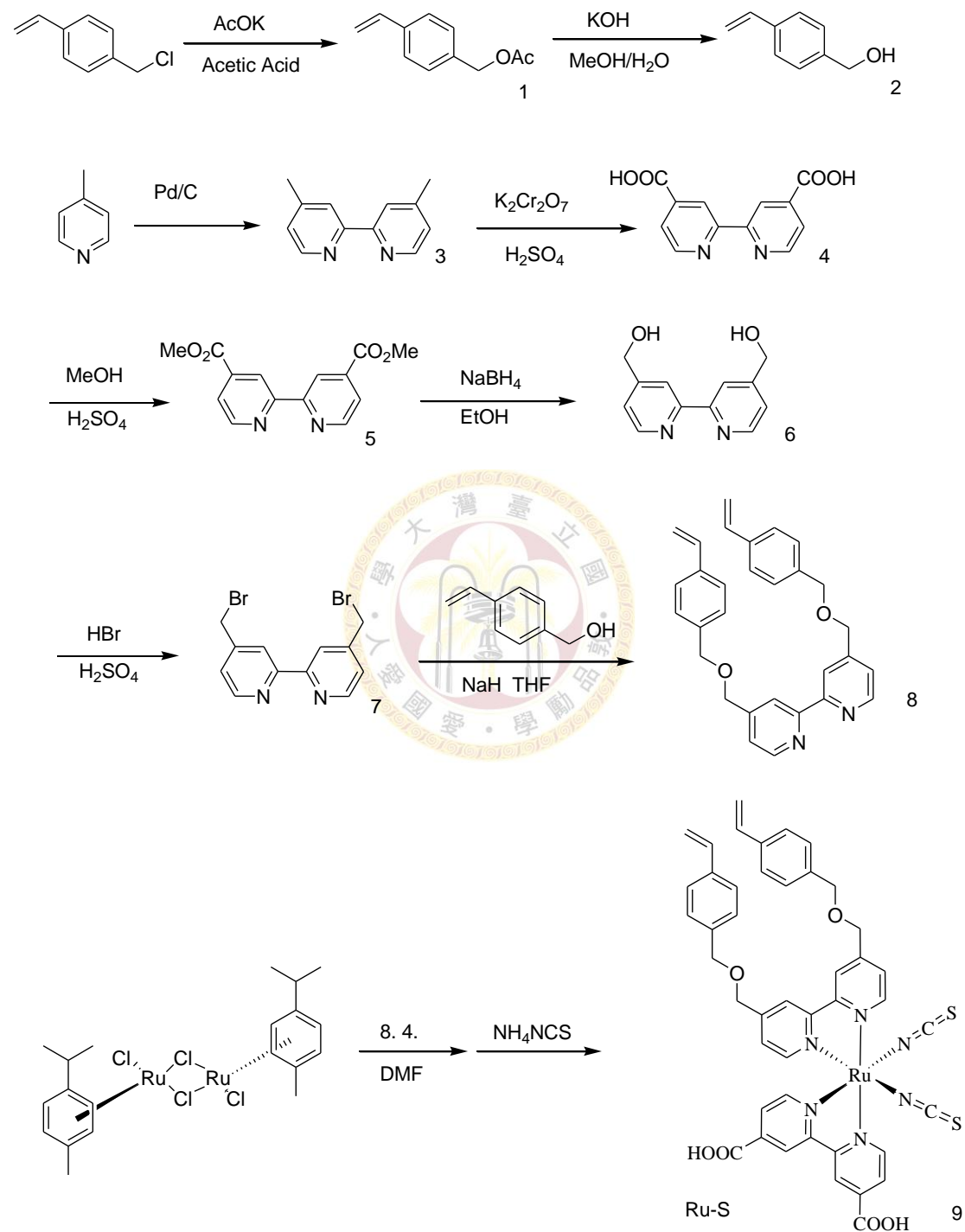


圖3-1 Ru-S之合成步驟

4-Vinylbenzyl acetate(化合物1)合成：依照文獻方法[83]，取一250毫升雙頸瓶，架好冷凝管，置入50mmol Chloromethyl-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乙酸乙酯(ethyl acetate)做萃取，有機層進一步再以NaHCO₃的水溶液萃取，以無水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1 (8g, 93%)。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): 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)

4-Vinylbenzyl alcohol(化合物2)合成：依照文獻方法[83]，取一100毫升雙頸瓶，架上冷凝管，置入45.5mmol化合物1、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毫升乙醚萃取三次後，有機層再進一步以鹽類水溶液萃取，以無水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2 (5g, 81%)。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃):

7.42(d, 2H), 7.33(d, 2H), 6.74(dd, 1H), 5.76(d, 1H), 5.26(d, 1H), 4.69(s, 2H)

4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine(化合物3)合成：根據文獻方法[84]，取一500毫升雙頸瓶，將250毫升4-picoline (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，以乙酸乙酯做再結晶可得產物20g無色晶體。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.53(d, 2H), 8.24(s, 2H), 7.13(d, 2H), 2.44(s, 6H)

4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridine(化合物4)合成：依據文獻方法[85]，將40.1 mmol化合物3 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($K_2Cr_2O_7$)，攪拌約2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pH=2。將析出的沉澱物過濾抽乾得白色粉末化合物4(12.5g, 90%)。

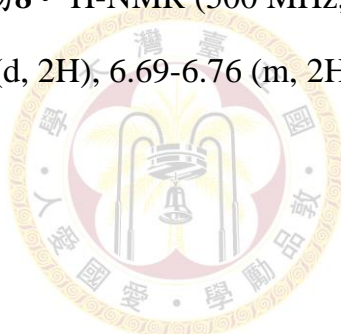
4,4'-Dicarboxylic acid dimethyl ester-2,2'-bipyridine(化合物5)合成：根據文獻[86]，將2.05 mmol化合物4以10 毫升以濃硫酸 (98%) 溶解後，加入甲醇75 毫升，加熱迴流1 天後冷卻，加入100 毫升去離子水，使用NaOH 水溶液將pH 值調整至8 左右，以二氯甲烷萃取後取有機層以硫酸鎂除水濃縮抽乾後真空乾燥可得白色粉末4.8 克，產率86%。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.96 (s, 2H), 8.86 (d, 2H), 7.90 (d, 2H), 4.00 (s, 6H).

4,4'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridine(化合物6)合成：根據文獻[86]，將4 克 (14.7 mmol) 化合物5 及12 克 (0.32 mol) 氫硼化鈉($NaBH_4$) 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_4Cl) 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%。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.97 (d, 2H), 8.88 (s, 2H), 7.92 (d, 2H), 4.01 (s, 4H).

4,4'- Bis(bromomethyl)-2,2'bipyridine(化合物7)合成：將2.85 克化合物6 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%。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ8.68 (d, 2H), 8.44 (s, 2H), 7.37 (d, 2H, py-H), 4.50 (s, 4H)

4,4'- Bis((4-vinylbenzyloxy)methyl)-2,2'-bipyridine(化合物8)合成：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11.6mmol 的化合物2、13 mmol 氫化鈉(NaH, 60% dispersion in oil, Acros)與12毫升的無水四氫呋喃加入，在室溫下攪拌反應15分鐘後，緩緩滴加化合物7(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8。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 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).



Ru (4,4'-dicarboxylic acid) (4,4'-bis((4-vinylbenzyloxy)methyl)-

2,2'-bipyridine-(NCS)₂ (Ru-S)(化合物9)合成：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0.5 mmol 的[RuCl₂(p-cymene)]₂ (Aldrich)，1 mmol 的化合物8與50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1 mmol 化合物4，並加熱至160°C反應4小時後，再將過量的NH₄NCS(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9: Ru-S。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO) = 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 $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Ru}_1$: 909.9938, found: 910.1182. Anal for $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Ru}_1$ calcd: C, 58.07, H, 3.99, N, 9.24%, found: C, 58.58, H, 5.20, N, 8.80%.

3.3.2 合成1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII)

取一 500 毫升的雙頸瓶，將 1-Methylimidazole (26.32g, 0.32mol) 和 1-Iodopropane (54g, 0.32mol) 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 萃兩次，即可得到產物 64.21g，產率約為 84%。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO) : = 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)。

3.4 二氧化鈦鍍液製備

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 小時後，利用抽氣過濾將系統內的大顆粒去除。

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 小時，冷卻後，將多餘的水去除使二氧化鈦為水溶液重量的 13wt%，最後加入相對

於二氧化鈦重量 30wt% 的 PEG，持續攪拌 3 天即完成。

3.5 薄膜電極的製備

3.5.1 導電玻璃之清洗

由於不論是二氧化鈦電極還是白金對電極的基材皆是導電玻璃，所以若導電玻璃基材表面清洗不乾淨，或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，因此選用不同的清洗方式。

3.5.2 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 $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2=6:1:1$ ），水、氨水、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。

3.5.3 ITO 導電玻璃的清洗

先將 ITO 導電玻璃切割成長條裝 2cm x 3cm，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。

3.5.4 工作電極(二氧化鈦電極製備)

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 μm)，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。塗佈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，此為完成一次塗佈流程，重覆此流程3次，直至二氧化鈦層厚度達20 μm 。
3. 將足夠厚的二氧化鈦薄膜以刀片切割成0.25cm²的大小，將其泡入已配製好的染料溶液(利用Acetonitrile與tert-Butanol體積比1：1配製3x10⁻⁴M染料溶液)中，吸附足夠即可。

3.5.5 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 10⁻³ torr，以40 mA進行濺鍍，濺鍍時間180秒，厚度約為100 nm。

3.6 電解質之製備

3.6.1 液態電解質

本論文中使用以甲氧基丙腈(MPN)為溶劑的AB共兩種。

3.6.1.1 含甲氧基丙腈(MPN)液態電解質 A 製備：

將 1.41g PMII，0.267g I₂，0.083g GuNCS，512 μL TBP，及分別加入 0g、0.037g、0.185g 的 LiClO₄於 7mL 的 MPN 中，使用超音波震盪至完全

溶解為止，最後可得含 0.8M MPn、0.15M I₂、0.1M GuNCS、0.5M TBP、0-0.25M LiClO₄ 之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液 A。

3.6.1.2 含甲氧基丙腈(MPN)液態電解質 B 製備：

分別加入 1.15g、1.06g、0.968g、0.88g 的 PMn，0.047g、0.094g、0.141g、0.188g 的 LiI，0.089g I₂、512μL TBP、0.083g GuNCS 於 7mL 的 MPN 中，使用超音波震盪至完全溶解為止，最後可得含 0.65-0.5M PMn、0.05-0.2M LiI、0.05M I₂、0.5M TBP、0.1M GuNCS 之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液 B。

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 0.268g LiI、0.05g I₂、293μL TBP 加入 4mL 的 ACN 中，使用超音波震盪至其完全溶解，在加入 1g 的 PMA 固體，以 80°C 攪拌 12 小時，即可得 0.5M LiI、0.05M I₂、0.5MTBP 之 PMA 膠態電解質。

3.7 太陽能電池組裝

3.7.1 電池元件組裝

1. 取一片厚度 60μm 的 spacer，中間以刀片挖一個 0.7 x 0.7 cm² 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_2 薄膜浸泡 24 小時染料溶液，使 TiO_2 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，使電解質能充分填滿 spacer 的空位，再與 FTO 玻璃一起夾住，讓電解質分佈在 TiO_2 與白金之間，用夾子夾緊，即完成電池的組裝(圖 3-5、3-6)。

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：

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。

3.8 太陽能電池光電化學測試

3.8.1 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 0.01V，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(η)與填充因子(ff)。

3.8.2 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 10mHz-65kHz，振幅為 0.01V(rms)，可得元件阻抗圖譜，而利用文獻[87][88]的電路模組，修改後如圖 3-2，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]。

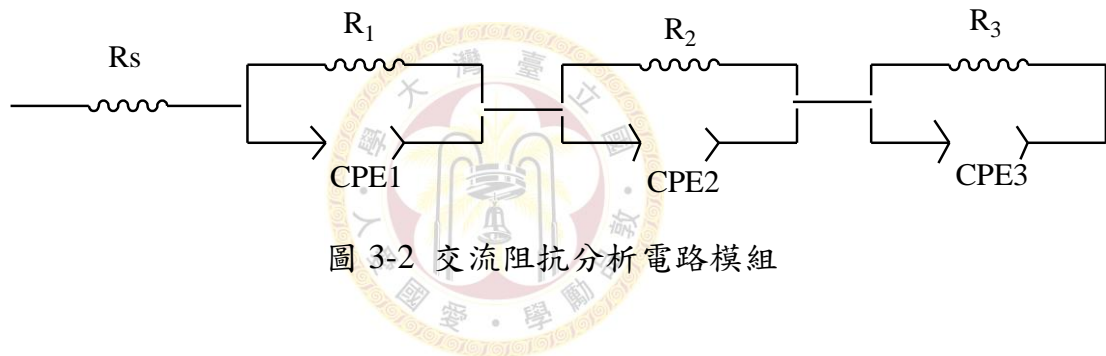


圖 3-2 交流阻抗分析電路模組

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

其中 ω 為角頻率，T 為 CPE 的參數，P 為一指數。當 $P=1$ 時，CPE 方程式的值剛好等於一個電容，只有一個 relaxation time，當 $P < 1$ 時則存在超過一個 relaxation time。

另將元件於無照光下，操作電壓設定為 -0.7V，頻率範圍則從 10mHz-65kHz，得元件阻抗圖譜。利用 ZView 軟體去模擬比對電阻及電容值。

3.8.3 DSC 之樣品製備和測試條件

取 3-8mg 的樣品置入氧化鋁鍋中，蓋上氧化鋁的蓋子，壓製成 DSC 測試樣品。將製作好的 DSC 測試樣品置於 DSC 機台的爐子中，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$

的升溫速度由 0°C 升溫至 80°C，接著以 5°C/min 的降溫速度由 80°C 降溫至 0°C，觀察其 gel point。

3.8.4 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。經由計算可得知在特定波長下元件入射光子-電流轉換效率，計算公式如 3-1。

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

(3-1)

3.8.5 IMPS 與 IMVS 之量測

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} ，設定三種不同電壓(2.5V、3V、3.5V)，頻率範圍從 1Hz 至 10000Hz，振幅為 1a.u.(rms)，可得三種不同光強度，經由公式 1-4 計算可得電子的生命週期。

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} ，設定三種不同電壓(2.5V、3V、3.5V)，可得三種不同光強度，頻率範圍從 1Hz 至 10000Hz，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、在二氧化鈦薄膜內擴散係數 D 及電子收集效率 η_{cc} 。

3.8.6 元件長效性測試

封裝步驟如 3.7.2 節，我們使用 PMA 膠態電解質，搭配未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA，將其分別置於室溫下及 60°C(溶劑為

MPN)環境下，觀察光電轉換效率隨時間的變化。

第四章 結果與討論

4.1 Ru-S 鑑定

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，因此設計並合成了帶有可進行交聯反應官能基且有更佳反應性的染料 Ru-S，可供反應的官能基為苯乙烯基團(Styryl)。也能夠使用 AIBN 當起始劑進行聚合反應。

4.1.1 Ru-S 染料的鑑定

染料的結構分別以 ^1H NMR 光譜、 ^{13}C NMR、UV-Vis 光譜與近紅外線光譜等做結構上的鑑定。

4.1.1.1 Ru-S 染料的 NMR 鑑定

將合成出的 Ru-S 做 ^1H NMR 鑑定。其中化合物氫譜如圖 4-1 與圖 4-2 所示，圖上皆有標示每根峰所代表的 H 原子。

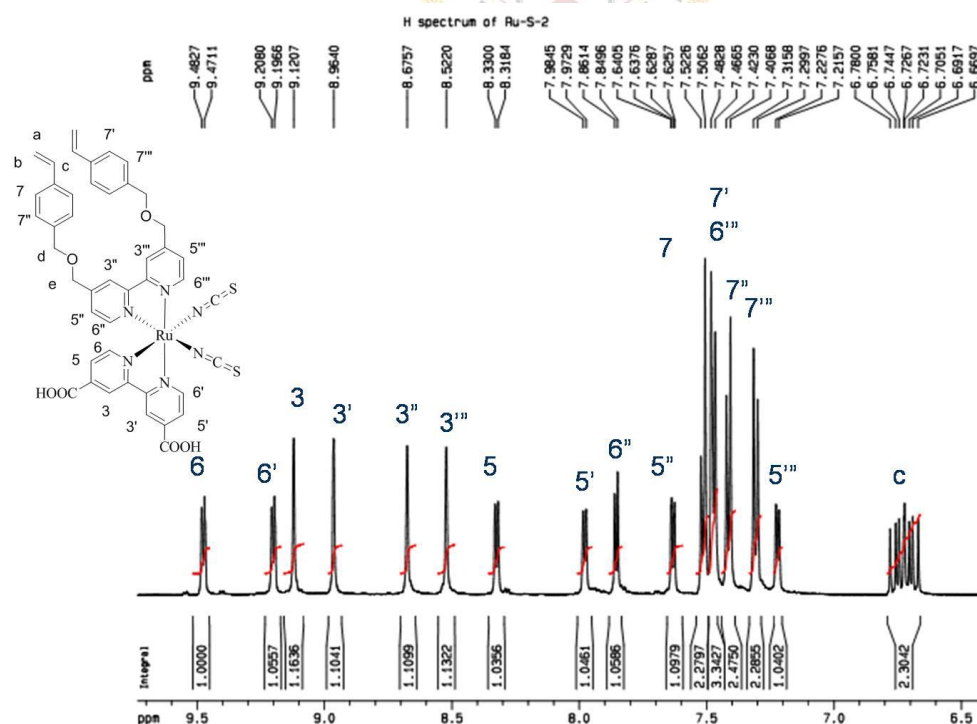


圖 4-1 Ru-S ¹H NMR 圖(1)

由圖 4-1 中可發現，由於兩組雙吡啶的取代基不同，立體結構均為 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 7.3-7.5ppm 之間。而在圖 4-2 中，在 5.24、5.82 及 6.72ppm 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。

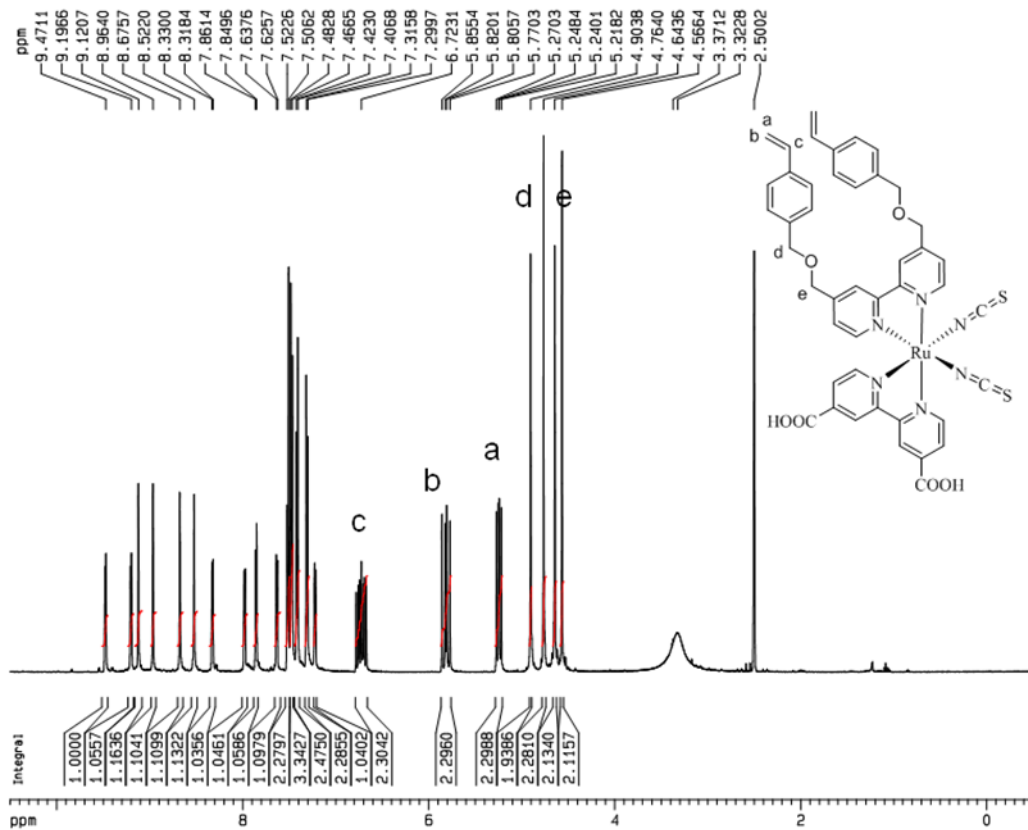


圖 4-2 Ru-S ¹H NMR 圖(2)

而在 ¹³C NMR 圖 4-3 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 133ppm 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。

另外，Ru-S質譜利用HRMS(FAB+) 鑑定結果為 C₄₄H₃₆N₆O₆S₂Ru₁: 910.9982, 經計算為909.9938。元素分析鑑定結果為 C, 58.58, H, 5.20, N, 8.80%., 經計算為C, 58.07, H, 3.99, N,9.24%。

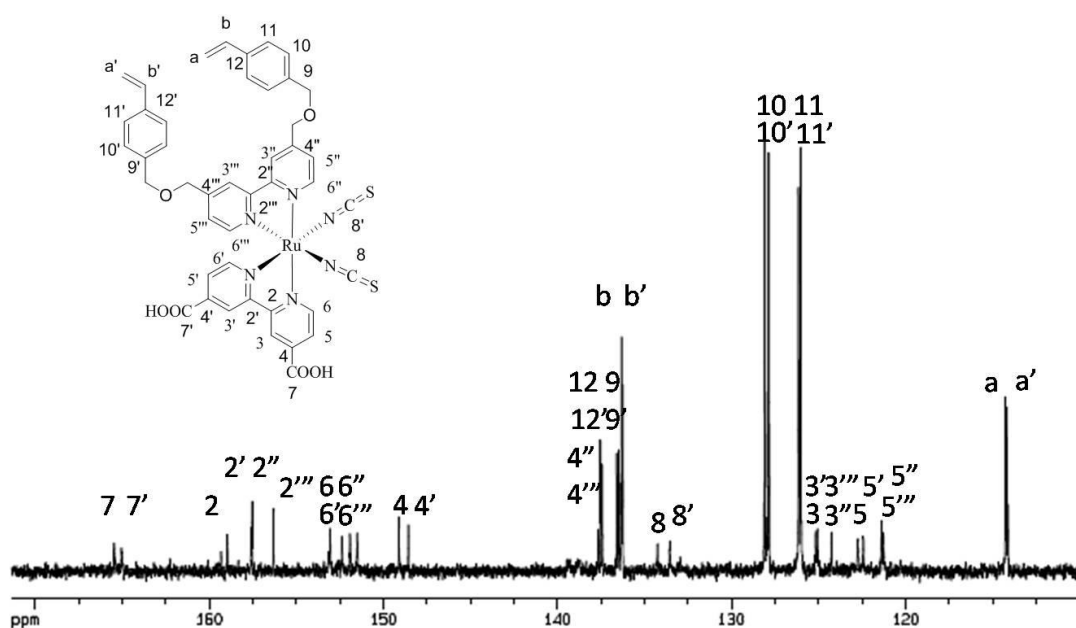
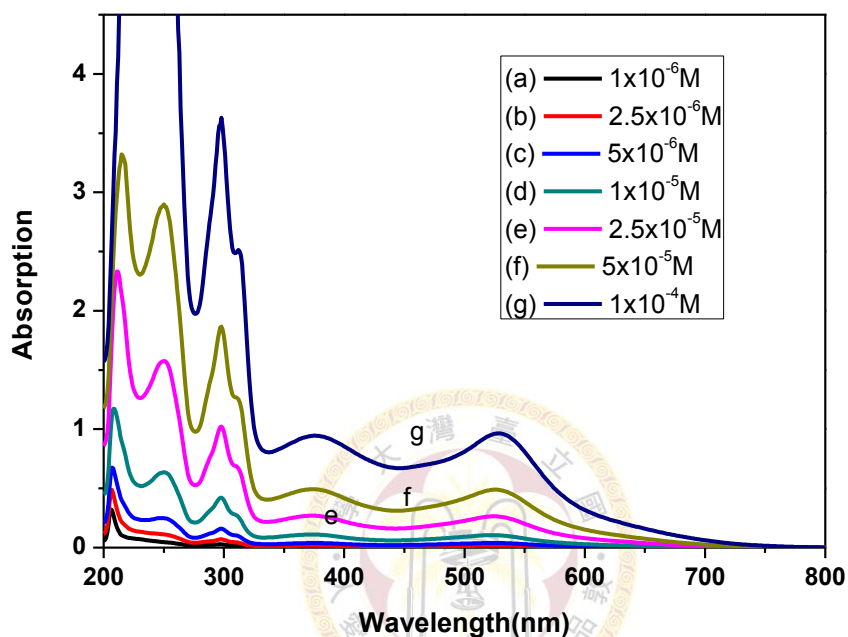


圖 4-3 Ru-S ¹³C NMR 圖

4.1.1.2 Ru-S 染料的紫外光/可見光光譜鑑定

將 Ru-S 於 Acentonitile 與 Tert-butanol 體積比 1 : 1 溶液中，調配濃度 10⁻⁶M 至 10⁻⁴M，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-S 在 375nm 及 522nm，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，由於鈦金屬(Ru)的電子傳遞到位於外圍的羧基化吡啶配位鍵的 π 反鍵結軌域而造

成。此外，於紫外光區範圍中，Ru-S 在 297nm 及 250nm 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 522nm 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 522nm 下的吸收係數為 $10585 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。



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

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

4.1.1.3 Ru-S 染料的紅外線光譜鑑定

圖 4-5 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 cm^{-1} (N=C stretching)、2861 cm^{-1} (C-H symmetric stretching)、2926 cm^{-1} (C-H asymmetric stretching)、1538 cm^{-1} (bipyridyl modes stretching)、1382 cm^{-1} (carboxylate groups symmetric stretching)、1610 cm^{-1} (carboxylate groups asymmetric stretching)。

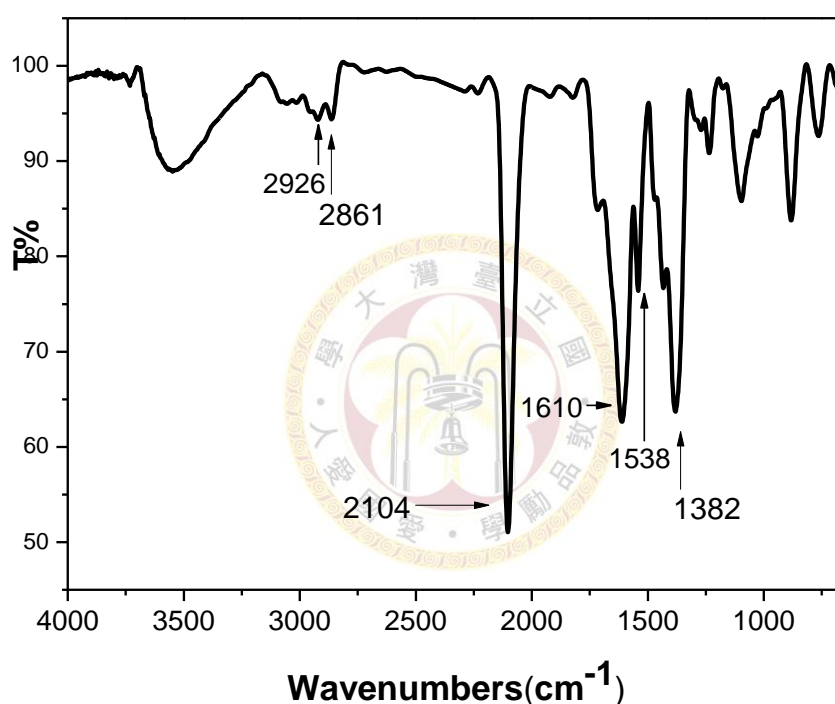


圖 4-5 Ru-S 之 IR 吸收光譜

4.1.1.4 Ru-S 染料的交聯性質

4.1.1.4.1 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 300W/m² 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 4-6 中可以發現 2852 cm^{-1} 及 2930 cm^{-1} 的 peak 有增加的趨勢，而在 910 cm^{-1} 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。

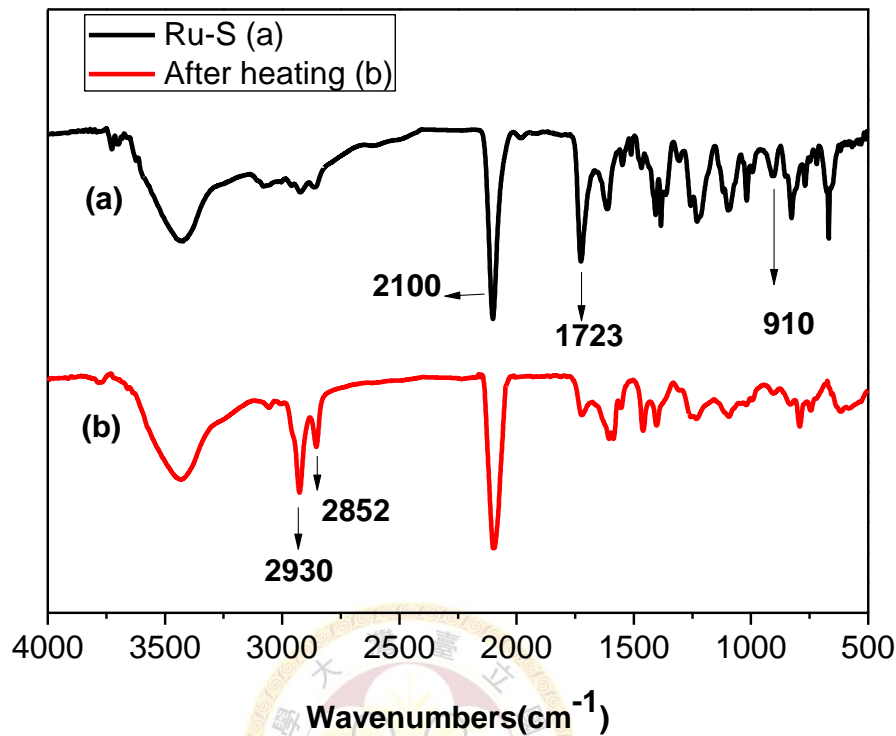


圖 4-6 Ru-S 聚合反應前後 IR 光譜比較

4.1.1.4.2 Glycerol propoxylate triacrylate(GPTA)表面改質劑

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，使用了 Glycerol propoxylate triacrylate(GPTA)去做表面改質。根據文獻[36]得知，增加電解質中 Li⁺濃度會使 TiO₂ 的傳導帶往低能階位移，造成 TiO₂ 的 Fermi Level 下降，帶動 Voc 也隨之降低。Grätzel 團隊利用 K51 染料上的 EO₃ 鏈段可與 Li⁺產生配位鍵結，減少 Li⁺與 TiO₂ 的直接碰觸，減低 TiO₂ 的 Fermi Level 值下降，緩和 Voc 降低的趨勢。[36] 因此在這裡使用 GPTA 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。圖 4-7 為 Glycerol propoxylate

triacrylate(GPTA)的結構式。

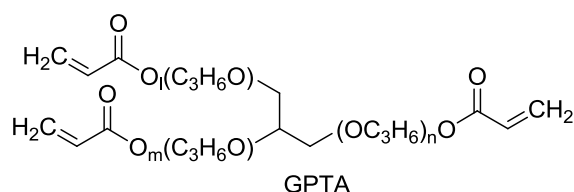


圖 4-7 GPTA 之結構圖

4.1.1.4.3 紫外光/可見光光譜

Ru-S 染料的反應性一樣可以從是否能阻止或減緩其從 TiO_2 上脫附的程度來確認。在浸泡過 Ru-S 染料 24 小時的 TiO_2 試片上滴加 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 的 AIBN acetonitrile 溶液，以 $300\text{W}/\text{m}^2$ UV 光曝照下 1 分鐘，再放進烘箱中以 80°C 加熱 30 分鐘完成聚合反應。而另一組實驗則在滴加 AIBN 之前先滴加 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 的 GPTA 之 acetonitrile 溶液。準備好的試片則在使用 0.1M 的 NaOH 水溶液浸泡一分鐘前後分別進行紫外光/可見光光譜量測，進行染料含量的比較。從圖 4-8 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，推測由於 Ru-S 缺乏 aliphatic 長碳鏈的保護，使得抗鹼液的能力大幅下降。而經過 AIBN 反應的 Crosslinked Ru-S 則保有 62% 的吸收，再進一步使用 GPTA 當共聚物時，吸收度的保留為 89%。

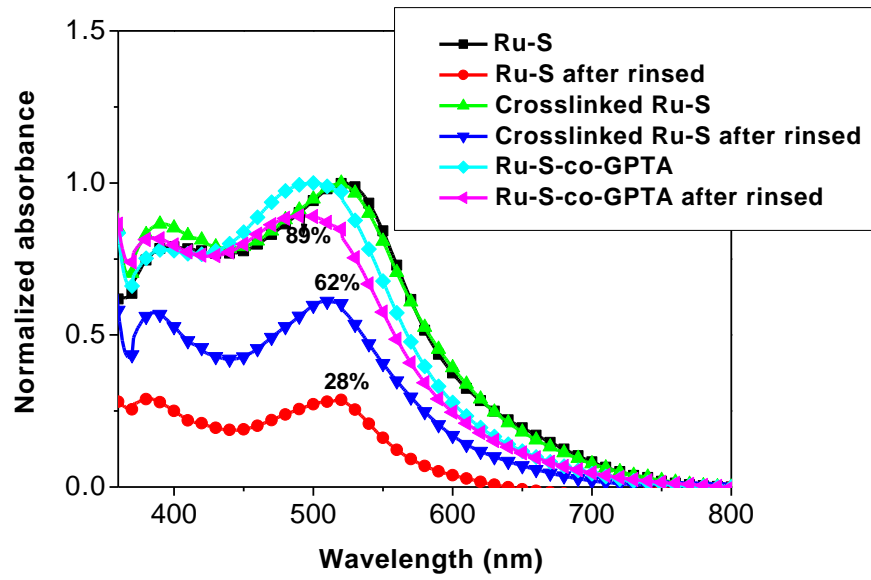


圖 4-8 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 之 TiO_2 脫附測試之 UV-Vis 光譜圖



4.2 不同電解質對未改質 Ru-S 及 Crosslinked Ru-S 元件性能之影響

4.2.1 電解質 A

4.2.1.1 未加 LiClO_4 之電解質 A

首先對沒有添加任何 Li^+ 的電解質 A(含 0.8M MPII、0.15M Iodine、0.1M GuNCS、0.5M TBP 之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液)，未經改質的 Ru-S 在使用電解質 A(未加 LiClO_4)製備元件可有 6.92% 的效率， V_{oc} 及 J_{sc} 分別為 0.741V 與 15.03 mA/cm^2 。只加入 AIBN 交聯的 Crosslinked Ru-S，效率則降至 6.26%， V_{oc} 為 0.727V， J_{sc} 為 12.61 mA/cm^2 ，如圖 4-9。

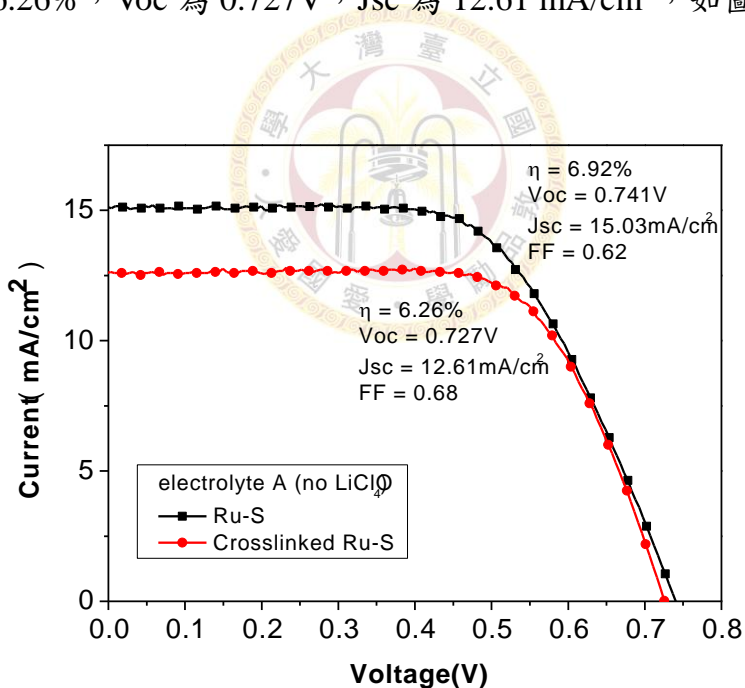


圖 4-9 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 A(未加 LiClO_4) 下之 I-V 特徵曲線圖

4.2.1.2 含 0.05M LiClO₄ 之電解質 A

接著對電解質中加入 0.05M 的 LiClO₄，由文獻已得知 Li⁺濃度增加會造成 TiO₂ 的 Fermi Level 下降，帶動 Voc 的降低。而短路電流 (Jsc) 的增加是由於 Li⁺陽離子的尺寸較 MPI⁺陽離子來得小，有利於 I⁻/I³⁻ 的擴散，使 I⁻/I³⁻ 容易移動，促進被氧化的染料還原，使 Jsc 增加。相較於未加入任何 LiClO₄，電解質 A(0.8M MPII、0.15M Iodine、0.1M GuNCS、0.5M TBP、**0.05MLiClO₄**) 的元件的確皆具有較高的 Jsc 值。未改質的 Ru-S 可以有 15.81 mA/cm² 的電流值與 7.48% 的效率，但意外的是 Voc 並沒有下降的趨勢，為 0.746 V。而 Crosslinked Ru-S 為 13.16 mA/cm² 的電流值與 6.44% 的效率，Voc 則降至 0.716 V，如圖 4-10。

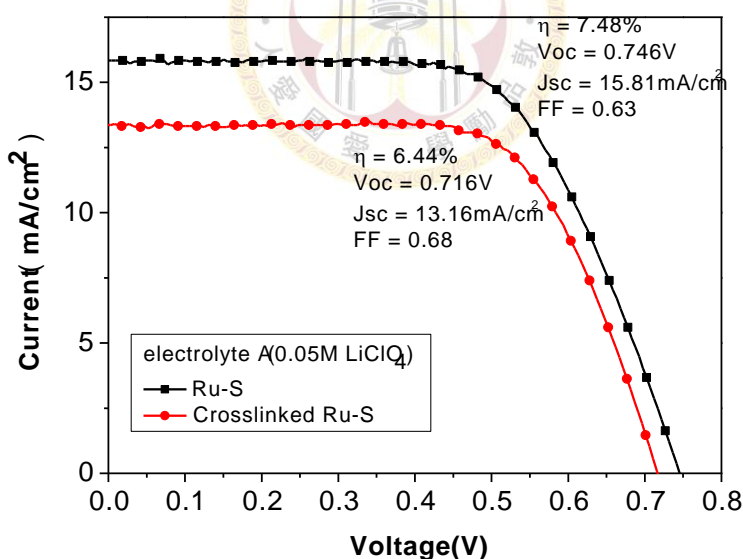


圖 4-10 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 A(含 0.05M LiClO₄) 下之 I-V 特徵曲線圖

4.2.1.3 含 0.25M LiClO₄ 之電解質 A

繼續將 Li⁺ 的濃度提高到 0.25M 之電解質 A(含 0.8M MPII、0.15M I₂、0.1M GuNCS、0.5M TBP、0.25MLiClO₄ 之甲氧基丙腈(MPN)電解質溶液)，對未經改質的 Ru-S 來說，J_{sc} 的確仍有往上提升，達 18.01 mA/cm²，效率為 7.76%。而 Crosslinked Ru-S 為 14.45 mA/cm² 的電流值與 6.66% 的效率，V_{oc} 方面，不管是未改質 Ru-S 或是 Crosslinked Ru-S，皆有下降變化，如圖 4-11。

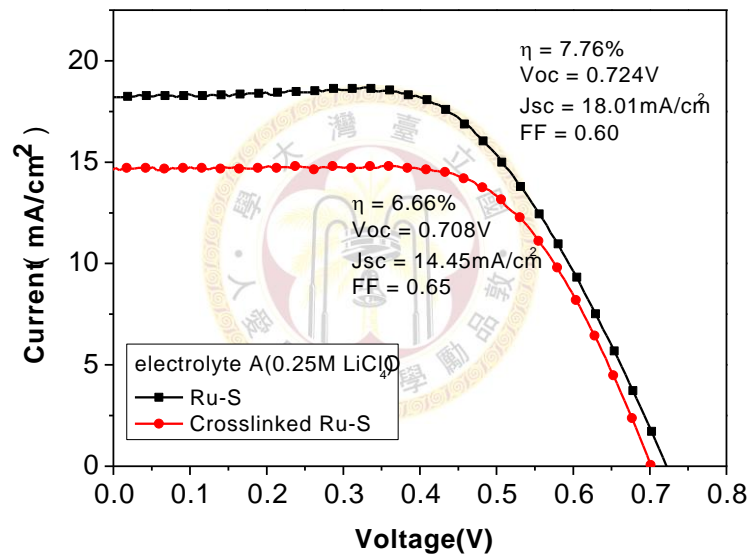


圖 4-11 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 A(含 0.25M LiClO₄)下之 I-V 特徵曲線圖

4.2.1.4 不同 LiClO₄ 濃度對 Ru-S, Crosslinked Ru-S 元件性能之影響

圖 4-12 為未改質 Ru-S 在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO₄ 的 I-V 特徵曲線圖，發現 J_{sc} 隨著 Li⁺ 濃度提升而跟著上升，是由於 Li⁺ 陽離子的尺寸較 MPI⁺ 陽離子來得小，有利於 I⁻/I³⁻ 的擴散，使 I⁻/I³⁻ 容易移動，促進被氧化的染料還原，使 J_{sc} 增加。V_{oc} 一開始並沒有下降，顯示 Ru-S 有螯合 Li⁺ 的作用，使的 Li⁺ 不易靠近 TiO₂ 表面造成其 fermi level 下降，可有效防止 V_{oc} 下降，但當 Li⁺ 濃度提升至 0.25M 時，超過 Ru-S 能夠螯合 Li⁺ 的能力，使部份無法被螯合的 Li⁺ 會靠近 TiO₂ 表面使 V_{oc} 下降。其數據整理如表 4-1。當 LiClO₄ 濃度超過 0.25M 時，溶解度變差，因此沒有配製含更高濃度的 LiClO₄。

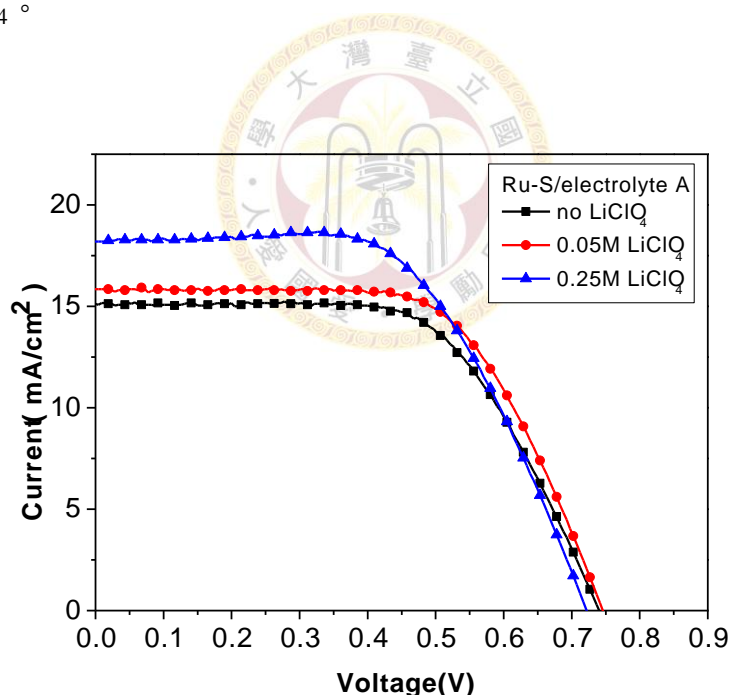


圖 4-12 未改質 Ru-S 元件在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO₄ 的 I-V 特徵曲線圖

表 4-1 未改質 Ru-S 在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO₄ 之元件表現

Electrolyte A: 0.8M PMIL, 0.15M I₂, 0.1M GuNCS, 0.5M TBP, 0-0.25M LiClO₄				
in MPN				
<i>Ru-S</i>	η(%)	Voc(V)	Jsc (mA/cm²)	FF
0M LiClO₄	6.92±0.09	0.741±0.001	15.03±0.09	0.62±0.02
0.05M LiClO₄	7.48±0.04	0.746±0.001	15.81±0.02	0.63±0.01
0.25M LiClO₄	7.76±0.07	0.724±0.002	18.01±0.36	0.60±0.01

圖 4-13 為 Crosslinked Ru-S 在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO₄ 的 I-V 特徵曲線圖，發現 Jsc 隨著 Li⁺ 濃度提升而跟著上升，同樣由於 Li⁺ 濃度提升使 I⁻/I³⁻ 容易移動，促進被氧化的染料還原。而 Voc 隨 Li⁺ 濃度提升而下降，並沒有像未改質 Ru-S 一樣，於低濃度 Li⁺ 時具有螯合作用，顯示交聯後反而 Ru-S 螯合 Li⁺ 的能力下降。其數據整理如表 4-2。

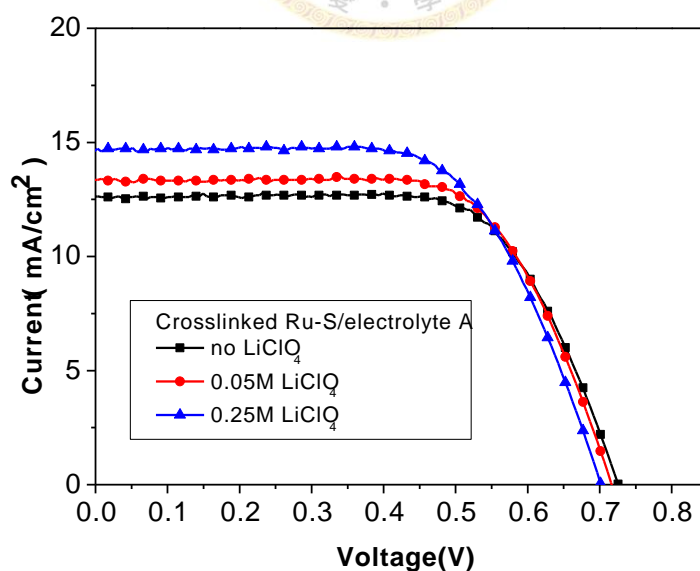


圖 4-13 Crosslinked Ru-S 在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO₄ 的 I-V 特徵曲線圖

表 4-2 Crosslinked Ru-S 在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO₄ 之元件表現

Electrolyte A: 0.8M PMII, 0.15M I2, 0.1M GuNCS, 0.5M TBP, <u>0-0.25M LiClO₄</u>				
in MPN				
<i>Crosslinked Ru-S</i>	η(%)	Voc(V)	Jsc (mA/cm²)	FF
0M LiClO₄	6.26±0.01	0.727±0.002	12.61±0.05	0.68±0.01
0.05M LiClO₄	6.44±0.08	0.716±0.002	13.16±0.24	0.68±0.01
0.25M LiClO₄	6.66±0.05	0.708±0.007	14.45±0.46	0.65±0.02



4.2.1.5 含電解質 A 之未改質 Ru-S 元件交流阻抗分析

圖 4-14 及表 4-3 為未經改質的 Ru-S 元件在不同濃度 Li^+ 電解質下的交流阻抗分析，發現隨著 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，推測因為 Li^+ 陽離子的尺寸較 MPI^+ 陽離子小，利於 I^3/I^- 的擴散，使 I^3/I^- 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 4-15 Bode Plot 圖中可以觀察到增加 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 Li^+ 濃度增加，將使 I^3/I^- 更靠近 Li^+ ，不易靠近 TiO_2 表面，因此 TiO_2 上的電子不易與 I^3/I^- 進行 recombination。從圖 4-16 中發現，當 Li^+ 濃度增加，且給定一負向偏壓，會造成 TiO_2 的 LUMO 降低，暗電流增大，因此 V_{oc} 降低。由圖 4-17 及表 4-4 未照光下的交流阻抗圖表發現，當 LiClO_4 濃度由 0M 增至 0.05M 時，由於 Ru-S 能夠螯合 Li^+ ，造成 I^3/I^- 在 Li^+ 附近而無法靠近 TiO_2 ，電子轉移阻抗增大。當 LiClO_4 濃度增至 0.25M 時，由於 Li^+ 濃度過量，部份無法被 Ru-S 螯合的 Li^+ 將伴隨著 I^3/I^- 靠近 TiO_2 表面，造成未照光下的電子轉移阻抗 R_2 下降許多，且由未照光 P_2 發現當 Li^+ 濃度增至 0.25M 時， P_2 亦下降許多，由 P_2 下降推測可能有許多 recombination 機制而造成未照光下 R_2 下降。

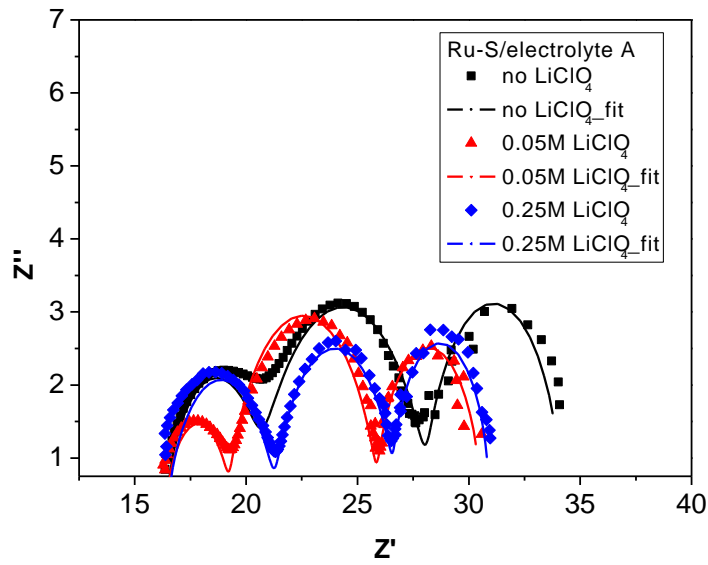


圖 4-14 照光下未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO_4 電解質之 Nyquist 圖

表 4-3 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 對未改質 Ru-S 元件的交流阻抗表

Ru-S	R_s (ohm)	R_1 (ohm)	R_2 (ohm)	R_3 (ohm)	$T_1 \times 10^5$	$T_2 \times 10^4$	T_3	P_1	P_2	P_3
No LiClO_4	16.36	4.214	7.638	5.991	1.08	8.16	0.076	0.945	0.843	1.007
0.05M LiClO_4	16.58	2.793	6.796	4.6	0.643	6.98	0.093	0.999	0.901	1.039
0.25M LiClO_4	16.37	4.928	5.415	4.164	1.88	15.2	0.094	0.879	0.930	1.11

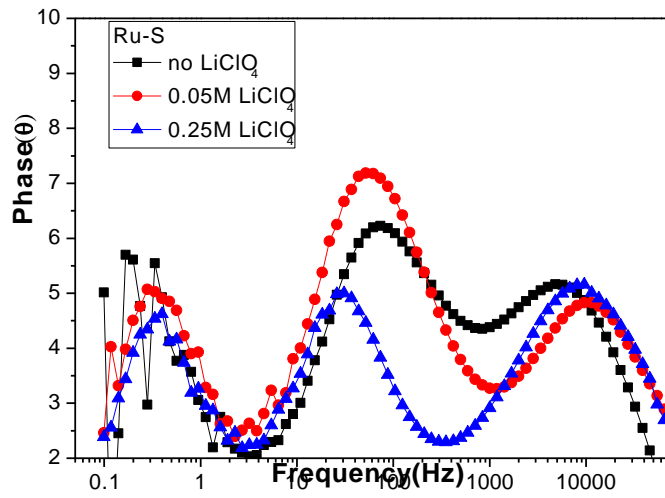


圖 4-15 照光下未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO₄ 電解質之交流阻抗分析 Bode 圖

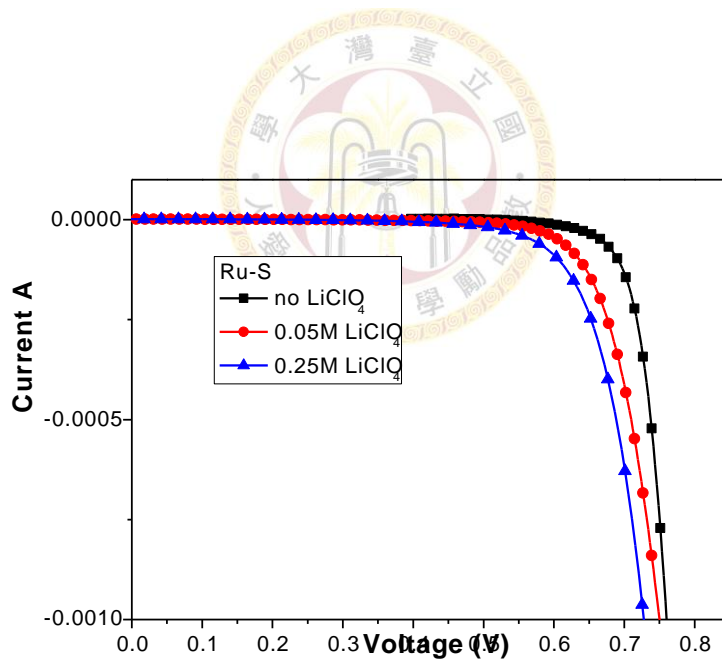


圖 4-16 在無照光下，未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO₄ 電解質之 I-V 特徵曲線圖

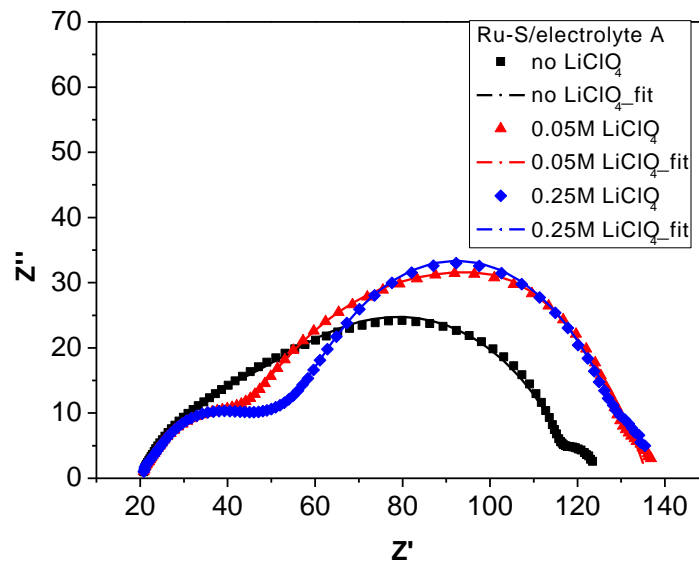


圖 4-17 在-0.7V 偏壓無照光下，未改質 Ru-S 元件對添加不同濃度 LiClO_4 電解質之交流阻抗分析圖

表 4-4 未照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 對未改質 Ru-S 元件之交流阻抗表

Ru-S (dark)	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_4	20.85	26.78	71.3	5.91	10.5	3.83	0.189	0.696	0.720	0.936
0.05M LiClO_4	22.08	21.86	89.77	3.588	6.00	5.68	0.002	0.741	0.731	1.392
0.25M LiClO_4	22.08	18.77	57.03	4.807	8.20	5.017	0.001	0.753	0.371	1.015

4.2.1.6 含電解質 A 之 Crosslinked Ru-S 元件交流阻抗分析

而接著將元件換成 Crosslinked Ru-S，使用含不同 Li^+ 濃度的電解質 A 於交流阻抗分析上，觀察到隨著 Li^+ 濃度增加， R_2 有減小的趨勢，原因同樣為 Li^+ 陽離子的尺寸較 MPI^+ 陽離子小，利於 I^-/I_3^- 的擴散，使 I^-/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 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 Li^+ 濃度增加，將使 I^-/I_3^- 靠近 Li^+ ，降低 recombination 發生而使電子生命週期變長。暗電流方面，當加入 0.05M LiClO_4 時有下降的趨勢，顯示 Ru-S 螯合 Li^+ 使 I^-/I_3^- 靠近 Li^+ ，不易接近 TiO_2 表面，因此不易造成暗電流，當加入 0.25M LiClO_4 時，過多無法被 Ru-S 螯合的 Li^+ 將伴隨 I^-/I_3^- 至 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，顯示交聯過後的 Ru-S 螯合 Li^+ 的能力下降，造成 Li^+ 伴隨 I^-/I_3^- 靠近 TiO_2 表面，增加 recombination 發生的機率，如圖 4-18 至 4-21 及表 4-5 至 4-6。

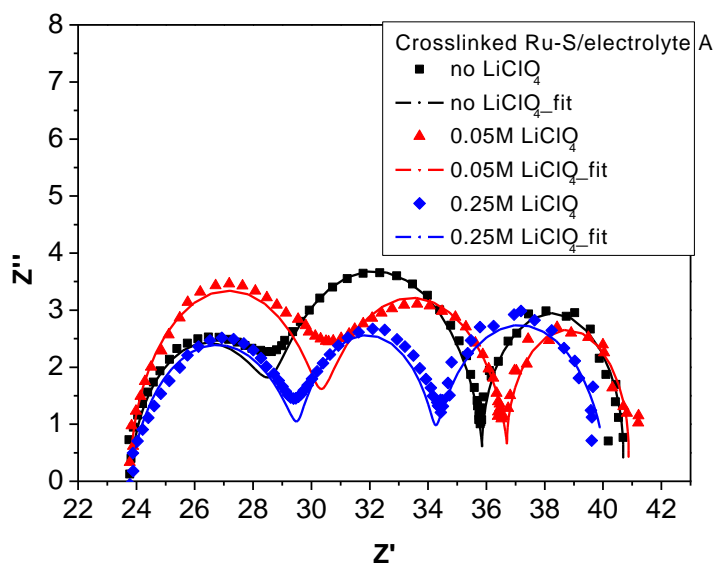


圖 4-18 使用添加不同濃度 LiClO_4 之液態電解質 A 之 Crosslinked Ru-S 元件
照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 4-5 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 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_4	27.4	4.886	7.254	4.72	1.06	1.96	0.069	0.946	0.985	1.134
0.05M LiClO_4	25.71	6.534	6.487	4.01	0.508	3.77	0.081	0.993	0.972	1.167
0.25M LiClO_4	23.78	5.886	4.521	5.953	2.36	7.12	0.085	0.860	1.04	0.939

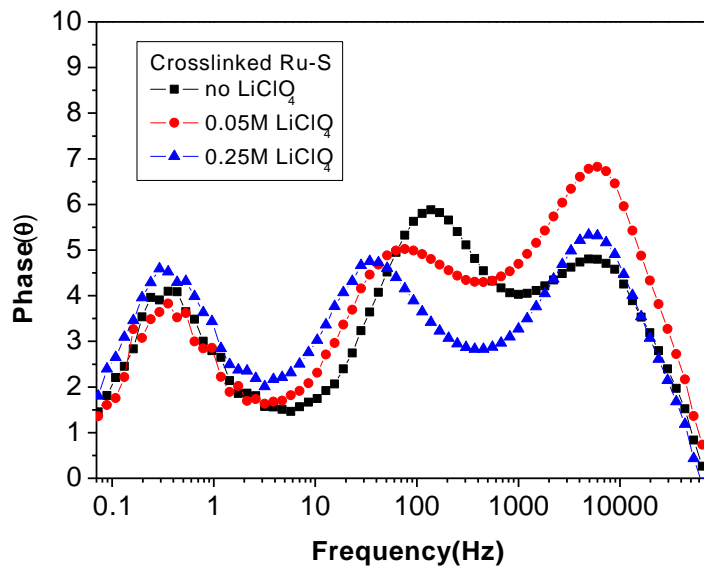


圖 4-19 照光下 Crosslinked Ru-S 元件於添加不同濃度 LiClO₄ 之電解質之交流阻抗分析 Bode 圖

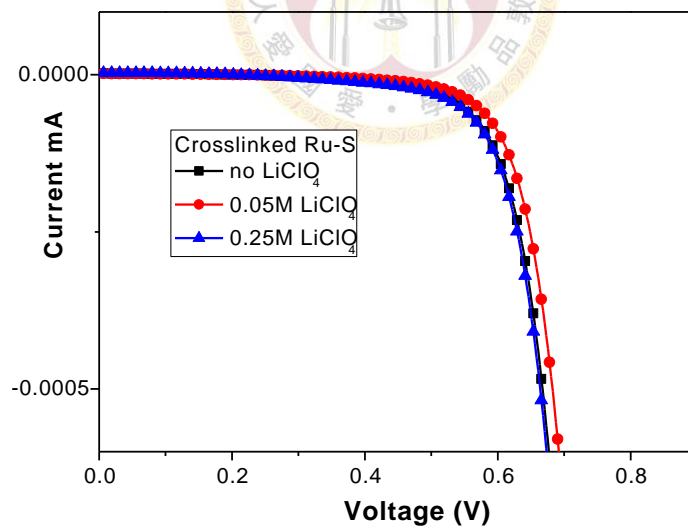


圖 4-20 在無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 LiClO₄ 之電解質之 I-V 特徵曲線圖

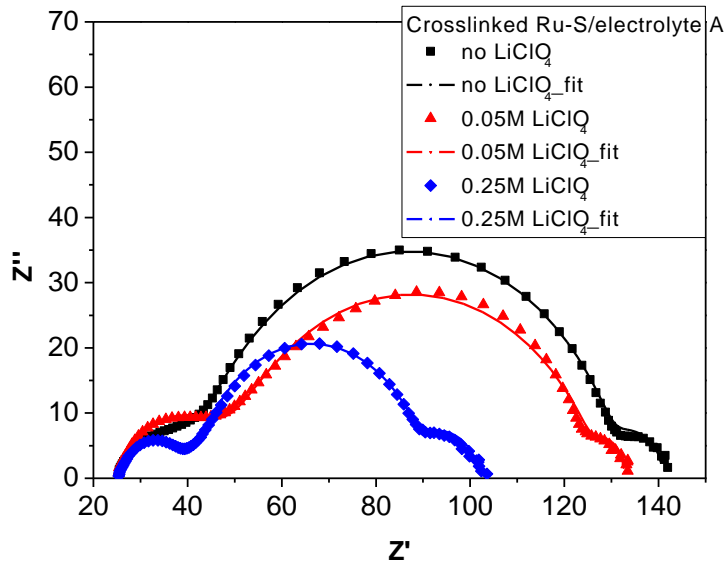


圖 4-21 在-0.7V 偏壓無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度電解質之交流阻抗分析圖

表 4-6 未照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 之 Crosslinked Ru-S 元件的交流阻抗表

Crosslinked Ru-S(dark)	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 ₄	25.84	17.53	89.31	8.79	5.68	2.69	0.101	0.749	0.833	1.033
0.05M LiClO ₄	26.91	22.87	79.93	4.601	3.02	5.42	0.286	0.789	0.773	1.217
0.25M LiClO ₄	25.36	16.97	47.36	12.25	5.88	9.05	0.110	0.751	0.896	0.931

4.2.2 Ru-S 螯合 Li^+ 之 IR 分析

為了繼續探討 Pure Ru-S 在不同濃度的 Li^+ 電解質下，在未改質的 Ru-S 染料元件上，觀察到的 V_{oc} 下降的趨勢並不如預期中來的大(0M-0.25M；0.74-0.72)，且由文獻中可知，增加電解質中 Li^+ 濃度會使 TiO_2 的傳導帶往低能階位移，造成 TiO_2 的 Fermi Level 下降，帶動 V_{oc} 也隨之降低。利用 K51 染料上的 EO_3 鏈段可與 Li^+ 產生配位鍵結，減少 Li^+ 與 TiO_2 的直接碰觸，減低 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 EO 鏈段與 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 Li^+ 之間的關係。吸附上 Ru-S 的二氧化鈦試片於 1100cm^{-1} 有鏈段上的 C-O stretching，若將 0.05M LiI 的 ACN 溶液滴於吸附 Ru-S 的二氧化鈦上，利用 1100cm^{-1} 將其數據歸一化(normalized)，發現原先的峰值會往低波數位移到 1070cm^{-1} 。當再利用 ACN 沖洗試片後發現，波數值又回到了原先 EO_3 鏈段上 C-O stretching 的 1100cm^{-1} 數值上。由紅外線光譜圖的結果可知，染料 Ru- EO_3 上的 C-O 鏈段能與 Li^+ 產生配位鍵結。Ru-S 本身即帶有能夠螯合 Li^+ 的功能，以減少 Li^+ 與 TiO_2 接觸的機會進而減輕 V_{oc} 下降的幅度，如圖 4-22。

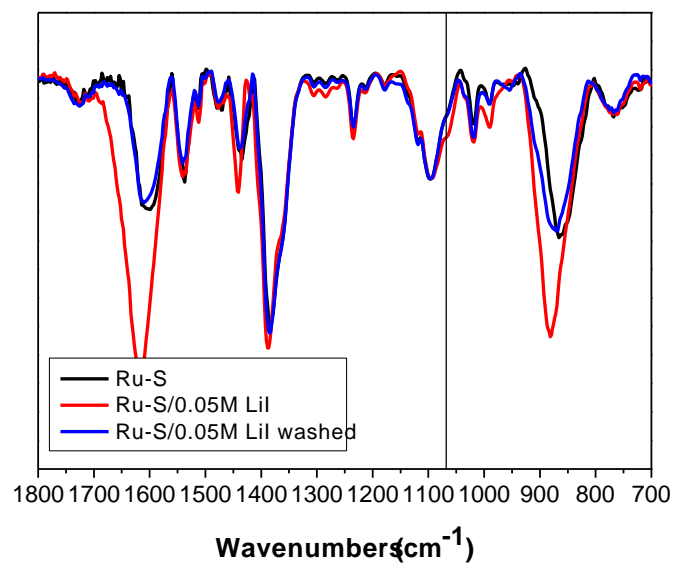


圖 4-22 含 Ru-S 吸附 TiO₂ 薄膜之 IR 光譜



4.2.3 電解質 B

4.2.3.1 含 0.1M LiI 之電解質 B

圖 4-23 為未經改質的 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 B(0.6M MPII、0.1M LiI、0.05M Iodine、0.5M TBP、0.1M GuNCS in MPN)下的 I-V 特徵曲線圖。比起 Crosslinked Ru-S，未經改質的 Ru-S 具有較好的元件表現，效率可達 7.53%，Voc 為 0.74V，Jsc 為 18.24mA/cm²。而 Crosslinked Ru-S 則也有超過 7% 的效率表現，Voc 下降至 0.69V，Jsc 減少至 17.36mA/cm²。

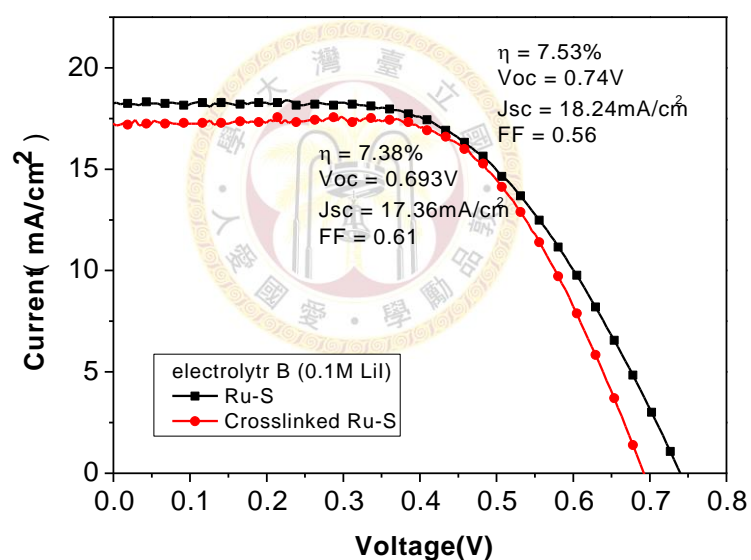


圖 4-23 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 B(含 0.1M LiI)下之 I-V 特徵曲線圖

4.2.3.2 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對未改質 Ru-S 元件性能的影響

若改變 LiI 的濃度，由 0M 至 0.2M，對於未改質 Ru-S 之光電轉換效率效率影響整理於圖 4-24 和表 4-7。



圖 4-24 未改質 Ru-S 元件在電解質 B(0-0.2M LiI)下之 I-V 特徵曲線
圖

表 4-7 未改質 Ru-S 於電解質 B(0-0.2M LiI)下之元件表現

0.65M PMII, 0.05M LiI				
Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.1M LiI, 0.05M I ₂ , 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
0.55M PMII, 0.15M LiI				
0.5M PMII, 0.2M LiI				
No LiI Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.05M I ₂ , 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Ru-S	η (%)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF
No LiI	6.25±0.06	0.743±0.005	11.99±0.13	0.70±0.01

0.05M Li⁺	7.39±0.06	0.739±0.002	14.91±0.08	0.67±0.01
0.1M Li⁺	7.53±0.04	0.740±0.001	18.24±0.04	0.59±0.01
0.15M Li⁺	7.48±0.07	0.722±0.004	19.04±0.18	0.54±0.02
0.2M Li⁺	7.29±0.04	0.715±0.002	16.71±0.16	0.61±0.01

由表 4-7 可知，隨著 Li⁺濃度增加，Voc 一開始下降緩慢，即驗證 Ru-S 具有螯合 Li⁺的效果。且由於 Li⁺取代 MPI⁺使的 I/I₃ 移動速率變快，但當 Li⁺達 0.2M 時，Jsc 卻降至 16.71 mA/cm²，推測原因為，當 Li⁺過多時，會使 Li⁺，I⁻，I₃⁻ 產生聚集(aggregation)，形成離子核團(ion clusters)，造成電流下降。

4.2.3.3 改變 LiI 濃度(0-0.2M)電解質 B 對未改質 Ru-S 元件之交流阻抗分析

圖 4-25 及表 4-8 為未改質 Ru-S 元件在不同濃度 Li⁺電解質下的交流阻抗分析，隨著 Li⁺濃度增加，R₂ 阻抗值降低，由於 R₂ 是發生在二氧化鈦薄膜電極上之電子轉移阻抗，推測是因 Li⁺陽離子的尺寸較 MPI⁺陽離子小，利於 I/I₃⁻ 的擴散，使 I/I₃⁻ 容易移動，且 Li⁺被 dye 螯合住，使 TiO₂ 附近 I/I₃⁻ 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 P₂ 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 4-26 的 Bode Plot 圖中可以觀察到增加 Li⁺濃度會使中頻率特徵峰對應於 R₂ 往低頻位移，表示隨著 Li⁺濃度增加，I/I₃⁻ 靠近 Li⁺的機率增加，使的發生 recombination 的機率減小，電子生命週期變長。由圖 4-27 可知暗電流方面則差距不多。由圖 4-28 及表 4-9 未照光交流阻抗的 R₂ 隨 Li⁺濃度增加有減

小的趨勢，表示未照光下，過量的 Li^+ 將無完全有效地被 Ru-S 整合，部分 Li^+ 將伴隨 I/I_3 靠近 TiO_2 表面，當未照光下施予一負向偏壓，造成在 TiO_2 的電子易與電解質進行 recombination 反應。

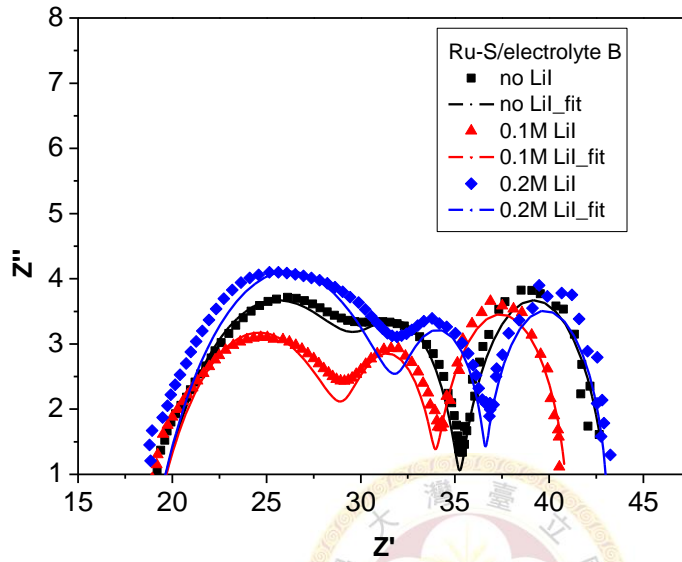


圖 4-25 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質 B 之未改質 Ru-S 元件於照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 4-8 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 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	4.032	7.83	1.75	4.63	0.064	0.659	1.036	0.949
0.1M LiI	19.47	11.05	3.994	7.063	1.71	9.12	0.053	0.656	1.06	0.972
0.2M LiI	21.98	14.28	3.468	6.4	1.96	9.36	0.054	0.661	1.17	1.04

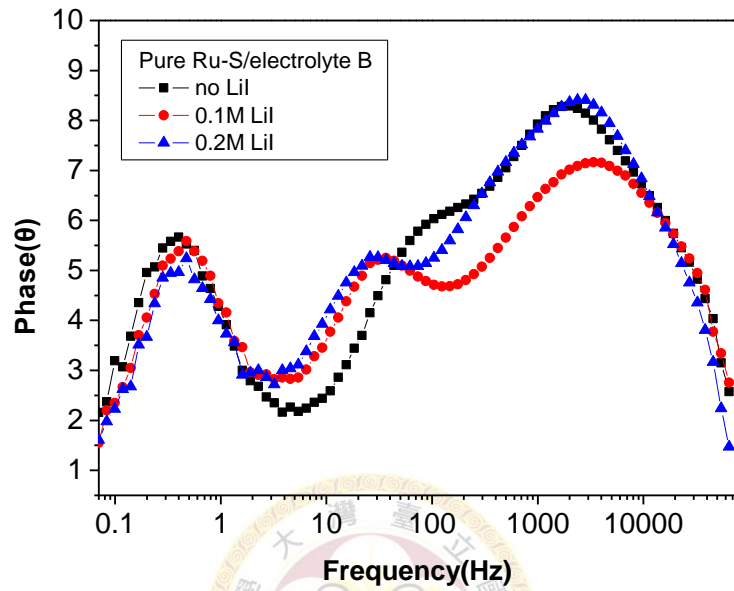


圖 4-26 使用添加不同濃度 LiI 之液態電解質 B 之未改質 Ru-S 元件於照光下的交流阻抗分析 Bode 圖

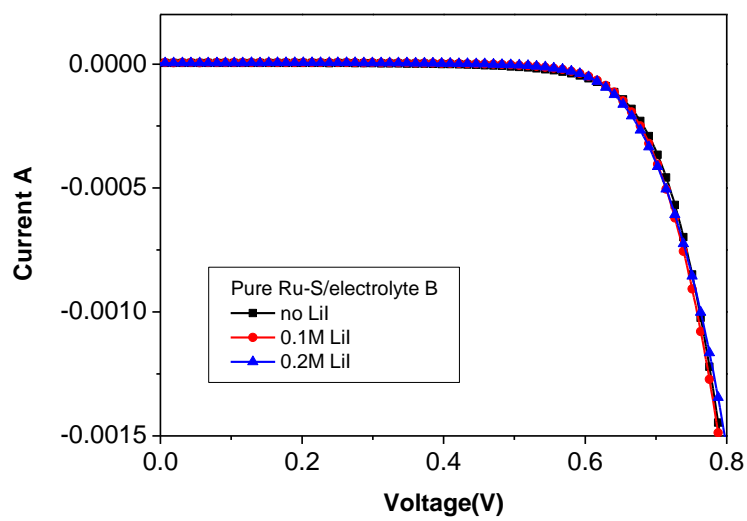


圖 4-27 在無照光下，未改質 Ru-S 元件應用於添加不同濃度 LiI 之電解質 B 之 I-V 特徵曲線圖

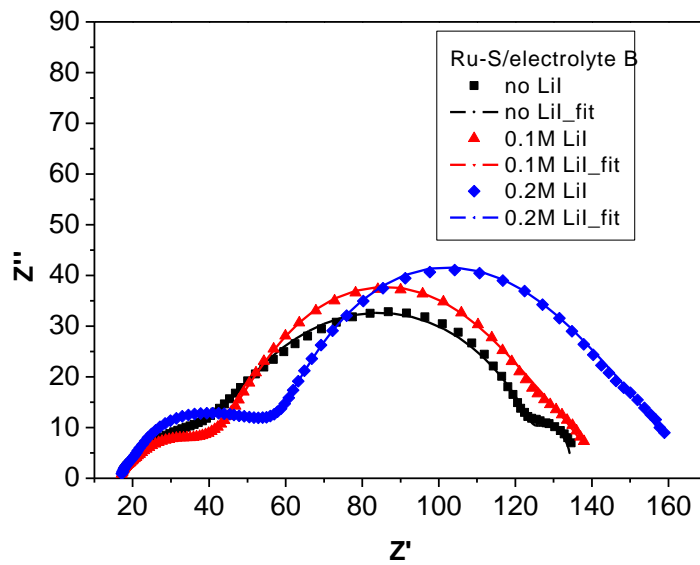


圖 4-28 在-0.7V 偏壓無照光下，未改質 Ru-S 元件應用於添加不同濃度 LiI 電解質 B 之交流阻抗分析圖

表 4-9 未照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 之未改質 Ru-S 元件的交流阻抗表

Ru-S (dark)	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	17.17	26.36	85.25	5.775	2.21	7.16	0.188	0.640	0.809	1.368
0.1M LiI	17.15	21.06	69.82	35.68	1.59	37.53	0.001	0.667	0.579	1.095
0.2M LiI	19.32	37.82	70.92	39.19	1.06	43.46	0.001	0.694	0.623	1.101

4.2.3.4 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對 Crosslinked Ru-S 元件性能的影響

相同地，若改變 LiI 的濃度，由 0M 至 0.2M，對於 Crosslinked Ru-S 元件之光電轉換效率影響整理於圖 4-29 和表 4-10。

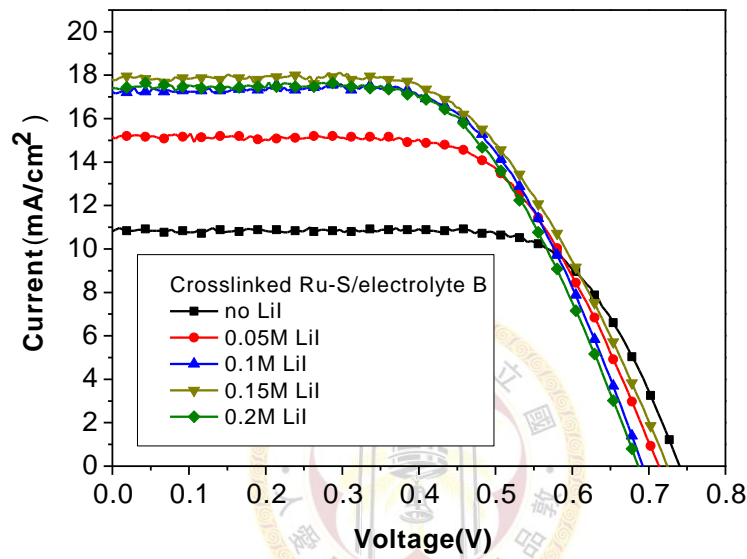


圖 4-29 Crosslinked Ru-S 元件在電解質 B(0-0.2M LiI)下之 I-V 特徵曲線圖

表 4-10 Crosslinked Ru-S 於電解質 B(0-0.2M LiI)之元件效率表現

0.65M PMII, 0.05M LiI				
Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.1M LiI, 0.05M I2, 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
0.55M PMII, 0.15M LiI				
0.5M PMII, 0.2M LiI				
No LiI Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.05M I2, 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Crosslinked Ru-S	η (%)	Voc(V)	Jsc (mA/cm ²)	FF
No LiI	5.70±0.04	0.741±0.001	10.75±0.09	0.72±0.01

0.05M Li+	6.98±0.13	0.713±0.002	15.24±0.22	0.64±0.02
0.1M Li+	7.38±0.04	0.693±0.001	17.36±0.08	0.61±0.01
0.15M Li+	7.52±0.03	0.724±0.003	17.65±0.33	0.59±0.02
0.2M Li+	7.24±0.12	0.684±0.004	17.56±0.21	0.60±0.01

由表 4-10 可知，Crosslinked Ru-S 隨著 Li⁺濃度增加，Voc 下降快速，推測交聯後 Ru-S 螯合 Li⁺的能力下降。Jsc 隨 Li⁺增加而增加，由於 Li⁺取代 MPI⁺使的 I/I₃ 移動速率變快，電荷轉移速度增加。當 Li⁺達 0.15M 達最大 Jsc 17.65 mA/cm²，當 Li⁺達 0.2M 時，Jsc 降至 17.56 mA/cm²，最高效率為含 0.15 M LiI 時所測得的 7.52%。但是其與含 0.1M LiI 時所得效率相差不大，且電解質 B(含 0.1M LiI)為文獻中較常使用的配方，因此下一節探討交流阻抗時仍使用 0.1M LiI 的配方。

4.2.3.5 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對 Crosslinked Ru-S 元件交流阻抗分析

圖 4-30 及表 4-11 為 Crosslinked Ru-S 在不同濃度 Li⁺電解質下的交流阻抗分析，隨著 Li⁺濃度增加，R₂ 並沒有跟著降低。而從圖 4-31Bode Plot 圖中觀察到增加 Li⁺濃度時，對應於 R₂ 的頻率特徵峰也沒有明顯往低頻位移。圖 4-32 暗電流方面，當 Li⁺濃度增加，由於會造成 TiO₂ 的 LUMO 降低，暗電流有增大趨勢，因此 Voc 下降。圖 4-33 及表 4-12 暗態交流阻抗 R₂ 則有明顯的減小趨勢，顯示交聯過的 Ru-S 螯合 Li⁺的能力下降，Li⁺伴隨 I/I₃ 至 TiO₂ 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。

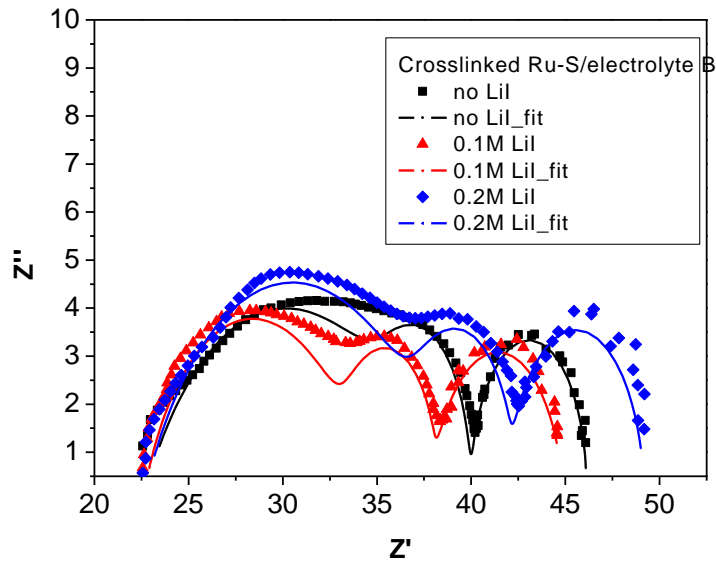


圖 4-30 使用添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質 B 之 Crosslinked Ru-S 元件於照光下的交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 4-11 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 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	5.873	2.06	2.03	0.044	0.625	1.198	1.064
0.1M LiI	24.45	11.38	4.083	6.896	0.967	5.71	0.057	0.737	1.114	0.918
0.2M LiI	22.57	15.57	4.066	6.985	1.62	7.79	0.050	0.665	1.126	0.989

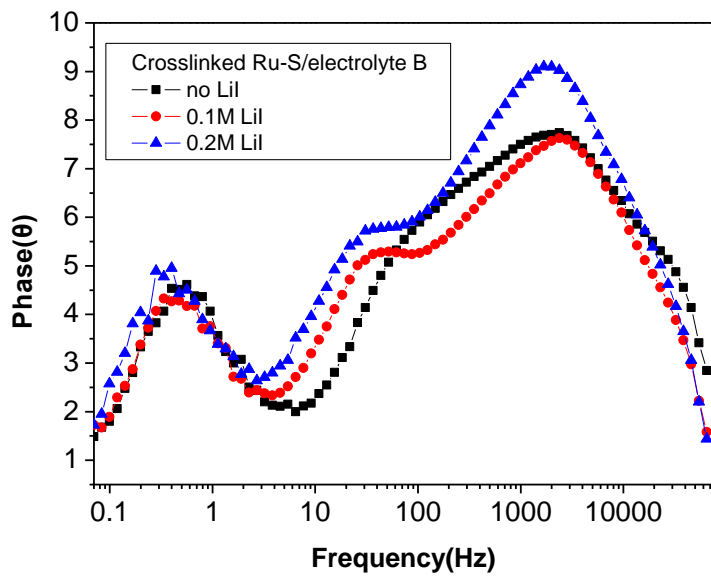


圖 4-31 使用添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質 B 之 Crosslinked Ru-S 元件於照光下的交流阻抗分析 Bode 圖

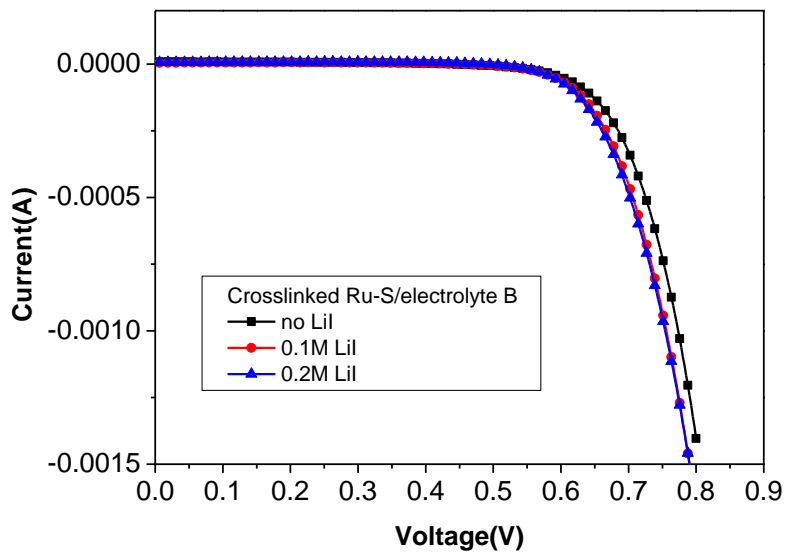


圖 4-32 在無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 Li^+ 之電解質 B 之 I-V 特徵曲線圖

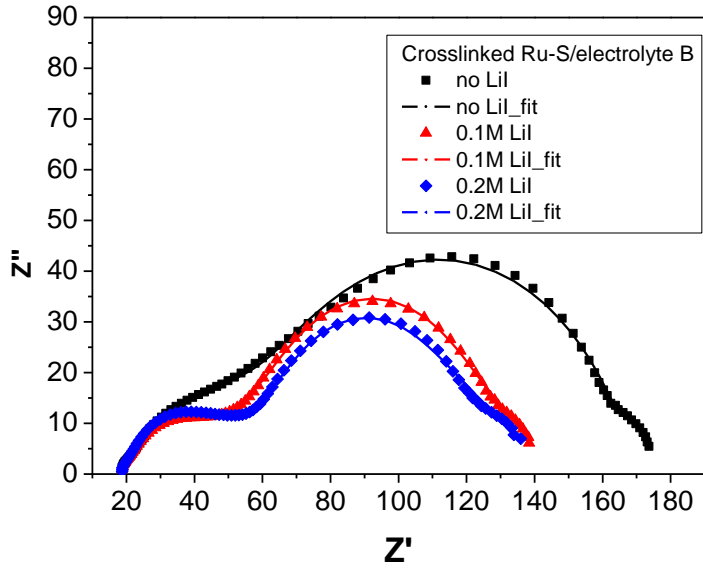


圖 4-33 在-0.7V 偏壓無照光下，Crosslinked Ru-S 元件應用於添加不同濃度 Li^+ 電解質 B 之交流阻抗分析圖

表 4-12 未照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 之 Crosslinked Ru-S 元件交流阻抗表

Crosslinked Ru-S(dark)	R_s (ohm)	R_1 (ohm)	R_2 (ohm)	R_3 (ohm)	$T_1 \times 10^4$	$T_2 \times 10^3$	T_3	P_1	P_2	P_3
No LiI	18.73	45.74	104.1	5.978	1.79	0.499	0.157	0.637	0.823	1.262
0.1M LiI	19.73	30.83	74.36	22.23	10.84	3.152	8.12E-05	1.129	0.499	0.744
0.2M LiI	20.98	30.43	69.85	22.75	0.715	3.86	0.002	0.746	0.545	1.162

4.2.4 PMA 膠態電解質

另一方面，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%)，0.72V 的 V_{oc} 與 $15.83\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 J_{sc} 。而在 Crosslinked Ru-S 方面則有較低的元件表現，效率為 6.76%， V_{oc} 為 0.7V， J_{sc} 為 $14.71\text{mA}/\text{cm}^2$ ，如圖 4-34。不管是液態的電解質 B 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，下一節探討加入交聯劑的影響時，將一併分析其阻抗圖譜。

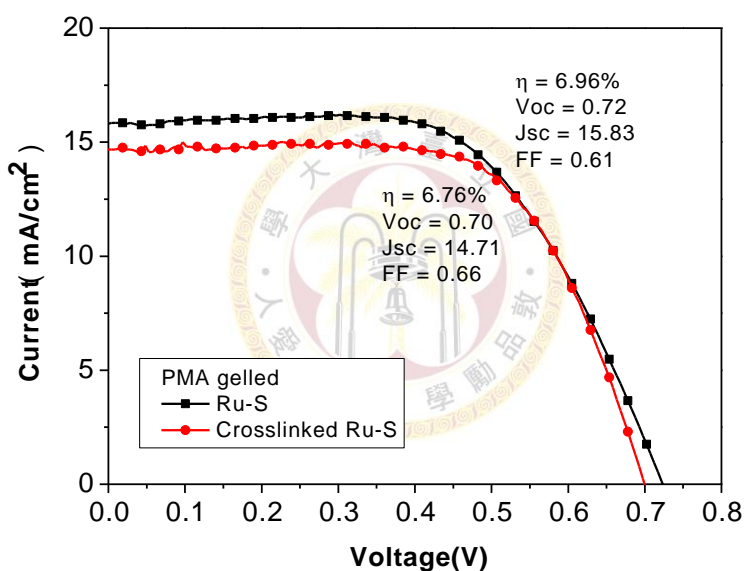


圖 4-34 Ru-S 與 Crosslinked Ru-S 元件在 PMA 膠態電解質下之 I-V 特徵曲線圖

4.3 不同電解質對 Ru-S-co-GPTA 元件性能之影響

4.3.1 GPTA 改質劑分子大小的計算

圖 4-35 為 GPTA 的電腦模擬結構圖，投射至平面上為一等腰三角形，計算出其面積為 $1.058 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ ，而 0.25 cm^2 工作面積的 TiO_2 其表面積經由 BET 計算為 0.0528 m^2 ，當進行交聯反應時，以塑膠滴管滴一滴(約 0.025 mL)濃度 10^{-1} M 的交聯劑於工作面積上，經計算含 15×10^{17} 個分子，經計算得知平均單層覆蓋約 5×10^{16} 個分子，若為 10^{-1} M 的交聯劑需堆疊達 30 層，同理， 10^{-2} M 的交聯劑約堆疊 3 層， 10^{-3} M 的交聯劑約堆疊 0.3 層， 10^{-4} M 的交聯劑約堆疊 0.03 層， 10^{-5} M 的交聯劑約 0.003 層。

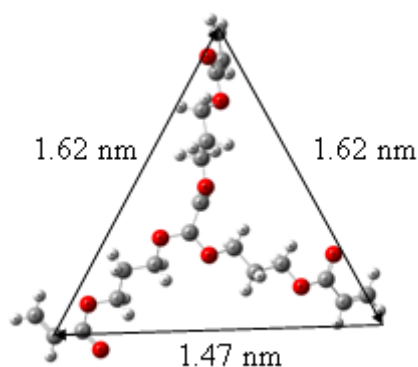


圖 4-35 GPTA 之電腦模擬結構圖

4.3.2 電解質 A

4.3.2.1 未加 LiClO_4 之電解質 A：針對不同濃度 GPTA 交聯之 Ru-S 元件

在這一部分的實驗中，將以帶有 EO 鏈段的 Glycerol-propoxylate triacrylate (GPTA) 做表面改質，同樣先以液態電解質 A 測量元件效率表現。在未加入任何 LiClO_4 的電解質 A 中，改質的元件除了得到降低些的 V_{oc} 外，相較起未經改質的 Ru-S 元件得到提升的 J_{sc} 與 fill factor 使得在使用 10^{-3} M 的 GPTA 改質時可以有高達 7.32% 的效率值，如圖 4-36 及表 4-13。

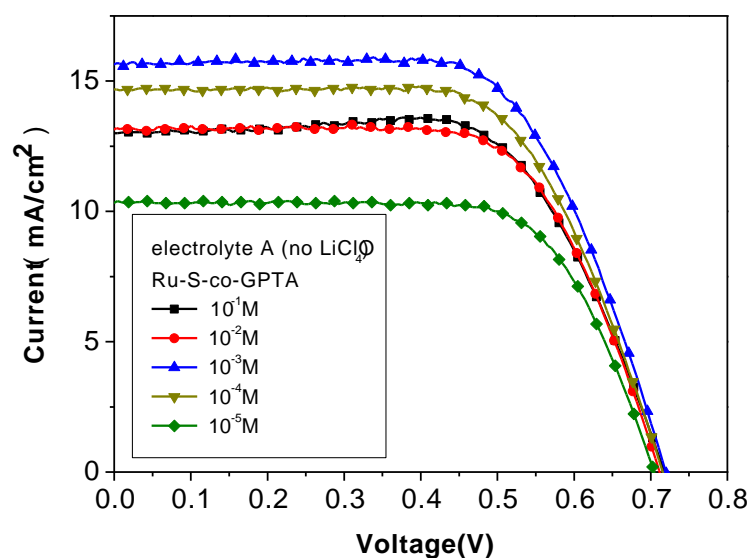


圖 4-36 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 元件在電解質 A(no LiClO₄) 下之 I-V 特徵曲線圖

表 4-13 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 於電解質 A(未加 LiClO₄) 下之元件表現

Electrolyte A: 0.8M PMII, 0.15M I2, 0.1M GuNCS, 0.5M TBP in MPN				
Concentration	η (%)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF
Ru-S	6.92±0.09	0.741±0.001	15.03±0.09	0.62±0.01
Crosslinked Ru-S	6.26±0.01	0.727±0.002	12.61±0.05	0.68±0.01
10-1M GPTA	6.33±0.04	0.718±0.000	13.12±0.08	0.67±0.01
10-2M GPTA	6.18±0.18	0.710±0.001	12.89±0.53	0.68±0.02
10-3M GPTA	7.32±0.13	0.718±0.001	15.53±0.25	0.66±0.02
10-4M GPTA	6.89±0.02	0.718±0.003	14.48±0.35	0.66±0.02
10-5M GPTA	5.05±0.10	0.702±0.003	10.24±0.24	0.70±0.001

4.3.2.2 含 0.05M LiClO₄ 之電解質 A：針對不同濃度 GPTA 交聯之 Ru-S 元件

在加入 0.05M 的 LiClO₄ 後，在 J_{sc} 值略有升高與 Voc 下降少許的影響下，以 10⁻³M 的 GPTA 進行表面改質下有最好的效率值 7.68%。太多或太少的 GPTA 對 J_{sc} 都有不好的影響，推測除了過厚的改質層會阻礙電解液的擴散進而影響氧化還原對的功能外，太少則會使得在加熱過程中自由基傷害染料吸附在 TiO₂ 的界面，如圖 4-37 及表 4-14。

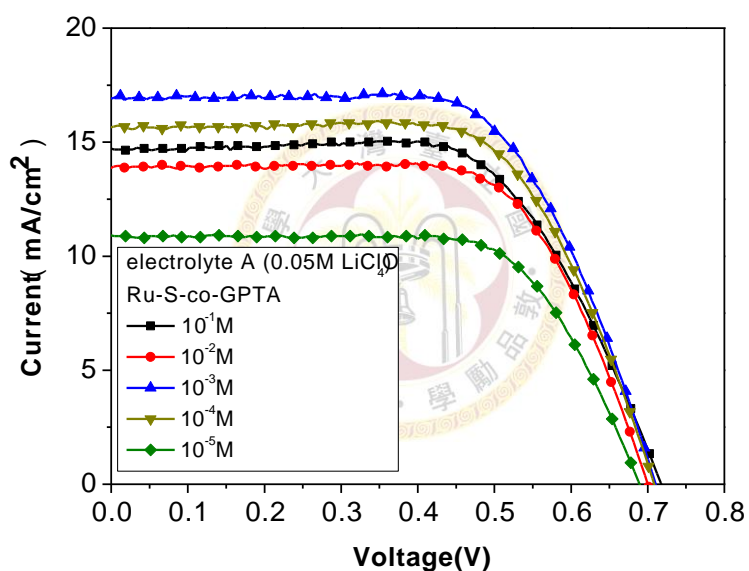


圖 4-37 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 元件 在電解質 A(0.05M LiClO₄)下之 I-V 特徵曲線圖

表 4-14 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 A(含 0.05M LiClO₄)
下之元件表現

Electrolyte A: 0.8M PMII, 0.15M I₂, 0.1M GuNCS, 0.5M TBP, <u>0.05M LiClO₄</u>				
in MPN				
Concentration	η(%)	Voc(V)	Jsc(mA/cm²)	FF
Ru-S	7.48±0.04	0.746±0.001	15.81±0.02	0.63±0.01
Crosslinked Ru-S	6.44±0.08	0.716±0.002	13.16±0.24	0.68±0.01
10-1M GPTA	6.83±0.03	0.721±0.003	14.67±0.02	0.645±0.01
10-2M GPTA	6.44±0.23	0.699±0.002	13.72±0.35	0.67±0.02
10-3M GPTA	7.68±0.21	0.708±0.003	16.77±0.36	0.65±0.01
10-4M GPTA	7.36±0.02	0.709±0.002	15.96±0.52	0.65±0.02
10-5M GPTA	5.09±0.09	0.691±0.003	10.65±0.40	0.69±0.02

4.3.2.3 含 0.25M LiClO₄ 之電解質 A：針對不同濃度 GPTA 交聯之 Ru-S 元件

接著再將 Li⁺濃度提高至 0.25M 的電解質 A，雖然增加提升 Jsc 的助益，但經改質的元件明顯不如未改質的 Ru-S，雖然 fill factor 有一定的提升，但整體效率皆比未經改質的 Ru-S 來的差。最高為以 10⁻³M GPTA 進行表面改質下的 7.53%，如圖 4-38 和表 4-15。

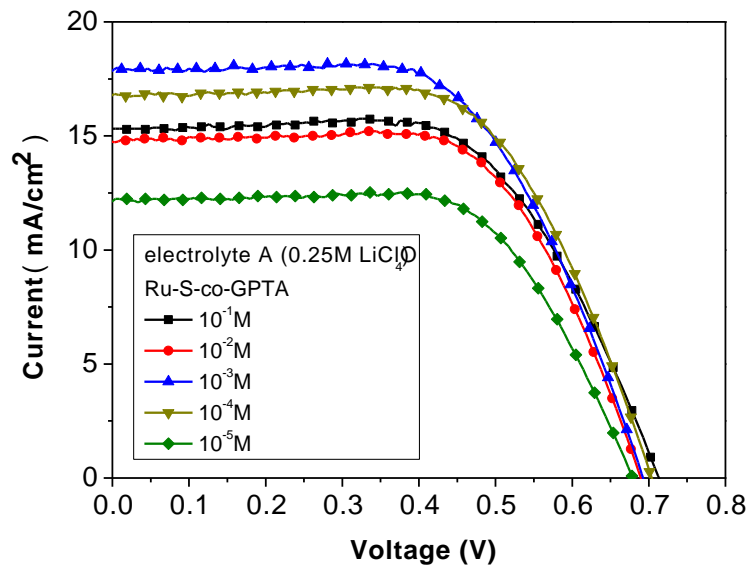


圖 4-38 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 A(0.25M LiClO₄) 下元件之 I-V 特徵曲線圖

表 4-15 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 A(含 0.25M LiClO₄) 下之元件表現

Electrolyte A: 0.8M PMII, 0.15M I2, 0.1M GuNCS, 0.5M TBP, <u>0.25M LiClO₄</u>				
in MPN				
Concentration	η (%)	Voc(V)	Jsc (mA/cm ²)	FF
Ru-S	7.76±0.07	0.724±0.002	18.01±0.36	0.60±0.01
Crosslinked Ru-S	6.66±0.05	0.708±0.007	14.45±0.46	0.65±0.01
10-1M GPTA	6.81±0.01	0.713±0.000	15.35±0.05	0.62±0.01
10-2M GPTA	6.67±0.03	0.687±0.004	15.03±0.29	0.65±0.01
10-3M GPTA	7.53±0.02	0.690±0.003	17.80±0.28	0.61±0.02
10-4M GPTA	7.51±0.04	0.703±0.002	16.79±0.05	0.64±0.01
10-5M GPTA	5.45±0.03	0.680±0.001	12.04±0.28	0.67±0.02

4.3.2.4 不同 LiClO₄ 濃度對 Ru-S-co-GPTA 元件性能之影響

圖 4-39 為不同 LiClO₄ 濃度下針對效率表現較佳的 GPTA(10⁻³M)的 IV 曲線圖，發現 J_{sc} 隨著 Li⁺濃度提升而跟著上升，同樣由於 Li⁺濃度提升使 I⁻/I³⁻容易移動，促進被氧化的染料還原。而 Voc 隨 Li⁺濃度提升而下降，並沒有像未改質 Ru-S 一樣，於低濃度 Li⁺時具有螯合作用，顯示交聯後反而 Ru-S 螯合 Li⁺的能力下降。其數據整理如表 4-16。

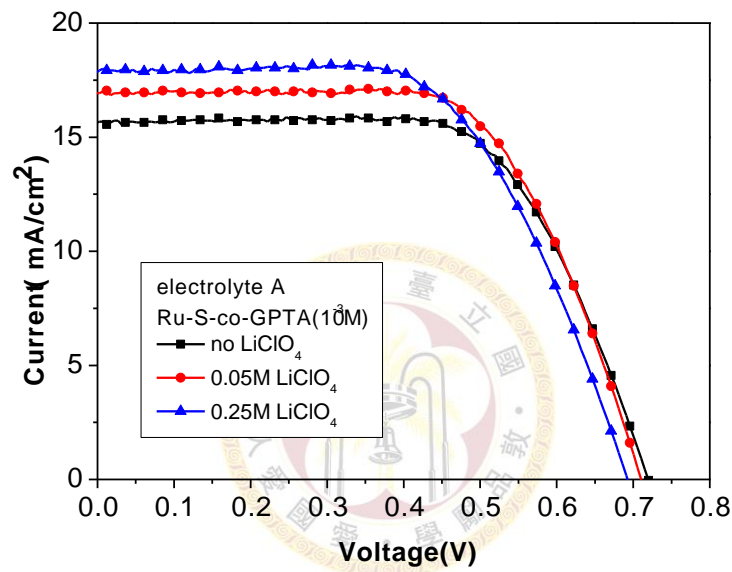


圖 4-39 不同 LiClO₄ 濃度下針對 Ru-S-co-GPTA(10⁻³M)元件之 IV 特徵曲線圖

表 4-16 Ru-S-co-GPTA(10^{-3} M)在電解質 A 中隨著不同濃度 LiClO_4 之元件表現

Electrolyte A: 0.8M PMII, 0.15M I2, 0.1M GuNCS, 0.5M TBP, 0-0.25M LiClO_4				
in MPN				
<i>Ru-S-co-GPTA</i>	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc(mA/cm^2)	ff
0M LiClO_4	7.32 ± 0.13	0.718 ± 0.001	15.53 ± 0.25	0.66 ± 0.01
0.05M LiClO_4	7.68 ± 0.21	0.708 ± 0.003	16.77 ± 0.36	0.65 ± 0.01
0.25M LiClO_4	7.53 ± 0.02	0.690 ± 0.003	17.80 ± 0.28	0.61 ± 0.02

4.3.2.5 改變 LiClO_4 濃度(0-0.25M)之電解質 A 對 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析

接著以照光及未照光下的交流阻抗分析來觀察在不同 Li^+ 濃度時，對 GPTA 改質元件的影響。由圖 4-40 及表 4-17 發現在照光下 R_2 隨 Li^+ 濃度提高而減小，因 Li^+ 陽離子的尺寸較 MPI^+ 陽離子小，利於 I^-/I_3^- 的擴散，使 I^-/I_3^- 容易移動，且 Li^+ 被 dye 螯合住，使 TiO_2 附近 I^-/I_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。而從圖 4-41 的 Bode Plot 圖中可以觀察到增加 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 Li^+ 濃度增加， I^-/I_3^- 愈靠近 Li^+ ，使的發生 recombination 的機率減小，電子生命週期變長。由圖 4-42 可知暗電流方面則差距不多。由圖 4-43 及表 4-18 未照光交流阻抗的 R_2 亦無明顯變化。

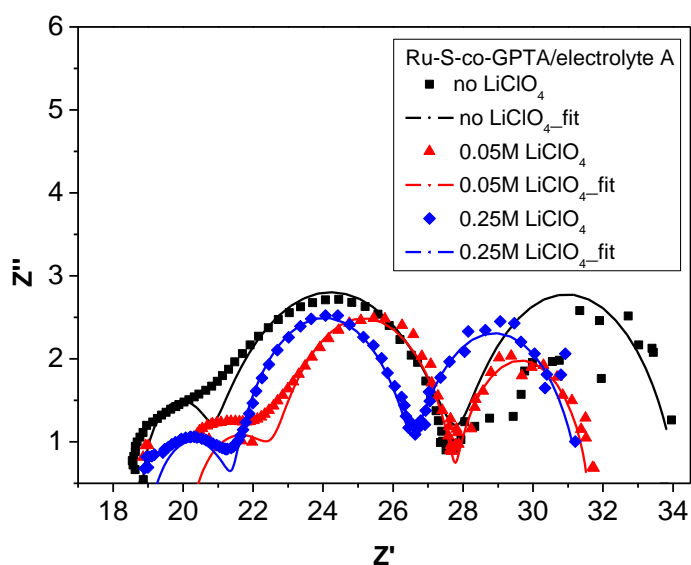


圖 4-40 使用添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質對 Ru-S-co-GPTA (10^{-3}M) 元件照光下之交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 4-17 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 之 Ru-S-co-GPTA 元件的交流阻抗表

Ru-S-co-GPTA	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_4	20.92	1.595	7.465	6.308	0.233	6.99	0.066	1.222	0.807	0.900
0.05M LiClO_4	20.2	2.462	5.147	3.799	8.80	6.48	0.101	0.843	0.952	1.013
0.25M LiClO_4	19.03	2.419	5.094	4.865	5.26	11.3	0.101	0.861	0.964	0.950

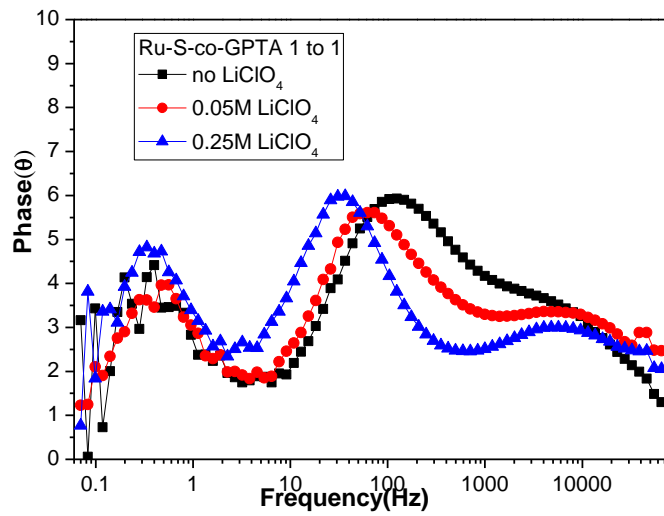


圖 4-41 使用添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質 A 之 Ru-S-co-GPTA 元件照光下的交流阻抗分析 Bode 圖

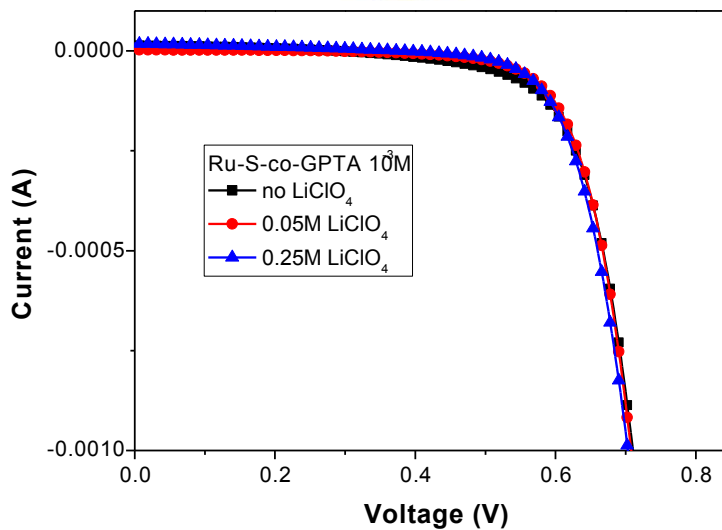


圖 4-42 在無照光下，Ru-S-co-GPTA 元件應用於添加不同濃度 Li^+ 之液態電解質 A 之 I-V 特徵曲線圖

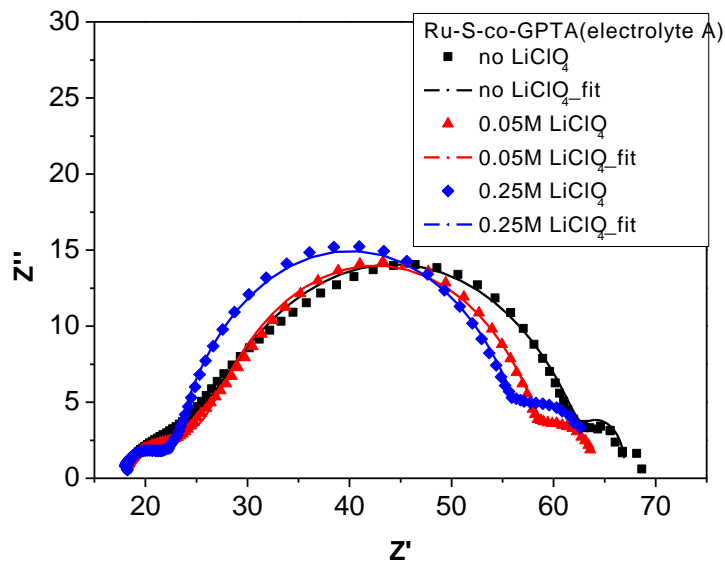


圖 4-43 在-0.7V 偏壓無照光下，Ru-S-co-GPTA 元件應用於添加不同濃度 Li^+ 電解質之交流阻抗分析圖

表 4-18 無照光下以 CPE 電路模組分析電解質 A 之 Ru-S-co-GPTA 元件的交流阻抗表

Ru-S-co-GPTA(dark)	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 LiClO_4	21.73	7.682	37.9	3.142	3.29	7.67	0.214	0.671	0.798	1.261
0.05M LiClO_4	18.23	8.336	32.88	4.159	4.54	8.13	0.191	0.627	0.880	1.13
0.25M LiClO_4	26.44	4.51	34.46	6.034	1.02	11.21	0.177	0.807	0.904	0.177

4.3.3 電解質 B

4.3.3.1 含 0.1M LiI 之電解質 B：針對不同濃度 GPTA 交聯之 Ru-S 元件

若以液態電解質 B 測量元件效率表現，GPTA 改質後的元件，在以 10^{-4} M 濃度時會有最好的效率表現，為 7.88%， J_{sc} 可提升至 18.73 mA/cm^2 。 V_{oc} 部分則在改質後雖有略為下降，但並未隨不同濃度而有趨勢上的改變，如圖 4-44 及表 4-19。

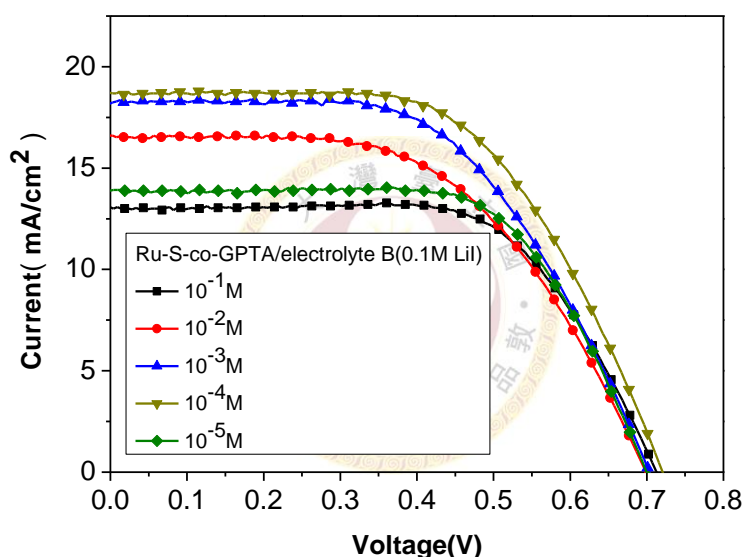


圖 4-44 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 B(含 0.1M LiI)下之元件 I-V 特徵曲線圖

表 4-19 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在電解質 B(含 0.1M LiI)下之元件表現

Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.1M LiI, 0.05M I ₂ , 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Concentration	η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF
Ru-S	7.53 ± 0.04	0.740 ± 0.001	18.24 ± 0.04	0.56 ± 0.01

Crosslinked Ru-S	7.38±0.04	0.693±0.001	17.36±0.08	0.61±0.01
10-1M GPTA	6.20±0.26	0.713±0.002	13.20±0.31	0.66±0.02
10-2M GPTA	6.36±0.09	0.696±0.004	16.48±0.18	0.56±0.01
10-3M GPTA	7.31±0.03	0.704±0.002	18.30±0.02	0.57±0.01
10-4M GPTA	7.88±0.02	0.720±0.001	18.73±0.06	0.58±0.01
10-5M GPTA	6.22±0.27	0.702±0.002	13.69±0.32	0.65±0.02

4.3.3.2 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B

若改變 LiI 的濃度，由 0M 至 0.2M，對於 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)之光電轉換效率影響整理於圖 4-45 和表 4-20。發現 J_{sc} 隨著 Li^+ 濃度提升而跟著上升，同樣由於 Li^+ 濃度提升使 I^-/I_3^- 容易移動，促進被氧化的染料還原。但當 Li^+ 達 0.2M 時， J_{sc} 卻降至 18.69 mA/cm^2 ，推測原因為，當 Li^+ 過多時，會使 Li^+ , I^- , I_3^- 產生聚集(aggregation)，形成離子核團(ion clusters)，造成電流下降。而 V_{oc} 隨 Li^+ 濃度提升而下降，並沒有像未改質 Ru-S 一樣，於低濃度 Li^+ 時具有螯合作用，顯示交聯後反而 Ru-S 螯合 Li^+ 的能力下降。其數據整理如表 4-20。當 Li^+ 濃度為 0.1M 時可得最高光電轉換效率 7.88%，若沒加 LiI， I^-/I_3^- 移動速率會降低許多，電流會大幅下滑，效率僅剩 5.8%。

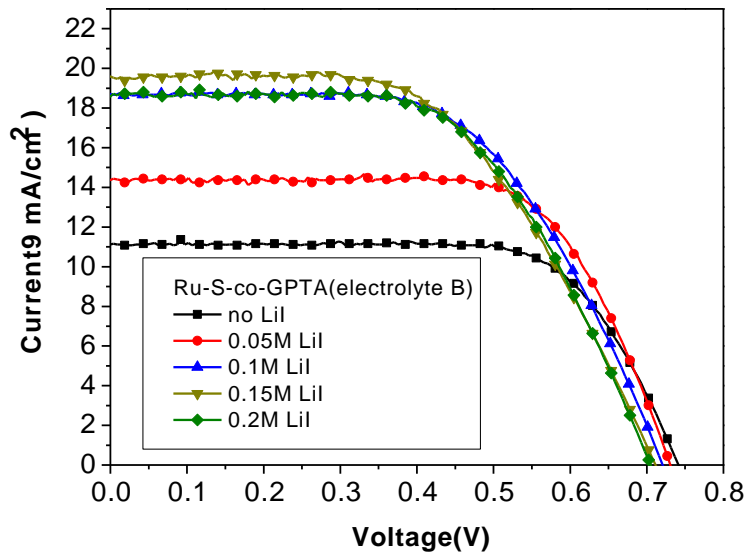


圖 4-45 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)在電解質 B(0-0.2M LiI)下之元件 IV 特徵曲線

表 4-20 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)在電解質 B(0-0.2M LiI)下之元件表現

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

4.3.3.3 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析

接著以照光及暗態下的交流阻抗分析來觀察在不同 Li^+ 濃度時，對 Ru-S-co-GPTA 改質元件的影響。由圖 4-46 及表 4-21 可發現在照光下 R_2 隨 Li^+ 濃度提高而減小，推測是因 Li^+ 陽離子的尺寸較 MPI^+ 陽離子小，利於 $\text{I}^{\cdot-}$ 的擴散，使 $\text{I}^{\cdot-}$ 容易移動，且 Li^+ 被 dye 螯合住，使 TiO_2 附近 $\text{I}^{\cdot-}$ 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。而從圖 4-47 的 Bode Plot 圖中可以觀察到增加 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 Li^+ 濃度增加， $\text{I}^{\cdot-}$ 靠近 Li^+ 的機率增加，使的發生 recombination 的機率減小，電子生命週期變長。由圖 4-48 可知，當 Li^+ 濃度增加，由於會造成 TiO_2 的 LUMO 降低，暗電流增大，因此 V_{oc} 減少。由圖 4-49 及表 4-22 未照光下的交流阻抗圖發現，隨 Li^+ 濃度增加，部份無法被 Ru-S 螯合的 Li^+ 將伴隨著 $\text{I}^{\cdot-}$ 靠近 TiO_2 表面，造成未照光下的電子轉移阻抗 R_2 下降許多。

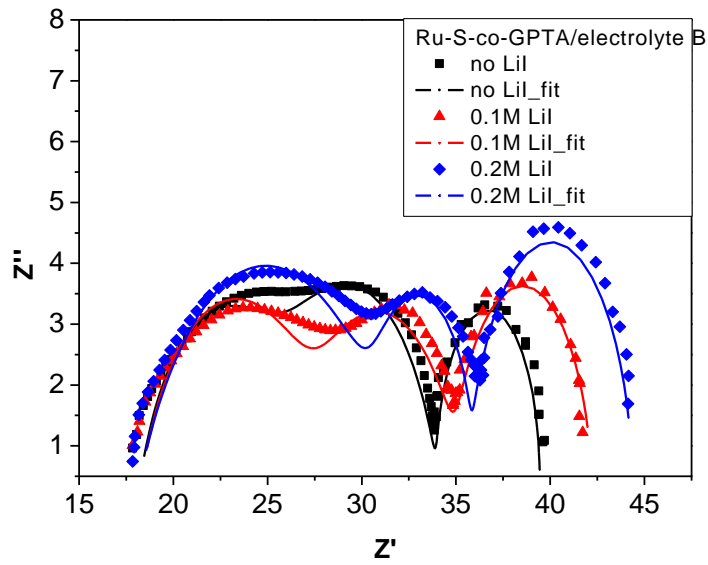


圖 4-46 使用電解質 B(0-0.2M LiI)對 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)元件之交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 4-21 照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 之 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)元件交流阻抗表

Ru-S-co-GPTA	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 LiI	18.06	7.955	8.11	5.274	4.80	4.65	0.052	0.777	0.829	1.112
0.1M LiI	20.16	9.51	7.54	7.104	5.41	11.88	0.059	0.751	0.811	0.988
0.2M LiI	19.55	13.7	4.247	8.544	16.6	7.27	0.046	0.661	1.125	0.998

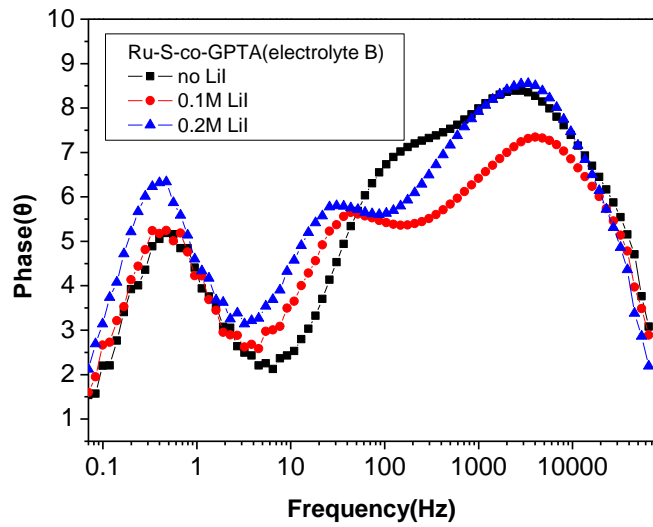


圖 4-47 照光下使用電解質 B(0-0.2M LiI)於 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)元件之交流阻抗分析 Bode 圖

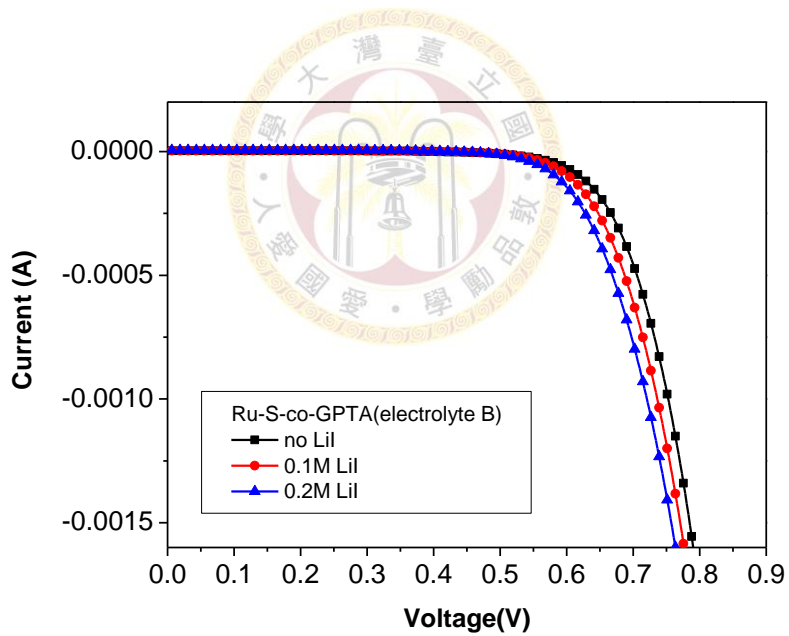


圖 4-48 在無照光下，電解質 B(0-0.2M LiI)對 Ru-S-co-GPTA(10^{-4} M)元件之 I-V 特徵曲線圖

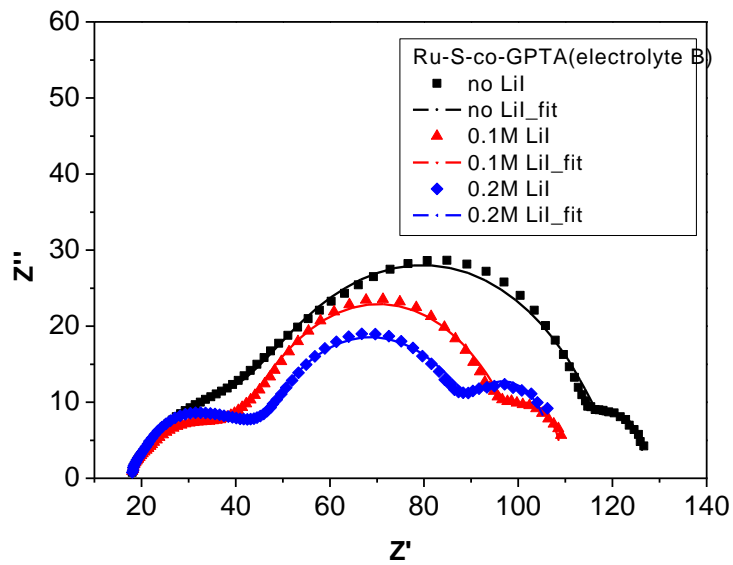


圖 4-49 在-0.7V 偏壓無照光下，電解質 B(0-0.2M LiI)對 Ru-S-co-GPTA (10⁻⁴M)之交流阻抗圖

表 4-22 無照光下以 CPE 電路模組分析電解質 B 對 Ru-S-co-GPTA(10⁻⁴M) 元件之交流阻抗表

Ru-S-co-GPTA(dark)	R _s (ohm)	R ₁ (ohm)	R ₂ (ohm)	R ₃ (ohm)	T ₁ ×10 ⁵	T ₂ ×10 ⁴	T ₃	P ₁	P ₂	P ₃
No LiI	18.04	25.16	77.37	6.088	15.2	5.59	0.142	0.665	0.771	1.287
0.1M LiI	18.68	23.58	59.25	8.31	15.4	10.65	0.117	0.653	0.817	1.23
0.2M LiI	19.2	26.48	48.75	13.68	8.62	17.43	0.087	0.711	0.803	1.185

4.3.3.4 改變 LiI 濃度(0-0.2M)之電解質 B 對 IMVS/IMPS 之探討

輸入一電壓於電腦，經由 autolab 轉換可使綠光 LED 燈產生一光強度，在此分別輸入三種電壓，3.5V、3V、2.5V，所得到的光強度分別為 4.5mW/cm^2 、 4.18mW/cm^2 、 3.56mW/cm^2 ，探討分別在三種不同光強度下，由圖形可求得 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS} ，經由公式運算可得電子擴散係數及電子收集效率。圖 4-50 至圖 4-55 及表 4-23 至 4-28 為電解質 B(含 0-0.2M LiI)分別於未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA(10^{-4}M)元件之 IMVS/IMPS 圖譜及數據整理。發現不論在何種光強度下，隨著 LiI 濃度提高， τ_{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， Γ/Γ_3 吸附在 Li^+ 附近，使 TiO_2 的電子不易與 Γ/Γ_3 進行 recombination，存活時間愈久。但 τ_{IMPS} 及 D 沒有明顯趨勢，推測原因為， τ_{IMPS} 尚須考慮電荷收集時間(τ_{CC})，電荷收集的概念為沒有產生 recombination 而想流出外電路的電子，但其中一部分可能會卡在 TiO_2 內流不出去，電子擴散機制較 IMVS 複雜，由於 τ_{IMPS} 變化不大，造成電子在 TiO_2 層的擴散速率不受 Li^+ 濃度的影響。經由 Li^+ 的增加，由於 Li^+ 的電荷密度較 MPT^+ 大，較容易吸住 TiO_2 上的電子，造成 TiO_2 的 LUMO 能階降低，被 Li^+ 拉住的電子不易與 Γ/Γ_3 產生 recombination 效應，因此電荷收及效率(η_{CC})提升。

4.3.3.4.1 於 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 光強度下之 IMVS 與 IMPS 之分析

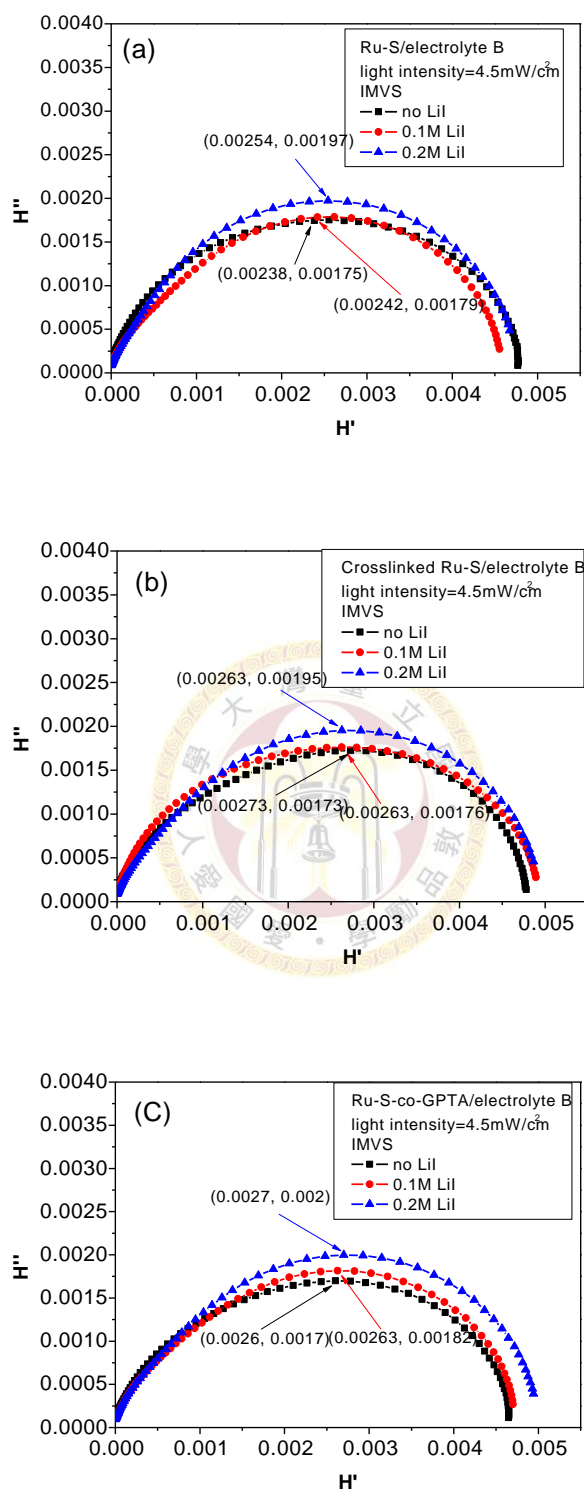


圖 4-50 於光強度 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C) Ru-S-co-GPTA 元件之 IMVS 圖譜

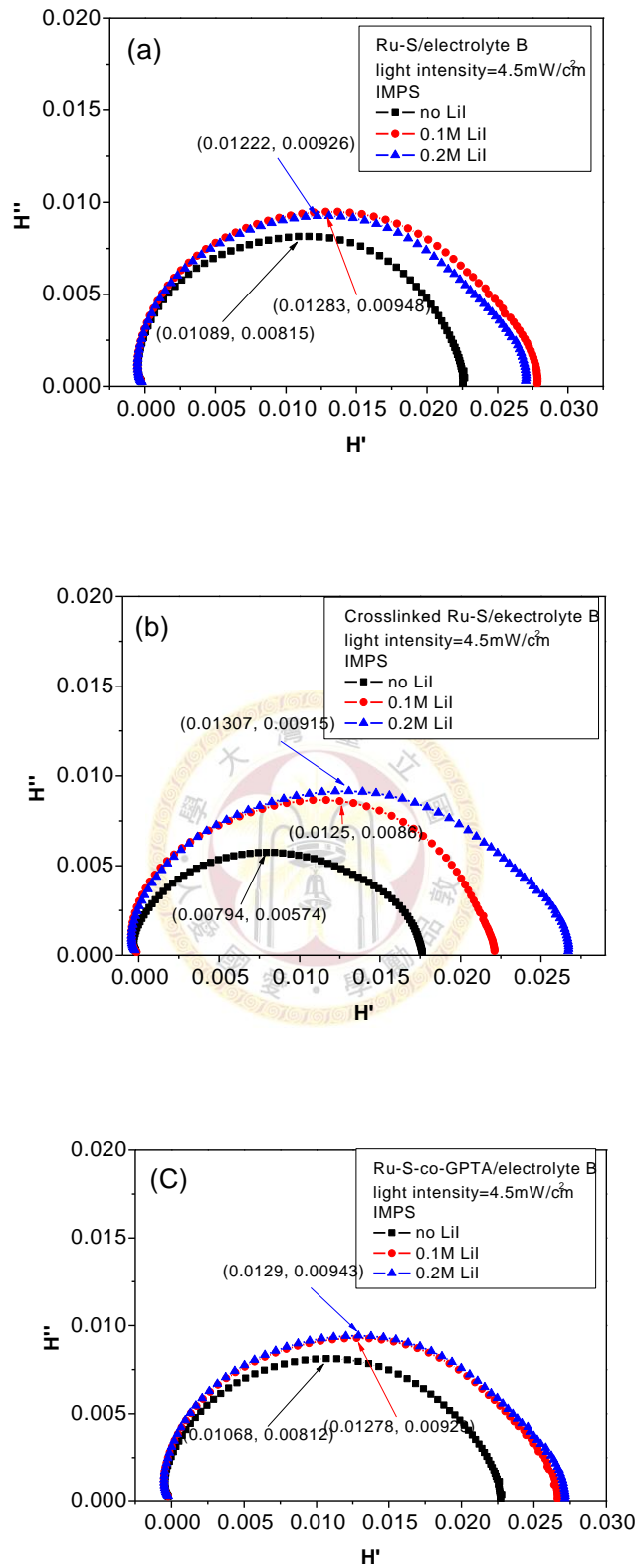


圖 4-51 於光強度 4.5mW/cm² 下，電解質 B 對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMPS 圖譜

表 4-23 在光強度 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B(含 $0-0.2\text{M LiI}$)對 Ru-S、

Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS}

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-co-GPTA	
	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$
No LiI	5.42	1.34	7.68	1.34	6.84	1.19
0.1M LiI	13.8	1.34	9.7	1.69	12.2	1.34
0.2M LiI	19.5	1.5	17.4	1.5	15.5	1.34

表 4-24 在光強度 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B(含 $0-0.2\text{M LiI}$)對 Ru-S、

Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之電子擴散係數 D 及電子收集效率 η_{CC}

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-co-GPTA	
	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$
No LiI	1.27	75.3%	1.27	82.5%	1.43	82.6%
0.1M LiI	1.27	90.3%	1.01	82.6%	1.27	89%
0.2M LiI	1.13	92.3%	1.13	91.4%	1.27	91.4%

4.3.3.4.2 於 $4.18\text{mW}/\text{cm}^2$ 光強度下之 IMVS 與 IMPS 之分析

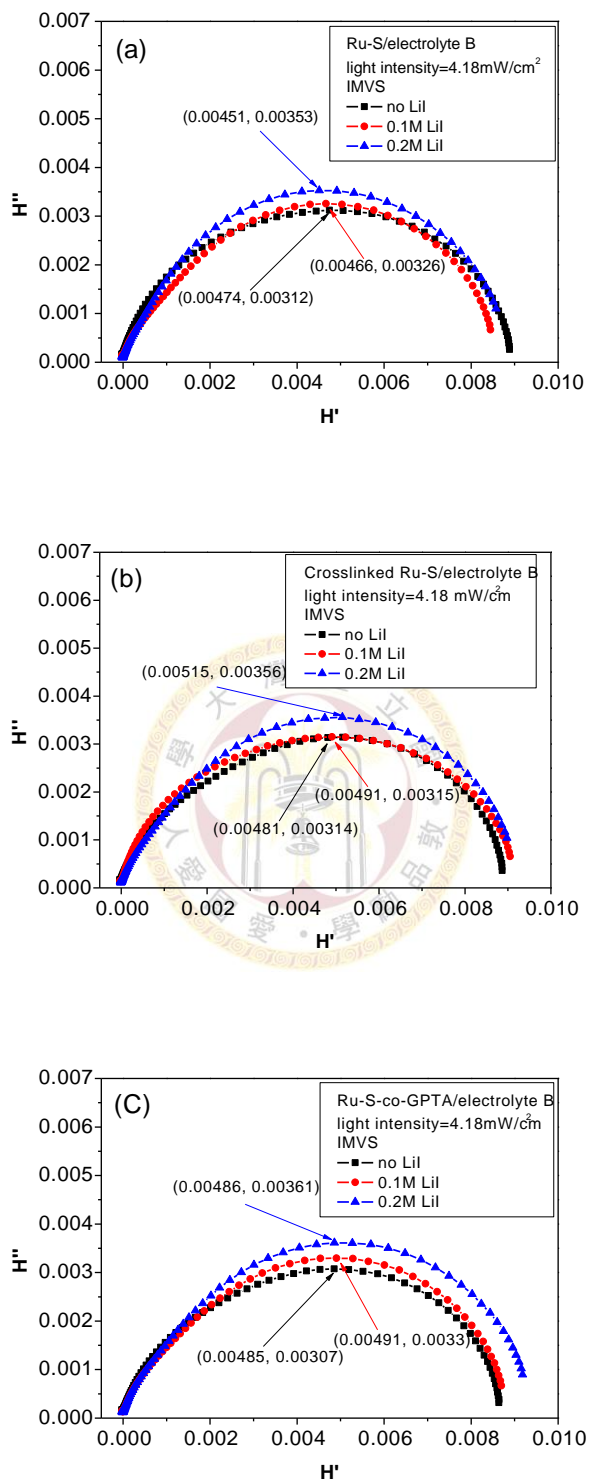


圖 4-52 於光強度 $4.18\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 於(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMVS 圖譜

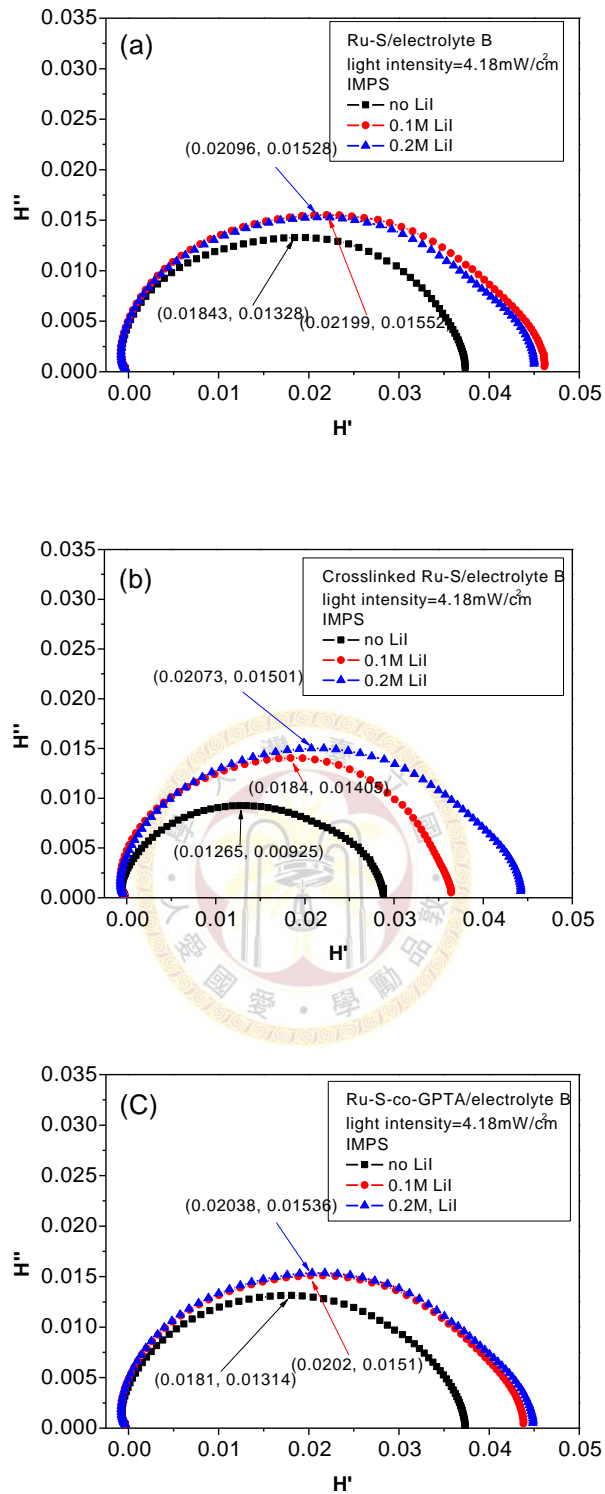


圖 4-53 於光強度 4.18mW/cm² 下，電解質 B 於(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMPS 圖譜

表 4-25 在光強度 4.18mW/cm^2 下，電解質 B(含 0-0.2M LiI)對 Ru-S、

Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS}

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-co-GPTA	
	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$
No LiI	6.84	1.34	9.7	1.5	8.63	1.34
0.1M LiI	15.5	1.34	12.2	1.9	15.5	1.5
0.2M LiI	21.9	1.5	21.9	1.5	17.3	1.34

表 4-26 在光強度 4.18mW/cm^2 下，電解質 B(含 0-0.2M LiI) 對 Ru-S、

Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之電子擴散係數 D 及電子收集效率 η_{CC}

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-co-GPTA	
	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$
No LiI	1.27	80.4%	1.5	84.5%	1.34	84.5%
0.1M LiI	1.34	91.4%	1.9	84.4%	1.5	90.3%
0.2M LiI	1.5	93.2%	1.5	93.2%	1.34	92.3%

4.3.3.4.3 於 $3.56\text{mW}/\text{cm}^2$ 光強度下之 IMVS 與 IMPS 之分析

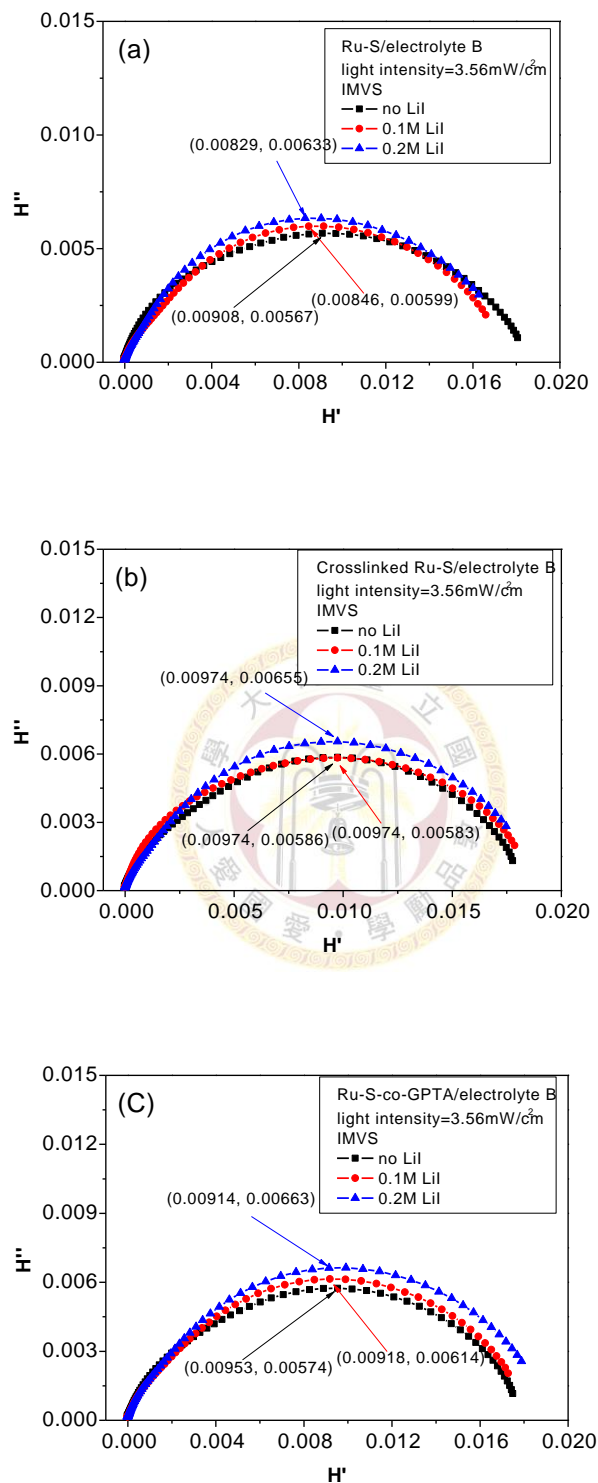


圖 4-54 於光強度 $3.56\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B 對(a)Ru-S (b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMVS 圖譜

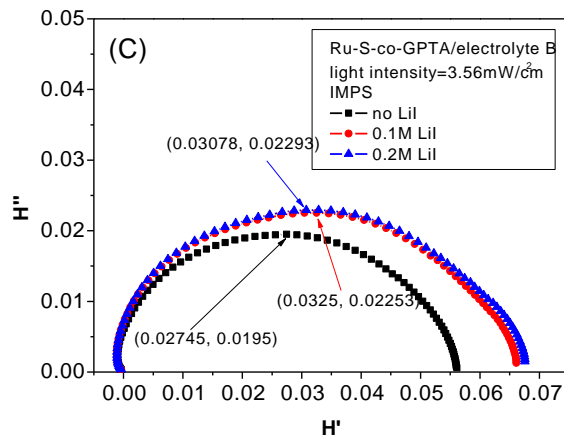
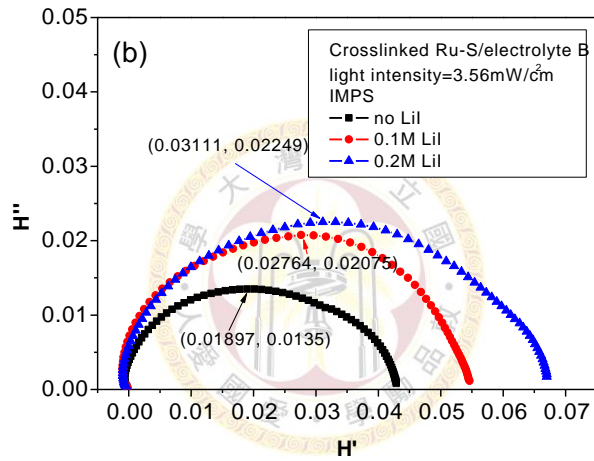
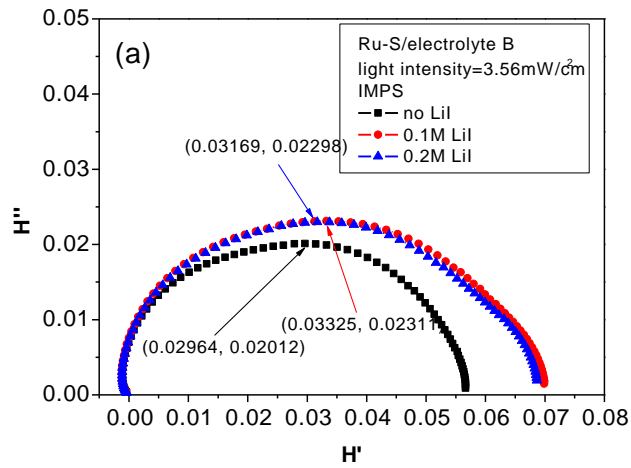


圖 4-55 於光強度 3.56mW/cm² 下，電解質 B 對(a)Ru-S(b) Crosslinked Ru-S (c)Ru-S-co-GPTA 元件之 IMPS 圖譜

表 4-27 在光強度 $3.56\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B(含 0-0.2M LiI)對 Ru-S、

Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS}

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-co-GPTA	
	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMVS}} \times 10^3(\text{s})$	$\tau_{\text{IMPS}} \times 10^3(\text{s})$
No LiI	9.7	1.69	13.8	1.5	12.2	1.5
0.1M LiI	21.9	1.5	17.4	2.13	19.5	1.69
0.2M LiI	27.7	1.69	27.7	1.69	24.7	1.69

表 4-28 在光強度 $3.56\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，電解質 B(含 0-0.2M LiI) 對 Ru-S、

Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之電子擴散係數 D 及電子收集效率 η_{CC}

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-co-GPTA	
	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$	$D \times 10^7(\text{m}^2/\text{s})$	$\eta_{\text{CC}} \times 100\%$
No LiI	1.01	82.6%	1.13	89.1%	1.13	87.7%
0.1M LiI	1.13	93.2%	0.8	87.8%	1.01	91.3%
0.2M LiI	1.01	93.9%	1.01	93.9%	1.01	93.2%

4.3.3.5 電解質 B(含 0.1M LiI)：針對不同光強度之 IMVS/IMPS 探討

以含 0.1M LiI 的電解質 B 為例，若改變不同光強度，由 4.5mW/cm^2 ， 4.18mW/cm^2 至 3.56mW/cm^2 ，如圖 4-56 至圖 4-57 及表 4-29 至 4-30，發現當光強度減小時，不論是未改質 Ru-S，Crosslinked Ru-S 或 Ru-S-co-GPTA 其元件之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS} 均有增加的趨勢，因為光強度減弱，被激發至 TiO_2 層的電子數較少，相對產生 recombination 的機率也愈低，電子存活時間較長。由於電子在 TiO_2 存活時間長，因此電子擴散速率就相對較慢。因為不容易產生 recombination，故 η_{CC} 隨光強度減弱而漸增。



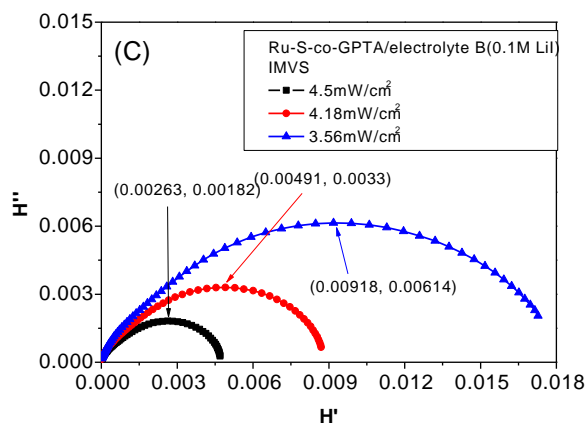
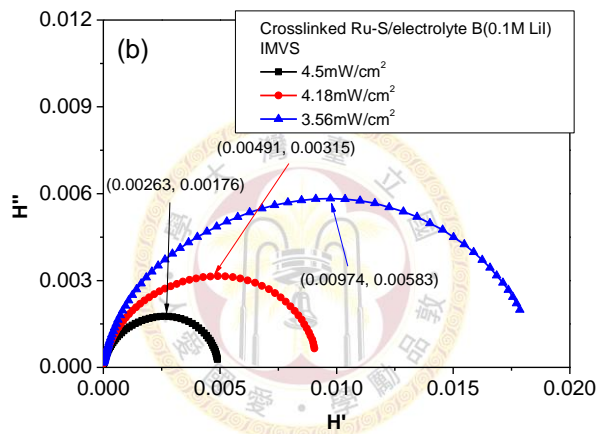
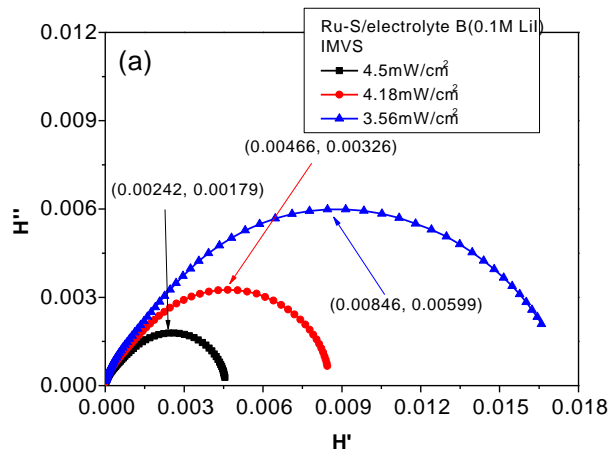


圖 4-56 於電解質 B(含 0.1M LiI)中，針對(a)Ru-S(b)Crosslinked Ru-S
(C)Ru-S-co-GPTA 元件改變不同光強度之 IMVS 圖譜

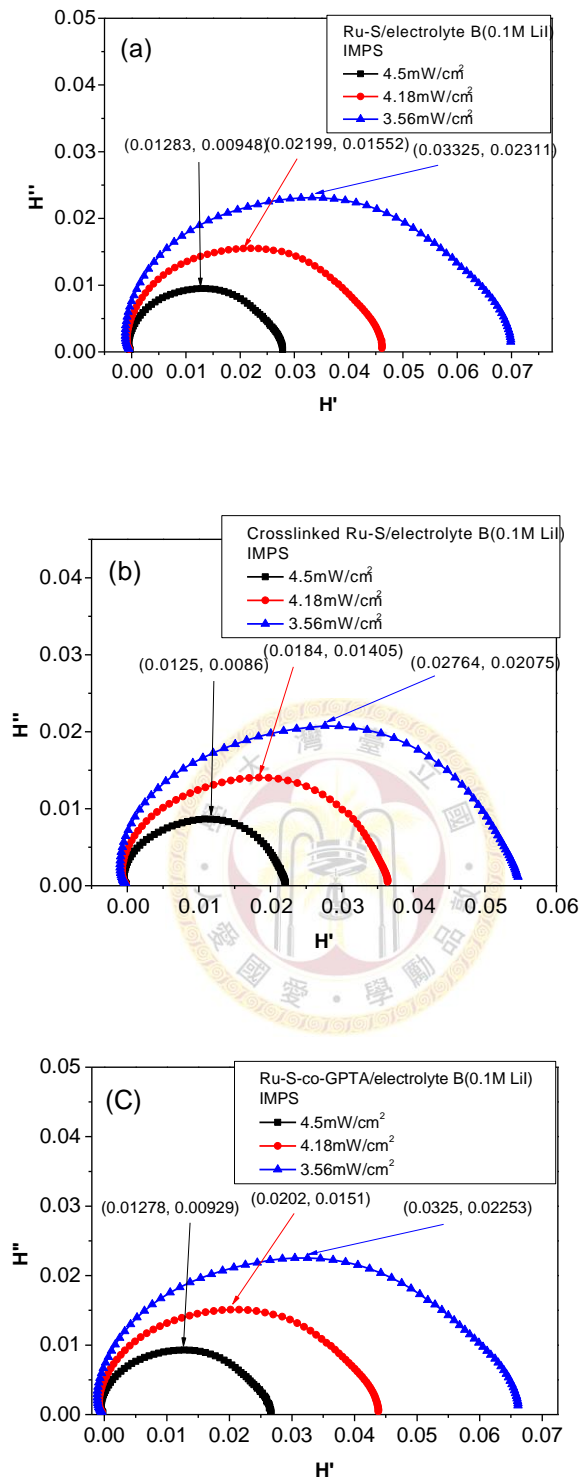


圖 4-57 於電解質 B(含 0.1M LiI)中，針對(a)Ru-S(b)Crosslinked Ru-S (C)Ru-S-co-GPTA 元件改變不同光強度之 IMPS 圖譜

表 4-29 於電解質 B(含 0.1M LiI)中，針對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及

Ru-S-co-GPTA 元件改變不同光強度之之 τ_{IMVS} 及 τ_{IMPS}

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-co-GPTA	
	$\tau_{IMVS} \times 10^3(s)$	$\tau_{IMPS} \times 10^3(s)$	$\tau_{IMVS} \times 10^3(s)$	$\tau_{IMPS} \times 10^3(s)$	$\tau_{IMVS} \times 10^3(s)$	$\tau_{IMPS} \times 10^3(s)$
4.5mW/cm ²	13.8	1.34	9.7	1.69	12.2	1.34
4.18mW/cm ²	15.5	1.34	12.2	1.9	15.5	1.5
3.56mW/cm ²	21.9	1.5	17.4	2.13	19.5	1.69

表 4-30 於電解質 B(含 0.1M LiI)中，針對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及

Ru-S-co-GPTA 元件改變不同光強度之之電子擴散係數 D 及電子

收集效率 η_{CC}

	Ru-S		Crosslinked Ru-S		Ru-S-co-GPTA	
	D×10 ⁷ (m ² /s)	$\eta_{CC} \times 100\%$	D×10 ⁷ (m ² /s)	$\eta_{CC} \times 100\%$	D×10 ⁷ (m ² /s)	$\eta_{CC} \times 100\%$
4.5mW/cm ²	1.27	90.3%	1.01	82.6%	1.27	89%
4.18mW/cm ²	1.27	91.4%	0.896	84.4%	1.13	90.3%
3.56mW/cm ²	1.13	93.2%	0.8	87.8%	1.01	91.3%

4.3.4 PMA 膠態電解質

4.3.4.1 PMA 膠態電解質對 Ru-S-co-GPTA 元件性能的影響

將電解質從液態換成膠態的 PMA 後，發現加以 10^{-3}M 濃度的 GPTA 可以將效率提升至 7.57%，並有 16.83 mA/cm^2 的電流值， V_{oc} 為 0.70V。Fill factor 也比未經改質的 Ru-S 略有提升，如圖 4-58 與表 4-31。PMA 膠態電解質系統的 V_{oc} 普遍較液態低一些，推測原因為，膠態電解質的 Γ/Γ_3 移動速率較慢，因此將染料還原的速度比液態電解質來的慢，使的累積在 TiO_2 上的電子更多機會將染料還原，造成 recombination 現象發生，導致 V_{oc} 降低。

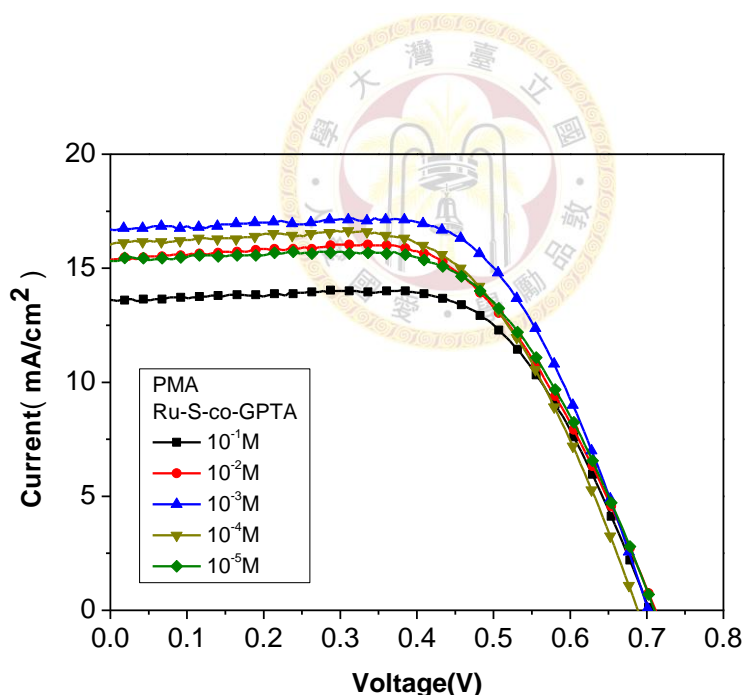


圖 4-58 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 元件在 PMA 膠態電解質下之 I-V 特徵曲線圖

表 4-31 不同濃度 GPTA 聚合之 Ru-S-co-GPTA 在 PMA 膠態電解質下之元件表現

PMA Electrolyte : 0.5M LiI , 0.05M I ₂ , 0.5M TBP in PMA:gel				
Concentration	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc (mA/cm ²)	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
10-1M GPTA	6.26±0.05	0.704±0.001	13.67±0.20	0.65±0.02
10-2M GPTA	6.73±0.02	0.711±0.002	15.40±0.07	0.62±0.01
10-3M GPTA	7.57±0.03	0.701±0.001	16.83±0.06	0.64±0.01
10-4M GPTA	6.93±0.02	0.686±0.001	16.12±0.10	0.63±0.01
10-5M GPTA	6.73±0.04	0.709±0.001	15.32±0.04	0.62±0.01

4.3.4.2 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 之交流阻抗分析

在照光下的交流阻抗分析與 bode plot 在改質前後則沒有呈現出太大的變化。但由於在未照光的交流阻抗分析中可以看到被大幅提升的 R_2 ，且暗電流較低，因此改質過的 Ru-S-co-GPTA 於 PMA 膠態電解質下較不易進行 recombination，如圖 4-59 至圖 4-62，表 4-32 至表 4-33。

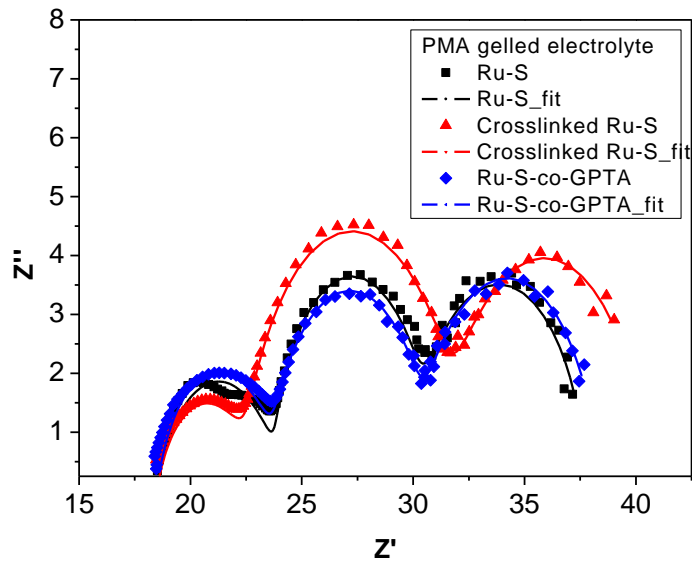


圖 4-59 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析 Nyquist 圖

表 4-32 照光下 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析

PMA gelled	R_s (ohm)	R_1 (ohm)	R_2 (ohm)	R_3 (ohm)	$T_1 \times 10^4$	$T_2 \times 10^3$	T_3	P_1	P_2	P_3
Ru-S	23.63	5.509	6.26	7.586	1.17	1.61	0.069	0.748	1.037	0.925
Crosslinked Ru-S	18.5	4.117	9.07	8.864	1.9	1.67	0.099	0.759	0.943	0.901
Ru-S-co-GPTA	25.13	5.335	6.532	8.006	0.835	1.48	0.074	0.809	0.972	0.915

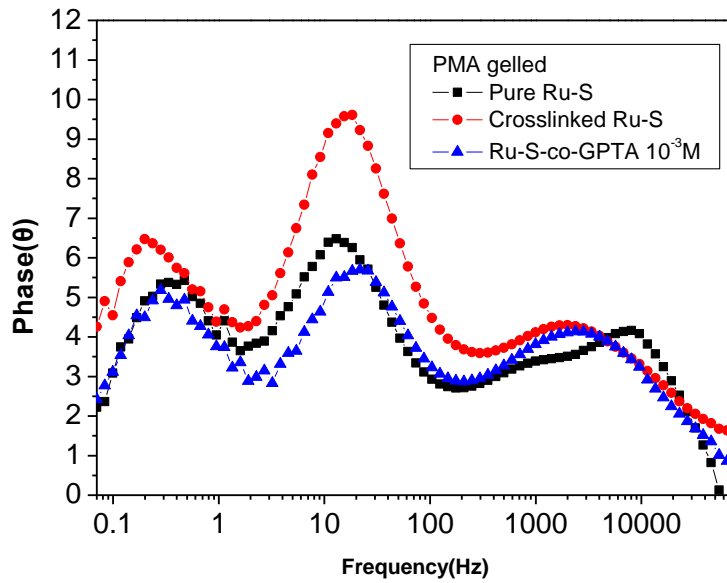


圖 4-60 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析 Bode 圖

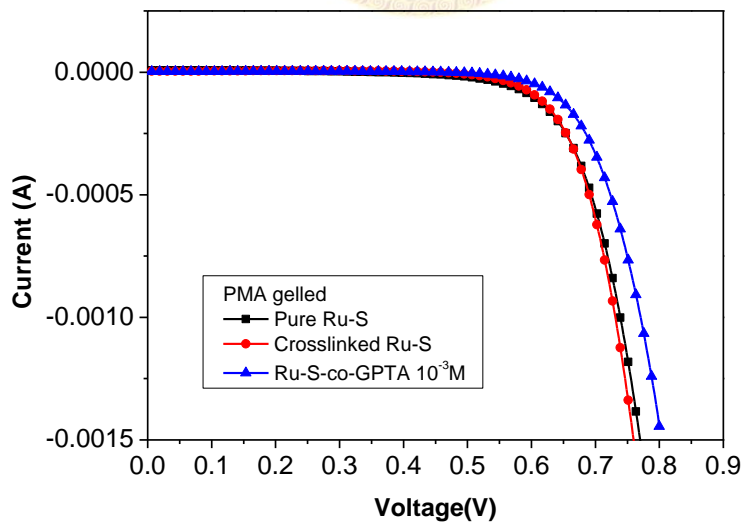


圖 4-61 在無照光下，Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 應用於 PMA 膠態電解質之 I-V 特徵曲線圖

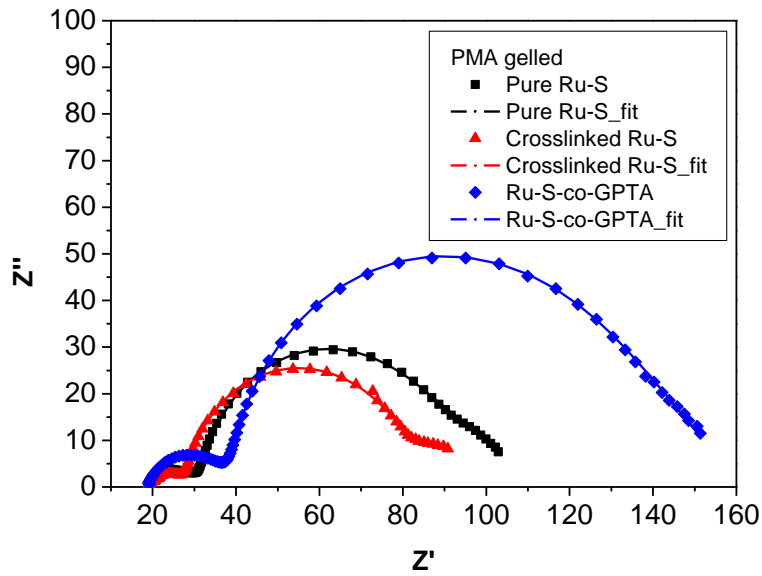


圖 4-62 在-0.7V 偏壓無照光下， Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 應用於 PMA 膠態電解質之交流阻抗分析圖

表 4-33 未照光下 PMA 膠態電解質對 Ru-S、Crosslinked Ru-S 與 Ru-S-co-GPTA 元件之交流阻抗分析

PMA gelled (dark)	R_s (ohm)	R_1 (ohm)	R_2 (ohm)	R_3 (ohm)	$T_1 \times 10^5$	$T_2 \times 10^3$	$T_3 \times 10^3$	P_1	P_2	P_3
Ru-S	22.48	9.83	46.17	36.02	4.16	10.70	1.648	0.816	0.573	1.076
Crosslinked Ru-S	19.18	7.691	43.34	38.39	21	1.349	37.02	0.694	1.003	0.46
Ru-S-co-GPTA	26.24	17.81	73.75	48.82	5.79	1.248	10.68	0.805	1.029	0.628

4.4 PMA 膠態電解質之 DSC 及流變儀鑑定

圖 4-63(a)為 PMA gelled electrolyte 升溫時的 DSC 圖譜，為一 sol-to-gel 的過程，發現在 47.8°C 有一吸熱峰，為 gel-sol 轉換溫度。由圖 4-63(b)流變儀鑑定得 G' 與 G'' 交於 45.5°C，推測 gel point 約在 45~48°C 之間。

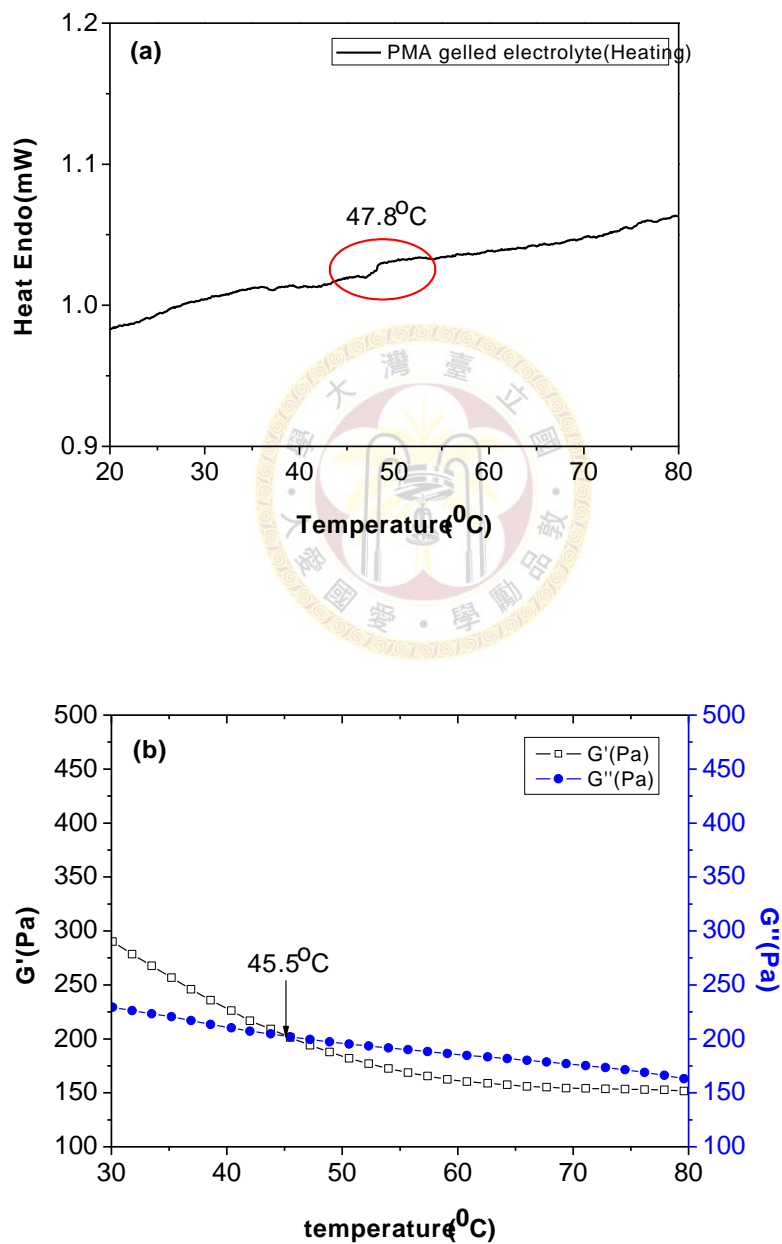


圖 4-63 PMA gelled electrolyte 之(a)DSC 升溫圖譜 (b)流變儀鑑定

4.5 Ru-S 在改質前後於液態和膠態電解質之 IPCE 分析

我們使用了單光儀將太陽模擬光源分成不同的單一波長光線，並量測在不同波長下，改質前後的 Ru-S 染料搭配液態電解質 B 和 PMA 膠態電解質表現出的效率(IPCE：Incident Photo to Current conversion Efficiency)。在液態電解質 B 中，於 500nm 至 550nm 中間，Ru-S-co-GPTA 有較高超過 80% 的轉換效率。PMA 膠態電解質於改質前後的 IPCE 值差異不大，唯獨當波長超過 550nm 時，未改質的 Ru-S 其 IPCE 值偏低。整體而言，液態電解質的 IPCE 值較 PMA 膠態來的高，如圖 4-64 至圖 4-65。

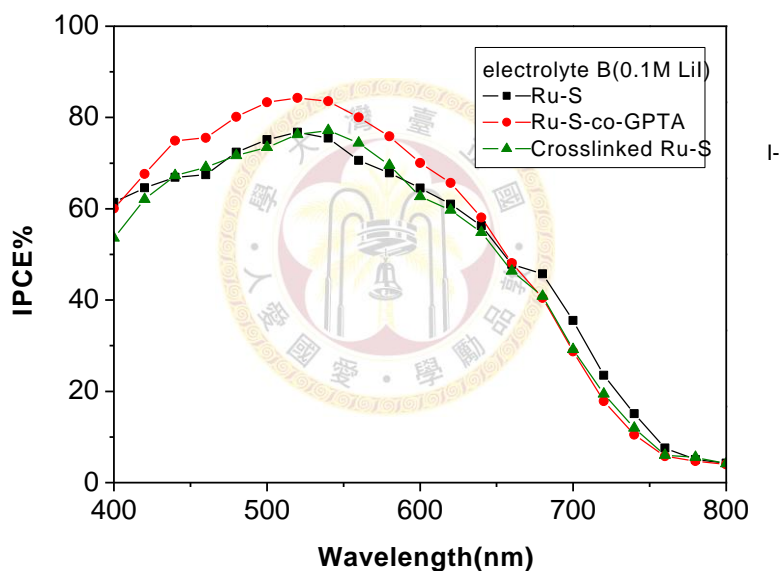


圖 4-64 電解質 B(0.1M LiI)對未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-co-GPTA 元件之 IPCE 圖譜

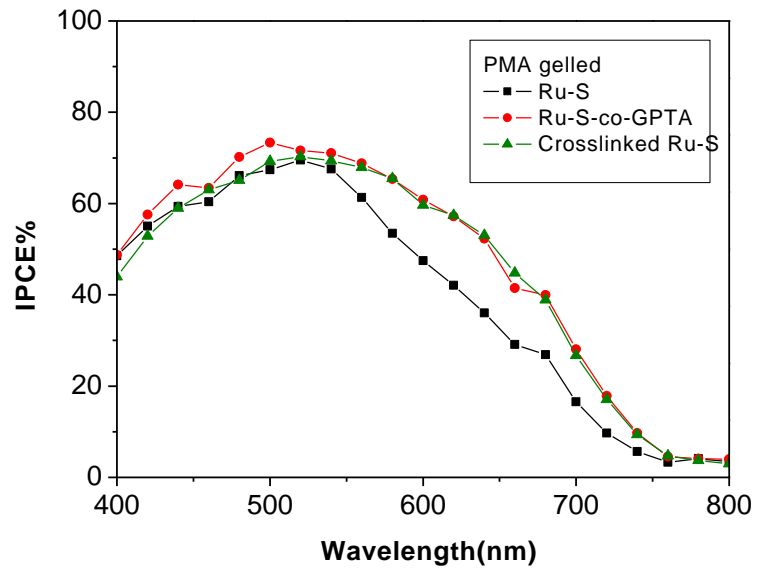


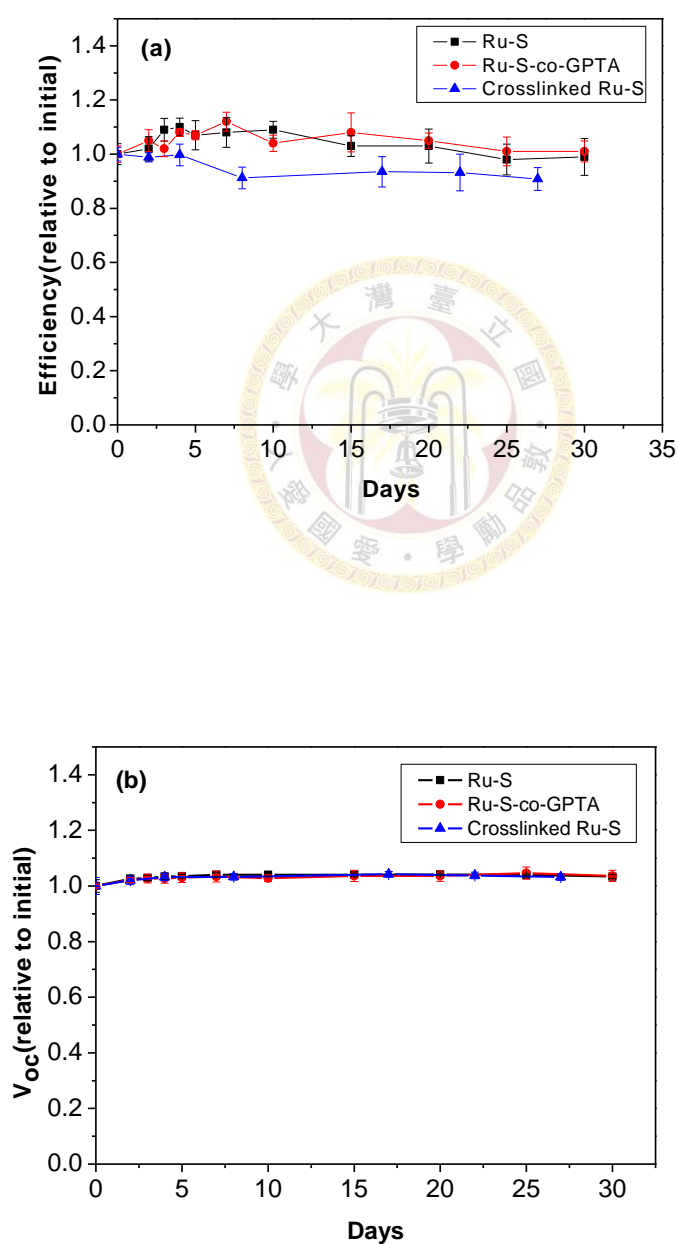
圖 4-65 PMA 膠態電解質對未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S、Ru-S-co-GPTA

元件之 IPCE 圖譜



4.6 元件長效性分析

分別針對未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA，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 與 Ru-S-co-GPTA 仍保有最初的表現，唯讀 Crosslinked Ru-S 的光電轉換效率掉了近 1 成，如圖 4-66。



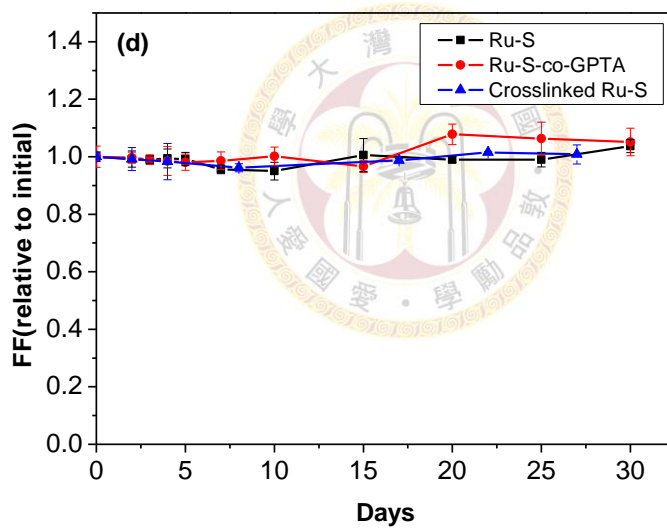
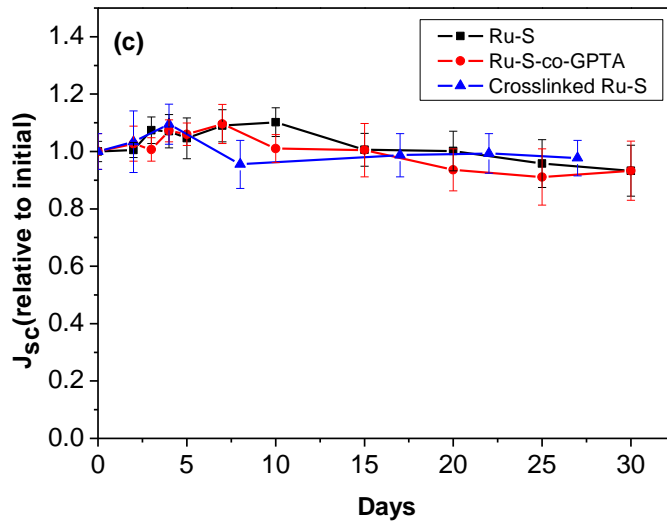
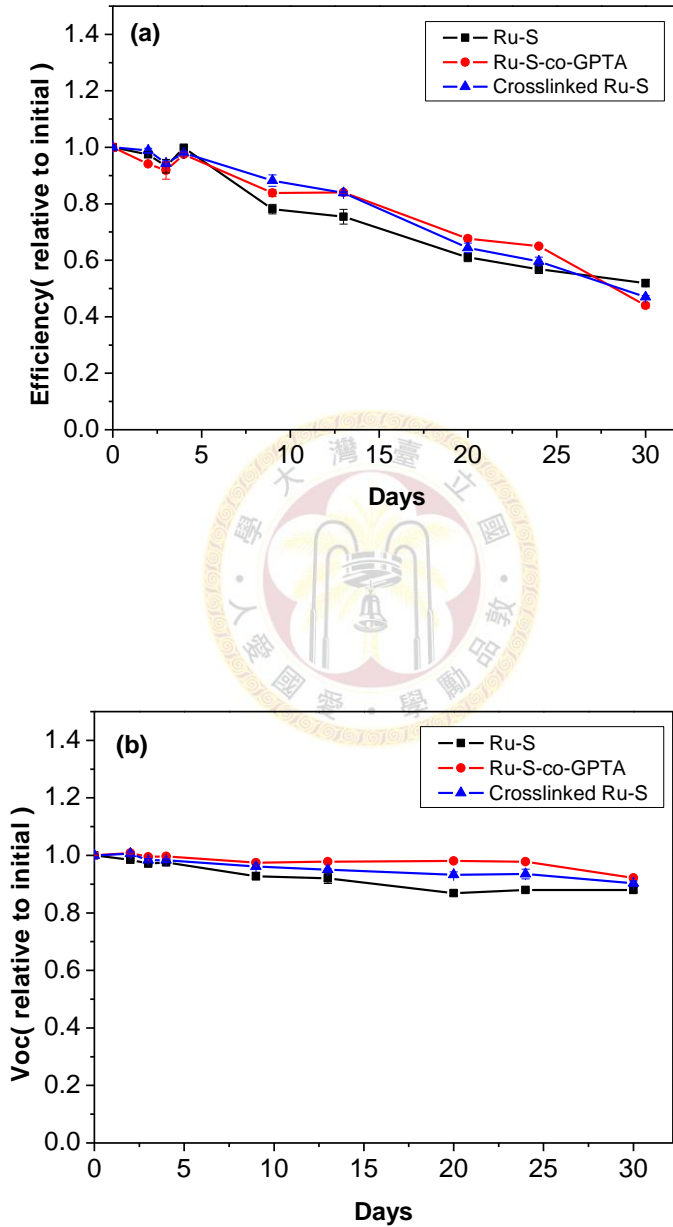


圖 4-66 未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 於室溫下的元件
長效性分析圖(a) η (b) Voc (c) Jsc (d) FF

若置於 60°C 的環境下進行長效性測試，由圖 4-67 發現，未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 的效率表現均隨時間增加而下降，至第 30 天時，光電轉換效率皆低於六成。



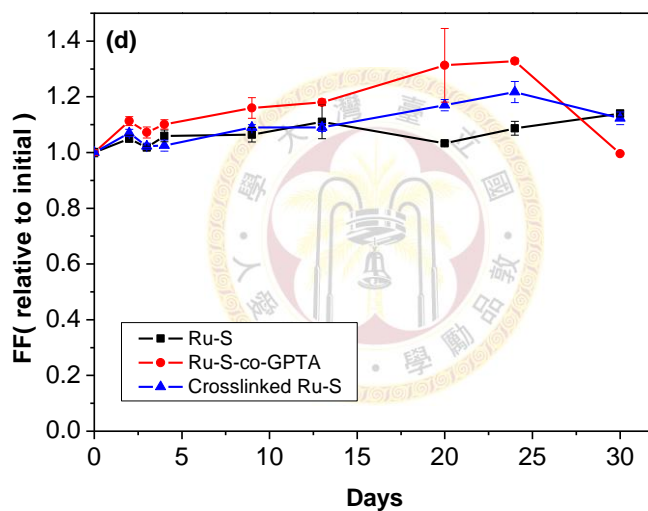
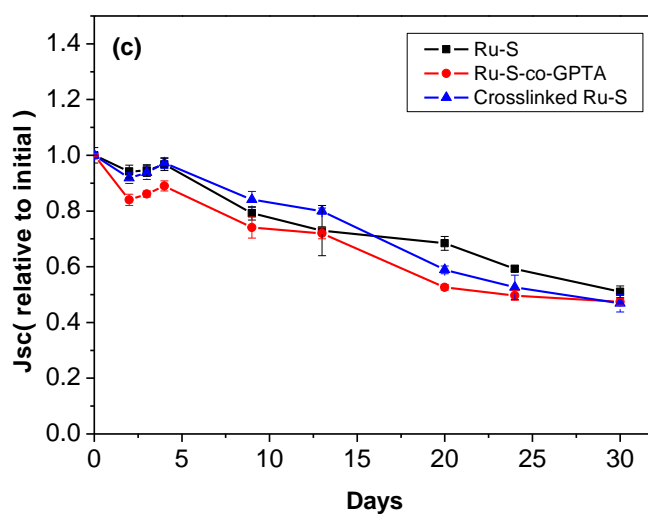


圖 4-67 未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 於 60°C 的元件長

效性分析圖(a) η (b) V_{oc} (c) J_{sc} (d) FF

第五章 結論

本篇論文使用實驗室自行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，本文使用交聯劑 GPTA，先利用鹼液進行 TiO₂ 脫附測試，以鹼液洗過後，Ru-S-co-GPTA 的 UV 吸收還有 89%，表示僅被鹼液洗掉 11%。Crosslinked Ru-S 剩下 62%，然而未做任何改質的 Ru-S，UV 吸收僅剩原先的 28%，證明 Ru-S-co-GPTA 確實有保護 Ru-S 的作用

接著分別以液態電解質 A、B 及膠態電解質，搭配未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 去做元件效率測試。發現當電解質 A 中 LiClO₄ 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 LiClO₄ 時，V_{oc} 下降緩慢，當未加 LiClO₄ 時，以 10⁻³M GPTA 作改質可得較高的效率 7.32%。當含 0.05M LiClO₄ 時，以 10⁻³M GPTA 進行改質可得較高效率 7.68%，但當電解質內 LiClO₄ 濃度增至 0.25M 時，改質過的效率並沒有原先來的高，最高結果一樣是以 10⁻³M GPTA 改質後所得到的 7.53%。電解質 B 方面，當以 10⁻⁴M GPTA 作表面改質可得到 7.88% 的光電轉換效率。此時改變 LiI 濃度，如同電解質 A 改變 LiClO₄ 濃度一樣，去做交流阻抗分析，發現 R₂ 值均隨著 Li⁺ 增加而減少，顯示增加 Li⁺ 會加快 I₁/I₃ 的移動，使的 TiO₂ 界面阻力減小。使用電解質 B 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。若由不同光強度來看，電荷收集效率隨光強度減弱而增大。

換成 PMA 膠態電解質，以 10⁻³M GPTA 作元件表面改質可得較高的效率 7.57%，以電解質 B 及 PMA 膠態電解質做 IPCE 分析。於液態電解質

B 中，在 500nm 至 550nm 中間，Ru-S-co-GPTA 有較高超過 80% 的轉換效率。PMA 膠態電解質於改質前後的 IPCE 值差異不大，唯獨當波長超過 550nm 時，未改質的 Ru-S 其 IPCE 值偏低。整體而言，液態電解質的 IPCE 值較 PMA 膠態來的高。

最後使用較不易揮發的 PMA 膠態電解質進行元件長效性分析，於室溫下經過一個月後，未改質 Ru-S 和 Ru-S-co-GPTA 仍然保有原先的效果，唯獨 Crosslinked Ru-S 的光電轉換效率掉了近一成。若於 60°C 下量測元件長效性，未改質 Ru-S、Crosslinked Ru-S 及 Ru-S-co-GPTA 的效率表現均隨時間增加而下降，至第 30 天時，光電轉換效率皆低於六成。

。



參考資料

1. D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954)
2. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991)
3. L. Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2433 (2004)
4. H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 437 (1968)
5. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, *Nature* **261**, 402 (1976)
6. M. Grätzel, *Nature* **414**, 338 (2001)
7. R. Y. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki, and K. Noda, *Applied Physics Letters* **94**, 073308 (2009)
8. Y. Saito, A. Ogawa, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, *Chem. Lett.* **39**, 488489 (2010)
9. M. K. Nazeeruddin, R. Humphery-Baker, P. Liska, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **107**, 8981 (2003)
10. S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **101**, 2576 (1997)
11. M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, *Curr. Sci.* **66**, 706 (1994)
12. R. Katoh, M. Kasuya, S. Kodate, A. Furube, N. Fuke, and N. Koide, *J. Phys. Chem. C* **113**, 20738 (2009)
13. 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)
14. O. Taratula, E. Galoppini, D. Chu, Z. Zhang, H. Chen, G. Saraf, and Y. Lu, *J. Phys. Chem. B* **110**, 6506 (2006)

- 15.C. Klein, M. K. Nazeeruddin, D. D. Censo, P. Liska, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **43**, 4216 (2004)
- 16.H. Seo, M. K. Son, I. Shin, J. K. Kim, K. J. Lee, K. Prabakar, and H. J. Kim, *Electrochimica Acta* **55**, 4120 (2010)
- 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.N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Edit.* **45**, 2338 (2006)
- 23.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)
- 24.A. S. Polo, M. K. Itokazu, and N. Y. Murakami Iha, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1343 (2004)
25. 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)
- 26.M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, and M. Grätzel,

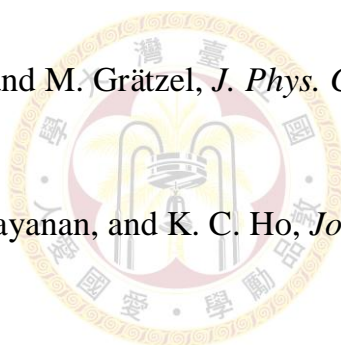
- Inorg. Chem.*, **38**, 6298 (1999)
- 27.A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95**, 49 (1995)
- 28.A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **33**, 269 (2000)
- 29.S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, and M. Grätzel, *Langmuir* **18**, 952 (2002)
- 30.P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2**, 402 (2003)
- 31.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)
- 32.D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7732 (2006)
- 33.M. K. Nazeeruddin, D. Di Censo, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 189 (2006)
- 34.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)
- 35.S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4808 (2009)
- 36.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)
- 37.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)
- 38.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)
- 39.C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, and K. C. Ho, *Angew.Chem. Int. Edit.* **45**, 5822 (2006)
- 40.C. Y. Chen, S. J. Wu, J. Y. Li, C. G. Wu, J. G. Chen, and K. C. Ho, *Adv. Mater.* **19**, 3888 (2007)
- 41.K.-J. Jiang, N. Masaki, J. Xia, S. Nodab, and S. Yanagida, *Chem. Commun.* 2460 (2006)
- 42.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)
43. F. Gao, Y. Cheng, Q. Yu, S. Liu, D. Shi, Y. Li, and P. Wang, *Inorg. Chem.* **48**, 2664 (2009)
- 44.C. S. Karthikeyan, H. Wietasch, and M. Thelakkat, *Adv. Mater.* **19**, 1091 (2007)
- 45.J. H. Yum, H. Jung, C. Baik, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2**, 100 (2009)
- 46.G. Redmond, D. Fitzmaurice, *Chem. Mater.* **6**, 686 (1994)
- 47.P. V. Kamat, I. Bedja, S. Hotchandani, and L. K. Patterson, *J. Phys. Chem.* **100**, 4900 (1996)
- 48.H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, and S. E. Lindquist, *J. Phy. Chem. B* **101**, 2598 (1997)
- 49.D. Liu, G. L. Hug, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **99**, 16768 (1995)
- 50.I. Bedja, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **98**, 4133 (1994)
- 51.M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993)

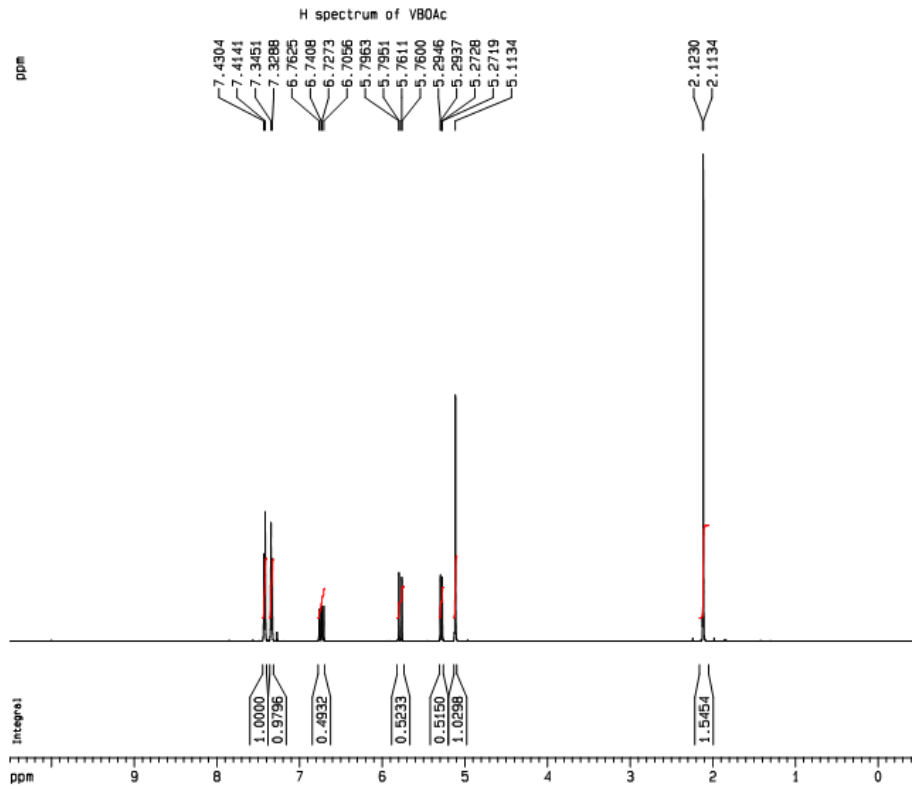
- 52.O. Kohle, S. Ruile, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **35**, 4779 (1996)
- 53.V. Shklover, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.-U. Nissen, and M. Grätzel, *Chem. Mater.* **9**, 430 (1997)
- 54.R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, and F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7099 (1990)
- 55.R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* **36**, 2 (1997)
- 56.N. G. Park, J. Van de Langemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8989 (2000)
- 57.B. Sun, A. V. Vorontsov, and P. G. Smirniotis, *Langmuir* **19**, 3151 (2003)
- 58.D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Edit.* **18**, 2014 (1995)
- 59.S. D. Burnside, V. Shklover, C. Barbe, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, and M. Grätzel, *Chem. Mater.* **10**, 2419 (1998)
- 60.J. Weidmann, T. Dittrich, E. Konstantinova, I. Lauermann, I. Uhlenndorf, and F. Koch, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **56**, 153 (1999)
- 61.C. J. Barbé, F. Árendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, *J. Am. Cera. Soc.* **80**, 3157 (1997)
62. Y. Qiu, W. Chen, and S. Yang, *Angew. Chem.* **122**, 3757 (2010)
63. M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 3 (2004)
- 64.A. Hauch, A. Georg, *Electrochimica Acta* **46**, 3457 (2001)
- 65.A. Kay, M. Grätzel, *Sol. Energy Mater Sol Cells* **44**, 99 (1996)
- 66.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)
- 67.Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *J. Photochem.*

- Photobiol. A*, **164**, 153 (2004)
- 68.R. Senadeera, N. Fukuri, Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida,
Chem. Commun., 2259 (2005)
- 69.G. Wolfbauer, A. M. Bond, J. C. Eklund, and D. R. MacFarlane, *Sol.*
Energy Mater. Sol. Cells **70**, 85 (2001)
70. Z. Yu, M. Gorlov, J. Nissfolk, G. Boschloo, and L. Kloo, *J. Phys. Chem. C*
114, 10612 (2010)
- 71.P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, and M.
Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7164 (2004)
- 72.Z. Zhang, P. Chen, T. N. Murakami, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel,
Adv. Funct. Mater. **18**, 341 (2008)
- 73.S. Günes, N. S. Sariciftci, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 581 (2008)
- 74.L. S. Mende, M. Grätzel, *Thin Solid Film* **500**, 296 (2006)
75. E. Stathatos, P. Lianos, U. L. Stangar, B. Orel, *Adv. Mater.* **14**, 5, 354
(2002)
76. T. C. Wei, C. C. Wan, Y. Y. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1892,
(2007)
77. P. J. Li, J. H. Wu, M. L. Huang, S. C. Hao, Z. Lan, Q. H. Li, S. J. Kang,
Electrochim. Acta **53**, 903 (2007)
78. P. Petrov, I. Berlinova, C. B. Tsvetanov, S. Rosselli, A. Schmid, A. B.
Zilaei, T. Miteva, M. Dürr, A. Yasuda, G. Nelles, *Macromol. Mater. Eng.*
293, 598 (2008)
- 79.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)
- 80.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)

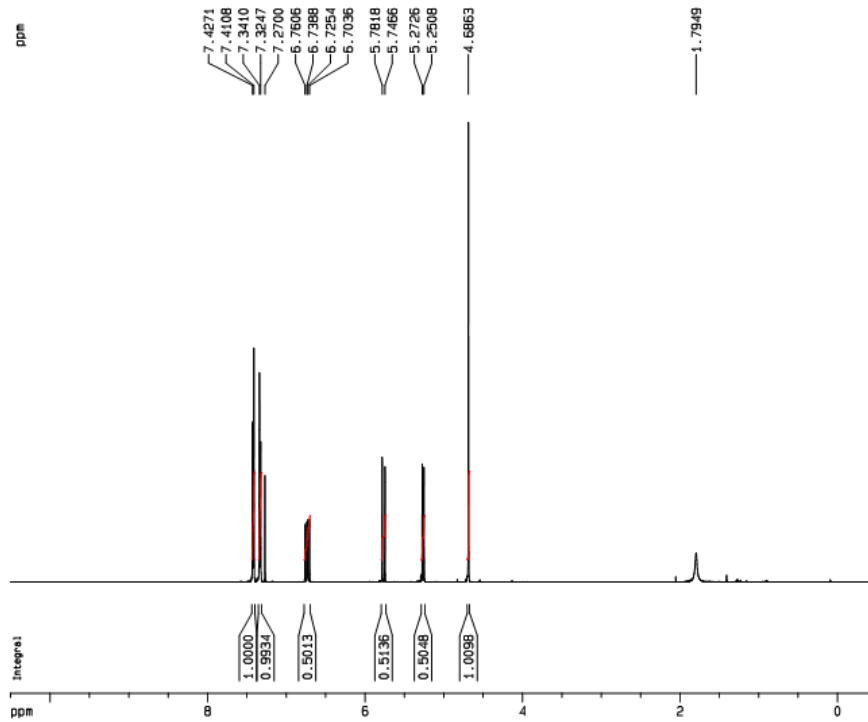
81. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **107**, 13280 (2003)
82. M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **164**, 3 (2004)
83. T. Mitsumori, I. M. Craig, I. B. Martini, B. J. Schwartz, and F. Wudl, *Macromolecules* **38**, 4698 (2005)
84. A. A. Farah, W. J. Pietro, *Canadian Journal of Chemistry*, **82**, 595 (2004)
85. 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)
86. L. D. Ciana, W. J. Dressick, and A. Von Zelewsky, *J. Heterocyclic Chem.* **27**, 163 (1990)
87. Q. Wang, J.-E. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 14945 (2005)
88. K. M. Lee, V. Suryanarayanan, and K. C. Ho, *Journal of Power Source*, **185**, 1605 (2008)
89. www.autolab-instruments.com
90. M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hirsch, R. Sastrawan, and H. J. Gores, *Electrochim. Acta.* **52**, 161 (2006)



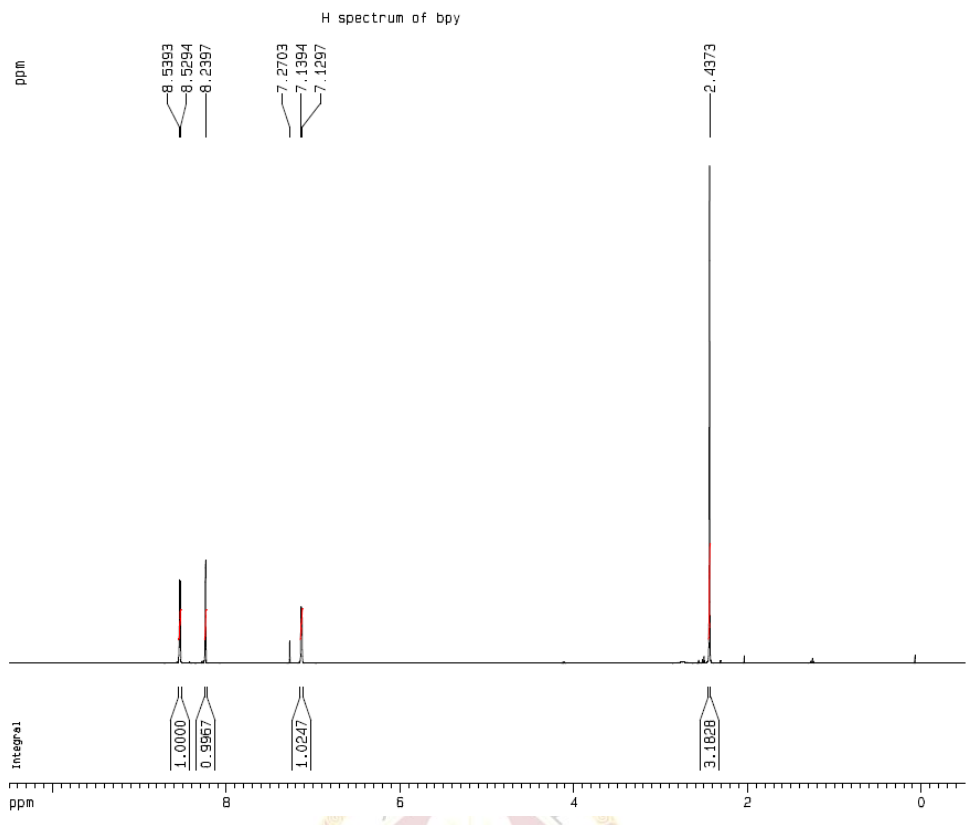
附錄 1



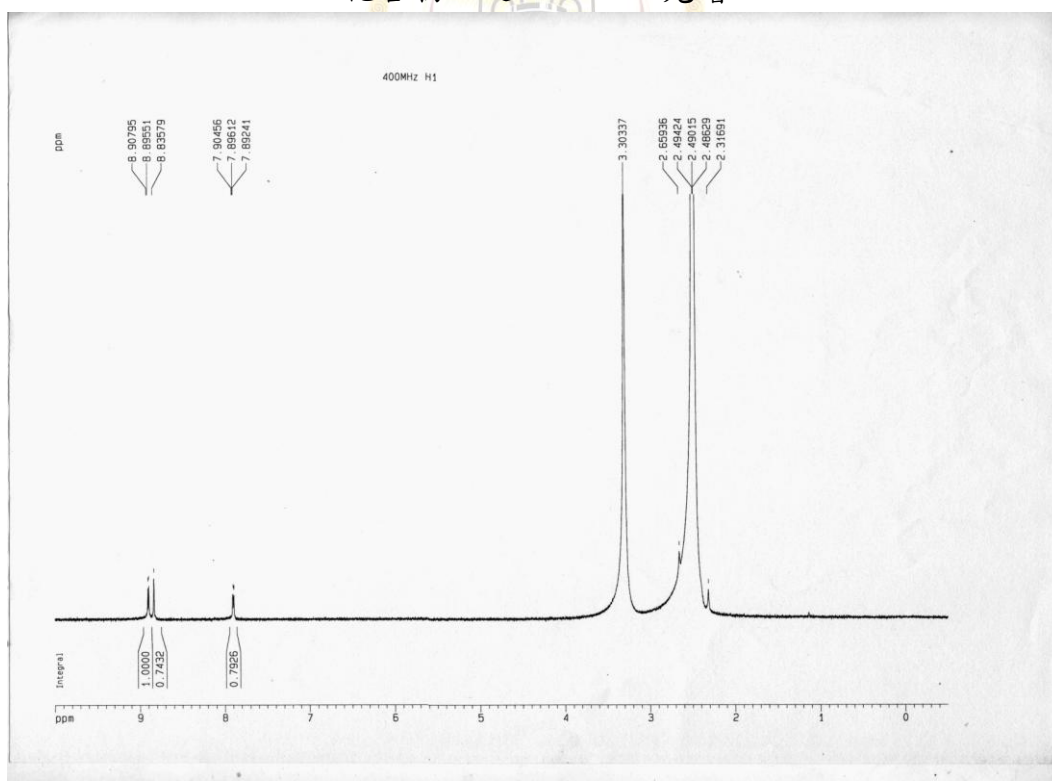
化合物 1 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



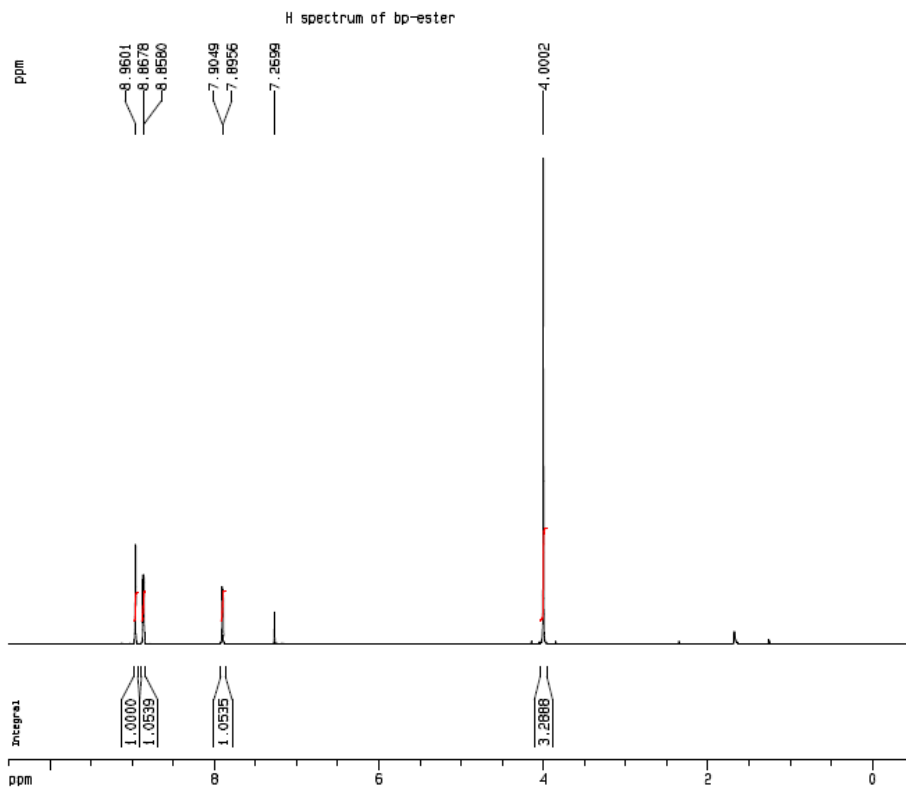
化合物 2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



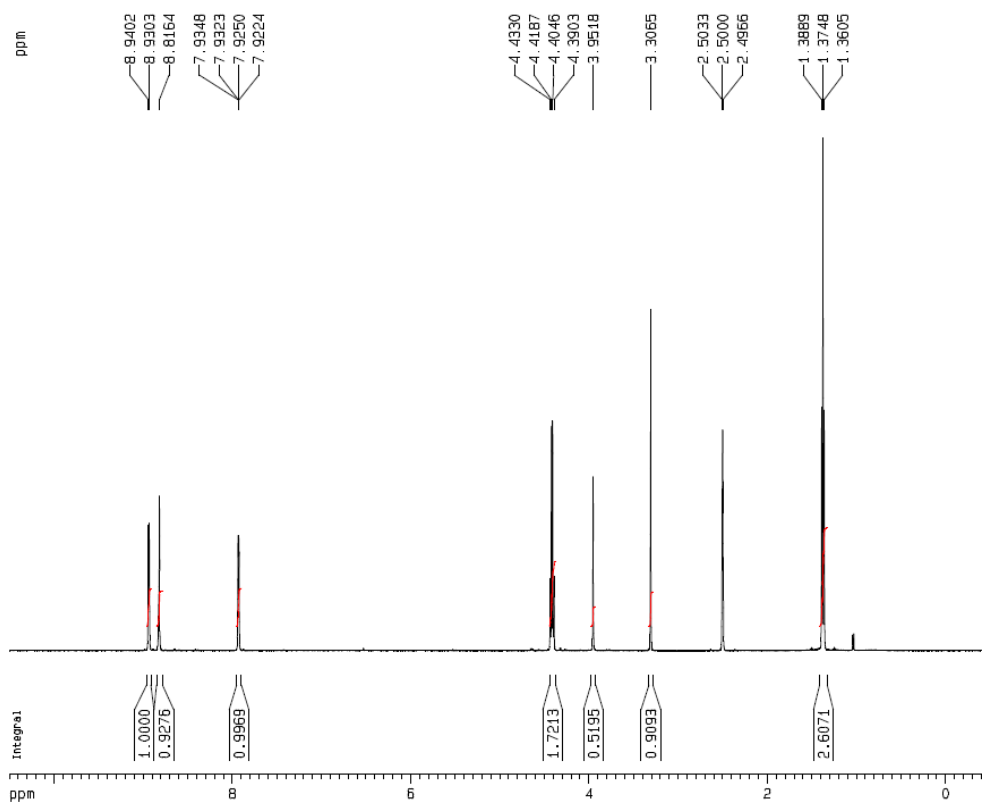
化合物 3 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



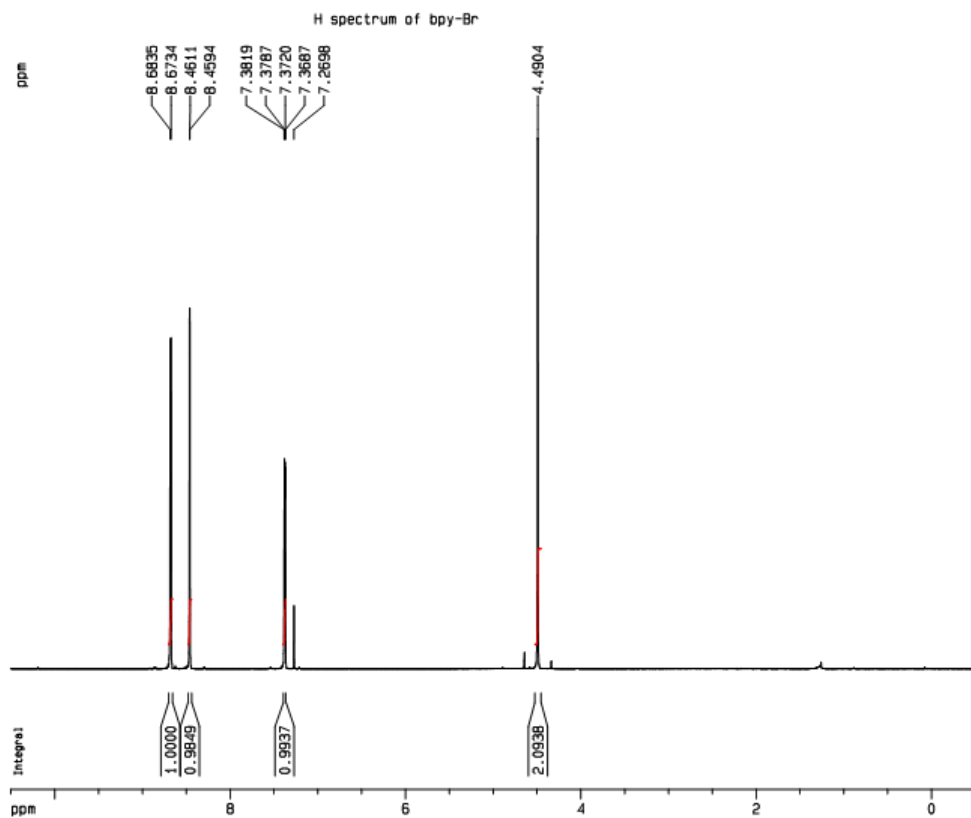
化合物 4 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



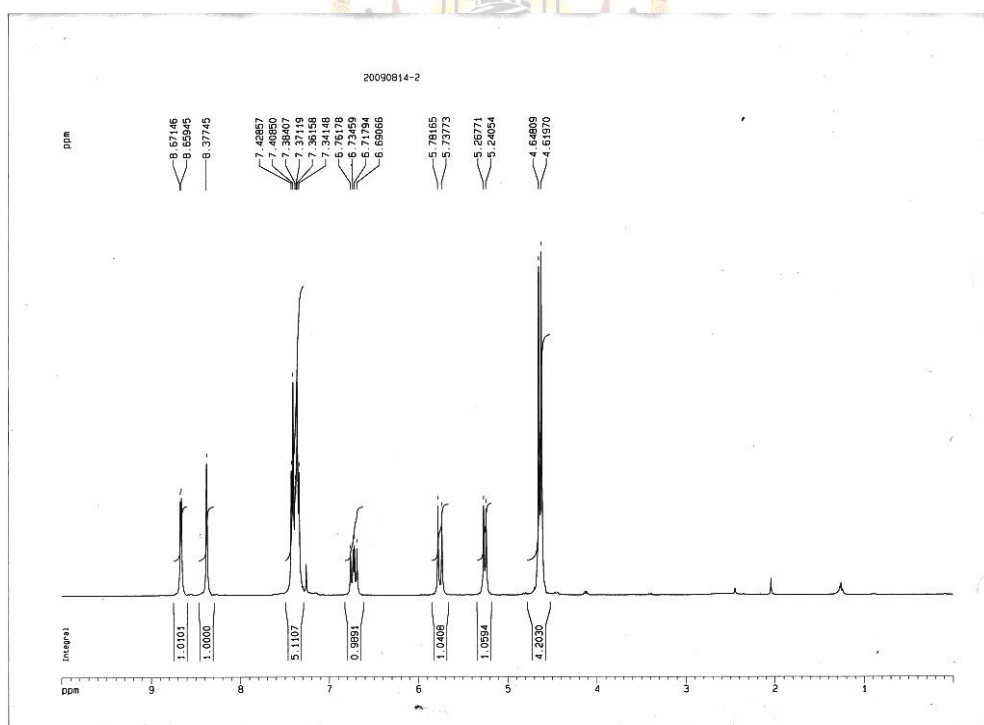
化合物 5 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



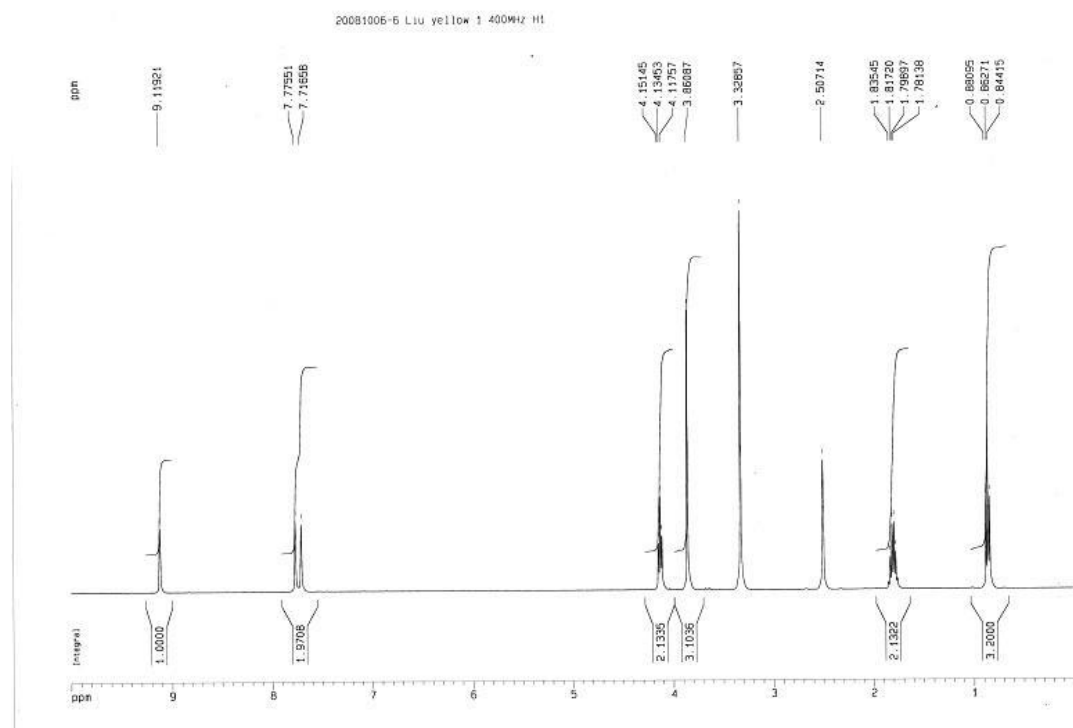
化合物 6 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



化合物 7 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



化合物 8 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII)之¹H-NMR光譜



附錄 2

2.1 使用交聯劑 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)改質 Ru-S 之探討

EGDMA 結構圖如圖 A2-1，同樣地，將其與 Ru-S 進行交聯反應後，以鹼液進行 UV-Vis 的脫附測試，證明其有固定染料的功能，避免被含鹼溶液洗下來，洗過之後還保有 78% 的 Ru-S，如圖 A2-2。改變不同濃度的 EGDMA，以電解質 B(含 0.1M LiI)進行光電轉換效率測試，發現改質後的效率並沒有比未改質來的好，如圖 A2-3 及表 A2-1。嘗試以 EGDMA 和 GPTA1 比 1 混合後進行測試，仍未得到較佳的效果，如圖 A2-4 及表 A2-2。

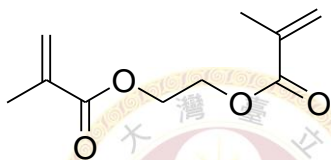


圖 A2-1 EGDMA 結構圖

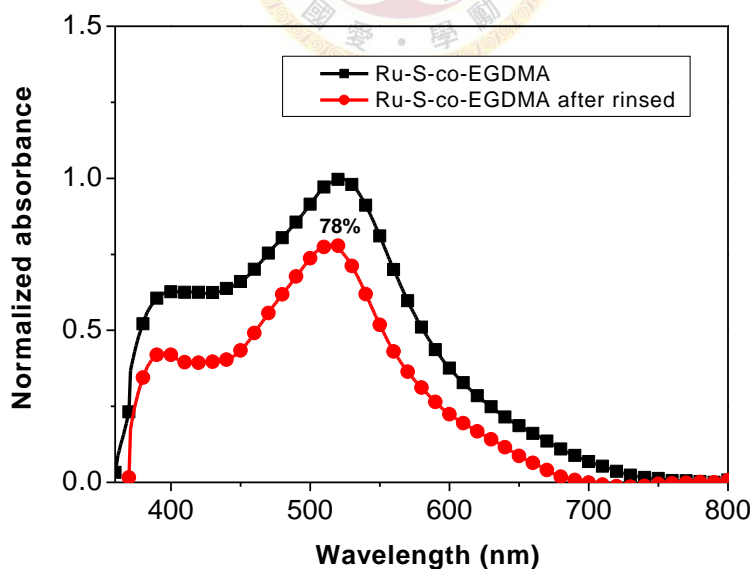


圖 A2-2 Ru-S-co-EGDMA 之 TiO_2 脫附測試之 UV-Vis 光譜圖

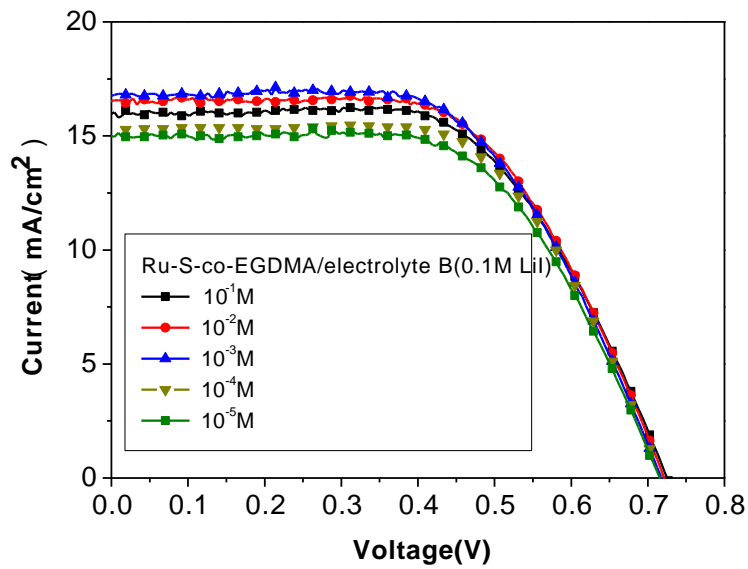


圖 A2-3 不同濃度 EGDMA 聚合之 Ru-S-co-EGDMA 元件在電解質 B(0.1M LiI)下之 I-V 特徵曲線圖

表 A2-1 不同濃度 EGDMA 聚合之 Ru-S-co-EGDMA 元件在電解質 B(0.1M LiI)下之元件表現

Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.1M LiI, 0.05M I ₂ , 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Concentration	η (%)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	ff
Ru-S	7.53±0.04	0.740±0.001	18.24±0.04	0.56±0.01
Crosslinked Ru-S	7.38±0.04	0.693±0.001	17.36±0.08	0.61±0.01
10-1M EGDMA	7.00±0.13	0.730±0.004	16.07±0.35	0.60±0.01
10-2M EGDMA	7.07±0.14	0.724±0.003	16.31±0.66	0.60±0.01
10-3M EGDMA	7.14±0.23	0.723±0.005	16.71±0.27	0.59±0.02
10-4M EGDMA	6.73±0.11	0.717±0.001	15.32±0.26	0.61±0.02
10-5M EGDMA	6.61±0.11	0.718±0.003	15.11±0.36	0.61±0.01

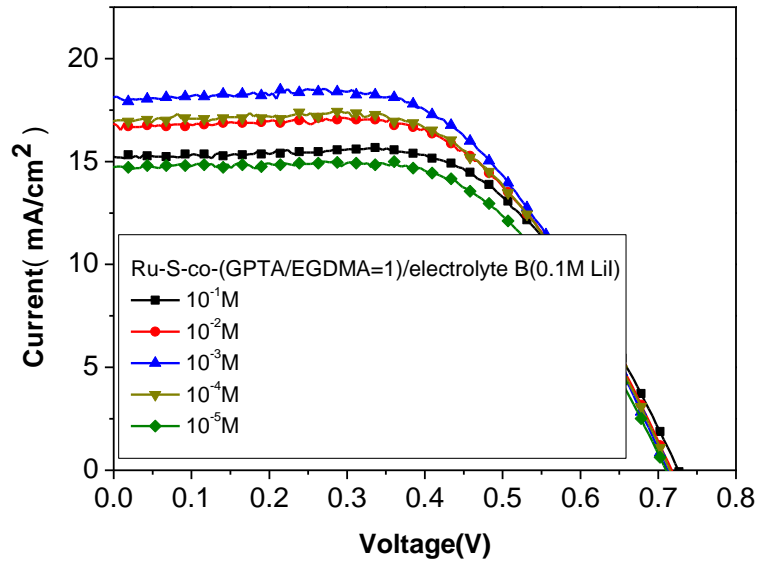


圖 A2-4 不同濃度 GPTA/EGDMA=1 聚合之 Ru-S-co-(GPTA/EGDMA=1)元件在電解質 B(0.1M LiI)下之 I-V 特徵曲線圖

表 A2-2 不同濃度 GPTA/EGDMA=1 聚合之 Ru-S-co-(GPTA/EGDMA=1)在電解質 B(0.1M LiI)下之元件表現

Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.1M LiI, 0.05M I₂, 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Concentration	η(%)	Voc(V)	Jsc(mA/cm²)	ff
Ru-S	7.53±0.04	0.740±0.001	18.24±0.04	0.56±0.01
Crosslinked Ru-S	7.38±0.04	0.693±0.001	17.36±0.08	0.61±0.01
10-1M EGDMA/GPTA=1	6.52±0.20	0.726±0.001	14.88±0.77	0.61±0.02
10-2M EGDMA/GPTA=1	7.00±0.10	0.718±0.003	16.71±0.28	0.58±0.02
10-3M EGDMA/GPTA=1	7.35±0.12	0.713±0.004	17.80±0.38	0.58±0.02
10-4M EGDMA/GPTA=1	7.00±0.08	0.711±0.007	16.99±0.34	0.58±0.01
10-5M EGDMA/GPTA=1	6.33±0.23	0.710±0.001	14.93±0.48	0.60±0.01

2.2 使用交聯劑 4-vinylbenzo-18-crown-6(VBC)改質 Ru-S 之探討

VBC 結構圖如圖 A2-5，同樣地，將其與 Ru-S 進行交聯反應後，以鹼液進行 UV-Vis 的脫附測試，證明其有固定染料的功能，避免被含鹼溶液洗下來，洗過之後還保有 70% 的 Ru-S，如圖 A2-6。改變不同濃度的 VBC，以電解質 B(含 0.1M LiI)進行光電轉換效率測試，發現改質後的效率並沒有比未改質來的好，如圖 A2-7 及表 A2-3。嘗試以 VBC 和 GPTA1 比 1 混合後進行測試，仍未得到較佳的效果，如圖 A2-8 及表 A2-4。

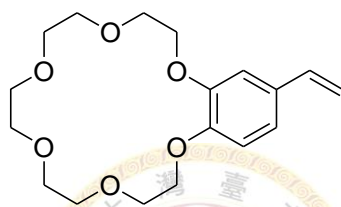


圖 A2-5 VBC 結構圖

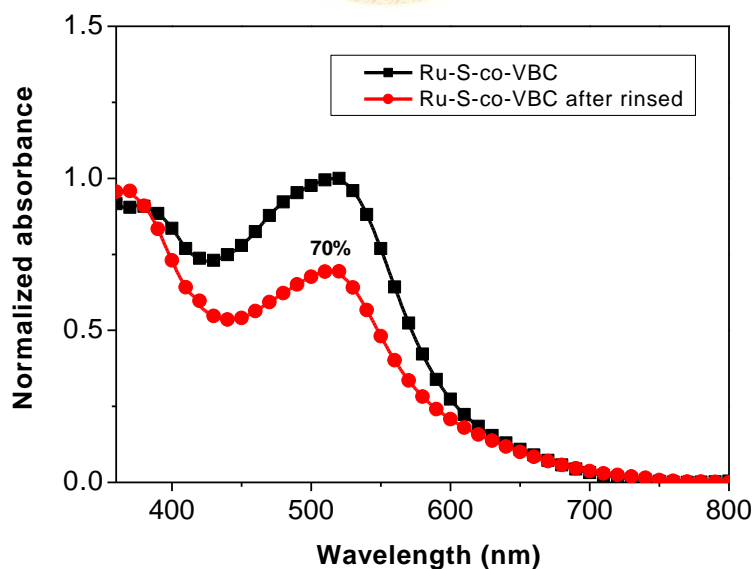


圖 A2-6 Ru-S-co-VBC 之 TiO₂ 脫附測試之 UV-Vis 光譜圖

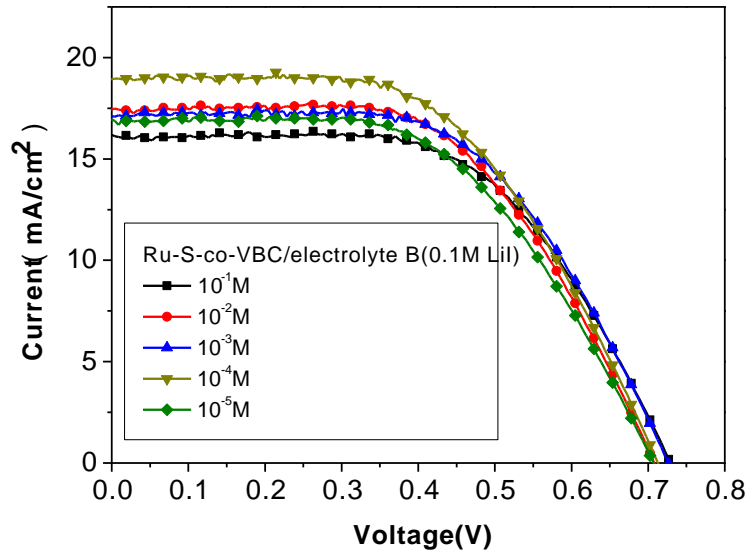


圖 A2-7 不同濃度 VBC 聚合之 Ru-S-co-VBC 元件在電解質 B(0.1M LiI)

下之 I-V 特徵曲線圖

表 A2-3 不同濃度 VBC 聚合之 Ru-S-co-VBC 在電解質 B(0.1M LiI)

下之元件表現

Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.1M LiI, 0.05M I2, 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Concentration	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	ff
Ru-S	7.53±0.04	0.740±0.001	18.24±0.04	0.56±0.01
Crosslinked Ru-S	7.38±0.04	0.693±0.001	17.36±0.08	0.61±0.01
10-1M VBC	6.82±0.04	0.731±0.003	16.05±0.17	0.58±0.02
10-2M VBC	7.09±0.02	0.708±0.001	17.48±0.11	0.57±0.01
10-3M VBC	7.31±0.07	0.727±0.003	17.13±0.10	0.59±0.01
10-4M VBC	7.49±0.02	0.715±0.002	19.07±0.19	0.55±0.01
10-5M VBC	6.61±0.03	0.707±0.001	16.80±0.14	0.557±0.02

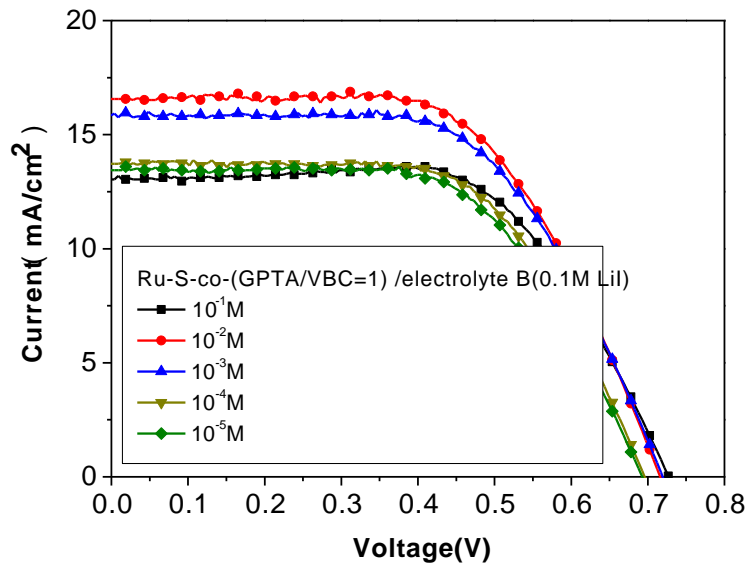


圖 A2-8 不同濃度 GPTA/VBC=1 聚合之 Ru-S-co-(GPTA/VBC=1)元件在電解質 B(0.1M LiI)下之 I-V 特徵曲線圖

表 A2-4 不同濃度 GPTA/VBC=1 聚合之 Ru-S-co-(GPTA/VBC=1) 在電解質 B(0.1M LiI)下之元件表現

Electrolyte B: 0.6M PMII, 0.1M LiI, 0.05M I2, 0.5M TBP, 0.1M GuNCS in MPN				
Concentration	$\eta(\%)$	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	ff
Ru-S	7.53±0.04	0.740±0.001	18.24±0.040	0.56±0.01
Crosslinked Ru-S	7.38±0.04	0.693±0.001	17.36±0.080	0.61±0.01
10-1M VBC/GPTA=1	6.08±0.04	0.728±0.004	13.00±0.262	0.64±0.02
10-2M VBC/GPTA=1	7.11±0.13	0.719±0.003	16.56±0.280	0.60±0.02
10-3M VBC/GPTA=1	6.91±0.09	0.721±0.004	15.85±0.129	0.61±0.02
10-4M VBC/GPTA=1	5.97±0.06	0.697±0.004	13.85±0.323	0.62±0.02
10-5M VBC/GPTA=1	5.74±0.10	0.699±0.006	13.48±0.223	0.61±0.02

