

東海大學化學所碩士論文

以[2,2]對環芳烷為主體合成新型
電洞傳輸材料應用於鈣鈦礦太陽能電池

**Novel [2,2]paracyclophane-based
Hole Transporting Materials for
Perovskite Solar Cells**

指導教授：張源杰 博士

Advisor: Yuan Jay Chang Ph.D.

余文聖

Wen-Sheng Yu

中華民國一零七年七月

July, 2018

誌謝

首先我要感謝我的父母親，仍然在我大學畢業之後繼續支持著我攻讀化學研究所，在研究所期間給予許多的支持，讓我不用顧慮其他因素，甚至在趕數據的最後半年內，鮮少回家陪伴父母，他們都沒有任何抱怨，讓我能夠全心全意投入於我的研究之中，他們是成就我人生的最大支持者。

接著要感謝指導教授張源杰老師，當我踏入有機光電材料實驗室時，其實內心非常地不安，很感謝張源杰老師對我有足夠的耐心以及給予我在實驗上非常大的自由度，當我在實驗上遭遇困難時，願意耐心的跟我討論實驗及分享。然而當我剛確定研究方向時，我的研究領域在學術界也仍然也處於剛開始發展的階段，因此從化合物的選擇及設計到元件的製作，甚至建立一間鈣鈦礦太陽能電池的專屬實驗室及一套電池的製作流程，老師也給我非常大的支持。

另外我要感謝台灣大學陳浩銘教授、柏安學長、哲偉，感謝你們提供許多鈣鈦礦太陽能電池的知識及技巧。

最後要感謝實驗室的每位成員：晏佐、榮聯、御綸、宜蓁、昱翔、伯鋒、羿君、羽萱、家瑋、長輝、瑜葶、姍婷、叡瑜、薪畲、曼伶、昱霖、信荃、亭萱、雅甄，在這苦悶的研究生涯中時時刻刻帶給實驗室許多的歡笑，讓我在這能夠在歡樂的實驗室氣氛下完成我的研究。

中文摘要

我們設計並成功合成了以 [2,2]對環芳烷([2.2]Paracyclophane , **PCP**)為主體的一系列 **WS** 化合物，在苯環核心上連接的三苯胺 (Triphenylamine , **TPA**)，以鄰位及對位的以及利用單鍵及雙鍵的方式鍵結。我們想要確定電洞傳輸材料的結構對於鈣鈦礦太陽能電池的影響，藉由電洞傳輸材料中 **TPA** 和 **PCP** 之間鍵結的不同在於鈣鈦礦太陽能電池的光伏性能。而我們做出的最佳元件轉換效率是化合物 **WS-F2** 所製作成的元件，最佳效率為 17.10%，高於最為廣泛使用的 **Spiro-OMeTAD** 作為電洞傳輸層的鈣鈦礦太陽能電池，而我們仍在優化元件以實現更高的性能。

英文摘要

We have designed and successfully synthesized *ortho* and *para* substituted with triphenylamine (TPA) bypass different-linked on [2.2] paracyclophane (PCP) based on hole-transporting materials (HTMs). We research the effect of the structure of the hole-transporting material on the photovoltaic performance of perovskite solar cells by different-link between TPA and PCP in the hole-transporting material. The **WS-F2** best PCE of **17.10%** was achievable for the corresponding devices, which was higher than that using state-of-the-art **Spiro-OMeTAD** as the HTMs. We are still optimizing device to achieve the high performance.

目錄

誌謝.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX
光譜目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 太陽能電池簡介.....	3
1-2-1 大氣質量.....	5
1-3 太陽能電池參數介紹.....	9
1-3-1 電壓-電流曲線.....	9
1-3-2 短路電流 (Short Circuit current, I_{sc}).....	9
1-3-3 開路電壓 (Open Circuit Voltage, V_{oc}).....	11
1-3-4 填充因子(Fill factor, FF).....	12
1-3-5 光電轉換效率(Power conversion efficiency, PCE).....	13
1-3-6 內部量子效率(Monochromatic incident photon-to-electron	

conversion efficiency, IPCE)	14
1-3-7 串聯電阻.....	14
1-3-8 並聯電阻.....	15
1-4 鈣鈦礦(Perovskite)太陽能電池簡介	16
第二章 元件製作與材料合成步驟	19
2-1 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池組成	19
2-2 n-i-p 鈣鈦礦太陽能電池組成	20
2-2-1 陰極(Cathode).....	20
2-2-2 電子傳輸層(An electron transport layer).....	20
2-2-3 鈣鈦礦主動層	21
2-2-3-1 快速沉積結晶法(Fast Deposition-Crystallization Procedure) ..	21
2-2-4 電洞傳輸層(Hole transport layer)	22
2-2-5 陽極(Anode)	22
2-2-6 溶液特性與選擇.....	23
2-3 CH ₃ NH ₃ PbI ₃ 鈣鈦礦太陽能電池之製作流程	23
2-3-1 FTO (Fluoride-doped Tin Oxide) 透明導電玻璃清洗.....	23
2-3-2 TiO ₂ (Titanium dioxide) 電子傳導層沉積	24
2-3-3 CH ₃ NH ₃ PbI ₃ 鈣鈦礦主動層沉積 (One-step Solution-Processed)	24
2-3-4 Spiro-OMeTAD 電洞傳導層沉積與 Au 電極之蒸鍍	26

2-4 實驗動機	28
2-5 合成策略	30
2-5-1 合成策略簡述	31
第三章 結果與討論	32
3-1 理論計算	32
3-3 電化學性質	37
3-5 空間電荷限制電流(Space Charge Limited Current,SCLC)	43
3-6 光激發螢光光譜與時間解析光激發螢光光譜(Time-Resolved Photoluminescence,TRPL)及光激發螢光光譜(Photoluminescence, PL)	44
3-7 元件效率	45
第四章 結論	47
實驗部分	48
參考文獻	59
光譜附圖	61

圖目錄

圖 1-1	太陽光能量到地表的路徑	2
圖 1-2	太陽能電池發電原理	4
圖 1-3	大氣質量(Air Mass)示意圖	5
圖 1-4	太陽能幅射光譜分佈	6
圖 1-5	P-N 介面及其所對應電位能示意圖。	8
圖 1-6	P-N 接面與內部電場所產生的光電效應示意圖	8
圖 1-7	I-V 曲線以及相對應等效電路圖	9
圖 1-8	短路電流於 I-V 曲線之示意圖	10
圖 1-9	開路電壓及填充因子於 I-V 曲線之示意圖	13
圖 1-10	Spiro-OMeTAD	17
圖 1-11	鈣鈦礦太陽能電池工作原理	18
圖 2-1	鈣鈦礦太陽能電池形式 (左) n-i-p (右) p-i-n	19
圖 2-2	使用一般方式與快速沉積結晶的差異	22
圖 2-3	One-step Solution-Processed 製作 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦太陽 能電池示意圖	25
圖 2-4	Two-step Solution-Processed 製作 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦太陽 能電池示意圖	26
圖 2-5	Perovskite 電池整體結構	27

圖 2-6	WS 系列之鈣鈦礦太陽能電池電洞傳輸材料結構.....	29
流程一	電子予體的合成路徑	30
流程二	WS 系列的合成路徑	30
圖 3-1	WS 系列的理論計算 TDDFT(6-31G*)的最佳化分子模型	33
圖 3-2	WS 系列之電荷密度分布	34
圖 3-3	WS 系列的 UV-Vis 吸收光譜	36
圖 3-4	WS 系列的循環伏安圖	38
圖 3-5	鈣鈦礦太陽能電池各層材料及 WS 系列的能階	39
圖 3-6	化合物 WS 系列的熱重分析	40
圖 3-7	化合物 WS 系列的 DSC 數據	42
圖 3-8	WS 系列以 SCLC 量測 Hole Mobility	43
圖 3-9	(左)TRPL、(右)PL	44
圖 3-10	WS 系列之 $J-V$ curve.....	45
圖 3-11	化合物 WS-F2 的 Cross-section SEM	46

表目錄

表 3-1	WS 系列的材料之理論計算結果 TDDFT(B3LYP/6-31G*)..	35
表 3-2	WS 系列的電化學性質	38
表 3-3	WS 系列的熱穩定分析	42
表 3-4	WS 系列之載子生命週期.....	44
表 3-5	WS 系列之 <i>J-V</i> curve 各項數值	45



光譜目錄

化合物 3 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3)	61
化合物 3 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3).....	61
化合物 4 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3).....	62
化合物 4 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3).....	62
化合物 5 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3).....	63
化合物 7 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3).....	64
化合物 7 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3).....	64
化合物 8 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3).....	65
化合物 WS-F2 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3).....	66
化合物 WS-F3 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3).....	67
化合物 WS-F4 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3).....	68
化合物 WS-F5 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3).....	68
化合物 WS-F2 之 Mass 圖譜	69
化合物 WS-F2 之 HRMS 圖譜	69
化合物 WS-F3 之 Mass 圖譜	70
化合物 WS-F3 之 HRMS 圖譜	70
化合物 WS-F4 之 Mass 圖譜	71
化合物 WS-F4 之 HRMS 圖譜	71

化合物 **WS-F5** 之 Mass 圖譜.....72

化合物 **WS-F5** 之 HRMS 圖譜.....72



第一章 緒論

1-1 前言

隨著人類科技發展快速，在生活當中隨處可見需要用電的需求，舉凡生活中的智慧型手機到工業中用到的大型機具都需要使用到電力，且近年來世界的潮流更是致力於發展具備人工智慧的機器人及無人飛機等應用，因此對於能源的需求越來越大，現在世界上主要能源來自化石燃料，但化石燃料含量有限，並且只有小部分地區能開採，且化石燃料並非無限的取用，總有一天會用盡不可能足夠長遠使用。伴隨著使用化石能源，對於環境上影響也相當巨大，造成地球上氣候改變，如溫室效應(Greenhouse Effect)，因為 CO_2 、 CH_4 等這些會造成溫室效應的氣體在大氣中含量增加，而溫室氣體濃度的上升的原因，主要來自於化石燃料的使用、畜牧業的排放與森林地不當的開墾所造成，而且溫室效應會造成地球的溫度上升，導致冰層及冰川融化和海洋溫度上升，都會造成氣候上的改變，低海拔沿海國家將有可能會因為海平面上升被淹沒，海洋溫度上升利於颱風、氣旋的生成，不僅颱風、氣旋強度增強，颱風、氣旋的數量也隨之增加，極端氣候更是影響了世界各地導致巨大的損失，因此尋找無污染，可永續使用的能源，是世界各國的正在努力的目標。

替代性能源如風力、水力、地熱、生質柴油及太陽能電池，都是

相當受矚目的綠色能源，其中以太陽能電池因理論效率較高且技術發展較成熟，目前較被看好。太陽所傳到地球的總能量達 $1.7 \times 10^{17} \text{W}$ ，扣除因受到吸收、散射及反射等作用，僅只47%到達大氣層內部，其中70%又是照射在海洋上(圖1-1)。但是只要將抵達地表太陽能的1%轉換成可用的能量，就足以供應全世界人類將近一年的能源用量。

到目前為止，人類對太陽能的使用與研究還在相當初期的階段，除了太陽光的強度弱，和天氣造成它的間歇性，且需要克服夜間沒有太陽直接照射、散射輻射微弱所造成的困難，並非是個能夠穩定提供能源的方始，因此還需要研究儲存能源的設備。但是像太陽能這樣的綠色能源，人類應致力於發展及應用，眼前最要緊的是技術上的突破以增加其光電轉換效率，並降低成本，太陽能產業可預期為未來發展的重點之一。

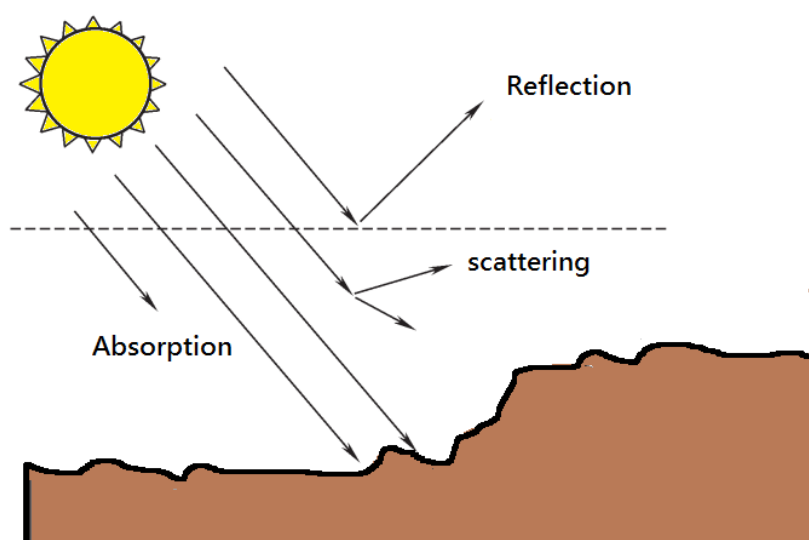


圖 1-1 太陽光能量到地表的路徑

1-2 太陽能電池簡介

太陽能電池是當元件吸收適當波長的光，將光子轉換成電子的一種元件，西元 1839 年，法國物理學家 Edmund Becquerel 觀察到將白金電極表面鍍上一層銀並將其浸入電解液中，接著將其照光將會有電流的產生，稱此現象為光伏打效應(Photovoltaic effect)，指由光產生電動勢，即光產生伏特[1]。西元 1876 年，William Adams 與他的學生 Richard Day 發現可經由簡易地把硒(Se)與兩塊加熱的白金(Pt)電極碰觸後，無須施加額外能量即可經由照光自發性的產生光電流，此為最早的光伏打電池[2]。西元 1883 年，Charles Fritts 將硒半導體物質覆蓋上一層極薄的金(Au)金屬電極成功的製備出第一顆硒太陽能電池，然而其光電轉換效率(PCE)為 1% [3]。直至西元1950年代，隨著矽晶圓半導體物質的加工的製程技術越來越純熟，於西元1954年，Chapin、Fuller 以及 Pearson 等人成功製作出第一個 P-N 介面矽太陽能電池，其光電轉換效率為6% [4]，為第一個效率具有重大突破的太陽能電池，但考量其換算每瓦特能量所需耗費的經費仍不具有實質的經濟價值(200 \$ /Watt)，直至西元 1973 年，發生了石油危機以及環境保護意識抬頭，從此後真正開啟了太陽能電池的世代。

而目前最常用的材料是矽，在地球上的含量豐富，晶體為鑽石結構，其矽晶結構為矽原子藉由其本身的四個價電子分別在和周圍的矽

原子鍵結，但如果在矽晶內摻雜少許砷(As)或磷(P)原子(外圍價電子為五個)，會因為多出一個自由電子，稱為予體，也就是 N 型半導體。如果摻雜少許硼(B)，會因為少了一個電子形成一個電洞，則稱為受體，也就是 P 型半導體。N 型半導體中的電子會填入 P 型半導體的電洞，而在 P-N 介面附近因電子-電洞結合形成一個載子空乏區。當太陽光照射時，光子所提供的能量會將半導體中的電子激發出來，產生電子-電洞對(electron-hole pair)，電子與電洞都會受到內部電位的影響，電洞往電場的方向移動，而電子則往反方向移動。如果將太陽能電池用導線連接電極，將電流引出，則形成一個迴路，此為太陽能電池原理。(圖 1-2)

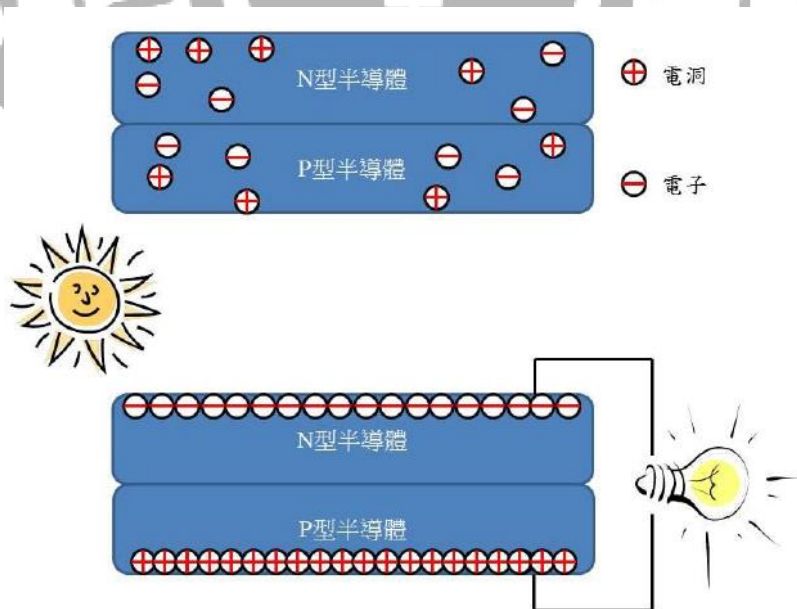


圖 1-2 太陽能電池發電原理

1-2-1 大氣質量

大氣質量(Air mass)定義為太陽光穿越大氣層的實際路徑與太陽光垂直地球平面時所行經的路徑比。大氣質量也經常用來表示太陽光經行經大氣層後的特徵光譜，以及用來判斷太陽能電池性能其所在環境的一個指標，最常使用於太陽能電池的大氣質量有 AM 0、AM 1 以及 AM 1.5，如圖 1-3 所示：

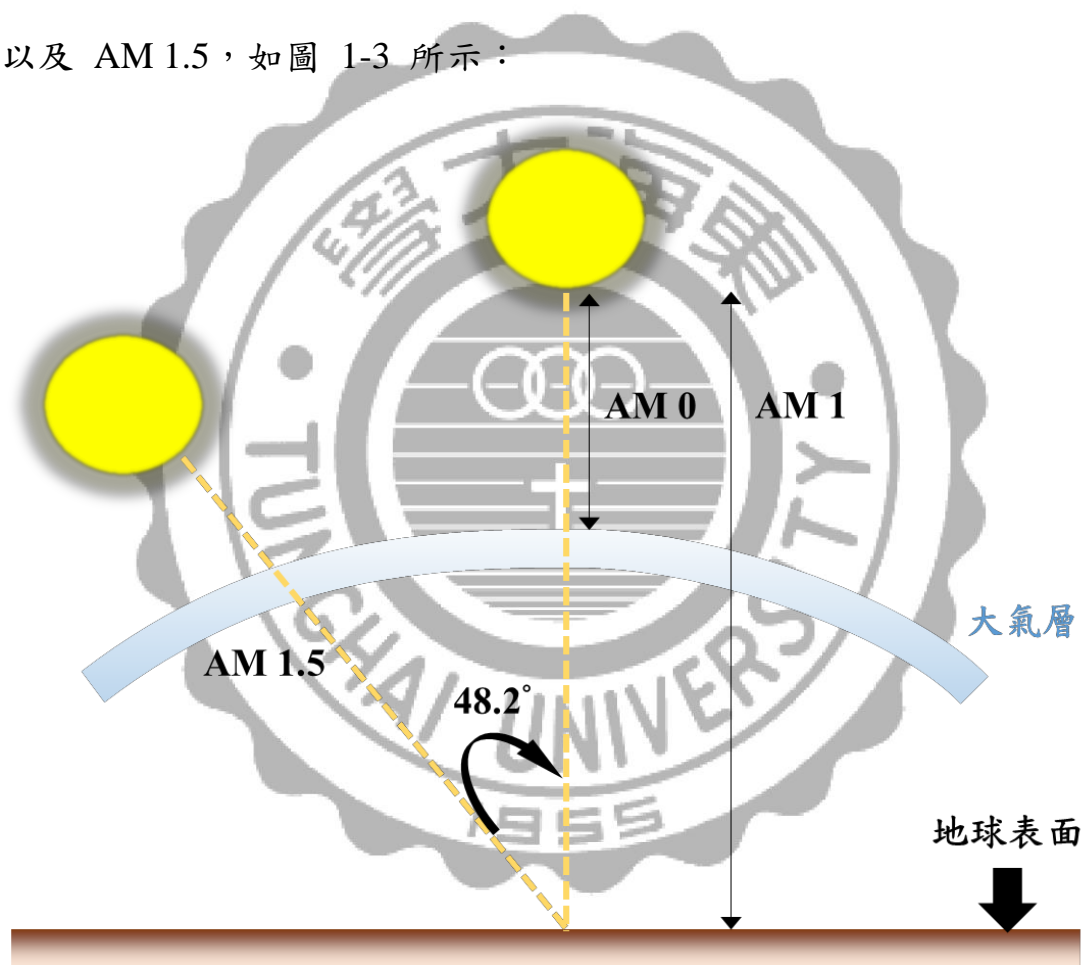


圖 1-3 大氣質量(Air Mass)示意圖

Spectrum of Solar Radiation (Earth)

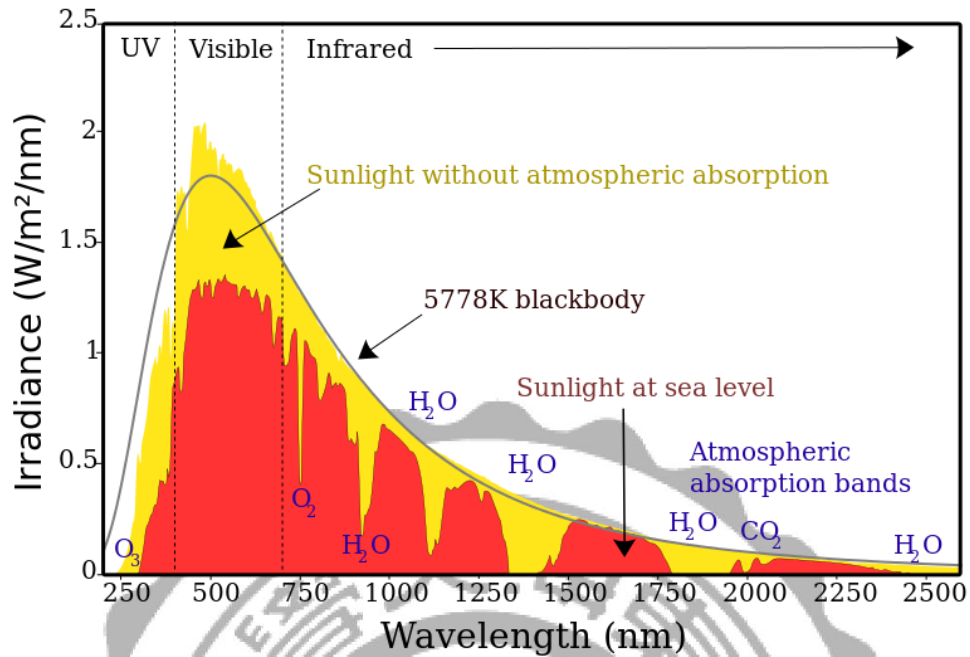


圖 1-4 太陽能幅射光譜分佈[5]

- (1) AM 0：為大氣質量的光譜並無經過大氣層，因此其光譜與溫度為 5800 K 黑體輻射十分近似，稱之為 AM 0。常用於代表量測應用於外太空之太陽能電池的太陽光譜，例如通信衛星上的太陽能電池，如圖 1-4。
- (2) AM 1：此為表示太陽光穿透過一個大氣層厚度至海平面的距離且與太陽夾角為 0° 的光譜，常用於代表量測應用於赤道之太陽能電池的太陽光譜。
- (3) AM 1.5：世界人口分布大部分皆位於副熱帶、溫帶氣候，而當太陽入射中緯度地區時的角度造成其所經過的有效大氣層厚度將大

於一大氣層，而 AM 1.5 代表著其大氣層厚度為 1.5 個大氣層厚，且其太陽光與垂直入射太陽光之夾角為 48.2° ，所代表的為一整年中緯度地區整體的太陽光照射平均值，最常使用於量測太陽能電池其元件效率的標準，功率約 844 W/m^2 ，而在國際規範(IEC 891、IEC 904-1)將 AM1.5 的功率定義為 1000 W/m^2 。

1-2-2 P-N 介面

P-N 介面是分別由 P 型與 N 型半導體兩者互相接合所形成，如圖 1-5 所示。於 P-N 介面形成初期，兩者間主要載子分布不均，於 N 型半導體有較高的電子濃度，電子將由 N 型半導體往 P 型擴散，而相對的電洞將由 P 型半導體往 N 型擴散，而由於主要載子 (Majority carrier) 間的移動於接面進行再結合，留下相對應的次要載子 (Minority carrier) 於接觸面的兩側，P 型半導體將留下負電荷而 N 型半導體將留下正電荷，由於此接面區域缺乏可移動的主要載子因此又稱之為空乏區 (Depletion region)，於此區內兩不同次要載子的帶電量皆相同，產生一內電場。由此內電場所導致的漂移 (Drift) 電子 (電洞) 流與初始擴散 (Diffusion) 電子 (電洞) 流方向相反，而當兩者移動速率相等時，此 P-N 接面達到平衡，總電子 (電洞) 流為零。

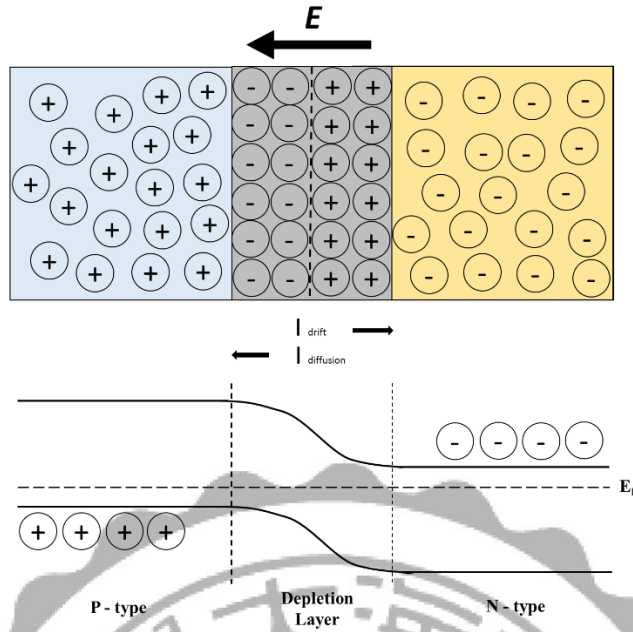


圖 1-5 P-N 介面及其所對應電位能示意圖。

而當光照射半導體元件時，所產生的電子與電洞對分布不均勻，隨著原先擴散與漂移的效果，造成平衡的電子與電洞分布被破壞，且由於 P-N 介面生成內部電場，可更有效的分離電子與電洞對導至外部電路進而產生光電流，如圖 1-6 所示。

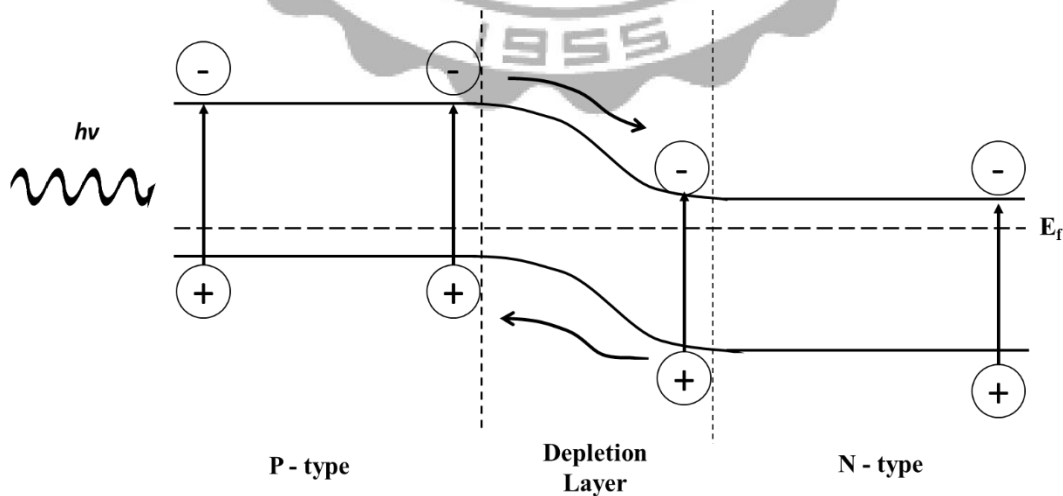


圖 1-6 P-N 接面與內部電場所產生的光電效應示意圖

1-3 太陽能電池參數介紹

1-3-1 電壓-電流曲線

太陽能電池的 I-V 曲線是為太陽能電池處於黑暗情況下的二極體特性曲線以及照光時所產生的光電流疊加後所呈現的圖譜，如圖 1-7 所示。當照光時，隨之所產生的電能與二極體太陽能電池形成並聯電路，而此時 I-V 曲線將移動進入第四象限，意味著所產生的電能將對此二極體做負功。

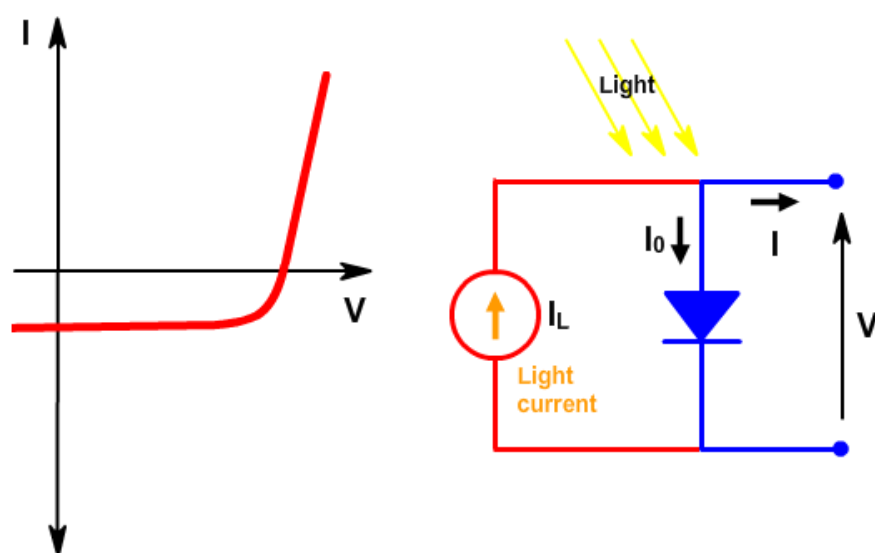


圖 1-7 I-V 曲線以及相對應等效電路圖

1-3-2 短路電流 (Short Circuit current, I_{sc})

短路電流即為當電流通過太陽能電池時，當施加於太陽能電池的電壓 V 為零(即當太陽能電池處於短路狀態)的電流值，通常稱為 I_{sc} ，如圖 1-8 所示。該短路電流其物理意義為光在激發二極體之後，電子

電洞對的生成與電子的收集。假設成理想的太陽能電池則不考慮其內電阻造成的電流的損耗，則短路電流所代表即為光電流的大小。當比較同一材料類型的太陽能電池時，影響短路電流關鍵的參數為電子及電洞對的擴散長度(diffusion length)和層與層之間的接觸面，當其電子及電洞對皆均勻的生成以及接觸面非常完美時，短路電流的方程式可近似為：

$$I_{sc} = qG(L_n + L_p) \dots \text{式 1-1}$$

- G：電子電洞對生成速率
- L_n 、 L_p ：分別為電子與電洞的擴散長度

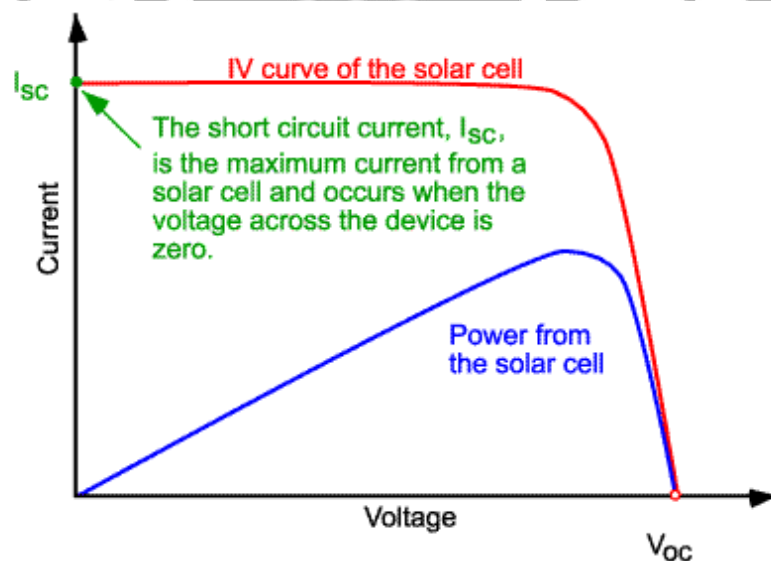


圖1-8 短路電流於 I-V 曲線之示意圖

通常我們討論元件的數據時會將 I_{sc} 除以元件照光的有效面積

以減少影響 I_{sc} 之因素，且其所得之參數為 J_{sc} 稱為**短路電流密度 (Short Circuit current density)**。過度粗糙的主動層表面型態不利於電荷傳輸，將影響載子遷移率，而載子遷移率是影響短路電流重要因素之一，故藉由材料濃度的改變或是改變材料的種類可相對改變其遷移率。

1-3-3 開路電壓 (Open Circuit Voltage, V_{oc})

開路電壓即為太陽能電池於無產生任何光電流時所能提供的最大電壓。其所代表的物理意義為對太陽能電池所施加之偏壓正好抵銷太陽能電池因照光所產生之電動勢，通常簡寫為 V_{oc} ，如圖 1-9 所示。而其 V_{oc} 大小可由式 1-2 推得如下：

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \dots\dots\dots \text{式 1-2}$$

這個電位差會跟電池內 P-N 接面兩端的電位差有關，同時，也會受到元件兩端電極之功函數的影響。除此之外，吸光層的表面型態與電荷在電極的再結合(Recombination)造成的損失等原因也會影響開路電壓的高低。

1-3-4 填充因子(Fill factor, FF)

由以上介紹可得知短路電流和開路電壓分別代表的是太陽能電池的最大電流及電壓，但於 I-V 曲線中此兩個點所換算出的太陽能電池功率為零。而填充因子(Fill factor) 通常將其視為一個參數，用來檢測於 I-V 曲線中所量測之短路電流其中含有多少是因為漏電流而造成的超估。所謂的漏電流即並非經由二極體吸收太陽光而激發出的光電流，而是由於短路或是從元件以外的部分流進的旁路電流，而這旁路電流最終會加大短路電流值而超估真正的工作電流 I_{max} ，因此將 FF 被定義為由代表太陽能電池最大功率與 V_{oc} 和 I_{sc} 的的乘積的比值：

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \dots\dots\dots \text{式 1-3}$$

由式 1-3 可知，當有漏電流的情形發生時，將會增加短路電流，使得填充係數的值會越來越小。若完全沒有漏電流的發生時，其填充係數為 1。而對於太陽能電池元件，填充因子須達到 60% 以上其漏

電流即為合理範圍內。所對應於 I-V 曲線中的情形如圖 1-9。

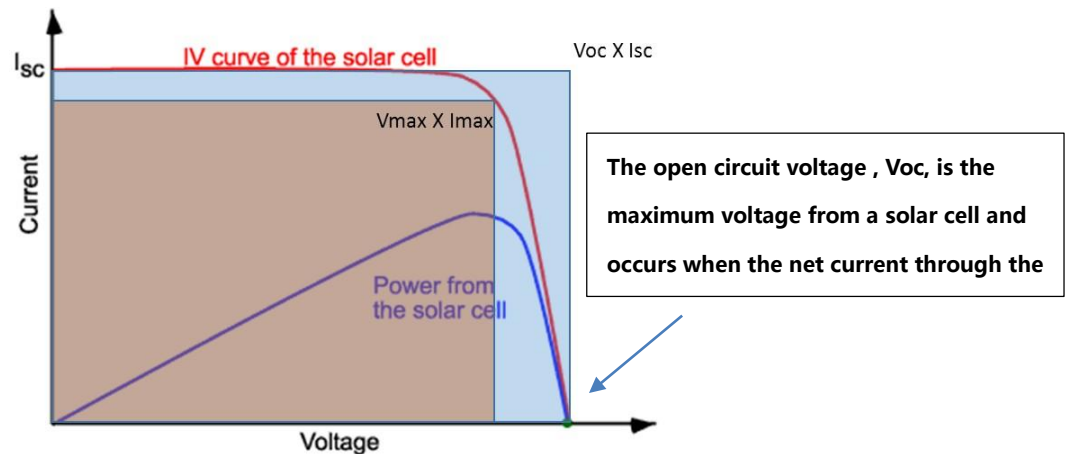


圖 1-9 開路電壓及填充因子於 I-V 曲線之示意圖

1-3-5 光電轉換效率(Power conversion efficiency, PCE)

光電轉換效率(Power conversion efficiency)為太陽能電池中最重要參數，數值的高低主要用於比較兩個不同的太陽能電池的表現，其物理意義為太陽能電池所輸出的最大功率與入射太陽光能量的比值，所代表的是此太陽能電池的總體性能。然而影響光轉換效率的因素除了太陽能電池本身的性能之外，其量測時的太陽光譜、太陽光強度以及量測時環境的溫度，因此量測效率時其環境需被嚴格的控制及定義。若是量測使用於地面的太陽能電池則其光源及環境溫度將控制在 AM1.5 和 25°C ，若使用於太空的太陽能電池其光源將在 AM0 的條件下測量。

1-3-6 內部量子效率 (Monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE)

內部量子效率的定義是在單位時間內單光入射下由光子產生的電子數的效率。

$$\text{IPCE} = \frac{N_e}{N_p} = \frac{I_{sc}(\text{A})}{P(\text{W})} \times \frac{1240}{\lambda}$$

- N_e = 產生電子數
- N_p = 入射光子數
- P = 功率
- λ = 入射波長

1-3-7 串聯電阻

串聯電阻(R_s)其物理意義為太陽能電池中各個材料間介面電阻的總和，因此串聯電阻的大小通常皆為 10Ω 以下。若串聯電阻過大，表示材料層與層間介面的接觸有缺陷，造成阻礙電子電洞導出至外電路，甚至可能造成整個元件形成斷路。而估算串聯電阻的方法為：對 I-V 曲線中於電流密度為零的點做切線並求得此的切線的斜率，其斜率的倒數值即為串聯電阻，如式 1-4 所示。

$$R_s = \left(\frac{dI}{dV} \right)^{-1} ; V = V_{oc} \dots \dots \text{式 1-4}$$

1-3-8 並聯電阻

並聯電阻(R_{sh})其物理意義為太陽能電池中，因電池內部結構的缺陷所造成漏電流的電阻值。而此漏電流將會導致量測電池元件效率時，其短路電流值(J_{sc})被超估進而造成填充因子(Fill Factor)的下降，因此對於一個好的太陽能電池應盡可能的抑制此漏電流的現象發生，其並聯電阻值必須要大於 10000Ω 以上。而估算並聯電阻的方法為：對 I-V 曲線中於開路電壓為零的點做切線並求得此切線的斜率，其斜率的倒數值即為並聯電阻，如式 1-5 所示。

$$R_{sh} = \left(\frac{dI}{dV} \right)^{-1}, V=0 \dots \dots \text{式 1-5}$$

1-4 鈣鈦礦(Perovskite)太陽能電池簡介

鈣鈦礦太陽能電池 (Perovskite solar cell) 為近幾年的發展出一種新型太陽能電池，從染料敏化太陽能電池所衍生。而鈣鈦礦 (perovskites) 材料之分子通式為 ABX_3 (目前較常見的 A 為有機陽離子；如 Formamidinium、Methylammonium 等，B 則是 Pb、Sn 等，X 為鹵素陰離子；如：Br、Cl、I 等)。由於此材料結構最早於 1839 年由德國礦物學家 Gustav Rose 於在俄羅斯的烏拉山脈(Ural Mount.) 上發現的一種由鈣及鈦組成的金屬氧化礦石為 $CaTiO_3$ ，Gustav Rose 以俄羅斯礦物學家 Lev Perovski 之名將其命名為 Perovskite，而後人們將結構與 $CaTiO_3$ 相同結構或是分子式為 ABX_3 為結構的化合物統稱為 Perovskite。現今使用在太陽能電池的鈣鈦礦材料主要是甲基胺鉛的三鹵化物，化學式是 $(CH_3NH_3)PbX_3$ 。其特點為具有良好的吸光係數和吸光範圍以及電荷載流子遷移率，當其吸附於 TiO_2 時，吸收光譜範圍最遠可達 900 nm。最早將其應用於太陽能電池方面的為日本 Tsutomu. Miyasaka 教授的團隊，於 2009 年時發表了以 $(CH_3NH_3)PbI_3$ 及 $(CH_3NH_3)PbBr_3$ 所做的鈣鈦礦結構之化合物，並將其當作吸光層，元件形式是以染料敏化太陽能電池為架構，並且搭配含 I_3^- 的液態電解液，其光電轉換效率為 3.8%，而缺點則是使用液態電解液會造成元件壽命過短[6]。一直到 2012 年南韓 Nam-Gyu Park 教授

和瑞士 Michael Grätzel 教授合作，利用固態電洞傳輸材料 **Spiro-OMeTAD** (圖 1-10) 取代了液態電解液 I_3^- ，改善了電池的轉換效率，使效率提升到 9.7%[7]，並且解決了電池不穩定的情況，使元件壽命增長。2012 年 Henry J. Snaith 教授利用溶液塗佈方式製成，在使用 Al_2O_3 取代傳統 TiO_2 的半導體下，製作出光電轉換效率 10.9% 的元件[8]。至今，其相關研究的論文與日俱增，其中 Yang Yang 教授於 2014 年時，選擇合適的電洞傳輸材料並改善鈣鈦礦結構，使其具有較長的激子壽命與更好的光誘導電荷分離效應，使得光電轉換效率提升到 19.3%[9]。2015 年時，鈣鈦礦太陽能電池光電轉換效率更突破 20%，來到 2018 年，現今鈣鈦礦太陽能電池最高的光電轉換效率由南韓的團隊所製作出來的，光電轉換效率高達 22.1%[10]。近年來，鈣鈦礦太陽能電池研究發展有幾個主軸，(一)元件技術：包括有元件形式，鍍膜技術；(二)電洞傳輸材料研究設計；(三)電極材料研究。

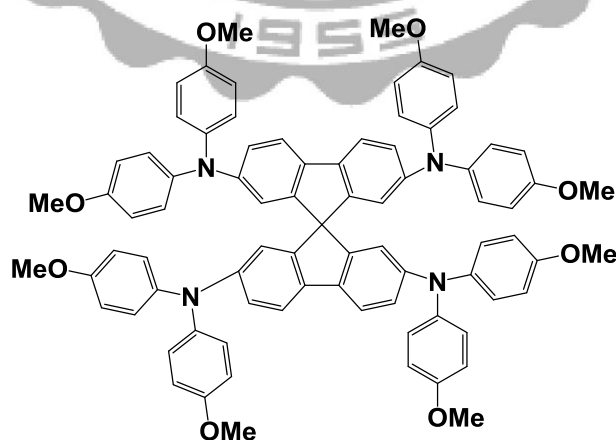


圖 1-10 Spiro-OMeTAD

而目前較普遍的鈣鈦礦太陽能電池是以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 為吸光層，當電池照射太陽光時 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的電子從 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, **HOMO**) 被激發至 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, **LUMO**)，而產生電子-電洞對，電子會再從 LUMO 躍遷至 TiO_2 的導帶 Conduction band，電洞則是經由電洞傳輸層(hole transporting material)傳出至外部電路，形成迴路產生電流。

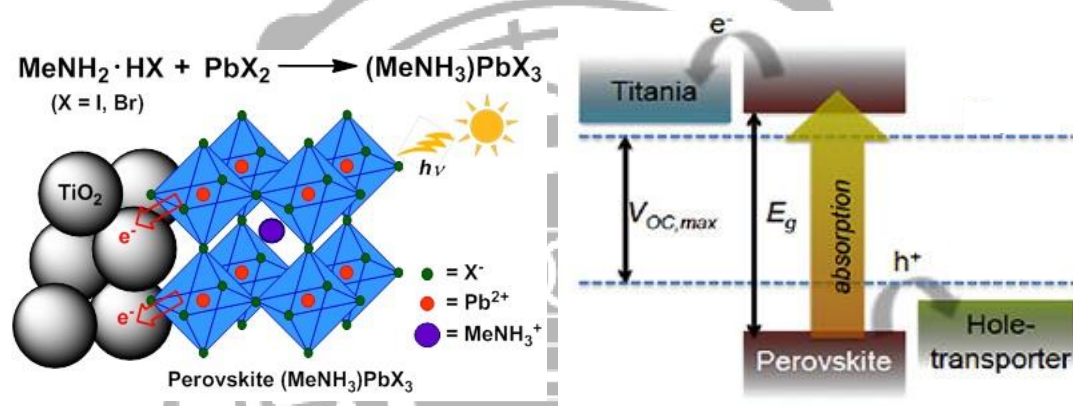


圖 1-11 鈣鈦礦太陽能電池工作原理

第二章 元件製作與材料合成步驟

2-1 p-i-n 鈣鈦礦太陽能電池組成

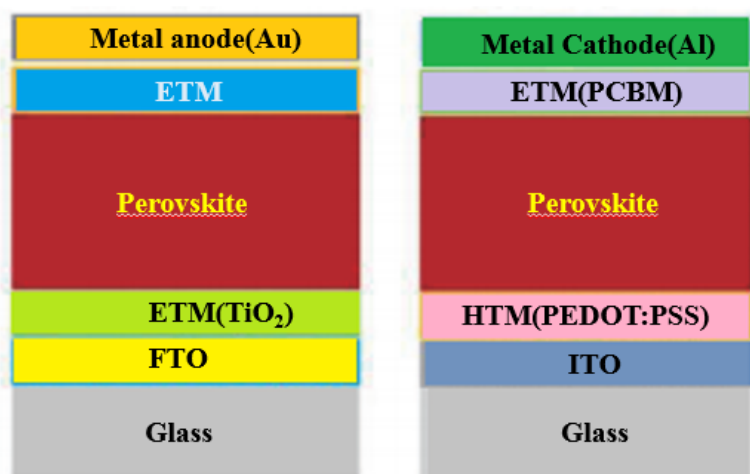


圖 2-1 鈣鈦礦太陽能電池形式 (左) n-i-p (右) p-i-n

最典型的反式 p-i-n 結構(圖2-1右)，最常利用有機材料當電洞傳輸層，如 PEDOT:PSS，並且以PCBM當作電子傳輸層，製程溫度約150°C 以下。目前已知 PEDOT:PSS 具有良好的導電性，也適合鈣鈦礦主動層生長的材料表面。但此結構較不穩定，容易受到水氣的侵入，進而造成鈣鈦礦太陽能電池的崩解，因此尋求替代 PEDOT:PSS 的材料及封裝技術的提升變得非常重要，而 PCBM 比起 TiO₂ 具有良好的導電能力，一般來說 PCBM 主要是溶於Chlorobenzene，將其旋轉塗佈於鈣鈦礦上面，可以滲入沿著鈣鈦礦晶粒邊界，鈍化表面缺陷並提高鈣鈦礦太陽能電池的效率。為了提高 p-i-n 結構的效率，可

在 PEDOT:PSS 加入3-氨基丙酸增加電荷傳輸及改變 PEDOT:PSS 膜的型態使鈣鈦礦更平整。

2-2 n-i-p 鈣鈦礦太陽能電池組成

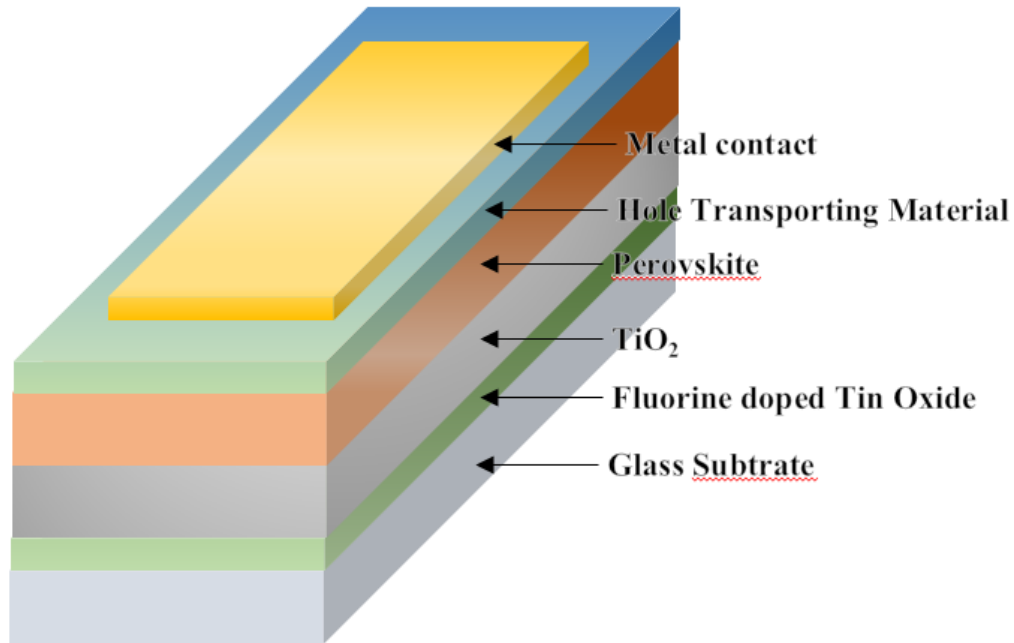


圖2-2 Perovskite 電池 n-i-p 型的整體結構

2-2-1 陰極(Cathode)

FTO 是在氧化錫(tin oxide)中摻雜氟(fluorine)，稱為 fluorine-doped tin oxide，簡稱 **FTO**，導電薄膜常作為透明電極，其對可見光具高傳導性、透光性。主要作用為收集電子的電極。

2-2-2 電子傳輸層(An electron transport layer)

本研究以使用旋轉塗佈法製備之 TiO_2 (Titanium dioxide)作為電子傳

輸層材料，電子遷移率高，能增加電荷傳輸到電極。且 TiO_2 的能隙較寬，能有效抑制激子擴散到電極，以減少電子及電洞對的再結合。

2-2-3 鈣鈦礦主動層

MAPbI_3 鈣鈦礦 (Perovskite) 的自由載子擴散長度 (free carrier diffusion length) 性能極佳，擴散長度高達 1 mm，且 MAPbI_3 鈣鈦礦可吸收可見光譜中大部分波長，電穩性好，也是鈣鈦礦太陽能電池另一重要特性。

2-2-3-1 快速沉積結晶法 (Fast Deposition-Crystallization Procedure)

本文實驗中，將利用快速沉積結晶法 (Fast Deposition-Crystallization Procedure, **FDC**) 製作鈣鈦礦主動層，當 Perovskite precursor (DMF) 在 TiO_2 上進行高速旋轉塗佈時，在旋轉過程中加入適量的 Chlorobenzene 可以使 Perovskite 進行快速沉積結晶 (FDC)，使用此方法可以使 Perovskite 晶格缺陷減少，有效地提升電池的效率。

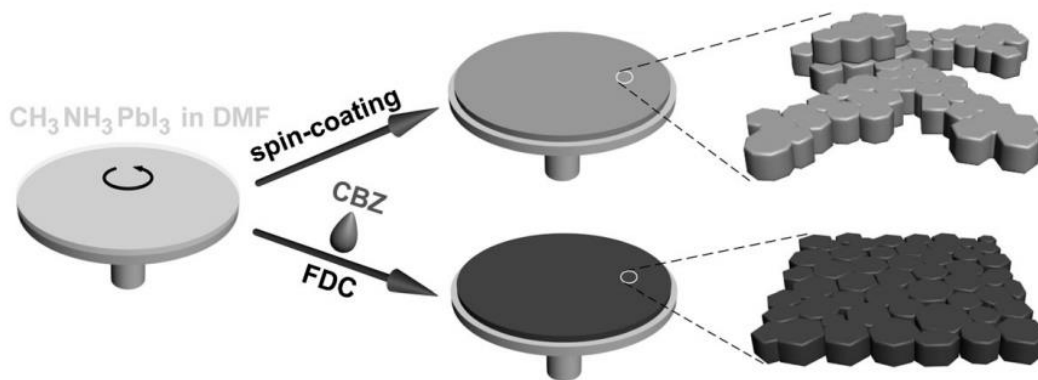


圖2-2 使用一般方式與快速沉積結晶的差異[10]

2-2-4 電洞傳輸層(Hole transport layer)

本研究以 **Spiro-OMeTAD** 作為電洞傳輸層材料的標準參考，是目前被廣泛的應用在鈣鈦礦太陽能電池中電洞傳輸層的量測數據標準，且具有高的電洞遷移率 (hole mobility)與良好的穩定度。

本文中將以此層作為研究重點，透過有機合成的方式，合成出低成本、易合成的電洞傳輸材料，再製成電池並且同時與Spiro-OMeTAD做比較，進而討論出結構上的修飾對於電洞傳輸材料的影響。

2-2-5 陽極(Anode)

陽極電極通常採用高功函數的金屬材料，如活性低的金屬：Ag、Au等。因Au較不易氧化，氧原子不易經由薄膜的孔隙或晶界擴散到主動層，造成元件壽命衰減。故本實驗採用金 (Au) 以真空蒸鍍的方式作為陽極電極材料。

2-2-6 溶液特性與選擇

使用DMF(二甲基甲醯胺)、Chlorobenzene(氯苯)與Isopropyl Alcohol(異丙醇)作為實驗之溶劑，DMF 作為主動層之材料，DMF是一低揮發性的溶劑，是高沸點的親水性非質子性溶劑，主要目的是用來溶解 PbI_2 ；Chlorobenzene 用於溶解電洞傳輸層之材料，但它卻極易燃，常作為高沸點之溶劑。

2-3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦太陽能電池之製作流程

2-3-1 FTO (Fluoride-doped Tin Oxide) 透明導電玻璃清洗

取面積為 $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ FTO 透明導電玻璃 ($6 \ \Omega/\text{sq}$) 作為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太陽能電池之製作基板。取 95 mL 去離子水並加入 5 mL 介面活性劑至容器中與之混合配製成清洗液，再將 FTO 導電玻璃置入容器中進行超音波震盪 20 分鐘，結束後將 FTO 導電玻璃以去離子水潤洗除去清潔劑，再將 FTO 導電玻璃依序放入去離子水、Acetone 及 Isopropyl Alcohol 進行超音波震盪 20 分鐘，最後利用去離子水潤洗，將 FTO 導電玻璃取出並使用氮氣槍將表面乾燥，最後進行 Ozone 電漿處理 FTO 導電玻璃表面 20 分鐘。

2-3-2 TiO₂ (Titanium dioxide) 電子傳導層沉積

取1 mL Isopropyl Alcohol、1.0 mL 0.046 M HCl (0.046 M HCl in Isopropyl Alcohol)、146 μ L Titanium isopropoxide，加入樣品瓶中配製成 TiO₂ precursor 並攪拌均勻，將 FTO 玻璃放置在旋轉塗佈機上，取70 μ L TiO₂ precursor 於 FTO 導電玻璃上進行旋轉塗佈後，將 FTO 放置於180°C Hot plate上5分鐘，再將 FTO 導電玻璃放置至高溫爐中於 550 °C 燒結30分鐘，靜置降溫至室溫後取出。

2-3-3 CH₃NH₃PbI₃ 鈣鈦礦主動層沉積 (One-step Solution-Processed)

取 0.200 g CH₃NH₃I (1.25 mmol) 與 0.578 g (1.25 mmol) PbI₂ 與 1 mL anhydrous DMF 於樣品瓶中 60°C 加熱攪拌 2 小時形成透明淡黃色CH₃NH₃PbI₃ (1.25 M) precursor，將已沉積上 TiO₂ 的 FTO 導電玻璃放置於旋轉塗佈儀，取 80 μ L CH₃NH₃PbI₃ precursor 於 TiO₂層玻璃基板上進行旋轉塗佈，當玻璃基板在進行旋轉塗佈時，立刻在最接近基板中心點位置加入 Chlorobenzene，CH₃NH₃PbI₃ 薄膜顏色會逐漸轉變為透明無色，再將玻璃基板放置於 100°C 加熱板上於加熱 10 分鐘後，CH₃NH₃PbI₃ 薄膜顏色將由透明無色變為黑色。

Perovskite Layer 的製作方式分為一步法(One-step Solution-Processed)及兩步法(Two-step Solution-Processed)，雖然兩步法堆疊得較緊密但也較複雜且不易操作，因此本文中皆使用一步法。在一步法的過程中，除了以蒸鍍的方式鍍上金屬層以外，其餘皆以旋轉塗佈的方式完成電池的製作。

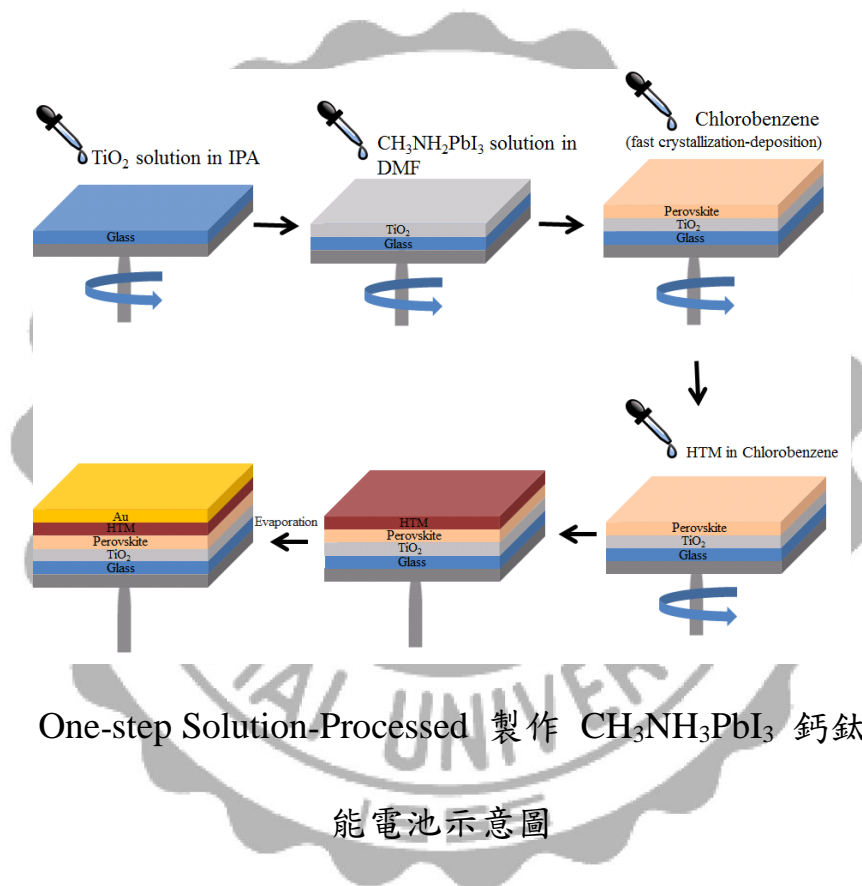


圖 2-3 One-step Solution-Processed 製作 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦太陽能電池示意圖

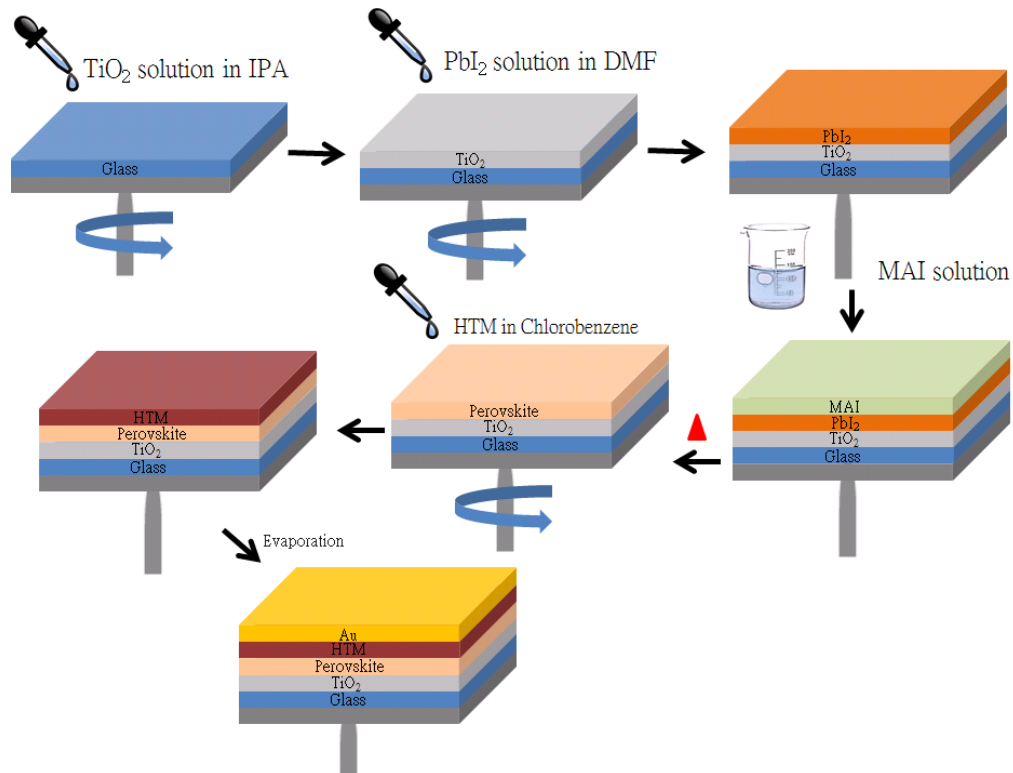


圖 2-4 Two-step Solution-Processed 製作 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 鈣鈦礦太陽
能電池示意圖

2-3-4 Spiro-OMeTAD 電洞傳導層沉積與 Au 電極之蒸鍍

將520 mg Li-TFSL (1.80 mmol) 於樣品瓶中並加入1 mL ACN 配製成溶液(1.80 M)，取80 mg **Spiro-MeOTAD** 於樣品瓶中並加入1 mL Chlorobenzene，加入17.5 μL Li-TFSL 溶液 (1.80 M) 以及28.5 μL 4-tert-Butylpyridine 混合形成 Spiro-OMeTAD 溶液，將已沉積上 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的FTO 導電玻璃放置於旋轉塗佈機上，取60 μL Spiro-OMeTAD 溶液於 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜上進行旋轉塗佈，隨後將已沉積上**Spiro-OMeTAD** 電洞傳導層之FTO導電玻璃儲存於乾燥箱中

18小時，最後以蒸鍍的方式鍍上對電極Au (厚度:100 nm)即完成鈣鈦礦太陽能電池製作。

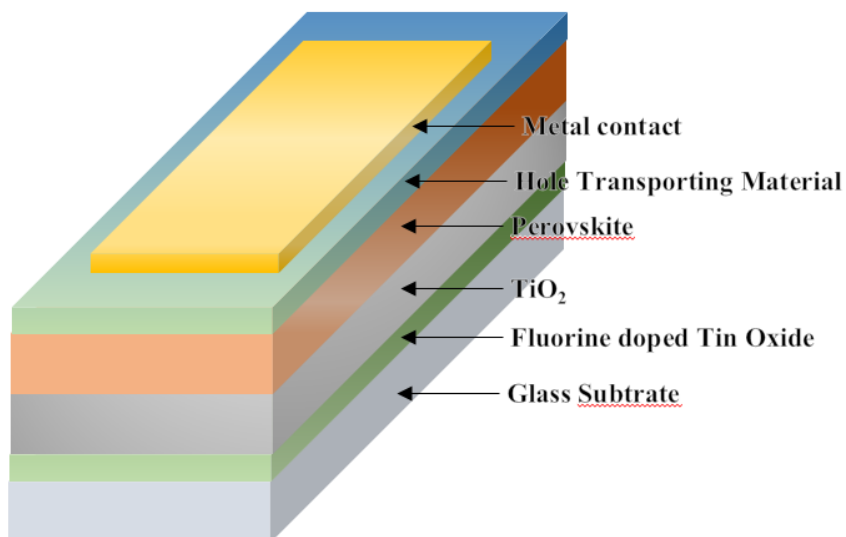


圖 2-5 Perovskite 電池整體結構



2-4 實驗動機

在文獻中，以 [2,2]Paracyclophane (**PCP**) 為主體核心的化合物被應用於有機場效電晶體的修飾層，且以 *pseudo-para* [2,2]Paracyclophane 為主體在文獻中曾被應用在鈣鈦礦太陽能電池材料中的電洞傳輸材料，因此我們希望使用 [2,2] Paracyclophane 為主體核心，以 *pseudo-para* 及 *pseudo-ortho* 的方式向外延伸，分別有交叉型與雙 Y 型的分子設計概念，此設計是為了避免產生分子間的堆疊，並且作為鈣鈦礦太陽能電池的電洞傳輸層必須要具有良好的電洞遷移率及 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, **HOMO**) level 必須要比鈣鈦礦光敏層 (MAPbI₃) 的導帶(Conduction band) -5.4 eV 還要高，才能將氧化的鈣鈦礦光敏層 (MAPbI₃) 進行再生。本文中在各個結構中引入四個單元的三苯胺可預期避免分子間的堆疊，在三苯胺上引入甲氧基，在文獻中指出甲氧基在電洞傳輸層扮演很重要的角色，它可以增加與 MAPbI₃ 的接觸進而提升電荷傳輸，最後利用 ethylene 與 [2,2]Paracyclophane 作為連接基團，這樣可以延長 π -電子的共軛長度，並且進行探討引入 ethylene 後作為電洞傳輸材料的影響。

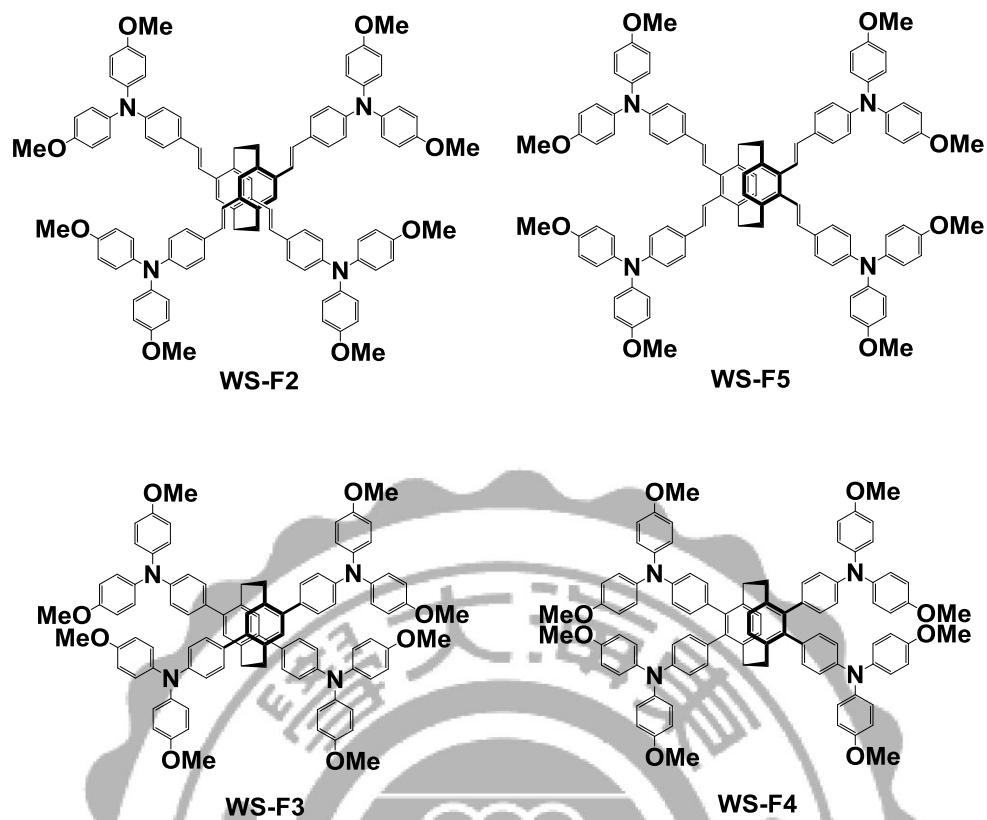
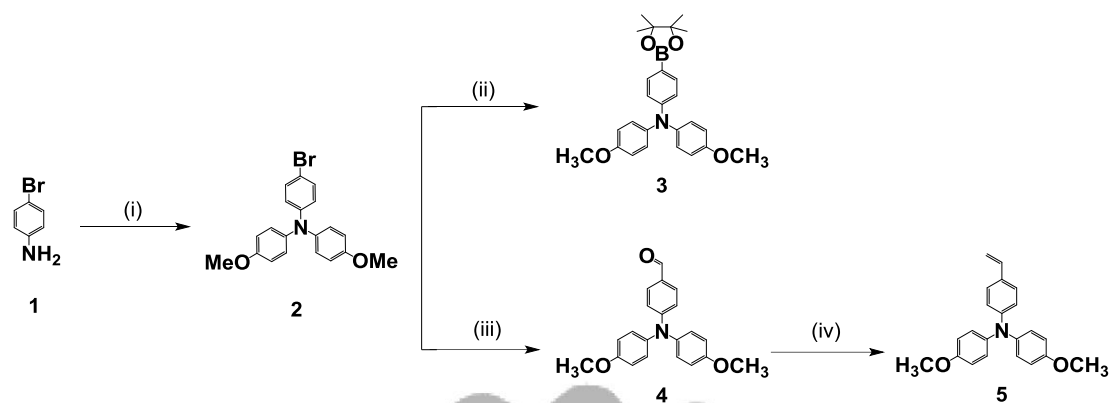


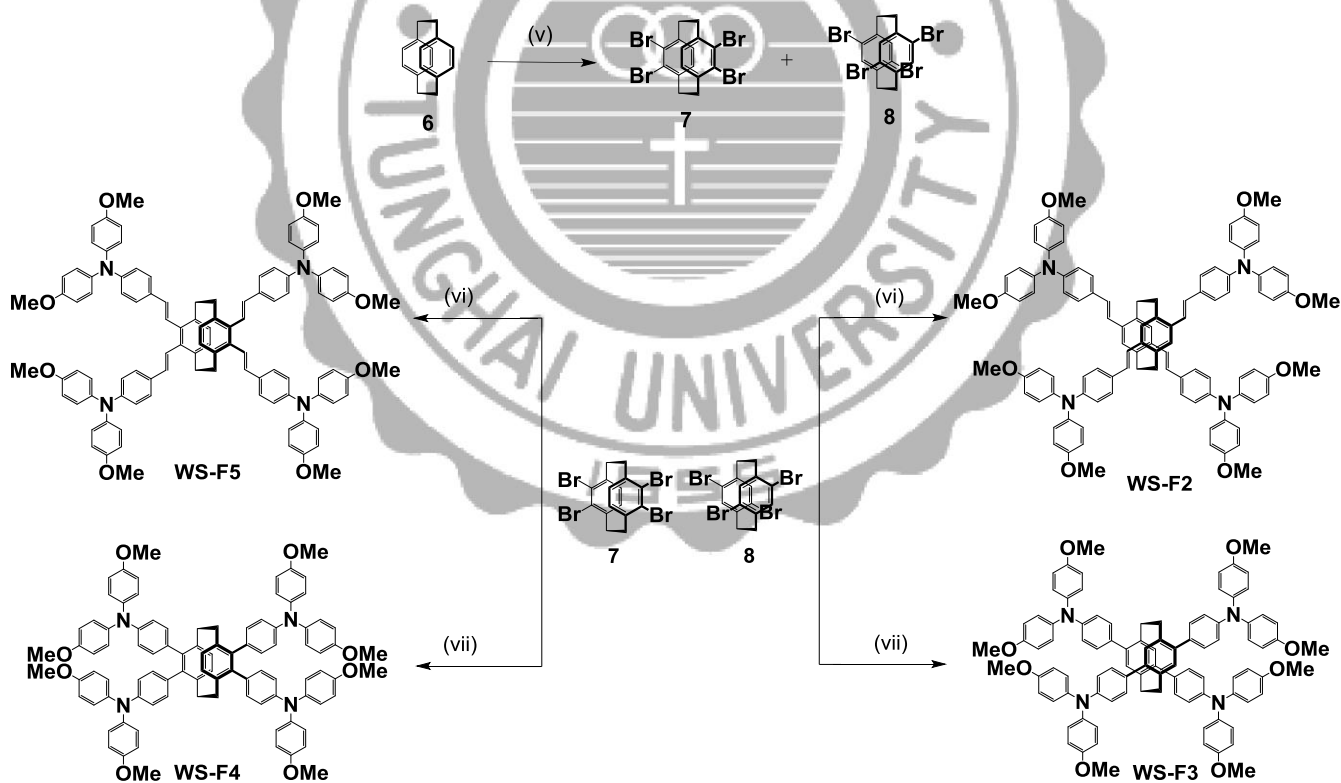
圖 2-6 WS 系列之鈣鈦礦太陽能電池電洞傳輸材料結構

2-5 合成策略



Reagents and conditions : (i) 4-Iodoanisole, CuI, 1,10-Phenanthroline, KOH, Toluene, 100~110 °C ;
 (ii) *n*-BuLi, 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxabrolane, THF, -78 °C ; (iii) *n*-BuLi, DMF,
 THF, -78 °C (iv) CH₃PPh₃I, *n*-BuLi, THF, 0°C

流程一 電子予體的合成路徑



Reagents and conditions : (v) Br₂, I₂, CH₂Cl₂, 0 °C ; (vi) **Compound 5**, Pd(OAc)₂, TBAB, K₂CO₃,
 DMF, 120 °C ; (vii) **Compound 3**, Pd(PPh₃)₄, KOH, Aliquat 336, Toluene/H₂O, 100°C

流程二 WS 系列的合成路徑

2-5-1 合成策略簡述

合成電子予體的策略為，利用 Ullmann reaction 簡單合成含有 Br 取代的三苯胺電子予體；化合物 **2**，分別使用 Suzuki-Miyaura reaction 偶聯反應得到化合物 **3**，使用 n-BuLi/DMF formylation reaction 得到化合物 **4**，再將化合物 **4** 利用 Wittig reaction 得到化合物 **5**。

合成 **WS** 系列材料的策略，選擇利用簡單的兩步合成，以起始物 [2,2]Paracyclophane 與 Br₂ 及微量的 I₂ 參與溴化反應得到化合物 **7** 及 **8**，再以化合物 **7** 及 **8** 分別和化合物 **5** 進行 Mizoroki-Heck reaction 偶聯反應，分別得到 **WS-F5** 及 **WS-F2**。以化合物 **7** 及 **8** 與化合物 **3** 進行 Suzuki-Miyaura reaction 偶聯反應，分別得到 **WS-F4** 及 **WS-F3**。

第三章 結果與討論

3-1 理論計算

本篇論文中利用Q-Chem作為理論計算軟體，並Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT)/B3LYP理論搭配6-31G*為基底函數作為分子結構的優化條件，將模擬出來的分子結構進行MO(Molecular orbital)的繪製，可以計算出分子結構在激發態時，模擬出分子的HOMO及LUMO相對能階大小，能量則藉由TD-DFT(Time-dependent density functional theory)計算，並列於表2-1，利用TD-DFT可以預測出化合物的電子在不同軌域之間的躍遷的吸收能量及強度，其中excitation表示不同階之間的躍遷以及激發後有效電子的百分比， f 代表振子強度(oscillator strength)，表示化合物在各能態中的吸收能量的強度，數值越大代表化合物在單一能量下的吸收能力越強。利用Density Functional Theory (DFT)/B3LYP/6-31G*模擬畫出分子軌域(MO)，幫助瞭解電荷在分子上的分佈情形。

經最佳化分子模型計算後，含有[2,2]Paracyclophane 的苯環核心與相鄰的雙鍵之間dihedral angles的角度(圖3-1)，化合物WS-F2及WS-F5的角度都介於 $106.17^\circ \sim 142.68^\circ$ ，主要是因為連接雙鍵的關係，因為雙鍵的關係讓電子予體上的苯環離核心苯環較遠，再加上其連接的方式皆為順反異構物中的E-isomer，因此化合物WS-F2及WS-F5具有較

小的dihedral angles，比化合物**WS-F3**及**WS-F4** ($46.15^\circ \sim 93.42^\circ$)的扭曲角度略小，可預期化合物**WS-F2**及**WS-F5**在分子內龐大的電子予體對於苯環核心的影響會比較小，另外因為連接方式為E-isomer的關係，電子予體不會因為擺動的關係而互相干擾。然而在化合物**WS-F3**及**WS-F4**中苯環核心跟電子予體的苯環中，僅僅是利用單鍵進行連接，因為兩個苯環以單鍵進行連接，在立體空間上會應處於正交的形式，因為證交的關係，**WS-F3**、**WS-F4**具有較大的dihedral angles，因此在立體空間上電子予體對於苯環核心可能有較大的立體障礙影響。

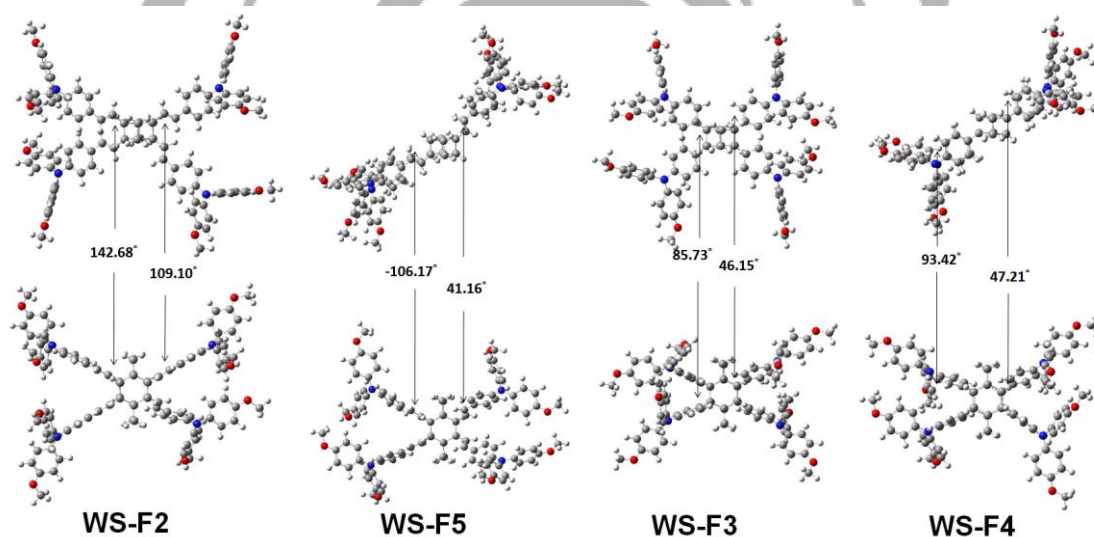


圖 3-1 WS 系列的理論計算 TDDFT(6-31G*)的最佳化分子模型

WS-F2~WS-F5 四個化合物都有四個龐大的電子予體，從分子模擬的結果分析得到此系列的化合物應可以避免分子間的堆疊。而從電荷密度分布圖可以明顯看到分子在HOMO時，電荷密度分布於三苯胺的電子予體上，依照能階的不同，電子會躍遷在不同的電子予體上，從此可以預計出WS系列因為能階的不同，電荷能夠有效地在分子內遷移，從理論計算的數據可以得知此WS系列的HOMO都有高於MAPbI₃的HOMO -5.4 eV的能階，因此以理論計算的結果得知其能階皆可能符合作為鈣鈦礦太陽能電池之電洞傳輸材料的條件，但因為計算的方式為真空中條件下的理論計算，因此實際還是需要透過量測的方式才能得到實際的HOMO值。

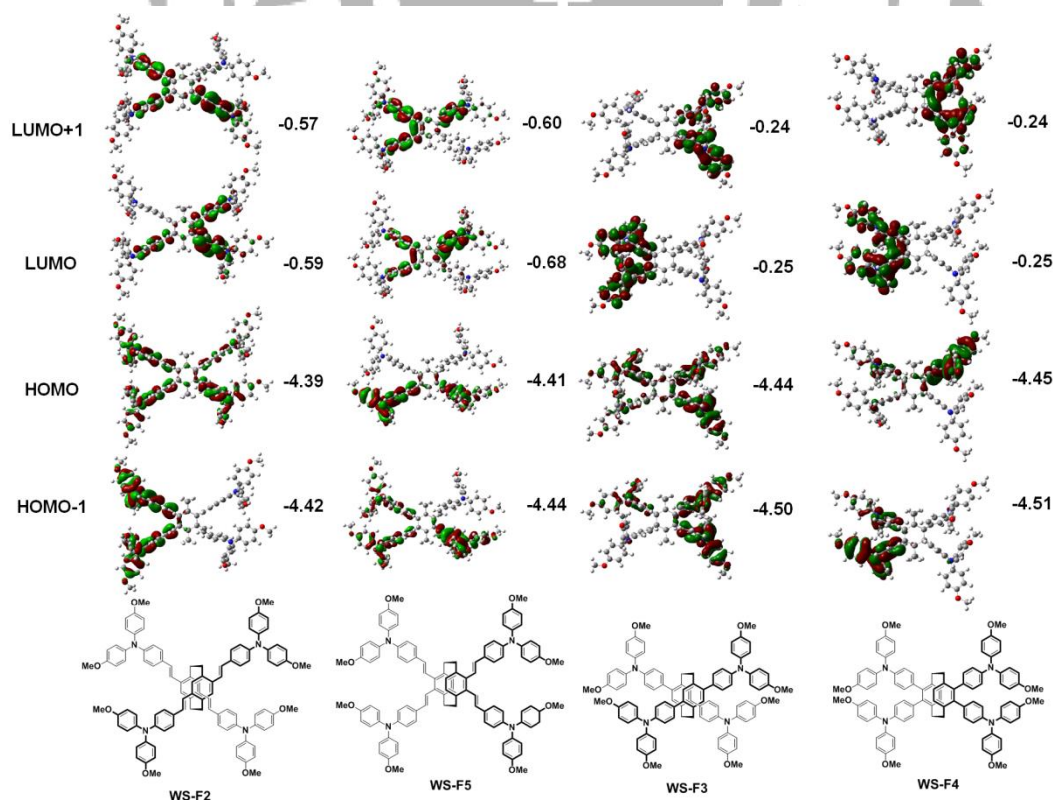


圖 3-2 WS 系列之電荷密度分布

表 3-1 WS 系列的材料之理論計算結果 TDDFT(B3LYP/6-31G*)

dye	state	excitation ^a	λ_{cal} (eV, nm)	f^b B3LYP/631G*	Dipole moment(D)
WS-F3	S1	14.23% H→L	3.64(340)	0.1289	1.9141
	S2	26.88% H→L+2	3.65(339)	0.0476	
	S3	17.38% H-3→L	3.66(338)	0.0193	
WS-F2	S1	31.24% H-1→L	3.39(365)	0.9168	4.3463
	S2	16.37% H→L+1	3.40(364)	1.0350	
	S3	24.51% H→L	3.41(363)	1.2520	
WS-F4	S1	16.28% H→L	3.60(344)	0.1171	1.9122
	S2	30.22% H→L+2	3.62(342)	0.2111	
	S3	19.38% H-3→L	3.65(338)	0.2698	
WS-F5	S1	32.48% H-1→L	3.31(374)	0.2964	5.9014
	S2	20.16% H→L+1	3.34(371)	0.6443	
	S3	22.66% H→L	3.36(368)	0.2629	

^aH=HOMO, L=LUMO, H-1=HOMO-1, H-3=HOMO-3, L=LUMO, L+1=LUMO+1 and L+2=LUMO+2. ^bOscillator strengths.

從表 3-1 中的理論計算中得到的吸收波長，首先先分為 WS-F2 及 WS-F3 的來比較，從分子結構中 WS-F2 比 WS-F3 多了一個雙鍵，因為共軛的延長，吸光波長也跟著紅移；同理比較 WS-F4 及 WS-F5 的吸收波長，WS-F5 因共軛延長，因此具有較紅移吸收波長。

從 TD-DFT 的理論計算中得到的吸收波長中最紅位移的是 WS-F5，依序是 WS-F2 > WS-F5 > WS-F3 = WS-F4。

同樣地，我們從計算中發現 WS-F3 及 WS-F4 中的偶極矩(Dipole moment)的部分，WS-F3 及 WS-F4 的數值較小，推測是因為單鍵連接的關係，造成苯環核心跟電子予體的苯環之間的扭轉角度造成分子內電荷轉移的能力較弱，進而造成偶極矩較小。

3-2 光化學性質

我們將化合物溶於溶劑中進行 UV-Vis 實驗後，得到 UV-Vis 圖譜，在 UV-Vis 曲線 on-set 的地方取切線，得到一波長值 λ_{onset} ，將此 λ 值代入以下公式可得到能隙 E_g 值。

$$E_g (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}} \dots\dots \text{式 3-1}$$

化合物 **WS-F2~WS-F4** 依序的 λ_{onset} 為 540 nm、410 nm、378 nm，經由式 3-1 計算後，可得到 E_g 依序是 2.29 eV、3.02 eV、3.28 eV。

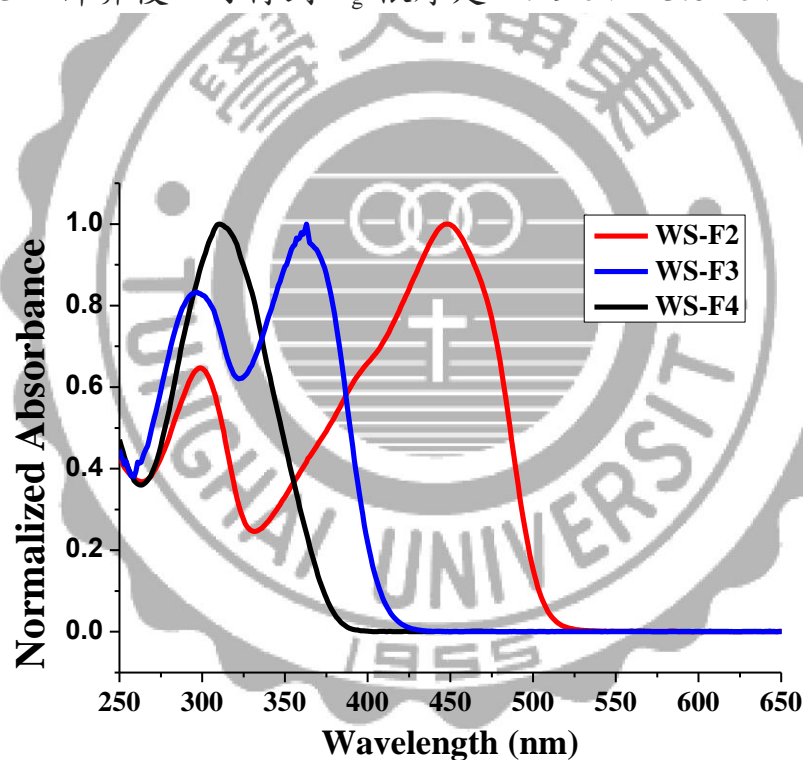


圖 3-3 WS 系列的 UV-Vis 吸收光譜

從 UV-Vis 圖譜的數據我們可以看到 **WS-F2** 較 **WS-F3** 及 **WS-F4** 的吸收範圍來得更紅位移，在第 3-1 章理論計算的部分，從理論計

算的部分，我們推測共軛延長的關係，使得 **WS-F2** 理論值會較紅位移，在此實驗中我們更可以得到驗證，**WS-F2** 的吸光範圍確實是相較於 **WS-F3**、**WS-F4** 更加來得紅位移。

3-3 電化學性質

因化合物 **WS-F5** 在合成上遭遇困難，試了很多反應條件仍然無法有效的提升產率，因此在本論文的實際實驗中及元件測試皆不納入討論，但鑑定其化合物 **WS-F5** 的光譜仍然收錄在光譜目錄中。而我們也仍在努力地去合成 **WS-F5** 使得數據討論及探討其影響因素的目的會更加完整。

藉由循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)的方法得到氧化電位，再經由參考標準物 Ferrocene 的電位換算可得到各化合物的 HOMO Level。將從 CV 得到的 HOMO Level 及 UV-Vis 圖所得到的 E_g 代入公式 $LUMO = HOMO + E_g$ 可以算出 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 值。

圖 3-4 為 **WS-F2** 及 **WS-F4** 的循環伏安圖，從圖中我們可以得知 **WS-F2** 的 E_{ox} 值為 -0.29 eV ，**WS-F4** 的 E_{ox} 值為 -0.30 eV 。而 **WS-F3** 的數據可由文獻得知 E_{ox} 值為 -0.23 eV 。[12]

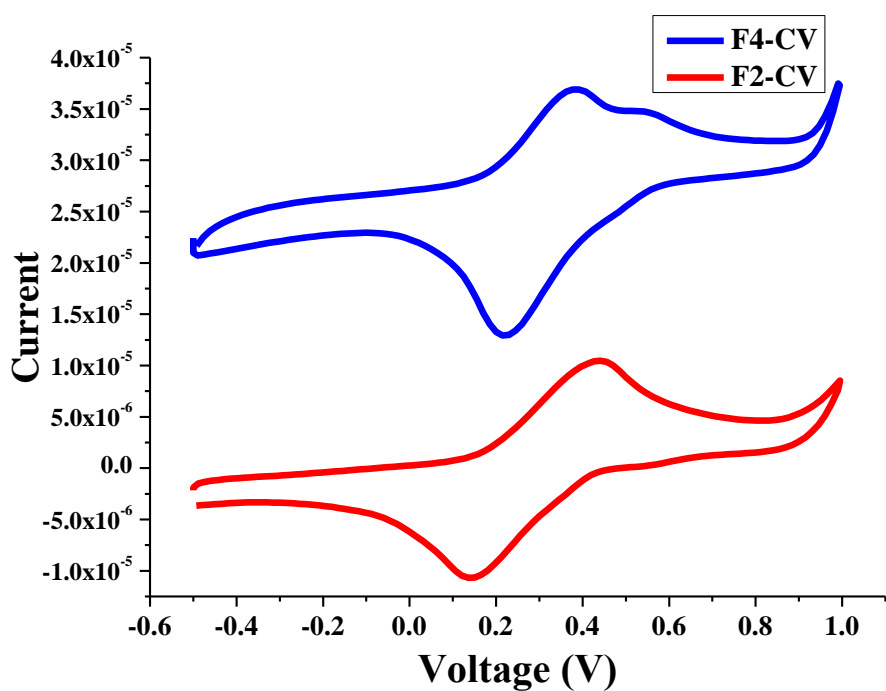


圖 3-4 WS 系列的循環伏安圖

將得到各化合物的電化學性質整理在表 3-2，並以能階圖的型式呈現化合物及鈣鈦礦太陽能電池各層材料的能階，圖 3-5。

表 3-2 WS 系列的電化學性質

	$E_g(\text{eV})^a$	$E_{\text{ox}}^{1/2}(\text{V})$	HOMO(eV) ^b	LOMO(eV) ^c
WS-F2	2.82	-0.29	-5.39	-2.57
WS-F3	2.96	-0.23	-5.33	-2.37
WS-F4	3.28	-0.30	-5.40	-2.12

^a From the UV-Vis absorption spectra

^b Calculated from the $E_{\text{ox}}^{1/2}$ of the respective redox waves; Fc/Fc⁺ was set to 5.1 eV vs. vacuum.

^c LUMO = HOMO + E_g .

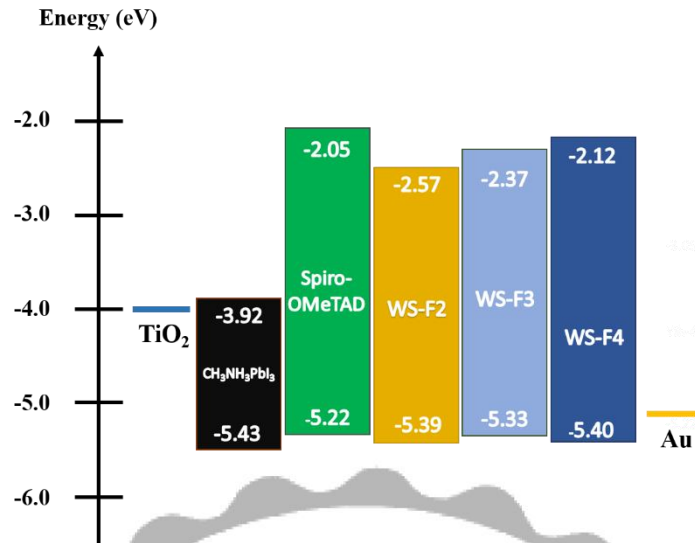


圖 3-5 鈣鈦礦太陽能電池各層材料及 WS 系列的能階

在鈣鈦礦太陽能電池中， V_{oc} 的大小主要取決於 TiO_2 的導帶 (Conduction band) 以及電洞傳輸層的 HOMO 值的差距，在電動勢可運作的能階範圍內，當電洞傳輸層的 HOMO 值越接近 Perovskite 能階 (-5.43 eV) 時，所量測到的 V_{oc} 值也會越大。從化合物 WS-F2~WS-F4 的 HOMO 我們可以推測化合物 WS-F2~WS-F4 皆會具有高於標準品 Spiro-OMeTAD 的 V_{oc} 值。而化合物 WS-F2~WS-F4 的 LUMO 值皆高於 Perovskite 主動層，此結果可以防止電子從主動層傳輸至電洞傳輸層，造成電子在電洞傳輸層中與電洞產生電子-電洞對再結合 (Recombination) 的現象。

3-4 熱穩定性分析

好的材料要具有熱穩定性的化學結構，通常太陽能電池中在電壓操作及太陽的照射下溫度會不斷上升，若是我們合成的材料在低溫就產生化學鍵的斷裂，那麼材料便發生改變進而造成電池壽命減短或是失去作用，因此我們需要量測化合物的 T_d (decomposition temperature)。通常是利用熱重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA)，隨著溫度改變的同時記錄重量的變化。圖3-6是化合物WS系列經由熱重分析的方法所得到數據，而在定義上，當重量損失5%時的溫度我們稱為 T_d 。我們所量測到化合物WS-F2、WS-F3、WS-F4的 T_d 分別是385.5 °C、424.4 °C、403.7 °C，而化合物WS-F3根據文獻的 T_d 是446.0 °C[12]。雖然化合物WS-F2、WS-F4的 T_d 不及 Spiro-OMeTAD的449 °C，但仍然具有良好的熱穩定性質。

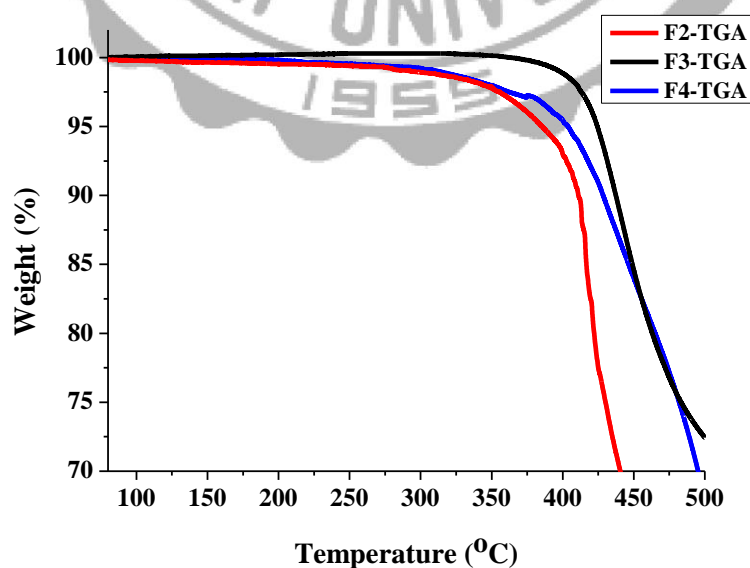


圖 3-6 化合物 WS 系列的热重分析

在熱穩定性分析中，還有一個玻璃轉化溫度 T_g (glass transition temperature) 也是相當重要的參數，前面的 T_d 是化合物降解的溫度，然而 T_g 的物理意義是在溫度較低時，材料為剛性狀態，像玻璃一樣，受到外力作用下只會發生非常小的形變，此狀態稱為**玻璃態**。當溫度升高到一定的值後，材料的形變明顯地增加，並在隨後一定溫度區間內形變相對穩定，則稱此狀態為**高彈態**。而物質在玻璃態進入高彈態的溫度稱為玻璃轉化溫度 T_g 。當物質到達玻璃轉化溫度時，其物理性值、熱力學性質和電磁性質可能會有明顯的變化，如介電常數。因此具有良好的 T_g 在材料中也是相當重要的。

我們利用差示掃描量熱法(Differential scanning calorimetry, DSC)來量測 T_g ，DSC 的基本原理是當待測物發生化學反應、玻璃化轉化或相變化時，會吸收或釋放熱量，而補償器就可以測量出如何增加或減少熱流才能保持待測物和參照物的溫度一致。

圖 3-7 為 WS 系列透過 DSC 量測所得到的數據做成的圖，在圖中我們可以看到 **WS-F2**、**WS-F3**、**WS-F4** 分別是 245.6 °C、171.8 °C、234.6 °C。在文獻提到 **WS-F3** 的 T_g 為 148.5 °C [12]，而 Spiro-OMeTAD 的 T_g 只有 123.4 °C。從 **WS-F2** 在 DSC 量測的結果中預測在結構中引入雙鍵，可能因為雙鍵關係使得電子予體不容易擺動造成化合物的剛性較高，因此 T_g 有明顯的提升。而化合物 **WS-F4** 的 T_g 也高達 234.6

°C，推測是因為電子予體為鄰位以單鍵取代在苯環核心上，龐大的電子予體卻以苯環鄰位單鍵的方式取代，造成兩個電子予體間立體障礙較大，電子予體難以扭動，使得化合物 **WS-F4** 具有高度的剛性。

將熱穩定性分析的 TGA 及 DSC 的數據整理在表 3-3 中。

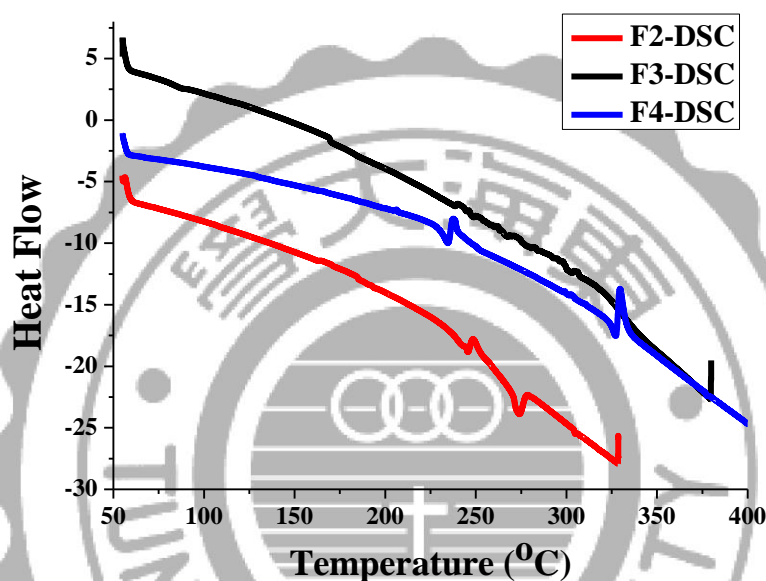


圖 3-7 化合物 WS 系列的 DSC 數據

表 3-3 WS 系列的熱穩定分析

	T_d (°C)	T_g (°C)
WS-F2	385.5	245.6
WS-F3^a	424.4 《446.0》	171.8 《148.5》
WS-F4	403.7	234.6
Spiro-OMeTAD^a	《452.1》	《123.4》

^a 《》 Which data is from the literature.[12]

3-5 空間電荷限制電流 (Space Charge Limited Current, SCLC)

當元件為歐姆接觸時，或是介面能障小於 0.2 eV 時，元件的載子注入不受界面限制，則電流特性受到有機材料本身的導電性影響，此種元件特性理論稱為空間電荷限制電流理論(Space Charge Limited Current)，而電流與電壓的關係可由下式來表示：

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu_h \frac{V^2}{L^3}$$

其中 ϵ 為介電係數， μ_h 為電洞遷移率， L 為材料厚度。

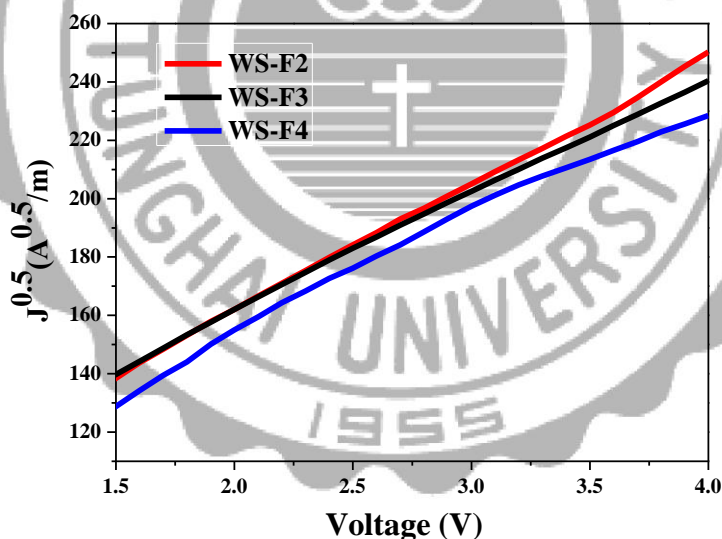


圖 3-8 WS 系列以 SCLC 量測 Hole Mobility

圖 3-8 為 WS 系列所量測到的數據，化合物 WS-F2、WS-F3、WS-F4 的 Hole mobility 分別是 3.25×10^{-3} 、 2.83×10^{-3} 、 2.90×10^{-3} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。由此可得知 WS 系列皆具有不錯的電洞遷移率。

3-6 光激發螢光光譜與時間解析光激發螢光光譜(Time-Resolved Photoluminescence,TRPL) 及光激發螢光光譜(Photoluminescence, PL)

圖3-9為WS系列所量測到的TRPL及PL圖，從圖3-9可得到化合物WS-F2、WS-F3、WS-F4的載子受到激發後，載子存活的生命週期，將數據整理於表3-4。由表3-4可得知WS系列在相同條件下皆具有低於Spiro-OMeTAD的載子生命週期，預測載子將有效的轉移到電洞傳輸材料。

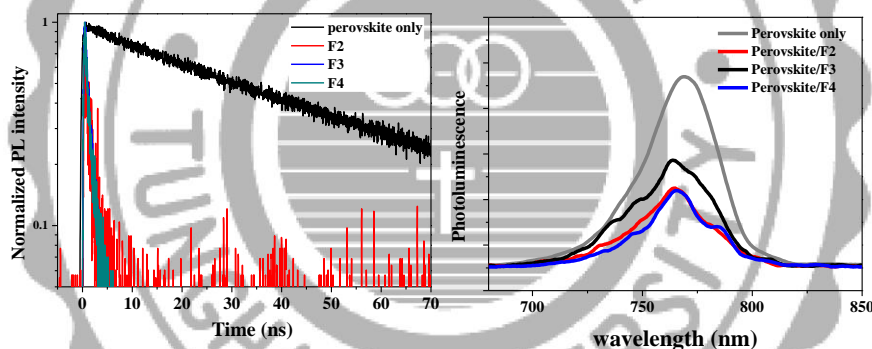


圖 3-9 (左)TRPL、(右)PL

表 3-4 WS 系列之載子生命週期

	Life time
Perovskite only	48 ns
WS-F2	1.529 ns
WS-F3	1.5415 ns
WS-F4	1.505 ns
Spiro-OMeTAD	5.98 ns

3-7 元件效率

接著將WS系列的化合物以及參考物Spiro-OMeTAD製作成鈣鈦礦太陽能電池後進行量測。將WS系列的數據繪製成J-V curve於圖3-10，並將各項數據列於表3-5。

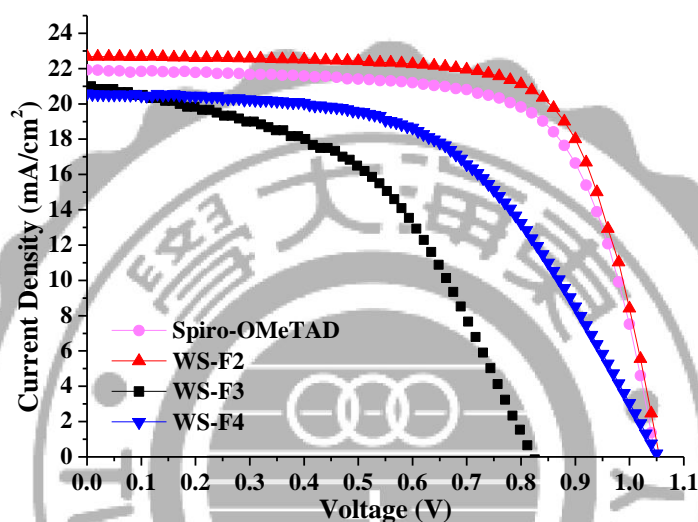


圖 3-10 WS 系列之 J-V curve

表 3-5 WS 系列之 J-V curve 各項數值

	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF(%)	Efficiency (%)
WS-F2	22.68	1.06	71.35	17.10
WS-F3	21.37	0.83	48.18	8.34
WS-F3[11]	22.0	1.04	78.00	17.80
WS-F4	20.59	1.053	53.70	11.66
Spiro-OMeTAD	21.93	1.05	69.48	15.98

經過J-V curve的量測後，在化合物WS系列中WS-F2具有最高的

轉換效率達到17.10 %，而短路電流密度 J_{sc} 為22.68 mA/cm²， V_{oc} 為1.06 V，FF為71.35 %，各項參數皆高於參考物Spiro-OMeTAD。

將化合物**WS-F2**效率最高的元件進行Cross-section SEM分析得知元件各層材料的厚度。圖3-11為量測的結果，元件組成為FTO/TiO₂/Perovskite/**WS-F2**/Au，厚度依序約為530 nm/55 nm/660 nm/220 nm/90 nm。

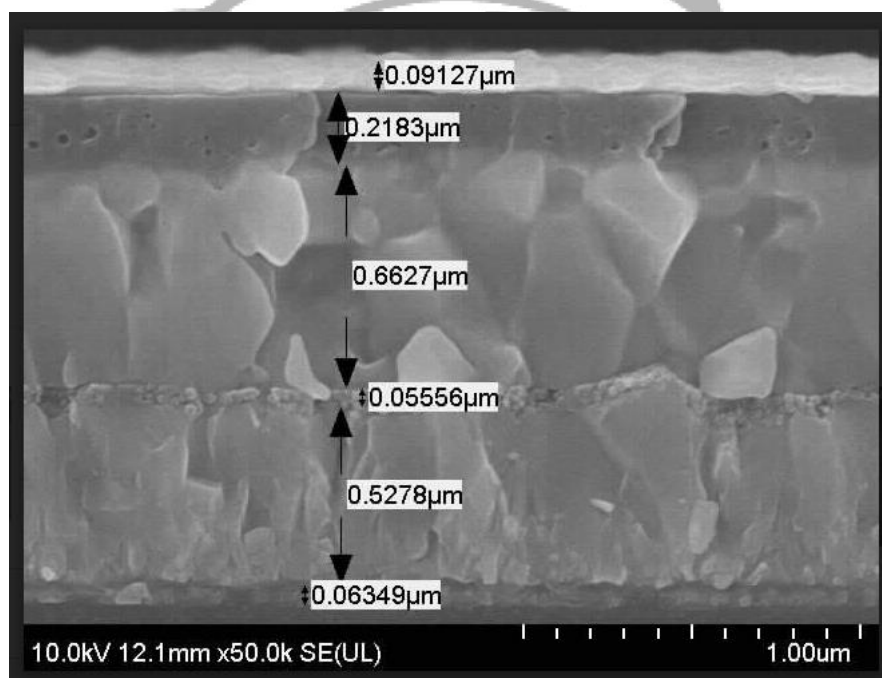


圖 3-11 化合物 **WS-F2** 的 Cross-section SEM

第四章 結論

我們成功地合成出一系列以[2.2]Paracyclophane 為主體的化合物 **WS** 系列，目前元件的條件都仍在優化實驗中，從目前的實驗結果發現 **WS-F2** 具有最高的轉換效率達到 17.10 %，短路電流密度 J_{sc} 為 22.68 mA/cm²， V_{oc} 為 1.06 V，FF 為 71.35 %，各項參數皆高於參考物 Spiro-OMeTAD。

然而 **WS-F4** 的 V_{oc} 也已達到 1.053 V，目前則努力朝向提升電流密度的方向前進。至於文獻中[12]的化合物 **WS-F3** 我們仍無法有效地提升此化合物做成電池的各項數據，在文獻中提到平均效率高達 17.6 %，根據其文獻提供之方法仍無法有效地再現數據，因此我們還在努力進行條件的優化。

因 **WS-F2** 具有相當高的轉換效率，由此我們可以得知在電子予體在苯環上取代位置相同時，引入雙鍵時，仍然具有很高的轉換效率。因此單就在電洞傳輸層的設計中引入雙鍵連接主體的部分，對於鈣鈦礦太陽能電池並不會造成效率降低的現象，若能再有效地提升 FF 值，或許在效率部份能夠高於文獻中的 **WS-F3** 最高效率，方能更有效地瞭解引入雙鍵對於電洞傳輸層的影響。

實驗部分

實驗一般敘述

1. 核磁共振光譜儀(^1H 、 ^{13}C Nuclear magnetic resonance spectrum ; NMR)Bruker-AVANCE III 400 型。

化學位移(δ)單位為 ppm，偶合常數(J)單位為 Hz。溶劑分別使用 CDCl_3 (^1H $\delta = 7.26$ ppm ; ^{13}C $\delta = 77.0$ ppm)， CD_3SOCD_3 (^1H $\delta = 2.5$ ppm ; ^{13}C $\delta = 39.8$ ppm)。分裂峰表示符號：s 表示單重峰(singlet)，d 表示雙重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，m 表示多重峰(multiplet)，dd 表示雙重二重峰(doublet doublet)。

2. 紫外光-可見光譜儀：(Ultraviolet & Visible spectrophotometer，簡稱 UV/Vis)，使用 Jasco V-500 型號、Shimadzu UV-1800 之紫外光-可見光光譜儀，溶劑皆選用光譜級溶劑測量，樣品槽長、寬各一公分，高為五公分，材質為石英，量測吸收範圍在 200~900 nm 之間。
3. 循環伏特安培儀(Cyclic voltammetry, CV)

使用 Zahner Zennium 型號之電化學工作站儀器。採用三電極系統，工作電極、輔助電極及鉑電極(工作電極分別使用大顆粒 $0.3 \mu\text{m}$ 及 $0.05 \mu\text{m}$ 氧化鋁粉拋光研磨)，以 $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(0.1 \text{ M})$ 作為輔助電極， 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF_6) 為輔助電解質，待測物濃度為 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，以無水的 THF 為溶劑，並在

室溫下利用氮氣除氧後量測氧化還原電位。起始電位為 0 V，最高電位 1.2 V。並採用二茂鐵(Ferrocene)作為內標準來校正氧化還原電位。

4. 太陽能電池元件 J-V 曲線測量儀

由模擬太陽光的入射光源儀器 AM 1.5，型號為 Oriel Class AAA Solar Simulator (91160A-1000, Newport)，偵測器為 Keithley 2401，及分光儀 Oriel (74110)。

5. 太陽能電池元件單色光效率量測儀

由多個部分組成，其中包含光源、Water filter、單光分光儀 (monochromator)、電流計、能量計、power detector，其儀器主要用來測量 IPCE，也就是單色光效率。

6. 管柱色層分析(Column chromatography)

使用 Merck 製造 Kieselgel Si 60 (230~400 mesh)之矽膠粉，以乾、濕式填充管柱。

7. 反應所使用之藥品、溶劑

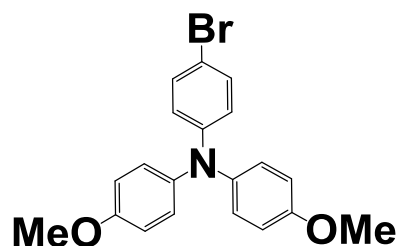
皆購買於 Acros、Sigma-Aldrich、Merck、Alfa、Showa、Lancaster、TCI、JT Backer 等。

8. 元件製作所使用之藥品、溶劑

PbI₂ (Alfa , 99.9985% , metals basis) 、Methylammonium iodide (Dyesol) 、N,N-Dimethylformamide (DMF anhydrous , Sigma-Aldrich) 、Acetonitrile(anhydrous , Sigma-Aldrich) 、Chloronbenzene (JT-Backer) 等。



4-bromo-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline (2)



取一雙頸瓶，加入 4-Bromoaniline (8 g ,

0.046 mol)、4-Iodoanisole (25 g , 0.107 mol)、

CuI (0.04 g , 0.21 mmol)、1,10-Phenanthroline (0.07 g , 0.39 mmol)、KOH (22 g , 0.39 mol)及 200 mL Toluene，使反應迴流進行 24 小時後將反應降至室溫後以二氯甲烷及水進行萃取，

將有機層以 $MgSO_4$ 除去大部分的水後，以管柱層析進行純化，沖提

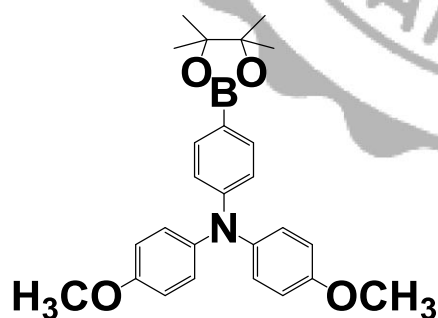
液為二氯甲烷：正己烷 = 1 : 2 (體積比)，得到化合物 2，淡黃色粉末，

共 15.5 g (產率為 86.4%)。化合物 2 光譜數據如下： 1H NMR ($CDCl_3$,

300 MHz) : δ 7.24 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.04 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 6.84 (d,

6H, $J = 8.6$ Hz), 3.80 (s, 6H)。

4-methoxy-N-(4-methoxyphenyl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)aniline (3)



取一雙頸瓶，加入化合物 2 (7.7 g , 20

mmol)、 $Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ (0.41 g , 5

mmol), diborane pinacol ester (6.1 g , 24

mmol) and KOAc (6.0 g , 60 mmol) 在

100 mL DMF 加熱至 $80^\circ C$ 在氮氣下進行反應 12 小時。反應結束

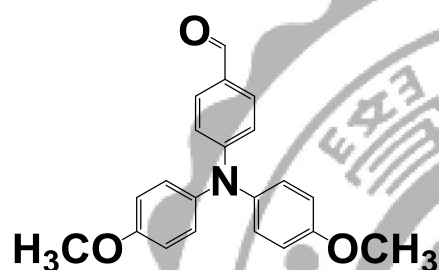
後冷卻至室溫，以二氯甲烷及水進行萃取，將有機層以 $MgSO_4$ 除去

大部分的水後，以管柱層析進行純化，沖提液為乙酸乙酯：正己烷 =

1 : 2 (體積比), 得到化合物 **3**, 白色粉末, 共 6.58 g (產率為 75.3%)。

化合物**3**光譜數據如下: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.59 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.05 (d, 4H, $J = 9$ Hz), 6.86 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 6.82 (d, 4H, $J = 9$ Hz), 3.79 (s, 6H), 1.31 (s, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 156.1, 151.3, 140.4, 135.7, 127.1, 118.6, 114.7, 83.3, 55.4, 24.8。

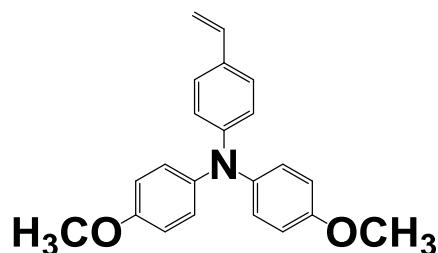
4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)benzaldehyde (**4**)



取一雙頸瓶, 將化合物**3** (6.0 g, 15.6 mmol) 溶於 THF 中, 在氮氣下, 降溫至 -78°C , 慢慢滴入 n-Butyl lithium (1.6 M, 20.5 mL, 32.8 mmol) 後, 緩慢升溫至 -60°C 反應一小時後, 再降溫至 -78°C , 再慢慢滴入 DMF (3.42 g, 46.8 mmol), 慢慢升溫至室溫持續反應 18 小時。以二氯甲烷及水進行萃取, 將有機層以 MgSO_4 除去大部分的水後, 以管柱層析進行純化, 沖提液為乙酸乙酯: 正己烷 = 1 : 2 (體積比), 得到化合物 **4**, 橘黃色稠狀物, 共 2.58 g (產率為 49.7%)

化合物**4**光譜數據如下: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.74 (s, 1H), 7.62 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.12 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 6.89 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 6.85 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 3.80 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 190.1, 157.3, 154.0, 138.8, 131.3, 128.0, 127.8, 115.0, 55.4。

4-methoxy-N-(4-methoxyphenyl)-N-(4-vinylphenyl)aniline (5)



取一雙頸瓶，將 $\text{CH}_3\text{PPh}_3\text{I}$ (24.25 g, 0.06 mol) 加入 200 mL THF 中，在氮氣及 0°C 下快速攪拌，慢慢滴入 *n*-Butyl lithium (1.6 M, 24 mL, 0.0384 mol)，反應由白色懸浮液慢慢變成橘紅色澄清液，此時將化合物4以THF溶解，慢慢滴入雙頸瓶中，並在 0°C 下持續攪拌慢慢回到室溫，反應 18 小時後，加入蒸餾水中和反應，以二氯甲烷及水進行萃取，將有機層以 MgSO_4 除去大部分的水後，以管柱層析進行純化，沖提液為二氯甲烷：正己烷 = 1：2 (體積比)，得到化合物5，透明液體，6.16 g (產率為71.3%)。化合物 5 光譜數據如下： $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.26 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.08 (d, 4H, $J = 8.88$ Hz), 6.92 (d, 2H, $J = 8.68$ Hz), 6.86 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz), 6.66 (dd, 1H, $J = 17.6, 10.92$ Hz), 5.60 (d, 1H, $J = 17.56$ Hz), 5.12 (d, 4H, $J = 10.8$ Hz), 3.82 (s, 6H)。

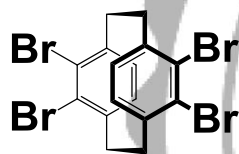
4,7,12,15-Tetrabromo[2.2]paracyclophane (8)



取一雙頸瓶，取 [2.2]Paracyclophane (20 g, 0.096 mol)，加入 200 mL CH_2Cl_2 ，在 0°C 及避光的條件下，慢慢滴入 Br_2 (40 mL, 0.781 mol)，過程中加入 I_2 (0.1 g, 0.78 mmol)，當 Br_2 滴完後慢慢回到室溫持續反應 48 小時。以 NaHCO_3 中和反

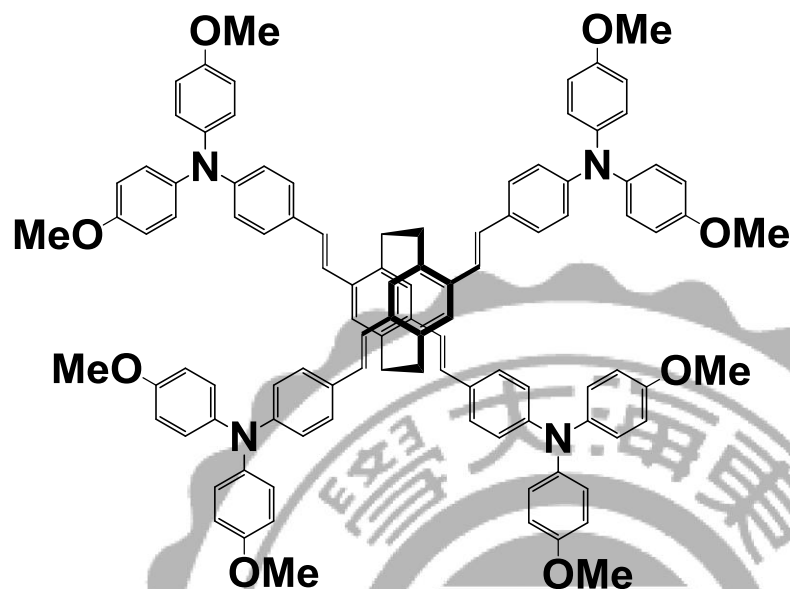
應，得到混合物(化合物 **7**+ 化合物 **8**)，以二氯甲烷及水進行萃取，將有機層以 MgSO_4 除去大部分的水後，以正己烷進行再結晶，析出物為化合物 **7**，以濾紙過濾得到化合物 **7**，將濾液以管柱層析進行純化，沖提液為正己烷，得到化合物 **8**，白色固體，9.8 g (產率為 19.3%)。化合物**8**光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.22 (s, 4H), 3.21-3.33 (m, 4H), 2.96-3.04 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 140.3, 134.4, 125.3, 32.6。

4,5,12,13-Tetrabromo[2.2]paracyclophane (**7**)



純化化合物 **8** 時，可藉由過濾及管柱層析得到化合物 **7**，米色固體，30.1 g (產率為 59.3%)。化合物 **7** 光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.92 (s, 4H), 3.29-3.37 (m, 4H), 3.03-3.11 (m, 4H)； ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 140.6, 129.2, 128.6, 34.5。

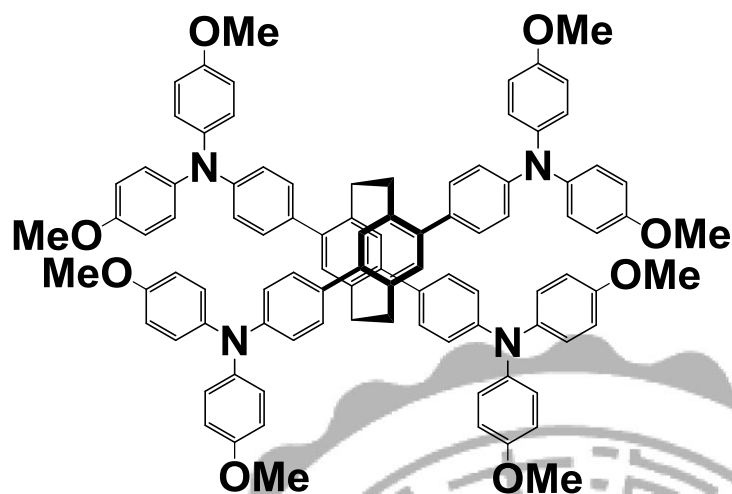
4,4',4'',4'''-((1E,1'E,1''E,1'''E)-1,4(1,4)-dibenzenacyclohexaphane-12,15,42,45-tetrayltetrakis(ethene-2,1-diyI))tetrakis(N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline) (WS-F2)



取一雙頸瓶，取化合物 **8** (0.3 g, 0.57 mmol)、化合物 **5** (1.53 g, 4.62 mmol)、Pd(OAc)₂ (0.1 g, 0.44 mmol)、K₂CO₃ (1 g, 7.24

mmol) 及 TBAB (0.8 g, 2.48 mmol)、加入 20 mL DMF 中，在氮氣及 100°C 下攪拌，反應 18 小時後，以二氯甲烷及水進行萃取，將有機層以 MgSO₄ 除去大部分的水後，以管柱層析進行純化，沖提液為乙酸乙酯：正己烷 = 1：2 (體積比)，得到化合物 **WS-F2**，黃色固體，0.38 g (產率為 43.5%)。化合物 **WS-F2** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.31 (d, 7H, *J* = 8.68 Hz), 7.07-7.10 (m, 17H), 6.89-7.03 (m, 18H), 6.82-6.86 (m, 18H), 3.82 (s, 24 H), 3.48-3.56 (m, 4H), 2.81-2.89 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 155.8, 148.1, 140.8, 137.4, 136.6, 130.2, 127.9, 127.7, 127.3, 126.4, 123.1, 120.7, 114.7, 55.4, 33.0. HRMS (*m/z*) (FAB) 1525.6984 (calcd for C₁₀₄H₉₂N₄O₈: 1524.6910)。

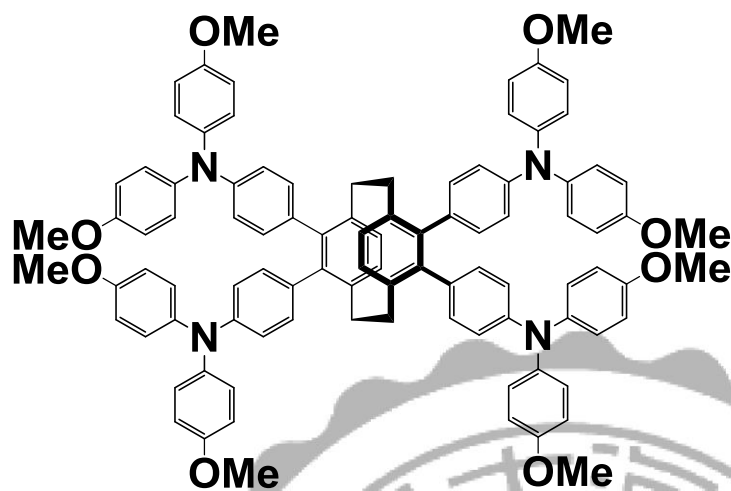
**4,7,12,15-tetrakis-[4-amino-[N,N-di-(4-methoxyphenyl)]-phenyl]-
[2,2]paracyclophane (WS-F3)**



取一雙頸瓶，取化合物 **8** (806 mg, 1.54 mmol)、化合物 **3** (3.185 g, 7.39 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (355.6 mg, 0.31 mmol)、Toluene

24 mL、8 mL 的 2M NaOH 水溶液和 aliquat 336 (3 drops) 在氮氣及 110°C 下攪拌，反應 36 小時後，以二氯甲烷及水進行萃取，將有機層以 MgSO₄ 除去大部分的水後，以管柱層析進行純化，沖提液為乙酸乙酯：正己烷 = 1：2 (體積比)，得到化合物 **WS-F3**，白色固體，0.62 g (產率為 28.3%)。化合物 **WS-F3** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.26 (d, 8H, *J* = 8.6 Hz), 7.13 (d, 16H, *J* = 8.84 Hz), 7.00 (d, 8H, *J* = 8.6 Hz), 6.88 (d, 16H, *J* = 8.84 Hz), 6.82 (s, 4H), 3.85 (s, 24 H), 3.53-3.66 (m, 4H), 2.80-2.88 (m, 4 H); HRMS (*m/z*) (FAB) 1421.6320 (calcd for C₉₆H₈₄N₄O₈: 1420.6289)。

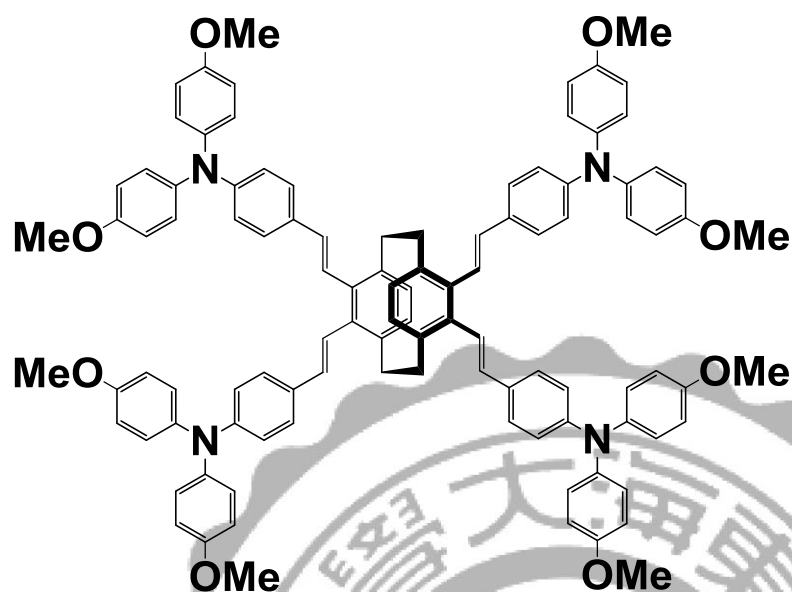
**4,5,12,13-tetrakis-[4-amino-[N,N-di-(4-methoxyphenyl)]-phenyl]-
[2,2]paracyclophane (WS-F4)**



取一雙頸瓶，取化合物 7 (806 mg, 1.54 mmol)、化合物 3 (3.185 g, 7.39 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (355.6 mg, 0.31 mmol)、Toluene

24 mL、8 mL 的 2M NaOH 水溶液和 aliquat 336 (3 drops) 在氮氣及 110°C 下攪拌，反應 36 小時後，以二氯甲烷及水進行萃取，將有機層以 MgSO₄ 除去大部分的水後，以管柱層析進行純化，沖提液為乙酸乙酯：正己烷 = 1：2 (體積比)，得到化合物 **WS-F4**，白色固體，0.44 g (產率為 20.2%)。化合物 **WS-F4** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.07 (d, 20H, *J* = 8.64 Hz), 6.84 (d, 26H, *J* = 8.96 Hz), 6.68 (s, 6H), 3.80 (s, 24 H), 2.99-3.17 (m, 8 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 155.5, 146.4, 141.3, 140.0, 138.1, 133.0, 130.5, 126.1, 120.1, 114.6, 55.4, 33.7. HRMS (*m/z*) (FAB) 1421.6392 (calcd for C₉₆H₈₄N₄O₈: 1420.6289)。

4,4',4'',4'''-((1E,1'E,1''E,1'''E)-1,4(1,4)-dibenzenacyclohexaphane-12,13,42,43-tetrayltetrakis(ethene-2,1-diyl))tetrakis(N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline) (WS-F5)



取一雙頸瓶，取化

合物 **7** (0.3 g, 0.57

mmol) 、化合物

5(1.53 g , 4.62

mmol) 、Pd(OAc)₂

(0.1 g ,0.44mmol) 、

K₂CO₃ (1 g, 7.24

mmol) 及 TBAB(0.8g ,2.48mmol)、加入 20 mL DMF 中，在氮氣及

100°C 下攪拌，反應 18 小時後，以二氯甲烷及水進行萃取，將有機

層以 MgSO₄ 除去大部分的水後，以管柱層析進行純化，沖提液為乙

酸乙酯：正己烷 = 1：2 (體積比)，得到化合物 **WS-F5**，黃色固體，

0.06 g (產率為 7%)。化合物 **WS-F5** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz,

CDCl₃): δ 7.31 (d, 8H, *J*= 7.96 Hz), 7.09 (d, 18H, *J*= 8.44 Hz), 6.92-6.99

(m, 16H), 6.85 (d, 18H, *J*= 8.88 Hz), 3.82 (s, 24 H), 3.47-3.56 (m, 4H),

2.84-2.89 (m, 4 H) ; HRMS (*m/z*) (FAB) 1525.7004 (calcd for C₁₀₄H₉₂N₄O₈:

1524.6910)。

參考文獻

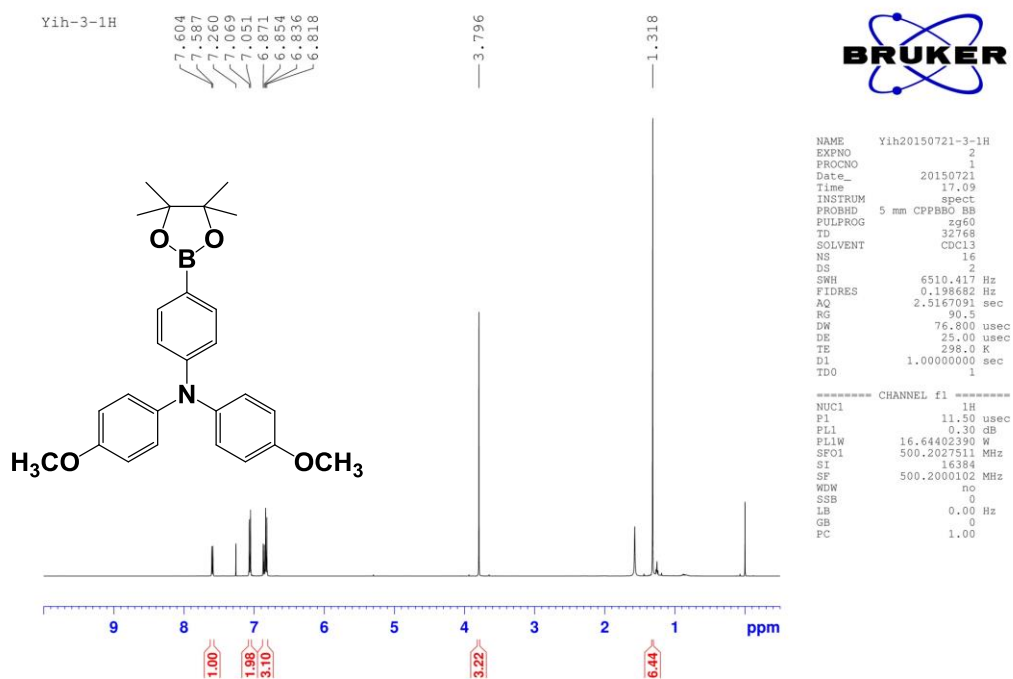
- [1] Becquerel, A. E. *Comptes Rendus*, **1839**, 9, 561-567.
- [2] Early solar history (http://solarcellcentral.com/history_page.html)
- [3] C. E. Fritts. *Am J Sci*, **1883**, 26, 465-472.
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson. *Journal of Applied Physics*, **1954**, 25, 676.
- [5] 太陽能幅射光譜分佈 (https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_irradiance)
- [6] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6050–6051.
- [7] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, Nam-Gyu Park. *Scientific Reports*, **2012**, 2, 591
- [8] Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, Snaith HJ. *Science*, **2012**, 338, 643-647.
- [9] Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, Yang Yang. *Science*, **2014**, 345, 542-546.
- [10] Woon Seok Yang, Byung-Wook Park, Eui Hyuk Jung, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Dong Uk Lee, Seong Sik Shin, Jangwon Seo, Eun Kyu Kim, Jun Hong Noh, Sang Il Seok. *Science*, **2017**, 356, 1376-1379.
- [11] Manda Xiao, Fuzhi Huang, Wenchao Huang, Yasmina Dkhissi, Ye Zhu, Joanne Etheridge, Angus Gray-Weale, Udo Bach, Yi-Bing Cheng, and Leone Spiccia. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2014**, 53, 1-7.
- [12] Sungmin Park, Jin Hyuck Heo, Cheol Hong Cheon, Heesuk Kim, Sang

Hyuk Im and Hae Jung Son. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 24215-24220.

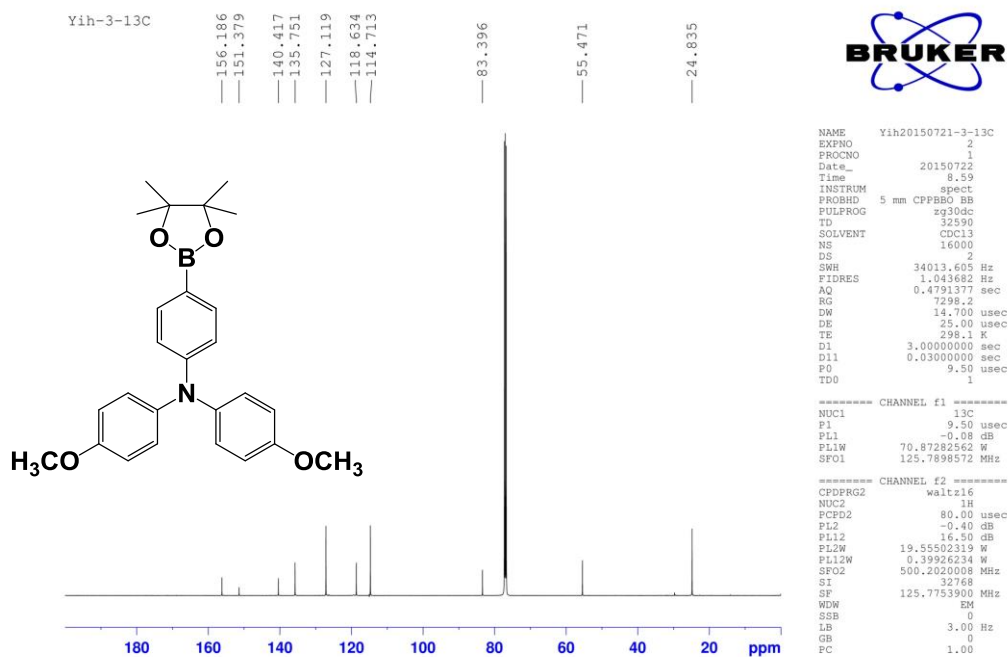
[13] Sungmin Park, Jin Hyuck Heo, Jae Hoon Yun, Tae Sub Jung, Kyungwon Kwak, Min Jae Ko, Cheol Hong Cheon, Jin Young Kim, Sang Hyuk Im and Hae Jung Son. *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 5517-5522.



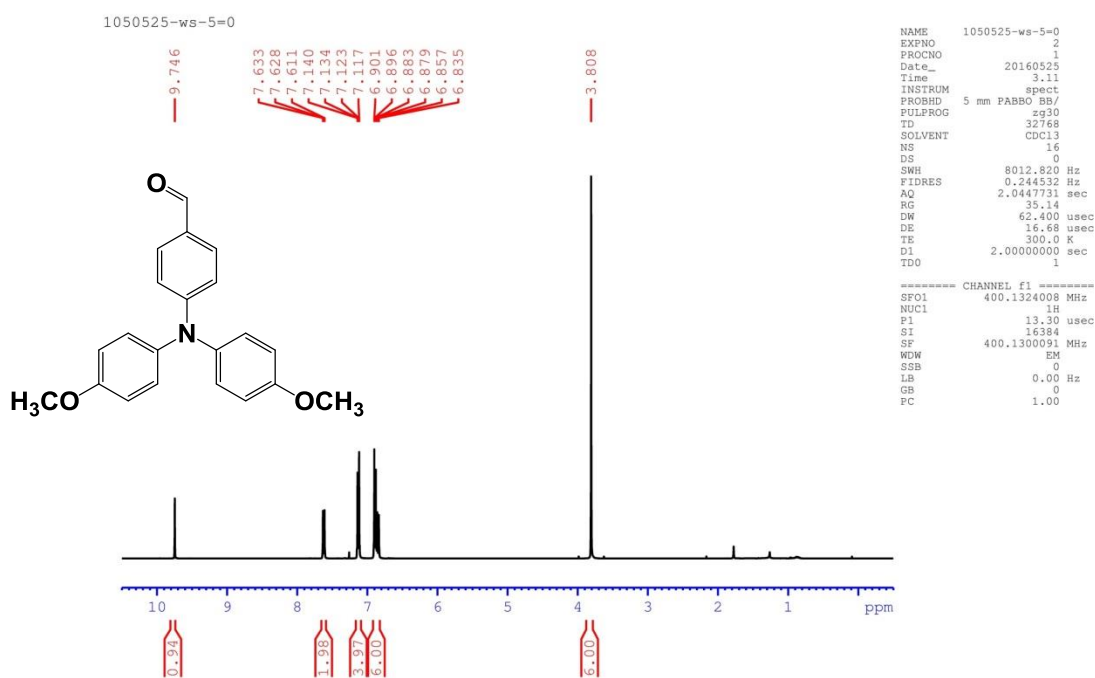
光譜附圖



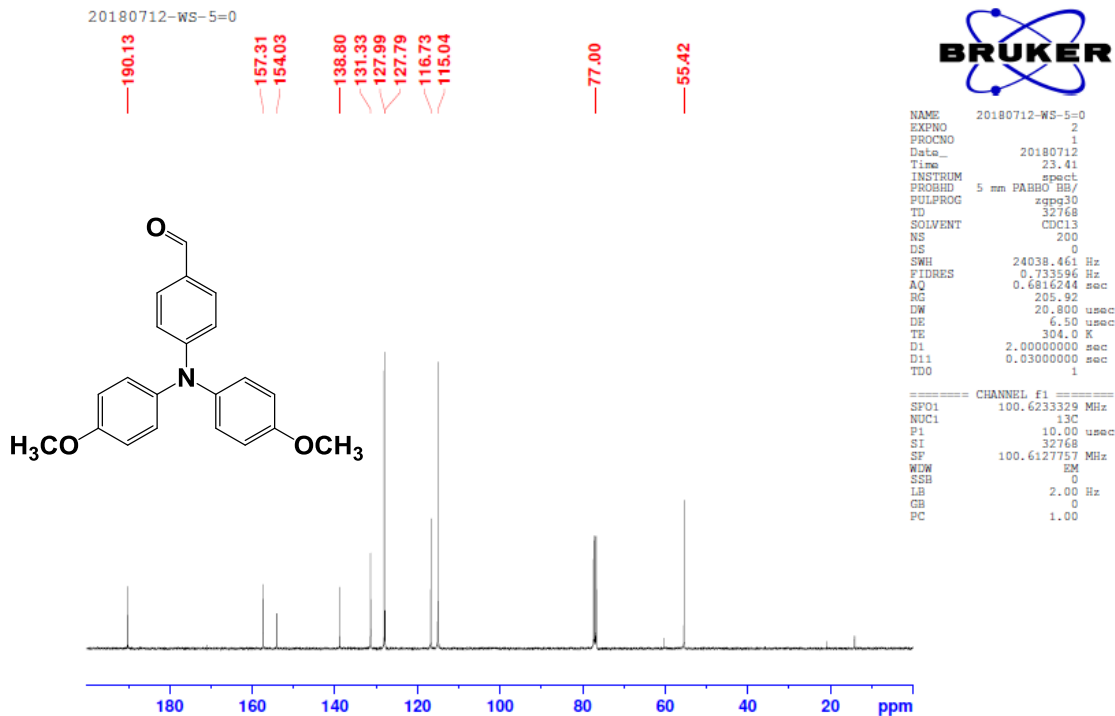
化合物 3 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3)



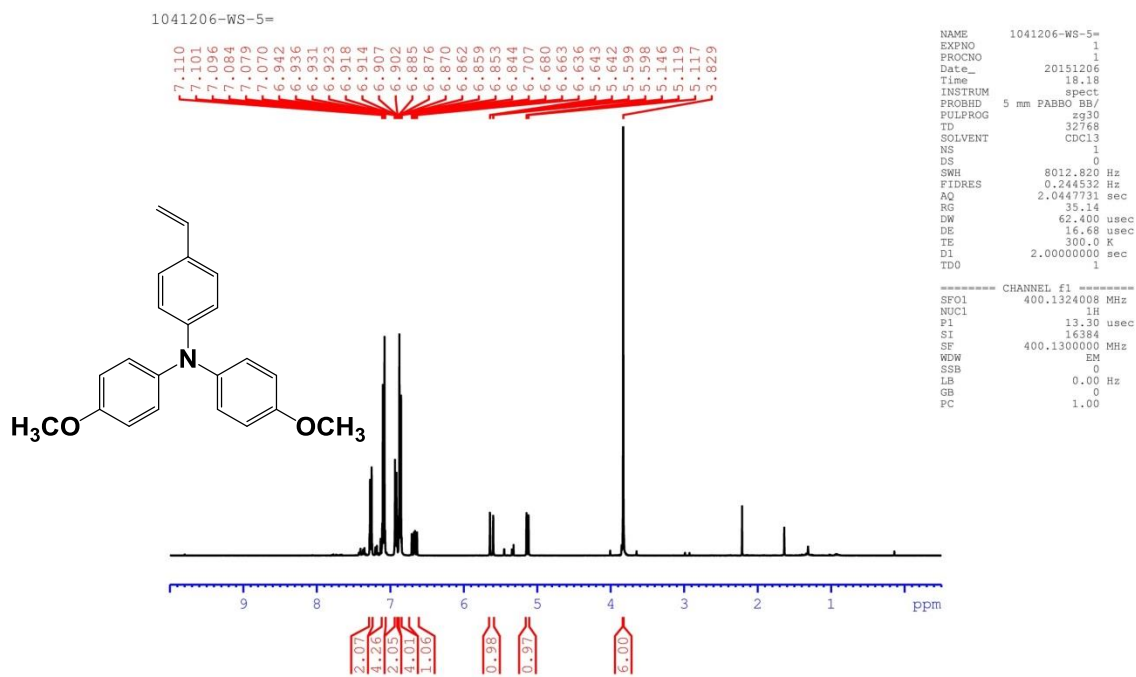
化合物 3 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3)



化合物 4 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3)

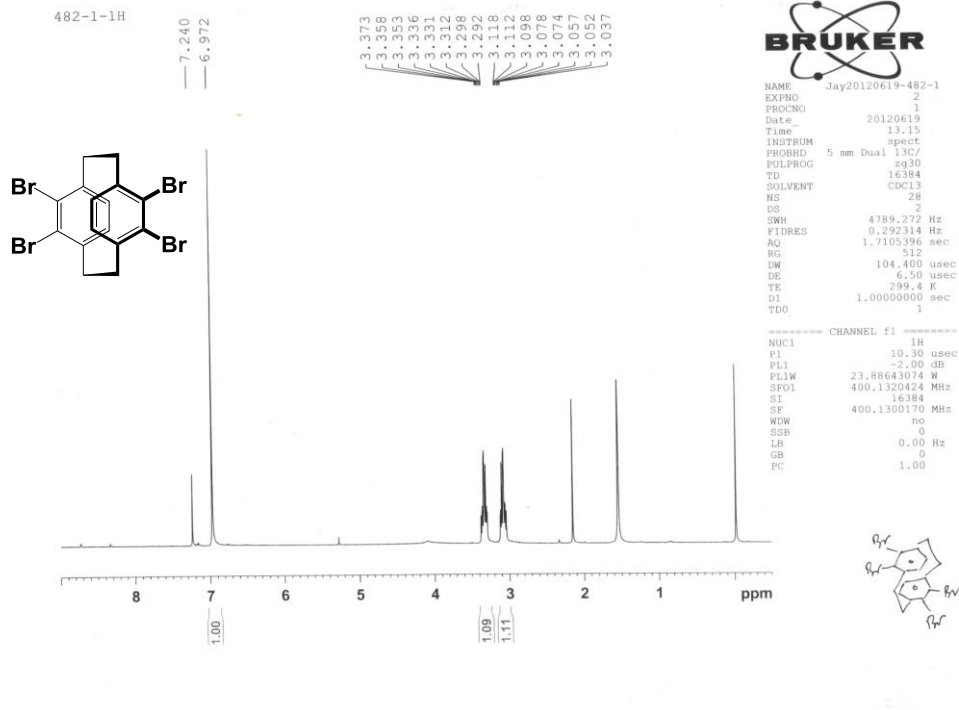


化合物 4 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3)

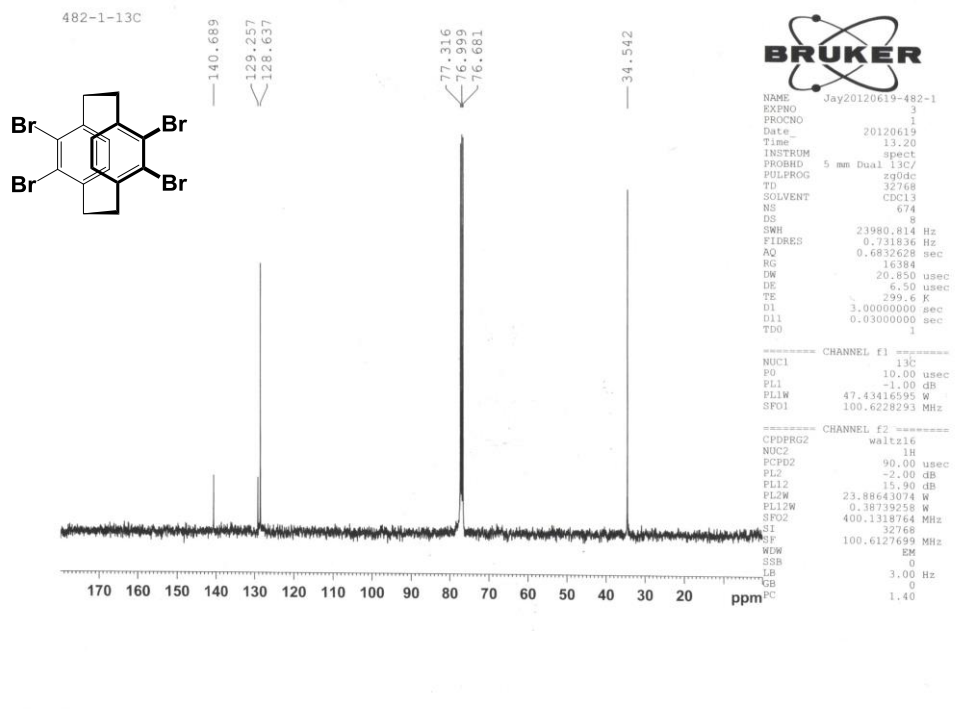


化合物 5 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3)

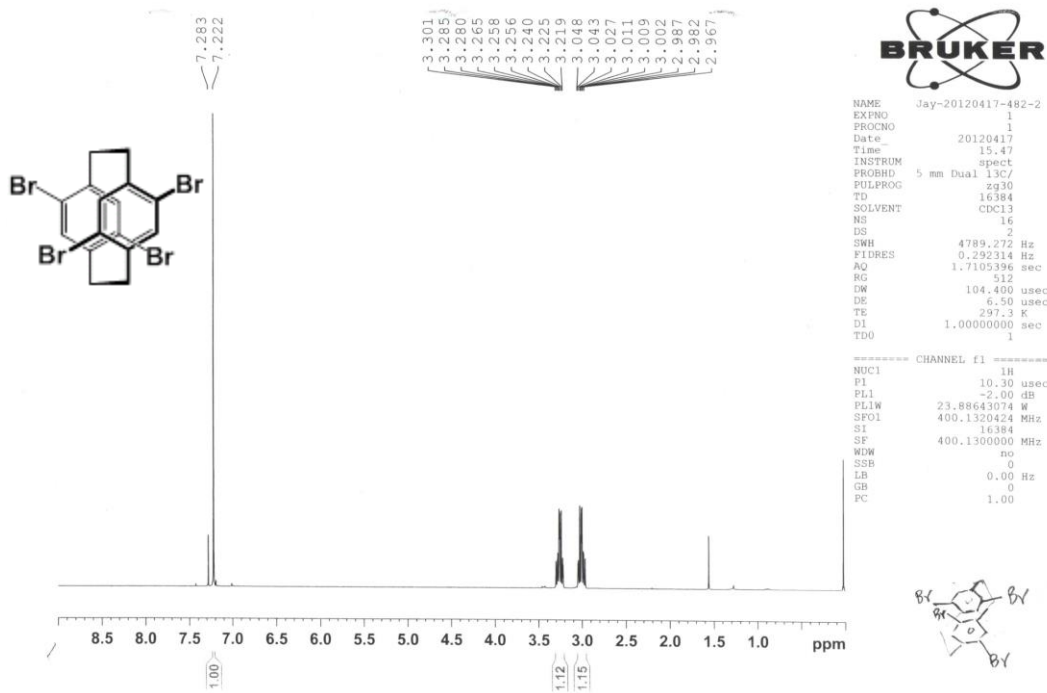




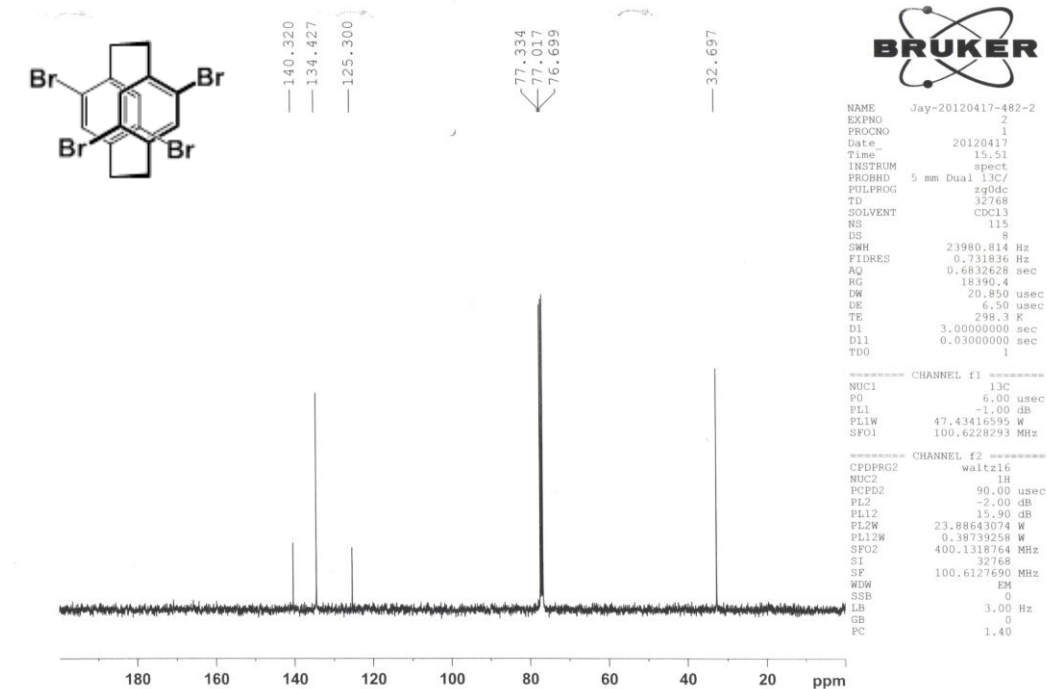
化合物 7 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3)



化合物 7 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3)

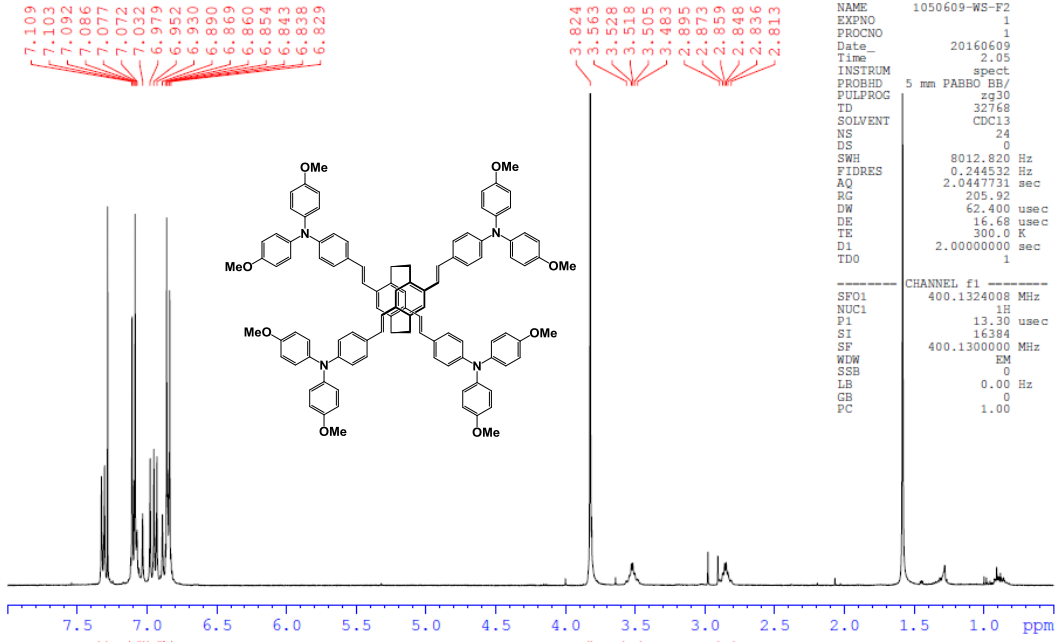


化合物 8 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3)



化合物 8 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3)

1050609-WS-F2

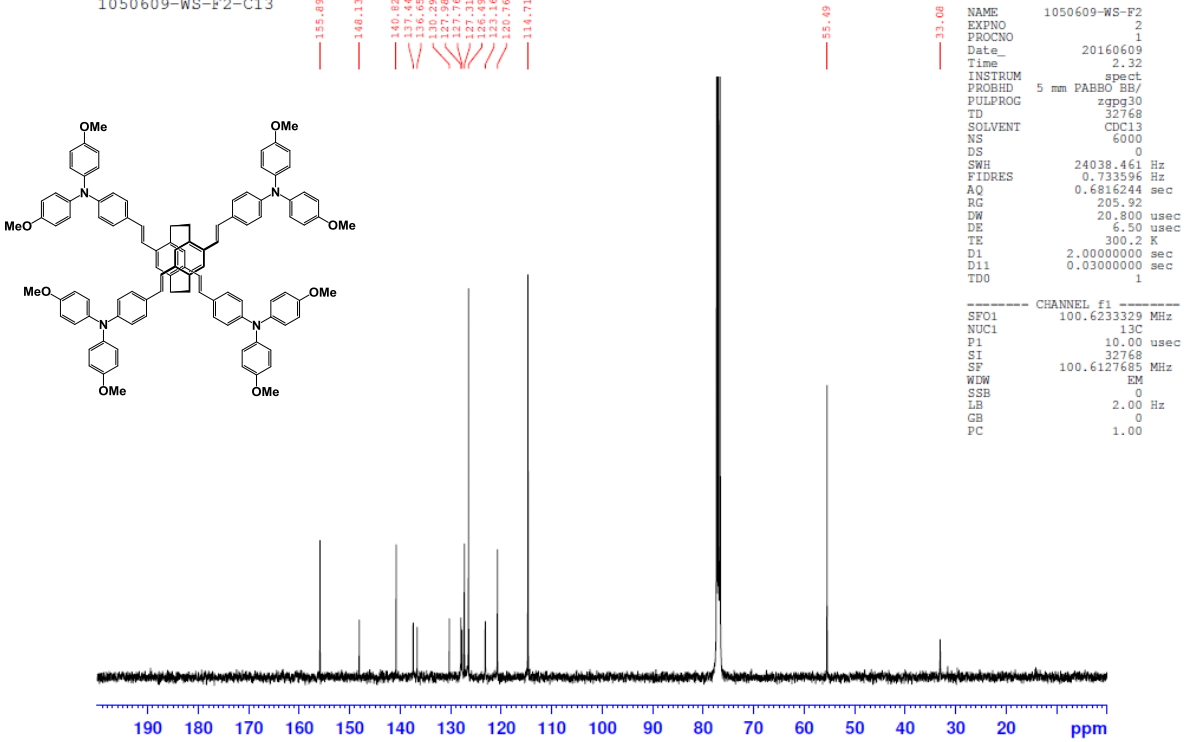


```

NAME      1050609-WS-F2
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20160609
Time     2.05
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zg30
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       24
DS       0
SWH      8012.820 Hz
FIDRES   0.244532 Hz
AQ       2.0447731 sec
RG       205.92
DW       62.400 usec
DE       16.68 usec
TE       300.0 K
D1       2.0000000 sec
TDO      1
  
```

化合物 WS-F2 之 NMR 光譜圖 ¹H (CDCl₃)

1050609-WS-F2-C13

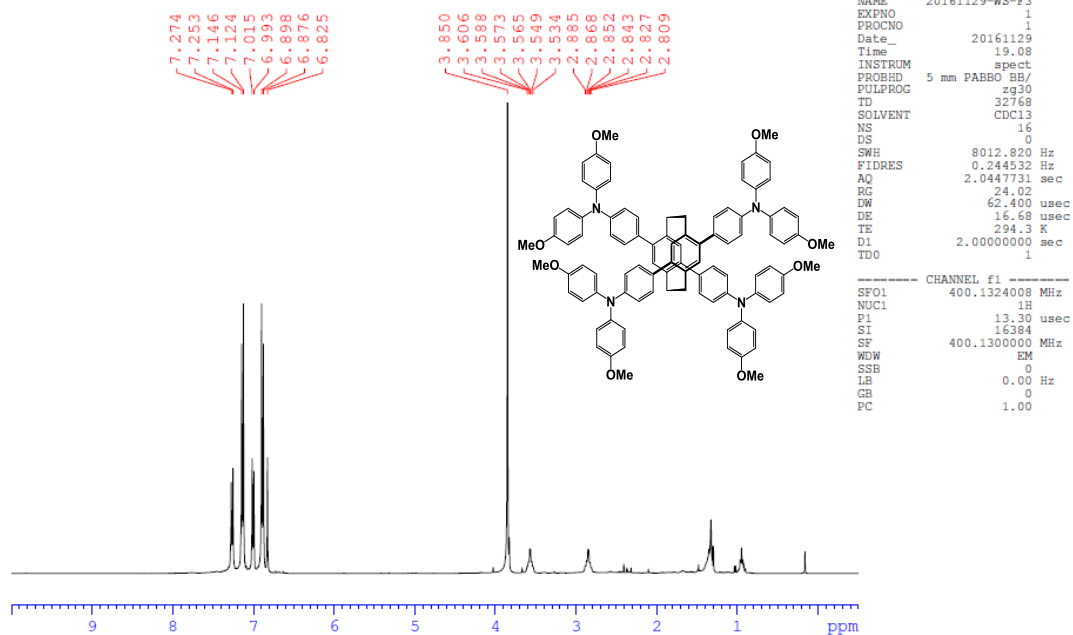


```

NAME      1050609-WS-F2
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20160609
Time     2.32
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zpgq30
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       6000
DS       0
SWH      24038.461 Hz
FIDRES   0.733596 Hz
AQ       0.6816244 sec
RG       205.92
DW       20.800 usec
DE       6.50 usec
TE       300.2 K
D1       2.0000000 sec
D11      0.0300000 sec
TDO      1
  
```

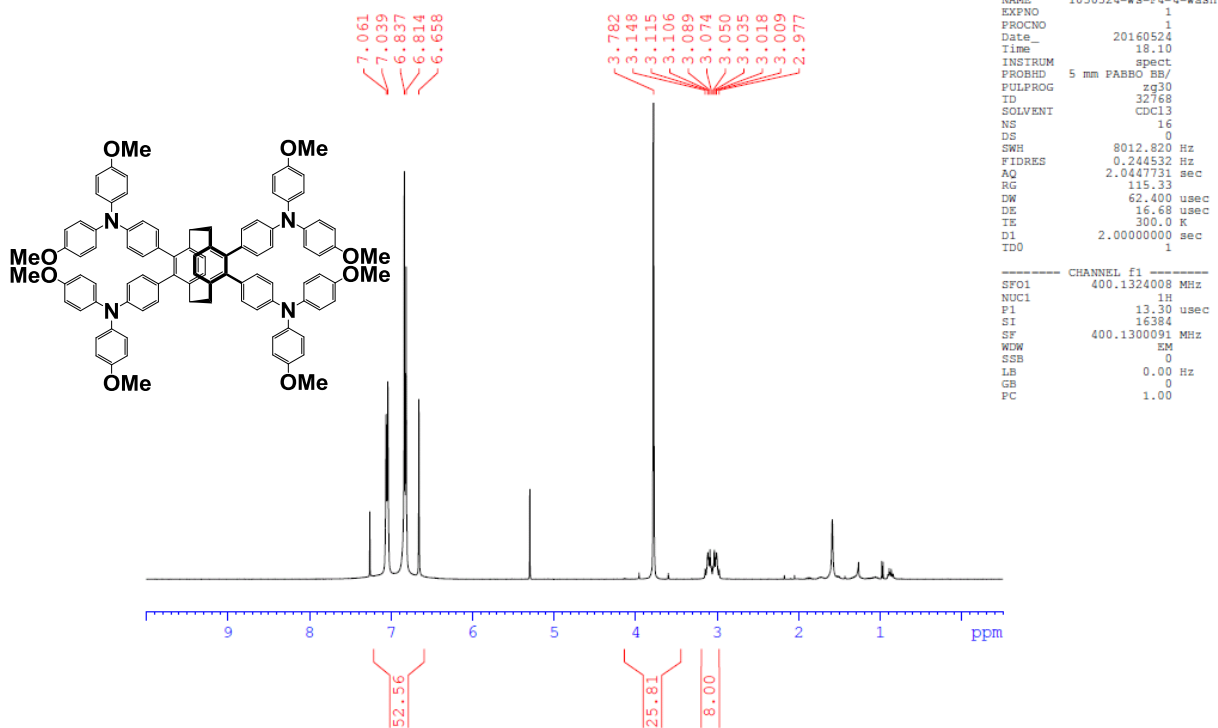
化合物 WS-F2 之 NMR 光譜圖 ¹³C (CDCl₃)

20161129-WS-F3

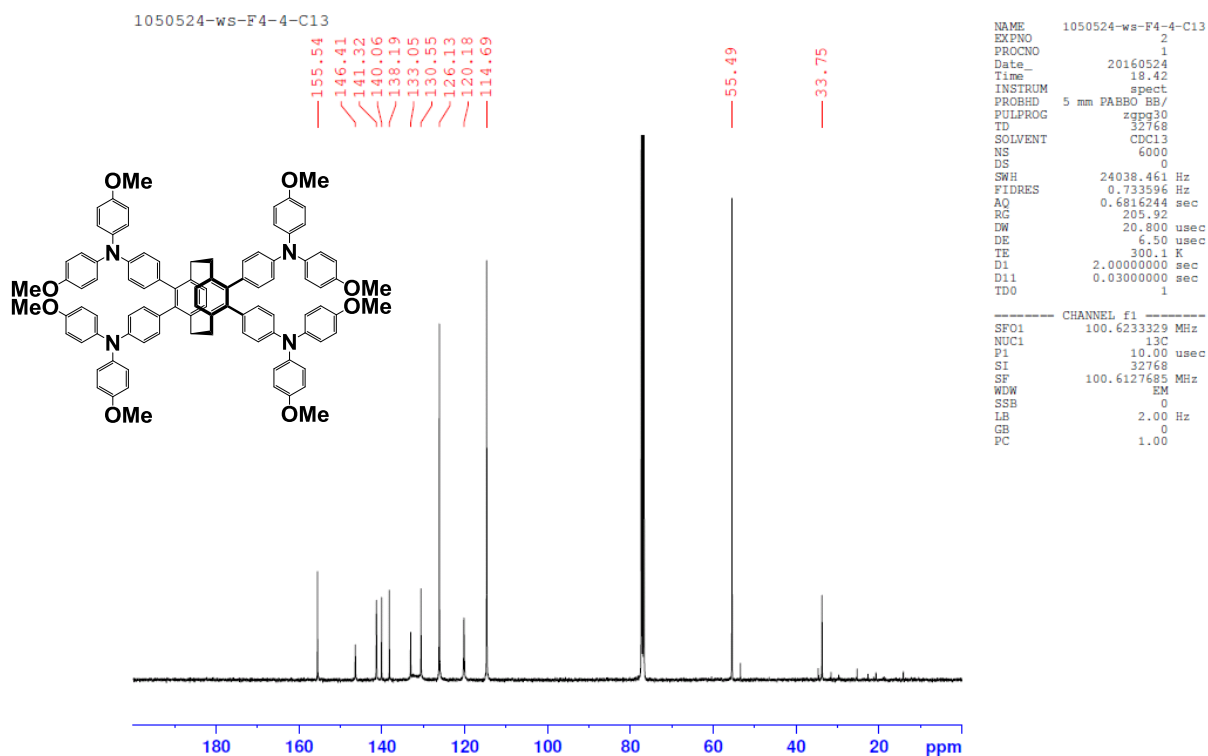


化合物 WS-F3 之 NMR 光譜圖 ¹H (CDCl₃)

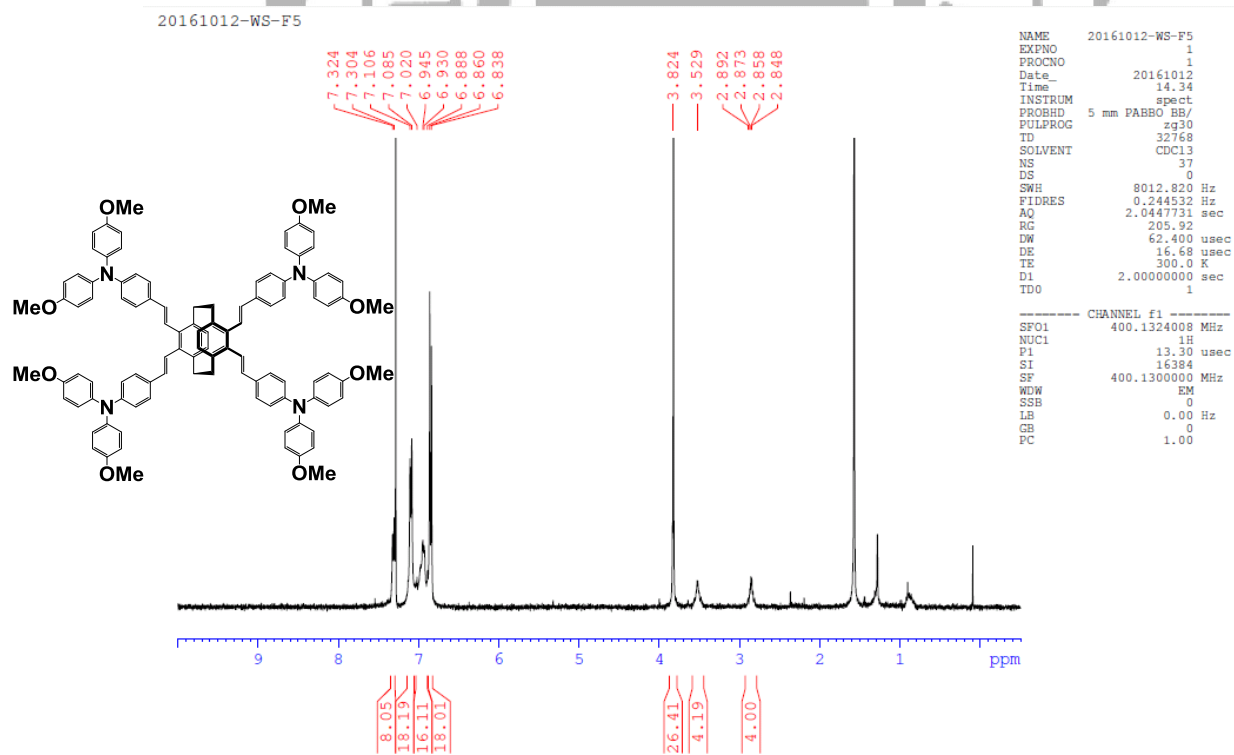
1050524-ws-F4-4-wash



化合物 WS-F4 之 NMR 光譜圖 ¹H (CDCl₃)

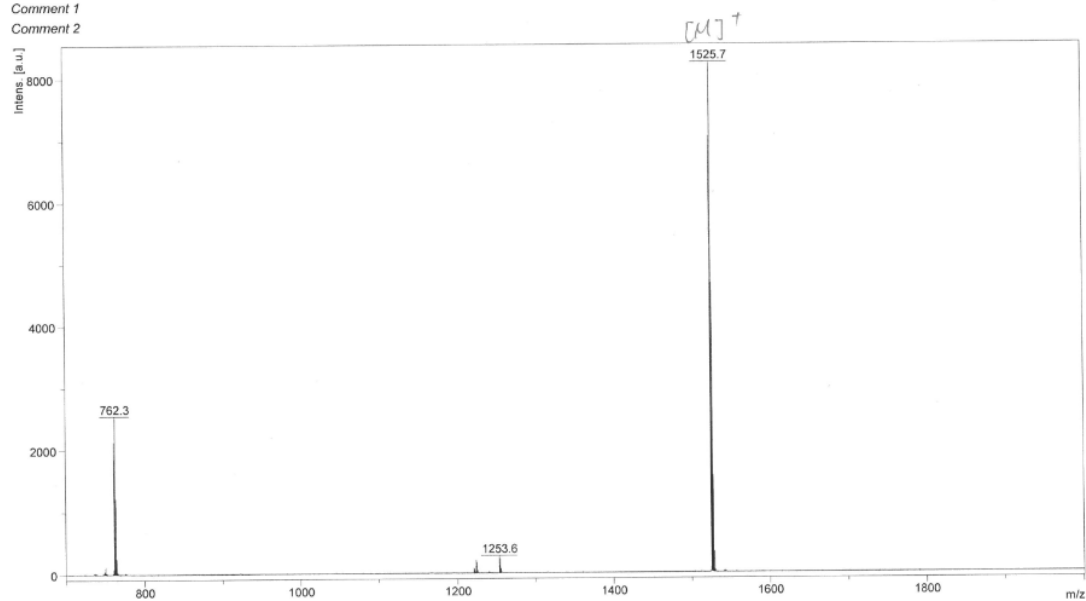


化合物 WS-F4 之 NMR 光譜圖 ^{13}C (CDCl_3)

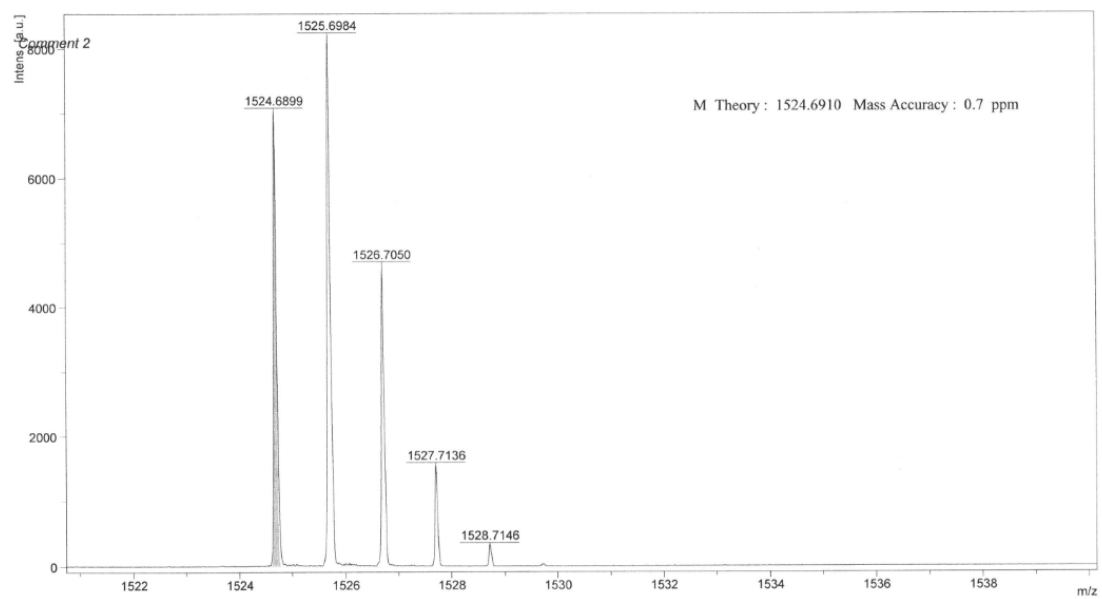


化合物 WS-F5 之 NMR 光譜圖 ^1H (CDCl_3)

Comment 1
Comment 2

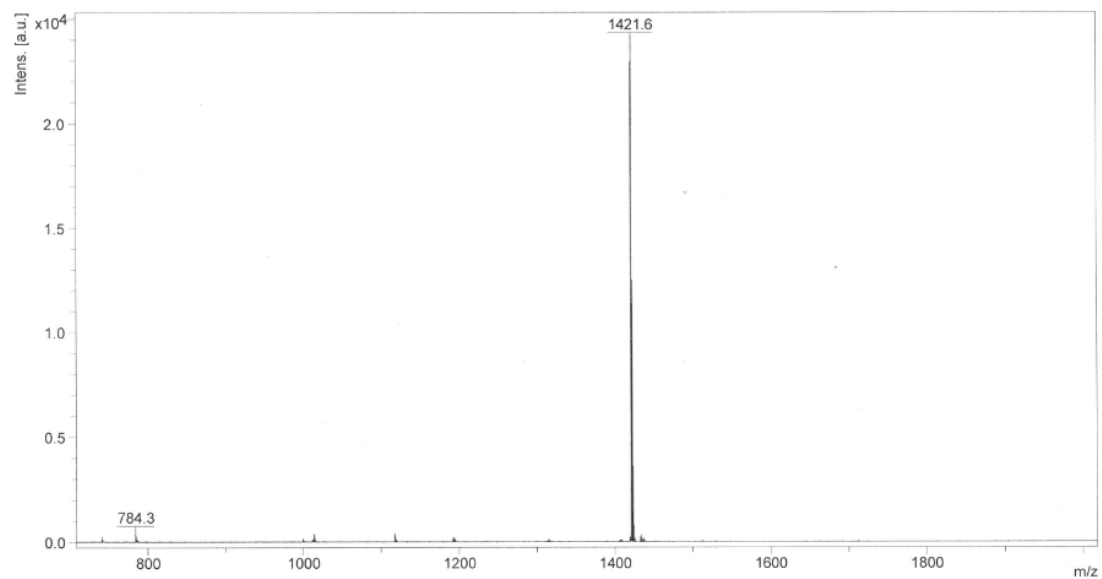


化合物 WS-F2 之 Mass 圖譜

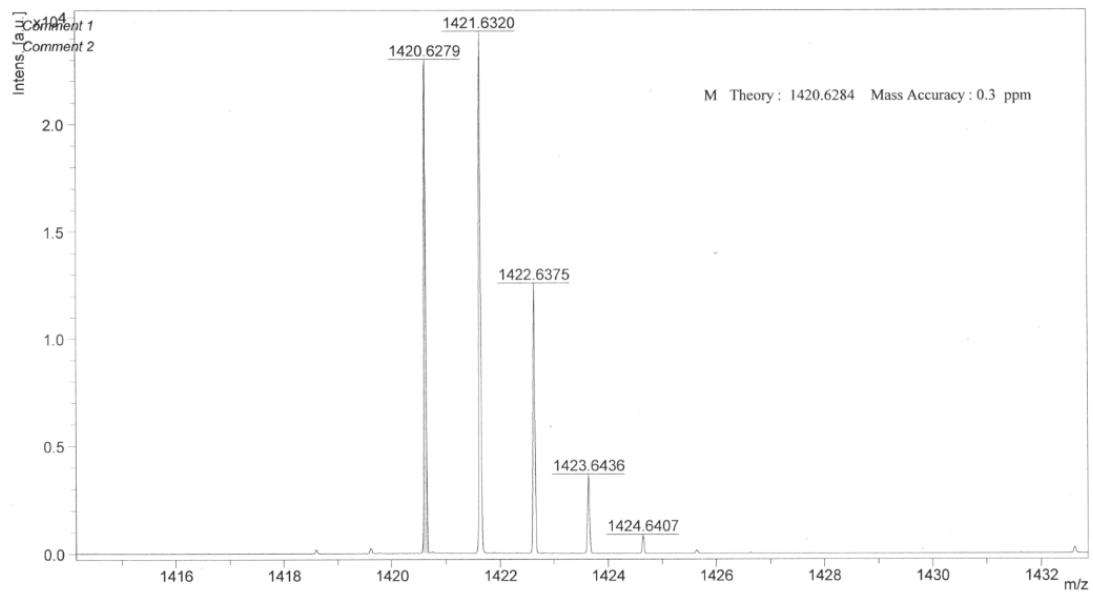


化合物 WS-F2 之 HRMS 圖譜

Comment 1
Comment 2

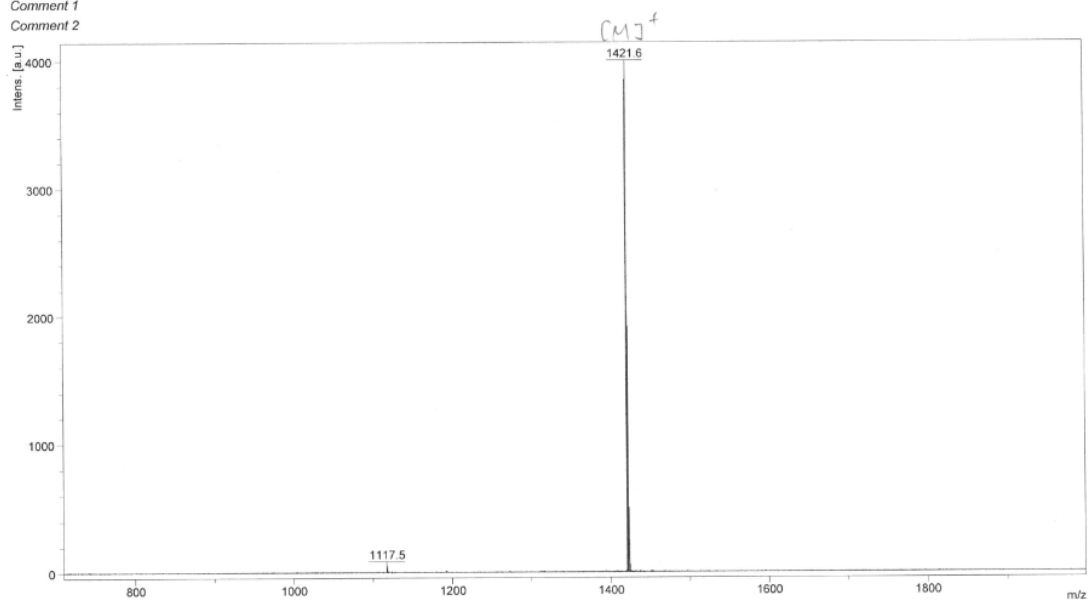


化合物 WS-F3 之 Mass 圖譜

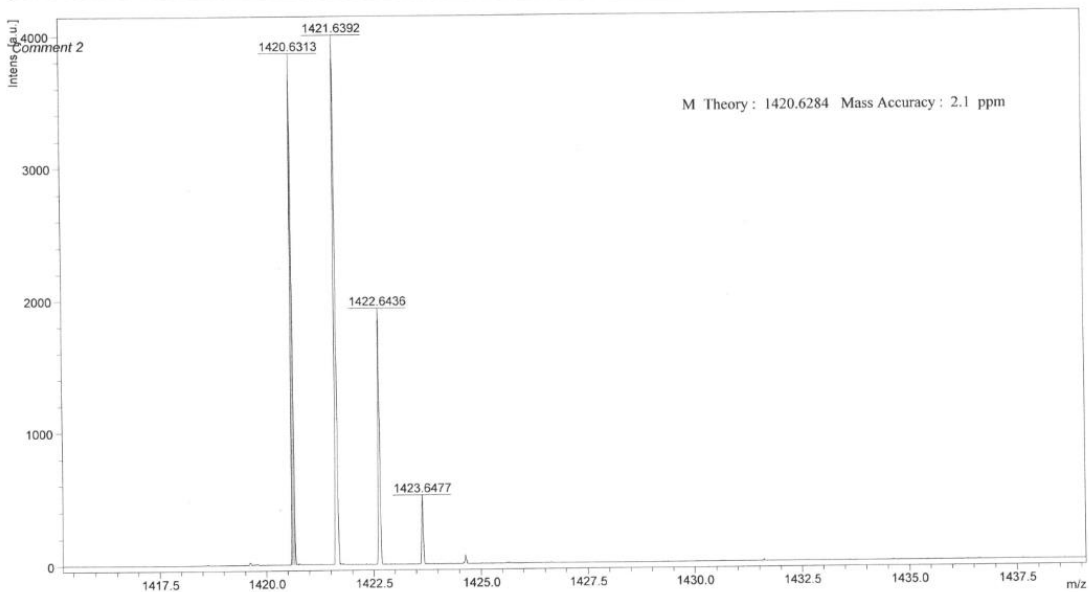


化合物 WS-F3 之 HRMS 圖譜

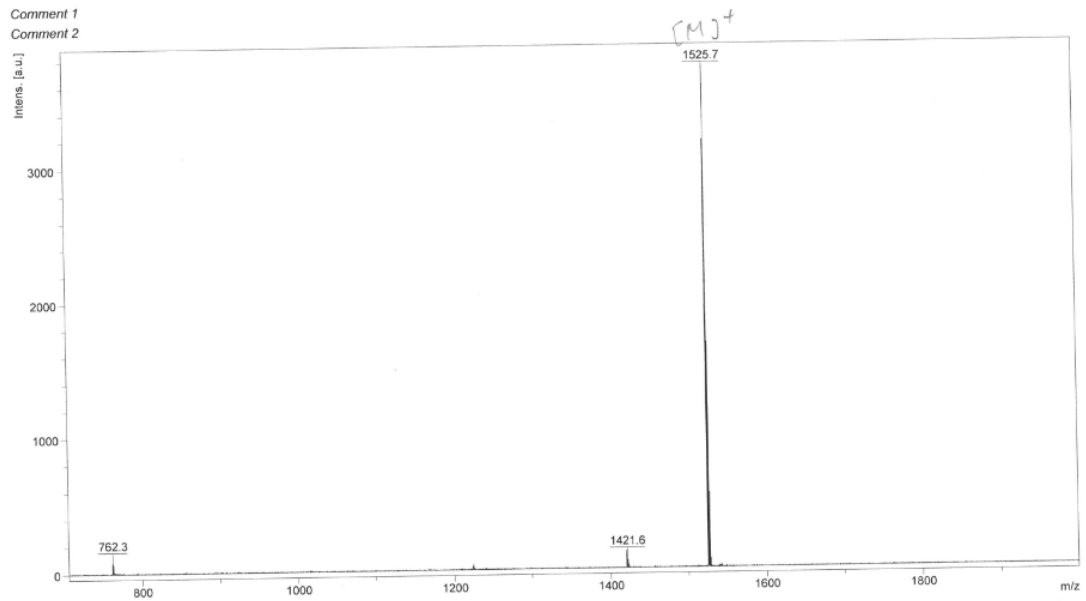
Comment 1
Comment 2



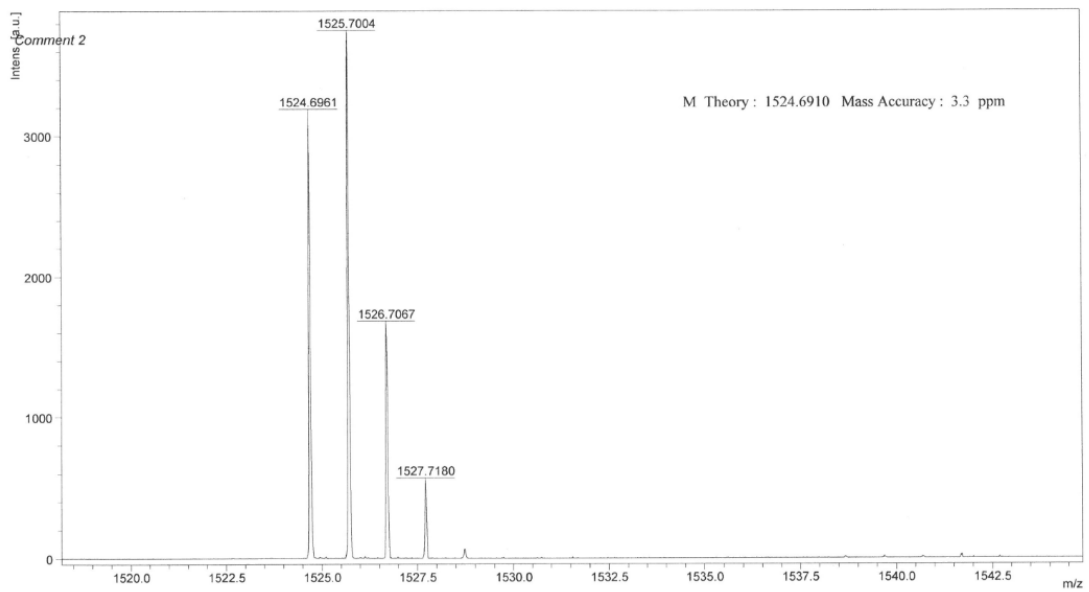
化合物 WS-F4 之 Mass 圖譜



化合物 WS-F4 之 HRMS 圖譜



化合物 WS-F5 之 Mass 圖譜



化合物 WS-F5 之 HRMS 圖譜