

東海大學化學系

碩士論文

以吩噻嗪為主體結構並利用不同的電子  
受體基團影響分子間作用力應用在小分  
子太陽能電池研究

Influences of intermolecular interaction  
with phenothiazine core by using different  
acceptor moiety to applying SM-OPVs  
devices

The seal of Donghai University is a circular emblem with a scalloped border. It features a central design with three interlocking rings and a cross-like symbol. The text "DONGHAI UNIVERSITY" is written around the inner edge of the seal, and "東海大學" is written in Chinese characters around the outer edge.

指導教授：張源杰 博士

Advisor : Yuan Jay Chang, Ph.D.

翁御綸

Yu-Lung Weng

中華民國一〇五年七月

July, 2016

## 謝誌

首先要先感謝指導教授張源杰老師從我在大學時做專題及研究所這幾年來盡心盡力的指導我們實驗上遇到的困難，還有教導我們在書報討論的技巧等等，除此之外還不斷的提醒我們未來工作上會遇到的困難還有應該具備的能力，這段時間讓我在學習專業上及事情的處理能力都受益匪淺；還有要感謝明志科技大學陳志平老師協助太陽能電池元件的實驗，如果沒有陳老師及學生江炳煌同學和李易展同學的幫忙，要完成這一篇論文將會是非常困難的。

在實驗室的四年裡面，非常感謝晏佐、伯鋒及榮聯三位學長在實驗上提供了許多實驗指導及經驗，在實驗上要感謝學弟家瑋在實驗合成及純化上的幫忙；還有當然要感謝當初一起進來實驗室的瓊慧、毓娟跟宜蓁陪我度過專題的研究，沒有他們當初一起進來可能沒有今天的我；還要感謝實驗室其他同學昱翔、羿君、文聖及學弟妹長輝、佩婷、冠中、瑜葶、家瑋、叡瑜、昱霖還有曼伶一起度過實驗室的時光，沒有他們在實驗室這幾年可能是相當乏味無趣的。

最後要感謝我的家人，自從研究所後就比較少回家，沒有你們的支持要度過這兩年是相當不容易的。

## 摘要

我們合成了一系列以 Phenothiazine 為主體的有機小分子化合物，分子結構分成 A-D-A 及 A-D-D-A 兩種，其中 A-D-A 的分子結構使用 Phenothiazine 作為電子予體端，再利用不同的拉電子基團，分別是 Ethyl cyanoacetate、2-cyano-N-hexylacetamide、malononitrile 及 1,3-Indandione，並成功合成 PT1 系列 **PT1-DE**、**PT1-DAm**、**PT1-DCN** 及 **PT1-DID** 四個末端不同結構；而 A-D-D-A 則是利用 biphenothiazine 作為電子予體端，合成出 PT2 系列 **PT2-DE**、**PT2-DAm** 及 **PT2-DCN**；PT2 系列的化合物我們利用吸收紫外-可見光譜儀探討了化合物的吸光範圍，這七個化合物因為具有對稱的分子結構，因此吸光範圍非常的寬廣，最大吸收範圍  $\pi - \pi^*$  及 ICT (intermolecular charge transfer) 兩個主要吸收範圍分別是 370 - 400 nm 及 497 - 546 nm，最大可吸收至 700 nm；合成出的小分子化合物利用濕式製程(solution processing)來製作有機小分子太陽能電池元件(sm-OPV)，PT1 系列的 4 個化合物分子的電池效率，其中以 **PT1-DCN** 效率最高，在加入添加劑 DIO (1,8-diodooctane)及 PC<sub>61</sub>BM 混摻下，PCE 效率可達 1.96 %；相同實驗條件下，與 PC<sub>71</sub>BM 混摻可達 2.42 %。PT2 系列中，**PT2-DE** 的 PCE 為 2.18 %。

## Abstract

We synthesized a series of phenothiazine-based small molecule for applying OPV. These molecules are divided into two kinds of A-D-A and A-D-D-A structures, which A-D-A structure employing a phenothiazine as donor moiety and PT2 of biphenothiazine core as donor part in A-D-D-A structure. These deficient groups of A are ethyl cyanoacetate (E)、2-cyano-N-hexylacet-amide (Am)、malononitrile (CN) and 1,3-Indandione (ID) in A-D-A and A-D-D-A structures. The further discussion for these compound by using UV-visible absorption, and all of them have two acceptor unit and symmetry structure exhibit strong absorptivity at  $\pi - \pi^*$  transition and ICT band, the range around 370 - 400 nm and 497 - 546 nm, respectively. We displayed OPV performance by using the solution - processed. Currently, we demonstrated the BHJ device structure of **PT1-DCN** and PC<sub>61</sub>BM to show the highest efficiency in 1.96 % with DIO (1,8-diodooctane)-additive. When **PT1-DCN** blend with PC<sub>71</sub>BM, it shows the highest PCE of 2.42 %. In PT2, **PT1-DE:PC<sub>61</sub>BM** has PCE of 2.18 % after 0.5 % DIO-additive was added.

# 目錄

第一章 緒論 .....	1
1-1. 前言 .....	1
1-2. 太陽能電池的發展及種類 .....	3
1.2.1 第一代:矽晶太陽能電池.....	4
1.2.2 第二代:薄膜太陽能電池.....	5
1.2.3 第三代:光化學太陽能電池、染料光敏化太陽能電池、有機小分子/高分子太陽能電池、鈣鈦礦太陽能電池...6	
1-3. 有機太陽能電池.....	10
1-4. 太陽光譜介紹 .....	12
1-5. 有機太陽能電池結構介紹 .....	14
1-6. 工作原理 .....	17
1-7. 參數原理 .....	20
1-8. 有機材料介紹 .....	23
(1) p 型材料 .....	24
(2) n 型材料 .....	32
第二章 結果與討論 .....	38
2-1. 研究動機 .....	38
2-2. 合成及性質探討 .....	40

(一) 合成策略 .....	40
(二) 熱穩定性質 .....	42
(三) 理論計算 .....	44
(四) PT1 系列的光化學性質 .....	49
(五) PT2 系列的光化學性質 .....	51
2-3. 元件製作 .....	55
2-4. 元件性質及效率 .....	58
(一) PT1 系列 .....	58
(二) PT2 系列 .....	70
第三章 結論 .....	77
實驗部分 .....	79
(一) 實驗儀器 .....	79
(二) 合成步驟 .....	81
參考文獻 .....	96
附圖- NMR 光譜 .....	104

## 圖目錄

圖 1.	溫室氣體排放 .....	2
圖 2.	太陽能種類及發展 .....	3
圖 3.	歷年各種太陽能電池轉換效率及發展 .....	9
圖 4.	太陽光不同角度的大氣質量示意圖 .....	13
圖 5.	太陽在大氣外層及地表的太陽光光譜 .....	13
圖 6.	單層太陽能電池結構 .....	14
圖 7.	雙層太陽能電池結構 .....	15
圖 8.	本體異質接面太陽能電池結構 .....	16
圖 9.	(a)串聯型太陽能電池 (b)三串式有機太陽能電池 .....	17
圖 10.	有機光伏打電池的基本工作原理 .....	17
圖 11.	有機半導體材料應用在 OPV 中的能階範圍及限制 .....	18
圖 12.	OPV 電荷分離示意圖 .....	19
圖 13.	$J-V$ 特性曲線 .....	23
圖 14.	有機半導體材料分類 .....	23
圖 15.	DTP (Dithienopyrrole) 系列的化合物 1 - 4 .....	26
圖 16.	BDT (Benzodithiophene) 系列的化合物 5 - 7 .....	27
圖 17.	Oligothiophene 系列的化合物 8 - 19 .....	30
圖 18.	D- $\pi$ -A/D-A-A 系列化合物 20 - 25 .....	31

圖 19.	Fullerene 系列的 n 型材料 .....	33
圖 20.	non-Fullerene 系列的化合物 32 - 36 .....	35
圖 21.	聚合物電子予體材料 .....	36
圖 22.	聚合物電子受體材料 .....	37
圖 23.	化合物的熱裂解溫度 ( $T_d$ ).....	43
圖 24.	PT1 系列結構各能階及電子雲分布.....	45
圖 25.	PT2 系列結構各能階及電子雲分布.....	46
圖 26.	PT1 系列結構的分子平面角度.....	47
圖 27.	PT2 系列結構的分子平面角度.....	47
圖 28.	PT1 系列的紫外-可見光吸收光譜 .....	49
圖 29.	PT1 系列的循環伏安圖.....	50
圖 30.	PT2 系列的紫外-可見光吸收光譜 .....	51
圖 31.	PT2 系列的循環伏安圖.....	52
圖 32.	末端為 ethyl 2-cyanoacetate 結構的吸收光譜比較圖 .....	53
圖 33.	末端為 2-cyano-N-hexylacetamide 結構的吸收光譜比較圖 .....	54
圖 34.	末端為 malononitrile 結構的吸收光譜比較圖.....	54
圖 35.	有機太陽能電池結構 .....	55
圖 36.	元件製作過程示意圖 .....	56
圖 37.	元件示意圖 .....	56



圖 38.	電池各層材料的能階 .....	57
圖 39.	PT1 系列薄膜下的可見光吸收光譜.....	59
圖 40.	PT1-DE 固態薄膜下的螢光放射光譜 .....	60
圖 41.	PT1-DAm 固態薄膜下的螢光放射光譜.....	60
圖 42.	PT1-DCN 固態薄膜下的螢光放射光譜 .....	61
圖 43.	PT1-DID 固態薄膜下的螢光放射光譜 .....	61
圖 44.	PT1 系列:PC <sub>61</sub> BM 的 <i>J-V</i> 曲線 .....	62
圖 45.	PT1 系列:PC <sub>61</sub> BM 加入 1.5 % DIO 添加劑的 <i>J-V</i> 曲線.....	63
圖 46.	PT1-DCN 添加不同濃度的 DIO 的 <i>J-V</i> 曲線 .....	64
圖 47.	PT1 系列的內部量子效率.....	65
圖 48.	PT1-DCN:PC <sub>61</sub> BM/PC <sub>71</sub> BM 的 <i>J-V</i> 曲線.....	66
圖 49.	PT1-DCN 加入 1.5 % DIO 添加劑後的內部量子效率.....	67
圖 50.	PT1 系列的 AFM 圖 .....	69
圖 51.	PT2 系列薄膜下的可見光吸收光譜.....	71
圖 52.	PT2-DE 固態薄膜下的螢光放射光譜 .....	72
圖 53.	PT2-DAm 固態薄膜下的螢光放射光譜.....	73
圖 54.	PT2-DCN 固態薄膜下的螢光放射光譜.....	73
圖 55.	PT2 系列的 <i>J-V</i> 曲線.....	74
圖 56.	PT2 系列加入 0.5 % 的 DIO 添加劑的 <i>J-V</i> 曲線 .....	75

圖 57. PT2-DE:PC<sub>61</sub>BM 加入不同濃度 DIO 添加劑的  $J-V$  曲線 ...76



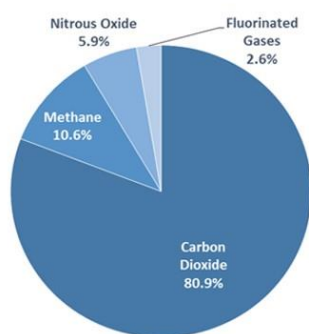
# 第一章 緒論

## 1-1. 前言

自從工業化以來，工業及科技發展迅速，電力的發現、汽車、飛機等交通運輸的發明、農業及生活品質的提升都是人類科技提升的正面效益；然而科技的提升卻也造成許多的負面影響，其中以環境汙染及氣候劇烈變遷為最主要的影響，而造成天氣劇烈變遷的因素又以人為的溫室氣體的產生為重，根據美國環境保護局的統計，美國目前已知的產生溫室氣體的來源有(1)電力的生產 30% (2)交通的運輸 26% (3)工業 21% (4)住宅及商業活動 12% (5)農業 9%，另外土地利用及森林的開發造成溫室氣體加劇(吸收二氧化碳的能力下降) [1]，以美國為例，圖 1 (a)為美國目前溫室氣體的主要成分有二氧化碳、甲烷、一氧化氮及氟化氣體，其中又以二氧化碳占了整體溫室氣體的 80.9 % [2]，圖 1 (b)為近年來每個月二氧化碳大氣含量的統計，紅色代表當月份的二氧化碳含量，黑色曲線為經過濃度較正後的含量曲線；全球的二氧化碳濃度為 403 ppm [3]，而 1832 年工業化以前的二氧化碳濃度為 280 ppm，前後相比，全球二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的濃度提升了 42 %左右 [4]，根據 Earth System Research Laboratory 近五年的統計資料顯示，每年增加的 CO<sub>2</sub> 濃度在 1.69 ppm - 3.00 ppm 左右 [3]，如果以這樣的趨勢繼續成長，不到 2050 年全球 CO<sub>2</sub> 含量將超過 450 ppm，全球氣溫將上

升 2 度左右，這樣的結果將對氣候及生態造成巨大的影響；到 2014 年為止，全球的二氧化碳的產生以石化燃料的排放為主，為了降低全球 CO<sub>2</sub> 含量，勢必要解決石化燃料的過度使用，因此尋找可利用的替代能源是刻不容緩的；目前可使用的替代能源有風力發電、水力發電、地熱發電、生質能源及太陽能發電，其中又以太陽能的資源最為豐富且取得容易，地球在上層大氣傳入的太陽輻射（日照）接收了 174 petawatts (PW)。大約有 30% - 35% 的太陽能被反射回太空，扣除被其他物質如雲層等吸收的能量後，剩餘到達地表的太陽能每年大約是  $3.85 \times 10^6$  exajoules ( $1 \text{ EJ} = 10^{18} \text{ J}$ )。在 2008 年，全球使用電量約在 17,453 TWh [5]，因此只需要一個小時的太陽照射能量，即可供應整年的全世界用電量，這也是發展太陽能電池最主要誘因之一。

(a)



(b)

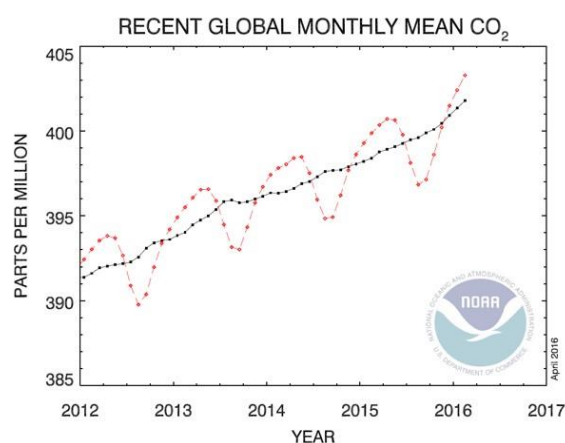


圖 1. 溫室氣體排放 (a)美國 2014 年溫室氣體排放[2] (b)近五年二氧化碳每月大氣含量[3]

## 1-2. 太陽能電池的發展及種類

太陽能電池顧名思義就是吸收太陽光的能量並轉換成電力的一種發電方式，一般典型的太陽能電池是利用半導體在光源的環境下因為 p - n 接觸面的電勢差產生電子及電洞對的流動而造成光伏效應 (Photovoltaic effect)；在文獻中第一次發現光伏效應的是 1839 年法國物理學家 A.E.Becquerel 所發現的 [6]，而在 1883 年 Charles Fritts 製造了第一塊太陽能電池。Charles 用硒半導體上覆上一層極薄的金層形成半導體金屬接觸面，該器件只有 1% 的效率 [7]。後來直到 1960 年代太陽能電池才開始實際應用到太空材料上，1970 年開始應用於民生工業。到目前為止，太陽能電池可以分類成四大類，分別是矽晶太陽能電池、薄膜太陽能電池、有機/無機太陽能電池及多層薄膜太陽能電池。圖 2 是太陽能電池種類，圖 3 為目前太陽能電池的發展 [8]。

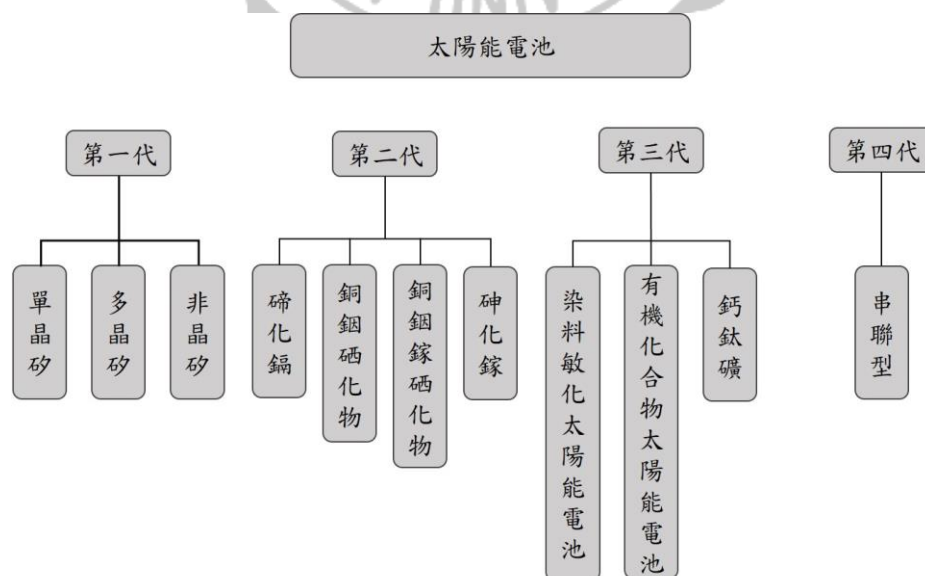


圖 2. 太陽能種類及發展 [8]

### 1.2.1 第一代:矽晶太陽能電池

第一代太陽能電池發展最長久，技術也最成熟。種類可以分成單晶矽 (Monocrystalline Silicon)、多晶矽 (Polycrystalline Silicon)、非晶矽 (Amorphous Silicon)。其中以單晶矽的太陽能電池的轉換效率最高，其次是多晶矽，非晶矽的轉換效率最差。目前單晶矽的在實驗室中的效率可達 27.6%，多晶矽為 21.3% [8]，但在市場上的實際效率，單晶矽在 19%，多晶矽則在 18%，兩者的平均效率只差約 1%，但單晶矽的製造成本卻高出多晶矽許多，因為單晶矽的太陽能電池的晶圓材料的純度需高達 99.9999999% (7 個 9，半導體要達到 11 個 9)，而晶圓上游材料的成本就占電池的 7 成以上，因此上游矽材料的價格影響性高。而根據不同晶型的矽晶圓製作出來的太陽能電池其吸收光譜及特性會不同，造成其應用也有所不同，單晶矽因為純度高，雜質少，除了轉換效率高之外其壽命也相對非常久，因此較適合應用在發電廠中長期使用；而多晶矽在製作上因為矽的純度要求不高，矽的來源通常是半導體矽晶圓的廢料，因此在成本上相對單晶矽而言非常低且其轉換效率不差的情況下，最終成為太陽能電池的主流。非晶矽的太陽能電池最高效率為 13.6% [9]，平均效率在 5-8% 左右，優點在於其吸光能力比結晶矽太陽能電池還要強，約 500 倍，成本低廉，通常用電漿式化學氣相沈積法在玻璃基板上形成厚度約 1 微米厚度

的薄膜，然而其效率差且元件壽命不長等，因此多應用於消費性的電子產品上。

### 1.2.2 第二代:薄膜太陽能電池

薄膜太陽能電池以薄膜製程來製造電池，種類可分為碲化鎘 (Cadmium Telluride CdTe)、銅銦硒化物 (Copper Indium Selenide CIS)、銅銦鎵硒化物 (Copper Indium Gallium Selenide CIGS)、砷化鎵 (GaAs)。其中碲化鎘太陽能電池目前實驗室中的轉換效率可達 22.1% [10]，市場上平均效率在 11% 左右，其優點因其模組容易製作，因此可大面積的應用於建材上面，然而雖然效率不差，但因為鎘屬於高污染性物質，因此其未來發展受到限制。CIS/CIGS 這兩種都屬於半導體材料，其結構分別是  $\text{CuInSe}_2$  及  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ ，其吸收光譜範圍非常寬廣，相較於結晶矽材料，CIGS 的吸光範圍在 400~1,200 nm，吸光的穩定也非常好，目前轉換效率可達 22.3% [11]，然而 CIGS 薄膜太陽能電池的設備較貴且技術門檻很高，要投入量產並不容易，但它的製程非常短，從玻璃投入經由濺鍍、硒化、退火、組裝製程即可製成電池模組。反觀結晶矽太陽能電池的製程非常長，從矽礦提煉成冶金矽，再提純成為多晶矽，拉晶成晶棒(晶塊)，切片成晶圓，再製成電池，最後層壓成模組，每一階段於製程上都需要投入大量設備及人力資源。



而目前美國已有公司利用印刷的方式生產 CIGS 薄膜太陽能電池，可大幅降低生產成本。另外還有砷化鎵(GaAs)的太陽能電池，這類型的電池是屬於化合物半導體。砷化鎵擁有比矽(Si)還要好的電子特性，例如高的電子遷移率及在高頻操作時，GaAs 會擁有較少的雜訊。另外砷化鎵有比較高的崩潰電壓，因此與矽晶太陽能電池相比，較適合應用在高功率的場合，除此之外這類型的太陽能電池具有非常好的轉換效率，1970 年，Zhores Alferov 和團隊在蘇聯做出第一個 GaAs 異質接面結構的太陽能電池，利用 GaAs、Ge 和 InGaP 三種材料做成的三接面太陽能電池，具有 32 % 以上的效率；然而因為砷具有高污染性及鎵屬於貴重金屬，因此多應用在行星探測器上來提供電力。

### 1.2.3 第三代:光化學太陽能電池、染料光敏化太陽能電池、有機小分子/高分子太陽能電池、鈣鈦礦太陽能電池

第三代電池與前代電池最大的不同是製程中導入有機物和奈米技術。種類最主要的有染料光敏化太陽能電池、有機小分子/高分子太陽能電池。其中在 1991 年瑞士洛桑工科學的 Michael Grätzel 教授成功的利用鈦金屬錯合物染料吸附在奈米二氧化鈦薄膜上完成高效率的染敏化太陽能電池，效率可達 7.1 - 7.9 % [12]；染敏化太陽能電池因為具有製程簡易、成本低廉的優點，因此吸引許多學者進行研究。



2011 年，由中興大學化學系的葉鎮宇教授及交通大學化學系的刁維光教授一同發表了利用紫質應用在染料結構當中的  $\pi$  共軛架橋，其最高效率可達 13 % [13]，在 2015 年日本的 Hanaya 教授及團隊，利用優化後的鈷電解質及 GNP 對電極，在染料及共吸附劑的使用下，大幅提升效率至 14 % [14]。目前染料敏化太陽能電池的研究大多專注在有機化合物結構的研究上，一般常見的分子結構有 D-A、D- $\pi$ -A、D-D- $\pi$ -A、或是 D-A- $\pi$ -A 等等不同分子結構設計，來探討化合物對於光電轉換的性質及轉換效率，另外還有液態及非液態等電解質的研究，例如碘( $3I^-/I_3^-$ )電解質屬於液態，鈷電解質屬於膠態(半固態)，通過不同電解質的應用可以有效的控制開路電壓的大小

有機太陽能電池中可以分成小分子及高分子兩大類，目前最高效率分別可以達到 10.1 % [15]及 11.5 % [16]，有機太陽能電池相較於其他的無機太陽能電池而言，具有製程簡易、成本低廉、輕薄、可撓曲及相對環保等優勢，在製程上可以利用旋轉塗覆或真空蒸鍍的方式來達到不同的應用。

鈣鈦礦太陽能電池目前是第三代太陽能電池效率最高的電池，主要是利用  $ABX_3$  晶格的有機無機材料作為主要吸光層，最初的電池效率只有 3.8% [17]，然而在幾年內，鈣鈦礦太陽能電池搭配電洞傳輸材料及其他優化後效率可以達到 22.1 % [18]；目前這類電池的穩定性及

元件壽命非常短，通常在數十小時內效率會急遽下降，這是目前最主要克服的問題之一。

#### 1.2.4 第四代:多層薄膜太陽能電池

第四代太陽能電池著重於太陽能電池多層結構的改良，藉由利用不同能隙的材料並串疊起來，可以依據不同材料的使用來增加吸光光譜的範圍以及吸光能力，因此可以有效的增加太陽能電池元件的效率；串聯型的太陽能電池目前的困難在於電流的匹配，主要是因為整體元件的電流效率決定於最小電流的電池，就像一條由不同大小連接起的水管，它的水流速度受限於水管寬度最窄的那條，且當串聯層數越多，電池所需消耗的功率也增加，不過即便如此，這類型的太陽能電池的轉換效率在聚光器的輔助下其轉換效率可以達 46%(四層串聯)[19]，在沒有聚光器的輔助仍然可以達到 38.8% [20]。

# Best Research-Cell Efficiencies

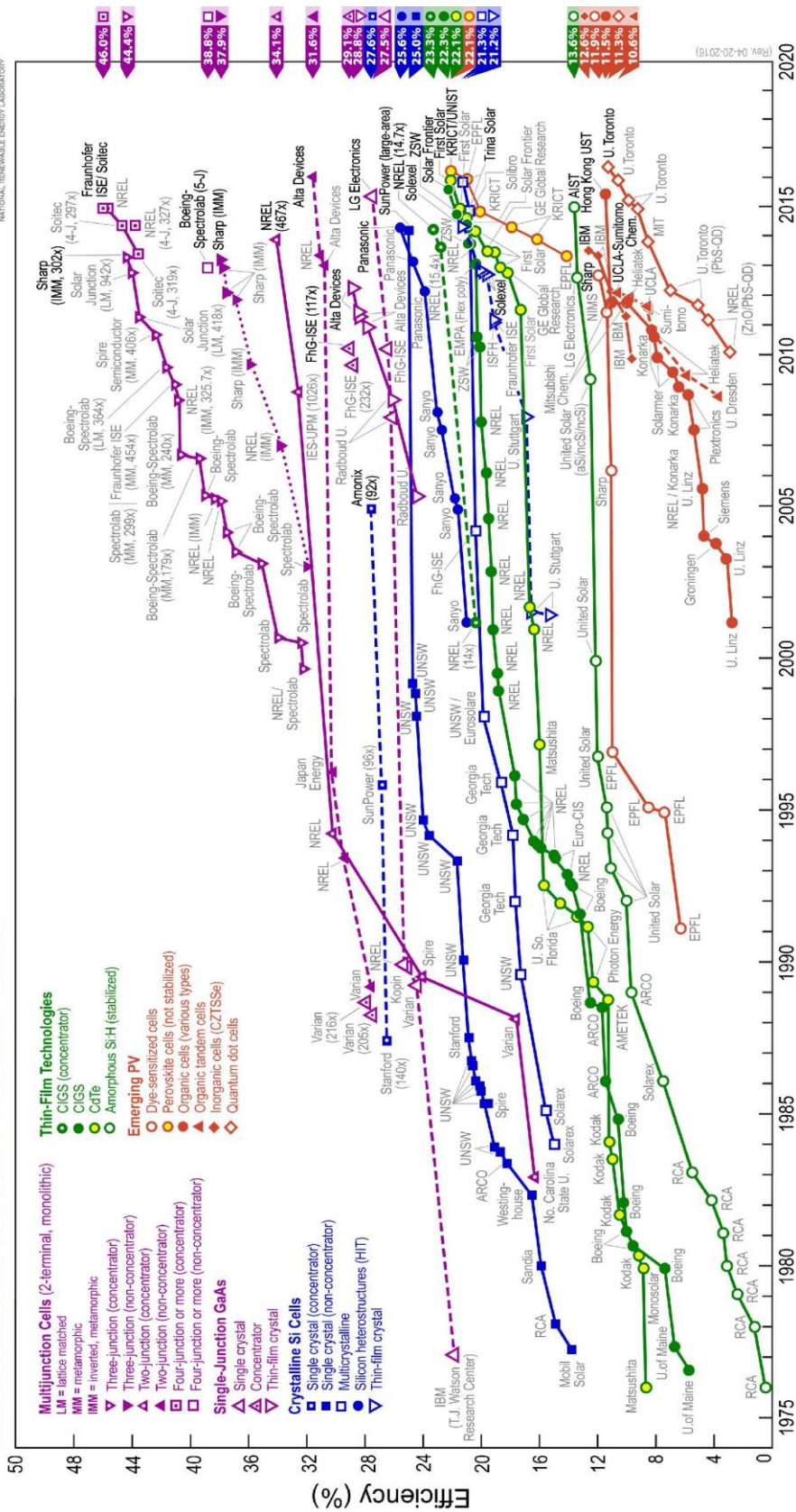


圖 3. 歷年各種太陽能電池轉換效率及發展 [8]

### 1-3. 有機太陽能電池(Organic solar cells/Organic Photovoltaics, OPV)

有機太陽能電池是目前發展比較熱門的一個太陽能電池，其發光層全部是利用有機材料，種類可依據發展歷史分成：單層太陽能電池、雙層異質接面(Bilayer heterojunction/Planar-heterojunction, PHJ)太陽能電池及本體異質接面(bulk heterojunction)太陽能電池；有機太陽能電池(OPV)歷史發最早可追溯到 1958 年，Kearns 及其團隊報導了利用 Phthalocyanine 作為元件的單層電池，它的電壓可達 200 mV [21]，Ghosh 及團隊發表了 Al/MgPh/Ag 的光伏電池，在 690 nm 波長的照射下轉換效率有 0.01% [22]，後來 Karg 及團隊利用 poly(phenylene-vinylene)作為主動層，元件結構為 ITO/PPV/Al，該元件在白光光源的照射下開路電壓為 1 V，能量轉換效率可達為 0.1% [23]。由於單層有機太陽能電池無法有效的產生激子(Exciton)及電荷再結合的情況嚴重，因此後來發展了雙層太陽能電池，這類型的太陽能電池使用了兩種不同能階的材料來驅使激子的分離，由於材料介面之間的電位差異，產生的激子及電荷生命期較長，因此效率較單層電池還要好；在 1986 年，鄧青雲及團隊利用 Copper phthalocyanine 及 Perylene tetracarboxylic 的衍生物製作了雙層異質接面的太陽能電池，其效率可達約 1% [24]，為有機光伏電池立下了里程碑；1993 年，Sariciftit



教授及團隊首次利用富勒烯 C<sub>60</sub> 作為電子受體材料(Acceptor)，並應用在 OPV 中，分子的材料是 C<sub>60</sub>/MEH-PPV，轉化效率為 0.045 % [25]，Halls 等人報導了 PPV/C<sub>60</sub> 類電池，它的外部量子效率為 9 %，轉換效率可達到 1 %，填充因子為 48 % [26]。然而，雙層異質界面太陽能電池的發展也受到許多限制；由於形成電荷分離的條件是材料吸收光子後產生的激子擴散到異質接觸面才產生的，因此產生激子的位置與接觸面的距離長度必須小於擴散長度(Diffusion length)，才能有效的造成光伏效應(Photovoltaics effect)，然而激子在有機材料中的擴散距離通常是 10 nm，為了有效的增加激子擴散到接觸面致使電荷分離，材料的厚度與擴散長度最好要相等，但是通常有機材料有效的吸光厚度約 100 nm，才能有效地吸收足夠的光，因此只有少數的激子能夠到達接觸面形成電荷分離，為了解決這個部分的問題，因此後來發展出本體異質界面(Bulk Heterojunction, BHJ)的太陽能電池，本體異質界面太陽能電池是將兩材料(Donor/Acceptor)混合後形成主動層，利用材料的特性形成的薄膜，可以有效的增加激子抵達接觸面的機率，因而增加了光伏效應的發生。1995 年，Alan Heeger 及團隊發表了第一個本體異質界面的有機太陽能電池，他們分別利用 Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) 及富勒烯衍生物 PC<sub>61</sub>BM 作為電子予體及電子受體，ITO 和 Ca 作為電極端，其量子效

率可達 29% 及轉換效率達到 2.9% [27]；到今日，本體異質接面的有機太陽能電池仍然是效率最好的，目前文獻效率可達 10.08% [28] 及 10.1% [15] 串聯式本體異質接面的有機太陽能電池可達 11.5% [16]；另外 Heliatek 企業可達 13.2% [29]，且已經經由德國哈雷的弗勞恩霍夫矽光伏中心（Fraunhofer-Center for Silizium-Photovoltaik – CSP）在標準測試條件下進行確認。

#### 1-4. 太陽光譜介紹

在大氣中，太陽光會因為大氣氣體而被吸收部分能量及塵埃、水氣等其他物質的散色而降低太陽光強度，因此根據不同的太陽入射角，太陽光的強度會不同，而不同角度入射的太陽光與大氣之間的關係可以由下面公式 air mass coefficient 表示：

$$AM = \frac{L}{L_0} \approx \frac{1}{\cos \theta} \quad (eq. 1)$$

其中 AM 代表大氣質量(Air mass)，L 代表光照射到地表的路徑長， $L_0$  則代表光源在天頂時照射到以海平面為基準的地表之間的路徑長度， $\theta$  表示入射光源與垂直入射之間的角度(zenith angle)；下圖 4，在外太空時因為太陽光強度不受大氣干擾，因此定義為 AM0，在大氣中垂直入射的強度定義為 AM1，以  $48.2^\circ$  入射角之光源定義 AM1.5，AM2 代表  $60.1^\circ$  入射角的光照角度，其中 AM1.5 的太陽光較接近一整年

太陽照射地表的強度，因此傳統上太陽能電池元件都是在 AM1.5G 的太陽光源下測試，單位為  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ，AM2 的光源較適合高緯度地區使用，光源強度是約  $80 \text{ mW cm}^{-2}$ 。圖 5 表示太陽光譜在大氣層外及地表因為受到大氣氣體影響的太陽光光譜之間的差異。

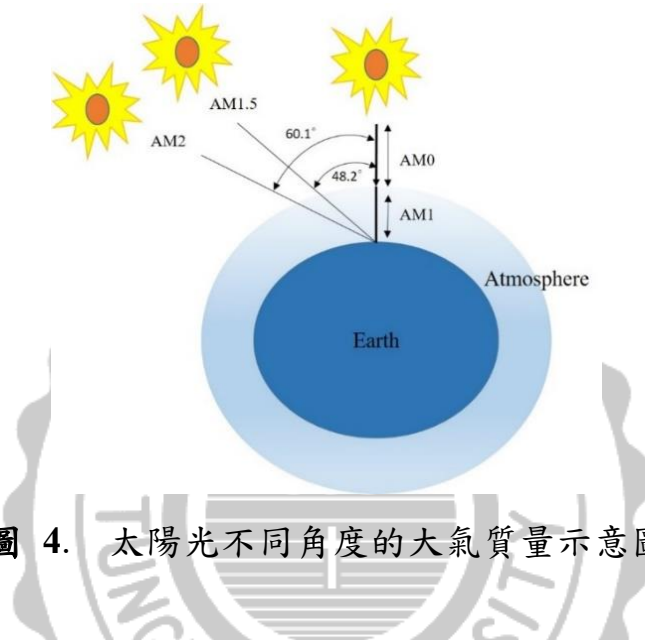


圖 4. 太陽光不同角度的大氣質量示意圖

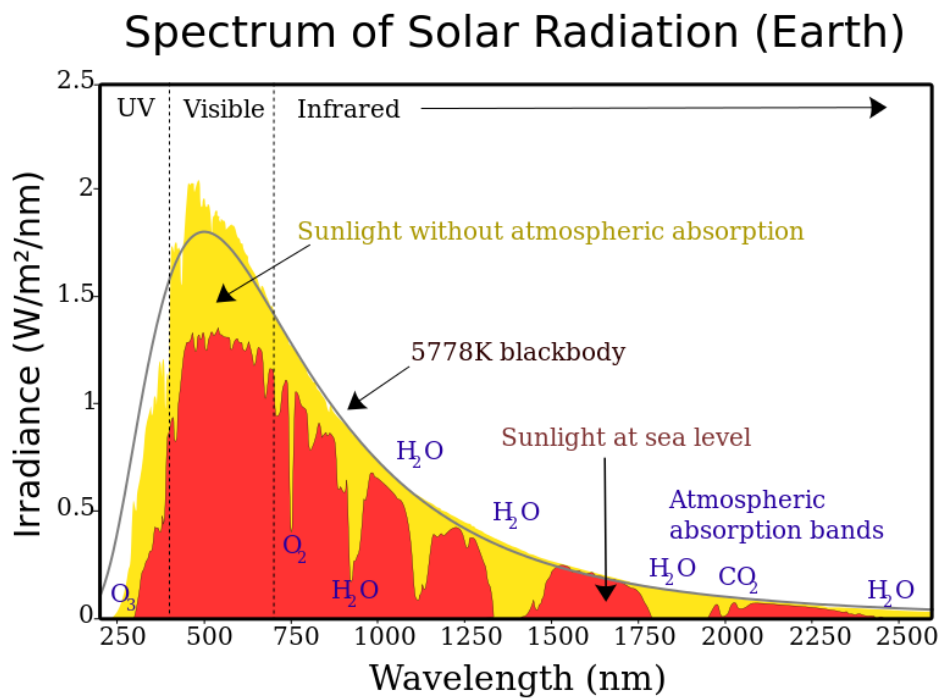


圖 5. 太陽在大氣外層及地表的太陽光光譜[30]

## 1-5. 有機太陽能電池結構介紹

有機太陽能電池主要分成(1)單層結構(2)雙層結構(3)串聯型結構；

圖 6 為單層太陽能電池結構，為 electrode 1/ Organic compound/ electrode 2，這類型的太陽能電池利用兩邊不同功函數的電極來進行電荷分離，但由於這類型的電池所產生的激子容易產生載子複合 (charge recombination) 的現象，因此在雙層結構出來前，OPV 的電池效率很難有突破 1% 的效率。

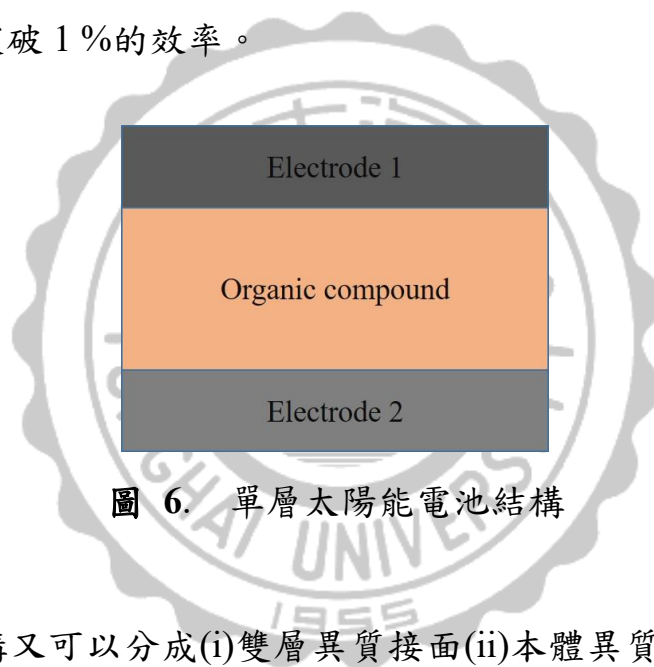


圖 6. 單層太陽能電池結構

雙層結構又可以分成(i)雙層異質接面(ii)本體異質接面太陽能電池。自從 1986 年由 Tang 及團隊利用 Copper phthalocyanine 及 Perylene tetracarboxylic 的衍生物製作了第一個雙層異質接面 (Planer Heterojunction, PHJ) 的太陽能電池，如圖 7，OPV 的效率才開始有顯著的提升，雙層太陽能電池是利用 p-n junction 的工作原理來進行電流的產生，利用 p 型的有機材料及 n 型的有機材料來做為主要吸光層，這一層我們稱作主動層 (active layer)，由於兩者材料之間的電位



差，致使激子較容易產生電荷分離的現象，與單層結構相比較，電子電洞的生命期較長，因此可以有效地將效率提升至 1% 左右 [24]。

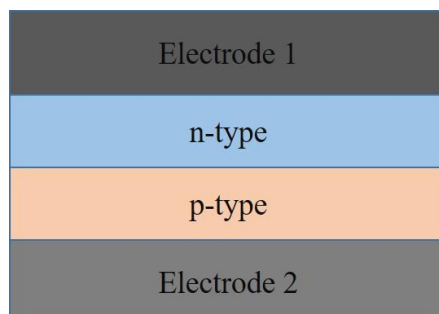


圖 7. 雙層太陽能電池結構

PHJ 電池仍然存在激子復合的問題，因為有機化合物的薄膜厚度需要再 100 nm 左右才能有比較好的吸光能力，但是一般激子的擴散距離僅在 10 nm 左右，除了在接觸面附近激子能被電荷分離之外，遠離接觸面的激子無法有效的擴散至 p-n 介面產生電荷分離，為了有效增加電荷分離的效率及有機薄膜厚度的改善，因此有了本體異質界面(Bulk heterojunction)的太陽能電池，電池結構如圖 8；這類型的太陽能電池將 p-n 材料混溶後直接應用於太陽能電池元件，藉由材料本身聚集或是堆積的作用來產生塊狀的結構，可以有效地減少激子淬滅(exciton quenching)的現象，除此之外還可以增加 p-n 材料之間的接觸面積，藉此提升光電流及填充因子(Fill Factor)。到目前為止，本體異質界面的太陽能電池仍然是大多數實驗室主要採用的結構，主要是因

為便利性及製程簡單。目前單層的小分子本體異質接面電池的最高效率可達 10.08 % [28]。

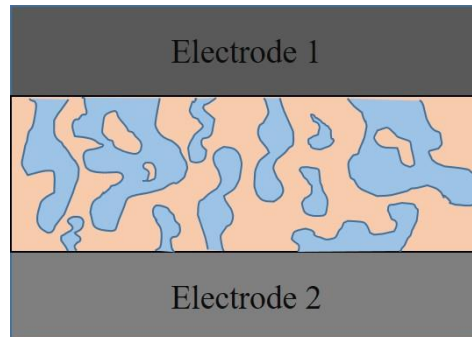


圖 8. 本體異質接面太陽能電池結構

串聯型的太陽能電池的結構是利用兩種或多種不同吸收光譜的有機材料作為不同電池間的主動層，兩顆電池可以分別依照結構的位置分成頂部電池(top cell)及底部電池(bottom cell)，並且利用一層中間層來輔助多顆電池電流的傳遞，常見的中間層材料有  $\text{WO}_3$ 、PEDOT:PSS 及  $\text{ZnO}$  等，圖 9(a)是雙層串聯型太陽能電池結構，串聯型的有機太陽電池除了可以藉由吸收不同波段的太陽光之外，還具有高伏特電壓的一項優勢，目前文獻已經有報導設計出三串式的太陽能電池結構，如圖 9(b)，Chen 及團隊的三串式太陽能電池效率可達 11.5 % [16]；雖然電流值只有 7.63 %，但其效率在目前聚合物的 OPV 當中最高的。這類型的電池如果能有效改善電流低落的問題，在未來是非常具有潛力的有機太陽能電池結構。

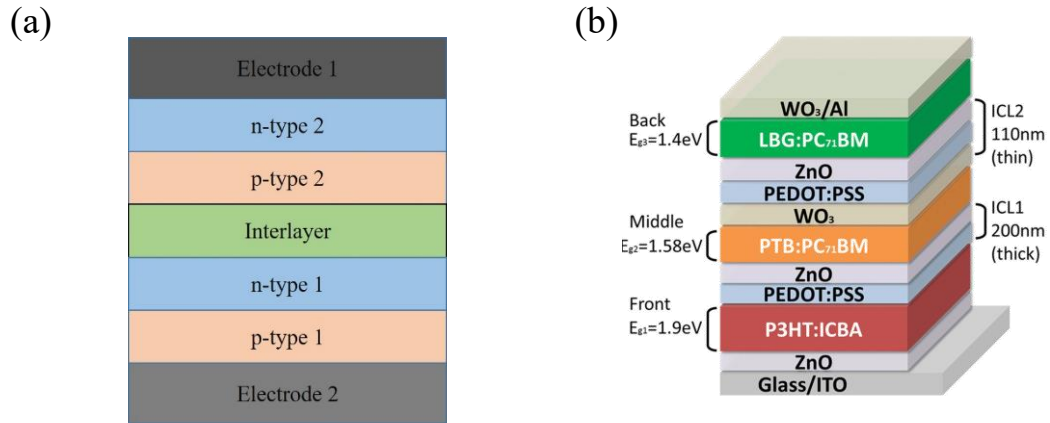


圖 9. (a)串聯型太陽能電池 (b)三串式有機太陽能電池[16]

## 1-6. 工作原理

在有機半導體電池中的工作原理可以分成四個步驟，如下圖 10，分別是(1)光的吸收(2)激子的擴散(3)電荷分離(4)電荷萃取，過程主要是藉由主動層材料吸收光子後產生激子(exciton)，然後激子會因為濃度梯度的關係經由擴散(diffusion)移動到電子予體及受體材料的介面上，並且產生電荷分離，分離的電荷再經由擴散移動到兩邊的電極上被電極所收集(charge extraction)，同時產生光伏效應(Photovoltaics effect)，最後形成電池的電流迴路。

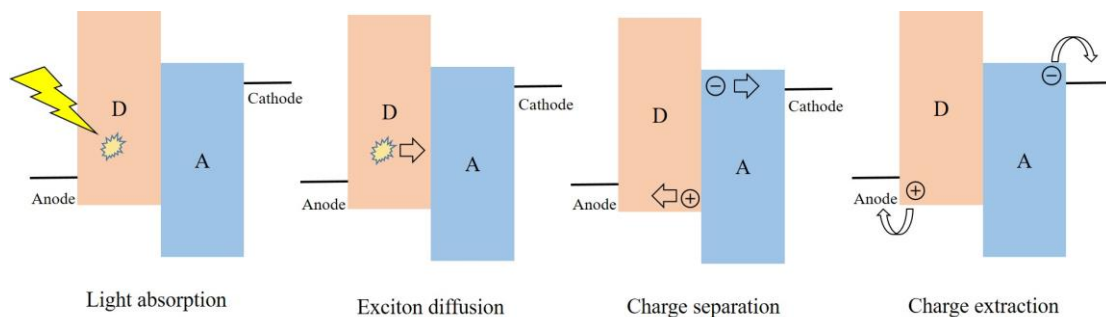


圖 10. 有機光伏打電池的基本工作原理

當激子擴散至接觸面產生電荷分離的過程中，材料的能階扮演非常重要的因素，p 型材料表示電子予體材料(D)，n 型材料表示電子受體材料(A)；如圖 11 (a)，由於激子本身電荷的束縛能約在 0.1 eV，電荷分離的過程並非自發性，為了確保激子的電荷分離，p 型材料及型材料之間的 LUMO 差值  $\Delta\Phi$  須大於 0.3 - 0.4 eV；圖 11 (b)表示 n 型材料的 HOMO 能階不能高於 p 型材料，避免能量轉移造成電池轉換效率下降；圖 11 (c)表示電子予體的能隙大小決定電池的短路電流密度 ( $J_{sc}$ )，當 p 型材料的 HOMO 與 LUMO 能階差小時，有助於電流值的提升( $< 2$  eV)，反之電流則下降，但能隙之間的寬度不能太小，避免 LUMO 太低而降低電子電洞的分離；圖 11 (c)表示 p 型材料 HOMO 與 n 型材料的 LUMO 值之間的差值決定開路電壓( $V_{oc}$ )的大小，當差值越大時有助於電壓提升，反之則下降。由於以上原因，在設計一個材料可以應用於有機光伏打電池，材料的能階高低是非常重要的考量之一。

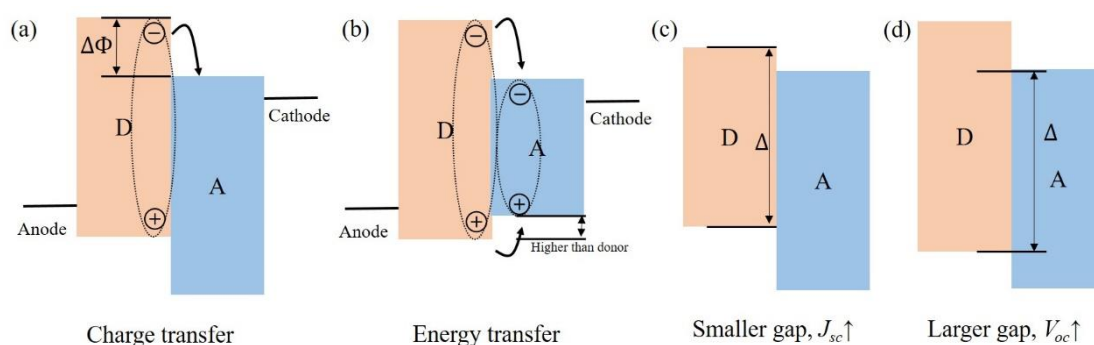


圖 11. 有機半導體材料應用在 OPV 中的能階範圍及限制

圖 12 是電池結構及工作原理的示意圖，激子產生後擴散到表面的距離稱作擴散長度(Diffusion length)，可以發現如果這個距離小於激子到接觸面的距離，容易發生粹滅的現象，因而降低電荷分離的效率。因此材料的厚度必須符合公式：

$$L = \text{diffusion length} = \sqrt{D\tau} \quad (\text{eq. 2})$$

其中  $D$  是擴散係數( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )， $\tau$  是激子生命期，當激子順利的經由濃度擴散至材料接觸面便會發生電荷分離的現象，並經由擴散或漂移移動到電極端並被萃取，這個過程的速率會根據材料本身的特性及分子間晶格的規則度來決定電子或電洞的遷移率。

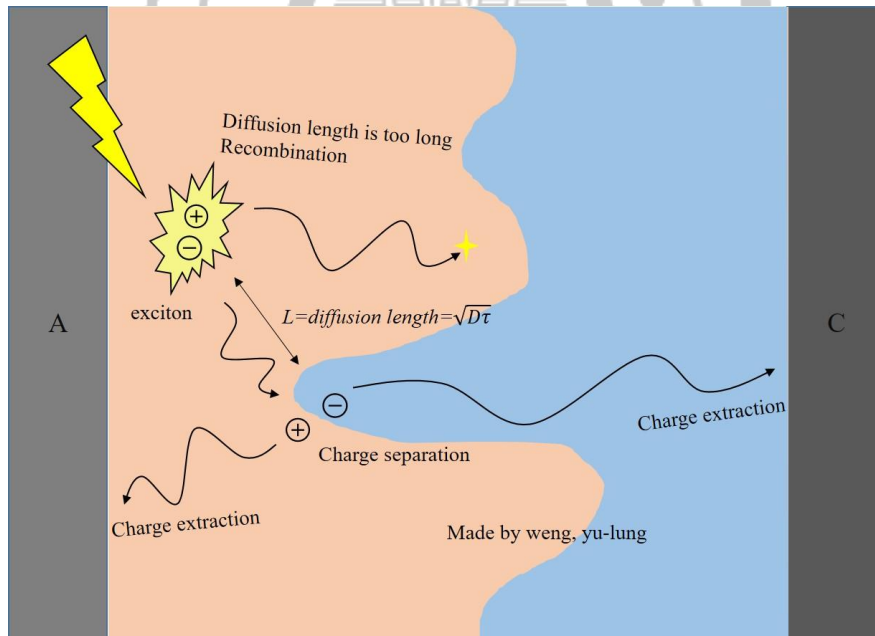


圖 12. OPV 電荷分離示意圖 (Weng)

## 1-7. 參數原理

OPV 中的工作參數主要分成短路電流( $J_{sc}$ )、開路電壓( $V_{oc}$ )、填充因子(Fill Factor, FF)、轉換效率(Power conversion efficiency PCE,  $\eta$ )、外部量子效率(IPCE or EQE)、串聯電阻( $R_s$ )及並聯電阻( $R_{sh}$ )。下面公式參考[31]。

### (1) 短路電流(short-circuit current, $J_{sc}$ )

短路電流(short-circuit current)是指電池在電壓為零( $V = 0$ )時，此時外部電流為短路狀態時所測得的電流，又可以用  $I_{sc}$  表示，電池的電流密度除以面積可以得到短路電流密度( $J_{sc}$ )，單位為  $\text{mA cm}^{-2}$ 。短路電流密度通常決定於材料的吸光能力，吸光光譜的範圍越寬及莫爾消光係數越高越好，及材料在元件中的厚度及薄膜性質等，都可以有效的提升短路電流。

$$I = I_{sc} - I_0 \left( e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (eq.3)$$

其中  $I_{sc}$  是光致電流， $I_0$  是二極體的反向飽和暗電流密度，會隨順向偏壓指數增加而增加，在逆向偏壓會達到飽和值； $A$  為太陽能電池照光面積， $T$  為絕對溫度； $k$  是波茲曼常數； $n$  為半導體理想因子，當電流以擴散電流為主時， $n$  會趨向 1，反之當複合電流較多時，則會趨近於 2。一個理想的太陽能電池其串聯電阻趨近於零，且並聯電阻趨近於無限大，因此為方便分析，公式可簡化成：



$$I = I_{SC} - I_0 \left( e^{\frac{q(V+IR_S)}{nkT}} - 1 \right) \quad (eq.4)$$

(2) 開路電壓(Open-Circuit Voltage,  $V_{oc}$ )

開路電壓是電流為零時( $I=0$ )，外部電池為斷路的情況時(兩端沒有電流通時)，電池正負極兩邊的電勢差所測得的。開路電壓決定於電子予體材料的 HOMO 及電子受體材料的 LUMO 之間的差值，因此在設計 p 型材料時會盡量將 HOMO 調控在 -5.0 eV 以下，藉此維持一定的開路電壓值。

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left[ 1 + \frac{I_{SC}}{I_0} \right] \quad (eq.5)$$

(3) 填充因子(Fill Factor)

填充因子定義成電池功率最大時的功率值  $P_{MP}$ ，與短路電流及開路電壓乘積的百分比，可以表示為：

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}} = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}} \times 100 \% \quad (eq.6)$$

$V_{MP}$  及  $I_{MP}$  分別代表最大功率下的開路電壓及短路電流，FF 填充因子決定於電荷傳遞及電荷載子的複合之間的競爭(平衡)過程，因此，串聯電阻必須越小及分子結構的莫爾消光係數(Molar absorption coefficient)必須越高、吸收範圍越廣，藉此提升外部量子效率(EQE)，還有分子結構的 HOMO/LUMO 之間能階的調控來提升元件的開路電壓及填充因子。

(4) 光電轉換效率(Power conversion efficiency PCE,  $\eta$ )

光電轉換效率定義為:

$$\text{PCE} = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{I_{MP}V_{MP}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times \text{FF}}{P_{in}} \quad (\text{eq.7})$$

可以從公式知道只要提升了短路電流，開路電壓及填充因子將可以提升元件的轉換效率。

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

IPCE 定義為在單位時間內入射單光照射下產生的電子數，定義:

$$\text{IPCE} = \frac{N_e}{N_p} = \frac{I_{SC}(A)}{P(W)} \times \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{eq.8})$$

$N_e$  代表產生電子數， $N_p$  代表入射光子數， $P$  是功率， $\lambda$  是入射波長。

(6) 串聯電阻(Series Resistance,  $R_s$ )

從(eq.8)發現電流越大時，串聯電阻對元件影響較大，而並聯電阻的影響較小。串聯電阻越大時，填充因子(FF)的值會下降，短路電流則明顯下降。

$$I_{SC}R_s = \frac{nkT}{q} \ln \frac{I_0 e^{\frac{qV_0}{nkT}} - I_{SC}}{I_0} \quad (\text{eq.9})$$

(7) 並聯電阻(Shunt Resistance,  $R_{sh}$ )

從(eq.9)中可以發現，當電流很小時，並聯電阻的效應就非常明顯，而串聯電阻產生之功率即可忽略，並聯電阻會造成電壓的下降。

$$\frac{V_{OC}}{R_{sh}} = I_{SC} - I_0 e^{\frac{qV_0}{nkT}} \quad (\text{eq.10})$$



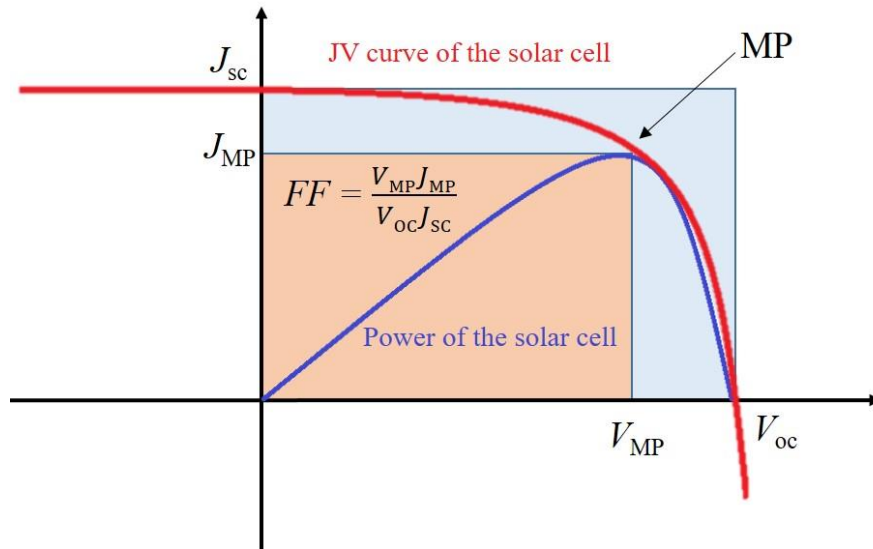


圖 13.  $J$ - $V$  特性曲線

## 1-8. 有機材料介紹

自從 1958 年，Kearns 及其團隊報導了利用 Phthalocyanine 作為元件的單層電池後，許多的有機材料被合成並應用太陽能電池元件中，圖 14 為有機半導體材料的分類：

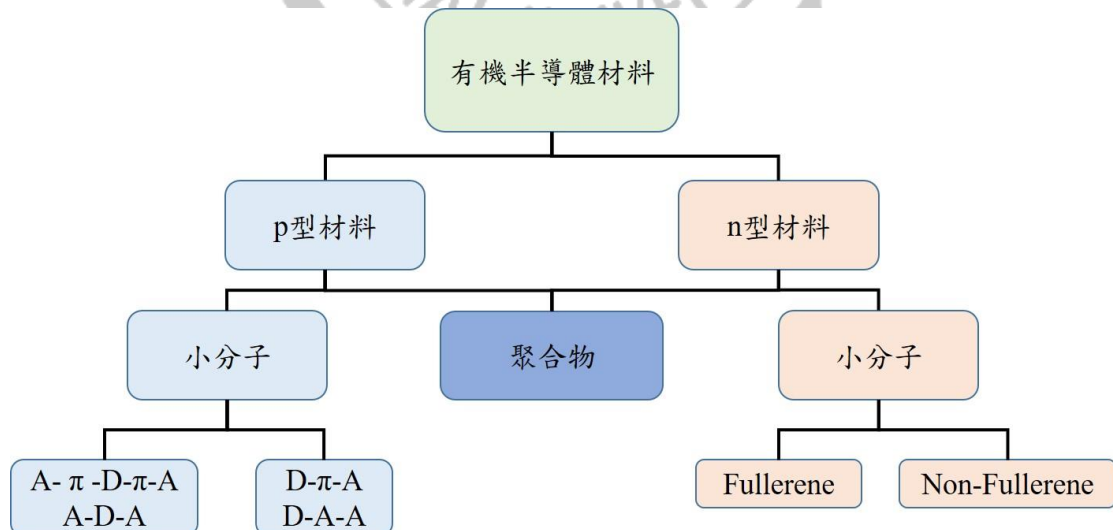


圖 14. 有機半導體材料分類

## (1) p 型材料

p 型材料又可以分成小分子及高分子，小分子型的有機材料與聚合物材料相比較，其優勢有(1)因為結構固定，元件批與批之間的差異性不大，不像聚合物的分子量不容易控制，(2)吸收光譜的範圍容易藉由分子結構的設計來控制(3)通常有較高的電子電洞的遷移率及開路電壓。其中，較常見的分子結構可以分成 A-D-A，A- $\pi$ -D- $\pi$ -A 及 D- $\pi$ -A 結構，D 是 Donor，A 是 Acceptor，D 是相對較多電子的官能基團，反之 A 則是較缺電子，在 Donor 端的基團其推電子性越強，HOMO 會越高，反之則降低；在 Acceptor 的部分則是越拉電子性的官能基其 LUMO 能階會下降，反之亦然。在設計 OPV 材料分子的結構中，通常會選擇強拉電子的官能基來做分子結構的電子受體端用來降低 LUMO，例如 Malononitrile 及 Rhodanine 的衍生結構，或選擇較推電子性的官能基團來提高 HOMO 值藉此降低分子材料的能隙提升  $J_{sc}$ ，但由於 OPV 的  $V_{oc}$  決定於電子予體材料 HOMO 和受體材料的 LUMO 之間的能階差，因此在設計結構時必須考量到電流及電壓之間的平衡；除此之外還會在兩官能基之間延長共軛距離，增加吸光範圍及強度，最常使用的芳香環是噻吩及苯環的衍生化結構，下面分別介紹較常見的分

子結構。

## 一、 A-D-A/A- $\pi$ -D- $\pi$ -A

A-D-A/A- $\pi$ -D- $\pi$ -A 型的有機材料除了可以增加材料的吸光能力及吸光範圍更紅光區，同時也提升了電荷轉移的能力，在元件的表現可以增加  $J_{sc}$ ，常見的有機分子有下面幾種：

### (一) DTP (Dithienopyrrole) 系列

圖 15 是目前在文獻中常見的 DTP (Dithienopyrrole) 小分子，可以分成下面四種，這四個化合物主要都以 DTP 作為電子予體端，其中 1 和 2 是由 M Weidelener 及其團隊共同發表，並且比較不同位置的長碳鏈對於 OPV 效率的影響，化合物 1 和 2 的差異分別是噻吩上的長鏈方向靠近或是遠離電子予體；發現 1 的 PCE 可達 4.8%，而 2 是 0.8%，作者利用 AFM 和 XRD 探討之後發現主要是因為 2 與 PC<sub>61</sub>BM 混合的薄膜和相分離較化合物 1 來的差，因此降低  $J_{sc}$  及 FF [32]。化合物 3 和 4 是由汪根權教授及團隊所發表，作者他們新合成出 S,N-heteropentacene 及 S,N-heterohexacene 兩種化合物並且應用在 OPV 分子結構中的電子予體端；化合物 3 和 4 在 C<sub>60</sub> 下的 PCE 分別是 3.01% 及 1.70%，而在 C<sub>70</sub> 下分別可達 5.64% 及 3.02% [33]。

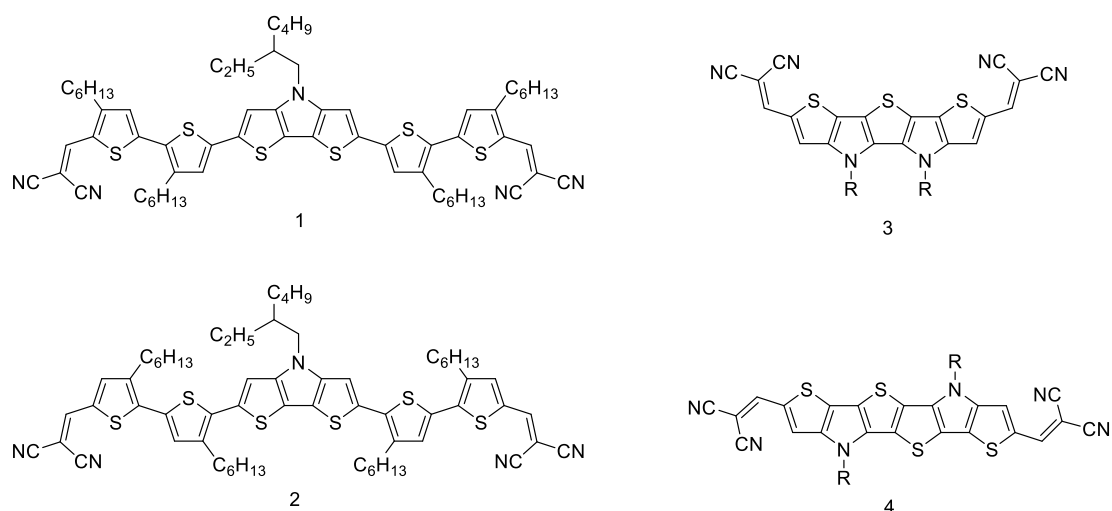


圖 15. DTP (Dithienopyrrole) 系列的化合物 1 - 4

表一. DTP 系列化合物的光電轉換效率

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE(%)	Ref.
1:PC <sub>61</sub> BM	0.83	8.8	0.66	4.8	[32]
2:PC <sub>61</sub> BM	0.72	3.4	0.33	0.8	[32]
3:C <sub>60</sub>	1.05	7.03	0.41	3.01	[33]
3:C <sub>70</sub>	0.99	11.07	0.52	5.64	[33]
4:C <sub>60</sub>	1.03	5.35	0.31	1.70	[33]
4:C <sub>70</sub>	0.85	9.58	0.38	3.02	[33]

## (二) BDT (Benzodithiophene) 系列

圖 16 是以 BDT 為主的化合物結構，其推電子能力較弱，因此可以降低 HOMO 值，提升  $V_{oc}$  在另外配合其他官能基的修飾，其效率都可以達到 5% 以上的效率。陳永勝教授及團隊利用 4 及 8 號位置上修飾 dialkylthiol substituted 的 benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene 合成出化合物 5，發現 HOMO 值因為硫原子比氧原子的推電子能力較弱而降低，並且在利用蒸氣熱退火後，其 PCE 值提升至 9.95 % [34]；而楊陽的

團隊也設計了在 BDT-T 的 4 號及 8 號位置引入 alkylthienyl-substituted 的結構化合物 **6**，因為立體障礙的關係而造成分子較為扭轉，降低分子平面性，因此具有比較低的 HOMO 而增加  $V_{oc}$ ；單界面結構的  $V_{oc}$  可達 0.937 V，PCE 有 8.02% 的效率，經過同型串聯(Homo-tandem)後效率可以突破 10%，PCE 為 10.1% [15]；而姚建年教授及團隊同樣利用 BDT-T 作為電子予體端，並且利用 DPP(diketo-pyrrolopyrrole)作為電子受體端，作者利用 *o*-DCB 作為溶劑，轉換效率 PCE 為 5.29% [35]。

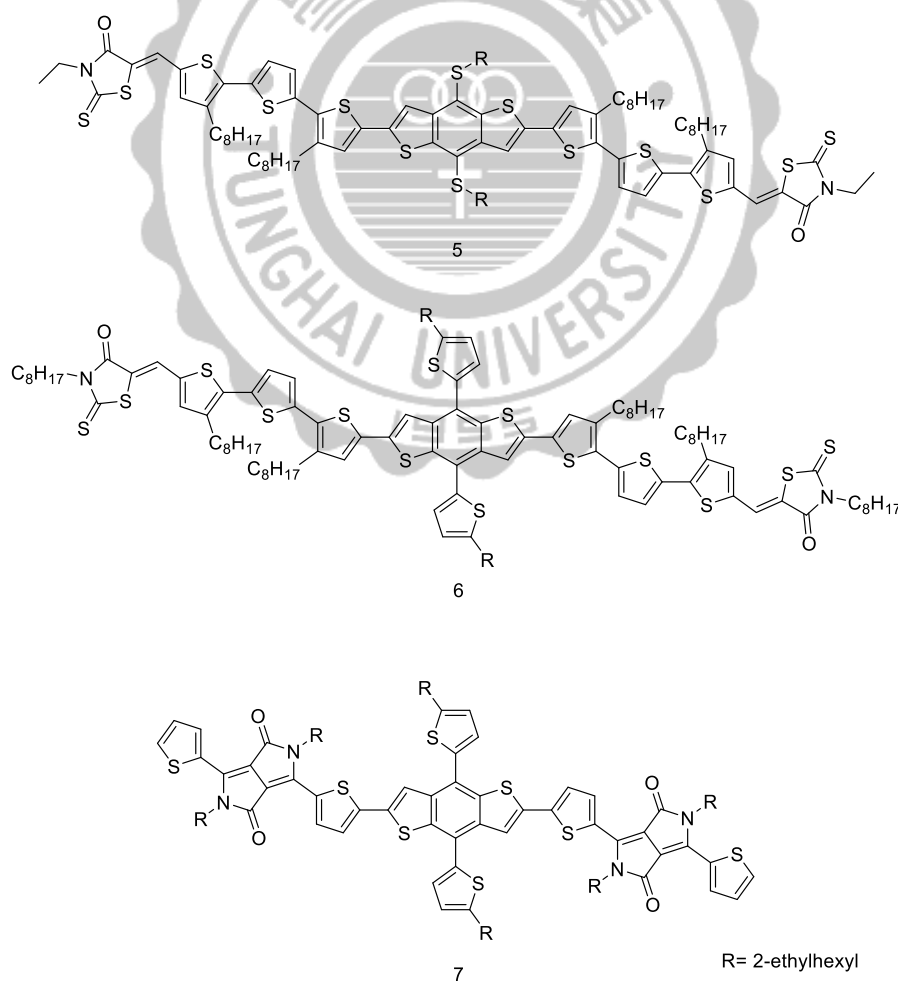


圖 16. BDT (Benzodithiophene) 系列的化合物 5 - 7

表二. BDT 系列化合物的光電轉換效率

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE(%)	Ref.
5:PC <sub>71</sub> BM	0.92	14.63	0.74	9.95	[34]
6:PC <sub>71</sub> BM <sup>a</sup>	0.937	12.17	0.70	8.02	[15]
6:PC <sub>71</sub> BM <sup>b</sup>	1.82	7.7	0.72	10.1	[15]
7:PC <sub>71</sub> BM	0.72	11.86	0.62	5.29	[35]

<sup>a</sup> Single junction cell. <sup>b</sup> Tandem cell.

### (三) Oligothiophene 系列

小分子的寡聚物有許多優點，其中有高的化學穩定性、高載子遷移率、容易鑑定的結構、合成容易、純化及在固態薄膜中不容易產生缺陷而造成電子被陷在薄膜中 [36a, 36b, 36c]，且容易使用溶劑製程來製作元件。圖 17 是陳永勝教授及團隊設計一系列的 oligothiophene 化合物 **8** - **19**；化合物 **8** 的分子結構為 A- $\pi$ -D- $\pi$ -A，利用噻吩作為電子予體及共軛架橋，malononitrile 作為受體，與 PC<sub>61</sub>BM 混摻下吸收光譜可涵蓋 400 - 650 nm，當混合比例在 1:1.4 的時候，PCE 有 3.7%， $J_{sc}$  有 12.4 mA/cm<sup>2</sup> 的效率 [37]。後來同一個團隊也比較了在末端採用不同的 alkyl cyanoacetate groups，作者發現利用不同的側鏈的化合物 **9**、**10** 及 **11** 他們的電洞遷移率分別是： $4.51 \times 10^{-4}$ 、 $3.26 \times 10^{-4}$  及  $1.94 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>，受到末端烷基的影響而導致不同的晶格及分子間的 3D 結構；而利用 AFM 進一步探討發現 rms (root mean square) 粗糙度分別是 4.41 nm、7.76 nm 及 6.63 nm，因為主動層表面較粗糙，因此造成化合物 **10** 有較高的電流值及 FF，在與 PC<sub>61</sub>BM 下的效率 PCE 最後

分別是 4.46 %、5.08 %及 4.52 % [38]。作者後來也發表了類似結構的化合物，末端改用 3-ethylrhodanine 作為電子受體端並合成出化合物 12，發現化合物 12 的可見光吸收光譜在溶劑中及固態下有約 100 nm 的紅位移，說明了化合物 12 在固態下擁有非常強的  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力，其電流值可達 13.98 mA/cm<sup>2</sup> 及 PCE 6.1 %的效率 [39]。在 2012 年發表了化合物 13 及 14，利用 AFM 探討薄膜的性質，rms 分別是 3.96 nm 及 1.03 nm，PCE 分別為 4.05 %及 2.46 % [40]。化合物 15 - 17，作者團隊在氯仿中測試了溶解度，分別是 40 mg/mL、4.6 mg/mL 及 17 mg/mL，作者說明因為末端官能基的改變嚴重影響了溶解度及薄膜中的分子排列，因此最後 15 的化合物在加入 PDMS (polydimethyl-siloxane) 添加劑後，效率可達 4.93 %；而化合物 16 則是因為非常差的溶解度因此無法應用在溼式製程的太陽能電池；化合物 17 由於較差的薄膜性質及較低的 LUMO 而造成 PCE 只有 0.66 % [41]。後來作者改用 2-(1,1-dicyanomethylene) rhodanine 作為電子受體端，並且利用 PFN 作為電子傳輸層，發現可以有效地降低主動層及金屬電極之間的能障，提升電荷遷移率及電子收集率，最後效率可達 9.3 % [42]。而化合物 18 在與 PC<sub>71</sub>BM 混摻下及經過熱退火之後，有



較好的薄膜性質及分子排列，大幅提升  $J_{sc}$  及載子遷移率， $J_{sc}$  是 15.88 mA/cm<sup>2</sup>，PCE 為 10.08 %，突破了 10 % 的瓶頸 [28]。

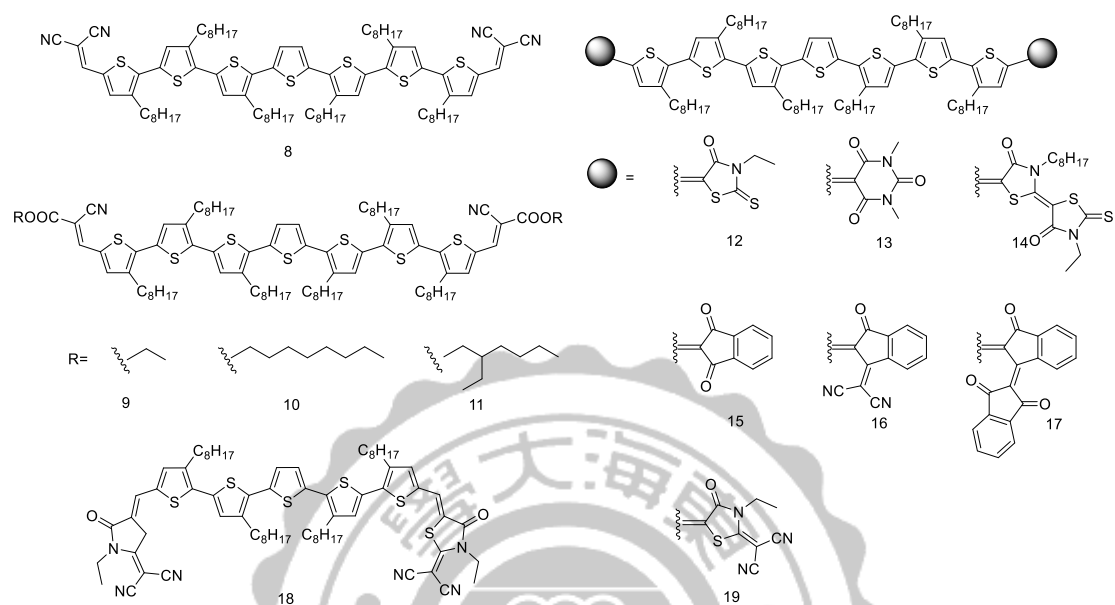


圖 17. Oligothiophene 系列的化合物 8 - 19

表三. Oligothiophene 系列化合物的光電轉換效率

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE(%)	Ref.
8:PC <sub>61</sub> BM	0.88	12.4	0.34	3.7	[37]
9:PC <sub>61</sub> BM	0.88	9.94	0.51	4.46	[38]
10:PC <sub>61</sub> BM	0.86	10.74	0.55	5.08	[38]
11:PC <sub>61</sub> BM	0.93	9.91	0.49	4.52	[38]
12:PC <sub>61</sub> BM	0.92	13.9	0.44	6.1	[39]
13:PC <sub>61</sub> BM	0.9	7.54	0.6	4.05	[40]
14:PC <sub>61</sub> BM	0.92	6.77	0.39	2.46	[40]
15:PC <sub>61</sub> BM	0.8	8.56	0.72	4.93	[41]
16	---	---	---	---	[41]
17:PC <sub>61</sub> BM	0.76	3.14	0.28	0.66	[41]
17:PC <sub>61</sub> BM	0.76	3.14	0.28	0.66	[41]
18:PC <sub>71</sub> BM	0.93	15.88	0.69	10.08	[28]
19:PC <sub>71</sub> BM	0.91	14.87	0.69	9.3	[42]



## 二、 D- $\pi$ -A/D-A-A:

圖 18 是由汪根欉教授及團隊發表了一系列的 D- $\pi$ -A 的化合物 **20** - **25**，其中化合物 **20** 是利用 TPA (Triphenylamine) 作為電子予體端並利用 dithienosilole 當作共軛架橋，電子受體採用強拉電子的官能基團 malononitrile，其 HOMO 值可低至 -5.4 eV，並與 C<sub>70</sub> 混摻下， $V_{oc}$  有 0.83 V，效率可達 3.82 % [43]。後來他們在 2014 年發表了 D-A-A 的結構化合物 **21** 和化合物 **22**，分子結構的設計利用 benzothiadiazole 及 pyrimidine 作為共軛架橋，與 C<sub>70</sub> 混摻下 PCE 的效率分別是 4.2 % 及 5.6 % [44]。化合物 **23** - **25** 利用相同的共軛架橋但採用 ditolylaminothienyl 基團作為電子予體端，分子結構為 D-A-A，**23** 的吸光範圍可涵蓋 370 - 700 nm，而 **24** 則涵蓋了 350 - 770 nm 的範圍，最後的轉換效率分別是 6.4 % [45] 及 5.1 % [46]；而化合物 **25** 的  $V_{oc}$  及 PCE 最高可達 0.95 V 及 6.8 % [47]。

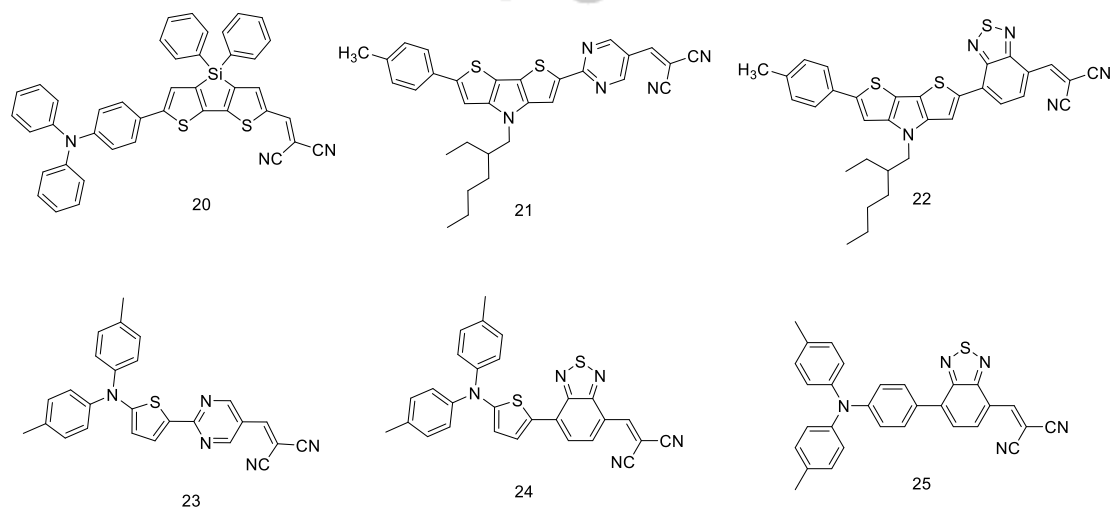


圖 18. D- $\pi$ -A/D-A-A 系列化合物 **20** - **25**

表四. D- $\pi$ -A/D-A-A 系列化合物的光電轉換效率

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE(%)	Ref.
<b>20</b> :C <sub>70</sub>	0.83	9.53	0.48	3.82	[43]
<b>21</b> :C <sub>70</sub>	0.94	11.68	0.52	5.6	[44]
<b>22</b> :C <sub>70</sub>	0.70	11.63	0.46	4.2	[44]
<b>23</b> :C <sub>70</sub>	0.95	12.10	0.56	6.4	[45]
<b>24</b> :C <sub>70</sub>	0.79	14.68	0.50	5.81	[46]
<b>25</b> :C <sub>70</sub>	0.95	13.75	0.55	6.8	[47]

## (2) n 型材料

在 OPV 的 n 型材料可分為(1)Fullerene (2)non-Fullerene 兩種，以 Fullerene 為主的結構最大的優點是有比較強的電子親和力及有較低的 LUMO 值，因此有很好的電荷分離的能力，及有效的電子轉移的特性，可以降低電荷複合的情況發生，且因為球型的結構造成與其他材料之間有很好的相分離。然而缺點是較低的 LUMO 值(約-4.0 eV)同時也限制了元件的  $V_{oc}$ ，下面介紹幾種常見的 n 型材料。

### (一) Fullerene 系列

圖 19 是富勒烯為主體結構的衍生化合物，其中化合物 **26** (PC<sub>61</sub>BM)是目前最常見的 n 型材料，球形結構上的取代基可以有效地增加溶解度，讓材料可以應用在溼式製程中。後來 Janssen 及團隊發表了以 C<sub>70</sub> 為主體的化合物 **30** (PC<sub>71</sub>BM) [48]，因為不對稱的結構導致化合物 **30** (PC<sub>71</sub>BM)在可見光範圍擁有比較強的吸光能力，有助於提升 OPV 元件的效率。化合物 **27** 在與 P3HT 混摻下， $V_{oc}$  是 0.73 V，

比 P3HT:**26** (PC<sub>61</sub>BM)高出 0.15 V，PCE 分別是 4.5 %和 3.8 % [49]。化合物 **28** (IC<sub>60</sub>BA)是由李永舫及團隊所發表，化合物 **28** (IC<sub>60</sub>BA)的 LUMO 較 **26** 高出 0.17 eV，P3HT:**28**(IC<sub>60</sub>BA)的  $V_{oc}$  是 0.84 V，PCE 為 5.44 %，P3HT:**26**(PC<sub>61</sub>BM)的  $V_{oc}$  是 0.58 V，PCE 只有 3.88 % [50]。化合物 **29** 是由 Mikroyannidis 及團隊利用化合物 **26** (PC<sub>61</sub>BM)作為前驅物所合成的，首先將化合物 **26** (PC<sub>61</sub>BM)水解成羧酸根，再轉化成醯氯化合物，在經由 4-nitro-4'-hydroxy-a-cyanostilbene 縮合後得到化合物 **29**。P3HT:**29** 的效率  $V_{oc}$  是 0.86 V，PCE 為 4.2 %，P3HT:**26** (PC<sub>61</sub>BM)的  $V_{oc}$  是 0.68 V，PCE 是 2.9 % [51]。C<sub>70</sub> 的化合物 **31** 在與同樣是 C<sub>70</sub> 的化合物 **30**(PC<sub>71</sub>BM)，P3HT:**31** (IC<sub>70</sub>BA)的  $V_{oc}$  是 0.84 V，PCE 為 5.64 %，P3HT:**30** (PC<sub>71</sub>BM)的  $V_{oc}$  是 0.58 V，PCE 只有 3.96 % [52]。

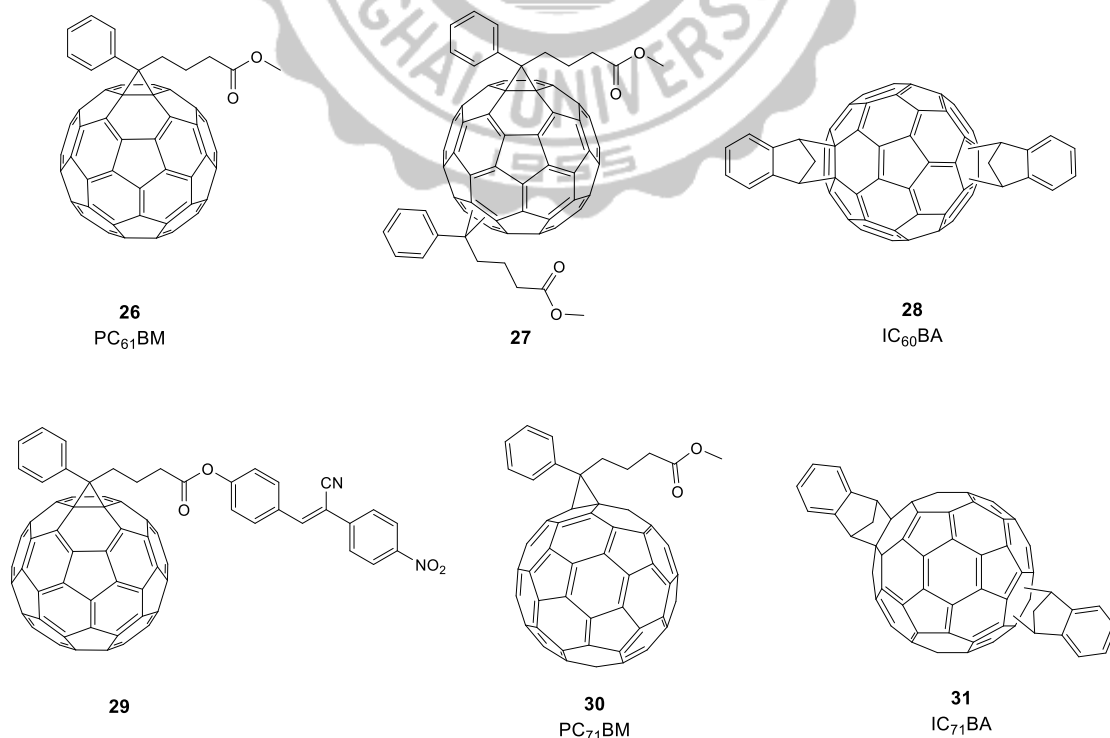


圖 19. Fullerene 系列的 n 型材料

## (二) non-Fullerene 系列

以富勒烯為主要結構的材料雖然是很好的電子受體材料，然而受限於它的在可見光範圍的吸光能力較弱、不容易改變的分子能階及材料本身價格昂貴等因素，為了改善這些因素，許多研究團隊開始探討非富勒烯材料在 OPV 中的應用；非富勒烯的小分子 n 型材料，通常的具有容易調控的分子能階、很好的溶解度及容易純化等優點；圖 20 是不同類型的且效率較高的 non-Fullerene 的 n 型材料。

化合物 **32** 是以 PDI (perylene diimide) 為主要結構的材料，以 PDI 為主的結構優點是容易在 imide nitrogen group 上修飾烷基鏈，分子結構的設計是利用噻吩當作架橋連接兩個 PDI，分子間堆疊的情況受到噻吩及 PDI 之間的扭轉角度影響而降低，在 P3HT:**32** 下，PCE 只有 0.76 % [53]，不過在 PBDTTT-C-T:**32** 及添加 5 % 的添加劑的條件下 PCE 可達 4.03 % [54]。Sellinger 及團隊設計了化合物 **33**，主體結構是 BDT (Benzothiadiazole) 並在兩邊接上 phthalimides 增加拉電子性及溶解度；化合物 **33** 在可見光具有非常好的吸能力，且因為較高的 LUMO 值(-3.3 eV)，在 P3HT:**33** 的條件下，大幅提升  $V_{oc}$  值(0.96 V)，PCE 可以達到 2.54 % [55]。Winzen-berg 及團隊設計了 fluorene 為主的化合物 **34**，並在末端引入 indan-1,3-dione 來降低 HOMO 及 LUMO 的能階，分別是 -5.95 eV 及 -3.95 eV，在 P3HT:**34** 條件下轉換效率可

達 2.43 % [56]。Jou 及團隊利用 BDT (benzothiadiazole) 及 DPP (diketopyrrolopyrrole)，設計了化合物 35，化合物 35 擁有很強的吸光能力(500 - 800 nm)，高共軛及平面的性質，與 PTB7:35 的混摻下，PCE 最高可以達到 5.00 %，且電流值可達 12.1 mA/cm<sup>2</sup> [57]。裴堅及團隊設計了化合物 36，HOMO 及 LUMO 能階分別是 -6.27 eV 及 -3.44 eV，在 P3HT:36 的條件下  $V_{oc}$  是 0.95 V，PCE 為 2.90 % [58]。

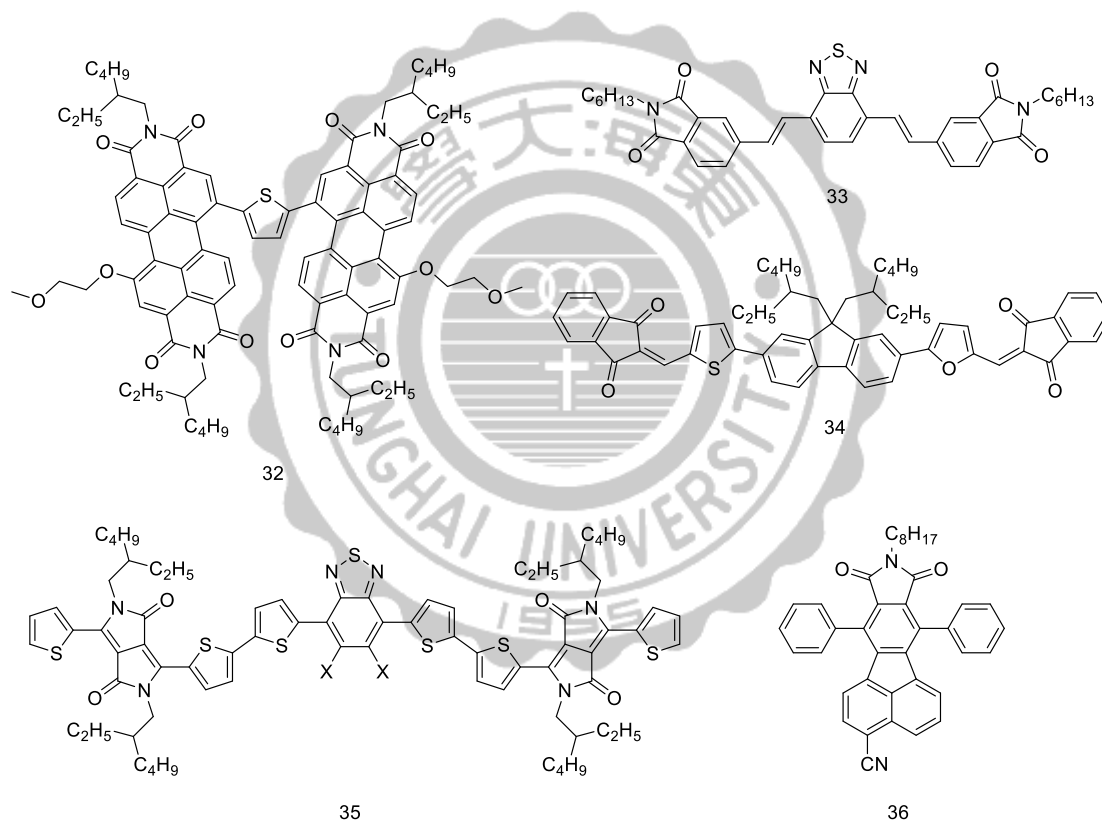


圖 20. non-Fullerene 系列的化合物 32 - 36

## 聚合物系列

在 OPV 中常用的製程有兩種，第一種是真空蒸鍍(vapor - deposition)，第二種是溼式製程(solution - processing)，在 OPV 剛開始發展時，小分子的有機材料多半使用真空蒸鍍的方式去製作元件，原因是當初設計的小分子大多不太溶於大部分的有機溶劑，而高分子材料則是因為溶解度較好，容易使用技術不用太高的溼式製程來製作元件，因此聚合物材料被廣泛應用在太陽能電池元件中。下面分別是聚合物電子予體及電子受體的種類。

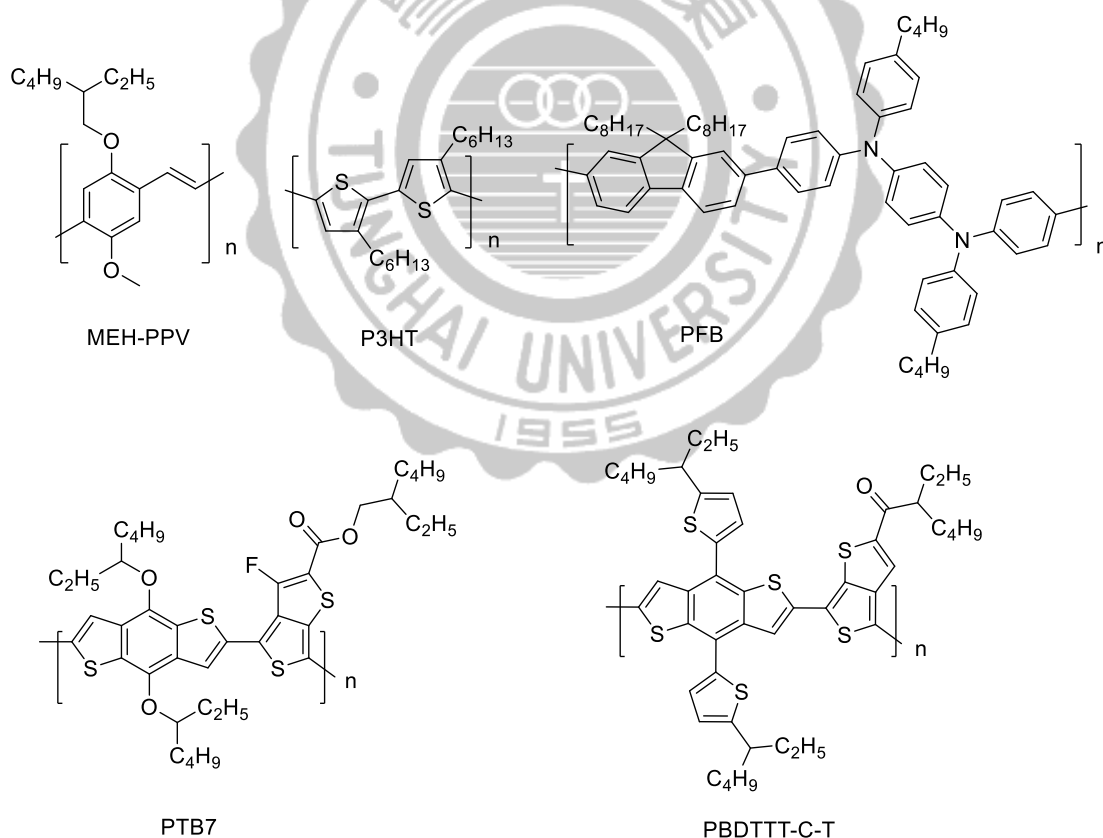
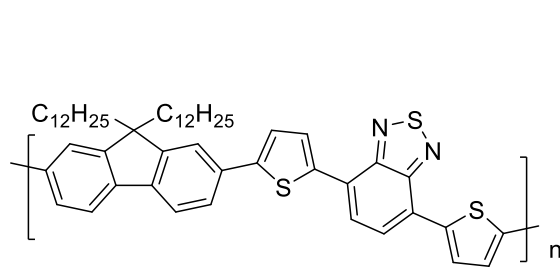
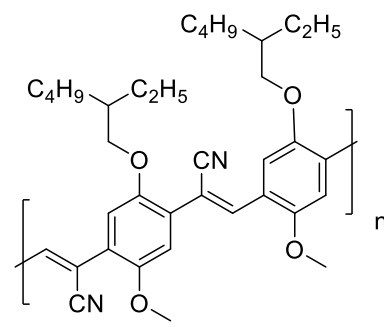


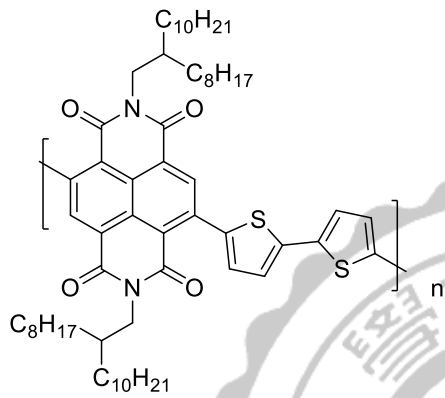
圖 21. 聚合物電子予體材料



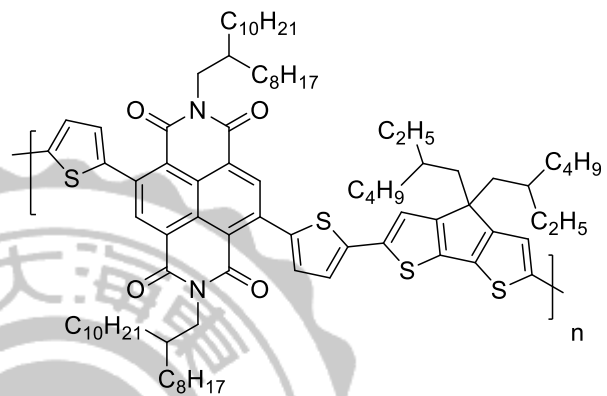
PF12TBT



MEH-CN-PPV



P(NDI2OD-T2)



P(NDI-TCPDTT)

圖 22. 聚合物電子受體材料



## 第二章 結果與討論

### 2-1. 研究動機

以 Phenothiazine 為主體結構的化合物因為含有多電子性的硫及氮原子，具有比 triphenylamine, tetrahydroquinoline, carbazole 及 imino-dibenzyl 等常見的推電子基更強的推電子能力，也因為 Phenothiazine 特有的光化學性質，造成在可見光的吸光能力非常強，及具有非平面的化學結構，因此可以避免染料在元件中產生堆疊的現象，目前已被廣泛的應用在染敏化太陽能電池 (DSSCs)，並且都有不錯的效率 [59]。然而目前以 Phenothiazine 為主體的結構應用在 OPV 中主動層部分的文獻是相對稀少的，所以我們這次利用 Phenothiazine 合成出一系列的化合物並且應用於 OPV 並探討它的光電性質的表現。

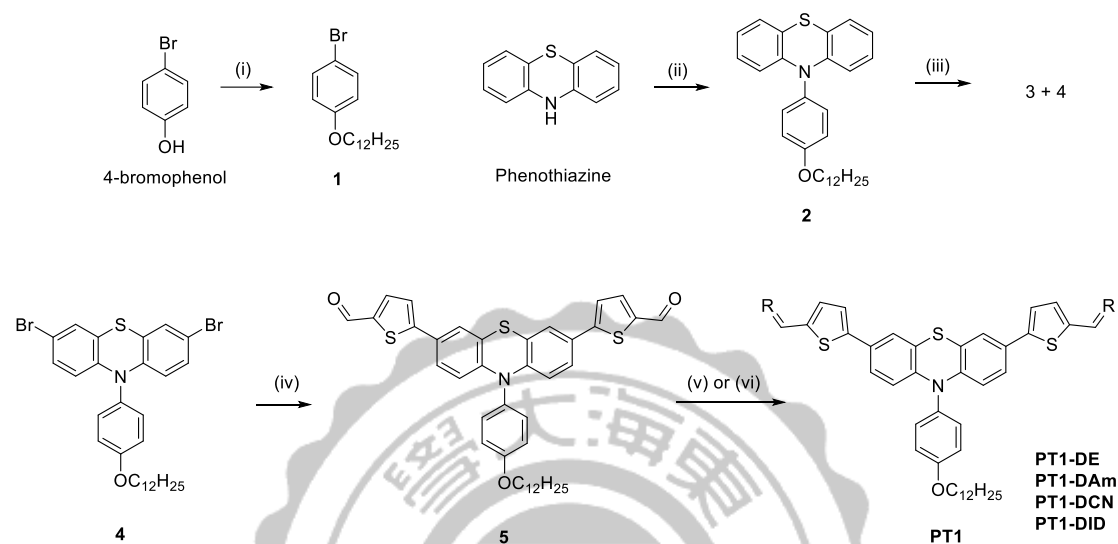
我們利用 Phenothiazine 及 Biphenothiazine 進行討論，合成出的化合物主要可以分成 PT1 系列及 PT2 系列，PT1 系列為 **PT1-DE**、**PT1-DAm**、**PT1-DCN** 及 **PT1-DID**，PT2 系列為 **PT2-DE**、**PT2-DAm**、**PT2-DCN** 及 **PT2-DID**；在我們先前的研究中，我們發現 PT2 系列有比較好的電荷分離的現象 [60]，因此我們在這篇論文中嘗試採用與前一篇文獻相類似的結構，結構設計為 A-D-A 及 A-D-D-A，並且在 Phenothiazine 的 10 號位置上修飾碳鏈以用來增加化合物的溶解度，比較 PT1 結構 **PT1-DE**、**PT1-DAm**、**PT1-DCN** 及 **PT1-DID** 與 PT2

結構的 **PT2-DE**、**PT2-DAm**、**PT2-DCN** 及 **PT2-DID** 在 OPV 中的表現，分別是使用缺電子的末端官能基團 Ethyl cyanoacetate (E)、2-cyano-N-hexylacetamide (Am)、malononitrile (CN) 及 1,3-Indandione (ID) 作為電子受體 (acceptor)；不同末端結構的性質，我們主要利用原子力顯微鏡去分析元件中化合物分子的表面性質在電池中的影響。



## 2-2. 合成及性質探討

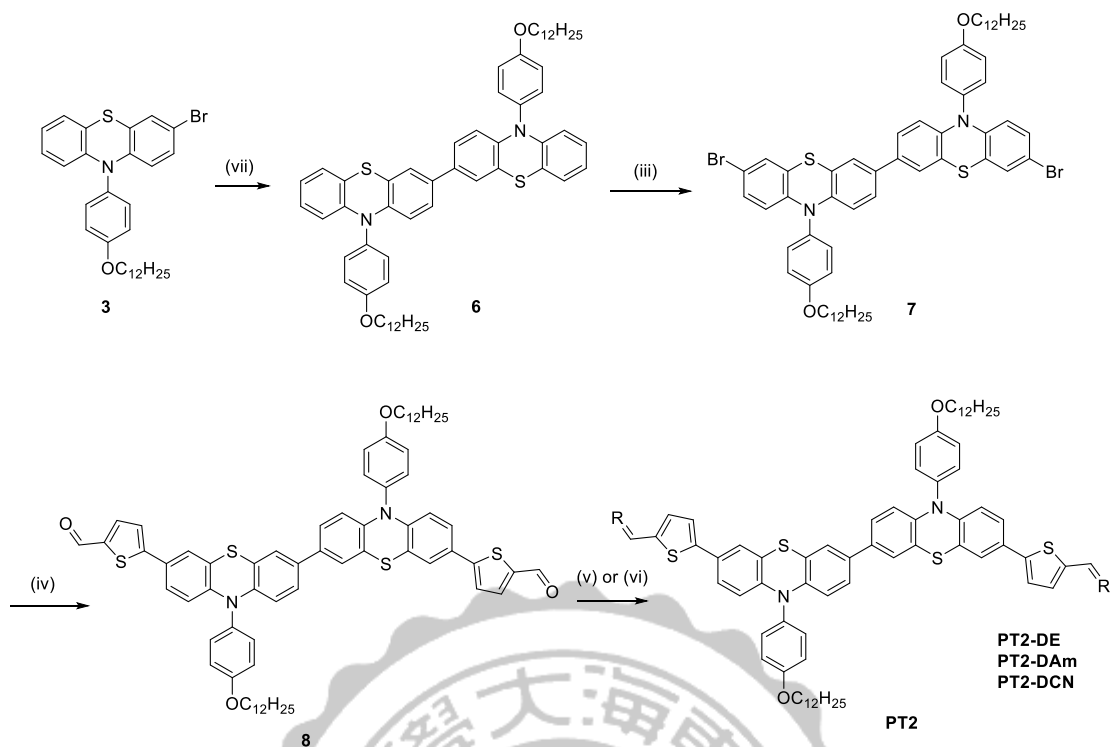
### (一) 合成策略



流程一. PT1 系列合成步驟

(i) Bromododecane,  $K_2CO_3$ , DMF,  $100^\circ C$ , (ii)  $NaO^tBu$ ,  $Pd_2(dba)_3$ ,  $P^tBu_3$ , toluene, reflux, (iii) NBS, DCM, r.t, (iv) (5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributyl-stannane,  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , DMF,  $110^\circ C$ , (v) Ethyl cyanoacetate or 2-Cyano-N-hexylacetamide or 1,3-Indandione, Piperidine, THF or Toluene, reflux, (vi) Malononitrile,  $NH_4OAc$ , toluene, reflux

合成步驟首先利用 4-bromophenol 進行 alkoxylation 反應，得到白色固體 **1**；接著在與 Phenothiazine 進行 Buchwald–Hartwig amination，得到白色固體 **2**，然後利用 **2** 及 NBS 在二氯甲烷中進行溴化反應，控制 NBS 的當量數可以得到 **3** 及 **4**；再將 **4** 及反應物(5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributyl-stannane 進行 stille 交叉偶合反應，反應完後利用醋酸水解得到紅色固體 **5**，並且經過 knoevenagel 縮合反應得到 PT1 系列 PT1-DE、PT1-DAm、PT1-DCN 及 PT1-DID。



流程二. PT2 系列合成步驟

(iv) *n*-BuLi,  $-78^{\circ}\text{C}$ , triisopropyl borate, followed by 3M HCl, then **3**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, toluene:THF=1.5:1, (iii) NBS, DCM, r.t., (iv) (5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributyl-stannane, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, DMF,  $110^{\circ}\text{C}$ , (v) Ethyl cyanoacetate or 2-Cyano-*N*-hexylacetamide or 1,3-Indandione, Piperidine, THF or Toluene, reflux, (vi) Malononitrile, NH<sub>4</sub>OAc, toluene, reflux

將化合物 **3** 在  $-78^{\circ}\text{C}$  下利用 *n*-BuLi 及 triisopropyl borate 進行硼酯化反應，反應完後利用 3M HCl 水解得到硼酸衍生物，產物直接進行 Suzuki 偶合反應得到黃綠色固體化合物 **6**，並利用 NBS 在二氯甲烷中溴化得到 **7**，得到的產物與 (5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributyl-stannane 經過 stille 偶合反應得到紅色固體化合物 **8**，最後利用 knoevenagel 縮合反應得到 PT2 系列 **PT2-DE**、**PT2-DAm**、**PT2-DCN** 及 **PT2-DID**，合成時發現 **PT2-DID** 幾乎不溶於大部分的有機溶劑，因此後續沒有進一步探討 **PT2-DID** 的性質。

## (二) 熱穩定性質

圖 23 是利用熱重分析儀(TGA)所測得的熱裂解溫度( $T_d$ )， $T_d$ 定義為化合物因為熱裂解損失 5%重量的溫度，表五是利用熔點測定儀測得的熔點；我們發現 **PT1-DE**、**PT1-DAm**、**PT1-DCN** 及 **PT1-DID** 熔點分別是  $136^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $184^{\circ}\text{C}$  及  $238^{\circ}\text{C}$ ，可以發現 **PT1-DAm** 及 **PT1-DID** 的熔點較 **PT1-DE** 和 **PT1-DCN** 高，可能的原因是因為 **PT1-DAm** 及 **PT1-DID** 在分子結構的末端有較強的分子間作用力而提高熔點；而 PT2 系列 **PT2-DE**、**PT2-DAm** 及 **PT2-DCN** 的熔點分別是  $240^{\circ}\text{C}$ 、 $236^{\circ}\text{C}$  及  $245^{\circ}\text{C}$ ，可以發現 PT2 系列中的熔點彼此之間差異不大，推測是因為在 PT2 系列中多引入一個 Phenothiazine 造成分子共軛不平面，降低分子間作用力而影響熔點。PT1 及 PT2 系列的  $T_d$  點都大於  $355^{\circ}\text{C}$ ，較高的熱裂解溫度可以避免化合物分子在元件製作過程中因為環境溫度的影響造成化合物分解而產生元件的缺陷。

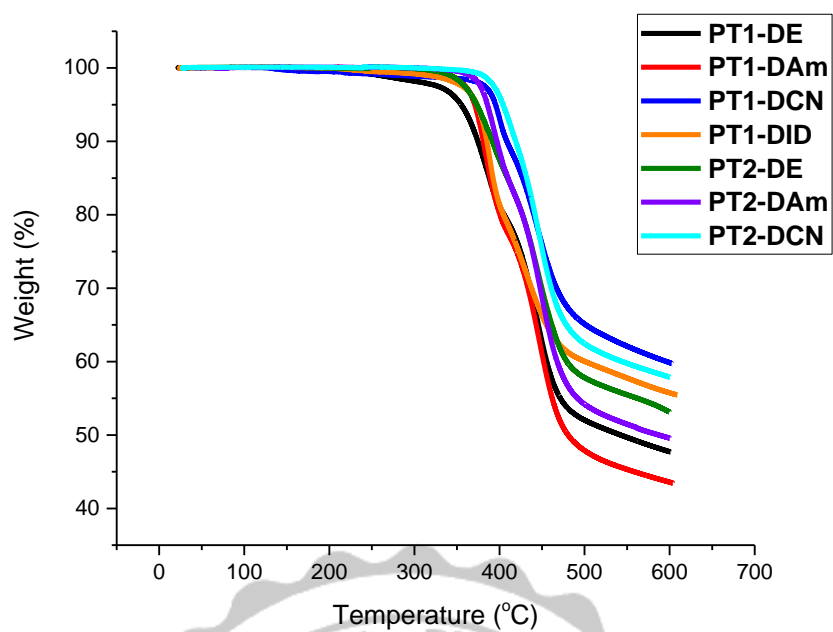


圖 23. 化合物的熱裂解溫度 ( $T_d$ )

表五. 熔點及熱穩定性質

	Melting point (°C)	$T_d$ (°C)
PT1-DE	136	355
PT1-DAm	200	371
PT1-DCN	184	395
PT1-DID	238	373
PT2-DE	240	373
PT2-DAm	236	386
PT2-DCN	245	404

### (三) 理論計算

本篇論文中利用 Q-Chem 作為理論計算軟體，並利用 B3LYP 理論搭配 6-31G\* 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，能量藉由 TD-DFT (Time-dependent density functional theory) 計算並列於表六，利用 TD-DFT 可以預測出化合物的電子在不同軌域之間躍遷的吸收能量及強度，其中 excitation 表示不同能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。

圖 24 是 PT1 及 PT2 系列結構的 TD-DFT 理論計算，H 代表 HOMO，L 代表 LUMO， $H-1(-2)$  及  $L+1(+2)$  代表再失去一個或增加 1(或 2) 個電子的能階；從 TD-DFT 的理論計算中得到的吸收波長以 **PT1-DID** 來的最紅位移，其次是 **PT1-DCN**，最後是 **PT1-DAm**，推測 1,3-indandione 有比較強的拉電子能力。同樣地，我們從計算中發現 **PT2-DE** 與 **PT2-DAm** 跟 **PT1-DE** 及 **PT1-DAm** 比較，偶極矩 (Dipole moment) 的部分 **PT2-DE** 與 **PT2-DAm** 的數值較小，推測有可能是因為兩個 Phenthiazine 之間的扭轉角度造成分子內電荷轉移的能力較弱。



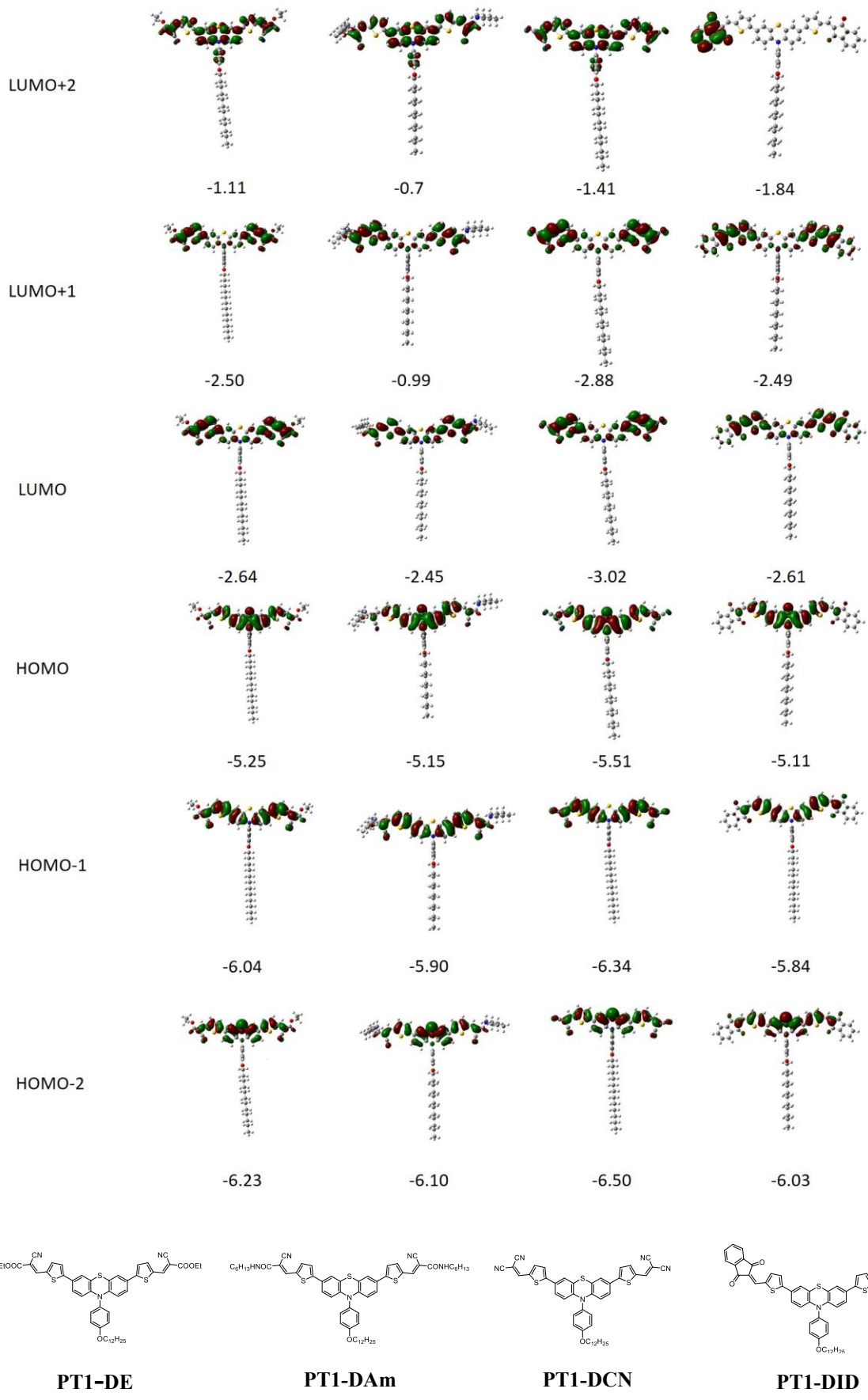


圖 24. PT1 系列結構各能階及電子雲分布

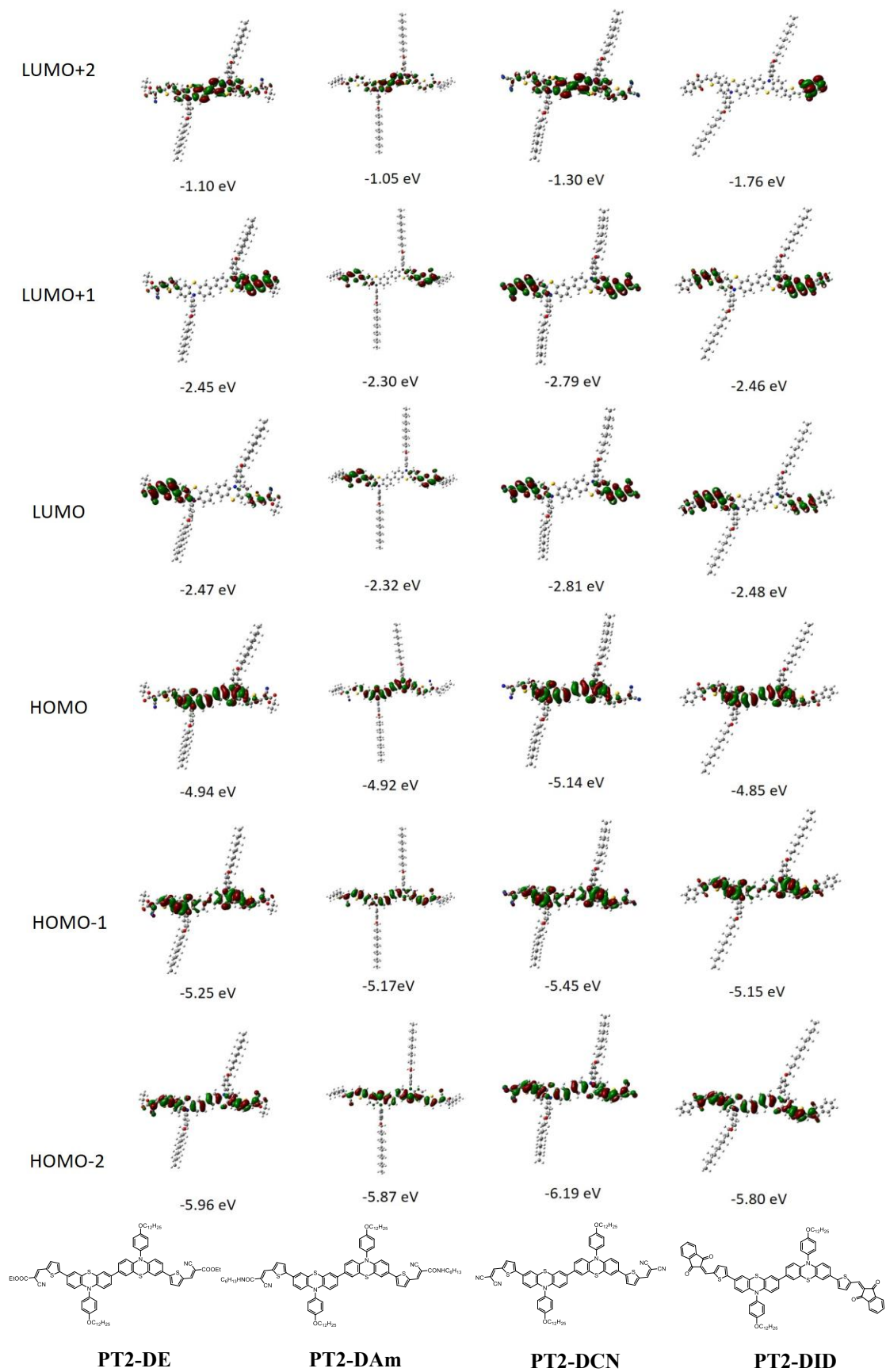


圖 25. PT2 系列結構各能階及電子雲分布

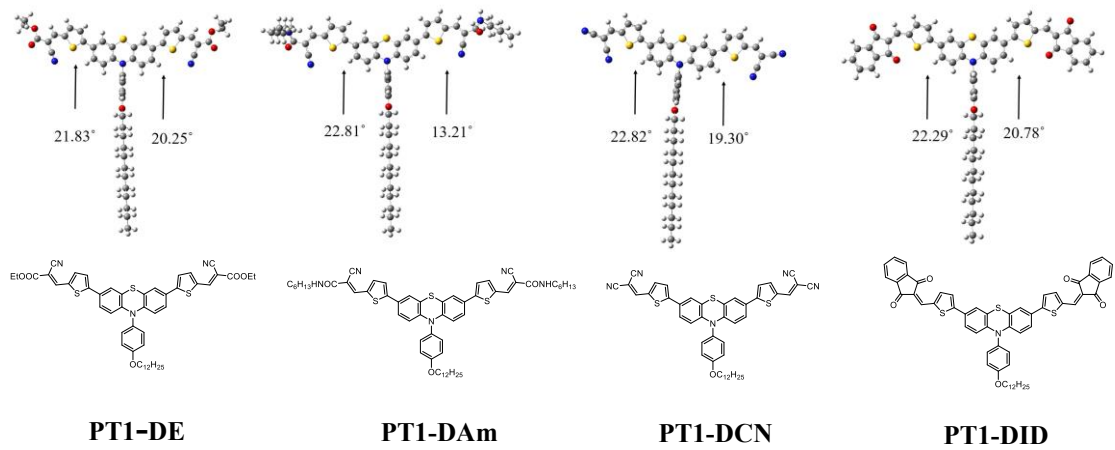


圖 26. PT1 系列結構的分子平面角度

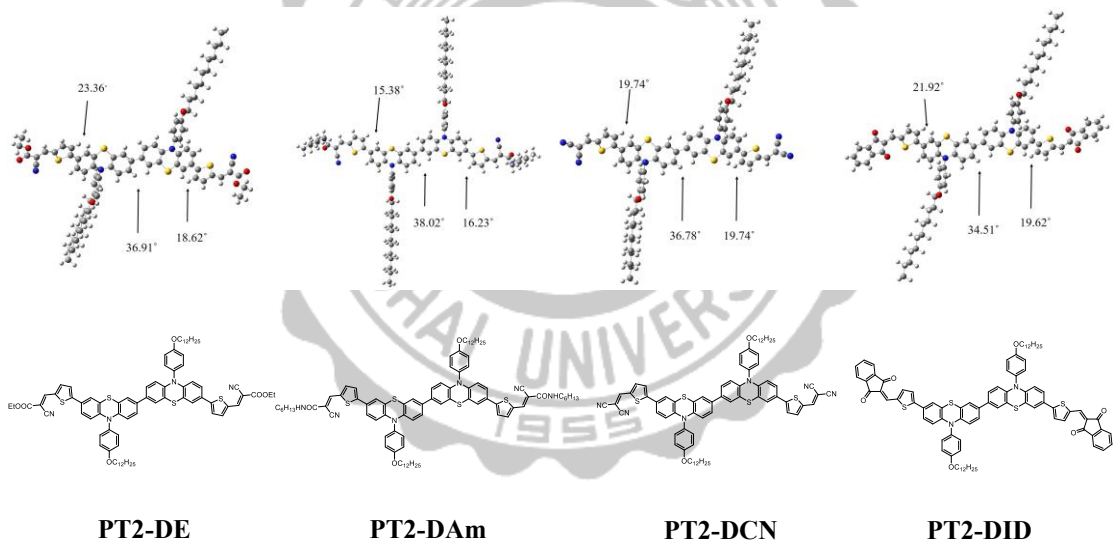


圖 27. PT2 系列結構的分子平面角度

表六. 理論計算(TD-DFT)

	state	excitation	$\lambda_{cal}$ (eV, nm)	$f$ B3LYP/6-31G*	Dipole moment
<b>PT1-DE</b>	S1	98.74 % H → L	2.27 545	0.8797	
	S2	97.08 % H → L+1	2.50 495	0.0789	7.4054
	S3	92.64 % H-2 → L	3.23 384	0.5499	
<b>PT1-DAm</b>	S1	98.37 % H → L	2.34 530	0.9192	
	S2	96.85 % H → L+1	2.60 478	0.0361	5.6562
	S3	65.35 % H-2 → L	3.27 379	0.5494	
<b>PT1-DCN</b>	S1	98.84 % H → L	2.17 572	0.8344	
	S2	96.67 % H → L+1	2.40 518	0.0639	7.1394
	S3	93.16 % H-2 → L	3.13 396	0.4487	
<b>PT1-DID</b>	S1	98.64 % H → L	2.16 573	1.1093	
	S2	97.46 % H → L+1	2.38 521	0.0170	6.7918
	S3	49.38 % H-1 → L	2.92 425	0.0002	
<b>PT2-DE</b>	S1	92.29 % H → L	2.19 565	0.6752	
	S2	93.66 % H → L+2	2.25 550	0.1385	3.6637
	S3	95.94 % H-1 → L	2.54 488	0.0924	
<b>PT2-DAm</b>	S1	92.99 % H → L	2.31 537	0.9113	
	S2	94.56 % H → L+1	2.37 522	0.0132	4.3562
	S3	94.07 % H-1 → L	2.62 474	0.0072	
<b>PT2-DCN</b>	S1	97.30 % H → L	2.09 593	0.6226	
	S2	97.67 % H → L+1	2.15 575	0.1231	11.0752
	S3	95.71 % H-1 → L	2.43 510	0.1188	
<b>PT2-DID</b>	S1	96.39 % H → L	2.12 584	0.7354	
	S2	97.56 % H → L+1	2.19 567	0.1253	8.3961
	S3	95.00 % H-1 → L	2.47 502	0.1108	

#### (四) PT1 系列的光化學性質

圖 28 是 PT1 系列的 UV 吸收光譜，從 UV 中可以發現以 Phenothiazine 為主的結構有兩個主要的吸收峰，分別是 371 - 405 nm 及 497 - 546 nm，這兩個吸收峰可以對應到  $\pi - \pi^*$  及 intramolecular charge transfer (ICT band)，我們發現最大吸收光譜以 **PT1-DID** 來的最紅位移及有最高的莫爾消光係數，其次是 **PT1-DCN**；並且從 CV 循環伏安去計算 HOMO 能階，計算的方法是利用：

$$E_{HOMO} = - \left\{ 4.8 \text{ eV} + \left[ \left( E_{ox}^{1/2} + E_{red}^{1/2} \right) / 2 \right] - E_{Fc} \right\} \quad (eq. 11) \quad [59]$$

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_g^{opt} \quad (eq. 12) \quad [59]$$

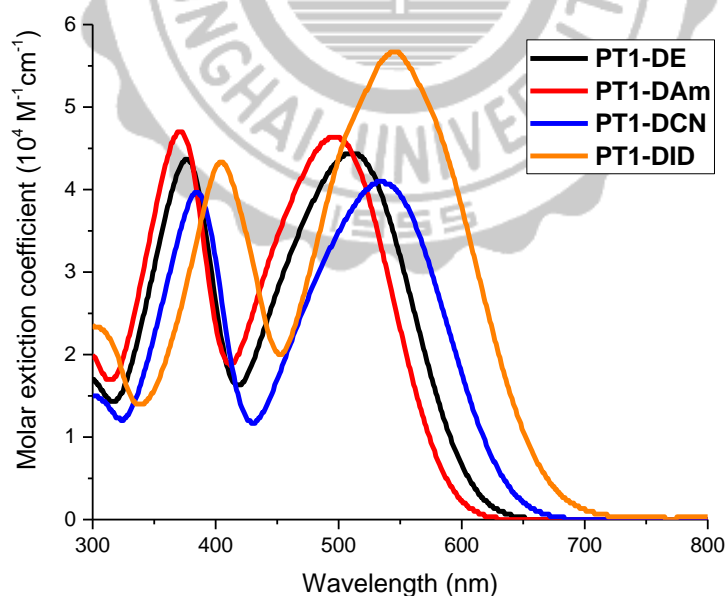


圖 28. PT1 系列的紫外-可見光吸收光譜

圖 29 是 PT1 系列的循環伏安圖，由 CV 及吸收光譜  $E_{0-0}$  的計算，我們發現 **PT1-DCN** 的 HOMO 及 LUMO 較其它化合物低，而 **PT1-DID** 擁有比較窄的能隙，有助於分子內的電荷轉移而造成吸光光譜比較紅位移。而 **PT1-DE** 與 **PT1-DAm** 相比的話可以發現 **PT1-DE** 較紅位移，可以推測末端酯類取代基具有較強的拉電子性質而造成的。

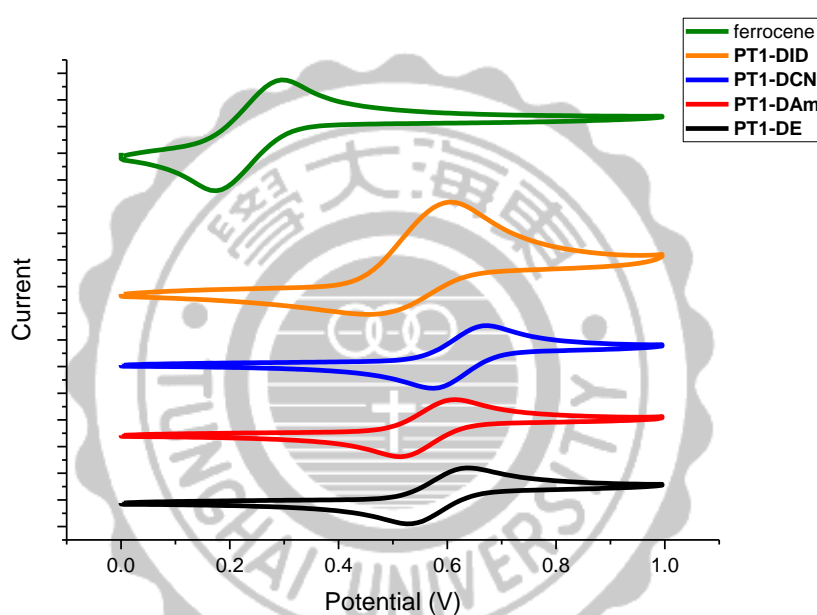


圖 29. PT1 系列的循環伏安圖

表七. PT1 系列的吸收光譜性質及能階

	$\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	$\epsilon$ ( $10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	HOMO (eV) <sup>bc</sup>	LUMO (eV) <sup>c</sup>	$E_g^{\text{opt}}$ (eV)
<b>PT1-DE</b>	377, 510	(4.37), (4.43)	-5.15	-3.15	2.00
<b>PT1-DAm</b>	371, 497	(4.70), (4.63)	-5.13	-3.05	2.08
<b>PT1-DCN</b>	385, 534	(3.97), (4.10)	-5.19	-3.26	1.93
<b>PT1-DID</b>	405, 546	(4.33), (5.67)	-5.09	-3.18	1.83

<sup>a</sup> 溶劑為二氯甲烷，濃度為  $3 \times 10^{-5} \text{M}$

<sup>b</sup> 溶劑為二氯甲烷，濃度為  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ，工作電極為玻璃碳電極，參考電極  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ，輔助電極為白金電極

$${}^c E_{\text{HOMO}} = -\{4.8 \text{ eV} + [(E_{\text{ox}}^{1/2} + E_{\text{red}}^{1/2})/2] - E_{\text{Fc}}\} \quad [59]$$

$${}^d E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_g^{\text{opt}} \quad [59]$$

## (五) PT2 系列的光化學性質

圖 30 是 PT2 系列結構的 UV 吸收光譜，從吸收光譜可以發現 **PT2-DE**、**PT2-DAm** 及 **PT2-DCN** 的主要的兩個吸收範圍  $\pi-\pi^*$  及 ICT Band 分別是 362 - 380 nm 及 487 - 530 nm，從表八中可以發現 **PT2-DCN** 的吸收光譜比另外兩個化合物更紅位移，推測是因為 **PT2-DCN** 末端有較強的拉電子基 Dicyanovinyl group 而造成的，其次是 **PT2-DE**。比較 PT1 系列結構及 PT2 系列結構的吸收光譜圖的話，可以發現 PT2 系列的吸收光譜不管是  $\pi-\pi^*$  及 ICT band 都比 PT1 系列藍位移約 5 - 10 nm，推測的原因是因為 PT2 系列的結構分子中的兩個 Phenothiazine 之間扭轉的角度及兩邊向量的抵銷而造成的現象。

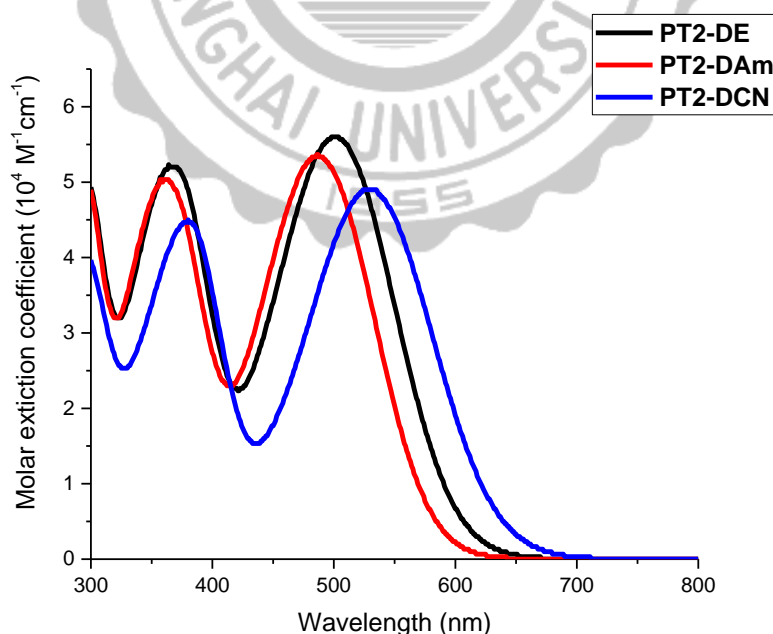


圖 30. PT2 系列的紫外-可見光吸收光譜



圖 31 是 PT2 系列的循環伏安圖，我們經由吸收光譜及 CV 計算出 PT2 系列的能階，發現 **PT2-DE** 及 **PT2-DAm** 的能隙較 PT1 系列寬，從理論計解釋是因為兩個分子與 PT1 系列相比較之下的偶極矩 (Dipole moment) 較小而造成能隙變寬。

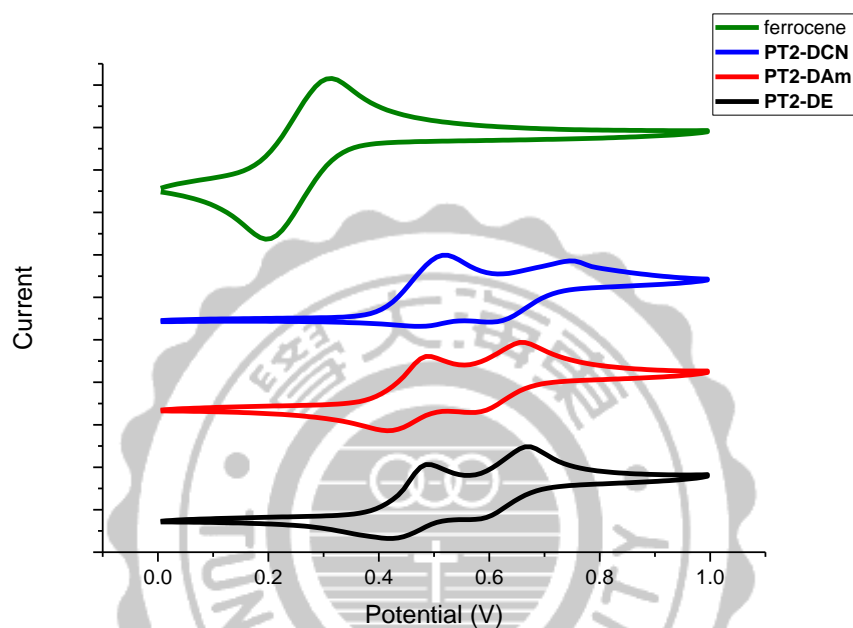


圖 31. PT2 系列的循環伏安圖

表八. PT2 系列的吸收光譜性質及能階

	$\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	$\epsilon$ (10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	HOMO (eV) <sup>bc</sup>	LUMO (eV) <sup>d</sup>	$E_g^{\text{opt}}$ (eV)
<b>PT2-DE</b>	364, 501	(5.23), (5.60)	-4.99	-2.96	2.03
<b>PT2-DAm</b>	362, 487	(5.03), (5.36)	-5.00	-2.89	2.11
<b>PT2-DCN</b>	380, 530	(4.50), (4.90)	-5.04	-3.13	1.91

<sup>a</sup> 溶劑為二氯甲烷，濃度為  $3 \times 10^{-5}$  M

<sup>b</sup> 溶劑為二氯甲烷，濃度為  $1 \times 10^{-3}$  M，工作電極為玻璃碳電極，參考電極 Ag/AgNO<sub>3</sub>，輔助電極為白金電極

$${}^c E_{\text{HOMO}} = -\{4.8 \text{ eV} + [(E_{\text{ox}}^{1/2} + E_{\text{red}}^{1/2})/2] - E_{\text{Fc}}\} \quad [59]$$

$${}^d E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_g^{\text{opt}} \quad [59]$$

圖 32 - 34 是末端為相同結構的 PT1 與 PT2 系列在可見光的吸收光譜，我們可以發現 PT2 系列的莫爾消光係數比 PT1 系列還要高，推測是因為增加一個電子予體後增加了化合物分子從基態到激發態的躍遷機率導致有較強的吸光能力。

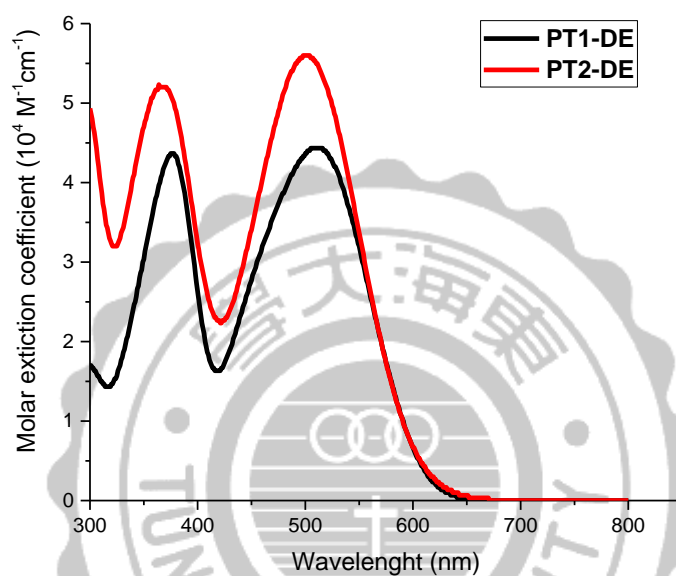


圖 32. 末端為 ethyl 2-cyanoacetate 結構的吸收光譜比較圖

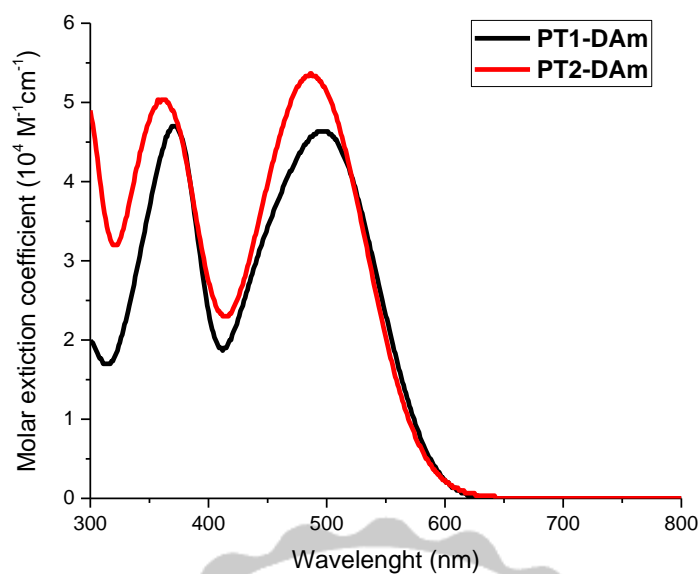


圖 33. 末端為 2-cyano-N-hexylacetamide 結構的吸收光譜比較圖

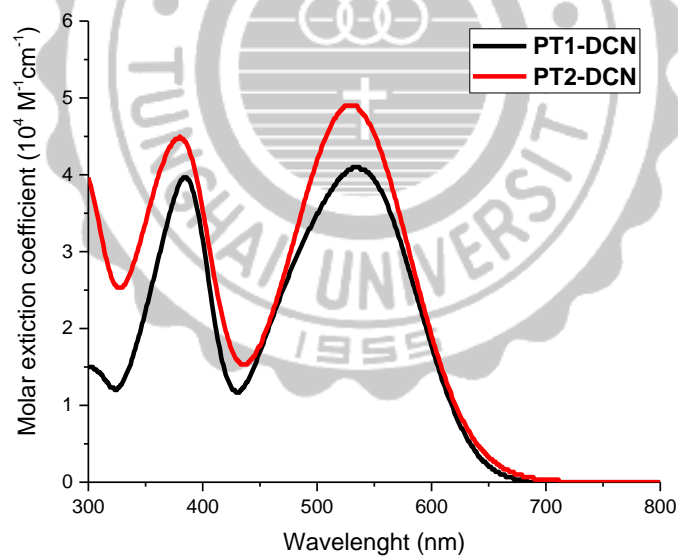


圖 34. 末端為 malononitrile 結構的吸收光譜比較圖

## 2-3. 元件製作

元件部分感謝明志科技大學陳志平老師及江炳煌同學和李易展同學幫忙完成元件的測試。

元件的結構如圖 35，電池的結構為反置結構 (inverted structure)，各層分別是 ITO/ZnO/PCBM:P-type/MoO<sub>3</sub>/Ag，選擇反置結構的原因是根據況頂立教授及團隊在 2008 年發表的文獻，他們證實反置結構並利用 ZnO 及 MoO<sub>3</sub> 來當作電子傳輸層及電洞傳輸層，可以有效增加  $V_{oc}$  及 FF [61]；我們採用銀作為陽極，ITO 為陰極，ZnO 及 MoO<sub>3</sub> 分別用來當作電子傳輸層及電洞傳輸層。ZnO 電子傳輸層厚度約在 20-30 nm，主動層部分約為 100 nm(估計值)，MoO<sub>3</sub> 電洞傳輸層約為 3-5 nm，銀電極約為 100 nm。

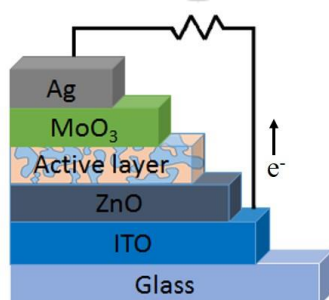


圖 35. 有機太陽能電池結構

製作過程如圖 36，先利用去離子水清理後，利用丙酮及異丙醇在超聲波下震盪，於加熱板上加熱，再利用電漿清理表面，清理完之後用過濾針筒將電子傳輸層 ZnO 滴至 ITO 表面並且在一般環境下進行旋轉塗覆，塗覆完後置於加熱器 150°C 下加熱 10 分鐘進行熱退火，完成後將試片送進手套箱，並將預先處理好的化合物:PCBM 混合液 (p 型材料和 PCBM 溶於氯仿或氯苯並攪拌 5 小時以上並確定溶解)，利用過濾針吸取並滴至基材上旋轉塗覆，並將主動層一部份刮除以符合蒸鍍罩大小，之後進行電洞傳輸層 MoO<sub>3</sub> 及銀電極的蒸鍍。圖 37 為元件製作完後的元件圖。

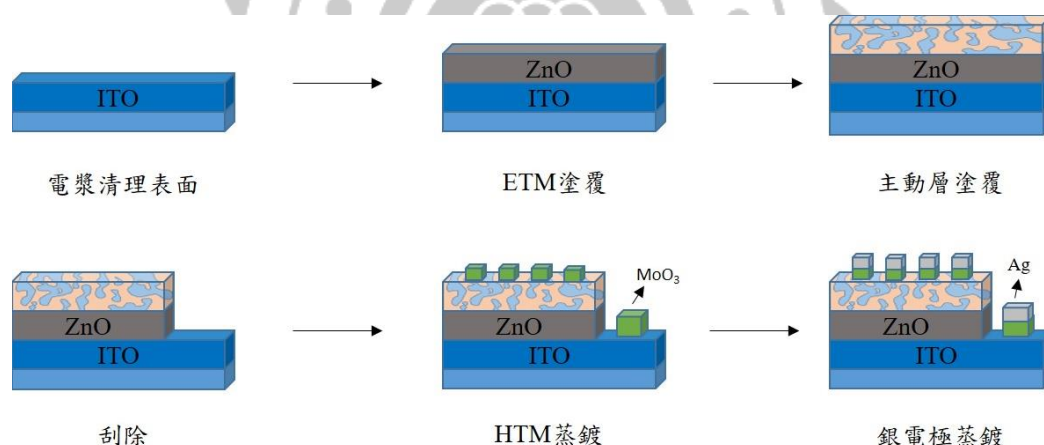


圖 36. 元件製作過程示意圖

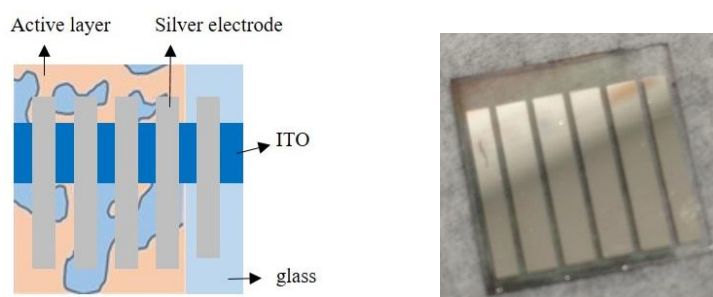


圖 37. 元件示意圖

圖 38 是電池結構的能階分布，可以發現 p 型材料的能階都非常接近，且 HOMO 能階及 LUMO 能階都比 PC<sub>61</sub>BM 還要高，可以避免能量轉移造成電池效率下降，而三氧化鉬(MoO<sub>3</sub>)除了可以當作電洞傳輸層之外，它還有非常高的導帶可以避免電子從主動層逆流至陰極，用來當作電子阻擋層；相反地，氧化鋅作為電子傳輸層具有比 PC<sub>61</sub>BM 的 LUMO 較低的價帶，除了可以幫助電子的傳遞外，它擁有較低的價帶可以避免電洞的導入造成暗電流，用來當作電洞阻擋層；比較 p 型材料的能階可以發現每個材料都具有類似的 HOMO 及 LUMO，主要是因為他們都具有非常相似的分子結構，而根據末端不同的缺電子官能基的改變而造成能階稍微的不同，其中以 PT1-DCN 有最低的 HOMO，這有助於提高元件的  $V_{oc}$  值。



圖 38. 電池各層材料的能階

## 2-4. 元件性質及效率

### (一) PT1 系列

圖 39 是 PT1 系列薄膜下的吸收圖及跟 PC<sub>61</sub>BM 混摻下的可見光吸收光譜，所有的化合物在固態吸收下的可見光譜比溶液中的吸收較紅位移，推測化合物分子在固態中有較強的分子間  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力，造成吸收光譜紅位移；而 **PT1-DCN** 在約 650 nm 附近有一個不明顯的吸收峰，代表 **PT1-DCN** 在固態中分子之間的共軛鏈有較規則的排列方式而產生額外的吸收峰型。**PT1-DID** 在 750 nm 左右有一個最大吸收峰，推測是因為 **PT1-DID** 在固態下有非常強的分子間作用力，容易產生分子間堆疊，造成較多吸收峰；PT1 系列在與 PC<sub>61</sub>BM 混摻下的吸收圖中，400 nm 以下有一個連續的吸收峰，這個波段包含了 p 型材料的  $\pi$ - $\pi^*$  的吸收及 PC<sub>61</sub>BM 的吸收；表九中，**PT1-DCN** 的固態吸收光譜較混摻 PC<sub>61</sub>BM 的稍微藍位移，推測分子間的排列因為 PC<sub>61</sub>BM 的加入而受到干擾，降低了分子間的  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力。在 650 nm 後面有吸收峰是因為背景值造成。



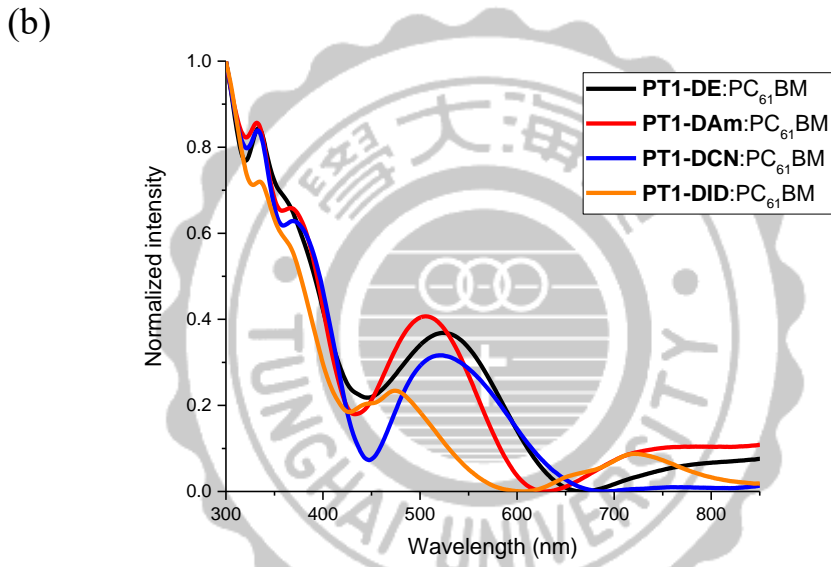
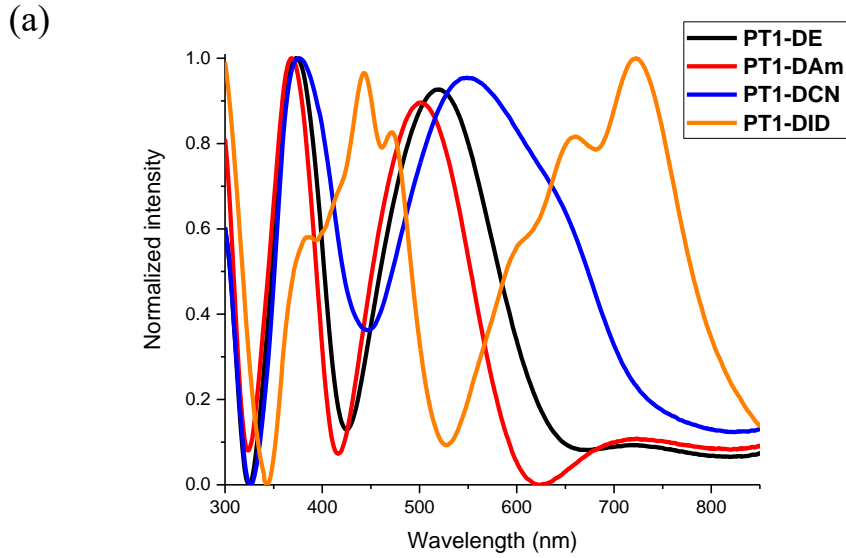


圖 39. PT1 系列薄膜下的可見光吸收光譜 (a)純化合物 (b)與 PC<sub>61</sub>BM 混摻

表九. PT1 系列的薄膜吸收光譜

	Pure film $\lambda_{\max}$ (nm)	Blend film <sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ (nm)
<b>PT1-DE</b>	373, 521	524
<b>PT1-DAm</b>	369, 500	506
<b>PT1-DCN</b>	376, 551	521
<b>PT1-DID</b>	385, 443, 472 600, 661, 723	474

<sup>a</sup> 與 PC<sub>61</sub>BM 混摻

圖 40 - 43 是 PT1 系列的螢光放射光譜，圖中每個化合物在與 PC<sub>61</sub>BM 混摻後放射光都能有效的被消光，代表激發後的電子都能有效的轉移至 PC<sub>61</sub>BM 上，避免電子經由放光的形式釋放能量。800 nm 以後有可能因為儀器極限問題而造成實驗值誤差。

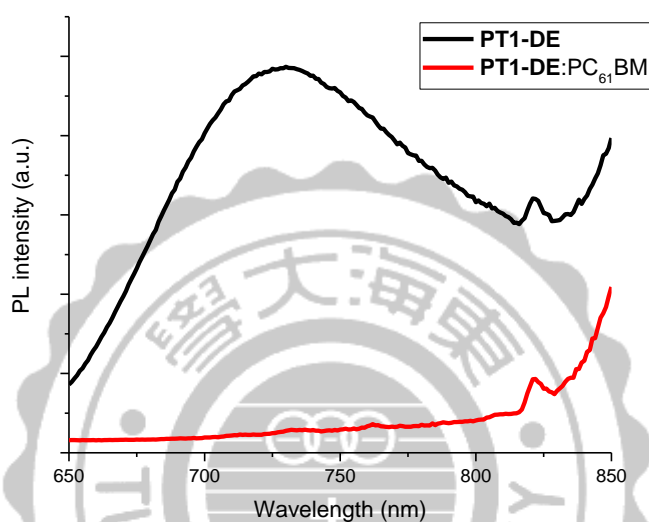


圖 40. PT1-DE 固態薄膜下的螢光放射光譜

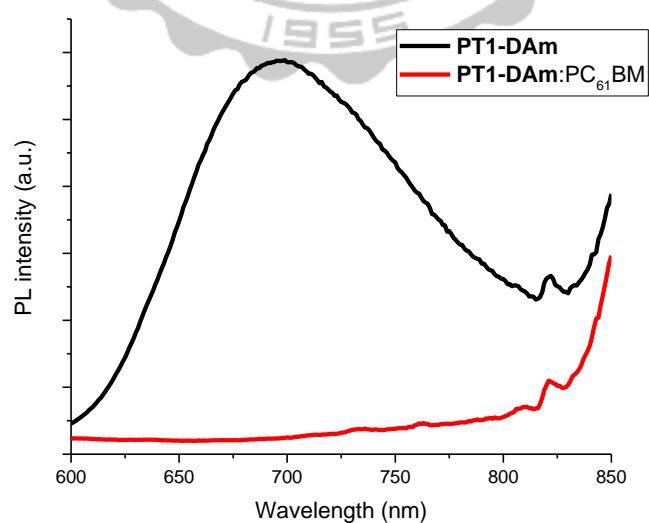


圖 41. PT1-DAm 固態薄膜下的螢光放射光譜

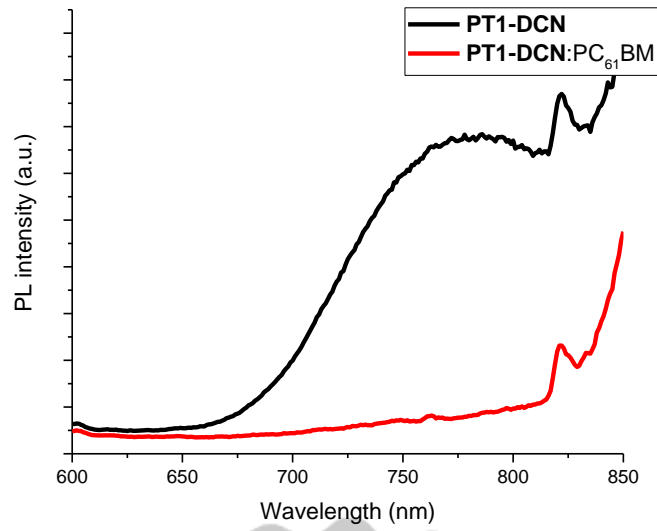


圖 42. PT1-DCN 固態薄膜下的螢光放射光譜

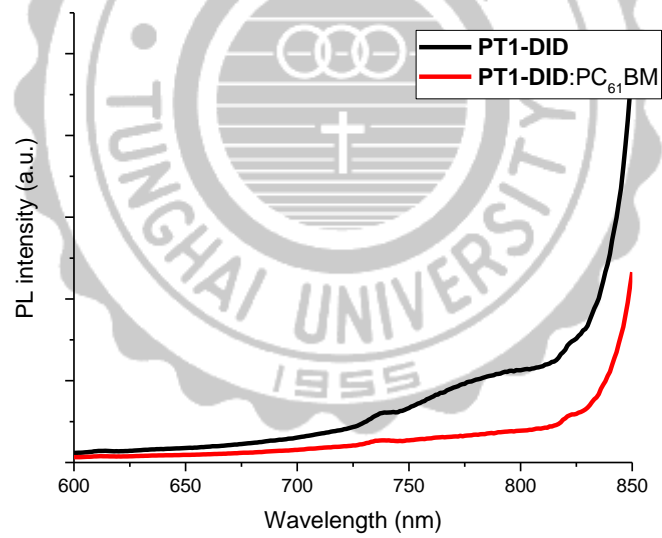


圖 43. PT1-DID 固態薄膜下的螢光放射光譜

圖 44 是 PT1 系列的太陽能電池元件的效率( $J$ - $V$  curve)，**PT1-DE** 及 **PT1-DAm** 有相同的電流效率，**PT1-DE** 則有較高的開路電壓( $V_{oc}$ ) 可以歸因於較低的 HOMO 能階；**PT1-DCN** 有最高的短路電流( $J_{sc}$ )為  $3.6\text{ mA/cm}^2$ ，推測是因為在固態下有較規則的晶格排列而增加元件中的電流值，開路電壓( $V_{oc}$ )則是因為在所有的 PT1 中有最低的 HOMO 而增加。在 **PT1-DID** 的部分，推測是因為 **PT1-DID** 與  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  之間相分離較不理想造成效率較低。

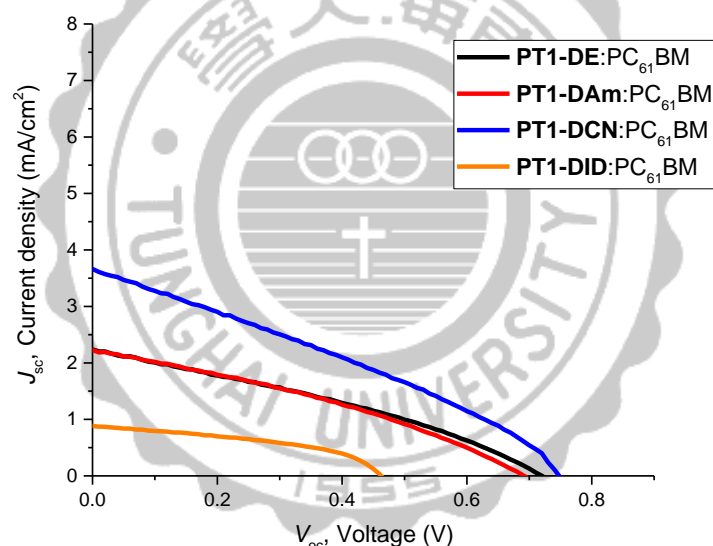


圖 44. PT1 系列:PC<sub>61</sub>BM 的  $J$ - $V$  曲線

表十. PT1 系列的的轉換效率

p-type/n-type	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
<b>PT1-DE:PC<sub>61</sub>BM</b>	2.2	0.72	32.5	0.524	167	434
<b>PT1-DAm:PC<sub>61</sub>BM</b>	2.2	0.69	33.0	0.508	172	511
<b>PT1-DCN:PC<sub>61</sub>BM</b>	3.6	0.75	30.8	0.847	75	284
<b>PT1-DID:PC<sub>61</sub>BM</b>	0.88	0.46	44.2	0.180	71	846

Active layer p-type/n-type ratio = 1:1.5

圖 45 是添加 DIO (1,8-Diiodooctane) 添加劑的  $J-V$  曲線，**PT1-DE** 在 DIO 添加劑的加入下短路電流( $J_{sc}$ )有明顯的上升，可以推測在 DIO 添加劑的添加下分子晶格有較好的排列；而在 **PT1-DAm** 中短路電流( $J_{sc}$ )則有下降的趨勢，推測是因為添加劑的加入而導致分子間的  $\pi-\pi$  堆疊作用力下降，降低電荷的傳遞致使短路電流( $J_{sc}$ )較低，**PT1-DE** 及 **PT1-DAm** 兩個化合物之間剛好有相反的影響；在 **PT1-DCN** 的元件中，在添加 DIO 添加劑後的電流值有顯著的提升，這樣的現象可以推測在 **PT1-DCN** 的元件中有比較理想的成膜性質而提升效率；在 **PT1-DID** 中，可能因為加入添加劑的關係造成溶解度變差導致電池效率非常低。

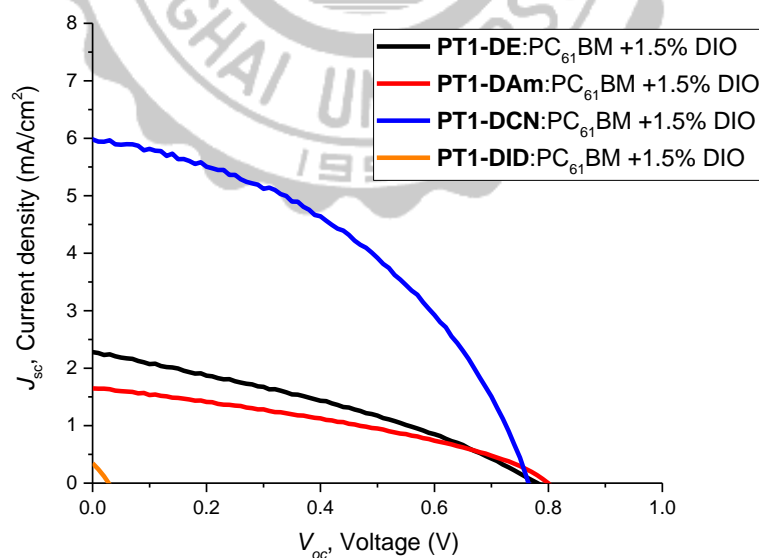


圖 45. PT1 系列:PC<sub>61</sub>BM 加入 1.5 % DIO 添加劑的  $J-V$  曲線

表十一. PT1 系列添加 1.5 % DIO 後的轉換效率

p-type/n-type	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
PT1-DE:PC <sub>61</sub> BM	2.3	0.78	33.3	0.592	186	515
PT1-DAm:PC <sub>61</sub> BM	1.6	0.80	36.0	0.475	167	769
PT1-DCN:PC <sub>61</sub> BM	6.0	0.77	42.7	1.965	35	452
PT1-DID:PC <sub>61</sub> BM	0.35	0.03	23.3	0.002	110	69

Active layer p-type/n-type ratio = 1:1.5

圖 46 是 PT1-DCN 添加不同濃度的 DIO 添加劑的  $J$ - $V$  曲線圖，隨著 DIO 添加劑的濃度增加，填充因子從 30.8 % 上升至 47.7 %，當使用 DIO 添加劑的濃度為 1.5 % 時則有最高的轉換效率為 1.965 %。

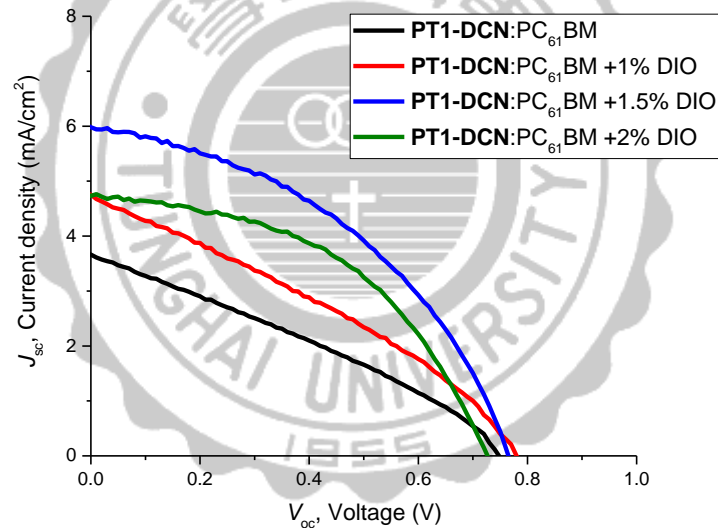


圖 46. PT1-DCN 添加不同濃度的 DIO 的  $J$ - $V$  曲線

表十二. PT1-DCN 添加不同濃度後的轉換效率

p-type/n-type	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
PT1-DCN:PC <sub>61</sub> BM	3.66	0.75	30.8	0.847	92	276
PT1-DCN:PC <sub>61</sub> BM <sup>a</sup>	4.75	0.78	32.2	1.192	74	226
PT1-DCN:PC <sub>61</sub> BM <sup>b</sup>	5.98	0.77	42.7	1.965	35	452
PT1-DCN:PC <sub>61</sub> BM <sup>c</sup>	4.73	0.73	47.7	1.648	48	550

Active layer p-type/n-type ratio = 1:1.5

<sup>a</sup> 加入 1 % DIO 添加劑, <sup>b</sup> 加入 1.5 % DIO 添加劑, <sup>c</sup> 加入 2 % DIO 添加劑

圖 47 是 PT1 系列的內部量子效率，**PT1-DCN** 在加入添加劑 DIO 後提高了可見光光譜中的量子效率，其中 500 - 700 nm 有 25 % 的效率，而未添加 DIO 添加劑的轉換效率在 500 - 600 nm 只有 20 %；**PT1-DE** 在 570 - 650 nm 有較高的量子效率，主要的原因是因為 **DE** 有較紅位移的吸收光譜。**PT1-DID** 在光電轉換效率中的表現非常差，推測是因為溶解度不好的緣故使得 **PT1-DID** 與 PC<sub>61</sub>BM 之間的成膜性質變得非常差而降低整體的轉換效率。

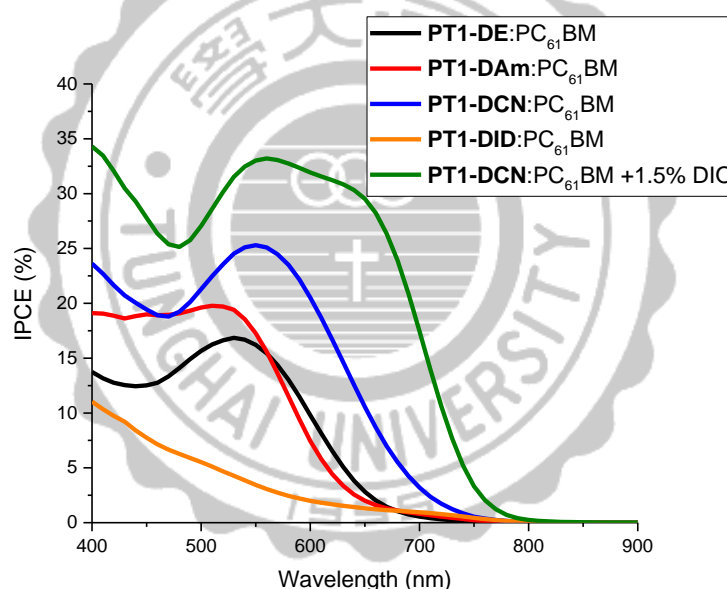


圖 47. PT1 系列的內部量子效率(IPCE)

圖 48 是 PT1-DCN 分別與 PC<sub>61</sub>BM 及 PC<sub>71</sub>BM 混摻的  $J-V$  曲線比較圖，其中 PT1-DCN 與 PC<sub>71</sub>BM 混摻後的轉換效率比較高，主要的原因是因為 PC<sub>71</sub>BM 有在 450 - 700 nm 比較強的吸收光譜[48]及 PT1-DCN 之間有比較理想的成膜性質造成有比較高的轉換效率。

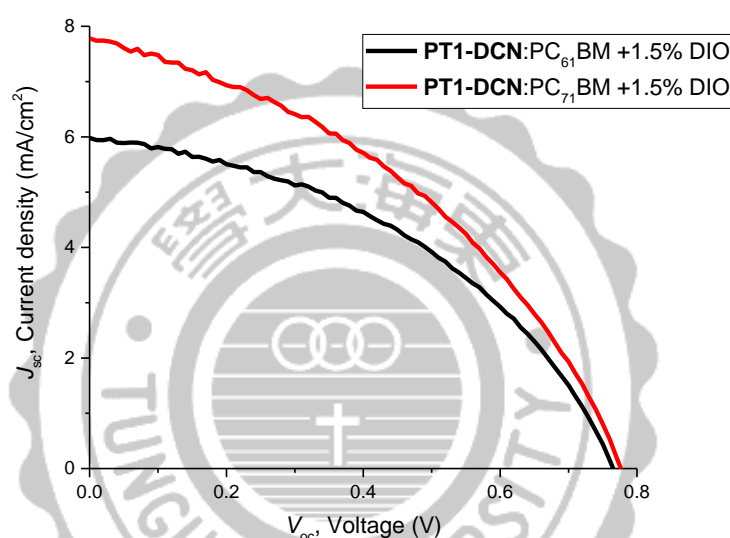


圖 48. PT1-DCN:PC<sub>61</sub>BM/PC<sub>71</sub>BM 的  $J-V$  曲線

表十三. PT1-DCN:PC <sub>61</sub> BM/PC <sub>71</sub> BM 添加 1.5 %DIO 的 $J-V$ 曲線						
p-type/n-type	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
PT1-DCN:PC <sub>61</sub> BM	6.0	0.77	42.7	1.97	35	452
PT1-DCN:PC <sub>71</sub> BM	7.8	0.78	39.8	2.42	33	248

Active layer p-type/n-type ratio = 1:1.5

加入 1.5 % DIO 添加劑



圖 49 是 PT1-DCN 分別與 PC<sub>61</sub>BM 及 PC<sub>71</sub>BM 混摻的 IPCE 圖，並且加入 DIO 添加劑來改變 OPV 元件主動層中的成膜性質；PT1-DCN:PC<sub>71</sub>BM 與 PT1-DCN:PC<sub>61</sub>BM 在相同實驗條件下，在 400 - 700 nm 擁有比較好的轉換效率，可以歸因於 PC<sub>71</sub>BM 有比較好的吸收光譜及在元件中有比較理想的薄膜性質。

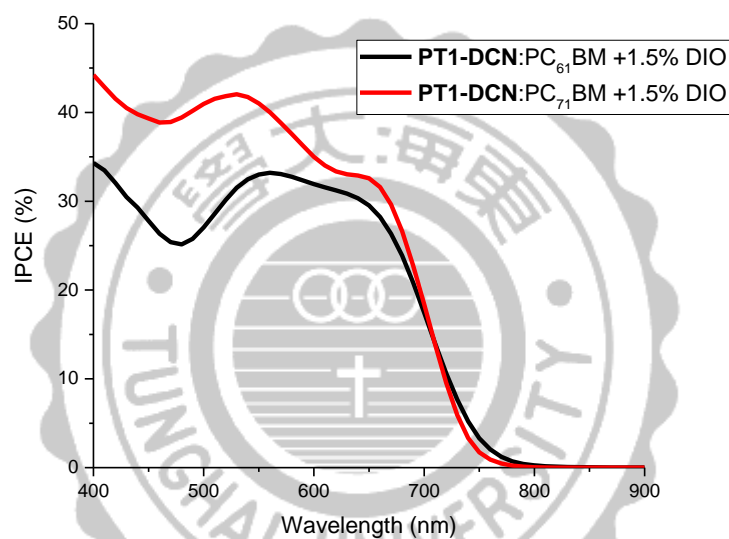


圖 49. PT1-DCN 加入 1.5 % DIO 添加劑後的內部量子效率(IPCE)

表十四是從 AFM 得到的化合物與 PC<sub>61</sub>BM 混摻後的均方根粗糙度(rms)；在 AFM 中，主動層的成膜性質越粗糙可以增加介面之間的接觸面積，藉此提升效率，然而粗糙值在大於 15 nm 以上時，通常會有成膜性太差而導致效率降低的情況；從表中可以發現 **PT1-DAm** 及 **PT1-DCN** 的粗糙度在 1 nm 以下，而 **PT1-DE** 在 1.24 nm，雖然在未添加 DIO 的條件下 **PT1-DE** 較 **PT1-DCN** 粗糙，但從圖 49 中可以發現 **PT1-DE** 及 **PT1-DAm** 有孔洞狀的結構，可能是因為孔洞狀的結構造成效率低落的原因；**PT1-DID** 在 AFM 實驗過程中發現會產生許多數十微米的顆粒，這個現象會造成電荷分離的效率降低使得元件效率非常差，會產生微米顆粒得原因，是因為溶解性差而產生的現象。而 **PT1-DCN** 在添加 DIO 添加劑後，與 PC<sub>61</sub>BM 及 PC<sub>71</sub>BM 混摻的元件主動層粗糙度提升至 3.97 nm 及 5.51 nm，由於粗糙度提升而增加介面之間的接觸面積，造成電流及電壓的提升。

表十四. PT2 的均方根粗糙度

Active layer	rms 均方根粗糙度
<b>PT1-DE:PC<sub>61</sub>BM</b>	1.24 nm
<b>PT1-DAm:PC<sub>61</sub>BM</b>	0.765 nm
<b>PT1-DCN:PC<sub>61</sub>BM</b>	0.830 nm
<b>PT1-DID:PC<sub>61</sub>BM</b>	3.56 nm
<b>PT1-DCN:PC<sub>61</sub>BM + 1.5 % DIO</b>	3.97 nm
<b>PT1-DCN:PC<sub>71</sub>BM + 1.5 % DIO</b>	5.51 nm

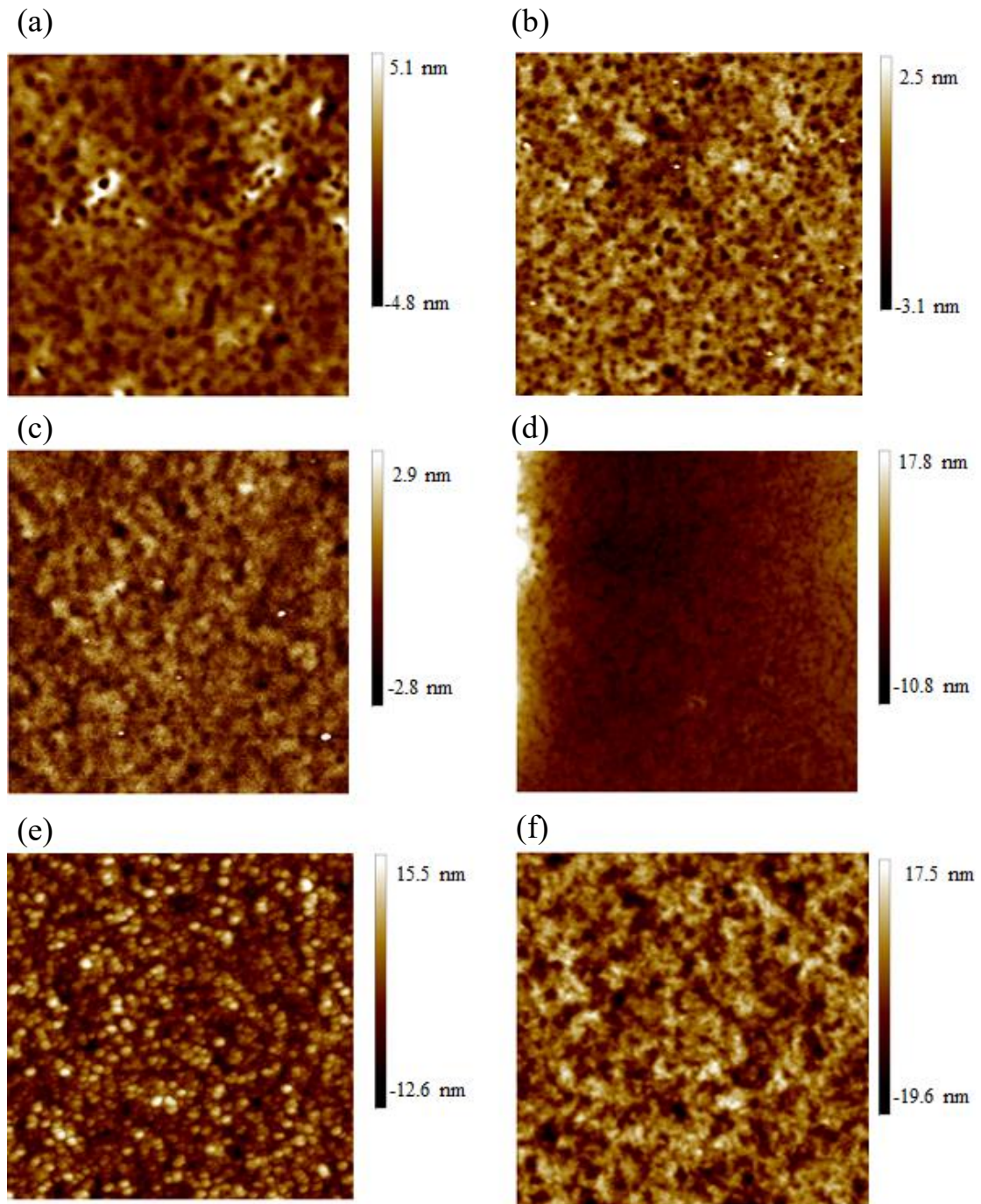


圖 50. PT1 系列的 AFM 圖 (a) **PT1-DE:PC<sub>61</sub>BM** (b) **PT1-DAm:PC<sub>61</sub>BM** (c) **PT1-DCN:PC<sub>61</sub>BM** (d) **PT1-DID:PC<sub>61</sub>BM** (e) **PT1-DCN:PC<sub>61</sub>BM + DIO** (f) **PT1-DCN:PC<sub>71</sub>BM + DIO**

## (二) PT2 系列

圖 51 是 PT2 系列的薄膜下的吸收圖及跟 PC<sub>61</sub>BM 混摻下的可見光吸收圖，從圖 50 (a)可以發現所有分子都比溶劑中的吸收峰還要紅位移約 5 - 34 nm，推測是因為分子間有 *J* 堆疊的現象發生所導致；與 PT1 系列比較的話，都稍微紅位移，主要是因為 PT2 系列的分子共軛長度較長所導致；而圖 50 (b)中，與 PC<sub>61</sub>BM 混摻的吸收光譜都稍微的藍位移約 1 - 10 nm，可能是因為加入球形的 PC<sub>61</sub>BM 後降低分子間排列的規則而產生的現象。其中以 **PT2-DCN** 具有最紅位移的吸收範圍，可以達到 800 nm，其次是 **PT2-DE**，最後是 **PT2-DAm**，這跟溶劑中所測得的吸光光譜是有相同趨勢的。

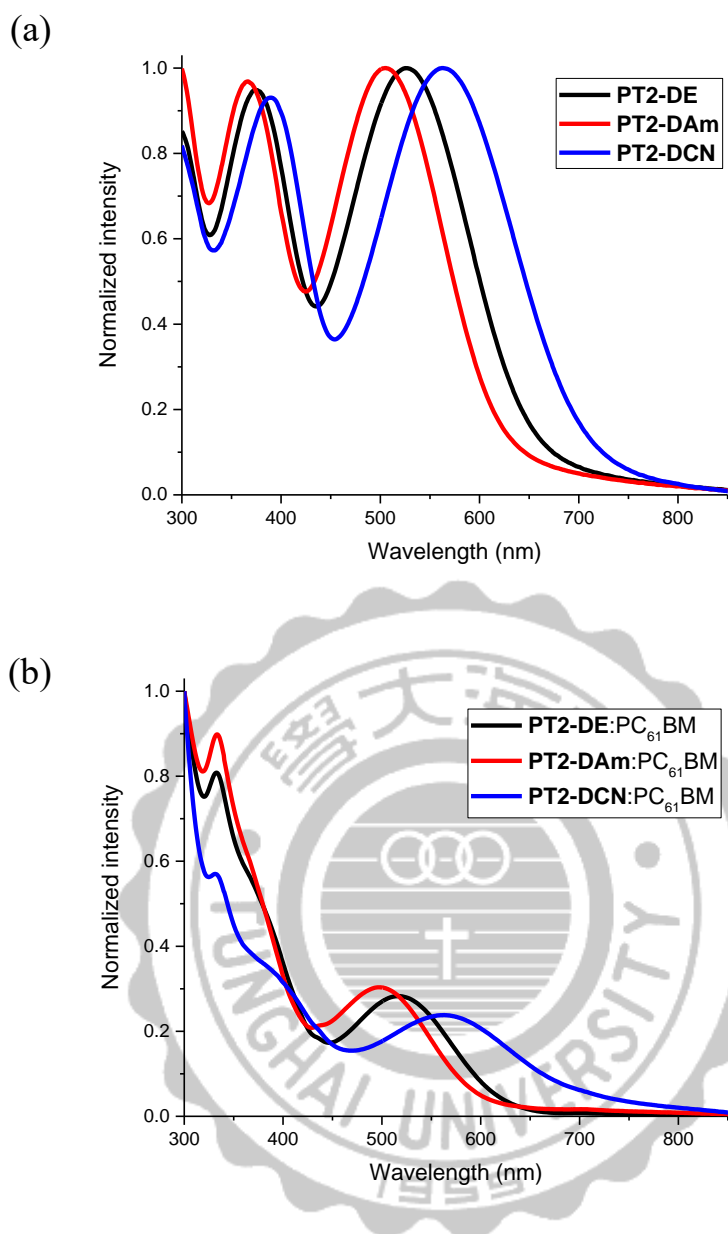


圖 51. PT2 系列薄膜下的可見光吸收光譜 (a)純化合物 (b)化合物與 PC<sub>61</sub>BM 混摻

表十五. PT2 系列的薄膜吸收光譜

	Pure film $\lambda_{\max}$ (nm)	Blend film $\lambda_{\max}$ (nm)
<b>PT2-DE</b>	374, 526	516
<b>PT2-DAm</b>	367, 505	499
<b>PT2-DCN</b>	390, 564	563

圖 52 - 54 是 PT2 系列化合物的 PL 螢光放射光譜，與 PT1 系列相同，每個化合物在加入 PC<sub>61</sub>BM 後，都能有效地被消光，代表電子都能有效地傳遞到 PC<sub>61</sub>BM 上，能有效的避免電子經由放光的形式釋放能量。800 nm 以後有可能因為儀器極限問題而造成實驗值誤差。

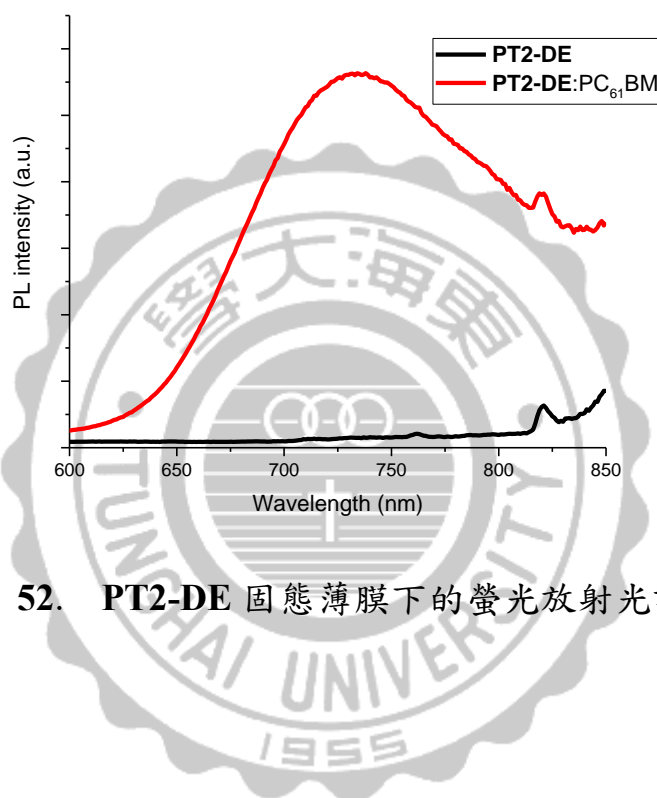


圖 52. PT2-DE 固態薄膜下的螢光放射光譜

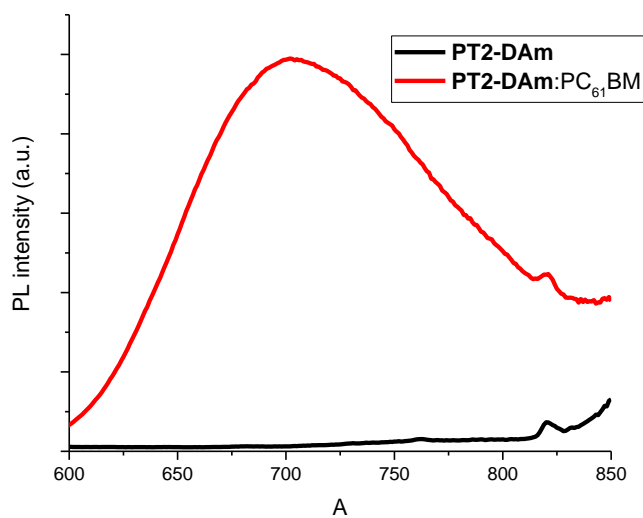


圖 53. PT2-DAm 固態薄膜下的螢光放射光譜

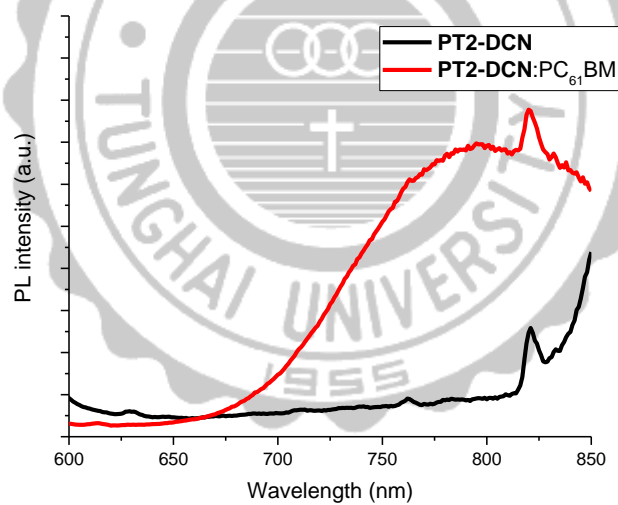


圖 54. PT2-DCN 固態薄膜下的螢光放射光譜

圖 55 是 PT2 系列的太陽能電池元件的效率( $J-V$  curve)；三個化合物中 **PT2-DE** 有最高的電壓值 0.81 V，推測有可能是在固態薄膜中有比較低的 HOMO 值，造成整體電壓較高，PCE 效率約 0.38%；而 **PT2-DCN** 有最高的短路電流( $J_{sc}$ ) 2.29 mA/cm<sup>2</sup>，這是因為 **PT2-DCN** 有較寬廣的吸收及較窄的能隙所造成的結果，PCE 效率為 0.36%。而 **PT2-DAm** 則是效率最差的，PCE 效率只有 0.12%。

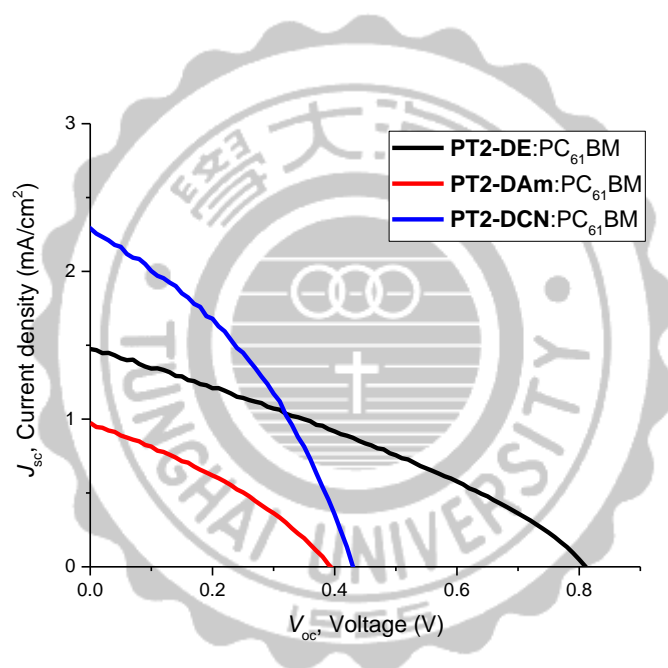


圖 55. PT2 系列的  $J-V$  曲線

表十六. PT2 系列的 $J-V$ 曲線						
p-type/n-type	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
<b>PT2-DE:PC<sub>61</sub>BM</b>	1.47	0.81	32.0	0.38	223	797
<b>PT2-DAm:PC<sub>61</sub>BM</b>	0.97	0.39	33.5	0.12	233	655
<b>PT2-DCN:PC<sub>61</sub>BM</b>	2.29	0.43	36.9	0.36	87	394

Active layer p-type/n-type ratio = 1:1



圖 56 是 PT2 系列加入 0.5 % 的 DIO 添加劑的  $J-V$  曲線圖，其中以 **PT2-DE** 的效率最高，短路電流( $J_{sc}$ )為  $5.87 \text{ mA/cm}^2$ ，開路電壓( $V_{oc}$ )為  $0.75 \text{ V}$ ，填充因子為 50%，PCE 轉換效率為 2.18%。**PT2-DAm** 在加入 DIO 添加劑後的效率都降低，串聯電阻上升及並聯電阻下降，因此可能跟薄膜性質有關；**PT2-DCN** 在加入 0.5 % 的 DIO 添加劑後，與未加入 DIO 添加劑前的效率相比，串聯電阻下降造成短路電流( $J_{sc}$ )提高，而填充因子(FF)跟 PCE 也都略為提升。

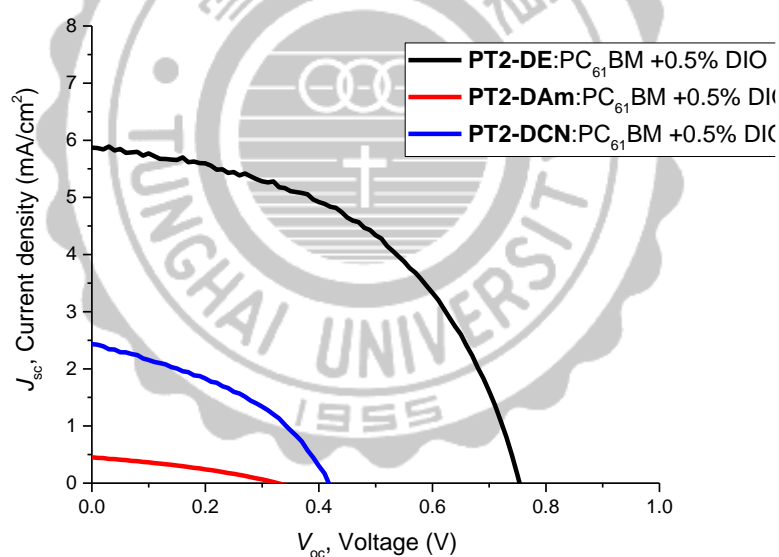


圖 56. PT2 系列加入 0.5 % 的 DIO 添加劑的  $J-V$  曲線

表十七. PT2 系列添加 0.5 % DIO 添加劑的  $J-V$  曲線

p-type/n-type	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
<b>PT2-DE:PC<sub>61</sub>BM</b>	5.87	0.75	50	2.18	30	900
<b>PT2-DAm:PC<sub>61</sub>BM</b>	0.45	0.33	33	0.05	431	111
<b>PT2-DCN:PC<sub>61</sub>BM</b>	2.43	0.42	40	0.41	52	350

Active layer p-type/n-type ratio = 1:1

圖 57 是 PT2-DE:PC<sub>61</sub>BM 並加入不同濃度的 DIO 添加劑的  $J$ - $V$  曲線圖，當加入 0.5% 的 DIO 添加劑後串聯電阻大幅下降，有助於電流的提升，短路電流( $J_{sc}$ )從 1.47 mA/cm<sup>2</sup> 提升至 5.87 mA/cm<sup>2</sup>，可以預期是因為加入添加劑之後成膜性質的改善所影響，PCE 為 2.18%；當 DIO 添加劑的濃度為 1%，填充因子(FF)上升至 51%；DIO 添加劑濃度為 1.5%，短路電流( $J_{sc}$ )及開路電壓( $V_{oc}$ )大幅下降，PCE 為 0.71%。

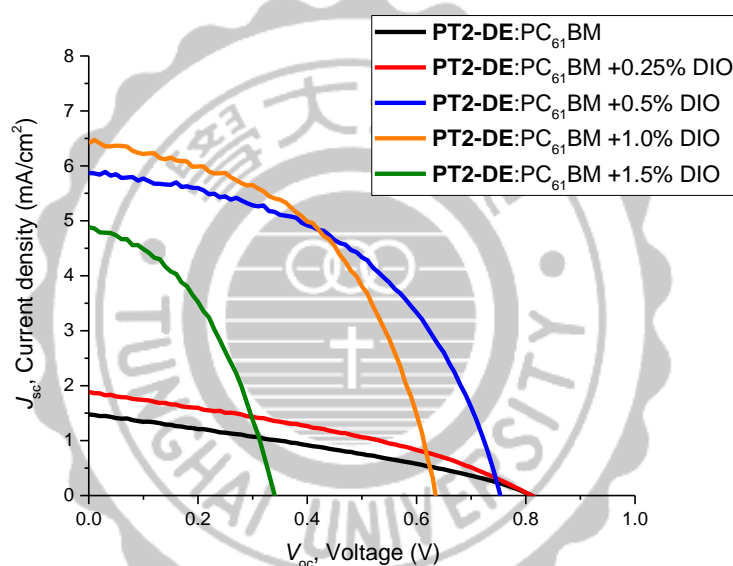


圖 57. PT2-DE:PC<sub>61</sub>BM 加入不同濃度 DIO 添加劑的  $J$ - $V$  曲線

表十八. PT2-DE:PC<sub>61</sub>BM 添加不同濃度的 DIO 添加劑的效率

p-type/n-type	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
PT2-DE:PC <sub>61</sub> BM	1.47	0.81	32	0.38	223	797
PT2-DE:PC <sub>61</sub> BM <sup>a</sup>	1.88	0.81	35	0.54	104	458
PT2-DE:PC <sub>61</sub> BM <sup>b</sup>	5.87	0.75	50	2.18	30	900
PT2-DE:PC <sub>61</sub> BM <sup>c</sup>	6.41	0.63	51	2.05	22	578
PT2-DE:PC <sub>61</sub> BM <sup>d</sup>	4.88	0.34	43	0.71	81	335

<sup>a</sup> 加入 0.25% 的 DIO 添加劑, <sup>b</sup> 加入 0.5% 的 DIO 添加劑, <sup>c</sup> 加入 1.0% 的 DIO 添加劑,

<sup>d</sup> 加入 1.5% 的 DIO 添加劑

Active layer p-type/n-type ratio = 1:1

### 第三章 結論


我們成功合成出一系列以 Phenothiazine 為主的化合物 PT1 及 2 系列，目前的電池元件都仍在優化實驗條件中；從目前的實驗結果發現各個 PT1 系列的結構在溶液或是薄膜中的吸收光譜最紅位移的結構是 **PT1-DID**，然而 **PT1-DID** 在元件中的表現並不理想，可能是因為與 PC<sub>61</sub>BM 之間相分離的程度並不理想及在製程中容易產生結晶的現象，因此造成效率較差，並且在添加劑 DIO 的加入下，反而降低了 **PT1-DID** 在溶劑中的溶解度使得元件效率下降。而 **PT1-DE** 及 **PT1-DAm** 中兩者的吸收光譜非常接近，**PT1-DE** 稍微紅位移是因為末端酯類有比較強的缺電子性質；在電池中的表現，**PT1-DE** 及 **PT1-DAm** 有相同的電流，而 **PT1-DE** 因為 HOMO 能階較低造成開路電壓 ( $V_{oc}$ ) 稍微提升，**PT1-DE** 及 **PT1-DAm** 中，有可能是因為有孔洞狀的成膜性質而降低電荷的傳遞，最後造成元件效率較差。在 **PT1-DCN** 中，有比 **PT1-DE** 及 **PT1-DAm** 較強的拉電子基造成吸光光譜紅位移，且在固態中有比較高規則的分子排列及有較理想的成膜性質，造成在元件中有較高的短路電流 ( $J_{sc}$ ) 及較高的填充因子 (FF)，在與 PC<sub>61</sub>BM 混摻及添加 DIO 的條件下，轉換效率 (PCE) 可以達到 1.96 %；相同實驗條件下，與 PC<sub>71</sub>BM 混摻下效率可達 2.42 %。

在 PT2 系列的部分，在未添加 DIO 的實驗條件下，**PT2-DE** 具有最高的開路電壓( $V_{oc}$ )約 0.81 V，**PT2-DCN** 有最高的短路電流( $J_{sc}$ )；而加入 0.5% 的 DIO 之後，串聯電阻明顯下降，因此提高了短路電流( $J_{sc}$ )及填充因子(FF)，分別是 5.87 mA/cm<sup>2</sup> 及 50%，最後效率可達 2.18%。



## 實驗部分

### (一) 實驗儀器

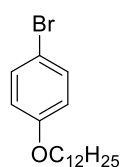
1. 核磁共振光譜儀( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  Nuclear magnetic spectrum ; NMR ) :  
Bruker-AVANCE III 400 型。其化學位移( $\delta$ )單位為 ppm，偶合常數(J)單位為 Hz。溶劑分別使用  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$   $\delta = 7.26$  ppm ;  $^{13}\text{C}$   $\delta = 77.0$  ppm)、 $\text{THF-d}_8$  ( $^1\text{H}$   $\delta = 1.73$  ppm ;  $^{13}\text{C}$   $\delta = 25.37$  ppm)， $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $^1\text{H}$   $\delta = 0$  ppm) 為基準。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)，q 表示四重峰(quartet)，m 表示多重峰(multiplet)，dd 表示雙重二重峰。  

2. 紫外光-可見光光譜儀：(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，石英製的材料，測量吸收範圍在200~850 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（工作電極用0.05  $\mu\text{m}$ 鋁粉拋光研磨），以銀/硝酸銀 (0.1 M) 當輔助電極，0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) 為輔助電解質，待測物濃度為 $10^{-3}$  M，以除水過的DCM為溶劑，並在室溫下利用氮氣做除氧動作後量測氧化還原電位。起始電位0 V，

最高電位1.0 V，掃描速率 $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ，靈敏度為 $12 \mu\text{A V}^{-1}$ 。採用二茂鐵(Ferrocene)當作內標準來校正氧化還原電位。

4. 質譜儀 (Mass spectrometer): 使用 JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan) 型號之質譜儀，以  $\text{FAB}^+$  與 EI 方式遊離化合物，此部分由中研院化學研究所質譜分析中心曾美郡博士及林品佑小姐代測。
5. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA): 使用 TG/DTA 6200 型號的熱重分析儀，歸零後取樣 3-5 毫克，在氮氣下每分鐘升溫  $5^\circ\text{C}$ ，加熱至  $700^\circ\text{C}$ ，溫度持平 20 分鐘，並利用電腦紀錄重量隨溫度之變化。
6. 熔點測定儀: 將樣品放入毛細管中，並緩慢升溫，利用肉眼觀察毛細管內的固態樣品之變化，並記錄當固態樣品受熱轉化液體時的溫度。
7. 管柱色層分析 (Column chromatography): 使用 Merck 製造 Kieselgel Si 60 (230~400 mesh) 之矽膠，以乾、濕式法填充管柱。
8. 反應所使用之藥品、溶劑皆購買於 Acros、Aldrich、Merck、Showa、Lancaster、TCI。

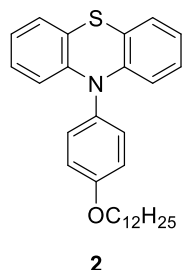
## (二) 合成步驟

### 1-bromo-4-(dodecyloxy)benzene (1)



取一 200 mL 三頸瓶，加入 4-bromophenol (20 g, 116 mmol) 及 1-bromododecane (28 mL, 116 mmol)，溶於 DMF (100 mL) 中，並且加入  $K_2CO_3$  (16 g, 145 mmol)，迴流 8 小時，用 DCM(二氯甲烷)萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂去水並濃縮後，得到白色固體(37.6 g, 110 mmol)，產率約 95 %。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.38-7.32 (m, 2H), 6.77 (dd, 2H,  $J = 4.5$ Hz, 9.0 Hz), 3.91 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 1.79-1.72 (m, 2H), 1.47-1.40 (m, 2H), 1.30-1.26 (m 16H), 0.88 (t, 3H,  $J = 6.7$  Hz);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 158.2, 132.2, 116.3, 112.5, 68.2, 31.9, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 26.0, 22.7, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB): 340.1398 (calcd. for  $C_{18}H_{29}BrO$ : 340.1402)

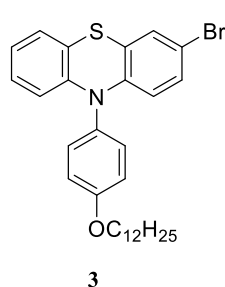
### 10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (2)



取一個 200 mL 三頸瓶，抽真空並用火焰槍烤瓶 15 分鐘，在氮氣下將 **1** (25.7 g, 75 mmol) 及 Phenothiazine (10 g, 50 mmol)，加入催化劑  $Pd_2(dba)_3$  (0.2 g) 0.05 M 的溶於 Hexane 的  $P(tBu)_3$  (4.5 mL)，最後加入  $NaO^tBu$  (7.2 g, 75 mmol)，溶解於 100 ml 的 toluene 中，迴流 18 小時，回到室溫後利用矽藻土過濾，

並用 EA(乙酸乙酯)萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂去水並濃縮，利用管柱層析純化(DCM/Hexane = 1:9 為沖提液)，可以得到白色固體(20.7 g, 45 mmol)，產率 90 %。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.28 (m, 2H), 6.77 (m, 2H), 7.10-7.08 (m, 2H), 6.85-6.75 (m, 4H), 4.03 (t, 2H, *J* = 6.5 Hz), 1.87-1.80 (m, 2H), 1.52-1.47 (m, 2H), 1.31-1.28 (m 16H), 0.88 (t, 3H, *J* = 6.9 Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158.8, 144.7, 133.0, 132.2, 126.8, 126.6, 122.2, 119.6, 116.3, 115.6, 68.3, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS (*m/z*) (FAB):459.2597 (calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>NOS: 459.2596)

### 3-bromo-10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (3)

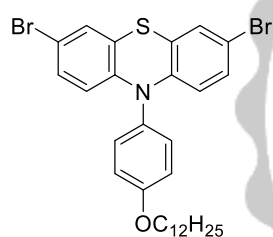


取一個 500 mL 三頸瓶，加入 **2** (3 g, 6.5 mmol)，溶解於 300 mL 的 DCM 中，並分次加入 NBS (1.7 g, 9.6 mmol)，在室溫下攪拌一小時，點 TLC 片確定反應物 **2** 反應完後，利用 DCM 萃取，無水硫酸鎂去水並濃縮後，利用管柱層析(Hexane 為沖提液)純化，得到淡黃色固體(1.62 g, 3.0 mmol)，產率 46 %。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.26-7.24 (m, 2H), 7.11-7.07 (m, 2H), 6.96 (dd, 1H, *J* = 1.9 Hz, 7.24 Hz), 6.89 (dd, 1H, *J* = 2.26 Hz, 8.82 Hz), 6.85-6.77 (m, 2H), 6.18 (dd, 1H, *J* = 1.4 Hz, 7.96 Hz),



4.02 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz), 1.87-1.80 (m, 2H), 1.52-1.46 (m, 2H), 1.31-1.28 (m 16H), 0.89 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 159.0, 144.3, 143.9, 132.6, 132.0, 129.4, 128.6, 127.1, 126.6, 122.5, 121.8, 118.8, 116.8, 116.8, 116.5, 115.7, 114.168.4, 31.9, 29.7, 229.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB): 537.1691 (calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BrNOS}$ : 537.1701)

### 3,7-dibromo-10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (4)

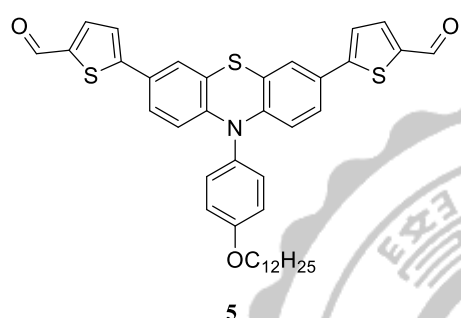


4

取一個 150 mL 三頸瓶，加入 **2** (5 g, 10.8 mmol)，溶解於 70 mL 的 DCM 中，並分次加入 NBS (3.84 g, 21.6 mmol)，在室溫下攪拌一小時，點 TLC 片確定反應完後，利用 DCM 萃取，無水硫酸鎂去水並濃縮後，利用管柱層析(Hexane 為沖提液)純化，得到黃色棉狀固體 (6.5 g, 10.5 mmol)，產率 97%。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.26-7.20 (m, 2H), 7.11-7.06 (m, 4H), 6.89(dd, 2H,  $J = 2.3$  Hz, 8.8 Hz), 6.01 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 4.02 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz), 1.86-1.80 (m, 2H), 1.51-1.46 (m, 2H), 1.36-1.27 (m 16H), 0.88 (t, 3H,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 159.2, 143.5, 132.2, 131.7, 129.7, 128.7, 121.0, 116.9, 116.7, 114.5, 68.4,

31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 26.7, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB):615.0818 (calcd. for  $C_{30}H_{35}Br_2NOS$ : 615.0806)

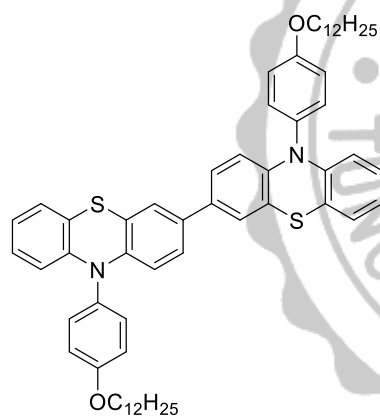
**5,5'-(10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine-3,7-diyl)bis(thiophene-2-carbaldehyde) (5)**



取一個 150 mL 三頸瓶，用火焰槍烤瓶抽真空，確保反應瓶裡無水無氧，並且在氮氣保護下加入 **4** (5g, 8.1 mmol) 及 (5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributylstannane (4 g, 9.0 mmol)，使用  $PdCl_2(PPh)_3$  (60 mg) 作為催化劑，並用 50 mL 的 DMF 作為溶劑， $100^\circ C$  反應 24 小時，點 TLC 片確定反應結束後，加入甲醇(MeOH)及 KF 將多餘的錫化合物粹滅後，利用矽藻土過濾後，再加入 DCM 萃取，收集有機層，無水硫酸鎂去水並濃縮後，將中間產物溶於 HOAc/THF/ $H_2O$  (40/20/10 mL)，加熱至  $60^\circ C$  反應 8 小時。點 TLC 片確定反應完全後，利用 DCM 萃取，收集有機層並且用無水硫酸鎂去水後，利用管柱層析(DCM 為沖提液)純化，濃縮後可得到橘紅色固體(3.5 g, 5.1 mmol)，產率為 63.6 %。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.26-7.24 (m, 2H), 7.11-7.07 (m, 2H), 6.96(dd, 1H, 1.9 Hz, 7.24 Hz), 6.89 (dd, 1H,  $J$  = 2.26 Hz, 8.82 Hz), 6.85-6.77 (m, 2H),

6.18 (dd, 1H,  $J = 1.4$  Hz, 7.96 Hz), 4.02 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz), 1.87-1.80 (m, 2H), 1.52-1.46 (m, 2H), 1.31-1.28 (m 16H), 0.89 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 182.2, 259.1, 152.7, 144.1, 141.3, 137.4, 131.6, 131.3, 127.3, 125.0, 123.7, 122.8, 119.5, 116.6, 115.9, 68.2, 31.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 25.9, 22.5, 14.0; HRMS ( $m/z$ ) (FAB):679.2245 (calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{S}_3$ : 679.2249)

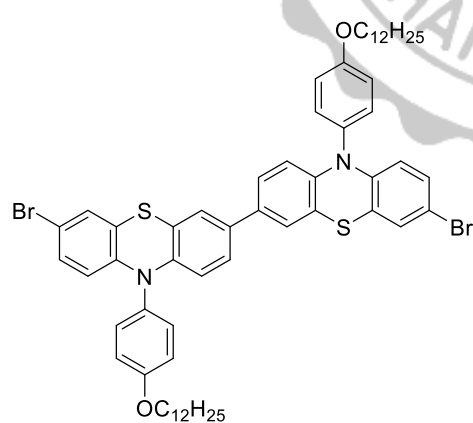
### 10,10'-bis(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H,10'H-3,3'-biphenothiazine (6)



首先先取 100 mL 的雙頸瓶並架上滴加漏斗，利用火焰槍烤瓶及抽真空以確保瓶內無水無氧後，在氮氣保護下加入 **3** (2.5 g, 4.6 mmol)，並且在低溫 $-78^\circ\text{C}$ 下加入 2.5 M 的 *n*-BuLi (5 mL)，在 $-78^\circ\text{C}$ 下攪拌半小時後，加入 triisopropyl borate (4 g, 21 mmol)，回到室溫下加入 3M HCl (5 mL)水解，並用 EA 萃取後收集有機層，將綠色油狀物直接加入 50 mL 的三頸瓶，並且加入 **3** (2.5 g, 4.6 mmol)， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  作為催化劑及 2M 的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5 mL)，溶劑用 THF:toluene = 1:1.5，迴流反應 18 小時，確定反應結束後，利用 EA 萃取，無水硫酸鎂去水並濃縮後，利用管柱層析(DCM/Hexane=1:8)純化，可得淡黃色固體

(3.1 g, 3.3 mmol), 產率為 72%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.29 (d, 4H, *J* = 8.72 Hz), 7.11-7.09(m, 6H), 6.99(d, 6H, *J* = 7.0 Hz), 6.84-6.81 (m, 4H), 6.19 (d, 4H, *J* = 7.9 Hz), 4.03 (t, 4H, *J* = 6.5 Hz), 1.87-1.80 (m, 4H), 1.52-1.46 (m, 4H), 1.40-1.28 (m, 32H), 0.91 (t, 6H, *J* = 6.4 Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158.9, 143.6, 134.0, 132.9, 132.1, 126.8, 126.6, 124.5, 124.1, 122.2, 120.0, 119.2, 116.4, 115.8, 115.6, 77.3, 77.0, 76.7, 68.3, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS (*m/z*) (FAB): 916.5020 (calcd. for C<sub>60</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 916.5035)

**7,7'-dibromo-10,10'-bis(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H,10'H-3,3'-biphenothiazine (7)**



7

取一個 150 mL 三頸瓶，加入 **6** (2.3 g, 2.5 mmol)，溶解於 120 mL 的 DCM 中，

並分次加入 NBS (0.9 g, 5.0 mmol)，在室溫下攪拌一小時，點 TLC 片確定反應完後，利用 DCM 萃取，無水硫酸鎂

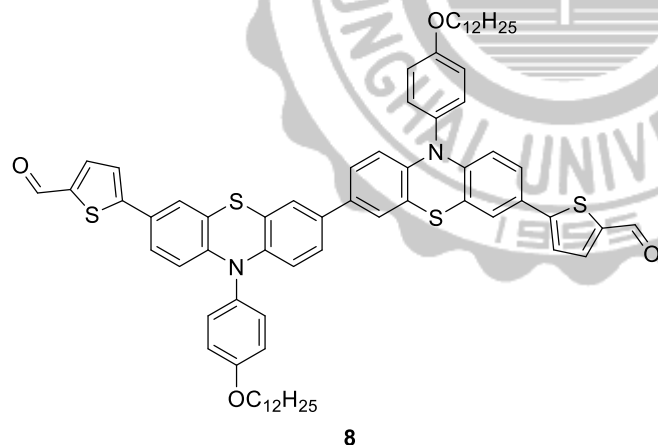
去水並濃縮後，利用管柱層析

(DCM/Hexane = 1:5 為沖提液)純化，得到黃色固體(2.36 g, 2.2 mmol)，

產率 86%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.24 (m, 4H), 7.10-7.05 (m,

8H), 6.88(dd, 4H,  $J = 2.06$  Hz, 8.78 Hz), 6.15 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz), 6.01 (d, 2H,  $J = 8.6$  Hz), 4.02 (t, 4H,  $J = 6.4$  Hz), 1.87-1.80 (m, 4H), 1.51-1.46 (m, 4H), 1.38-1.28 (m, 32H), 0.89 (t, 6H,  $J = 6.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 159.0, 143.6, 143.2, 134.0, 132.5, 131.9, 129.4, 128.6, 124.8, 124.1, 121.4, 119.2, 116.8, 116.5, 115.9, 114.2, 68.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB): 1072.3219 (calcd. for  $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ : 1072.3245)

**5,5'-(10,10'-bis(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazine]-7,7'-diyl)bis(thiophene-2-carbaldehyde) (8)**

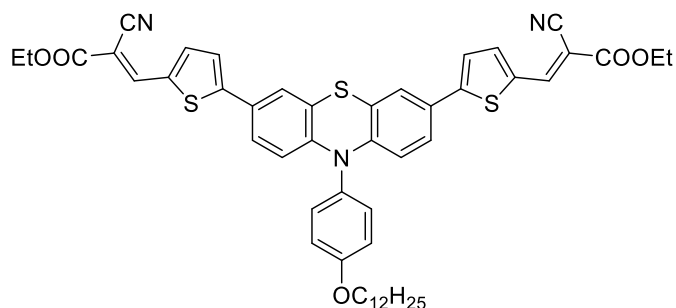


取一個 150 mL 三頸瓶，用火焰槍烤瓶抽真空，確保反應瓶裡無水無氧，並且在氮氣保護下加入 **7** (0.54 g, 0.5 mmol) 及 (5-(1,3-

dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributylstannane (0.5 g, 1.1 mmol)，使用  $\text{PdCl}_2(\text{PPh})_3$  (50 mg)作為催化劑，並用 30 mL 的 DMF 作為溶劑，100 °C 反應 24 小時，點 TLC 片確定反應結束後，加入甲醇(MeOH)及 KF 將多餘的錫化合物粹滅後，利用矽藻土過濾，將濾液用 DCM 萃取，

收集有機層，無水硫酸鎂去水並濃縮後，將中間產物溶於 HOAc/THF/H<sub>2</sub>O (40/20/10 mL)，加熱至 60°C 反應 8 小時。點 TLC 片確定反應完全後，利用 DCM 萃取，收集有機層並且用無水硫酸鎂去水後，利用管柱層析(DCM 為沖提液)純化，濃縮後可得到紅色固體 (0.2 g, 1.8mmol)，產率為 35%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.82 (s, 1H), 7.65 (dd, 2 H, *J* = 0.78 Hz, 3.89 Hz) 7.27-7.24 (m, 6H), 7.21 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.12-7.08 (m, 8H), 6.89(d, 2H, *J* = 7.84 Hz), 6.16 (dd, 4H, *J* = 4.06Hz, 8.34 Hz), 4.03 (t, 4H, *J* = 6.4 Hz), 1.87-1.81 (m, 4H), 1.55-1.47 (m, 4H), 1.4-1.28 (m 32H), 0.89 (t, 6H, *J* = 6.4 Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 182.4, 159.1, 153.3, 145.1, 142.6, 141.4, 137.5, 134.2, 131.7, 127.1, 125.1, 124.7, 124.0, 122.8, 120.0, 119.2, 116.6, 116.1, 115.7, 68.4, 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 22.7., 14.1; HRMS (*m/z*) (FAB): 1136.4645 (calcd. for C<sub>70</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: 1136.4688)

**Diethyl 3,3'-((10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine-3,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))(2E,2'E)-bis(2-cyanoacrylate) (PT1-DE)**



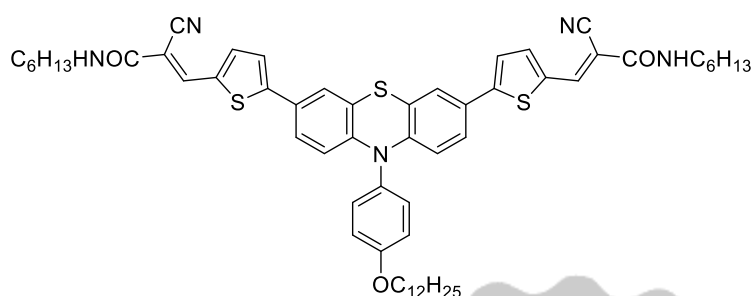
**PT1-DE**

將化合物 5 (0.5 g, 0.7 mmol) 加入至 50 mL 的三頸瓶中，加入 Ethyl cyanoacetate (0.2 g, 17.7 mmol)，並且溶於 20 mL 的

toluene 中，加入 piperidine (0.1 mL)，迴流反應 12 小時，確定反應完後，利用 DCM 萃取，去水並濃縮後，利用管柱層析 (DCM) 純化，得到暗紅色固體 (0.53 g, 0.6 mmol) 產率約 83 %。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.25 (s, 2H), 7.68 (d, 2H, 4.12 Hz), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.14 (d, 4H,  $J = 8.6$  Hz), 7.13 (d, 4H,  $J = 8.8$  Hz), 6.16 (d, 2H,  $J = 8.6$  Hz), 4.35 (q, 4H,  $J = 7.15$  Hz), 4.05 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz), 1.89-1.82 (m, 2H), 1.38-1.28 (m, 22H), 0.89 (t, 6H,  $J = 6.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 163.0, 159.4, 153.3, 146.3, 144.4, 139.2, 134.1, 131.7., 131.4, 127.3, 125.3, 124.0, 123.3, 119.8, 116.8, 116.1, 97.3, 68.4, 62.3, 31.9, 29.6, 29.6, 29.9, 29.4, 29.3, 29.2, 26.0, 22.6, 14.2, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB): 869.2986 (calcd. for  $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_3$ : 869.2991)

**(2E,2'E)-3,3'-((10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine-3,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(2-cyano-N-hexylacrylamide)**

**(PT1-DAm)**



PT1-DAm

將化合物 5 (0.5 g, 0.7 mmol) 加入至 50 mL 的三頸瓶中，加入 2-cyano-N-hexylacetamide (0.25 g, 1.5

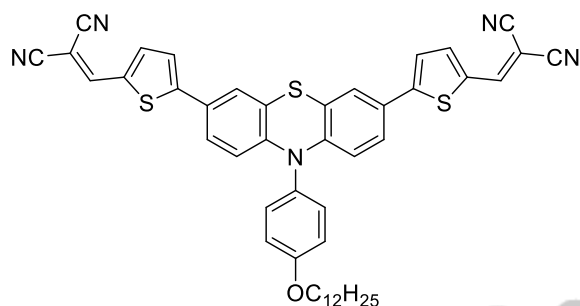
mmol)，並且溶於 20 mL 的 toluene 中，加入 piperidine (0.1 mL)，迴流反應 12 小時，利用 DCM 萃取，去水並濃縮後，利用管柱層析 (DCM) 純化，得到紅色固體 (0.42 g, 0.4 mmol)，產率約 58 %。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.23 (s, 2H), 7.60 (d, 2H, *J* = 4.08 Hz), 7.27-7.25 (m, 4H), 7.22 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.14-7.10 (m, 4H), 6.23 (t, 2H, *J* = 5.7 Hz), 6.15 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 4.04 (t, 2H, *J* = 6.5 Hz), 3.40 (q, 4H, *J* = 6.3 Hz), 1.88-1.81 (m, 2H), 1.62-1.47 (m, 6H), 1.38-1.28 (m, 28H), 0.91-0.86 (m, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 160.6, 159.3, 151.9, 144.4, 144.4, 144.3, 138.4, 134.6, 131.8, 131.5, 127.5, 125.3, 124.0, 123.2, 119.8, 117.5, 116.7, 116.1, 98.8, 68.4, 40.5, 31.9, 31.4, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.5, 26.0, 22.6, 22.5, 14.1, 13.9; HRMS (*m/z*) (FAB): 979.4561 (calcd. for C<sub>58</sub>H<sub>69</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>: 979.4563)



## 2,2'-(((10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine-3,7-diyl)

## bis(thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))dimalononitrile

### (PT1-DCN)

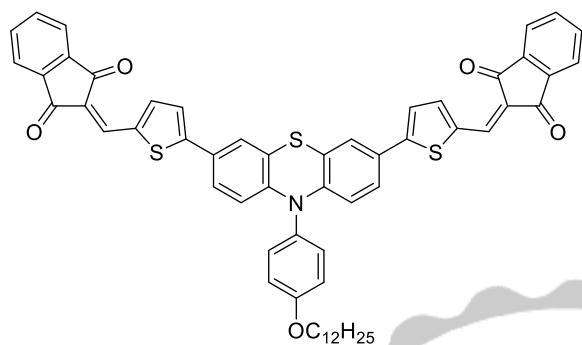


PT1-DCN

將化合物 **5** (0.5 g, 0.7 mmol) 加入至 50 mL 的三頸瓶中，加入 malononitrile (0.2 g, 3.0 mmol)，並且溶於 20 mL 的 toluene 中，

加入 NH<sub>4</sub>OAc (0.1 g, 13 mmol)，迴流反應 24 小時，確定反應完後，利用 DCM 萃取，去水並濃縮後，利用管柱層析(DCM)純化，得到黑色固體( 0.47 g, 0.6 mmol)產率約 81.2%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.25(s, 2H), 7.68 (d, 2H, *J* = 4.12 Hz) 7.28-7.24 (m, 2H), 7.14 (d, 4H, 8.6 Hz), 7.13 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 6.16 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 4.35 (q, 4H, *J* = 7.15 Hz), 4.05(t, 2H, *J* = 6.5 Hz), 1.89-1.82 (m, 2H), 1.38-1.28 (m 22H), 089 (t, 6H, *J* = 6.6 Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 159.5, 155.2, 150.2, 144.9, 140.1, 133.5, 131.5, 131.3, 127, 125.7, 124.2, 123.6, 119.9, 116.9, 116.3, 114.3, 113.5, 75.8, 68.5, 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.0, 22.7, 14.1; HRMS (*m/z*) (FAB): 775.2473 (calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>OS<sub>3</sub>: 775.2473)

**2,2'-(((10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine-3,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))bis(1H-indene-1,3(2H)-dione) (PT1-DID)**

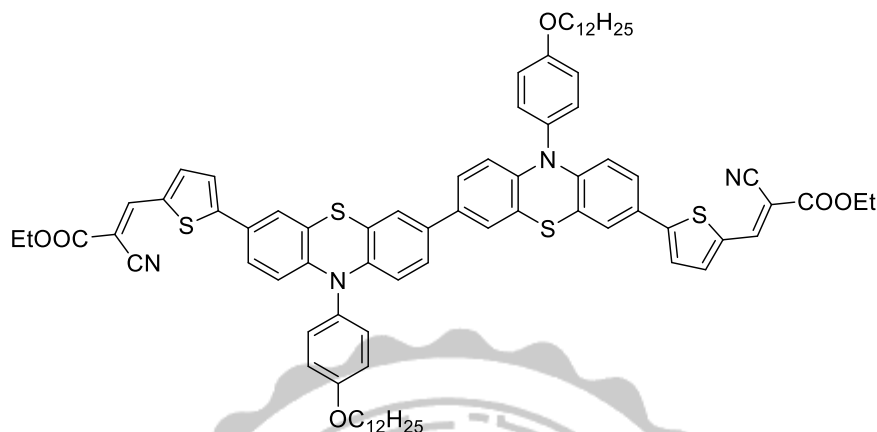


PT1-DID

將化合物 5 (0.5 g, 0.7 mmol) 加入至 50 mL 的三頸瓶中，加入 1,3-Indandione (0.25 g, 1.7 mmol)，並且溶於 20 mL 的 THF 中，piperidine(0.1 mL)，迴流反應 24 小時，確定反應完後，利用 DCM 萃取，去水並濃縮後，利用管 DCM 及 Hexane 再結晶，得到紫色固體 (0.60 g, 0.6 mmol) 產率約 85.2 %。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.98-7.92 (m, 8H), 7.78-7.76 (m, 4 H) 7.38- (d, 4H, *J* = 2.0 Hz), 7.31-7.28 (m, 4H), 7.22 (dd, 2H, *J* = 2.06, 8.7 Hz), 7.16 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 6.17 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 4.07(t, 2H, *J* = 6.4 Hz), 1.90-1.83 (m, 2H), 1.52-1.49 (m, 2H), 1.42-1.28 (m, 16H), 0.89 (t, 3H, *J* = 6.7 Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 190.4, 189.8, 159.4, 156.2, 144.5, 143.8, 142.0, 140.5, 136.1, 136.0, 135.0, 134.7, 131.9, 131.6, 128.0, 125.4, 124.3, 123.8, 123.5, 122.9, 122.8, 119.9, 116.8, 116.1, 77.3, 77.0, 76.7, 68.5, 31.9, 29.7, 29.7, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS (*m/z*) (FAB): 935.2767 (calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>OS<sub>3</sub>: 935.2773)

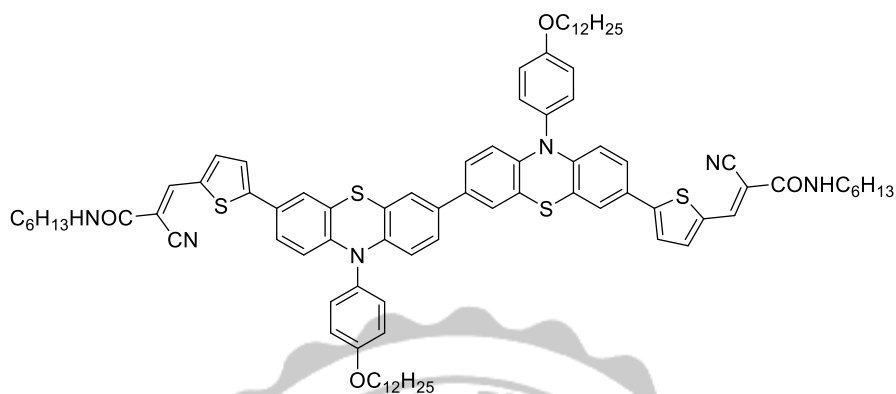
**Diethyl 3,3'-((10,10'-bis(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazine]-7,7'-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))(2E,2'E)-bis(2-cyanoacrylate) (PT2-DE)**



**PT2-DE**

步驟參考化合物 **PT1-DE**，紫色固體，產率約 56%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.24(s, 2H), 7.68 (d, 2H,  $J = 4.08$  Hz) 7.28-7.23 (m, 8H), 7.14-7.08 (m, 8H), 6.93 (dd, 2H,  $J = 2.0$  Hz, 8.6 Hz), 6.17 (dd, 4H,  $J = 3.2$ Hz, 8.6Hz), 4.35 (q, 4H,  $J = 7.10$  Hz), 4.04 (t, 4H,  $J = 6.4$  Hz), 1.89-1.82 (m, 4H), 1.53-1.47(m, 4H), 1.40-1.28 (m, 38H), 089 (t, 6H,  $J = 6.7$  Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 163.1, 159.2, 153.8, 146.4, 145.4, 142.6, 139.3, 134.3, 134.0, 132.2, 131.7, 126.8, 125.3, 124.8, 124.1, 123.1, 120.2, 119.2, 116.7, 116.2, 115.7, 97.1, 68.4, 62.3, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 22.7, 14.2, 14.1; HRMS ( $m/z$ ) (FAB):1326.5415 (calcd. for C<sub>80</sub>H<sub>86</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>: 1326.5430)

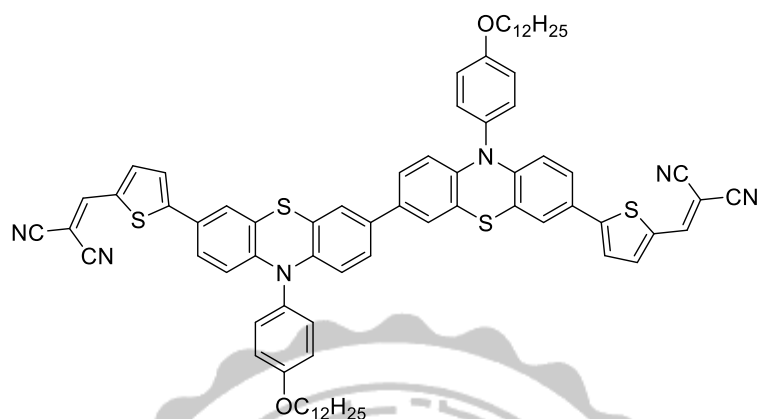
**(2E,2'E)-3,3'-((10,10'-bis(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazine]-7,7'-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(2-cyano-N-hexylacrylamide) (PT2-DAm)**



PT2-DAm

步驟參考化合物 **PT1-DAm**，暗紅色固體，產率約 83%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.31(s, 2H), 7.60 (d, 2 H,  $J = 4.08$  Hz) 7.27-7.26 (m, 4H), 7.19 (d, 2H,  $J = 3.9$  Hz), 7.21-7.08 (m, 8H), 6.92 (dd, 2H,  $J = 1.7$  Hz, 8.6 Hz), 6.22 (t, 2H,  $J = 5.6$  Hz) 6.16 (dd, 4H,  $J = 3.9$  Hz, 8.5 Hz), 4.04(t, 4H,  $J = 6.3$  Hz), 3.40 (q, 4H,  $J = 6.3$  Hz), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.55-1.47 (m, 8H), 1.38-1.28 (m, 44H), 0.89-0.86 (m, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 160.7, 159.2, 152.4, 145.2, 144.4, 142.6, 138.4, 134.4, 134.3, 132.3, 131.8, 127.0, 125.1, 124.7, 124.1, 124.1, 123.0, 120.1, 119.2, 117.6, 116.6, 116.2, 115.7, 98.6, 68.4, 40.6, 31.9, 31.4, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.5, 16.1, 22.7, 22.5, 14.1, 14.0; HRMS ( $m/z$ ) (FAB):1436.3996 (calcd. for C<sub>88</sub>H<sub>104</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: 1436.7002)

**2,2'-(((10,10'-bis(4-(dodecyloxy)phenyl)-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazine]-7,7'-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))  
dimalononitrile (PT2-DCN)**



PT2-DCN

步驟參考化合物 **PT1-DCN**，黑色固體，產率約 70%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 (s, 2H), 7.63 (d, 2 H, *J* = 4.2 Hz) 7.26-7.24(m, 8H), 7.12 (d, 6H, *J* = 8.8 Hz), 7.07 (d, 2H, *J* = 2.0Hz), 6.16 (dd, 2H, *J* = 2.4 Hz, 8.6 Hz), 6.16 (dd, 4H, *J* = 3.9Hz, 8.5Hz), 4.04(t, 4H, *J* = 6.4 Hz), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.54-1.47 (m, 4H), 1.38-1.28 (m, 32H), 0.89-0.86 (t, 6H, *J* = 6.8 Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):159.3, 155.8, 150.2, 145.9, 142.4, 140.2, 134.4, 133.2, 132.0, 131.6, 126.2, 125.5, 124.8, 124.2, 124.1, 123.3, 120.3, 119.1, 116.7, 116.3, 115.8, 114.4, 113.6, 77.3, 77.2, 77.0, 76.7, 75.4, 68.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS (*m/z*) (FAB): 1232.4927 (calcd. for C<sub>76</sub>H<sub>76</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: 1232.4913)

## 參考文獻

1. United states environmental protection agency.  
<https://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/sources.html>.
2. Overview of Greenhouse Gases.  
<https://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases.html>.
3. Recent Global CO2.  
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html#global>.
4. Annual Mean Carbon Dioxide Data.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_dioxide\\_in\\_Earth%27s\\_atmosphere#cite\\_note-NOAA\\_CO2annual-4](https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_in_Earth%27s_atmosphere#cite_note-NOAA_CO2annual-4).
5. International Energy Statistics.  
<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=2&pid=2&aid=2&cid=AS,CA,CH,FR,GM,IN,JA,RS,UK,US,ww,&syid=2004&eyid=2008&unit=BKWH>.
6. Photovoltaic effect.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaic\\_effect](https://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaic_effect).
7. Charles Fritts. [https://en.wikipedia.org/wiki/Charles\\_Fritts](https://en.wikipedia.org/wiki/Charles_Fritts).
8. NREL, Efficiency Chart.  
[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).

9. a-Si solar cell 13.2%.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024894900531>.
10. First Solar Hits Record 22.1% Conversion Efficiency for CdTe Solar Cell. <http://www.greentechmedia.com/articles/read/First-Solar-Hits-Record-22.1-Conversion-Efficiency-For-CdTe-Solar-Cell>.
11. Solar Frontier hits 22.3% on CIGS cell. [http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/solar-frontier-hits-223-on-cigs-cell\\_100022342/#axzz4B3fCjhTC](http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/solar-frontier-hits-223-on-cigs-cell_100022342/#axzz4B3fCjhTC).
12. O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M., *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
13. Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 242-247.
14. Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.; Hanaya, M., *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894-15897.
15. Liu, Y.; Chen, C. C.; Hong, Z.; Gao, J.; Yang, Y. M.; Zhou, H.; Dou, L.; Li, G.; Yang, Y., *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3356.
16. Chen, C. C.; Chang, W. H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao,

- J.; Hong, Z.; Yang, Y., *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5670-5677.
17. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050-6051.
18. The future of low-cost solar cells.  
<http://cen.acs.org/articles/94/i18/future-low-cost-solar-cells.html>.
19. New world record for solar cell efficiency at 46 % French-German cooperation confirms competitive advantage of European photovoltaic industry. <https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent>.
20. King, R. R.; Bhusari, D.; Larrabee, D.; Liu, X. Q.; Rehder, E.; Edmondson, K.; Cotal, H.; Jones, R. K.; Ermer, J. H.; Fetzer, C. M.; Law, D. C.; Karam, N. H., *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 801-815.
21. Kearns, D.; Calvin, M., *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 950-951.
22. Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T.; Shaw, R. F.; Jr., C. A. R., *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 230-236.
23. Karg, S.; Riess, W.; Dyakonov, V.; Schwoerer, M., *Synth. Met.* **1993**, *54*, 427-433.



24. Tang, C. W., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
25. Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F., *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585-587.
26. Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120-3122.
27. Yu, G. G., J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
28. Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886-3893.
29. Heliatek sets new OPV world record efficiency of 13.2%.  
<http://www.heliatek.com/en/news/news/details/heliatek-sets-new-organic-photovoltaic-world-record-efficiency-of-13-2-228>.
30. solar spectrum. <https://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>.
31. Luque, A.; Hegedus, S., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons: 2003.
32. Weidener, M.; Wessendorf, C. D.; Hanisch, J.; Ahlswede, E.; Gotz, G.; Linden, M.; Schulz, G.; Mena-Osteritz, E.; Mishra, A.; Bauerle, P., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10865-10867.

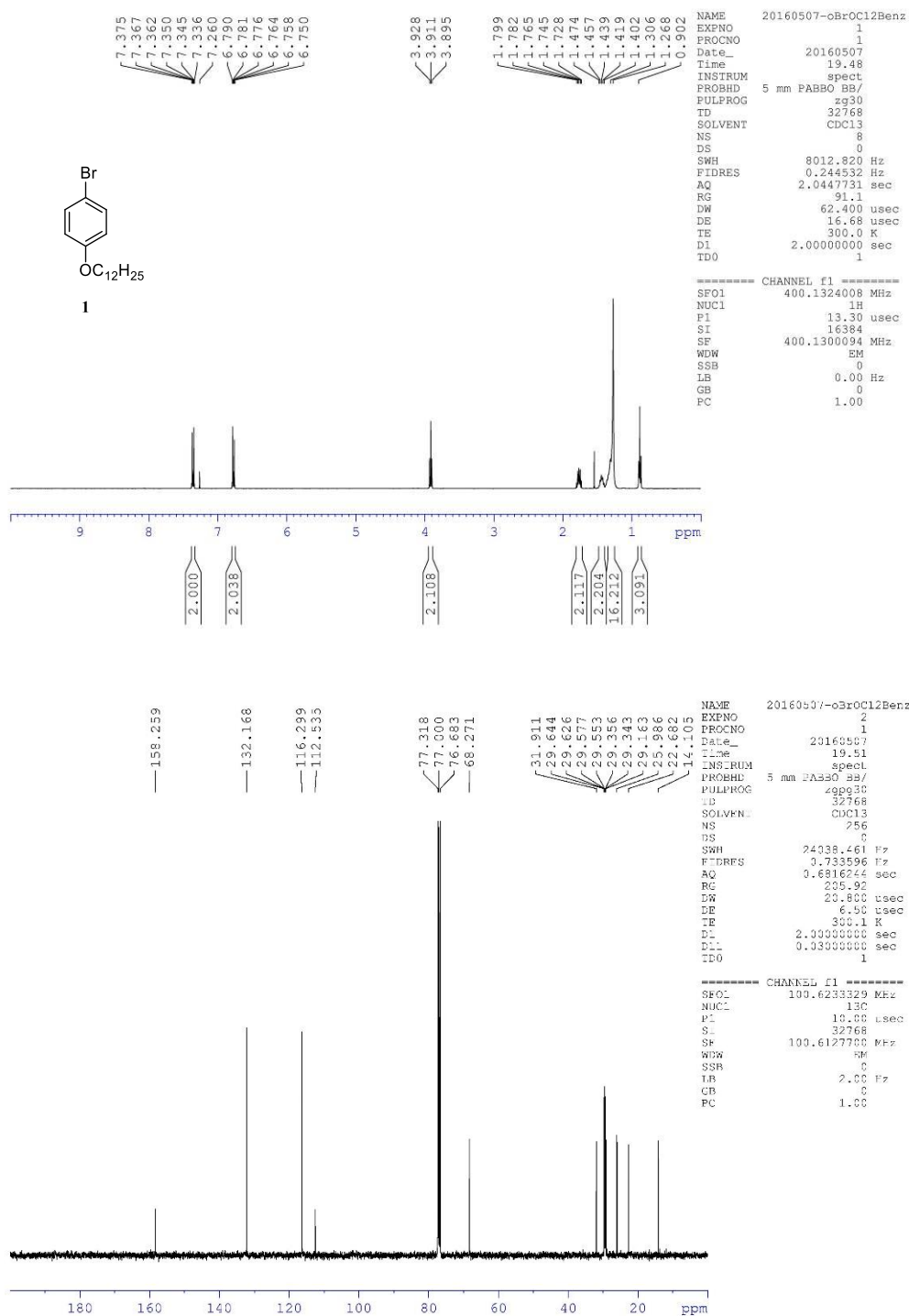
33. Chung, C.-L.; Chen, C.-Y.; Kang, H.-W.; Lin, H.-W.; Tsai, W.-L.; Hsu, C.-C.; Wong, K.-T., *Org. Electron.* **2016**, *28*, 229-238.
34. Kan, B.; Zhang, Q.; Li, M.; Wan, X.; Ni, W.; Long, G.; Wang, Y.; Yang, X.; Feng, H.; Chen, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15529-15532.
35. Huang, J.; Zhan, C.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Lu, Z.; Jia, H.; Jiang, B.; Ye, J.; Zhang, S.; Tang, A.; Liu, Y.; Pei, Q.; Yao, J., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2033-2039.
36. (a) Xia, P. F.; Feng, X. J.; Lu, J.; Tsang, S.-W.; Movileanu, R.; Tao, Y.; Wong, M. S., *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4810-4815; (b) Wei, G.; Wang, S.; Renshaw, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *ACS Nano* **2010**, *4*, 1927-1934; (c) Jianguo Mei; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R., *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660-663.
37. Yin, B.; Yang, L.; Liu, Y.; Chen, Y.; Qi, Q.; Zhang, F.; Yin, S., *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 023303.
38. Liu, Y.; Wan, X.; Wang, F.; Zhou, J.; Long, G.; Tian, J.; You, J.; Yang, Y.; Chen, Y., *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 771-775.
39. He, G.; Li, Z.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zhang, M.; Chen, Y., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9173-9180.

40. Li, Z.; He, G.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Chen, Y., *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 74-77.
41. He, G.; Li, Z.; Wan, X.; Zhou, J.; Long, G.; Zhang, S.; Zhang, M.; Chen, Y., *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1801-1809.
42. Zhang, Q.; Kan, B.; Liu, F.; Long, G.; Wan, X.; Chen, X.; Zuo, Y.; Ni, W.; Zhang, H.; Li, M.; Hu, Z.; Huang, F.; Cao, Y.; Liang, Z.; Zhang, M.; Russell, T. P.; Chen, Y., *Nature Photonics* **2015**, *9*, 35-41.
43. Lin, H. W.; Lin, L. Y.; Chen, Y. H.; Chen, C. W.; Lin, Y. T.; Chiu, S. W.; Wong, K. T., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7872-7874.
44. Lu, H.-I.; Lu, C.-W.; Lee, Y.-C.; Lin, H.-W.; Lin, L.-Y.; Lin, F.; Chang, J.-H.; Wu, C.-I.; Wong, K.-T., *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4361-4367.
45. Chiu, S. W.; Lin, L. Y.; Lin, H. W.; Chen, Y. H.; Huang, Z. Y.; Lin, Y. T.; Lin, F.; Liu, Y. H.; Wong, K. T., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1857-1859.
46. Lin, L. Y.; Chen, Y. H.; Huang, Z. Y.; Lin, H. W.; Chou, S. H.; Lin, F.; Chen, C. W.; Liu, Y. H.; Wong, K. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15822-15825.

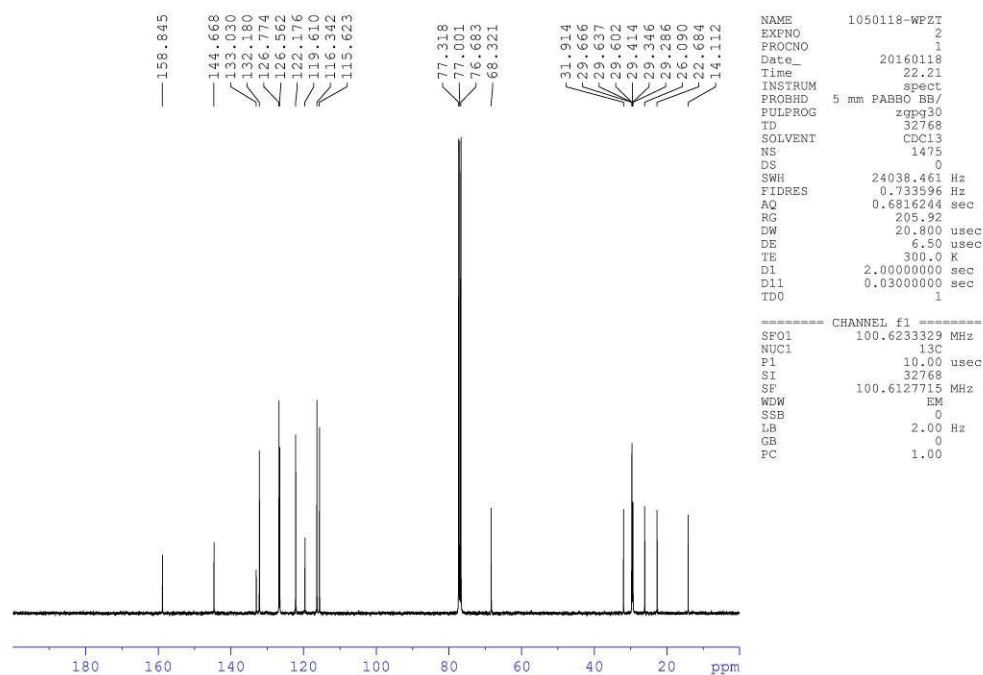
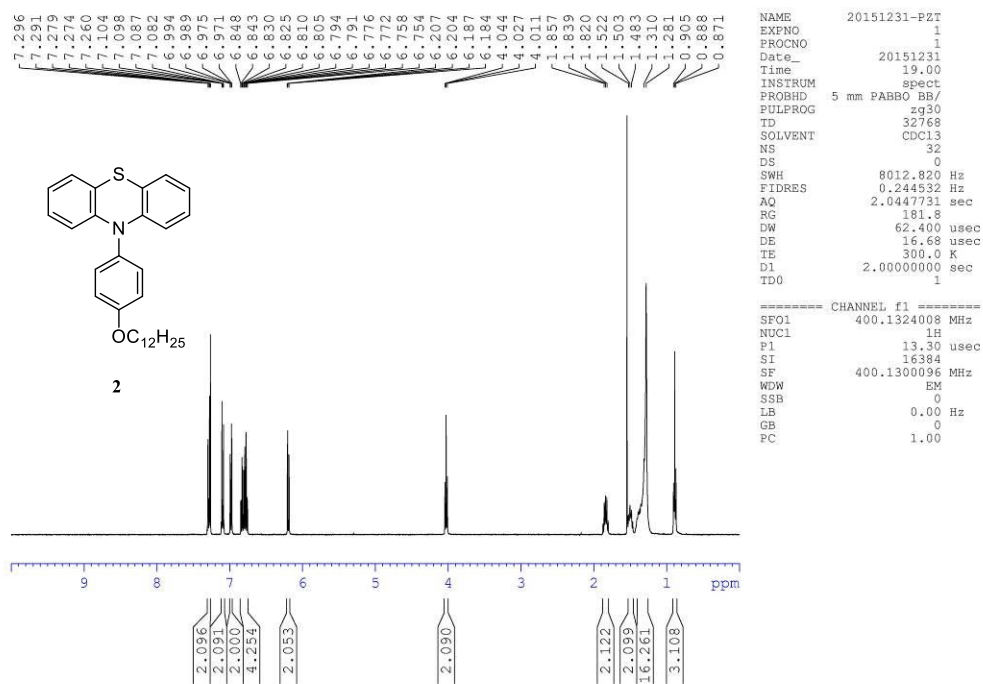
47. Chen, Y. H.; Lin, L. Y.; Lu, C. W.; Lin, F.; Huang, Z. Y.; Lin, H. W.; Wang, P. H.; Liu, Y. H.; Wong, K. T.; Wen, J.; Miller, D. J.; Darling, S. B., *J. Am. Chem. Soc* **2012**, *134*, 13616-13623.
48. Dr., M. M. W.; Dr., J. M. K.; Verhees, W. J. H.; Dr., J. K.; Dr., J. C. H. P.; Dr., P. A. v. H.; Dr., R. A. J. J. P., *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3493-3497.
49. Lenes, M.; Wetzelaer, G.-J. A. H.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M., *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2116-2119.
50. Zhao, G.; He, Y.; Li, Y., *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355-4358.
51. Mikroyannidis, J. A.; Kabanakis, A. N.; Sharma, S. S.; Sharma, G. D., *Adv. Mater.* **2011**, *21*, 746-755.
52. He, Y.; Zhao, G.; Peng, B.; Li, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3383-3389.
53. Lu, Z.; Zhang, X.; Zhan, C.; Jiang, B.; Zhang, X.; Chena, L.; Yao, j., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11375-11385.
54. Zhang, X.; Lu, Z.; Ye, L.; Zhan, C.; Hou, J.; Zhang, S.; Jiang, B.; Zhao, Y.; Huang, J.; Zhang, S.; Liu, Y.; Shi, Q.; Liu, Y.; Yao, J., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5791-5797.
55. Bloking, J. T.; Han, X.; Higgs, A. T.; Kastrop, J. P.; Pandey, L.;

- Norton, J. E.; Risko, C.; Chen, C. E.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Sellinger, A., *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5484-5490.
56. Winzenberg, K. N.; Kemppinen, P.; Scholes, F. H.; Collis, G. E.; Shu, Y.; Singh, T. B.; Bilic, A.; Forsyth, C. M.; Watkins, S. E., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6307-6309.
57. Jung, J. W.; Jo, W. H., *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6038-6043.
58. Zhou, Y.; Dai, Y. Z.; Zheng, Y. Q.; Wang, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5802-5804.
59. Huang, Z.-S.; Meier, H.; Cao, D., *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2404-2426.
60. Chang, Y. J.; Chou, P.-T.; Lin, Y.-Z.; Watanabe, M.; Yang, C.-J.; Chin, T.-M.; Chow, T. J., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21704-21712.
61. Kyaw, A. K. K.; Sun, X. W.; Jiang, C. Y.; Lo, G. Q.; Zhao, D. W.; Kwong, D. L., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 221107.

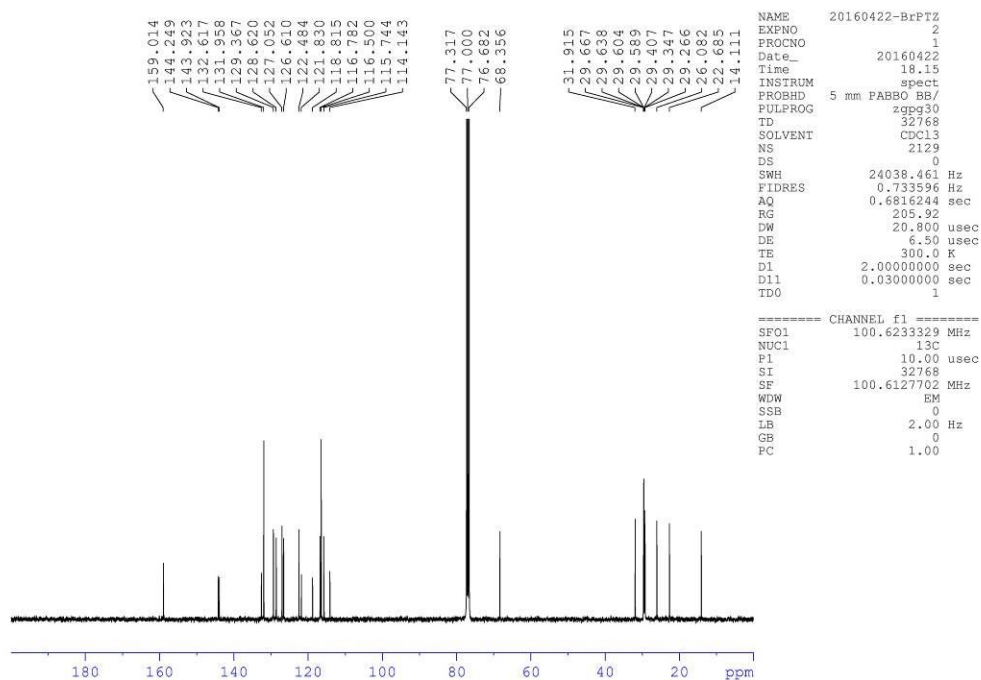
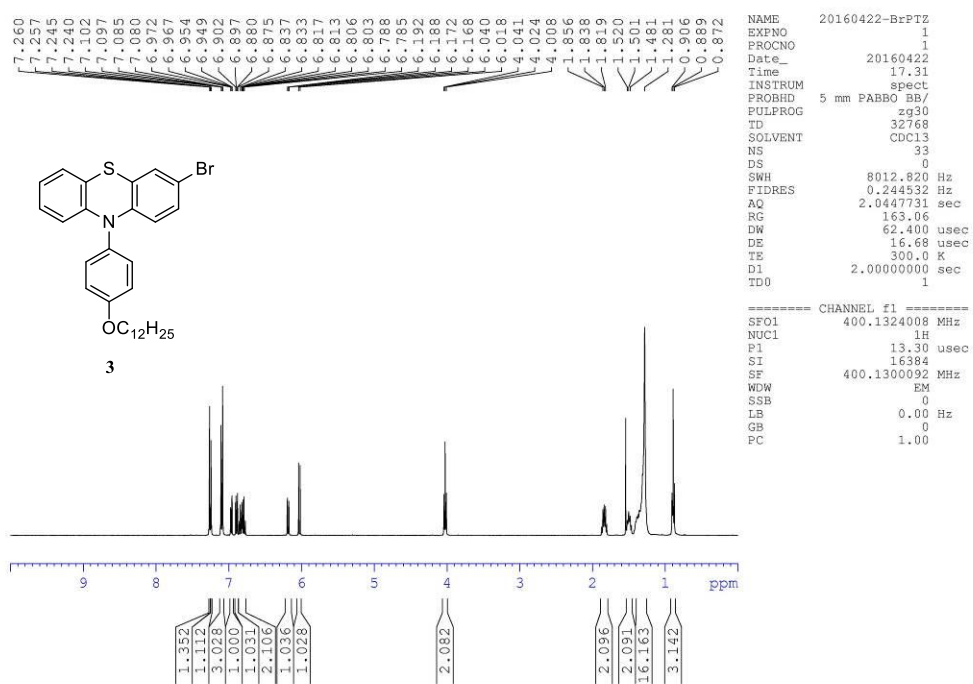
# 附圖-NMR 光譜



(附圖 1) 化合物 1 之 NMR 光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)

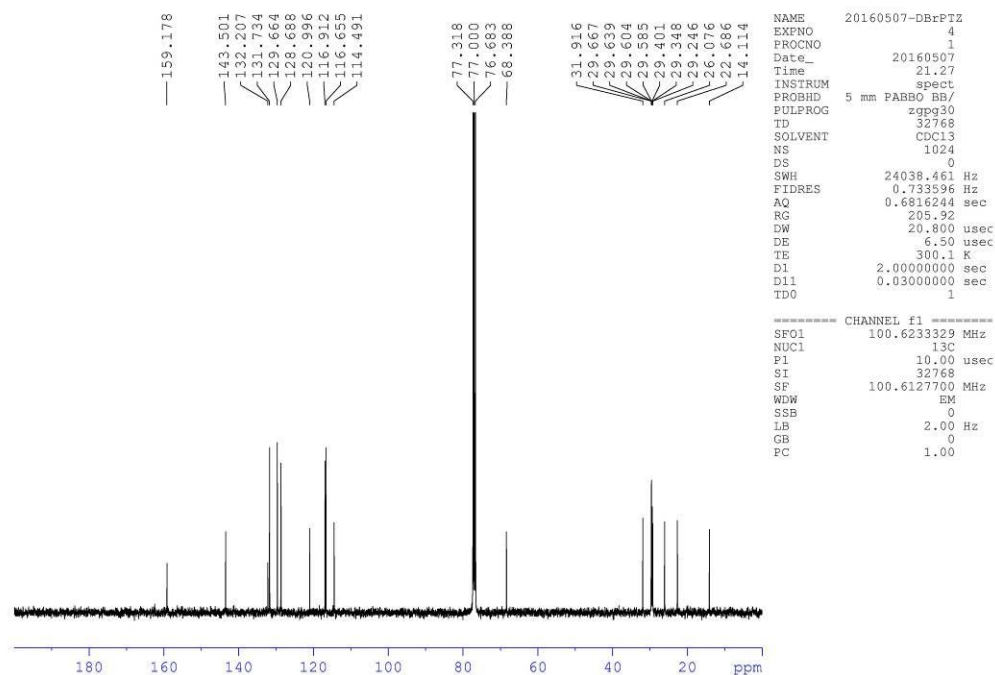
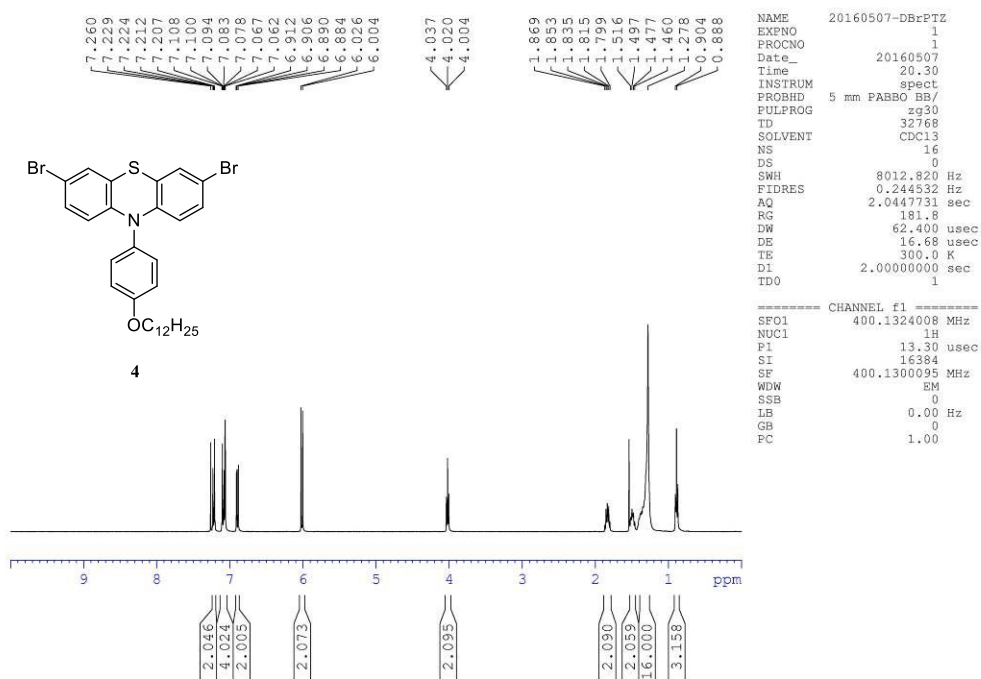


(附圖 2) 化合物 **2** 之 NMR 光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

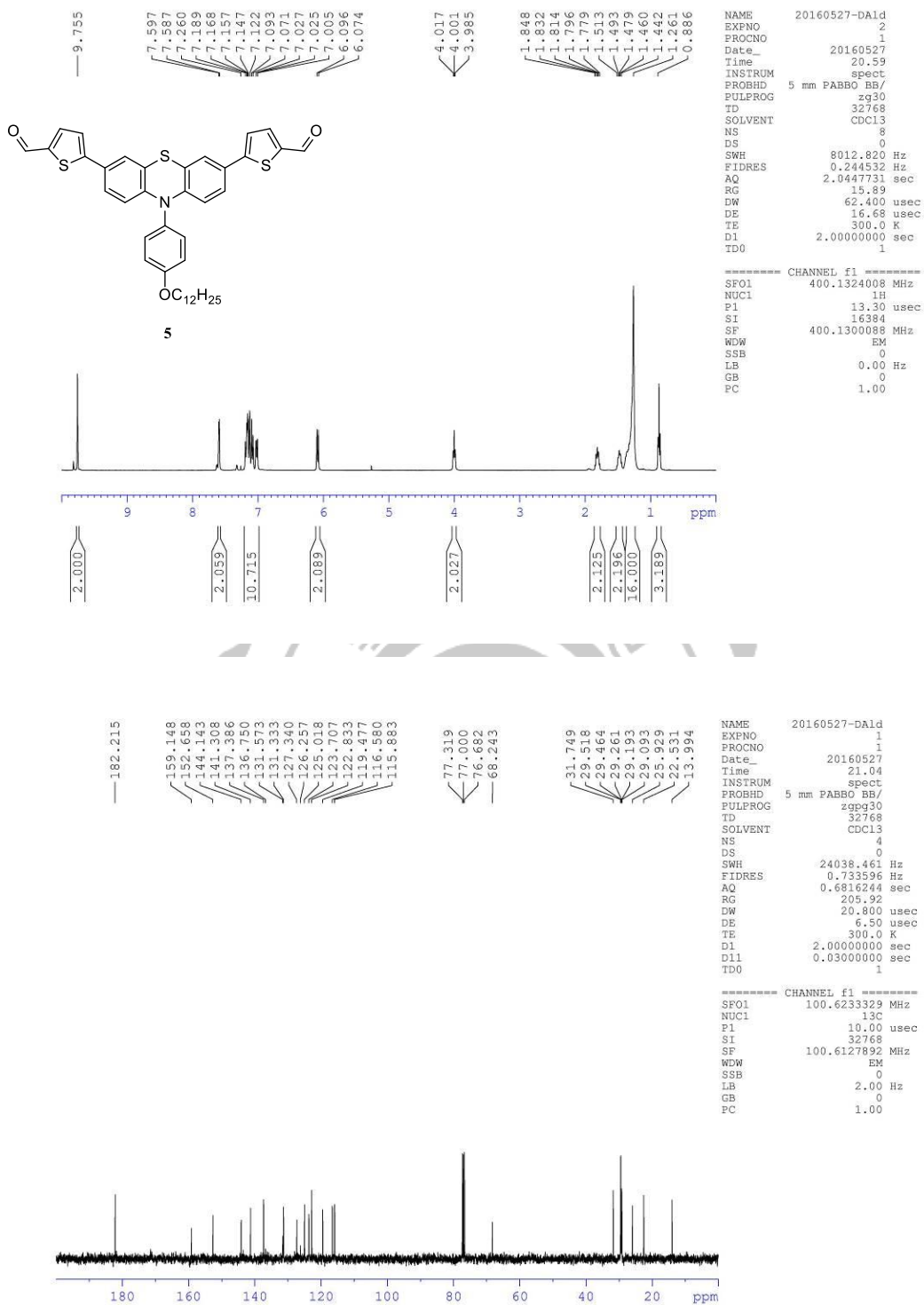


(附圖 3) 化合物 **3** 之 NMR 光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

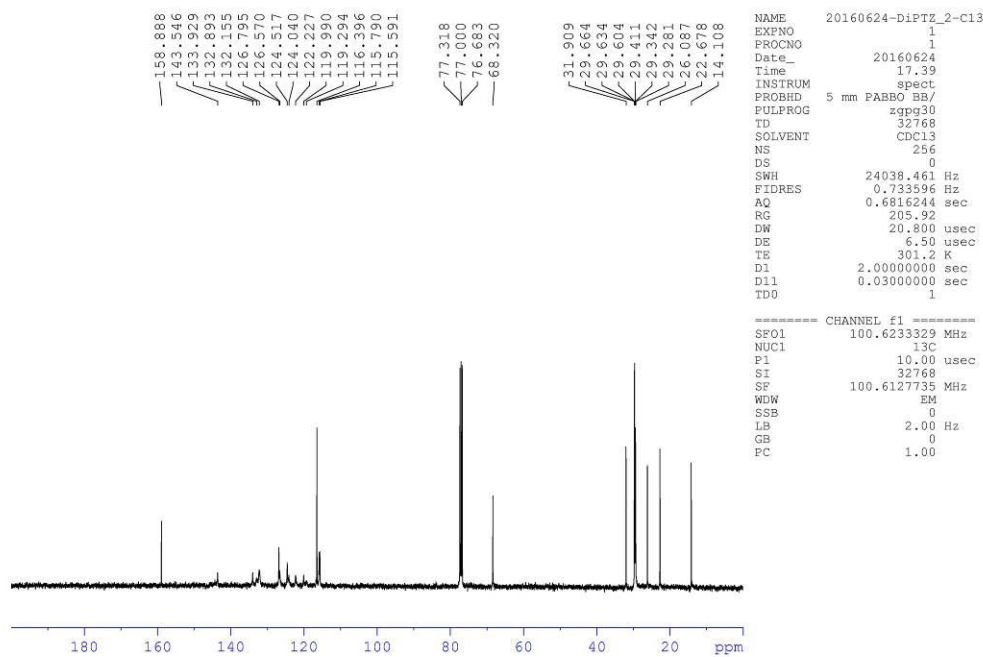
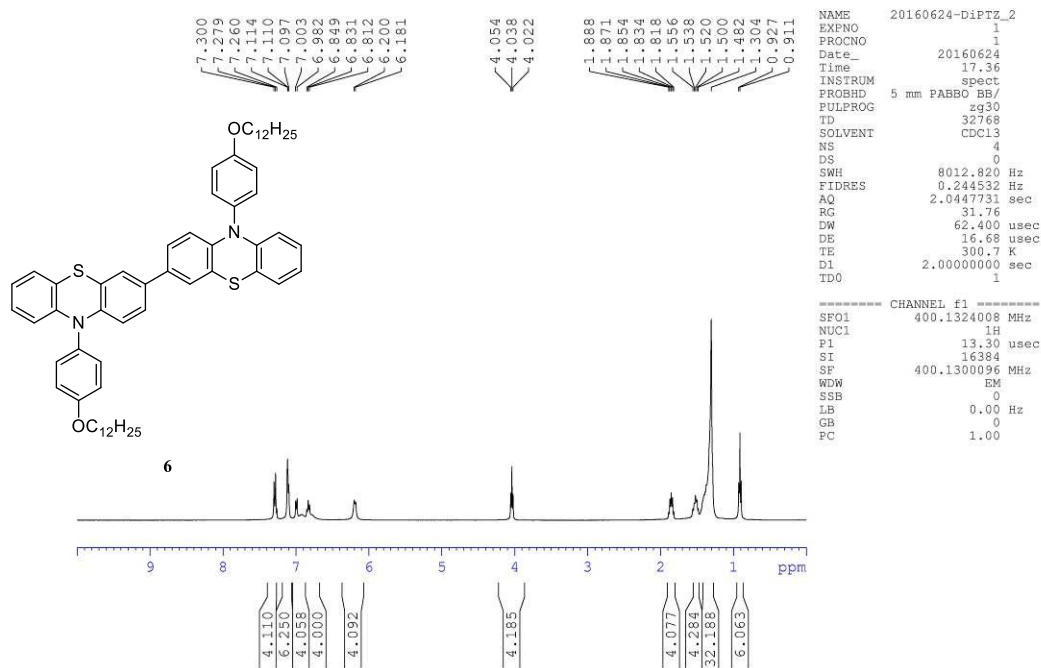




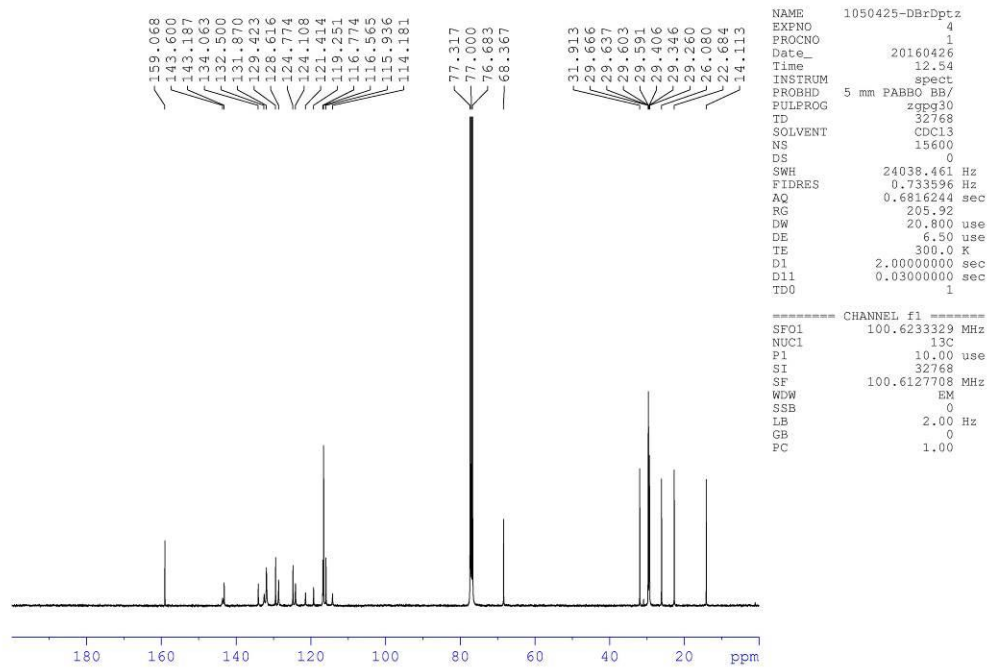
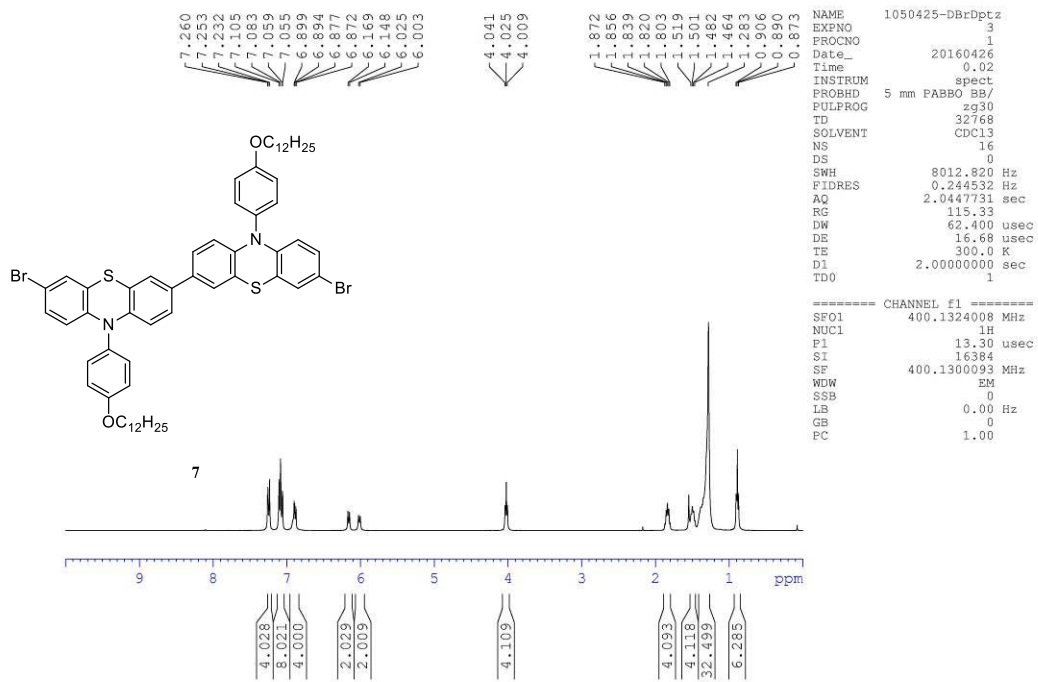
(附圖 4) 化合物 **4** 之 NMR 光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



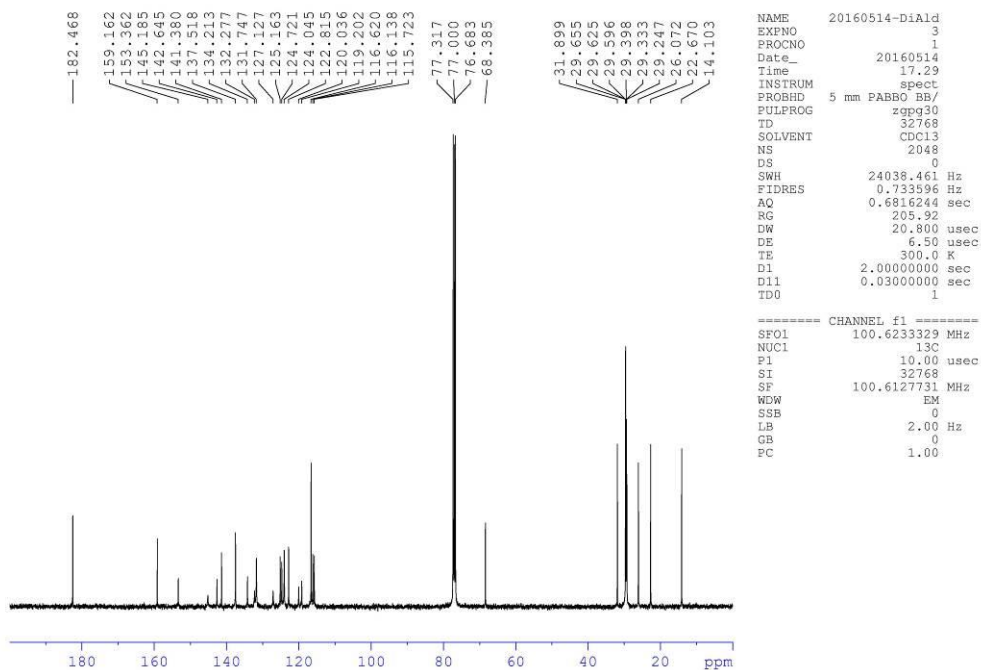
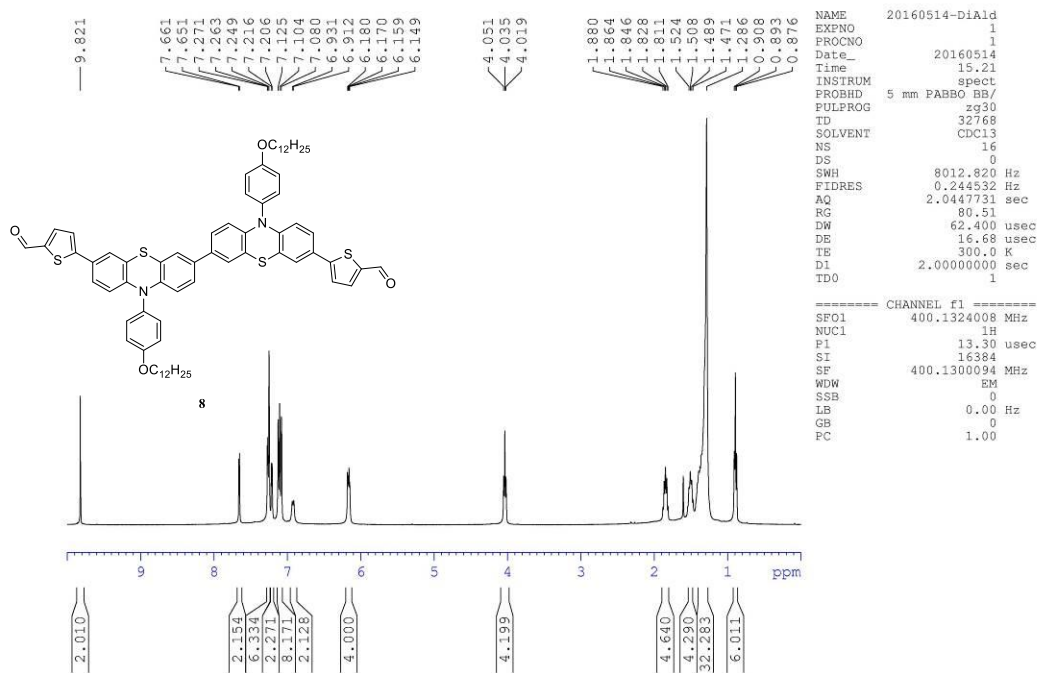
(附圖 5) 化合物 **5** 之 NMR 光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)



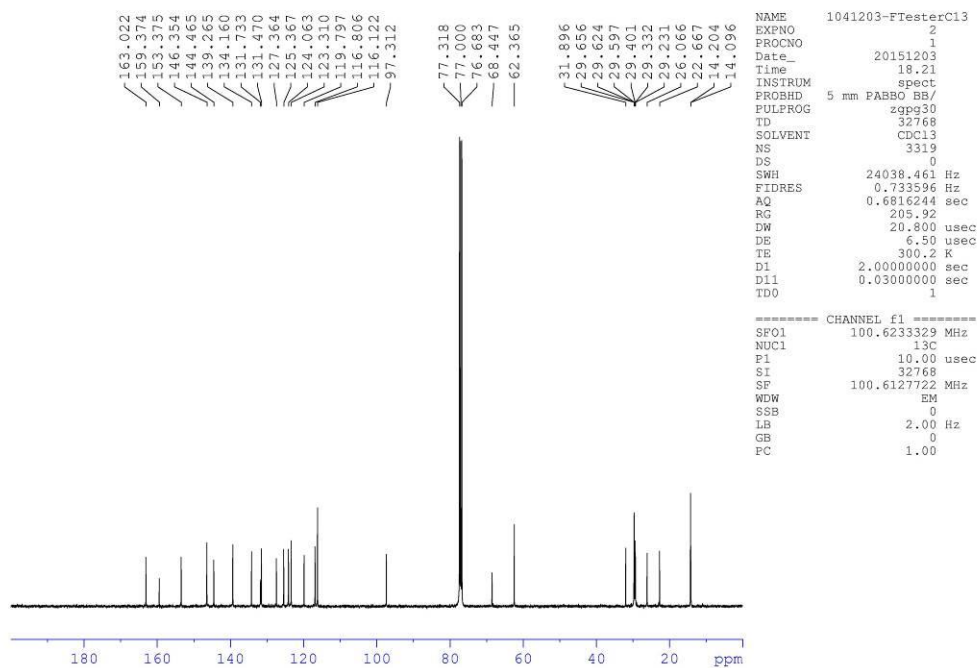
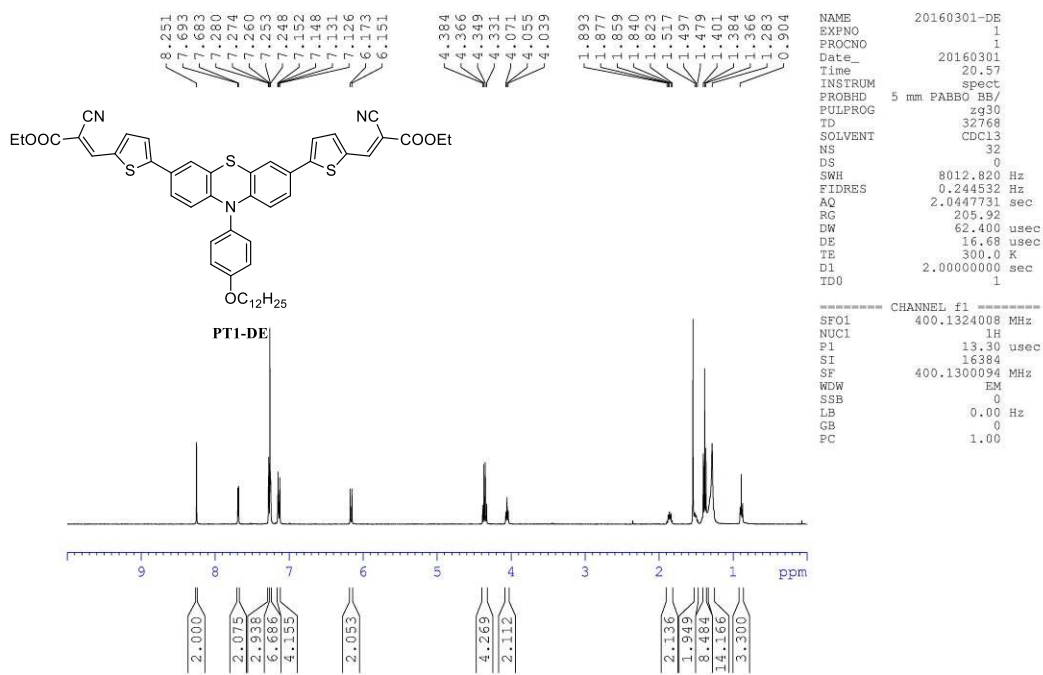
(附圖 6) 化合物 **6** 之 NMR 光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



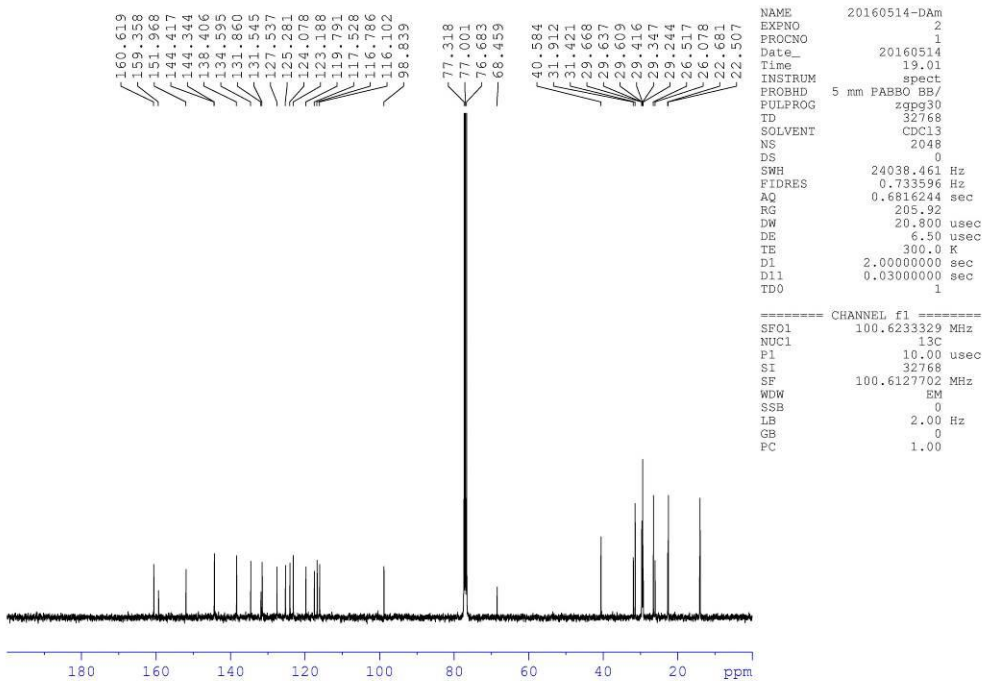
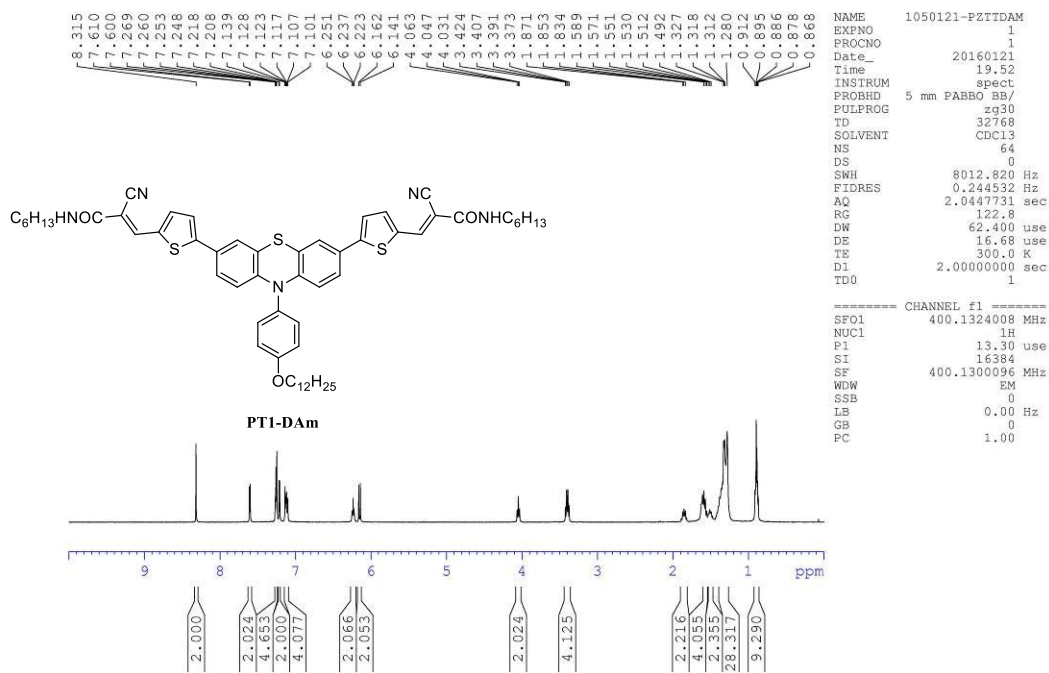
(附圖 7) 化合物 7 之 NMR 光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)



(附圖 8) 化合物 **8** 之 NMR 光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)

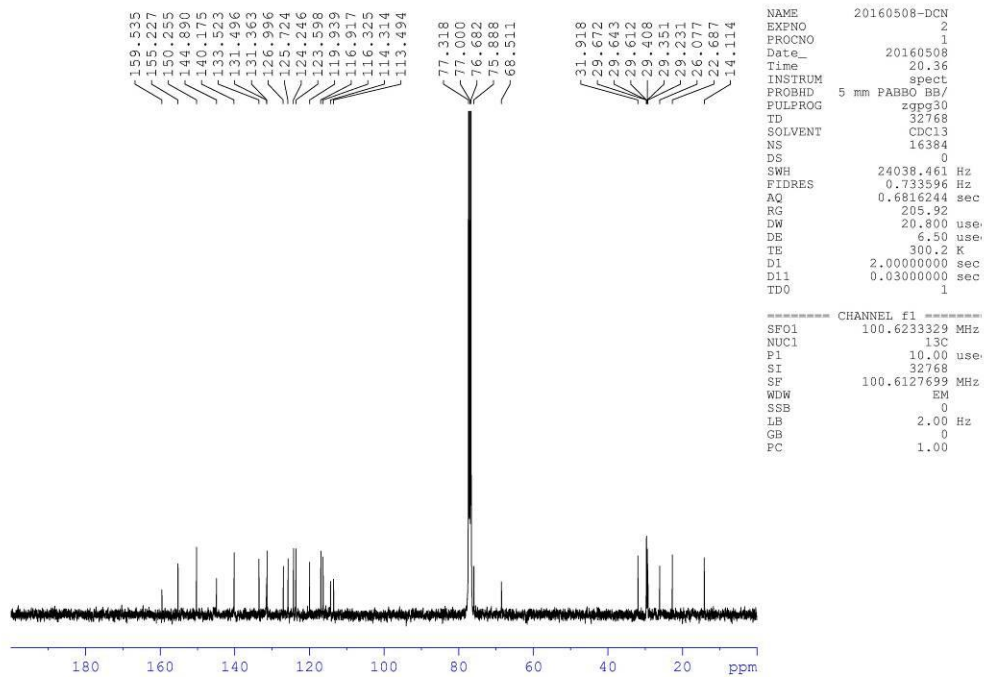
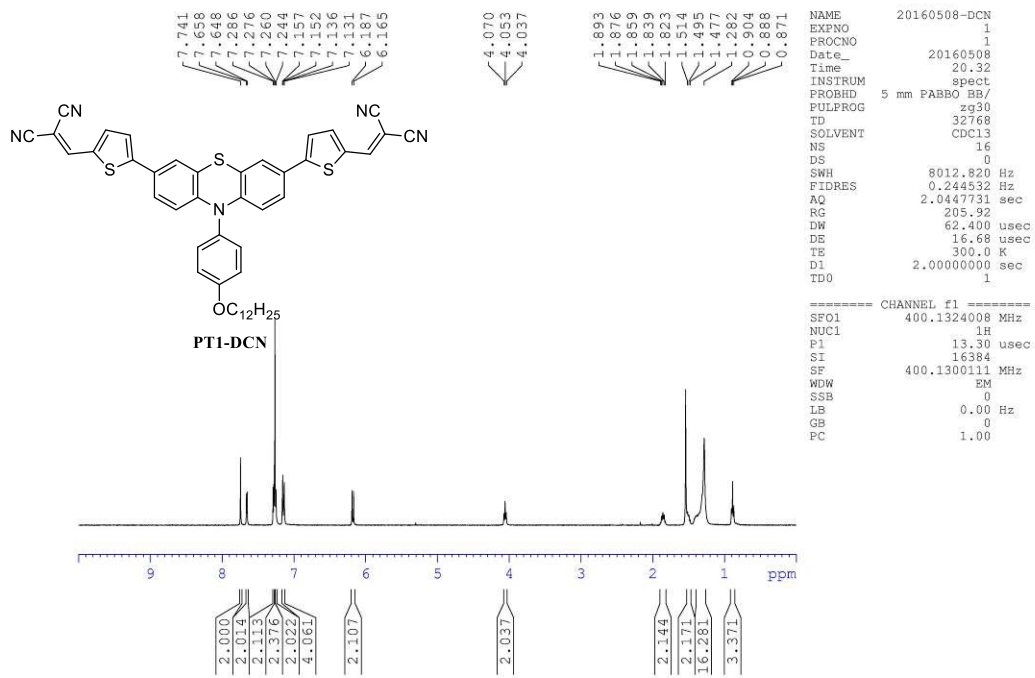


(附圖 9) 化合物 **PT1-DE** 之 NMR 光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)



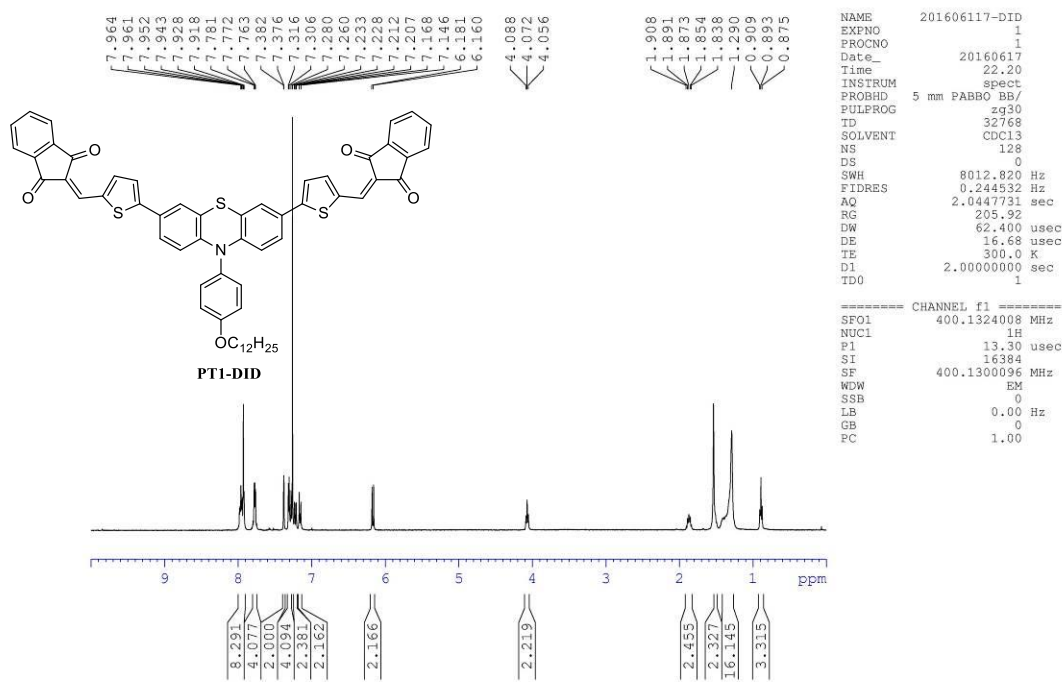
(附圖 10) 化合物 **PT1-DAm** 之 NMR 光譜圖；上圖為  $^1H$ ，下圖為  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )





(附圖 11) 化合物 **PT1-DCN** 之 NMR 光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



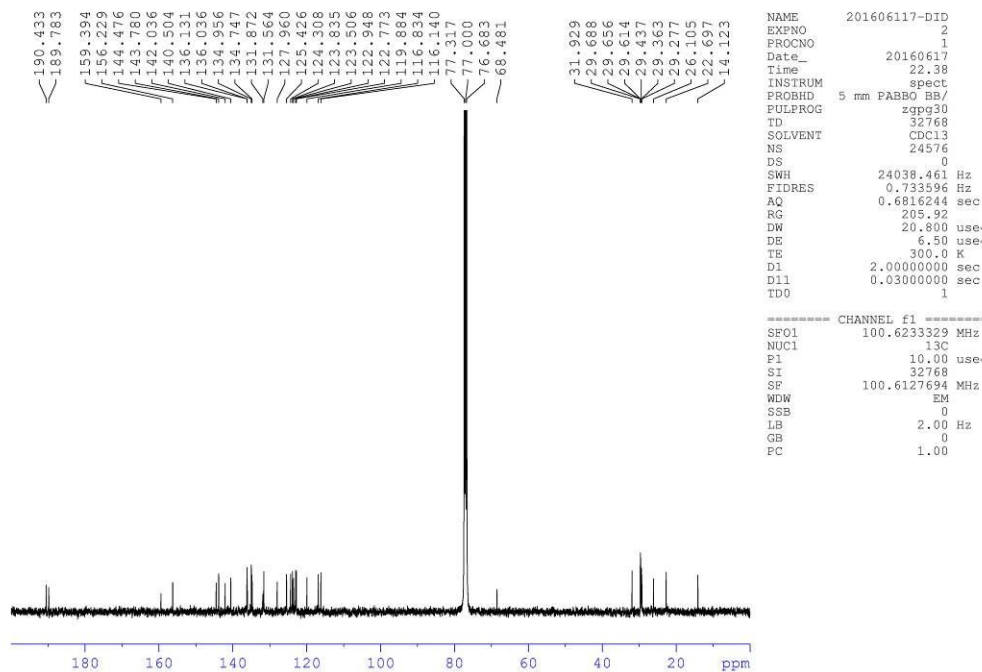


```

NAME      201606117-DID
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20160617
Time     22.20
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        128
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        2.00000000 sec
TD0       1

===== CHANNEL f1 =====
SF01     400.1324008 MHz
NUC1     1H
P1       13.30 usec
SI       16384
SF       400.1300096 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.00 Hz
GB       0
PC       1.00

```



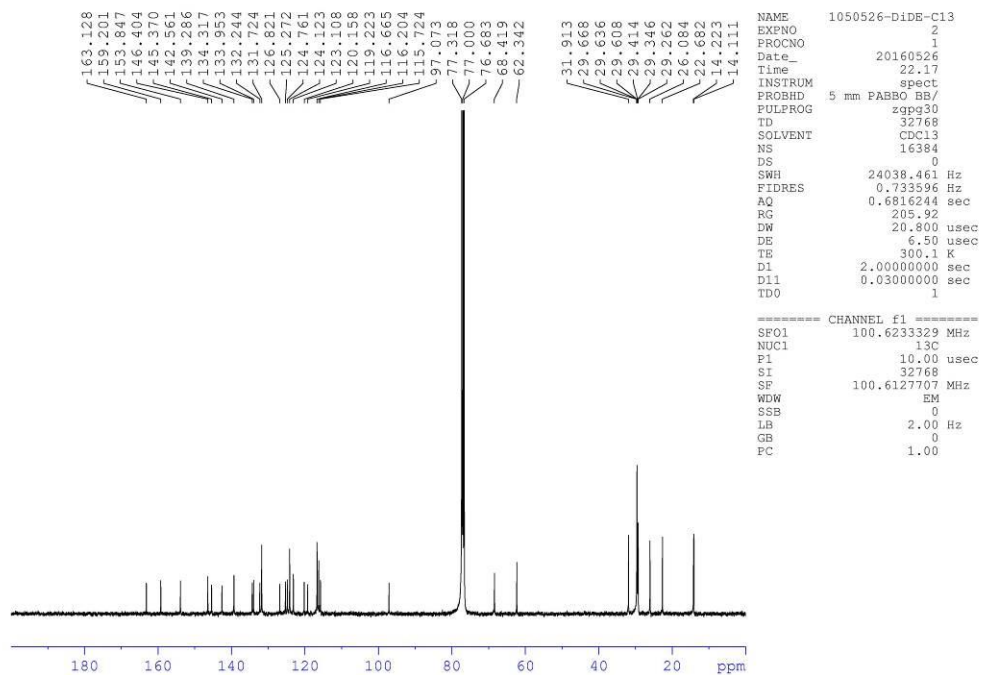
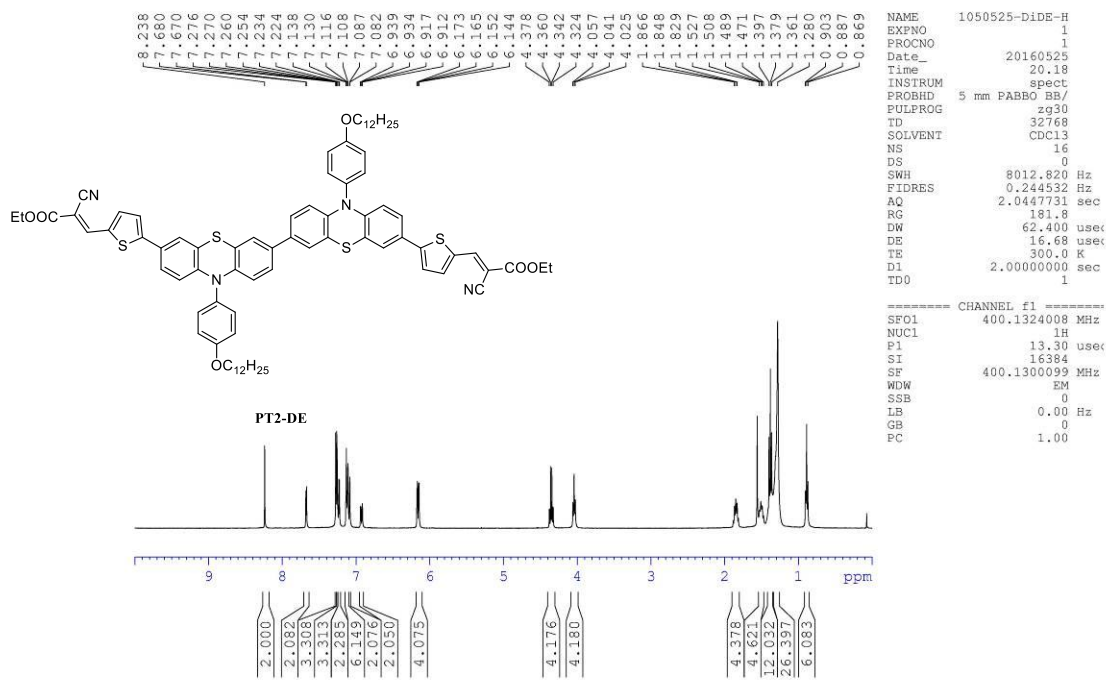
```

NAME      201606117-DID
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20160617
Time     22.38
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        24576
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        300.0 K
D1        2.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0       1

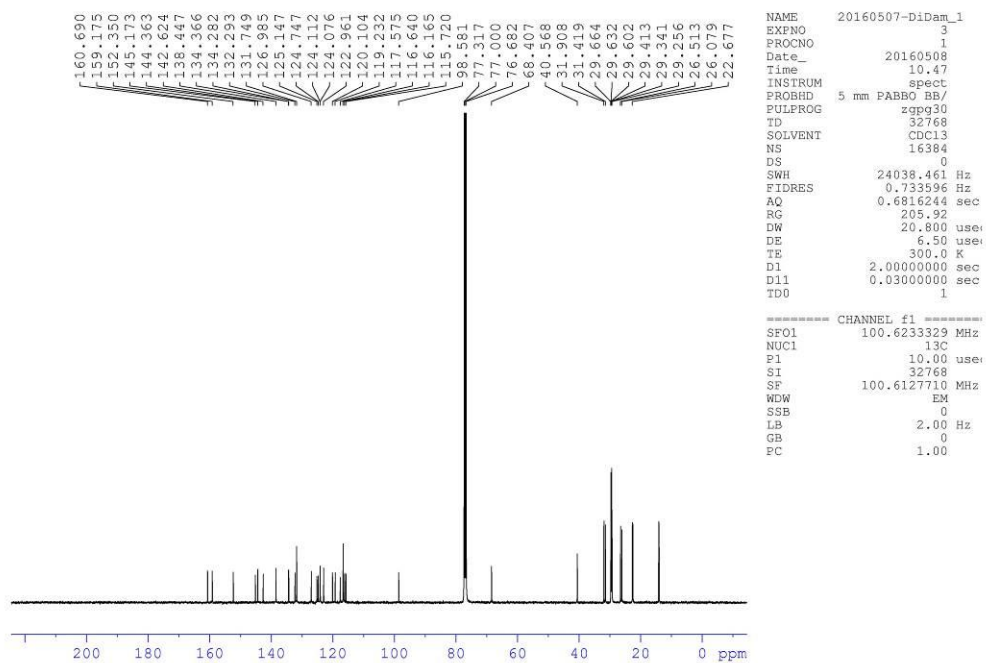
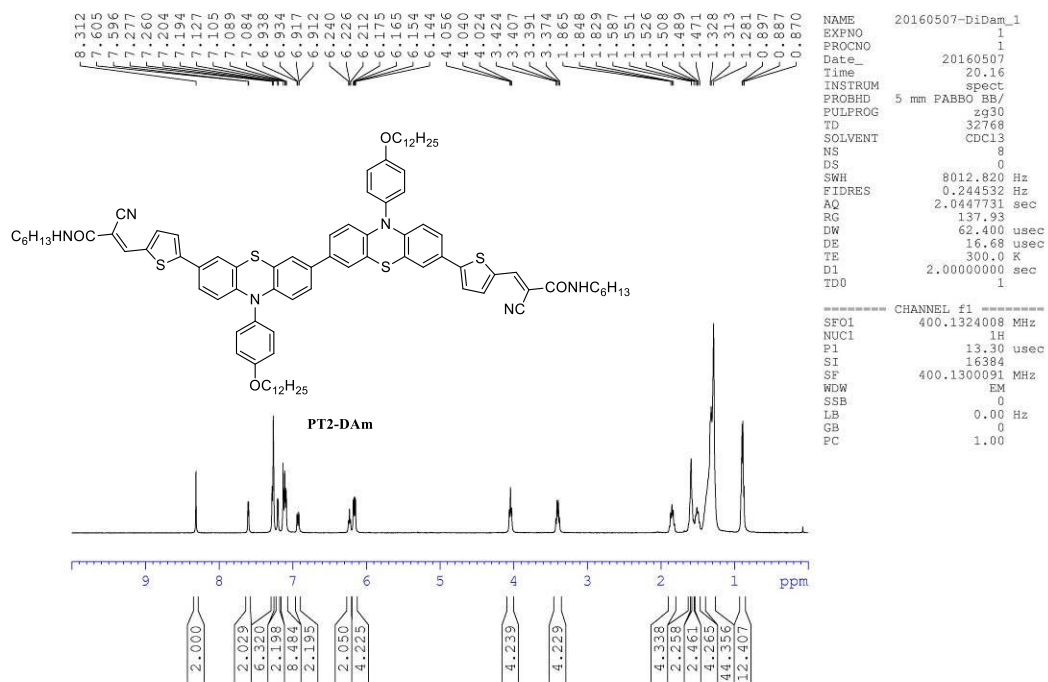
===== CHANNEL f1 =====
SF01     100.6233329 MHz
NUC1     13C
P1       10.00 usec
SI       32768
SF       100.6127694 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       2.00 Hz
GB       0
PC       1.00

```

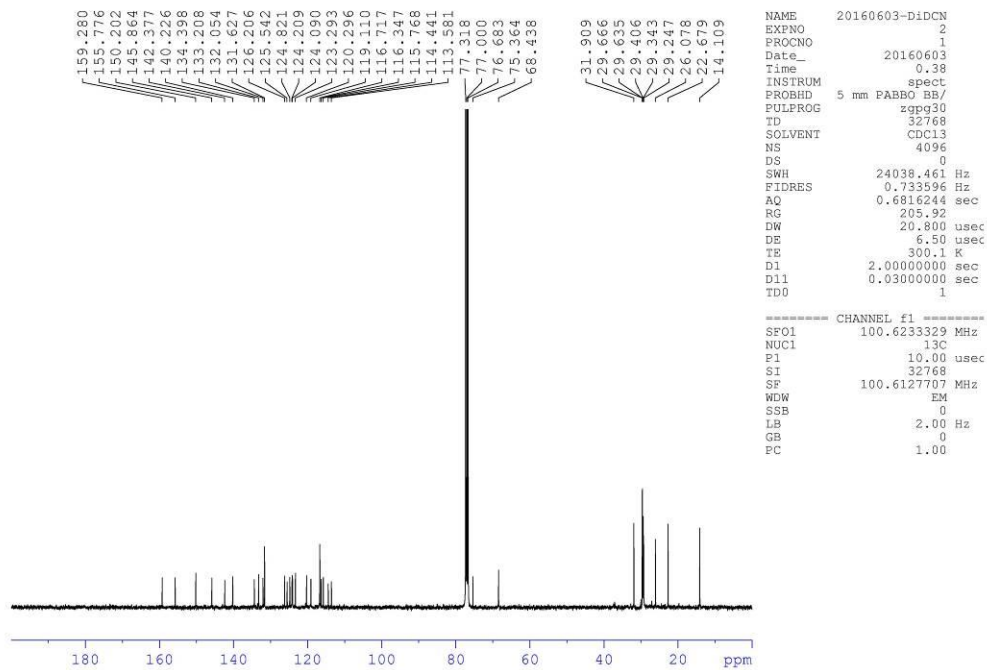
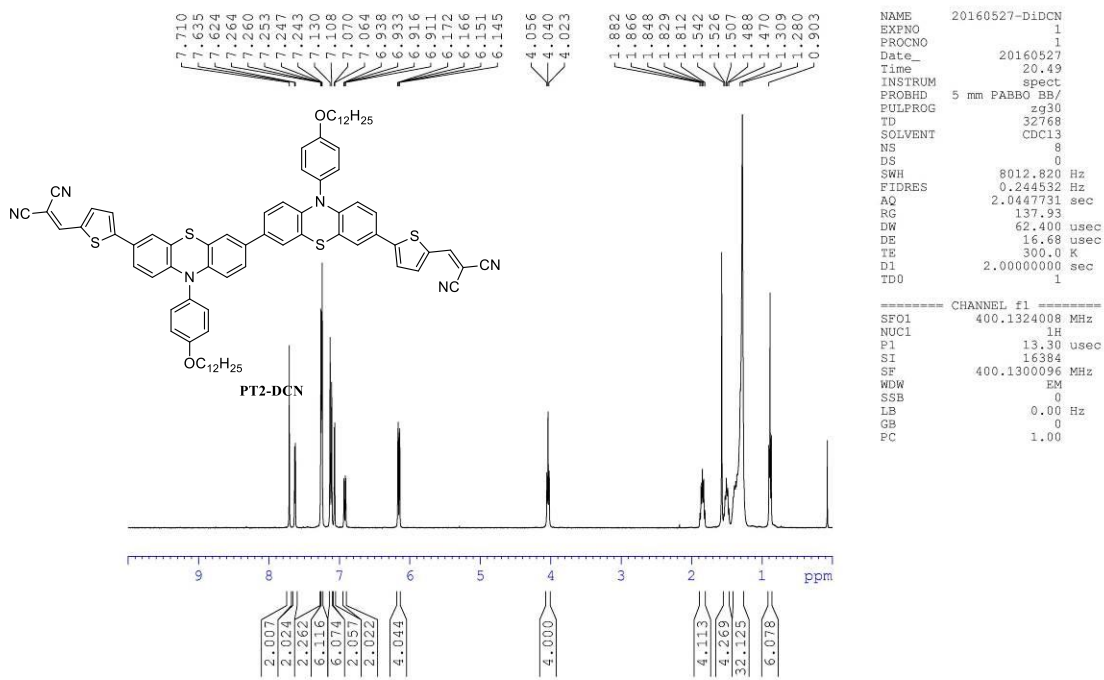
(附圖 12) 化合物 **PT1-DID** 之 NMR 光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)



(附圖 13) 化合物 PT2-DE 之 NMR 光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



(附圖 14) 化合物 **PT2-DAm** 之 NMR 光譜圖；上圖為  $^1\text{H}$ ，下圖為  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



(附圖 15) 化合物 **PT2-DCN** 之 NMR 光譜圖；上圖為 <sup>1</sup>H，下圖為 <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)